# ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.03/30.12.2019.K.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДА БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ

### ФАРҒОНА ПОЛИТЕХНИКА ИНСТИТУТИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

# МАХКАМОВ БУНЁДЖОН ҒАНИЖОНОВИЧ

# ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ ВА ВЕРМИКУЛИТ АСОСИДА ИОНИТЛАР ОЛИНИШИ ВА ХОССАЛАРИ

02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

# 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

Махкамов Бунёджон Ғанижонович Полиакрилонитрил ва вермикулит хоссалари	г асосида	_		
Махкамов Бунёджон Ганижонович Получение и свойства ионитов вермикулита	на основе			21
Makhkamov Bunyod Obtaining and properties of ion exch vermiculite	•		•	39
<b>Эълон килинган ишлар рўйхати</b> Список опубликованных работ List of published works				

# ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.03/30.12.2019.K.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДА БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ

### ФАРҒОНА ПОЛИТЕХНИКА ИНСТИТУТИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

# МАХКАМОВ БУНЁДЖОН ҒАНИЖОНОВИЧ

# ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ ВА ВЕРМИКУЛИТ АСОСИДА ИОНИТЛАР ОЛИНИШИ ВА ХОССАЛАРИ

02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2021 йил

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Махкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2021.1.PhD/K211 ракам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Фарғона политехника институти ва Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

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

Илмий рахбар:

Гафурова Дилфуза Анваровна кимё фанлари доктори, доцент

Расмий оппонентлар:

**Бекназаров Хасан Сойибназарович** техника фанлари доктори, профессор

Рустамов Махаммасидик Куканбаевич кимё фанлари бўйича фалсафа доктори PhD

Етакчи ташкилот:

Тошкент кимё технология институти

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети хузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.03/30.12.2019.К.01.03 ракамли Илмий кенгаш асосидаги бир марталик Илмий кенгашнинг 2021 йил « 24» соат « 1/ 3» даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шахри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871) 246-07-88; факс: (+99824) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин ( 155 рақами билан руйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент шахри, Университет кучаси, 4-уй. Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24; e-mail: nauka@nuu.uz).

Диссертация автореферати 2021 йил «  $15^{\circ}$  »  $12^{\circ}$  куни таркатилди. (2021 йил «  $15^{\circ}$  »  $12^{\circ}$  даги  $12^{\circ}$  ракамли реестр баённомаси)..

3. А. Сманова

Илмий даражалар берувчи бир марталик илмий кенташ раиси, к.ф.д., профессор,

**М. А. Махкамов** 

инуци даражалар берувчи бир марталик илмий кенгаш илмий котиби,

к.ф.д., доцент

М. Г. Мухамедиев Илмий даражалар берувчи бир марталик илмий кенгаш кошидаги илмий семинар

ранси к.ф.д., профессор

#### КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) дисертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда кўплаб саноат корхоналарининг кенгайиши ва ривожланиши натижасида атрофмухитнинг оғир металлар билан ифлосланиши кучайиб бормокда. Бу эса хозирда умумбашарий экологик муаммолардан бири хисобланади. Турли хил саноат корхоналаридан атроф-мухитга оғир металлар чиқариб юборилиши табиатга ва ушбу экотизимларда яшовчи тирик организмларга салбий таъсир кўрсатади. Натижада оғир металлар токсиклиги, парчаланмаслиги туфайли касалликларни келтириб чиқариши аникланган. муаммоларни ечиш учун ионитлар қўллайдиган ион алмашинувчи технологиялардан фойдаланиш алохида ахамият касб этади.

Бугунги кунда жахон микёсида ион алмашинувчи синтетик ионитларни ишлаб чикариш бир неча баробар ортган бўлса-да, ишлаб чикариш тармоклари ортиши ва ривожланиб боргани сари ионитларга талаб ортиб бормокда. Бу борада импорт ўрнини босадиган термик ва кимёвий баркарор ионитларни синтез килиш усулларини яратиш, уларнинг физик-кимёвий жихатларини амалиётга татбик килиш ва ишлаб чикаришни йўлга кўйиш мухим масалалардан бири хисобланади. Комплекс хоссага эга бўлган таркибида хам кислотали, хам асосли гурухларини тутувчи ионалмашинувчи материаллар олиш, кимматбахо, рангли ва ноёб металл ионларига нисбатан селективлигини аниклаш, окава сувларни тирик организмларга салбий таъсир килувчи захарли ва оғир металл ионларидан тозалаш мухим омиллардан саналади.

Республикамизда махаллий хомашёлар асосида ишлаб чикариладиган полимер композицион материалларнинг ишлатилиш сохаларини кенгайтириш, алмашинувчи материаллар олинишининг мукобил ИОН шароитларини аниклаш ва уларнинг жорий этилиши бўйича бир катор ишлар амалга оширилмокда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Харакатлар стратегиясида «махаллий хомашёларни чукур қайта ишлашни ва улар асосида янги импорт ўрнини босувчи махсулотлар ишлаб чиқаришни кўзда тутувчи саноатни янги сифат жихатдан кўтариш $^1$ га йўналтирилган вазифалар белгилаб берилган. Бу борада хомашёлар асосида истикболли сорбентларнинг иктисодий жихатдан самарадор йўлларини белгилаш мухим ахамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Харакатлар стратегияси тўгрисида»ги Фармони, 2018 йил 25 октябрдаги «Ўзбекистон ПК-3983-сонли Республикаси кимё саноатини ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида», 2019 йил апрелдаги ПК-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислох килиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлар тўғрисида»ги Карорлари ижросини таъминлашда хамда мазкур фаолиятга тегишли бошка меъёрий-

\_

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февральдаги ПФ-4947-сон "Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида" Фармони

хукукий хужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадкикоти натижалари муайян даражада хизмат килади.

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

Муаммонинг ўрганилганлик Модификацияланган даражаси. полиакрилонитрил (ПАН) асосида олинган ионитлар сувни захарли ионлардан тозалаш, металл ионларини концентрлаш ва ажратиб олиш учун ишлатиладиган полимер материаллардан бири хисобланади. ПАНдан фойдаланиш самарадорлигини, шу жумладан, хомашё ажратиб олиш коэффициенти, ишлаб чикариладиган махсулот сифати ва уни кайта ишлаш даражасини ошириш бўйича бир қатор олимлар томонидан тадқиқотлар олиб борилган. ПАН механик, кимёвий ва термик баркарорликка эга, шунингдек. коррозияга ва эритувчиларга чидамли бўлган полимер материалидир. Шунинг учун илмий адабиётларда кўплаб ишлар ушбу полимер асосида олинган ионитларга бағишланган. Полиакрилонитрил асосида синтез қилинган поликомплексонлар ва хоссаларининг физик-кимёвий жихатлари бўйича тадкикотлар бир катор хориж олимлари Е.Н.Зильберман, М.П.Зверев, Л.А.Вольф, В.С.Солдатов, Е.Г.Косандрович, L.S.Wang, C.E.Carraher, Б.Э.Геллер, Dr.Inamuddin, Mohammad Lugman, M.Rahaman, F.Mustafa томонидан ва мамлакатимизнинг таникли олимлари К.С.Ахмедов, Ў.Н.Мусаев, Н.У.Ризаев, М.А.Асқаров, А.Т.Жалилов, Т.М.Бабаев, Ш.А.Қурбанов, М.Г.Мухамедиев, Д.А.Гафурова, Н.Т.Каттаев томонидан ПАНнинг борилган. Уларнинг нитрил гурухини модификациялаш йўналишида олиб борган илмий изланишлари алохида ахамиятга эга.

Полиакрилонитрил ва вермикулит асосида полимер композицион материаллар олиш ва уларни модификациялаш хамда хосил бўлган ионитнинг физик-кимёвий жихатларини тадқиқ қилиш, синтез қилинган ионит ва полиамфолитик гурухлар тутган янги турдаги сорбентларнинг кимёвий, термик барқарорликлари ва сорбцион хоссаларини текшириш, импорт ўрнини босувчи ион алмашинувчи материалларни яратишга олиб келади.

диссертация бажарилган Тадкикотнинг олий таълим муассасасининг илмий тадкикот ишлари билан боғликлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий тадқиқот ишлари режасининг A-7-23 «Махаллий сорбентлар ёрдамида мис ионларини окава технологияси» ва П3-20170925290+П3сувлардан ажратиб олиш 2017092965+П3-20170927395 «Махаллий хомашё асосида ионитлар олиш ва уларни рангли ва камёб металларни ишлаб чиқариш чиқиндиларидан ажратиб олиш учун қўллаш» (2018-2020 йй.) амалий лойихалар доирасида бажарилган.

Тадкикотнинг максади полиакрилонитрил ва вермикулит асосида

композицион материалдан ионит олиш хамда унинг физик-кимёвий хоссаларини текширишдан иборат.

