

ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ ЧИРЧИҚ ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.09.2020.К.82.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ОРЗИКУЛОВ БУНЁД ТОШМИРЗАЕВИЧ

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ АСОСИДА АЗОТ ВА ФОСФОР ТУТГАН
ПОЛИКОМПЛЕКСОНЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ

02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Чирчиқ – 2021

УДК: 541.64:547.47:542.952:620.192.5

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on
chemical sciences**

Орзикулов Бунёд Тошмирзаевич

Полиакрилонитрил асосида азот ва фосфор

тутган поликомплексонларнинг физик-кимёвий хоссалари..... 3

Орзикулов Бунёд Тошмирзаевич

Физико-химические свойства азот и фосфор содержащих

поликомплексонов на основе полиакрилонитрила..... 21

Orzikulov Bunyod

Physicochemical properties of nitrogen and phosphorus-containing
polyacrylonitrile-based polycomplexes..... 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works..... 43

ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ ЧИРЧИҚ ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.09.2020.К.82.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ОРЗИКУЛОВ БУНЁД ТОШМИРЗАЕВИЧ

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ АСОСИДА АЗОТ ВА ФОСФОР ТУТГАН
ПОЛИКОМПЛЕКСОНЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ

02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

КИМЁ ФАHLАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Чирчиқ – 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2020.4.PhD/К300 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.cspi.uz.ilmiy-kengash) ва «Ziyonet» Ахборот-таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Гафурова Дилфуза Анваровна
кимё фанлари доктори, доцент

Расмий оппонентлар:

Каримов Махмуд Муродович
кимё фанлари доктори

Бекназаров Хасан Сойибназарович
техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Самарқанд давлат университети

Диссертация ҳимояси Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институти хузуридаги DSc.03/30.09.2020.К.82.02 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «28» 09 соат 16⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 111720, Тошкент вилояти Чирчиқ шаҳри, Амир Темур кўчаси, 104-уй. Тел.: (0370) 716-68-05, факс (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

Диссертация билан Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (43 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 111720, Тошкент вилояти Чирчиқ шаҳри, Амир Темур кўчаси, 104-уй. Тел.: (0370) 716-68-05, факс (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

Диссертация автореферати 2021 йил «15» 09 кунлари тарқатилди.

(2021 йил «15» 09 даги 5 рақамли реестр баённомаси).



О.Э.Зиядуллаев

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш
раиси к.ф.д., доцент

Г.Қ.Отамухамедова

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш
котиби к.ф.ф.д. (PhD)

А.С.Рафиков

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш
кошидаги илмий семинар раиси,
к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳонда саноат ишлаб чиқаришининг жадал ривожланишида ҳамда экологик муаммоларни ҳал этишда, рақобатбардош ва экологик тоза маҳсулотларни ишлаб чиқаришда замонавий технологиялар кенг миқёсда ишлатилиб келинмоқда. Айниқса, бу саноат миқёсида сувни тайёрлашда, технологик эритмалардан қимматбаҳо ва рангли металлларни ажратиш олишда, оқава сувларни замонавий, жумладан, ионалмашиниш технологияларни қўллаган ҳолда тозалашда яққол намоён бўлмоқда. Экологик жиҳатдан хавфсизлиги, таннархининг пастлиги, қўлланишдаги қулайлиги ва кўп марталик регенерация қилиш имкониятининг мавжудлиги туфайли ионалмашинувчи материаллар ушбу жараёнларни амалга оширишда катта аҳамиятга эга ҳисобланади.

Жаҳонда комплекс хоссани намоён қилувчи материалларни ҳосил бўлиши ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш, синтез жараёнларини бошқариш орқали керакли таркиб, шунингдек комплекс ва селективлик хоссаларини намоён қилувчи полимер материаллар олиш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада селективликни оширишнинг асосий йўли эса ионалмашув материалларни ташкил қилувчи полимер молекулалари таркибига ютилаётган маҳсулотга нисбатан мойиллиги юқори бўлган, функционал гуруҳларни махсус кетма-кетликда жойлаштириш, катта солиштирма сиртга эга бўлгани учун уларда сорбция ва десорбция жараёнларини юқори тезликда ўтказиш, атроф муҳитдаги ниҳоятда оз миқдорда бўлган захарли моддаларни тозалашга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда импорт ўрнини босадиган термик ва кимёвий барқарор ионитларни синтез қилиш усулларини ишлаб чиқиш, уларнинг тузилиши ва хоссаларини аниқлаш, амалиётга татбиқ этиш бўйича муҳим натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «махаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш»¹ бўйича муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, жумладан, маҳаллий хомашё - полиакрилонитирил асосида импорт ўрнини босувчи, механик ва кимёвий барқарор поликомплексонлар олиш, уларнинг физик-кимёвий хоссалари замонавий таҳлил усуллари ёрдамида аниқлашга қаратилган самарали чора тадбирлар амалга ошириш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 2 мартдаги ПФ-5953-сон «Илм, маърифат ва рақамли иқтисодиётни ривожлантириш йили» да амалга оширишга оид Давлат дастури тўғрисидаги, 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш Ҳаракатлар стратегияси» Фармонлари ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасининг янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» ги Фармони.

тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Тола кўринишидаги полиакрилонитрил (ПАН) дунёда энг кўп ишлаб чиқариладиган, турли соҳаларда кенг миқёсда ишлатиладиган кўп тоннажли полимер, шунинг учун илмий адабиётларда кўплаб ишлар унга бағишланган. Анионит, поликомплексонлар ҳосил бўлиши ва хоссаларининг физик-кимёвий жиҳатлари бўйича тадқиқотлар АҚШ, Россия, Хитой, Корея, Япония, Белоруссия ва бошқа давлатлар томонидан олиб борилган. ПАН ни модификациялаш, хоссаларини яхшилаш ва унинг ишлатилиш соҳаларини кенгайтириш борасида Е.Н.Зильберман, М.П. Зверев, Л.А. Вольф, В.С.Солдатов, С.А.Симанова, L.S.Wang, С.Е.Carraher, Б.Э.Геллер, Inamuddin Mohammad Luqman, ўзбек олимларидан К.С.Ахмедов, М.А.Асқаров, А.Т.Жалилов, Ў.Н.Мусаев, Ш.А.Қурбанов, Т.М.Бабаев, М.Г. Мухамедиев, Д.А.Гафурова, Н.Т.Каттаев ва бошқа олимларнинг олиб борган илмий изланишлари алоҳида аҳамиятга эга. Улар ПАН нинг нитрил гуруҳини кимёвий модификациялаш йўналишида олиб борган ўз илмий тадқиқотлари билан ионалмашувчи полимерлар синтези, физик-кимёвий хоссалари ҳамда ишлатилишдаги муаммоларни ҳал қилишга катта ҳисса қўшганлар.

Хозирда республикада ишлаб чиқариладиган полимерлар асосида анионит ва полиамфолитик гуруҳлар тутган янги турдаги толасимон поликомплексонлар олиш, физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш, махсус комплекс хоссага эга бўлган полимер материаллар яратишга катта эътибор қаратилмоқда.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон миллий университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ №А-7-23 «Маҳаллий сорбентлар ёрдамида мис ионларини оқава сувлардан ажратиш олиш технологияси», №ПЗ-20170925290+ПЗ-2017092965+ПЗ-20170927395 «Маҳаллий хомашё асосида ионитлар олиш ва уларни рангли ва камёб металлларни ишлаб чиқариш чиқиндиларидан ажратиш олиш учун қўллаш» (2018-2020 йй.) амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади. Полиакрилонитрил асосида азот ва фосфор гуруҳлар тутган полиамфолитлар олиш ҳамда уларнинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

полиакрилонитрил толасини полиэтиленполиамин билан модификациялаб анионитлар олиш;

синтез қилинган анионитни фосфит кислота билан модификациялаб азот ҳамда фосфор тутган полиамфолит олишнинг мақбул шароитини аниқлаш;

синтез қилинган полиамфолитларнинг тузилишини ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш;

сунъий эритмалардан полиамфолит иштирокида Cu (II) ионини ютилиш кинетикаси ва термодинамик функцияларини аниқлаш;

полиамфолит ёрдамида эритмадан Cr (VI) ионини ютилишининг кинетик параметрларини ўрганиш;

синтез қилинган сорбентларни реал объектларда синаб кўриш ва амалиётга тадбиқ этиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида полиакрилонитрил толаси, анион алмашувчи ва комплекс ҳосил қилувчи материаллар ва турли хил рангли металл тузлари олинган.

Тадқиқотнинг предмети полимерни кимёвий модификациялаш, сорбция ва десорбция жараёнлари кинетикаси ҳамда термодинамикасини аниқлаш ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқотлар жараёнида ИҚ-, УБ- спектроскопия, рентгенография, дифференциал термик таҳлил, потенциометрия каби замонавий назарий ва экспериментал тадқиқот усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор полиакрилонитрил асосида олинган анионитни фосфит кислота билан модификациялаб янги ионитлар олинган;

синтез қилинган ионит полиамфолитик табиатга эга бўлиб, таркибида ҳам азот, ҳам фосфит гуруҳлари борлиги исботланган;

полиамфолитга Cu (II) ионлари сорбцияси ишқорий муҳитларда ион ва координацион боғланиш ҳисобига, кислотали муҳитларда эса фақат координацион боғлар ҳисобига бориши аниқланган;

илк бор саноат маҳсулоти бўлган аммоний-тетрамолибдат эритмасидан мис (II) ионларини ажратиб олишда фосфор тутган поликомплексонлардан фойдаланиш мумкинлиги асосланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

илк бор ППА-1 анионалмаштирувчи толасимон собентлари асосида янги ППФ-1 полиамфолитлари олинган;

полимер ташувчиларга органик реагентларни иммобиллаш асосида фотометрик ва сорбцион-фотометрик усуллар ёрдамида оғир ва заҳарли металлларни аниқлашнинг сорбцион-фотометрик усуллари ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Полиакрилонитрил асосида синтез қилинган полиамфолитларнинг ҳосил бўлиши ва хоссаларини тадқиқ қилиш орқали олинган натижалар ИҚ-спектроскопия, потенциометрия, спектрофотометрия каби замонавий усуллар ёрдамида натижалар олинганлиги шунингдек ионитларга турли ионларнинг сорбция кинетикалари ва термодинамикаларидан олинган натижаларнинг замонавий кампьютер технологияси ёрдамида ҳамда статистика усуллари билан математик таҳлил қилинганлиги уларнинг ишончли эканлигини кўрсатади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти ППА-1 анионити асосида полиамфолит материаллар олишнинг кинетикасини ва олинган полимерларни физик кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш орқали жараён боришини бошқариш ва керакли хоссага эга бўлган ионитларни олиш мумкинлигини кўрсатиш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти олинган полиамфолитлар саноат корхоналари оқава сувлари таркибидан мис (II) ионларини ажратиб олиш учун, шунингдек саноат миқёсида ишлаб чиқариладиган аммонийтетрамолибдат маҳсулотини таркибини мис (II) ионларидан тозалаш ва эритмаларини концентрлашда ишлатилишига хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Полиакрилонитрил толаси асосида олинган поликомплексонларнинг физик-кимёвий хоссаларини ва ишлатилиш соҳалари бўйича олинган илмий натижалар асосида:

фосфор тугган поликомплексонлар саноат маҳсулоти бўлган аммонийтетрамолибдат эритмасини металл ионларидан тозалаш усули «Олмалиқ кон-металлургия комбинати» АЖда амалиётга жорий қилинган («Олмалиқ кон-металлургия комбинати» АЖнинг 2020 йил 22 декабрдаги 63-481-сон маълумотномаси). Натижада, аммонийтетрамолибдат маҳсулотини таркибидаги кўшимча мис ионларидан тозалаш имконини берган;

поликомплексон ёрдамида ишлаб чиқилган сорбцион-спектроскопик усул «Muborak gazni qayta ishlash zavodi» МЧЖда амалиётга жорий қилинган («Muborak gazni qayta ishlash zavodi» МЧЖнинг 2020 йил 27 июндаги 478/GK-06-сон маълумотномаси). Натижада, атроф муҳит объектлари ва технологик материалларида мис ва никель ионларини тезкор аниқлаш имконини берган;

полиакрилонитрилни модификациялаб, синтез қилинган янги анионалмашувчи сорбентдан №А-12-53 «Атроф-муҳит объектларидан экотоксикантларни аниқлаш учун полимер ташувчиларга иммобилланган реагентлар асосида фотометрик ва сорбцион-фотометрик усулларини ишлаб чиқиш» мавзусидаги амалий лойиҳада полимер материалларга органик реагентларни иммобиллашда фойдаланилган (Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2020 йил 26 июндаги 89-03-2297-сон маълумотномаси). Натижада, оғир ва заҳарли металлларни аниқлашнинг сорбцион-фотометрик усулини ишлаб чиқиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 12 та, жумладан 4 та халқаро ва 8 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 18 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 5 та мақола республика, 1 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, учта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 105 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти ёритилган, натижаларни амалиётга жорий қилиш, нашр этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

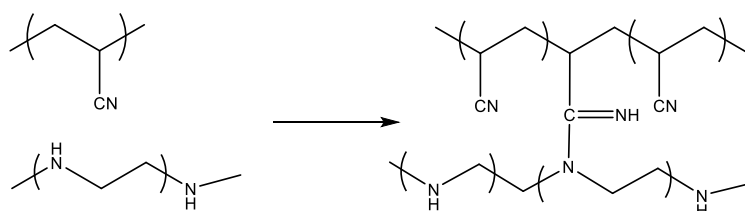
Диссертациянинг «**Азот ва фосфор тутган ионитларнинг олиниши ва физик-кимёвий хоссалари**»² номли биринчи бобида полиакрилонитрил (ПАН)ни кимёвий модификациялаш ёрдамида азот ва фосфор гуруҳлари сақлаган ионитлар олиш ва физик-кимёвий хоссалари, ўзига хос жиҳатлари, улар асосидаги чокланган полимерлар синтези ва улардан фойдаланиш истиқболлари кўриб чиқилган ва таҳлил қилинган. Адабий маълумотлар умумлаштирилган ва илмий-таҳлил қилинган, улар асосида диссертация ишининг мақсади, вазифалари, долзарблиги ва муҳимлиги белгилаб берилган.

«**Полиакрилонитрил асосида N- ва P- тутган полиамфолит олиниши ва физик-кимёвий хоссалари**» номли иккинчи бобида полиакрилонитрил асосидаги янги азот ва фосфор тутган полиамфолитнинг синтези ва уларнинг сувли эритмаларда радикал полимерланиш жараёнини тадқиқ қилишга оид маълумотлар келтирилган.

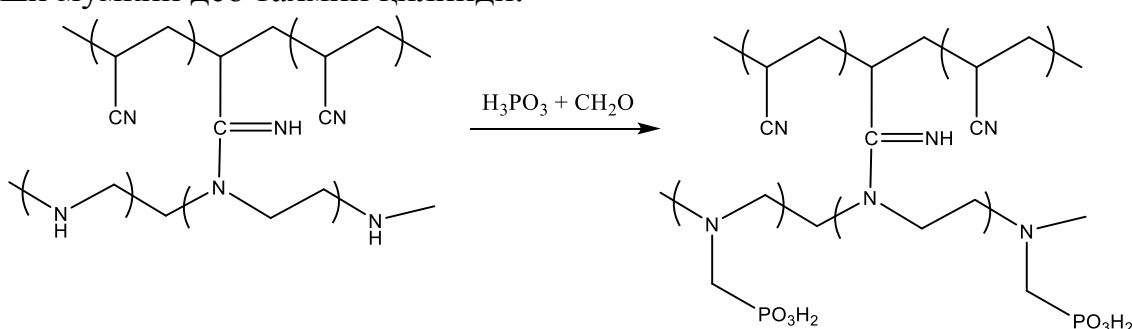
ППФ-1 сорбентини олиш реакциясида дастлаб гидроксилламин (ГА) билан қисман ишлов берилган, яъни фаол ҳолатга келтирилган ПАН толаси ишлатилди. Бунда ГА билан модификацияланган толанинг НСІ бўйича ион алмашув сиғими 1,0 мг-экв/г га тенг бўлган. Сўнгра ПЭПА иштирокида реакция 373К ҳароратда 3 соат давомида олиб борилган, ҳосил бўлган анионитга фосфит кислотанинг 60% ли эритмаси билан 353-373К ҳароратларда, 1-7 соат вақт давомида реакция олиб борилди. Ушбу шароитда фосфит кислота билан модификацияланган полимер НСІ бўйича максимал 5,4 мг-экв/г статик алмашув сиғимига (САС) NaOH бўйича максимал 5,8 мг-экв/г САС га эга бўлган.

ПАНни ПЭПА билан модификациялаш реакцияси куйида кўрсатилган схема бўйича олиб борилди ва бу реакция натижасида ППА-1 сорбенти синтез қилинди. Адабиётлардан маълумки, ПАНдаги нитрил гуруҳ электрофил табиатга эга бўлиб, ўз навбатида эса ПЭПА даги аминогуруҳ азот атомининг электрон жуфти туфайли нуклеофил табиатга эга бўлади. Шу сабабдан куйида кўрсатилган реакцияда нуклеофил -CN гуруҳининг электрофил >NH гуруҳи билан таъсирлашиши кузатилади. Албатта бу жараёнда кўрсатилганидан ташқари бошқа жараёнлар ҳам кетиши мумкин, аммо бу жараённинг умумий моҳиятига таъсир қилмайди.

² Муаллиф кимё фанлари доктори, профессор М.Г.Мухамедиевга илмий маслаҳатлари ва кимё бўйича фалсафа доктори (PhD) Д.Н.Шахидовага амалий ёрдамлари учун миннатдорчилик билдиради.



Кейинги босқичда ПАН ва ПЭПАнинг реакциясидан ҳосил бўлган маҳсулотга формальдегид ва фосфит кислота билан ишлов берилди ва натижада ППФ-1 полиамфолит табиатли сорбент синтез қилинди. Адабиётлардан маълумки, формальдегид-фаол электрофил, фосфит кислота эса (ўз тузилишидан келиб чиққан ҳолатда) фосфор атомидаги электрон жуфт туфайли нуклеофил ҳисобланади. Биринчи босқичда ҳосил бўлган полимерда иккиламчи аминогурӯҳлар борлиги учун уни айнан шундай модификациялаш жараёни кетиши мумкин деб тахмин қилинди:



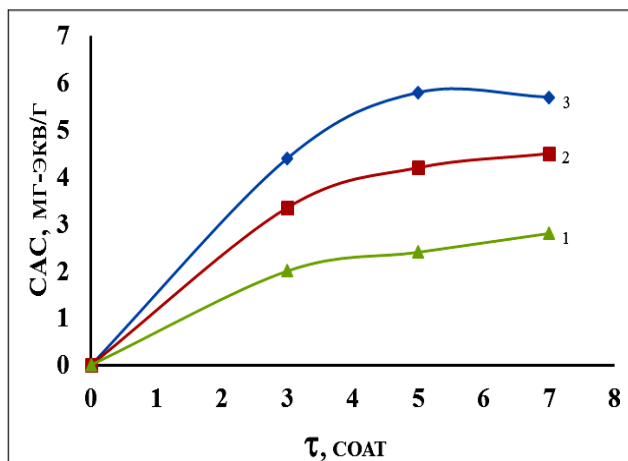
Ҳосил бўлган полимер таркибидаги янги функционал гуруҳларни аниқлаш алоҳида шароитларни тақазо этади ва у бир қатор қийинчиликлар туғдиради, шунинг учун ионалмашинувчи материалларни циан гуруҳини алмашиниш даражасини тавсифлаш учун статик алмашув сиғимини (САС) аниқлаш усулидан фойдаландик. Полимерларни кимёвий ўзгартириш жараёнида айланиш даражаси сифатида синтез қилинган сорбентларнинг статик алмашув сиғими (САС) қиймати HCl ва NaOH нинг 0,1N эритмалари ёрдамида аниқланди.

1-жадвал

Синтез қилинган ППФ-1 сорбентининг САСига ҳароратнинг таъсири
($m_1=2$ г)

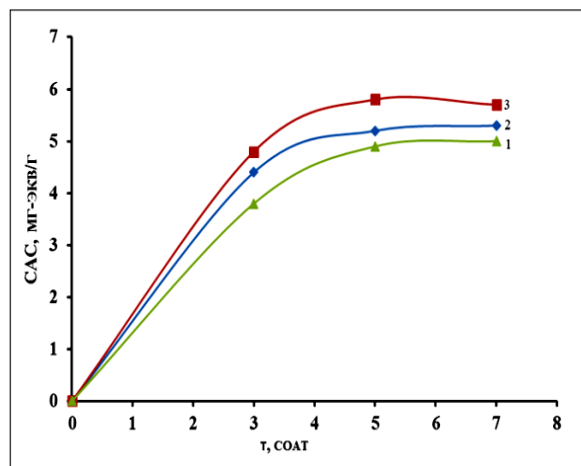
Ҳарорат, К	САС, мг-экв/г	m_2 , г. реакциядан кейинги масса	Масса ортиши, %
353	2,8	2,4	5
363	4,5	2,9	45
373	5,8	3,25	62,5

ППА-1 толасини фосфит кислота билан кимёвий модификациясининг мақбул ҳароратини аниқлаш учун модификациялаш жараёнининг кинетикасини 353, 363, 373К ҳароратларда ўрганилди. 1 - 2- расмларда ва 1 - жадвалларда модификацияланган толанинг САСига реакция бориш вақтининг давомийлиги, ҳарорат ва фосфит кислота концентрацияси таъсирини ўрганиш натижалари келтирилган.



1-расм. ППФ-1 сорбенти САСнинг реакциянинг бориш вақти ва ҳароратга боғлиқлиги.

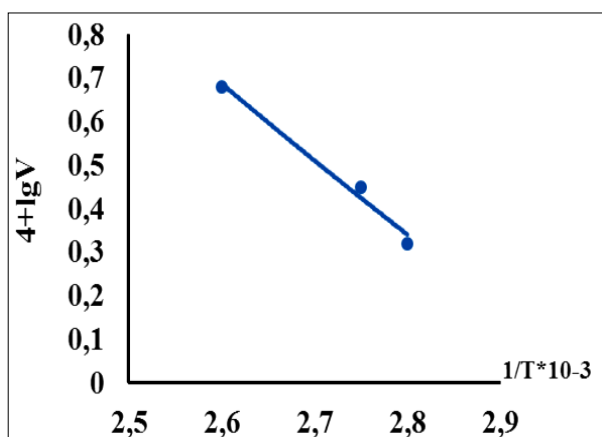
([H₃PO₃]=40%; (T=353 (1); 363 (2); 373 (3) K)



2-расм. ППФ-1 сорбенти САСини H₃PO₃ концентрациясига боғлиқлиги.

(T=373K, [H₃PO₃]=40%(1), 50%(2), 60%(3))

ППА-1 ни фосфит кислота билан модификациялаш жараёнида олинган кинетик маълумотлардан фойдаланиб ушбу реакция учун фаолланиш энергияси ҳисобланди. 3-расм.



3- расм. lgV ни 1/T га боғлиқлиги. [H₃PO₃]=60%, τ=5 соат.

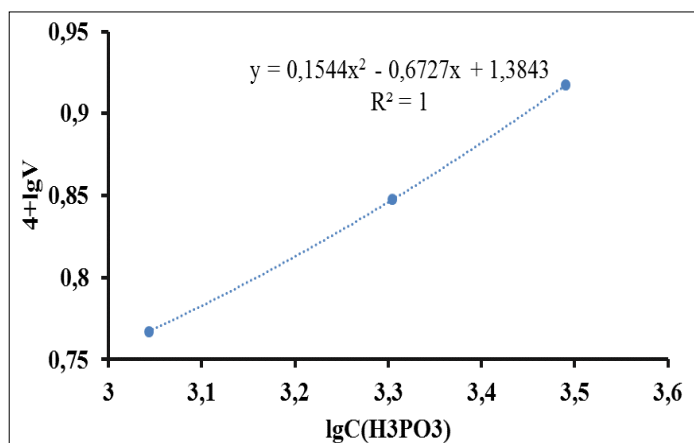
Юқорида кўрсатилган маълумотлардан келиб чиқиб Аррениус тенгламаси бўйича фаолланиш энергияси ҳисобланди:

$$\ln k = \ln A \cdot \frac{-E_a}{RT}$$

$$tg\alpha = \frac{\Delta \ln V}{\Delta(1/T)} = \frac{\Delta \ln k}{\Delta(1/T) \ln 10} = \frac{-E_a}{R \ln 10}$$

$$E_a = -R \ln 10 \cdot tg\alpha = 48,7 \text{ кЖ/моль}$$

ППА-1 ни фосфит кислота билан модификацияланиш реакцияси гетероген жараён бўлиб, бундай жараёнларда реакция тезлиги фақат суюқ ёки газсимон фазадаги модда концентрациясига боғлиқ бўлади. Шунинг учун ППА-1 ни фосфит кислота билан кимёвий модификациялаш кинетикасидан олинган натижалар асосида фосфит кислота концентрацияси бўйича реакция тартиби ҳисобланди. Олинган натижалар 4-расмда келтирилган.



4-расм. lgV ни lgC га боғлиқлиги.
 $[H_3PO_3]=60\%$, $\tau=5$ соат.

$$lgV = n \cdot lgC + lgk$$

$$tg\alpha = \frac{\Delta lgV}{\Delta lgC} = n = 0,9$$

H_3PO_3 кислота бўйича реакция тартибини юқорида келтирилган чизмадан тўғри чизиқнинг қиялик бурчак тангенсидан топилди ва унинг қиймати 0,9 ташкил қилди.

ППА-1ни H_3PO_3 билан ўзаро таъсирлашиш реакция тезлик тенгламаси қўйидаги кўринишга эга бўлади.

$$V=K [H_3PO_3]^{0,9}$$

Шундай қилиб, ППА-1 анион алмаштирувчи сорбентини фосфит кислотаси билан модификациялаш кинетикасини тадқиқ этиш натижасида муқобил реакция шароит аниқланди ва HCl бўйича 3,8 мг-экв/г ва NaOH бўйича 5,8 мг-экв/г САСга тенг бўлган анион ва катион алмаштирувчи гуруҳлар тутган полиамфолит синтез қилинди. Бу натижага фосфит кислота концентрацияси 60%, ҳарорат 373К, реакция давомийлик вақти 5 соат, формалин концентрацияси 39% бўлган шароитларда эришилди.

Синтез қилинган полиамфолит ПАН ни эритувчиларида, органик эритувчиларда, кучли кислота ва асосларда эримади, бу эса полимер модификацияланиш натижасида тикилган ҳолатга ўтганлигидан далолат беради. Синтез қилинган полимернинг кимёвий тузилишини тавсифлаш учун унинг ИҚ-спектри, электрон сканирловчи микроскопда олинган микрофотографияси ва элемент анализи таҳлил қилинди ва намуналарини потенциометрик титрлаш орқали полиамфолит ва сувли муҳит орасидаги ион мувозанати текширилди.

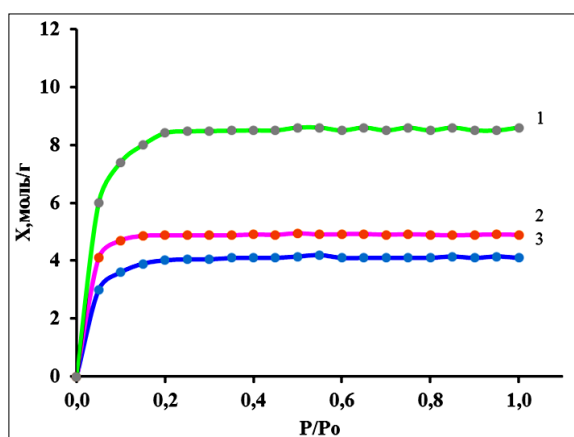
Олинган ионалмашинувчи материалнинг ионоген гуруҳларининг тавсифлаш мақсадида потенциометрик титрлаш ўтказилди. Титрлашни алоҳида тортимлар усулида статик шароитда амалга оширилди ва бунда $[H^+]$ ва $[OH^-]$ ионларининг концентрацияси сорбент тортимлари устига ҳар хил микдордаги 0,1N HCl ва NaOH ларни 0,1N NaCl даги эритмасини қўйиш йўли билан ўзгартирилди. Олинган маълумотлардан кўриниб турибдики, анионалмашув титрлашнинг эгри чизиғи $[H^+]=3,0$ мг-экв/г да кескин сакраган. Шунингдек кичик сакрашлар ҳам кузатилмоқда. Ушбу маълумотлар анионит таркибида икки хил асослиликка эга функционал гуруҳларнинг мавжудлиги тўғрисида далолат беради. Катион алмашув титрлаш натижаларидан $[OH^-]=5,3$ мг-экв/г да

максимум кузатиляпти. Бу сорбент таркибида кислотали $-P(O)(OH)_2$ гуруҳлар борлигини яна бир бор исботлайди.