#### Тадқиқотнинг вазифалари:

полиакрилонитрил ва табиий вермикулит минерали асосида полимер композицион материаллар олиш;

олинган полимер композицион материални гидроксиламин билан кимёвий модификациялаш кинетикасини тахлил килиш хамда олинган ионитларнинг кимёвий ва термик баркарорлигини ўрганиш;

синтез қилинган ионитга мис (II) ва никель (II) ионларининг сорбция жараёнининг кинетика ва термодинамикасини тадқиқ қилиш;

синтез қилинган ионитни лаборатория синовидан ўтказиш, металл ионларини аниқлаш ва ажратиш учун жорий қилиш бўйича тавсиялар ишлаб чикиш.

**Тадкикотнинг объекти** – сифатида полиакрилонитрил, малеин ангидрид, вермикулит минерали, гидроксиламин, металл тузлари олинган.

**Тадкикотнинг предмети** – кимёвий ўзгаришлар, сорбция, десорбция, жараёнлар кинетикаси ва термодинамикасидан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқотлар жараёнида ИҚ- спектроскопия, сканирловчи электрон микроскоп, рентгенография, рентгенфлуоресцент анализи, дифференциал термик таҳлил, Мак-Бен ваакумли қурилмаси ва потенциометрия каби замонавий назарий ва экспериментал тадқиқот усуллари қўлланилган.

#### Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор полиакрилонитрил ва вермикулит асосида полимер композицион материаллар олинган;

илк бор полимер-композицион материаллар асосида анионалмашувчи сорбент олишнинг мақбул шароитлари аниқланган;

модификацияланиш жараёни полиакрилонитрил-вермикулит композициясининг говакли структурасига боғлиқлиги ҳамда гетероген жараёнлар кинетикаси қонуниятларига бўйсуниши исботланган;

синтез қилинган ионитга мис (II) ва никель (II) ионларининг ютилишини физик-кимёвий усуллар билан тадқиқ қилиш натижасида ютилиш жараёни ион алмашиш билан бир қаторда хелатланиш ҳисобига ҳам бориши аниқланган;

рентгенофлуоресцент анализ натижалари асосида мис (II) ва никель (II) ионларининг полимер композицион ионитга ютилиши вермикулитга нисбатан юкори эканлиги исботланган.

#### Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

махаллий минералл хомашё вермикулит асосида олинган полимер композицон материал эритмалардан рН нинг турли қийматларида мис (II) ва никель (II) ионларини ютиши аниқланган;

олинган ионит саноат сувларини тайёрлашда, шунингдек, атроф-мухит объектлари ва технологик эритмаларда мис (II) ионларини ажратиб олиши аникланган.

Тадкикот натижаларнинг ишончлилиги ИК-спектроскопия, дифференциал термик анализ, сканирловчи рентгенография, электрон микроскоп, элемент сирт энергия-дисперсион анализ, потенциометрия, рентгенофлуоресцент каби анализ замонавий усуллар ёрдамида экспериментал натижалар олинганлиги билан асосланган. Ион мувозанат, молекуляр адсорбция жараёнлари кинетикаси (Ленгмюр, Фрейндлих) ва термодинамикаси хақидаги замонавий назарияларда ишлатиладиган тенгламаларни қўллаш орқали олинган натижаларни таҳлил қилиш билан хулосалар чикарилган хамда математик-статистика усуллари билан кайта ишлаб чикилган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти полиакрилонитрил ва маҳаллий минерал хомашё вермикулити асосида ион алмашувчи ва комплекс ҳосил қилувчи полимер материаллар олишнинг физик-кимёвий жиҳатларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти олинган ионит ёрдамида технологик сувлардан мис (II) ва никель (II) ионларини ажратиб олиши ҳамда саноат материаллари, шунингдек, атроф-муҳит обеъктларидан мис (II) ва никель (II) ионларини сорбцион-спектроскопик аниқлаш усуллари яратилгани билан изоҳланади.

**Тадкикотларнинг жорий килиниши.** Махаллий хомашё полиакрилонитрил ва вермикулит асосидаги янги ионитларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

ишлаб чиқилган сорбцион-спектроскопик усул «Muborak gazni qayta ishlash zavodi» МЧЖ амалиётига жорий қилинган («Muborak gazni qayta ishlash zavodi» МЧЖнинг 2021 йил 27 апрелдаги 695/СК-04 маълумотномаси). Натижада атроф-мухит объектлари ва технологик эритмалардан мис (II) ионларини тезкор аниклаш имконини берган;

полимер композицион ионит «Фарғонаёғмой» АЖда амалиётга жорий этилган («Фарғонаёғмой» АЖнинг 2021 йил 27 январдаги 01/44-сон маълумотномаси). Натижада технологик сувлар таркибидаги мис (II) ионлари концентрлаш ва 99,75-99,95 %гача ажратиб олиш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 15 та, жумладан, 7 та халқаро ва 8 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадкикот натижаларининг эълон килинганлиги. Диссертация мавзуси буйича жами 18 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Узбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 3 та макола республика, 2 та макола хорижий журналларда нашр этилган.

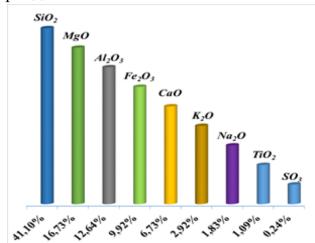
Диссертациянинг тузилиши ва хажми. Диссертация таркиби кириш, туртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар руйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг хажми 114 бетни ташкил этади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

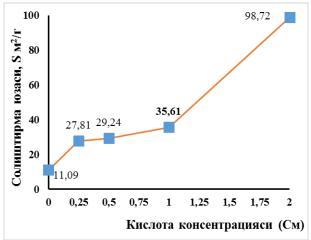
**Кириш** қисмида ўтказилган тадқиқотнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, мақсади ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган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

Диссертациянинг «Вермикулит асосида ионалмаштирувчи материаллар олиш ва уларнинг физик-кимёвий хоссалари» номли биринчи бобида вермикулитнинг турли физик-кимёвий хоссалари, юкори бўкиш хусусияти, катта сирт майдони ва катион алмашиниш кобилияти уни оғир металлар учун адсорбент сифатида ишлатиш мумкинлиги унинг структурасида – қатламли алюминий силикат, алмашинадиган катионлар ва юзасида –ОН гурухлари мавжуд бўлиши билан изохланади. Вермикулитнинг полимер композицияларида турли шаклларда, жумладан, кенгайтирилган, интеркалацияланган, органик модификацияланган ва хар хил ўлчамдаги нанометргача фойдаланиш мумкинлиги адабиётларда микрондан Уларни тахлил килиш асосида илмий хулоса келтирилган. килинган, диссертация ишининг мақсади, вазифалари, долзарблиги ва ахамияти белгилаб берилган.

Диссертациянинг «Полиакрилонитрил/вермикулит композицион материалини олиниши» номли иккинчи бобида полиакрилонитрил малеинли вермикулит (ПМВ) композитини олиш учун акрилонитрил, малеин ангидрид ва махаллий минерал хомашё — «Тебинбулок» вермикулитидан фойдаланилган.



**1-расм.** Тебинбулоқ вермикулитининг таркиби.



2-расм. Вермикулитнинг солиштирма юзаси ўзгаришини хлорид кислота концентрациясига боғлиқлиги t=2 coaт.

Тебинбулоқ вермикулитининг таркиби 1-расмда келтирилган бўлиб, турли хил моддалар аралашмасидан иборат. ВМТнинг аник кристаллографик таркибини хисоблаш кийин бўлиб, ВМТ учун умумий формула: [Mg, Fe, Al)<sub>3</sub>

 $[(Al, Si)_4O_{10}]$  (OH)<sub>2</sub> Mx nH<sub>2</sub>O, бу ерда M— алмашинадиган катион ва х-мавжуд катионларнинг эквивалентлари вермикулитнинг каттарок ўзига хос сирт майдони ва кўпрок ғоваклилик даражасини ошириш максадида турли хил концентрациядаги хлорид кислота билан ишланди. Вермикулитга хлорид кислота билан ишлов бериш унинг ғовак хажмини сезиларли даражада оширди. концентрациясининг ошиб бориши, вермикулит структурасининг бузилишига олиб келди. Хлорид кислота билан ишлов берилган вермикулит қатламларини янада кенгайтириш ва уни полиакрилонитрил композицион материал олиш учун малеин ангидрид (МА)ни сирка кислота эритмаси билан механик усулда аралаштирилди. МА кислота билан ишланган вермикулит галереяларига осонликча кириши учун сирка кислота эритмасида олиб борилди. Сирка кислота МАни гидрофил вермикулитга етказиш учун ташувчи вазифасини бажаради. Малеин ангидрид-вермикулит (MB) қатламли силикат ҳам вермикулит сингари тетраэдрал ва октаэдрал қаватларидан иборат бўлади. МА ёрдамида вермикулитни органик равишда ўзгартирилиши, унинг полимер билан янада баркарор боғланишларини таъминлайди. Бу ерда МА полимер билан вермикулитни боғлаш ва вермикулитни қатламлараро кенгайтириш вазифасини ҳам бажаради.