Синтез қилинган толали сорбентларнинг кимёвий барқарорлиги ҳар хил муҳитда ва ҳар хил шароитда ўрганилган. Ўрганилаётган сорбентларнинг турли хил воситаларга, шу жумладан кучли оксидловчиларга нисбатан барқарорлигини тавсифлаш учун умумий қабул қилинган синов усуллари ишлатилган. Сорбент намуналари ҳар хил кислоталар ва асосларнинг эритмасида турли ҳароратларда 10 дан 48 соатгача сақланди. Уларни кимёвий реагентлардан тозалагандан сўнг, САС қиймати аниқланди. Натижада ПАН толасини ПЭПА ва фосфит кислотаси иштирокида синтез қилинган ППФ-1 поликомплексони кучли оксидловчилар таъсирига чидамли эканлиги аниқланди.

Полиакрилонитрил асосидаги ППА-1 ва ППФ-1 сорбентларини капилляр-ғовак тузилишини ўрганиш. ППА-1 ва ППФ-1 ионалмашувчи толаларнинг солиштирма юзаси ва ғоваклар ўлчами қийматлари бензол буғларини сорбциялаш орқали ўрганилди.

Бошланғич ва модификацияланган ионалмашувчи толаларга 298К ҳароратда бензол буғларини сорбция изотермаси 5-расмда келтирилган. Расмдан куришиб турибдики, ўрганилаётган тизимлар учун сорбция изотермаси “классик” I типли изотермага мос келади.



5-расм. ПАН (1) ва ионалмашувчи толалар ППА-1 (2), ППФ-1 (3) ларга бензол буғларини сорбция изотермалари. $T=298K$.

2-жадвалда ПАН ҳамда синтез қилинган ППА-1 ва ППФ-1 толаларини капилляр-ғовакли структурасининг маълумотлари келтирилган.

2- жадвал

ПАН, ПАН-ПЭПА, ППФ-1 ионалмашувчи толаларнинг капилляр-ғовакли структураси тавсифлари

Дастлабки ва модификацияланган толалар	$S_{\text{сол}}, \text{м}^2/\text{г}$	$r, \text{Å}$	$W, \text{см}^3/\text{г}$
ПАН	30	9,69	1,1738
ППА-1	15,7	8,62	0,6762
ППФ-1	13,6	8,62	0,5905

Дастлабки ва модификацияланган толанинг ғоваклар радиуси бир оз фарқ қилади, лекин модификацияланган тола ғовакларининг умумий ҳажми деярли

икки баробарга камаяди, гарчи синтез жараёнида толанинг сорбцион параметрлари ($S_{\text{сол}}$, r , W) камайсада, уларнинг қиймати донатор сорбентларга нисбатан юқори бўлиб қолаверади.

Полиакрилонитрил асосидаги ППА-1 ва ППФ-1 сорбентларини тўр параметрларини баҳолаш. Маълумки, макромолекулалар тўр параметрларини баҳолаш учун бўкиш жараёни энг «яхши» эритувчида ва мувозанат шароитларида, яъни $\Delta\mu=0$ да ўрганилади. «Яхши» эритувчи сифатида диметилформаид (ДМФ)дан фойдаланилди.

Таъкидлаш лозимки, синтез қилинган ППФ-1 сорбенти ППА-1 сорбентига қараганда анча тез бўкади. Бу эса унинг таркибида функционал гуруҳлар сони кўплигидан далолат беради.

3-жадвал

Ионалмашувчи толалар фазовий тўрининг баъзи характеристикалари

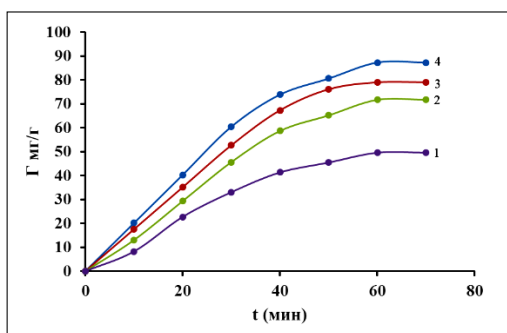
Сорбент	Гель фракция, %	g_{2m}	M_c	$n_c \cdot 10^{-3}$, моль/см ³	$V_c \cdot 10^{-4}$, см ³ /моль	v_c , моль/см ³	$N_c \cdot 10^{20}$, (см ³) ⁻¹	n
ППА-1	94	1,1	641	1,8	8,83	559	4,69	107
ППФ-1	90	1,5	571	1,7	12,8	600	10	120

Бу ерда, M_c - чокланган полимер фаол занжирининг ўртасаноқ молекулалар оғирлиги; n_c - чокланган полимер ҳажм бирлигидаги фаол занжирлар моль сони, моль/см³; V_c - фаол занжирнинг эффеитив моль ҳажми, см³/моль; v_c - намунадаги фаол занжирлар моль сони, моль/см³; N_c - чокланган полимер ҳажм бирлигидаги фаол занжирлар концентрацияси, (см³)⁻¹; n - тўрнинг зичлиги. Бу ерда χ -полиакрилонитрил - ДМФ системаси учун Флори-Хаггинс параметри. χ ўрнига нитроннинг диметилформаиддаги эритмаси келтирилган қовушқоқлигининг эритма концентрациясига боғлиқлик графигидан топилган Хаггинс константаси K дан фойдаландик. K нинг қиймати 0,29 ни ташкил қилди. M_c қийматини топгач чокланиш даражаси, яъни фазовий тўр тугунлари орасидаги бўлакларнинг ўртача сонини ҳисоблаш мумкин.

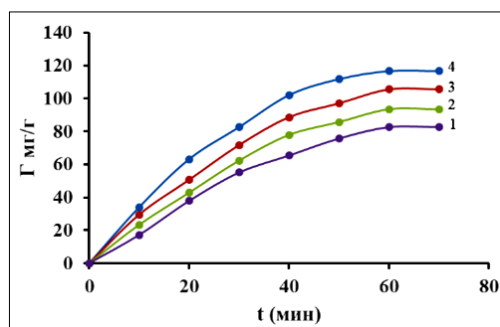
ППФ-1 поликомплесонига Cu(II) ионларининг сорбцияси. ППФ-1 сорбентини мис ионларини сорбциясига тавсия этиш мақсадида ушбу металл иони сорбциясини статик шароитда ўрганилди. Бунинг учун CuSO₄ тузининг сувли эритмасидан фойдаланилди. Сорбция жараёни ППФ-1 полиамфолитнинг 2 хил NaOH (ППФ-1К) ва HCl (ППФ-1А) билан фаоллаштирилган ҳолатларида ҳам олиб борилди.

6-7 расмларда ППФ-1А сорбентига Cu²⁺ ионлари сорбциясининг кинетик эгри чизиклари келтирилган. Эгрилардан кўриниб турибдики, сорбентнинг тўйиниши бошланғич босқичларда тез кетади, кейин жараён секинлашади. Сорбция кинетикаси 293, 303, 313К ҳароратларда ўрганилди.

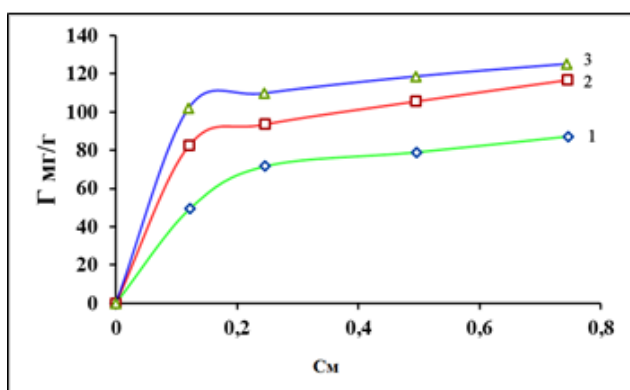
Олинган натижалар асосида сорбция изотермаси тузилди. Кейинги графигда турли ҳароратларда ППФ-1А поликомплесонига Cu²⁺ ионлари сорбция изотермаси келтирилган. Графигдан куруниб турибдики, бошланғич эритмадаги Cu²⁺ ионлари концентрацияси ва ҳароратини ортиши ионларнинг сорбциясини оширади.



6-расм. ППФ-1А сорбентига Cu^{2+} ионларининг сорбцияланиш кинетикаси. 0,125 М (1); 0,25 М (2); 0,50 М (3); 0,75 М (4). $T=303\text{K}$



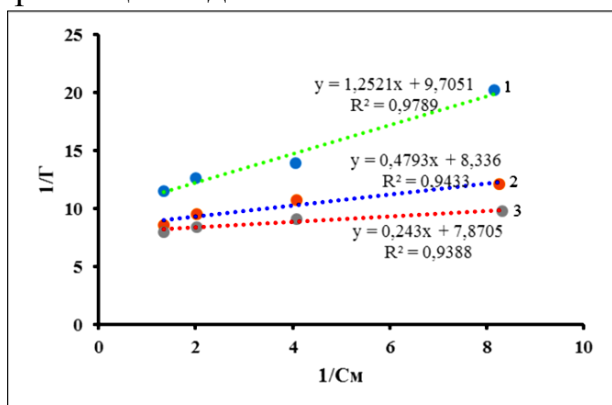
7-расм. ППФ-1А сорбентига Cu^{2+} ионларининг сорбцияланиш кинетикаси. 0,125 М (1); 0,25 М (2); 0,50 М (3); 0,75 М (4). $T=313\text{K}$



8-расм. ППФ-1А сорбентига турли ҳароратларда Cu^{2+} ионларининг сорбция изотермаси. (1) 293 К, (2) 303 К, (3) 313 К.

Сорбция изотермасини тавсифлаш учун Ленгмюр тенгламасидан фойдаланилди.

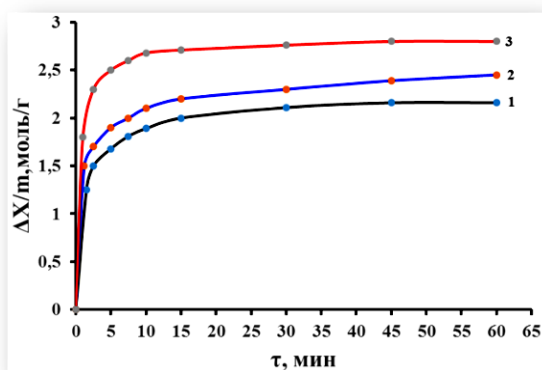
Ленгмюр тенгламаси координаталарида турли ҳароратда ППФ-1А сорбентига Cu^{2+} ($K_{\text{боғл}}$) ионларининг боғланиш константасини ҳисоблашга ҳаракат қилинди.



9-расм. ППФ-1А сорбентига Cu^{2+} ионларининг сорбция изотермаси. (1) 293 К, (2) 303 К, (3) 313 К.

Изотермадан кўришиб турибдики, турли ҳароратларда Cu^{2+} ионларининг ППФ-1А сорбентига ютилиш жараёни Ленгмюрнинг мономолекуляр сорбциясига бўйсинади.

Худда шундай Cu^{2+} ионларини ППФ-1К катионитига ютилиш жараёнига ҳарорат, дастлабки эритмадаги Cu^{2+} ионлари концентрацияси ва сорбцияланиш вақти давомийлиги таъсири ўрганилди.



10-расм. ППФ-1К сорбентига ионалмашинувчи сорбентга Cu^{2+} ионларининг ютилиш кинетикаси.
 $T=303$ (1), 313 (2), 323 (3)К, $C=1$ г/л.

10-расмда ППФ-1К сорбентга Cu^{2+} ионларининг сорбцияси кинетик эгри келтирилган. Графикдан кўринадики, сорбентнинг бошланғич босқичларда тўйиниши тез кечади, кейин жараён секинлашади. Кинетика сорбцияси 303, 313, 323 К ҳароратда ўрганилди.

ППФ-1А ва ППФ-1К сорбентларига $\text{Cu}(\text{II})$ ионлари ютилиш жараёни термодинамик функцияларини ўрганиши

Сорбентларга $\text{Cu}(\text{II})$ ионларининг адсорбцияси жараёни маълумотлари асосида термодинамик функцияларнинг ўзгариши ҳисоблаб чиқилди.

Олинган натижалар 4-жадвалда келтирилган.

4-жадвал.

ППФ-1 сорбентига Cu^{2+} ионларининг сорбциясида термодинамик функцияларнинг ўзгариши

T, К	Γ_{∞} ммоль/г	K	$-\Delta G$, Дж/моль	ΔH , Дж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль·К
ППФ-1А					
293	0,79	0,08	748,35	587167,9	1858,26
303	2,08	0,25	428,361		
313	4,11	0,52	212,993		
ППФ-1К					
303	4,2	9,73	49261,6	533617,6	1923,69
313	9,4	27,75	68498,5		
323	14,7	46,88	87735,5		

Жадвалдан кўриниб турибдики, демак мис (II) ионларининг натрий ионларига алмашиниш жараёни ўз-ўзича, система эркин энергия ва энтропиясининг камайиши, энтальпиясини ортиши билан боради.

Динамик шароитда $\text{Cu}(\text{II})$ ионлари сорбциясини ўрганиши

Маълумки, атроф муҳитни муҳофаза қилишнинг асосий муаммоларидан бири бу саноат оқава сувлари ва ичимлик суви манбаларини Zn, Cr, Cu ва бошқа зарарли металл ионларидан тозалаш ҳисобланади. Толасимон ионалмашинувчи материалларнинг мунчоқсимон материаллардан устунлиги, маълумки уларнинг юқори фаол сиртга эга эканлиги билан белгиланади ва бу ионларни сорбция ва десорбция жараёнларини юқори тезликда амалга ошишига сабаб бўлади.

Толасимон сорбентлар шунингдек металл ионлари сорбцияси динамик шароитда борадиган ишлаб чиқаришларда қўлланилади. Шунинг учун сорбент хусусиятлари динамик усулда ўрганилди.

Мис ионларидан оқова сувлар ва технологик эритмаларни тозалаш учун сорбентни тавсия этиш учун мис ионларини сунъий эритмалардан динамик шароитда сорбциялаш учун техник режим ишлаб чиқилди. Бунинг учун сорбент колонкага 0,2 г/см³ зичликда жойланди, 0,1 N NaOH эритмаси билан фаоллаштирилди ва 0,1 г/л концентрацияли CuSO₄ эритмаси ўтказилди. Сорбентнинг Cu(II) ионлари бўйича динамик алмашинув сифими (ДАС) эритма рН=4,2 бўлганда 175 мг/г ва рН=12 бўлганда 330 мг/г га тенг бўлди. Олинган маълумотлардан сорбентга мис ионларининг ютилиши эритма рН ига боғлиқ ва мис ионларининг ион ҳолати билан белгиланиши аниқланди. Мис ионлари сорбцияси кислотали муҳитда, яъни рН=4,2 да ДАС=175 мг/г ташкил этди. Бунда, ушбу шароитларда мис сорбцияси ППФ-1 сорбентининг аминогурuhlари билан хелат ҳосил қилиш натижасида содир бўлади. Бу эса юқорида келтирилган маълумотларни исботлайди.