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{COOH} \cdot \text{HO} \\ \text{CN} \\ \text{CN} \\ \end{array}$$

3-расм. Вермикулит қатламларида П (АН-МА)нинг хосил бўлиши.

қатламларида жойлашган Вермикулит малеин ангидридни акрилонитрил билан сополимеризацияси 3-расмда келтирилган. Сополимерланиш реакцияси инициатор иштирокида радикал механизмда боради. Сополимер таркибида акрилонитрилнинг микдори куп булиб тасодифий сополимер хисол бўлади. Вермикулитнинг – ОН гурухи сополимер таркибидаги карбоксил гурухлари билан водород боғ хосил қилиши мумкин. Бунда АН, МА ва ВМТ ўзаро қуйидагича 4:1:2 масса нисбатда олинганда, энг юкори САС кийматига эга булган ионит олинди.

Синтез қилиб олинган полиакрилонитрилнинг малеин кислотали вермикулит билан боғланган сополимери (ПМВ) катионит хоссасига эга. Ишқор бўйича САС 2,3 мг-экв/г га тенг. Махаллий хомашё Тебинбулок вермикулит ҳам кучсиз катион алмашиниш хоссаси ишқор бўйича САС 1,0 мг-экв/г га тенг. ПМВ композитининг САС 2,3 мг-экв/г бўлиши малеин таркибидаги карбоксил гуруҳлари ҳисобига ошган дейишимиз мумкин. Шунга қарамасдан композитнинг адсорбцион хоссаларини қўшимча модификациялаш йўли билан ҳам ошириш мумкин бўлади.

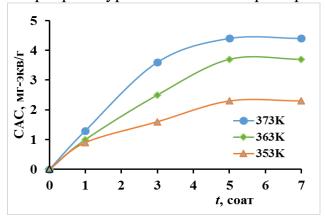
Бунинг учун синтез қилиб олинган полимер композицион материалнинг сорбцион хоссасини ошириш мақсадида композит таркибидаги —С≡N гуруҳини гидроксиламин билан модификациялаш реакцияси олиб борилди (4-расм).

$$\begin{array}{c|c} \leftarrow CH_2 - CH \\ \hline \\ CN \end{array} + NH_2OH \qquad \begin{array}{c} \leftarrow CH_2 - CH \\ \hline \\ NH_2 \end{array}$$

4-расм. ПАН ни гидроксиламин билан модификациялаш реакцияси ва реакция махсулотнинг 3 D кўриниши.

Гидроксиламин билан ПАНнинг нитрил гурухи ўртасидаги реакцияси нуклиофиль бирикиш механизмда боради:

Модификацияланган ПМВ-ГА сорбентининг САСига реакция давомийлиги, харорат ва модификацияловчи агент ГА концентрацияси таъсирларини ўрганиш натижалари 5-расмда келтирилган.



5-расм. Турли хароратларда ПМВ-ГА сорбентининг САСини реакция давомийлигига богликлиги. [ГА]=0,15 М

5-расмдан кўриниб турибдики, реакция давомийлиги ва харорат ортиши билан модификацияланган ПМВ-ГАнинг САС ошади, яъни ПАН таркибида нитрил гурухларни анион алмаштирувчи функционал гурухларга айланиши ортиб боради. ГАнинг концентрацияси 0,15 М бўлганда энг юкори САСига эришилган, яъни 4,4 мг-экв/г. Гидроксиламин концентрацияси 0,15 М ва вақт 5 соатда бўлганда нитрил гурухининг 38 %и амодиксим гурухига айланиб бўлади.

Модификацияланган амидоксимлар, асосан, молекула ичидаги водород боғи билан стабиллашадиган (амидоксим ва гидроксам) шаклида мавжуд бўлади.

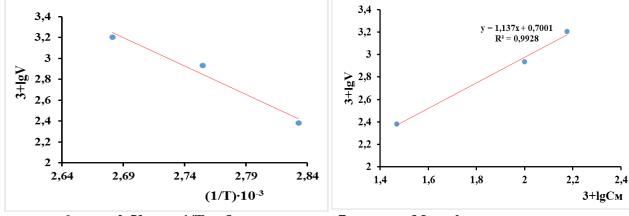
ПМВни гидроксиламин билан модификациялаш жараёнида олинган кинетик маълумотлардан фойдаланиб, ушбу реакция учун Аррениус тенгламаси бўйича фаолланиш энергияси ҳисобланди (6-расм).

$$E_a = -R \ln 10 \cdot tg \alpha = 105,36 \, кЖ/моль$$

6 — расмда модификацияланиш реакция тезлигининг хароратга боғликлик логорифмик қийматлари келтирилган. Айни боғликликнинг бурчак тангенси асосида модификацияланиш реакциясининг фаолланиш энергияси хисоблаб чикилди,  $E_a$  нинг киймати 105,36 кЖ/моль эканлиги аникланди.

Тажрибада ҳисоблаб чиқилган реакциянинг фаолланиш энергияси қиймати айни гетероген жараёнларга хосдир.

ПМВни ГА билан модификацияланиш реакцияси гетероген жараён бўлиб, бундай жараёнларда реакция тезлиги фақат суюқ фазадаги модда концентрациясига боғлиқ бўлади. 7-расмда ПМВни ГА билан кимёвий модификациялаш кинетикасидан олинган натижалар асосида ГА концентрацияси бўйича реакция тартиби хисобланди.



6-расм. lgVнинг 1/Тга боғлиқлиги.  $[\Gamma A]$ =0,15 M, t =5 coaт.

7-расм. Модификациялаш реакция тезлигининг ГА концентрациясига логарифмик боғлиқлиги (T=373K).

ГА бўйича реакция тартиби юқорида келтирилган чизмадан тўғри чизикнинг қиялик бурчак тангенсидан топилди ва унинг қиймати 1,1ни ташкил қилди. ПВМни ГА билан таъсирлашиш реакция тенгламасининг тезлиги жараён кинетикасини ўрганиш орқали топилди.

$$V=K [\Gamma A]^{1,1}$$

Хосил бўлган полимер таркибидаги ПМВни ГА билан модификациялаш кинетикасини тадқиқ этиш натижасида кулай реакция шароит аниқланди ва HCl бўйича 4,4 мг-экв/г, NaOH бўйича 2,3 мг-экв/г га тенг бўлган САС га эга бўлган полиамфолит синтез қилинди (1-жадвал).

1-жадвал Синтез қилиб олинган полимер композицион материални таркибини САС га боғлиқлиги (ГА=0,15 М). Масса нисбат АН:МА:ВМТ)

AH:MA:BMT	САС мг-экв/г			
An.MA.DM1	HCl бўйича	NaOH бўйича		
1:1:1	2,0	1,7		
2:1:1	3,4	1,5		
3:1:1	4,0	1,4		
4:1:2	4,4	2,3		
5:1:2	4,3	2,0		

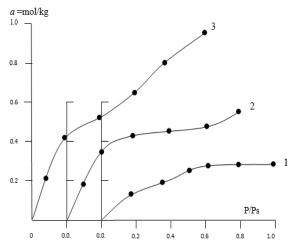
1-жадвалдан кўришимиз мумкинки, олинган композитнинг масса нисбати 4:1:2 бўлганда САС қийматлари юқори бўлиши аниқланди.

Диссертациянинг «Полиакрилонитрил ва вермикулит асосида синтез килиб олинган ионитнинг физик-кимёвий ва сорбцион хоссалари» номли учунчи бобида ВМТ ва синтез килинган ПМВ-ГА сорбентнинг физик-кимёвий хоссалари хамда мис (II) ва никель (II) ионларининг сорбентга сорбцияланиши ўрганилган.

Тебинбулоқ вермикулити ва синтез килиб ПМВ-ГА олинган махсулотининг ИК-спектрлари тахлил килинди. ВМТ учун 3656см-1 сохада кузатилган чизикларининг холати ва интенсивлиги мос равишда Si-OH ва Al-OH гурухларидаги (-OH) тўғри келади. 954,12см<sup>-1</sup>гача бўлган сохада тетраэдрал қисмидаги Si-O-Si гуруҳларини ифодалайди. 720см<sup>-1</sup>, 650см<sup>-1</sup> сохаларда эса Si-O- боғланишининг деформацион тебранишлари билан боғлиқ бўлади. ПМВ композити гидроксиламин билан модификацияланганда ПМВ-ГАнинг ИК-спектрларида баъзи (-СН<sub>2</sub>-) носимметрик ва ассиметрик чўзилган тебраниш ютилиш чўққиси 2927 см<sup>-1</sup> бўлиб, вермикулит қатламлари органик модданинг кирганлиги органик вермикулит ва олинганлигини кўрсатади. Янги 3200-3500см-1 сохаларидаги кенг ютилиш гурухларининг (-NH<sub>2</sub>)-OH) валент ва деформацион тебранишларига тўғри келади. >C=N- боғларнинг валент тебранишлари 1655см-1 сохада кузатилди.

Синтез қилинган ПМВ-ГА сорбентнинг кимёвий барқарорлиги ўрганилган бўлиб, сорбент намуналари ҳар хил кислоталар ва асосларнинг эритмасида турли ҳароратларда 10дан 48 соатгача қолдирилди. Уларни кимёвий реагентлардан тозалагандан сўнг САСнинг камайиши ўртача 5-10 %дан ошмаган, ПМВ-ГА сорбентнинг кучли оксидловчилар таъсирига чидамли эканлиги аникланди.

Полиакрилонитрил ва вермикулит асосидаги сорбентларининг капилляр-говак тузилиши: солиштирма юзаси ва говаклар ўлчами кийматлари бензол бугларини сорбциялаш оркали ўрганилди. Ўрганилган системалардаги адсорбция изотермаларидан ПМВ-ГАда бензол адсорбцияси дастлабки вермикулитга нисбатан 3 маротаба юкори бўлиши аникланди (8-расм).



8-расм. Вермикулит ВМТ(1), ПМВ (2), ПМВ-ГА (3)ларда бензол буғи адсорбция изотермалари.

Адсорбентларда адсорбция микдори нисбий босим ноль кийматидан  $P/P_s\approx 0,2$  гача кескин кутарилиши ва  $P/P_s\approx 0,8-1$  оралиғида туйиниш холатига

яқинлашиб бориши кузатилди. Олинган изотермалар асосида БЕТ тенгламаси ёрдамида адсорбентлар моноқават сиғими ( $\alpha_m$ ), солиштирма юзалари (S) ва тўйиниш адсорбцияси ( $\alpha_s$ ) ҳисоблаб топилди(2-жадвал).

2-жадва Вермикулит ва у асосида олинган сорбентларда бензол буғи адсорбцияси бўйича стуруктура-сорбшион кўрсаткичлари

№	Адсорбентлар	Моноқават сиғими, α <sub>m</sub> , моль/кг	Солиштирма юзаси, S м <sup>2</sup> /г	Тўйиниш адсорбцияси, αs, моль/кг
1	BMT	0,148	35,61	0,22
2	ПМВ	0,248	59,63	0,53
3	ПМВ-ГА	0,323	77,67	0,92

ПМВ-ГАнинг солиштирма юзаси ва тўйиниш ҳажми дастлабки намунага нисбатан юқори бўлиши аниқланди.

Вермикулит кислота билан ишланганда адсорбентлар қаватлари оралиғида қушимча ғовакларнинг очилиши юз беради. Адсорбентлардаги ғовакликларнинг тузилиши унинг адсорбциялаш хусусиятларини белгилайди (3-жадвал).

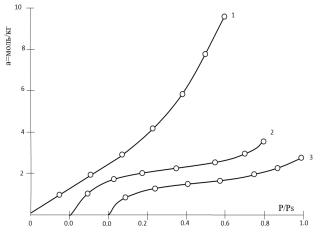
3-жадвал Вермикулит ва синтез қилинган полимер композицияларида бензол буғи адсорбцияга кўра ғоваклари хажми

№	Адсорбентлар	Микроғоваклар хажми W₀·10³, м³/кг	Мезоговаклар хажми W <sub>me</sub> ·10 <sup>3</sup> , м <sup>3</sup> /кг	Тўйиниш хажми V <sub>s</sub> ·10³, м³/кг
1	BMT	0,012	0,008	0,02
2	ПМВ	0,04	0,005	0,045
3	ПМВ-ГА	0,07	0,01	0,08

Микроғоваклар тўйиниш назарияси тенгламаси ёрдамида ҳисобланган ПМВ-ГА микроғовакларнинг ҳажми дастлабки вермикулитга нисбатан 7 марта юқори бўлиши аниқланди. Вермикулит асосида фаоллаб олинган сирт фаол модда ПМВ-ГАда бензол буғи адсорбцияси дастлабки вермикулитга нисбатан 3 мартагача ортганлигини кўришимиз мумкин.

Полиакрилонитрил ва вермикулит асосида олинган композицион материалларни саноат окава сувлари таркибидаги оғир металлардан тозалаш бўлганлиги сабабли унинг сорбция хоссаларини ошириш ва унинг гидрофиллик хусусиятини камайтириш зарур, чунки вермикулит сувда нисбатан тўйиниб қолиши унинг оғир металл ионларини ютиш хоссаси камайишига олиб келади. Гидрофиллигининг камайганлигини аниклаш мақсадида вермикулит ва у асосида синтез қилиб олинган сорбентларда сув буғи адсорбцияси ўзгаришини ўрганиш мухим ахамият касб этади.

Сув буғлари адсорбция изотермаларидан вермикулитга нисбатан синтез қилиб олинган ПМВ ва ПМВ-ГАларда ~3 марта кам адсорбция бўлиши аниқланди. Вермикулитли полимер композит материал олиб (ПМВ), ГА билан модификацияланганда гидрофиллик хусусияти ~3 мартагача камайишига олиб келади дейишимизга асос бўлади (9-расм).



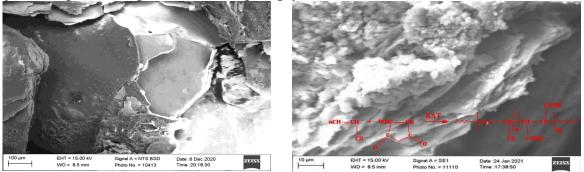
9-расм. ВМТ (1), ПМВ(2), ПМВ-ГА(3) сув буғи адсорбция изотермаси.

Вермикулитга нисбатан ПМВ ва ПМВ-ГАларда сув буғлари адсорбцияси изотермалари асосида адсорбентларнинг моноқават сиғими  $\alpha_{\rm M}$ , тўйиниш ҳажми  $a_{\rm S}$  ва уларнинг солиштирма юзалари S ҳисоблаб топилди (4-жадвал).

4-жадвал Модификациялаб олинган сорбентларда сув буғи адсорбцияси буйича стуруктура-сорбцион курсаткичлари

Адсорбентлар Моноқават сиғими, <i>a</i> m, моль/кг		Солиштирма юзаси, S м <sup>2</sup> /г	Тўйиниш адсорбцияси, <i>a</i> s, моль/кг	
BMT	1,15	76,11	10,0	
ПМВ	1,20	79,30	3,5	
ПМВ-ГА	1,22	79,80	2,5	

ВМТда ~3,5 моль/кг гача сув буғлари ғовакликларга ютилиш орқали қолган қисми эса адсорбентга букиши натижасида ютилган. ПМВ ва ПМВ-ГАларнинг солиштирма юзалари (S) деярли бир-бирига тенг. Бундан шуни хулоса қилиш мумкинки, вермикулит ва полиакрилонитрилдан ПКМ олинганда ВМТнинг гидрофиллик хусусиятининг камайиб гидрофоблик хусусиятларининг ортиши яна бир бор ўз тасдиғини топди.



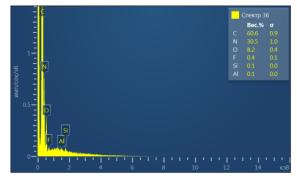
10- расм. ВМТ (а) ва ПМВ (б) композитининг СЭМ тасвири.

СЭМ тахлили ВМТ ва ПМВ-ГАларнинг сирт юзаси хамда морфологик ўзгаришларни кузатиш мумкин бўлади. 10-(а) расмда кислотада ишлов берилган ВМТнинг қатламларини кўриш мумкин. Вермикулит зарралари орасидаги бўшликларни бир хилда кўрсатмайди. Вермикулитнинг айрим кисмида қаватлар бир-бирига жуда якин, бошка кисмларида бўшликлар жуда кенг. 10-(б) ВМТ қатламлар орасига полимер моддаларнинг кирганлигини ПМВ композит СЭМ тасвиридан хам кўришимиз мумкин.

Элементар анализ композиция бўйича маълумотларни олишда маълум жойлар ажратилган электрон тасвирлар, график спектри келтирилган бўлиб, энергия-дисперсив элементар анализатори ёрдамида аникланди.

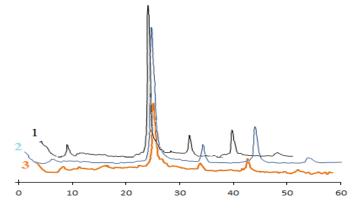
Синтез қилиниб олинган ПМВ сиртининг энергия-дисперсион рентген спектри анализида углерод, кислород ва азотнинг мавжудлиги ва полимер хосил бўлганидан далолатдир. 11-расмда кўринадики, энергия-дисперсион рентген спектри ПМВ композитдаги азот спектрининг чўккисига нисбатан ПМВ-ГАдаги азотда ошган ва элементлар фоиз таркибида хам азотнинг улуши 21,4 %дан 30,5 %га ўзгарган.

| Cnextp 35 | Bec.% o | C | 421 | 07 | 0 | 346 | 0.6 | N | 214 | 1.0 | F | 0.6 | 0.3 | Mg | 0.5 | 0.0 | 0.5 | 0.4 | 0.0 | Al | 0.3 | 0.0 | 0.5 | 0.4 | 0.0 | Al | 0.3 | 0.0 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |



11-расм. ПМВ композит ва ПМВ-ГА сиртининг энергия-дисперсион спектри.