ППФ-1 сорбентининг регенерация хусусиятларини ўрганиш. Сорбцион материаллардан амалда фойдаланиш учун сорбентнинг регенерация цикли жуда муҳимдир.

Сорбент регенерацияси 0,5 N ли H₂SO₄ эритмаси билан амалга оширилди. Сорбент юқори кимёвий барқарорликка эга эканлигини ва уни кўп марта ишлатиш мумкинлиги аниқланди. Қуйидаги жадвалда 10 марта сорбция – десорбция жараёнида ДАС 9 фоизга ўзгарган.

5-жадвал

ППФ-1 сорбентининг мис (II) ионлари бўйича ДАСига регенерация циклининг таъсири (C=0,1 г/л).

ДАС, мг/г	Регенера- циягача	Регенерациядан кейин									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cu²⁺ бўйича	330	327,5	320	316	310	310	310	309	306	300	300

Шундай қилиб, полиакрилонитрилни модификациялаб олинган ППФ-1 сорбентини мис ионларидан оқова сувларни тозалашда ва технологик эритмаларни концентрлаш жараёнларида қўллаш мумкин.

6-жадвалда сорбент ДАСига Cu²⁺ эритма концентрацияси ва эритмани ППФ-1 сорбентли колонкадан ўтиш тезлигига боғлиқлиги таъсирини ўрганиш натижалари келтирилган.

Шундай қилиб, ППФ-1 сорбентининг сорбцион қобилияти эритмани ўтиш тезлиги 3-4 марта оширилса ҳам амалда юқори бўлиб қолаверади ва сув тозалаш шароитларида мос келиши мумкин.

ПАН асосида олинган полиамфолитга Cu(II) ионининг сорбция жараёни турли муҳитларда ўрганилди. Сорбция жараёнини текшириш мақсадида рентгенофлуоресцент анализ (Rigaku NEX CG EDXRF Analyzer with Polarization in set- 9022 19 000 0) таҳлили ўтказилди. Олинган натижалардан шуни кўришимиз мумкинки ПАН асосида олинган полиамфолитга Cu(II) ионининг

алмашилиш жараёнига мухит мухим омил ҳисобланади. Бунда кислотали мухитда Cu(II) ионининг алмашилиш даражаси 56.3% ни, ишқорий мухитда эса 81.7% ни ташкил этган. Бунга сабаб мухит кислотали бўлганда мис(II) ионининг алмашилиш жараёнида -PO₃H₂ гуруҳига нисбатан бир мунча фаол бўлган -NH функционал гуруҳ билан кординацион боғ ҳосил қилган ҳолда ютилмоқда. Ишқорий мухитда эса фаол ҳолатдаги -PO₃H₂ функционал гуруҳ билан мис(II) иони ўзаро ион боғ, -NH функционал гуруҳи билан кординацион боғ ёрдамида бирмунча барқарор комплекс бирикма ҳосил қилишини кузатиш мумкин.

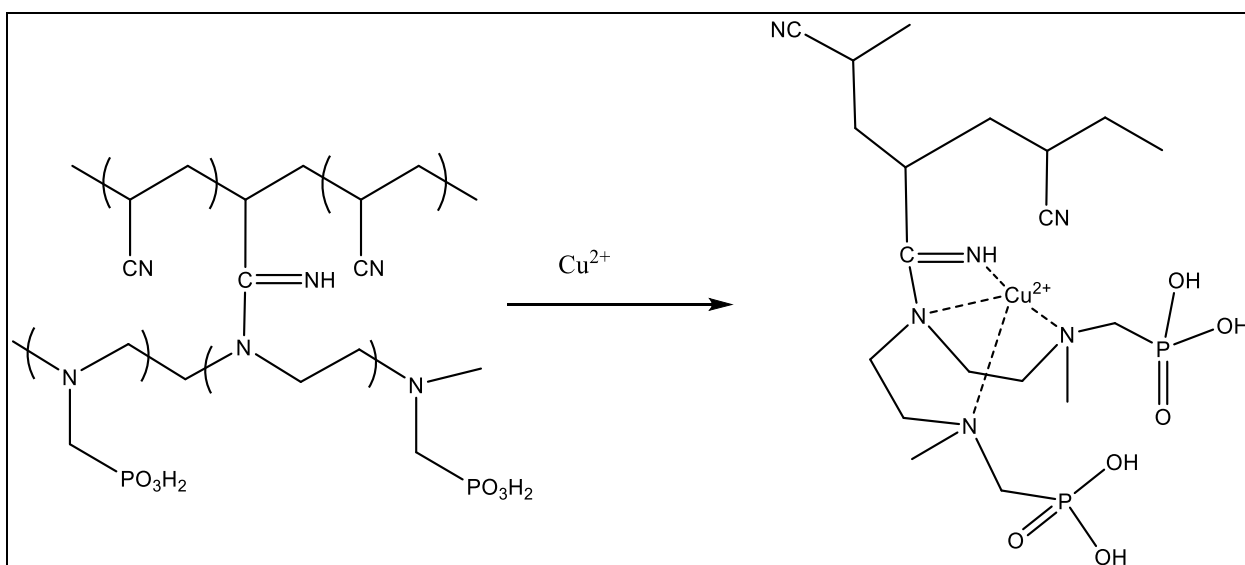
6-жадвал

ППФ-1 сорбенти ДАСига бошланғич эритма концентрацияси ва колонкадан ўтиш тезлигининг таъсири (HCl бўйича CAC=4,5 мг-экв/г)

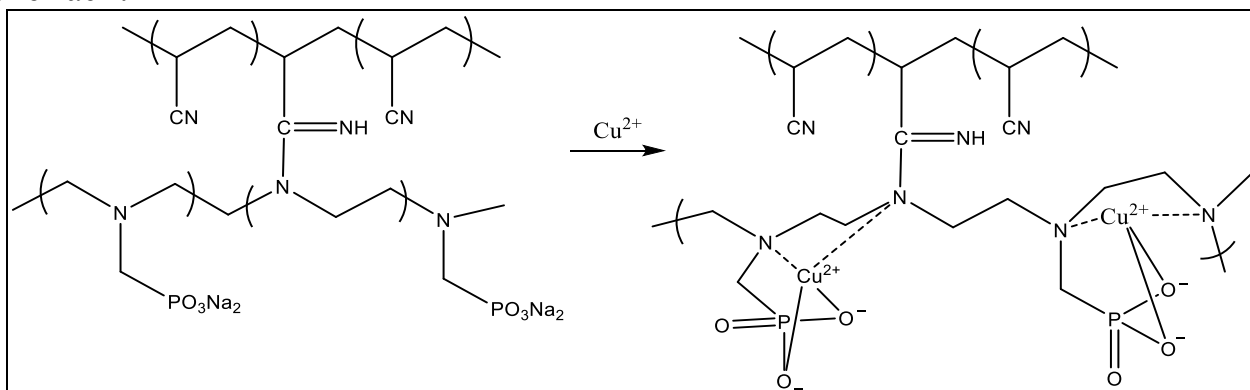
Мис (II) концентрацияси, г/л	Эритманинг ўтиш тезлиги, мл/дақ.	ДАС Cu ²⁺ бўйича мг/г	Эритма рН и
1,0	6	220	12
0,5	6	250	12
0,1	6	330	12
0,5	2	320	12
0,5	4	310	12
0,5	6	250	12
1,0	5	160	4,2
0,5	5	167,5	4,2
0,1	5	175	4,2

Юқоридаги олинган натижалар асосида полиамфолитга Cu(II) ионларининг сорбциясини куйидагича тасвирлаш мумкин:

ППФ-1 сорбентининг кислоталик мухитда Cu²⁺ ионлари билан комплекс ҳосил қилиш схемаси:



ППФ-1 ишқорий муҳитда Cu^{2+} ионлари билан комплекс ҳосил қилиш схемаси:

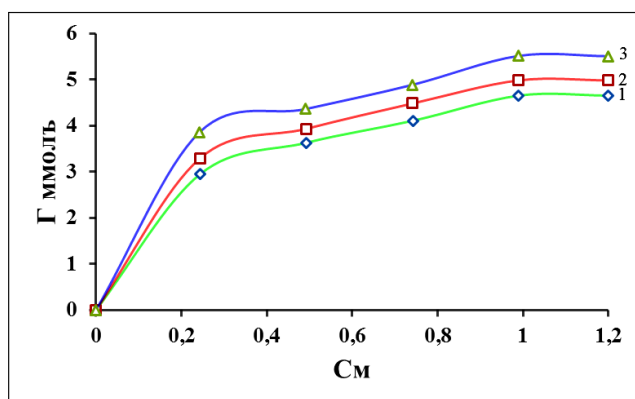


ПАН асосида олинган полиамфолитга $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионлари сорбция жараёни кинетикасини ўрганиши. Атроф муҳит муҳофазасини асосий муоммоларидан бири ҳисобланган саноат оқава сувлари ва ичимлик сувини заҳарли металл билан ифлосланиши. Энг долзарб муаммолардан бири бу саноат корхоналари ташландиқ ва оқава сувларини $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионларидан тозалашдир. Чунки бу ионлар кучли оксидловчилар жумласига киради ва организмга тушса ҳаёт учун муҳим органлар бўлмиш буйрак, жигар ва бош мия фаолиятига акс таъсир этади.

Ушбу муаммоларни ечиш мақсадида ПАН асосида олинган полиамфолитга $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионлари сорбцияси ўрганилди. Сорбция жараёнига вақт, ҳарорат ва бошланғич эритмадаги $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионлар концентрацияси таъсири ўрганилди.

Сорбция жараёни 70 минут давомида 293, 303, 313К ҳароратда олиб борилди. Кузатишлар шуни кўрсатдики тола билан эритма орасида сорбцион мувозанат 10-15 дақиқа давомида ўрнатилган. Бошланғич эритмада $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионлари концентрацияси ва ҳароратни ортиши сорбент томонидан ионларни ютилишини ортишига олиб келади. Бу эса сорбция жараёни асосан кимёвий адсорбция ҳисобига содир бўлишидан далолат беради.

ППФ-1 сорбентига $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионларини ютилиш жараёнида термодинамик функцияларни ўзгаришини тавсифлаш мақсадида олинган натижалар асосида бихромат ионларини ППФ-1 сорбентига ютилиш жараёнининг изотермасини куйидаги кўринишда бўлди.



11-расм. ППФ-1 ионалмашинувчи полиамфолитга турли ҳароратларда бихромат ионларининг сорбция изотермаси $T=293$ (1), 303 (2), 313 (3) K

ППФ-1 сорбентига бихромат ионларининг ютилиш изотермасидан жараён Ленгмюрнинг мономолекуляр адсорбиланиш назариясига мос келганини кўришимиз мумкин.

Олинган натижалар 7-жадвалда келтирилган.

7-жадвал

ППФ-1 толасига $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионлари сорбциясида термодинамик функцияларнинг ўзгариши

Т, К	Γ_∞ , ммоль/г	К, л/моль	$-\Delta G$, Ж/моль	ΔH , кЖ/моль	ΔS , Ж/моль·К
293	5,37	4,49	30402,3	16,8	677,89
303	5,66	6,03	37181,1		
313	5,99	7,54	43959,9		

Жадвалдан кўришиб турибдики, адсорбциянинг мувозанат константа қиймати бирдан катта, бу ППФ-1 сорбенти $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионларини селектив ютиб олишидан далолат беради.

«Полиакрилонитрилни кимёвий ўзгаришларини олиб бориш ва физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш услублари» деб номланувчи учинчи бобида қўлланилган реактивларнинг тавсифи, полиамфолитларни синтез қилиш усуллари, олинган полимер сорбентларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилишда қўлланилган тадқиқот услублари келтирилган.

Хулосалар

1. Полиэтиленполиамин билан модификациялаб олинган полиакрилонитрил толасини фосфит кислотаси билан кимёвий ўзгартиришни тикувчи агент формалин иштирокида олиб бориш шароитлари тавсия этилди.

2. Полиакрилонитрилни полиэтиленполиамин ва фосфит кислотаси билан кетма-кет кимёвий ўзгартириш орқали янги комплекс хоссаларга эга бўлган ионит олиш таклиф этилди.

3. Синтез қилинган ионитнинг тузилишини ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш натижасида улар полиамфолит табиатга эга эканлиги, унинг таркибида ҳам азот, ҳам фосфит гуруҳлари борлиги билан изоҳланди.

4. Синтез қилинган полиамфолитларга сунъий эритмалардан Cu (II) ионини ютилиш кимёвий жараён бўлиб, бунга эса ютилиш кинетикаси ва термодинамик функциялар ўзгаришини аниқлаш натижасида эришилди.

5. Полиамфолитга Cu (II) ионлари билан сорбцияси ишқорий муҳитда ион ва координацион боғланиш, кислотали муҳитда эса координацион боғлар ҳисобига бориши билан изоҳланди.

6. Полиамфолит табиатли сорбентларга $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионларини кинетикаси ва термодинамик параметрлари таҳлил қилинди ва оқава сувларни ушбу ионлардан тозалаш учун тавсия этилди.

7. Синтез қилинган полиамфолит «Олмалик кон-металлургия комбинати» АЖ ва «Muborak gazni qayta ishlash zavodi» МЧЖ лари амалиётига аммонийтетрамолибдат маҳсулотини таркибидаги қўшимча мис ионларидан тозалаш ва атроф муҳит объектлари ва технологик материалларида мис ва никель ионларини тезкор аниқлаш учун тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.09.2020.К.82.02 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ЧИРЧИКСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
ПЕДАГОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ ТАШКЕНТСКОЙ ОБЛАСТИ**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

ОРЗИКУЛОВ БУНЁД ТОШМИРЗАЕВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТ- И
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИКОМПЛЕКСОНОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

02.00.06 – Высокмолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD) ПО
ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Чирчик – 2021

Тема диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2020.4.PhD/K300 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (www.cspi.uz.ilmiy-kengash) и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» (www.ziyo.net.uz).