Олинган намуналари (оддий ВМТ, кислотада ишланган (КВМТ) ва ПМВ-ГА)нинг рентгент нурланиш дифракцион тузилишини таккослаш шуни кўрсатдики, кимёвий модификациядан сўнг олинган намуналарда полимернинг кристалл соҳаларига мос келадиган чўккининг сезиларли даражада пасайиши ва композит материалнинг аморф тузилиш ҳолатига ўтиш кузатилди 12-расм.

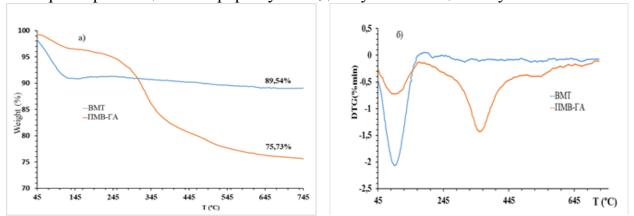


12-расм. ВМТ (1), КВМТ (2), ПМВ-ГА (3) нинг рентгенограммаси

ВМТ, КВМТ ва ПМВ-ГАнинг рентгентфазавий усулда кристалланиш даражасини хисоблаш натижаларига кўра, ВМТ 72,7 %, КВМТ 79,8 % ва ПМВ-ГА 33,5 %ни ташкил этди. КВМТда кристалланиш даражасининг ортганлиги вермикулитни хлорид кислота билан ишланганда вермикулит турли хил моддалардан нисбатан тозаланиш эвазига кристалланиш даражаси ортган. МАни ВМТ галерияларига киритиш ва МАни АН билан сопилимерлаб олинган (ПМВ-ГА) сорбентларнинг кристалл холатдан аморф холатга ўтиб боришини кўриш мумкин.

Полимер композицион материал олиш учун олинган ВМТ ва ПМВ-ГА ионитларнинг термик барқарорлигини тавсифлаш учун (ТГ) ва (ДТГ) термогравиметрик анализдан фойдаланилди. Синтез қилиниб олинган

полимер композицион материалларнинг ҳарорат бардошлилиги термик ва термооксидланишнинг деструкцияси бошланадиган, куйи молекуляр бирикмалар ажралиб чиқадиган ҳарорат чегаралари аниқлади. Бунинг учун ВМТнинг сувсизланиш жараёнининг ҳароратга боғлиқлиги ТГ билан ҳарорат ошириш орқали таҳлил қилинди. Ҳарорат ошиши билан масса камайиши, иссиқлик эффекти ва қатлам оралиқ ўзгариши, яъни 2:1 турдаги вермикулит минералларнинг қатламлараро бўшликдан сувнинг чиқиши кузатилган.



13-расм. ВМТ ва ПМВ-ГАларнинг термограммалари.

ВМТ намуналарининг ДТГ эгри чизиклари (13-брасм) намликнинг камайишини назарда тутувчи, тахминан 91,6 °С даражадаги эндотермик чўккини кўрсатади. ПМВ-ГАнинг ДТГ эгри чизиклари 355°Сда, асосан, полиакрилонитнинг парчаланишидан келиб чиккан, эндотермик чўккини кўрсатади. Композитнинг кейинги парчаланишлари занжирининг аста-секинлик билан деструкцияга учраши хисобига содир бўлади. Бундан ташқари ТГ эгри чизиқлари ВМТ ва ПМВ-ГАнинг 45-750  $^{0}$ Сда умумий масса камайиши мос равишда 8,46~%, ва 24,27~%ни ташкил қилди. Олинган намуналар массасининг камайиши шуни кўрсатадики, уни полимер композицион материал олиш модификациялаш реакцияларида –C–H, =NOH va –NH<sub>2</sub> бўлган органик гурухлар сони кўпайган. Бошкача айтганда, ТГ ва ДТГ тахлил натижалари вермикулитли полимер композицоин материал олинган деб айтишимиз мумкин бўлади.

ПМВ-ГА сорбентининг қўллаш соҳаларини аниқлаш учун сорбцион хусусиятлари ўрганилди. Синтез қилинган ПМВ-ГА сорбентига Cu(II), Ni(II) ионлари сақлаган эритмалар таркибидан металл ионларини сорбциялаш жараёнининг физик-кимёвий қонуниятлари статик шароитда ўрганилди. Бунинг учун CuSO $_4*6H_2O$ , Ni(NO $_3$ ) $_2*6H_2O$  тузларининг сувли эритмасидан фойдаланилди.

ПМВ-ГА сорбентига металл ионларининг сорбция натижалари асосида сорбция изотермаси тузилди. Бошланғич эритмадаги  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ионлари концентрацияси ва ҳароратининг ортиши билан ионларнинг сорбциясини оширади. Сорбция изотермасини тавсифлаш учун Ленгмюр, Фрейндлих тенгламасидан фойдаланилди. Ленгмюр ва Фрейндлих сорбция изотерма моделларининг доимий параметрлари ва  $R^2$  корреляцион коеффициентининг ҳисобланган натижалари келтирилган 5-жадвал.

Сорбциянинг мувозанат жараёнларини таҳлил қилиш учун сорбция изотермалари энг муҳим восита ҳисобланади. 5-жадвалда келтирилган маълумотдан кўриниб турибдики, Cu²+, Ni²+ ионларининг турли ҳароратларда ПМВ-ГА сорбентига ютилиши адсорбция жараёни Ленгмюрнинг мономолекуляр сорбция назариясига бўйсинади.

5-жадвал Си<sup>2+</sup> ва Ni<sup>2+</sup> ионлари сорбшиясила Ленгмюр ва Фрейндлих константа кийматлари

си визи поплари сородиленда мен мюр ва френидина константа книматлари								
Иохупов	Ленгмюр константалари				Фрейндлих константалари			
Ионлар	$q_{\text{max, M}\Gamma/\Gamma}$	$K_{\mathrm{L}}$	$R_L$	$R^2$	1/n	$K_{\mathrm{F}}$	$R^2$	
Cu <sup>2+</sup>	163,09	0,0066	0,705	0,9952	8,496	128,5	0,835	
Ni <sup>2+</sup>	150,36	0,0061	0,713	0,9925	6,983	112,4	0,874	

ПМВ-ГА асосидаги сорбентга  $Cu^{2+}$  ва  $Ni^{2+}$  ионларининг сорбция жараёни механизмини аниклашда кинетик моделлардан (псевдо биринчи ва псевдо иккинчи тартибли усуллардан) фойдаланилди. Сорбциясининг кинетик кўрсаткичлари 6-жадвалда келтирилган.

Си<sup>2+</sup> ва Ni<sup>2+</sup> иони сорбщиясининг кинетик курсаткичлари

6-жадвал

	Cu <sup>2+</sup> ва Ni <sup>2+</sup> иони сорбциясининг кинетик кўрсаткичлари									
	псевдо-биринчи тартибли									
Ион	С <sub>0</sub> (моль/л)	q <sub>e</sub> (мг г <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (дақ <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$	Ион	С <sub>0</sub> (моль/л)	q <sub>e</sub> (мг г <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (дақ <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$	
	0,025	110,02	0,057	0,8977		0,025	104,10	0,061	0,8932	
2.	0,05	131,43	0,055	0,8796	2.	0,05	121,52	0,053	0,901	
Cu <sup>2+</sup>	0,075	144,76	0,043	0,8998	Ni <sup>2+</sup>	0,075	132,37	0,041	0,9267	
	0,1	160,31	0,041	0,9186		0,1	148,95	0,039	0,9677	
			псев	до-икки	нчи та	ртибли				
Ион	С <sub>0</sub> (моль/л)	q <sub>e</sub> (мг г <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (г мг <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$	Ион	С <sub>0</sub> (моль/л)	q <sub>e</sub> (мг г <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (г мг <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$	
	0,025	114,92	0,0046	0,936		0,025	106,17	0,00341	0,9273	
Cu <sup>2+</sup>	0,05	132,33	0,0043	0,9575	Ni <sup>2+</sup>	0,05	122,11	0,00319	0,9463	
Cu	0,075	147,56	0,0039	0,9459	_ ,1	0,075	136,89	0,00218	0,9763	
	0,1	165,24	0,0024	0,9928		0,1	155,37	0,00124	0,9911	

6-жадвалда иккинчи тартибли сорбция жараёнинг графигида коррелация коэффиценти биринчи тартибли адсорбция коррелация коэффицентига ( $R^2$ ) нисбатан бирга якин чиккан ва жадвалдаги кинетик параметрлар кийматлари  $Cu^{2+}$  ва  $Ni^{2+}$  ионларининг ПМВ-ГА сорбентга ютилишида металл ионлари билан бир каторда сорбент таркибидаги гурухлар хам таъсир кўрсатганлигидан, бу эса иккинчи тартибли адсорбция кинетикасига бўйсинганлигидан далолат беради.

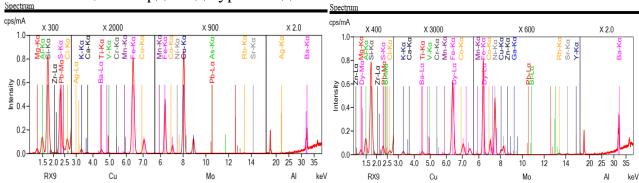
ПМВ-ГА сорбентига 293К, 303К ва 313К ҳароратларда эритмалардан  $Cu^{2+}$  ва  $Ni^{2+}$  ионларининг сорбция жараёнларида термодинамик параметрларнинг ўзгариши ўрганилди. Бунинг учун эритмада борадиган сорбция жараёнидаги LnK ва 1/T боғлиқлик графигидан  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  қийматлари аниқланди. Олинган натижалар 7-жадвалда келтирилган.

7-жадвалдан кўриниб турибдики, ПМВ-ГА сорбенти Cu(II) ва Ni(II) ионларини селектив юта олишидан далолат беради. Такдим этилган маълумотлар шуни кўрсатадики, ҳарорат ошиши билан сорбция кучаяди, сорбция жараёни эркин энергия, энталпиянинг камайиши ва энтропиясининг ортиши билан боради, бу сорбция жараёнининг ион алмашинув хусусиятидан далолат беради.  $Cu^{2+}$  ва  $Ni^{2+}$  ионларининг ПМВ-ГА сорбентига сорбцияси ўзўзича борганлигини кўрсатади.

ПМВ-ГА Cu(II) ва Ni(II) ионлари сорбциясида термодинамик функцияларнинг ўзгариши

Металл	$\Delta H^0$	$\Delta S^0$	$\Delta G^0 \left(  extbf{Ж/моль}  ight)$		
ионлари	(Ж/моль)	(Ж/мольК)	293 K	303 K	313 K
Cu <sup>2+</sup>	24968,68	120,96	-6015,67	-6135,79	-6255,44
Ni <sup>2+</sup>	22964,27	107,68	-5673,54	-5712,71	-59580,8

Полиакрилонитрил ва вермикулит асосида олинган ионитга (ПМВ-ГА) мис (II) ва никель (II) ионининг сорбция натижалари рентгенофлуоресцент анализ тахлили ёрдамида ўрганилди.



14-расм. ПМВ-ГА сорбентига ютилган мис (II) нинг рентгенофлуоресцент анализ спектри.

15-расм. ПМВ-ГА сорбентига ютилган никель (II) нинг рентгенофлуоресцент анализ спектри.

Сорбентга ютилган мис (II) ва никель (II) микдорини рентгенофлуоресцент анализдан олинган натижаларини 14 ва 15-расмлардан кўришимиз мумкинки, мис (II) ва никель (II) ионларининг сорбентга ютилган микдори мис (II) иони учун 1,92 %ни, никель (II) иони учун 1,67 %ни ташкил этган.

ПМВ-ГА сорбентининг десорбция хусусиятларини ўрганиш, сорбцион материаллардан амалда фойдаланиш учун сорбентнинг десорбция цикли жуда мухимдир. ПМВ-ГА сорбентининг мис (II) ва никель (II) ионлари бўйича ДАСига десорбция циклининг таъсири 8-жадвалда келтирилган.

ПМВ-ГА сорбентининг десорбцияси

8-жадвал

ДАС, Десорбциягача			Десорбі	іиялан к	сейин	
мг/г	десороцията на	1	2	3	4	5
Cu <sup>2+</sup> бўйича	160	159	158,3	157,5	156,8	156
Ni <sup>2+</sup> бўйича	145	144,3	143,2	141,5	140,1	139,6

Ионитга сорбцияланган металлар ионлари динамик шароитда водород хлорид кислотанинг сувли эритмаси билан десорбция килинди. Мис ва

никель металларининг беш маротаба десорбциясидан кейин сорбциялаш 2,5 % ва 3,7 % камайган. Шундай килиб, ПМВ-ГА сорбентини мис ва никель ионларидан оқава сувларни тозалашда ва технологик эритмаларни концентрлаш жараёнларида қўллаш мумкин.

Диссертациянинг «Синтез қилинган композитнинг кимёвий ўзгаришларини олиб бориш ва физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш услублари» деб номланувчи тўртинчи бобида қўлланилган реактивларнинг тавсифи, сорбентларни синтез қилиш усуллари, олинган полимер сорбентларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилишда қўлланилган тадқиқот услублари келтирилган.

#### Хулосалар

- 1. Полиакарилонитрил вермикулит ва асосида вермикулитнинг полиакрилонитрил малеин кислотали сополимер композицион материаллари синтез қилиниб, ПМВни гидроксиламин билан кимёвий модификациялаш орқали ионит олиш кинетикасини тадқиқ қилиш натижасида аниқланган фаолланиш энергияси киймати, реакция тезлигининг модификацияловчи агент концентрациясига боғлик эканлиги, ўрганилаётган жараёнларни гетероген реакцияларга хос конуниятларга буйсиниши билан изохлаш мумкин.
- 2. Синтез қилинган ионитнинг тузилишини ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш натижасида улар полиамфолитик табиатга эга эканлиги, унинг таркибида карбоксил, амидоксим, вермикулитда манфий ион сақловчи гуруҳлари борлиги билан изоҳланди.
- 3. Полиакарилонитрил ва вермикулит асосида олинган сорбент (ПМВ-ГА)нинг физик-кимёвий хоссалари ўрганилди, кимёвий ва термик барқарорликларини аниқлаш, шунингдек, олинган ионитни сканерловчи электрон микрофотографиялари, сиртининг энергия-дисперсион спектри, структура-сорбцион кўрсаткичлари тахлили унинг сорбциялаш жараёнини осонлаштирувчи говак тузилишга эгалигини тасдиқлаш имконини берди.
- 4. Синтез қилинган полиамфолитга (ПМВ-ГА) мис (II) ва никель (II) ионларини сорбциялаш жараёниниг кинетикаси ва термодинамикасини тадқиқ қилиш орқали ўрганилаётган жараён Ленгмюрнинг мономолекуляр адсорбцияси назариясига бўйсуниши ҳамда сорбция жараёнининг термодинамик параметрлари эркин энергия ( $\Delta G$ ), энтальпия ( $\Delta H$ ) ва энтропия ( $\Delta S$ ) қийматлари ўзгариши  $Cu^{2+}$  ва  $Ni^{2+}$  ионларининг сорбент билан ион алмашиниш жараёни орқали ютилишини кўрсатди.
- 5. Мис (II) ва никель (II) ионларининг синтез қилинган сорбентга динамик шароитда сорбция-десорбция жараёнлари ўтказилди ва олинган натижалар полиамфолитнинг сорбцион хоссаларини қайта ишлатиш даврида амалда ўзгармаганлигини кўрсатди ва уларни кўп маротаба қўллашга тавсия қилинди.
- 6. Синтез қилинган полиамфолитга (ПМВ-ГА) «Muborak gazni qayta ishlash zavodi» МЧЖ ва «Фарғонаёғмой» АЖда атроф-мухит объектлари ва технологик материаллардан мис (II) ионларини аниқлаш ва ажратиб олиш учун тавсия этилди.

# РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ НА ОСНОВЕ НАУЧНОГО СОВЕТА DSc.03/30.12.2019.K.01.03 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА

# ФЕРГАНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

# МАХКАМОВ БУНЁДЖОН ГАНИЖОНОВИЧ

# ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ВЕРМИКУЛИТА

02. 00. 06 - Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD) ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2021.1.PhD/K211.

Диссертация выполнена в Ферганском политехническом институте и Национальном университете Узбекистана

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (www.cspi.uz.ilmiy-kengash) Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.Ziyonet.uz).

 Научный руководитель:
 Гафурова Дилфуза Анваровна доктор химических наук, доцент

 Официальные оппоненты
 Бекназаров Хасан Сойибназарович доктор технических наук, профессор

 Рустамов Махаммасидик Куканбаевич доктор философии по химическим наукам (PhD)

 Ведущая организация:
 Ташкентский химико-технологический институт

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № /53). Адрес:100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: nauka@nuu.uz.

Автореферат диссертации разослан «<u>15</u> » <u>12</u> 2021 года. (протокол рассылки № <u>22</u> от «<u>15</u> » <u>12</u> 2021 года).