Научный руководитель:

Гафурова Дилфуза Анваровна
Доктор химических наук, доцент

Официальные
оппоненты:

Каримов Махмуд Муродович

Доктор химических наук

Бекназаров Хасан Сойибназарович

Доктор технических наук

Ведущая организация:

Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится «28» 09 2021 года в 16⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.09.2020.K.82.02 при Чирчикском государственном педагогическом институте Ташкентской области (Адрес: 111720, Ташкентская область, г.Чирчик, ул. Амир Темура, 104. Тел.:(0370) 716-68-05, факс(0370) 716-68-11; e-mail:tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Чирчикского государственного педагогического института Ташкентской области (Адрес: 111720, Ташкентская область, г.Чирчик, ул. Амир Темура, 104. Тел.:(0370) 716-68-05, факс(0370) 716-68-11 (зарегистрирована за № 93).

Автореферат диссертация разослан «15» 09 2021 года.

(реестр протокола рассылки № 5 от 15.09 2021 года).



О.Э.Зиядуллаев

Председатель научного совета по
присуждению ученых степеней
д.х.н., доцент

Г.К.Отамухамедова

Ученый секретарь научного совета по
присуждению ученых степеней, PhD

А.С.Рафиков

Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
ученых степеней д.х.н., профессор

Введение (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Актуальность и востребованность темы диссертации. Современные технологии широко используются в мире для стремительного развития промышленного производства и решения экологических проблем, при производстве конкурентоспособной и экологически чистой продукции. Особенно это проявляется при подготовке воды в промышленных масштабах, извлечении драгоценных и цветных металлов из технологических растворов, очистке сточных вод с использованием современных, в том числе ионообменных технологий. Ионообменные материалы имеют большое значение при реализации этих процессов из-за их экологической безопасности, низкой себестоимости, простоты использования и возможности повторного использования.

По миру проводятся научные исследования, нацеленные на получение полимерных материалов с требуемым составом, которые проявляют комплексные и селективные свойства, что достигается путём изучения образования и физико-химических свойств этих материалов и управления процессами их синтеза. В этой ситуации основным способом повышения селективности является размещение функциональных групп в особой последовательности, имеющих высокое сродство относительно поглощаемого продукта, к составу молекул полимера, составляющих ионообменный материал. Получение сорбентов с селективными свойствами на основе волокнистых материалов имеет ряд преимуществ. В частности, поскольку они имеют большую удельную поверхность, они обеспечивают высокую эффективность в высокоскоростных процессах сорбции и десорбции, а также при очистке чрезвычайно малых количеств токсинов в окружающей среде.

Повышение производительности металлургических предприятий - один из важных вопросов дальнейшего развития экономического потенциала Узбекистана. Это предусматривает новые, безотходные, экологически чистые процессы, позволяющие максимально и целенаправленно использовать существующие технологические мощности, а также комплексное выделение ценных компонентов из руд в виде товарных продуктов. В связи с этим достигнут ряд положительных результатов при разработке методов синтеза термически и химически стабильных импортозамещающих ионитов, определения их структуры и свойств, применение на практике. Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан ставит задачи «производство готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местного сырья». В связи с этим важно принять эффективные меры по получению импортозамещающих механически и химически стабильных поликомплексонов, на основе местного сырья - полиакрилонитрила, определения их физико-химических свойств с использованием современных методов анализа.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит для реализации задач, указанных в постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-5953 «О Государственной программе по реализации по пяти

приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах в «Год развития науки, просвещения и цифровой экономики» от 2 марта 2020 года, ПП 4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 7 февраля 2017 года, ПП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию химической отрасли и повышению ее инвестиционной привлекательности» от 3 апреля 2019 года, а также других нормативных правовых актах, связанных с этой деятельностью.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование проводилось в соответствии с приоритетными направлениями науки и технологии Республики Узбекистан VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Полиакрилонитрил (ПАН) в виде волокна - наиболее широко производимый в мире многотоннажный полимер, широко используемый в различных областях, поэтому ему посвящено много работ в научной литературе. Исследования образования и физико-химических свойств анионитов, поликомплексонов проводились в США, России, Китае, Корее, Японии, Беларуси и других странах. Зарубежные ученые Зильберман Е.Н., М.П. Зверев, Л.А. Вольф, В.С.Солдатов, С.А.Симанова, L.S.Wang, С.Е.Carraher, Б.Э.Геллер, Inamuddin Mohammad Luqman проводили научные исследования по модификации ПАН, улучшению его свойств и расширении областей применения, из научных исследований узбекских ученых особое значение имеют исследования К.С.Ахмедова, М.А.Аскарлова, А.Т. Джалилова, У.Н. Мусаева, Ш.А.Курбанова, Т.М.Бабаева, М.Г. Мухамедиева, Д.А. Гафуровой, Н.Т. Каттаева и других ученых. Своими научными исследованиями по химической модификации нитрильной группы ПАН они внесли значительный вклад в синтез ионообменных полимеров, их физико-химические свойства и решение проблем, связанных с их использованием.

В настоящее время большое внимание уделяется производству новых видов волокнистых поликомплексонов, содержащих аниониты и полиамфолитические группы на основе производимых в стране полимеров, изучению их физико-химических свойств, созданию полимерных материалов специального комплекса.

Связь темы диссертации с научно-исследовательской работой высшего учебного заведения, где выполнялась диссертация. Диссертация выполнена в рамках фундаментального проекта научно-исследовательского плана Национального университета Узбекистана А-7-23 «Технология отделения ионов меди из сточных вод с помощью местных сорбентов» и прикладного проекта ПЗ-20170925290+ПЗ-2017092965+ПЗ-20170927395

«Получение ионитов на основе местного сырья и их использование для отделения цветных и редких металлов из промышленных отходов» (2018-2020 гг.).

Цель исследования получение полиамфолитов, содержащих азотные и фосфорные группы, на основе полиакрилонитрила и определение их физико-химических свойств.

Задачи исследования:

получение анионитов путем модификации полиакрилонитрильных волокон полиэтиленполиамином;

определение оптимальных условий получения азот- и фосфорсодержащего полиамфолита путем модификации синтезированного анионита фосфитовой кислотой;

изучение структуры и физико-химических свойств синтезированных полиамфолитов;

определение кинетики и термодинамических функций поглощения ионов Cu (II) в присутствии полиамфолита из искусственных растворов;

исследование кинетических параметров поглощения иона Cr(VI) из раствора с использованием полиамфолита;

испытание и применение синтезированных сорбентов на реальных объектах.

Объектами исследования являются полиакрилонитрильные волокна, анионообменные и комплексообразующие материалы, а также различные соли цветных металлов.

Предметом исследования являются химическая модификация полимера, определение кинетики и термодинамики процессов сорбции и десорбции.

Методы исследования. В процессе исследований использованы современные теоретические и экспериментальные методы исследования: ИК-, УФ-спектроскопии, рентгенографии, дифференциального термического анализа, потенциометрии.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые получены новые иониты путем модификации анионита на основе полиакрилонитрила фосфитовой кислотой;

доказана полиамфолитическая природа синтезированных сорбентов, вследствие содержания в их составе как азотных, так и фосфитных групп, определенное при изучении строения и физико-химических свойств;

установлено, что сорбция ионов меди (II) полиамфолитом в щелочных средах происходит за счет ионных и координационных связей, в то время как в кислых средах это происходит только за счет координационных связей;

впервые обосновано возможности использование фосфорсодержащих поликомплексонов для выделения ионов меди (II) из раствора тетрамолибдата аммония, который является промышленным продуктом.

Практические результаты исследования:

впервые синтезированы новые полиамфолиты ППФ-1 на основе анионообменных волокнистых сорбентов ППА-1;

разработаны сорбционно-фотометрические методы обнаружения тяжелых и токсичных металлов с использованием фотометрических и сорбционно-фотометрических методов, основанные на иммобилизации органических реагентов на полимерных носителях;

Достоверность результатов исследования. Результаты исследования образования и свойств полиамфолитов на основе полиакрилонитрила достоверно проанализированы современными методами, такими как ИК-спектроскопия,

потенциометрия, спектрофотометрия, а также результатами кинетики сорбции ионами различных ионов и термодинамики с использованием современных компьютерных технологий и статистического анализа.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что, изучая кинетику получения полиамфолитических материалов на основе анионита ППА-1 и физико-химические свойства полученных полимеров, можно контролировать процесс и получить иониты с заданными свойствами.

Практическая значимость результатов исследования объясняется тем, что полученные полиамфолиты используются при выделении и концентрировании ионов меди (II) из сточных вод, а также для очистки промышленного продукта тетрамолибдата аммония от дополнительных ионов меди (II).

Внедрение результатов исследования. На основании физико-химических свойств поликомплексонов, полученных на основе полиакрилонитрильных волокон, и научных результатов:

в ОАО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» внедрен метод очистки промышленного продукта раствора тетрамолибдата аммония с помощью фосфорсодержащих поликомплексонов для очистки от ионов металлов (справка № 63-481ОАО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» от 22 декабря 2020 года). Результаты дали возможность очистить продукт тетрамолибдат аммония от примесей ионов меди;

разработанный с использованием поликомплексона сорбционно-спектроскопический метод внедрен в ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» (справка № 478 / ГК-06 ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» от 27 июня 2020 года). Результаты дали возможность экспресс определения ионов меди и никеля в объектах окружающей среды и технологических материалах;

новый анионообменный сорбент, синтезированный путем модификации полиакрилонитрила используется в практическом проекте для иммобилизации органических реагентов на полимерных материалах А-12-53 «Разработка фотометрических и сорбционно-фотометрических методов на основе иммобилизованных реагентов для полимерных носителей для обнаружения экотоксикантов из объектов окружающей среды» (Справка № 89-03-2297 Министерства высшего и среднего специального образования от 26 июня 2020 года). Результаты дали возможность разработать сорбционно-фотометрический метод обнаружения тяжелых и токсичных металлов.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований были представлены и обсуждены на 12, в том числе 4 международных и 8 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 18 научных работ, из них 5 научных статьи опубликованы в республиканских и 1 статьи в зарубежных журналах и в научных изданиях, рекомендованных к публикации основных научных результатов диссертаций доктора философских наук (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 105 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В введении диссертации обосновывается актуальность и необходимость темы, цели и задачи диссертации, а также объект и предмет исследования, соответствие исследования с направлениями развития науки и технологии Республики Узбекистан, изложена научная новизна и практические результаты исследования, выявлена научная и практическая значимость полученных результатов, кроме того даны сведения о внедрении результатов исследований в практику, опубликованных работах и структуре диссертации.

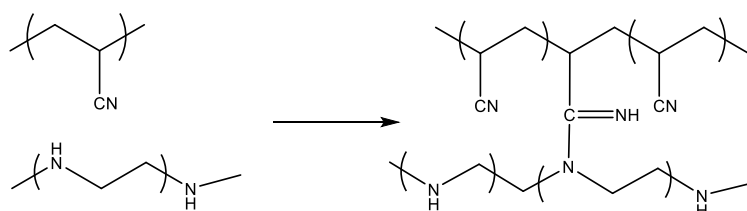
В первой главе диссертации под названием **«Получение и физико-химические свойства азот и фосфорсодержащих ионитов»** рассмотрены и проанализированы получение азот- и фосфорсодержащих ионитов с помощью модификации полиакрилонитрила (ПАН) и их физико-химические свойства, особенности, синтез сшитых полимеров на их основе и перспективы применения. Обобщены и научно проанализированы литературные данные, на основании которых определены цель, задачи, актуальность и важность диссертации.

Во второй главе **«Получение и физико-химические свойства N- и P-содержащих полиамфолитов на основе полиакрилонитрила»** представлены сведения о синтезе новых азот- и фосфорсодержащих полиакрилонитрильных полиамфолитов и изучении их радикальной полимеризации в водных растворах.

В реакции получения сорбента ППФ-1 активировалось волокно ПАН, которое изначально было частично обработано гидроксиламином (ГА). В этом случае ионообменная емкость по HCl для волокна, модифицированного ГА, составляла 1,0 мг-экв/г. Затем реакцию проводили в присутствии ПЭПА в течение 3 часов при температуре 373 К, полученный анионит подвергали взаимодействию с 60% -ным раствором фосфатной кислоты при температуре 353-373К в течение 1-7 часов. В этих условиях модифицированный фосфитовой кислотой полимер имел максимальную статическую обменную емкость (СОЕ) 5,4 мг-экв/г по HCl и максимум 5,8 мг-экв/г по NaOH.

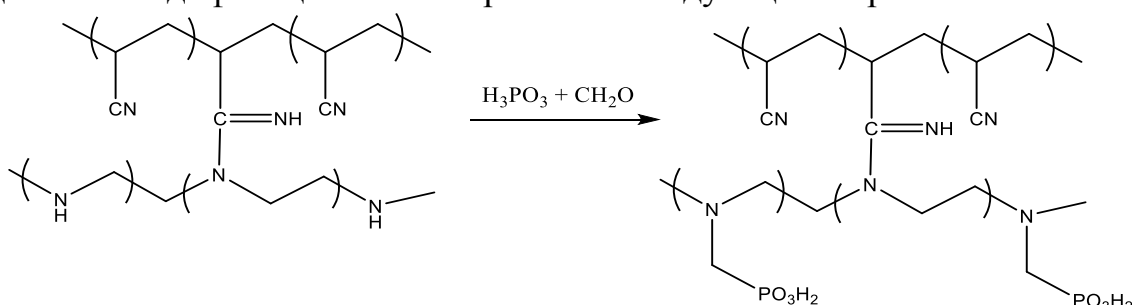
Реакцию модификации ПАН ПЭПА проводили по схеме, представленной ниже, и в результате этой реакции был синтезирован сорбент ППА-1. Из литературы известно, что нитрильная группа в ПАН является электрофильной по природе, в то время как аминогруппа в ПЭПА является нуклеофильной по природе за счет электронной пары атома азота. Следовательно, в следующей реакции наблюдается взаимодействие нуклеофильной $-CN$ -группы с электрофильной $>NH$ -группой. Конечно, другие процессы могут выходить за рамки того, что указано в этом процессе, но это не влияет на общий характер процесса.

Автор выражает благодарность доктору химических наук, профессору М.Г.Мухамедиеву за его ценные советы и доктору философии (PhD) Д.Н. Шахидове за её практическую помощь в выполнении экспериментальной части.



На следующем этапе продукт, образованный реакцией ПАН и ПЭПА, обрабатывали формальдегидом и фосфитовой кислотой и синтезировали полученный полиамфолитический сорбент ППФ-1.

Из литературы известно, что формальдегид является активным электрофилом, а фосфитовая кислота (из-за своей структуры) является нуклеофилом из-за электронной пары в атоме фосфора. Предполагалось, что из-за наличия вторичных аминогрупп в полимере, образующемся на первой стадии, процесс его модификации может протекать следующим образом:



Обнаружение новых функциональных групп в полученном полимере требует специальных условий и представляет ряд трудностей, поэтому мы использовали метод определения статической обменной емкости (СОЕ) для описания степени обмена цианидной группы ионообменных материалов. Величину статической обменной емкости (СОЕ) синтезированных сорбентов как скорость вращения при химической модификации полимеров определяли с использованием 0,1N растворов HCl и NaOH.

Таблица 1
Влияние температуры на СОЕ синтезированного сорбента ППФ-1 ($m_1=2$ г)

Температура, К	СОЕ, мг-экв/г	m_2 , г. после реакции	Увеличение массы, %
353	2,8	2,4	5
363	4,5	2,9	45
373	5,8	3,25	62,5

Для определения оптимальной температуры химической модификации волокна ППА-1 фосфитовой кислотой была изучена кинетика процесса модификации при 353, 363, 373К. На рисунках 1-2 и в таблице 1 показаны результаты исследования влияния продолжительности реакции, температуры и концентрации фосфитной кислоты на СОЕ модифицированного волокна.

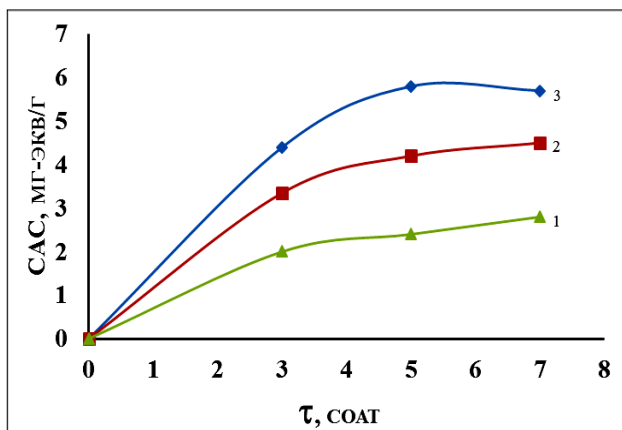


Рис.1. Зависимость СОЕ сорбента ППФ-1 от продолжительности реакции и температуры.

($[H_3PO_3]=40\%$; ($T=353$ (1); 363 (2); 373 (3) K)

Энергия активации этой реакции была рассчитана с использованием кинетических данных, полученных при модификации ППА-1 фосфитовой кислотой. (3-рис.)

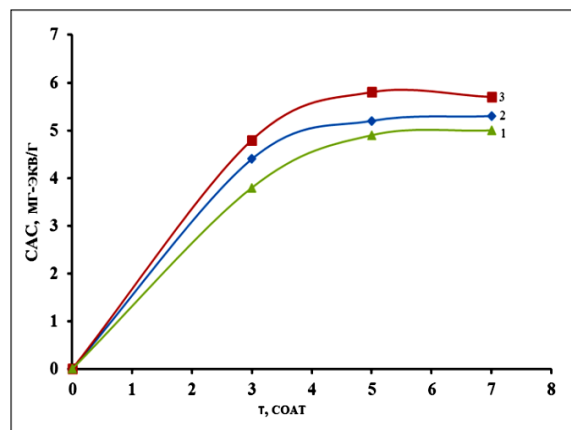


Рис.2. Зависимость СОЕ сорбента ППФ-1 от концентрации H_3PO_3 .

($T=373K$, $[H_3PO_3]=40\%$ (1), 50% (2), 60% (3))

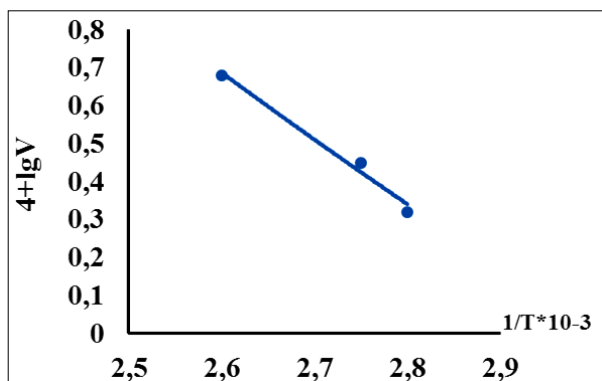


Рис.3. Зависимость lgV от $1/T$. $[H_3PO_3]=60\%$, $\tau=5$ часов.

На основании вышеприведенных данных рассчитана энергия активации по уравнению Аррениуса:

$$\ln k = \ln A \cdot \frac{-E_a}{RT}$$

$$tg\alpha = \frac{\Delta \ln V}{\Delta(1/T)} = \frac{\Delta \ln k}{\Delta(1/T) \ln 10} = \frac{-E_a}{R \ln 10}$$

$$E_a = -R \ln 10 \cdot tg\alpha = 48,7 \text{ кДж/моль}$$

Реакция модификации ППА-1 фосфитовой кислотой представляет собой гетерогенный процесс, в котором скорость реакции зависит только от концентрации вещества в жидкой или газовой фазе. Следовательно, на основании результатов, полученных из кинетики химической модификации ППА-1 фосфитовой кислотой, был рассчитан порядок реакции по концентрации фосфитовой кислоты. Полученные результаты показаны на рисунке 4.

Порядок реакции для кислоты H_3PO_3 определяется по тангенсу угла наклона прямой линии на вышеприведенной диаграмме, и его значение составляет 0,9.

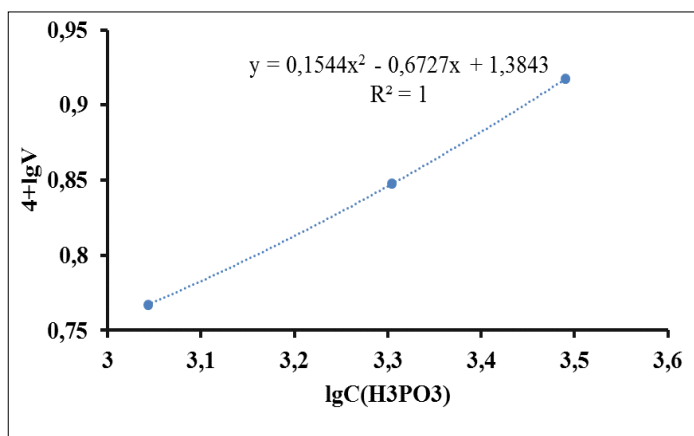


Рис.4. Зависимость lgV от lgC.
[H₃PO₃]=60%, τ=5 часов.

$$lgV = n \cdot lgC + lgk$$

$$tg\alpha = \frac{\Delta lgV}{\Delta lgC} = n = 0,9$$

Уравнение скорости реакции взаимодействия ППА-1 с H₃PO₃ имеет следующий вид.

$$V=K [H_3PO_3]^{0,9}$$

Таким образом, в результате исследования кинетики модификации анионообменного сорбента ППА-1 фосфитовой кислотой определены благоприятные условия реакции и синтезирован полиамфолит, содержащий анион- и катионообменные группы с СОЕ, равной 3,8 мг-экв/г по HCl и 5,8 мг-экв/г по NaOH. Этот результат был достигнут в условиях, когда концентрация фосфитной кислоты равна 60%, температура -373 К, продолжительность реакции - 5 часов, концентрация формалина - 39%.

Синтезированный полиамфолит ПАН нерастворим в растворителях, органических растворителях, сильных кислотах и основаниях, что доказывает, что в результате модификации полимер перешел в сшитое состояние. Для описания химической структуры синтезированного полимера проанализированы его ИК-спектры, микрофотография, полученная под электронным сканирующим микроскопом, элементный анализ и исследовано ионное равновесие между полиамфолитом и водной средой образцов потенциметрическим титрованием.

Для характеристики ионогенных групп полученного ионообменного материала проводили потенциметрическое титрование. Титрование проводилось в статических условиях методом отдельного взвешивания, при котором концентрация ионов [H⁺] и [OH⁻] изменялась путем добавления различных количеств 0,1N HCl и NaOH в 0,1н. NaCl на взвешенные сорбенты.

Из полученных данных видно, что кривая анионообменного титрования резко подскочила при [H⁺]=3,0 мг-экв/г. Также наблюдаются небольшие скачки. Эти данные свидетельствуют о наличии в анионите функциональных групп с двумя разными основностями. По результатам катионообменного титрования наблюдается максимум [OH⁻]=5,3 мг-экв/г. Это еще раз доказывает, что сорбент содержит кислотные группы -P(O)(OH)₂.

Химическая стабильность синтезированных волокнистых сорбентов изучалась в различных средах и в разных условиях. Для характеристики устойчивости исследуемых сорбентов к различным агентам, включая сильные окислители, использовались общепринятые методы испытаний. Образцы сорбента хранили в растворах различных кислот и оснований при разных температурах от 10 до 48 часов. После очистки их от химических реагентов определяли значение СОЕ. В результате было обнаружено, что поликомплексон ППФ-1, синтезированный в присутствии ПЭПА и фосфитовой кислоты, устойчив к сильным окислителям.

Изучение капиллярно-пористой структуры сорбентов ППА-1 и ППФ-1 на основе полиакрилонитрила. Удельная поверхность и значения размера пор ионообменных волокон ППА-1 и ППФ-1 изучены методом сорбции паров бензола.

Изотерма сорбции паров бензола для исходных и модифицированных ионообменных волокон при температуре 298К приведена на рисунке 5. Как видно из рисунка, изотерма сорбции для исследуемых систем соответствует «классической» изотерме I типа.

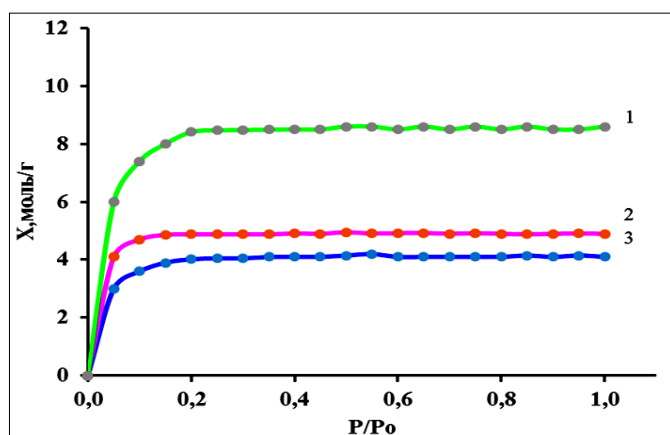


Рис.5. Изотермы сорбции паров бензола для ПАН (1) и ионообменных волокон ППА-1 (2), ППФ-1 (3). T=298К.

В таблице 2 приведены данные капиллярно-пористой структуры ПАН и синтезированных волокон ППА-1 и ППФ-1.

Таблица 2

Характеристики капиллярно-пористой структуры ионообменных волокон ПАН, ППА-1, ППФ-1

Исходные и модифицированные волокна	$S_{уд}$, м ² /г	r , Å	W , см ³ /г
ПАН	30	9,69	1,1738
ППА-1	15,7	8,62	0,6762
ППФ-1	13,6	8,62	0,5905

Радиус пор исходного и модифицированного волокна немного отличается, но общий объем пор модифицированного волокна уменьшается почти вдвое, хотя в процессе синтеза сорбционные параметры волокна ($S_{уд}$, r , W) уменьшаются, их значение остается выше относительно гранулированных сорбентов.

Оценка сетевых параметров сорбентов ППА-1 и ППФ-1 на основе полиакрилонитрила. Известно, что для оценки параметров сети изучается процесс набухания макромолекул в лучшем «растворителе» и в равновесных условиях, т.е. $\Delta\mu=0$.

Следует отметить, что синтезированный сорбент ППФ-1 набухает намного быстрее, чем сорбент ППА-1. Это свидетельствует о большем количестве функциональных групп в его составе.

Таблица 3

Некоторые характеристики пространственной сети ионообменных волокон

Сорбент	Гель фракция, %	g_{2m}	M_c	$n_c \cdot 10^{-3}$, моль/см ³	$V_c \cdot 10^{-4}$, см ³ /моль	ν_c , моль/см ³	$N_c \cdot 10^{20}$ (см ³) ⁻¹	n
ППА-1	94	1,1	641	1,8	8,83	559	4,69	107
ППФ-1	90	1,5	571	1,7	12,8	600	10	120

Где M_c - вес средневычисленных молекул сшитой полимерной активной цепи; n_c^* - количество молей активных цепей в единице объема сшитого полимера, моль/см³; V_c - эффективный молярный объем активной цепи, см³/моль; ν_c - число молей активных цепей в образце, моль/см³; N_c - концентрация активных цепей в единице объема сшитого полимера, (см³)⁻¹; n - плотность сети. Вместо χ мы использовали константу Хаггинса K , которую находили из графика зависимости вязкости раствора нитрона в диметилформамиде от концентрации раствора. Значение K составляет 0,29. Как только найдено значение M_c , можно рассчитать степень сшитости, то есть среднее количество сегментов между узлами пространственной сети.

Сорбция ионов меди (II) поликомплексом ППФ-1. Была изучена сорбция ионов меди в статических условиях с целью рекомендовать сорбент ППФ-1 для сорбции ионов металла. Для этого использовали водный раствор соли $CuSO_4$. Процесс сорбции также проводили в тех случаях, когда полиамфолит ППФ-1 активировали 2 типами $NaOH$ (ППФ-1К) и HCl (ППФ-1А).

На рисунках 6-7 представлены кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+} сорбентом ППФ-1А. Кривые показывают, что на начальных стадиях насыщение сорбента идет быстро, затем процесс замедляется. Кинетику сорбции изучали при температурах 303, 313, 323 К.