3. А. Сманова Председатель разового научного Совета по присуждению учёных слеженей, д.х.н., профессор

Узаги М. А. Махкамов М. А. Махкамов Мазел. Ученый секретарь разового научного совета по присуждению учёных степеней, д.х.н., доцент

Председатель разового научного семинара при научном советс по присуждению учёных степеней, д.х.н., профессор

#### ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире с расширением и развитием многих промышленных предприятий загрязнение окружающей среды ионами тяжелых металлов является глобальной экологической проблемой. Выброс сточных вод, содержащей ионы тяжелых металлов окружающую среду различными промышленными оказывает негативное воздействие на нее и предприятиями организмы, живущие в экосистемах. Известно, что тяжелых металлы вызывает множество заболеваний из-за отсутствия их разложения. Особое значение имеет применение ионообменных технологий с использованием ионитов для решения этих проблем.

Ha сегодняшний день мировое производство ионообменных синтетических ионитов увеличилось в несколько раз, но спрос на них увеличивается вместе с ростом и развитием производственных отраслей промышленности. В связи с этим одной из важных проблем является разработка методов синтеза термически и химически стабильных ионитов, заменяющих импортные, практическое изучение их физико-химических свойств и налаживание производства. Важно на основе местного сырья получить ионообменные материалы, содержащие как кислотные, так и основные группы, определить их селективность относительно сорбции ионов драгоценных, цветных и редких металлов, очистить сточные воды от ионов токсичных и тяжелых металлов, отрицательно влияющих на жизнь живых организмов.

В Республике проводится ряд мероприятий расширению ПО использования полимерных композиционных материалов, производимых на основе местного сырья, для определения оптимальных условий производства ионообменных материалов и их внедрения. Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан ставит задачи, направленные на «выведение качества отрасли на новый уровень, предполагающий глубокую переработку местного сырья и производство на его основе новой импортозамещающей продукции»<sup>2</sup>. В связи с этим важно определить рентабельные пути синтеза перспективных сорбентов на основе местного сырья.

Данное диссертационное исследование в определённой степени служит исполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан ПФ-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», Постановлений ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускорению развития химической промышленности Республики Узбекистан», ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической отрасли и увеличению ее инвестиционной привлекательности», а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми касательно данной сферы.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития

23

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № ПФ-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

науки и технологии в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в Республике VII. Химия, химическая технология и нанотехнология.

изученности проблемы. Степень Иониты на основе модифицированного полиакрилонитрила (ПАН) являются ОДНИМ полимерных материалов, используемых для очистки воды от токсичных ионов, концентрирования и отделения ионов металлов. Учеными был проведен ряд исследований по повышению эффективности использования ПАН, включая коэффициент разделения сырья, качество продукта и уровень дешевый коммерческий обработки. Это полимерный обладающий механической, химической и термической стабильностью, а также устойчивостью к коррозии и растворителям. Поэтому много работ в научной литературе посвящено ионитам, полученным на основе данного полимера. Особое значение имеют работы ряда зарубежных ученых как Э.Н.Зильберман, М.П.Зверев, Л.А.Вольф, В.С.Солдатов, Э.Г.Косандрович, L.S. Wang, C.E. Carraher, Б.Э. Геллер, Dr. Inamuddin, Mohammad Luqman, M.Rмahaman, A.Ismail, F. Mustafa, научные исследования известных ученых нашей страны К.С.Ахмедова, Н.У.Ризаева, М.А.Аскарова, Т.Джалилова, О.Н.Мусаева, Т.М.Бабаева Ш.А. Курбанова, М.Г.Мухамедиева, Д.А.Гафуровой, Н.Т.Каттаева в направлении химического модифицирования ПАН.

Получение и модификация полимерных композиционных материалов на основе ПАН и вермикулита сопровождается изучением физико-химических аспектов образующихся ионитов, их химической, термической стабильности и сорбционных свойств, созданием импортозамещающих ионообменных материалов.

Связь диссертационного исследования планами научно-C исследовательских работ образовательного заведения. высшего Диссертационное исследование выполнено рамках планов фундаментального и инновационного проектов Национального университета Узбекистана по государственному гранту: A-7-23 «Технология отделения ионов меди из сточных вод с использованием местных сорбентов» и ПЗ-«Получение  $20170925290+\Pi 3-2017092965+\Pi 3-20170927395$ основе местного сырья и их применение для сорбции цветных и редких металлов из отходов производства» (2018-2020 гг.).

**Целью исследования** является получение ионитов на основе композиционного материала ПАН и вермикулита, а также исследование их физико-химических свойств.

#### Задачи исследования:

получение полимерных композиционных материалов на основе ПАН и природного минерала вермикулита;

анализ кинетики химической модификации полученного полимерного композиционного материала гидроксиламином и исследование химической и термической стабильности полученных ионообменников;

изучение кинетики и термодинамики процесса сорбции ионов меди (II) и никеля (II) на синтезированном ионите;

разработка рекомендаций по лабораторным испытаниям синтезированного ионита, внедрение для обнаружения и разделения ионов металлов.

**Объектами исследования** были полиакрилонитрил, малеиновый ангидрид, минерал вермикулит, гидроксиламин, соли металлов.

**Предмет исследования** химические превращения, сорбция, десорбция, кинетика и термодинамика сорбционных процессов.

**Методы исследования.** В процессе исследования были использованы современные теоретические и экспериментальные методы исследования, такие как ИК-, УФ-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентген флуоресцентный анализ, дифференциальный термический анализ, вакуумный прибор Мак-Бена и потенциометрия.

#### Научная новизна исследований заключается в следующем:

впервые определены оптимальные условия получения анионообменного сорбента на основе ПАН и вермикулита;

впервые определены оптимальные условия получения анионообменного сорбента на основе полимерно-композиционного материала;

доказано, что модификация зависит от пористости структуры композиции ПАН-вермикулит и подчиняется закономерностям кинетики гетерогенных процессов;

обнаружено физико-химическими исследованиями поглощение ионов меди (II) и никеля (II), которое, наряду с ионным обменом, протекает также за счет хелатообразования;

доказано на основе результатов рентген флуоресцентного анализа, что сорбция ионов меди (II) и никеля (II) к полимерному композиционному иониту выше, чем у вермикулита.

#### Практические результаты исследования:

определена сорбция ионов меди (II) и никеля (II) из растворов при различных значениях рН полимерными композиционными материалами, полученными на основе местного минерального сырья вермикулита;

полученный ионит был использован при очистке промышленных вод, а также при очистке от ионов меди (II) объектов окружающей среды и технологических материалов.

Достоверность результатов исследований основана на том, что экспериментальные результаты были получены cиспользованием ИК-спектроскопия, современных методов, рентгенография, таких как сканирующая дифференциальный термический анализ, электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ поверхности элементов, потенциометрия, рентген флуоресцентный анализ. Выводы были сделаны на основе анализа результатов, полученных с использованием уравнений, используемых в современных теориях ионного равновесия, кинетики

процессов молекулярной адсорбции (Ленгмюра, Фрейндлиха) и термодинамики.

#### Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в определении физико-химических аспектов получения ионообменных и комплексообразующих полимерных материалов на основе ПАН и вермикулита, являющегося местным минеральным сырьем.

Практическая значимость результатов исследования заключается в выделении ионов меди (II) и никеля (II) из технических вод с использованием полученного ионита, а также разработке сорбционно-спектроскопического метода обнаружения этих ионов в промышленных материалах, а также объектах окружающей среды.

**Внедрение исследования.** На основании научных результатов, полученных при изучении физико-химических свойств новых ионитов на основе местного сырья ПАН и вермикулита:

разработанный сорбционно-спектроскопический метод внедрен в практику ООО «Мубаракский газоперерабатывающий завод» (справка ООО «Мубаракский газоперерабатывающий завод» от 27 апреля 2021 г., 695/СК-04). Результаты дали возможность экспресс определения ионов меди (II) в объектах окружающей среды и технологических материалах;

полимерно-композиционный ионит внедрен в практику ОАО «Фаргонаёгмой» (справка № 01/44 ОАО «Фаргонаёгмой» от 27 января 2021 г.). В результате ионы меди (II) в технологических водах концентрировались и отделялись от 99,75 до 99,95%.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования были представлены и обсуждены на 15, в том числе 7 международных и 8 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По материалам диссертационной работы опубликовано 18 научных работ, в том числе 3 статей в республиканских и 2 в международных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации 114 страниц.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИСЕРТАЦИИ

обосновываются актуальность востребованность Bo введении И проведенного исследования, цель исследования, его задачи охарактеризованы объект и предмет исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «Получение ионообменных материалов на основе вермикулита и их физико-химические свойства» говорится, что различные физико-химические свойства вермикулита, высокая набухаемость, большая площадь поверхности и катионобменная способность делают его адсорбентом для тяжелых металлов. Вермикулит содержит слоистый силикат алюминия, обменные катионы поверхности. Вермикулит может использоваться в полимерных композициях различных формах, включая расширенный, интеркалированный, органически модифицированный, и в различных размерах от микро- до нанометров. На основании анализа был сделан научный вывод, определены цель, задачи, актуальность и важность диссертации.

Вторая глава диссертации под названием «Производство композиционного материала полиакрилонитрил/вермикулит» посвящена получению композиционного полимера вермикулита на основе ПАН и вермикулита с добавлением малеинового ангидрида (ПМВ).