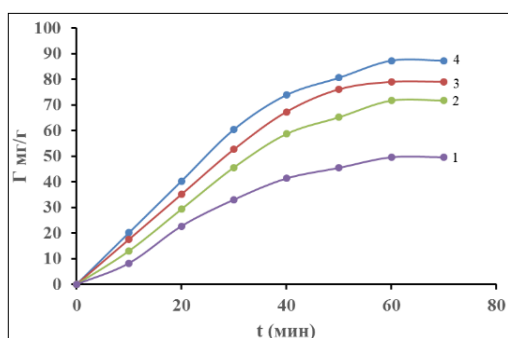


Рис.6. Кинетика сорбции ионов Cu^{2+} сорбентом ППФ-1А. 0,125 М (1); 0,25 М (2); 0,50 М (3); 0,75 М (4). T=303K

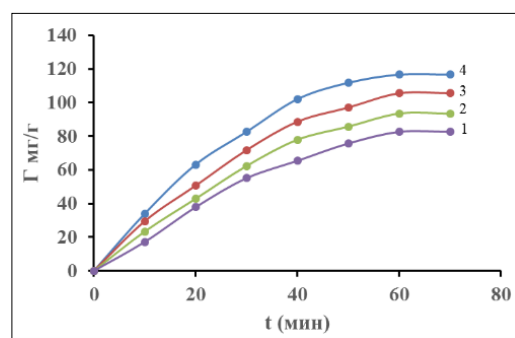


Рис.7. Кинетика сорбции ионов Cu^{2+} сорбентом ППФ-1А. 0,125 М (1); 0,25 М (2); 0,50 М (3); 0,75 М (4). T=313K

На основании полученных результатов построена изотерма сорбции. На следующем графике показана изотерма сорбции ионов Cu^{2+} поликомплексоном ППФ-1А при различных температурах. Как видно из графика, увеличение концентрации Cu^{2+} и температуры ионов в исходном растворе увеличивает сорбцию ионов.

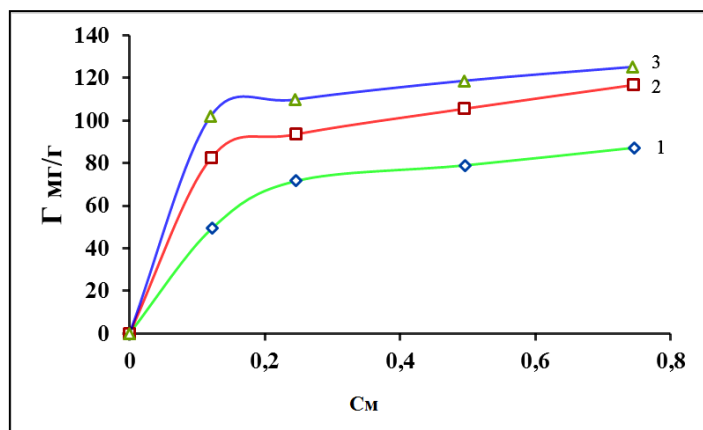


Рис.8. Изотерма сорбции ионов Cu^{2+} сорбентом ППФ-1А при различных температурах.
(1) 293 К, (2) 303 К, (3) 313 К.

Для описания изотермы сорбции использовалось уравнение Ленгмюра в следующей форме.

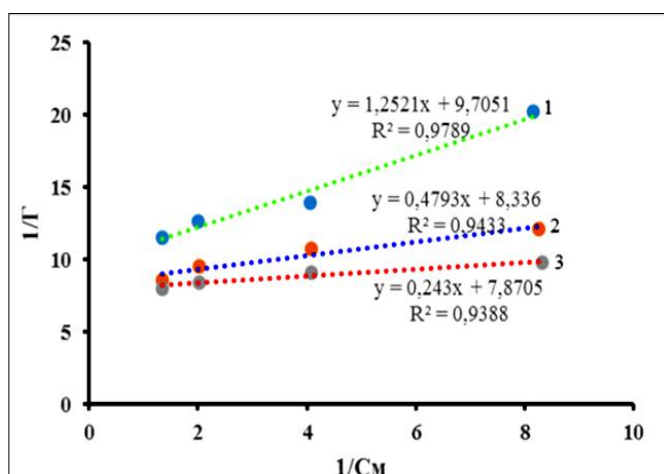


Рис.9. Изотерма сорбции ионов Cu^{2+} сорбентом ППФ-1А.
(1) 293 К, (2) 303 К, (3) 313 К.

Были предприняты попытки рассчитать константу связи ионов Cu^{2+} ($K_{\text{связи}}$) с сорбентом ППФ-1А при различных температурах в координатах уравнения Ленгмюра.

Из изотермы видно, что процесс поглощения ионов Cu^{2+} сорбентом ППФ-1А при различных температурах подчиняется мономолекулярной сорбции Ленгмюра.

Точно также исследовано влияние температуры, концентрации ионов Cu^{2+} в исходном растворе и продолжительности времени сорбции на процесс поглощения ионов Cu^{2+} катионитом ППФ-1К.

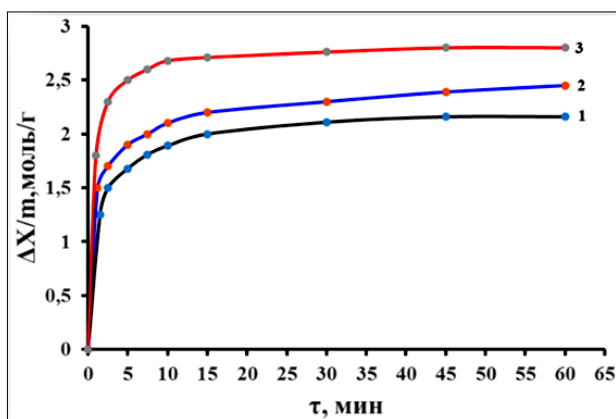


Рис.10. Кинетика поглощения ионообменным сорбентом ППФ-1К ионов Cu^{2+} .

$T=303$ (1), 313 (2), 323 (3)K, $C=1$ г/л.

На рис. 10 представлена кинетическая кривая сорбции ионов Cu^{2+} сорбентом ППФ-1К. Как видно из графика, насыщение сорбента на начальных этапах идет быстро, затем процесс замедляется. Кинетическая сорбция изучалась при 303, 313, 323 К.

Исследование термодинамических функций процесса поглощения ионов меди (II) сорбентами ППФ-1А и ППФ-1К.

Изменение термодинамических функций рассчитывали по данным процесса адсорбции ионов меди (II) на сорбентах.

Полученные результаты преведены в таблице 4.

Таблица 4.

Изменение термодинамических функций при сорбции ионов Cu^{2+} сорбентом ППФ-1

T, K	Γ_{∞} ммоль/г	K	$-\Delta G$, Дж/моль	ΔH , Дж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль·K
ППФ-1А					
293	0,79	0,08	748,35	587167,9	1858,26
303	2,08	0,25	428,361		
313	4,11	0,52	212,993		
ППФ-1К					
303	4,2	9,73	49261,6	533617,6	1923,69
313	9,4	27,75	68498,5		
323	14,7	46,88	87735,5		

Из таблицы видно, что процесс обмена ионов меди на ионы натрия идет самопроизвольно с уменьшением свободной энергии и энтропии, с увеличением энтальпии системы.

Исследование сорбции ионов меди (II) в динамических условиях.

Известно, что одной из основных проблем защиты окружающей среды является очистка промышленных сточных вод и источников питьевой воды от Zn, Cr, Cu и других вредных ионов металлов. Известно, что превосходство волокнистых ионообменных материалов над гранулированными материалами связано с их высокоактивной поверхностью, которая приводит к высокой скорости сорбции и десорбции ионов.

Волокнистые сорбенты также используются в отраслях промышленности, где сорбция ионов металлов происходит в динамических условиях. Поэтому свойства сорбента изучались динамическим методом.

Разработан технический режим динамической сорбции ионов меди из искусственных растворов, рекомендуемый сорбент для очистки сточных вод и технологических растворов от ионов меди. Для этого сорбент помещали в колонку плотностью 0,2 г/см³, активировали раствором 0,1N NaOH и пропускали раствор CuSO₄ с концентрацией 0,1 г/л. Динамическая обменная емкость (ДОЕ) сорбента по ионам Cu (II) равна 175 мг/г при рН раствора = 4,2 и 330 мг/г при рН=12. Из полученных данных было установлено, что поглощение ионов меди сорбентом зависит от рН раствора и определяется ионным состоянием ионов меди. Сорбция ионов меди в кислой среде при рН=4,2 составила ДОЕ=175мг/г. Однако в этих условиях сорбция меди происходит в результате образования хелатов с аминогруппами сорбента ППФ-1. Это подтверждает приведенную выше информацию.

Исследование особенностей регенерации сорбента ППФ-1. Цикл регенерации сорбента очень важен для практического использования сорбционных материалов.

Регенерацию сорбента проводили 0,5 N раствором H₂SO₄. Установлено, что сорбент обладает высокой химической стабильностью и может использоваться многократно. В приведенной ниже таблице ДОЕ изменилась на 9% за 10 сорбционно-десорбционных процессов.

Таблица 5

Влияние цикла регенерации сорбента ППФ-1 по ионам меди (II) на ДОЕ (C=0,1 г/л)

ДОЕ, мг/г	До регенерации	После регенерации									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
по Cu ²⁺	330	327,5	320	316	310	310	310	309	306	300	300

Таким образом, полученный модификацией полиакрилонитрила сорбент ППФ-1 может быть использован при очистке сточных вод от ионов меди и при концентрировании технологических растворов.

В таблице выше представлены результаты исследования влияния концентрации раствора Cu²⁺ на ДОЕ сорбента и зависимости концентрации раствора от скорости прохождения колонки сорбента ППФ-1.

Таким образом, хотя сорбционная способность сорбента ППФ-1 повышает проходимость раствора в 3-4 раза, на практике она остается высокой и может соответствовать условиям водоочистки.

Процесс сорбции иона меди (II) полиамфолитом на основе ПАН изучен в различных средах. С целью исследования процесса сорбции проведен рентгенофлуоресцентный анализ (Rigaku NEX CG EDXRF Analyzer with

Polarization in set– 9022 19 000 0). Из полученных результатов видно, что среда является важным фактором в процессе обмена ионов меди (II) на полиамфолит, полученный на основе ПАН. Скорость обмена ионов меди (II) в кислой среде составила 56,3%, а в щелочной - 81,7%. Это связано с тем, что в кислой среде ионы меди (II) поглощаются в процессе обмена, образуя координационную связь с функциональной группой -NH, которая несколько более активна, чем группа -PO₃H₂. В щелочной среде можно наблюдать образование более стабильного комплекса за счет ионной связи иона меди (II) с активной функциональной группой -PO₃H₂ и координационной связи с функциональной группой -NH.

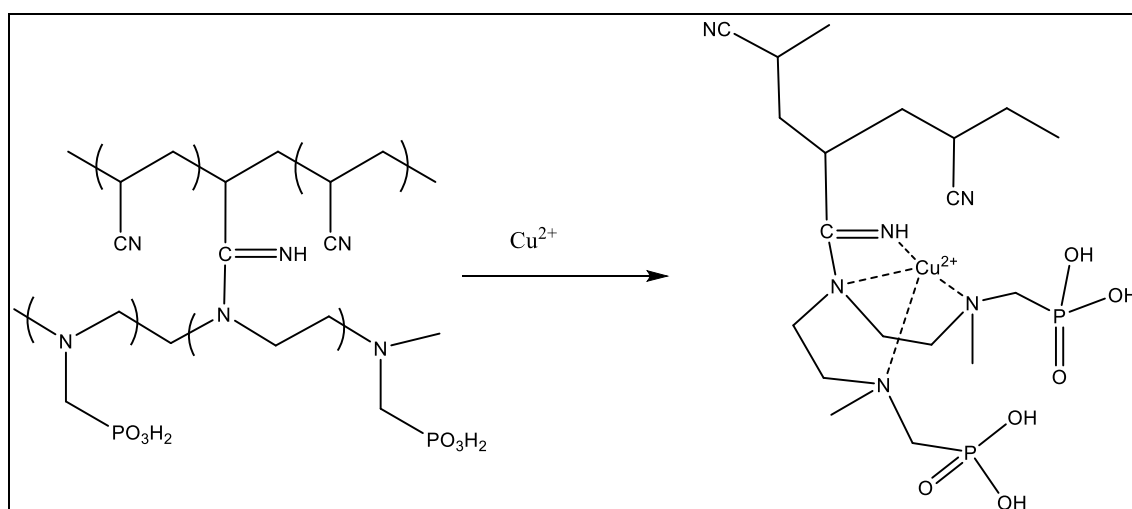
Таблица 6

Влияние концентрации исходного раствора и скорости прохождения колонки на ДОЕ сорбента ППФ-1 (COE по HCl = 4,5 мг-экв/г)

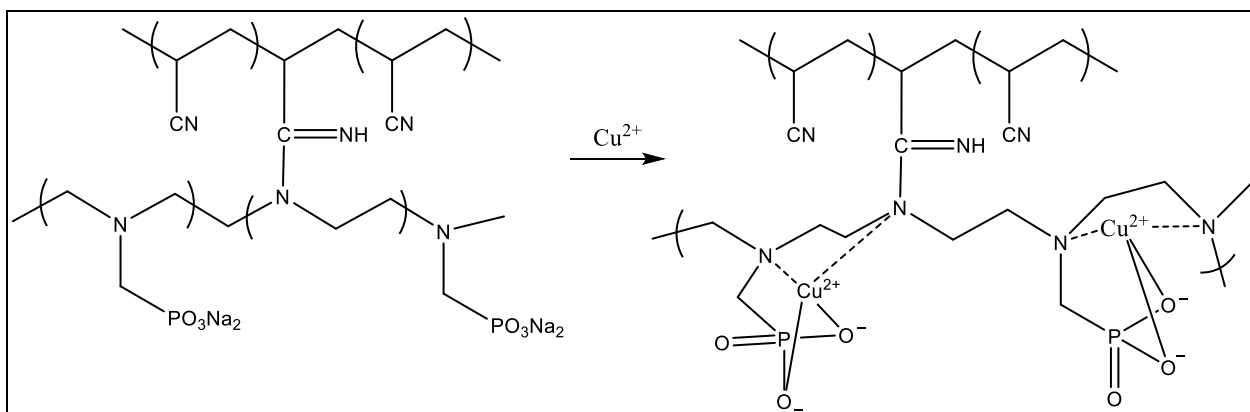
Концентрация меди (II), г/л	Скорость прохождения раствора, мл/мин.	ДОЕ по Cu ²⁺ мг/г	pH раствора
1,0	6	220	12
0,5	6	250	12
0,1	6	330	12
0,5	2	320	12
0,5	4	310	12
0,5	6	250	12
1,0	5	160	4,2
0,5	5	167,5	4,2
0,1	5	175	4,2

Исходя из приведенных выше результатов, сорбцию ионов меди (II) полиамфолитом можно изобразить следующим образом:

а) схема комплексообразования сорбента ППФ-1 с ионами Cu²⁺ в кислой среде:



б) схема комплексообразования сорбента ППФ-1 с ионами Cu²⁺ в щелочной среде:



Исследование кинетики процесса сорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ полиамфолитом, полученным на основе ПАН. Загрязнение промышленных сточных вод и питьевой воды токсичными металлами-одна из основных проблем защиты окружающей среды. Одной из наиболее актуальных проблем является очистка промышленных стоков и сточных вод от ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Поскольку эти ионы являются сильными окислителями и, попадая в организм, они отрицательно влияют на деятельность почек, печени и мозга, которые являются жизненно важными органами.

Для решения этих проблем была изучена сорбция ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ полиамфолитом на основе ПАН. Исследовано влияние времени, температуры и концентрации ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в исходном растворе на процесс сорбции.

Процесс сорбции проводили в течение 70 минут при температуре 293 303 313 К. Наблюдения показали, что сорбционное равновесие между волокном и раствором устанавливается за 10-15 минут. Увеличение концентрации и температуры ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в исходном растворе приводит к увеличению поглощения ионов сорбентом. Это указывает на то, что процесс сорбции происходит в основном за счет химической адсорбции.

На основании полученных результатов, описывающих изменение термодинамических функций в процессе поглощения $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ сорбентом ППФ-1, изотерма процесса поглощения бихромат-ионов сорбентом ППФ-1 выглядела следующим образом.

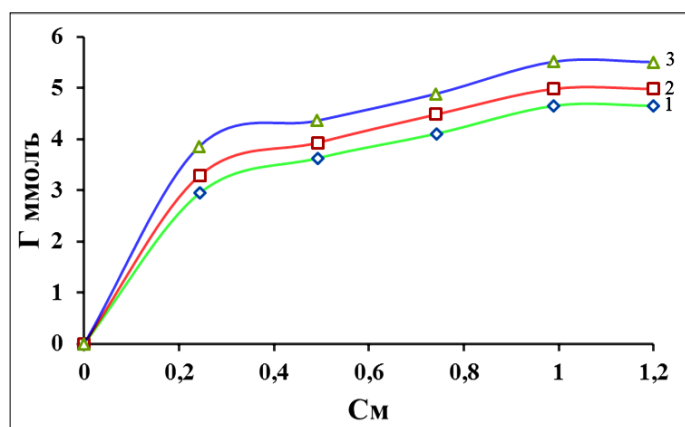


Рис.11. Изотерма сорбции бихромат-ионов на ионообменном полиамфолите ППФ-1 при различных температурах $T=293$ (1), 303 (2), 313 (3)К

Из изотермы поглощения дихромат-ионов сорбентом ППФ-1 мы можем видеть, что процесс согласуется с теорией мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

Полученные результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7

Изменение термодинамических функций при сорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ волокном ППФ-1

Т, К	Γ_∞ , ммоль/г	К, л/моль	$-\Delta G$, Дж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
293	5,37	4,49	30402,3	16,8	677,89
303	5,66	6,03	37181,1		
313	5,99	7,54	43959,9		

Как видно из таблицы, значение константы равновесия адсорбции больше единицы, что свидетельствует о том, что сорбент ППФ-1 избирательно поглощает ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

В третьей главе, озаглавленной «Проведение химических превращений полиакрилонитрила и методы исследования физико-химических свойств», описаны используемые реагенты, методы синтеза полиамфолитов, методы исследования, используемые при изучении физико-химических свойств полимерных сорбентов.

Выводы

1. Рекомендованы условия химического превращения полиакрилонитрильных волокон, модифицированных полиэтиленполиамином, с фосфитовой кислотой в присутствии сшивающего агента формалина.
2. Предложено получение ионита с новыми комплексными свойствами путем последовательной химической модификации полиакрилонитрила полиэтиленполиамином и фосфитовой кислотой.
3. В результате изучения структуры и физико-химических свойств синтезированных ионитов выяснилось, что они имеют полиамфолитическую природу, которая объясняется содержанием в составе как азотных, так и фосфитных групп.
4. Поглощение синтезированными полиамфолитами ионов Cu(II) из искусственных растворов - это химический процесс, достигаемый в результате определения изменений кинетики поглощения и термодинамических функций.
5. Сорбцию ионов меди (II) полиамфолитом в щелочной среде объясняли ионной и координационной связью и в кислой среде за счет координационной связи.
6. Проанализированы кинетика и термодинамические параметры ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в сорбентах полиамфолитической природы и рекомендовано для очистки сточных вод от этих ионов.
7. Синтезированный полиамфолит рекомендован в практику ОАО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» и ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» для очистки тетрамолибдата аммония от дополнительных ионов меди и быстрого обнаружения ионов меди и никеля в объектах окружающей среды и технологических материалах.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSC.03/30.09.2020.K.82.02 AT THE CHIRCHIK STATE PEDAGOGICAL
INSTITUTE OF TASHKENT REGION**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

ORZIKULOV BUNYOD

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF POLYCOMPLEXES WITH
AMINO AND PHOSPHORUS BASED ON POLYACRYLONITRYL**

02.00.06 - High molecular compounds

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
ON CHEMICAL SCIENCES**

Chirchik – 2021

Doctor of Philosophy in chemistry (PhD) dissertation topic Registered in the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the number B2020.4.PhD/K300.

The dissertation was completed at the National university of Uzbekistan.

The abstract of the dissertation is available in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) on the the website of Academic Council (www.cspi.uz, cspi.uz.ilmiy-kengash) and on the Information and educational portal "Ziyonet" (www.ziyonet.uz).

Scientific supervisor: **Gafurova Dilfuza**
Doctor of Chemical Sciences

Official opponents: **Karimov Maxmud**
Doctor of Technical Sciences

Beknazarov Khasan
Doctor of Technical Scienc

Leading organization: Samarkand State University

The defense of the dissertation will take place on « 28 » 09 2021 « 16⁰⁰ » at the meeting of Scientific Council DSc.03/30.09.2020.K.82.02 at the Chirchik Pedagogical Institute of Tashkent region (Address: 111720, Tashkent region Chirchik city, Amir Temur street, 104. Phone: (0370) 716-68-05; Fax: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

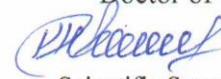
The dissertation is available at the Information Resource Center of Chirchik State Pedagogical Institute of Tashkent region (registered under number 43). (Address: 111720, Tashkent region Chirchik city, Amir Temur Street, 104. Phone: (0370) 716-68-05; Fax: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

The abstract of the dissertation has been distributed on « 15 » 09 2021 year
Protocol at the register № 5 dated « 15 » 09 2021 year



O.E.Ziyadullaev

Chairman of the Scientific Council for
awarding of the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, docent



G.K.Otamukhamedova

Scientific Secretary of the Scientific Council
for awarding the scientific degrees
Doctor of Philosophy (PhD) in Chemical sciences

A.S.Rafikov

Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor.

INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) thesis)

The aim of investigation is obtaining polyampholytes containing nitrogen and phosphorus groups based on polyacrylonitrile and determining their physicochemical properties.

Objects of investigation are polyacrylonitrile fibers, anion-exchange and complexing materials, as well as various salts of non-ferrous metals.

The scientific novelty of the research is as follows:

for the first time, new ion exchangers were obtained by modifying an anion exchanger based on polyacrylonitrile with phosphite acid;

the polyampholytic nature of the synthesized sorbents has been proven, due to the content in their composition of both nitrogen and phosphite groups, determined in the study of the structure and physicochemical properties;

found during the sorption of copper (II) ions by polyampholyte in alkaline media occurs due to ionic bonds and due to coordination bonds in acidic media.

for the first time the possibility of using phosphorus-containing polycomplexones for the isolation of copper (II) ions from a solution of ammonium tetramolybdate, which is an industrial product, has been substantiated.

Implementation of research results. Based on the physicochemical properties of polycomplexes obtained from polyacrylonitrile fibers and scientific results:

at OJSC "Almalyk Mining and Metallurgical Combine" a method of purification of an industrial product of a solution of ammonium tetramolybdate with the help of phosphorus-containing polycomplexes was introduced to remove metal ions (reference No. 63-481 of OJSC Almalyk Mining and Metallurgical Combine dated December 22, 2020). The results made it possible to purify the product ammonium tetramolybdate from impurities of copper ions;

the sorption-spectroscopic method developed with the use of a polycomplex one was introduced at "Mubarek Gas Processing Plant" LLC (reference No. 478/GK-06 of Mubarek Gas Processing Plant LLC dated June 27, 2020). The results made it possible for the express determination of copper and nickel ions in environmental objects and technological materials;

a new anion-exchange sorbent synthesized by modifying polyacrylonitrile is used in a practical project for the immobilization of organic reagents on polymer materials A-12-53 "Development of photometric and sorption-photometric methods based on immobilized reagents for polymer carriers for the detection of ecotoxicants from environmental objects" (Reference No. 89-03-2297 of the Ministry of Higher and

The author is grateful to Doctor of Chemical Sciences, Professor M.G. Mukhamediev for his valuable advices and Doctor of Philosophy (PhD) D.N. Shahidova for her practical assistance in performing the experimental part

Secondary Special Education of June 26, 2020). The results made it possible to develop a sorption-photometric method for the detection of heavy and toxic metals.

The structure and volume of the thesis. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a bibliography and annexes. The volume of the thesis is 105 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Махкамов Б.Ф., Гафурова Д.А. // Кинетика и термодинамика сорбции органических ионов полимерным сорбентом на основе полиакрилонитрила // UNIVERSUM: химия и биология. 2019. №12(67) (02.00.00; №2)

2. Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Махкамов Б.Ф., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г Ion-exchange materials based on polyacrylonitrile // СамДУ Илмий ахборотнома. 2020. №3. (121). 67-70 б. (02.00.00; №9)

3. Махкамов Б.Ф., Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Гафурова Д.А. Мис (II) ионларини сорбция учун комплекс ҳосил қилувчи полимер материаллар олиш // FarDU. Ilmiy xabarlar - Научный весник. 2019. №6 (02.00.00; №17)

4. Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г Синтез и физико-химические свойства композиционных материалов функционального назначения на основе полиакрилонитрила // Композиционные материалы. Ташкент 2018. № 2, с.74-76. (02.00.00; №4)

5. Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Рейимов А.Ф., Нуриллаева Н.Б., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Полиакрилонитрил асосида кучли асос хоссага эга бўлган анионитлар олиш // СамДУ Илмий ахборотнома. 2017. №3. (103/2). Стр 100-103. (02.00.00; №9)

6. Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Нуриллаева Н.Б., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Сорбция ионов меди поликомплексонами на основе полиакрилонитрила // СамДУ Илмий ахборотнома. 2016. №5. (99). Стр 156-162. (02.00.00; №9)

II бўлим (II часть; II part)

7. Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Юсупова З.Б., Умматов О.О., Гафурова Д.А. Сорбент для очистки технологических сточных вод от текстильных красителей // Мат.международной конференции “Химия в народном хозяйстве” 12-февраля 2020 год. Москва 103 стр.

8. Мухамедиев М.Г., Бекчанов Д.Ж., Орзикулов Б.Т., Гафурова Д.А. Извлечения ионов никеля (II) и меди (II) полиамфолитом содержащим аминные и фосфономые группы // IX республика ёш кимёгарлар конференцияси. “Биоорганик кимё фани муаммолари”. 26-27 апрел 2019. Наманган. 164-166 бетлар.

9. Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Махкамов Б.Ф., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Полиакрилонитрил анионитлар асосида мис (II) ионларига селектив бўлган поликомплексонлар олиш // IX республика ёш кимёгарлар конференцияси. “Биоорганик кимё фани муаммолари”. 26-27 апрел 2019. Наманган. 168-170 бетлар

10. Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г., Механизм каталитического влияние гидроксилamina на реакцию полиакрилонитрила с азотсодержащими основаниями // Мат.международной конференции “Современные инновации: Химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ” Тошкент 2018 г, 15-17 ноябрь, 212-213 стр.

11. Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Садуллаева Г.Б., Гафурова Д.А. Синтез и физико-химические свойства новых полимер композиционных материалов. // Мат.международной конференции “Современные инновации: Химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ” Тошкент 2018 г, 15-17 ноябрь, 181-182 стр.

12. Орзикулов Б.Т., Шахидова Д.Н., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г., Синтез и физико-химические свойства композиционных материалов на основе полиакрилонитрила // Рес. илмий-техникавий анжуман. “Янги Композицион ва нанокomпозицион материаллар: тузилиши, хусусияти ва қўлланилиши” Тошкент 5-6 апрель 2018 й. “Фан ва таррақиёт”ДУК 96-97 бетлар

13. Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г., Физико-химические характеристики сильноосновного сорбента на основе полиакрилонитрила // Респ. илм-амалий анжумани «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари», 2017 26-27 апрель. Термиз. 357-358 бетлар

14. Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Кучаров А., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Физико-химические характеристики сильноосновного сорбента на основе нитрона // Рес. илмий-амалий анжуман. “Кимёда саноатида инновацион технологиялар ва уларни ривожлантириш истиқболлари” 2017, 20-21 апрель, Ургенч. 56-57 бетлар.

15. Гафурова Д.А., Орзикулов Б.Т., Шахидова Д.Н., Нуриллаева Н.Б., Мухамедиев М.Г. Комплексообразующие полимерные материалы на основе полиакрилонитрила // Межн. конф. «Современные проблемы науки о полимерах» 14 ноябрь 2016 г. Ташкент.

16. Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Толипова Д.Ф., Кўзиева М.М., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г., Сорбенты на основе полиакрилонитрила и полиамина // Илмий амалий конф.матер. Тошкент. 2016 й 18-19 май. 343 бет.

17. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Хушвақов Х.С., Мухамедиев М.Г. Синтез новых поликомплексонів на основе нитрона для

сорбции ионов Си(II) // Матер. Рес. Науч.-тех.конф. «Прогрессивные технологии получения композитционных материалов и изделий из них» Тошкент. 28-29 апрель 2015 г, 82-83 стр.

18. Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Гафурова Д.А., Хайдарова С.Р., Мухамедиев М.Г. Полимерные сорбенты на основе полиакрилонитрила и полиэтиленполиамина // Матер. Респуб. научно прак. конф. «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» Ташкент, 24-25 ноября 2014 г. с. 73-74.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали таҳририятида таҳрирдан
ўтказилди

Босишга рухсат этилди: 13.09.2021 йил.
Бичими 60x84 ¹/₁₆, «Times New Roman»
гарнитурда рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табоғи: 2.8. Адади 100. Буюртма № 163.
Тел (99) 832 99 79; (97) 815 44 54.
Гувоҳнома reestr № 10-3279
“IMPRESS MEDIA” МЧЖ босмаҳонасида чоп этилган.
100031, Тошкент ш., Яккасарой тумани, Кушбеги кўчаси, 6-уй.