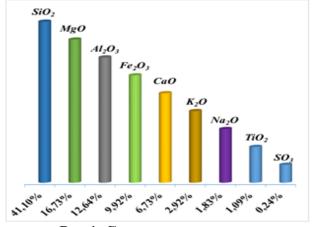


Рис 1. Состав вермикулита Тебинбулок.

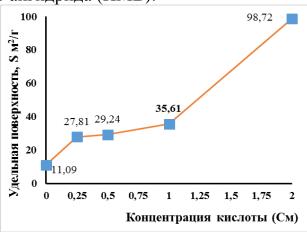


Рис 2. Влияние концентрации соляной кислоты на изменения удельной поверхности вермикулита (τ=2 часа)

Состав вермикулита Тебинбулак показан на рисунке 1 и состоит в основном из смеси различных веществ. Трудно рассчитать кристаллографический состав ВМТ, и общая формула для него такова:  $[Mg,Fe,Al)_3$   $[(Al,Si)_4O_{10}].(OH)_2$  Mx  $nH_2O$ , где М-количество обменных катионов, а х-количество эквивалентов доступных обменных катионов. Вермикулит был обработан НСІ в различных концентрациях для увеличения удельной поверхности и количества дополнительных групп (рис Обработка вермикулита различными концентрациями НСІ значительно увеличила его площадь поверхности и пористость. Увеличение концентрации кислоты привело к частичному вымыванию ионов железа, алюминия и магния из октаэдрических слоев. Для дальнейшего расширения слоев вермикулита, обработанных соляной кислотой, получения И композиционного материала с ПАН малеиновый ангидрид (МА) механически смешивали с раствором уксусной кислоты. Уксусная кислота действует как гидрофильному вермикулиту. Слоистый переносчик MA малеинового ангидрида-вермикулита (МА) также состоит из тетраэдрических октаэдрических слоев, как вермикулит. Органическая модификация

вермикулита с помощью MA обеспечивает более стабильные связи с полимером. Здесь MA действует как связывающий вермикулита с полимером, и как расширяющий агент межслойное пространство вермикулита.

Рис 3. Образование ПАН-МА в слоях вермикулита

Сополимеризация малеинового ангидрида акрилонитрилом, находящимся в слоях вермикулита, показана на рисунке 3. Реакция сополимеризации протекает по радикальному механизму в присутствии инициатора. Сополимер содержит большое количество акрилонитрила, который представляет собой статистический сополимер. Гидроксильная группа вермикулита может образовывать водородную связь карбоксильными группами сополимера. В случае, когда АН, МА и ВМТ были получены в соотношении 4:1:2, был получен ионит с наибольшим значением СОЕ.

В реакции сополимеризации полученный продукт представляет собой статистический сополимер с высоким содержанием полиакрилонитрила. Между слоями вермикулита сополимеры акрилонитрил и малеиновой кислоты образуют водородную связь между гидроксильной группой вермикулита и карбоксильными группами малеиновой кислоты.

Сополимер (ПМВ) полиакрилонитрила, синтезированный с вермикулитом и малеиновой кислотой, обладает катионообменными свойствами. СОЕ по NaOH составляет 2,3 мг-экв/г. Использованный вермикулит также обладает катионообменными свойствами с СОЕ 1,0 мг-экв/г по NaOH.

В дальнейшом для повышения сорбционных свойств полимер композита была проведена дополнительная модификация азот содержащим основанием. Для этого была проведена химическая модификация −С≡N групп полимер композизионного материала с гидроксиламином (рис 4). Реакция между гидроксиламином и нитрильной группой ПАН протекает по механизму нуклеофильного присоединения:

Рис 4. Реакция модификации ПАН гидроксиламином и трехмерный вид продукта реакции.

Результаты исследования влияния продолжительности реакции, температуры и концентрации модифицирующего реагента ГА на СОЕ модифицированного сорбента ПМВ-ГА представлены на рис 5.

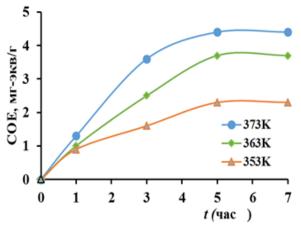


Рис 5. Зависимость ПАВ сорбента ПМВ-ГА от времени реакции при различных температурах. [ГА]=0,15 М

На рис 5 показано, что при модификации полимер композиционного материала ГА с увеличением продолжительности реакции и температуры, увеличивается СОЕ полученных сорбентов, то есть превращение нитрильных групп в анионообменные функциональные группы в ПАН увеличивается. При этом были получены полимер композиционные сорбенты со СОЕ 4,4 мг-экв/г по НСІ. Это была достигнута, при концентрация ГА 0,15 М. Показано, что при концентрации гидроксиламина 0,15 М цианогруппы превращались в амидоксимные группы за 5 часов с конверсией 38%

Модифицированные амидоксимы в основном присутствуют в форме стабилизированной внутримолекулярной водородной связью (амидоксим и гидроксам).

Используя кинетические данные, полученные при модификации ПМВ гидроксиламином, была рассчитана энергия активации этой реакции в соответствии с уравнением Аррениуса (рис. 6).

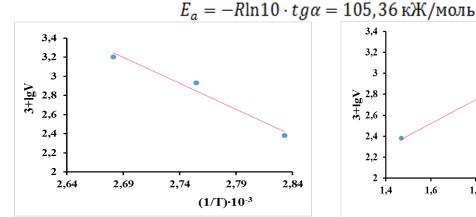


Рисунок 6. Зависимость lgV от 1/T.  $[\Gamma A]$ =0,15 M, t =5 часов.

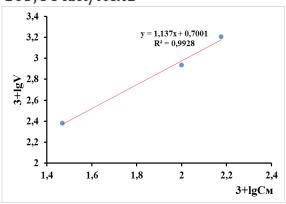


Рисунок 7. Логарифмическая зависимость скорости реакции модификации ПМВ от концентрации ГА (T=373K)

Модификация ПМВ-ГА происходить в гетерогенных условиях, в котором скорость зависит только от концентрации вещества в жидкой фазе. На основе кинетических результатов, полученных из рис. 7 был рассчитан порядок реакции химической модификации ПМВ с ГА по и его значение составило 1,1. Скорость уравнения реакции взаимодействия ПМВ с ГА:

$$V=K [\Gamma A]^{1,1}$$

Изучение кинетики модификации ПМВ ГА выявлено благоприятные условия реакции модификации полиамфолит (табл 1).

Таблица 1 Зависимость СОЕ синтезированного полимерного композиционного материала от ПАВ ( $\Gamma$ A = 0,15 M) при различных массовых соотношение (AH: MA: BMT)

	СОЕ мг-экв/г		
AH:MA:BMT	По НС1	По NaOH	
1:1:1	2,0	1,7	
2:1:1	3,4	1,5	
3:1:1	4,0	1,4	
4:1:2	4,4	2,3	
5:1:2	4,2	2,0	

Как видно из табл 1, значения СОЕ ПМВ-ГА оказались высокими, при массовом соотношение компонентов 4: 1: 2. Таким образом был получен полиамфолит с СОЕ 4,4 мг-экв /г по HCl и 2,3 мг-экв / г по NaOH.

В третьей главе «Физико-химические и сорбционные свойства ионитов, синтезированных на основе ПАН и вермикулита» изучались физико-химические свойства ВМТ и синтезированного сорбента ПМВ-ГА, а также сорбция ионов меди (II) и никеля (II).

Проведен анализ ИК-спектров вермикулита и синтезированного продукта ПМВ-ГА. Для ВМТ положение и интенсивность линий, наблюдаемых в области  $3656 \text{ см}^{-1}$ , соответствуют группам Si-OH и Al-OH (-OH) соответственно. Группы Si-O-Si в тетраэдрической части дают сигнал в области до  $954,12 \text{ см}^{-1}$ . В областях  $720 \text{ см}^{-1}$ ,  $650 \text{ см}^{-1}$  было наблюдено деформационные колебания Si-O групп. При модификации композита ПМВ гидроксиламином, в ИК-спектрах ПМВ-ГА появились некоторые (-CH<sub>2</sub>-) симметричные и асимметрично удлиненные пики поглощения в области  $2927 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на проникновение органического вещества между слоями вермикулита. Широкие линии поглощения в областях  $3200-3500 \text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным и деформационным колебаниям (-NH2, -OH) групп. Валентное колебания > C = N-связей наблюдались в области  $1655 \text{ см}^{-1}$ .

Изучена хемостойкость синтезированного сорбента ПМВ-ГА, образцы сорбента хранились 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 синтезированный сорбент ПМВ-ГА оказался устойчивым к действию сильных окислителей.

Капиллярно-пористая структура сорбентов на основе ПАН и вермикулита: значения удельной поверхности и пористости исследованы

методом сорбции паров бензола. По изотермам адсорбции в исследуемых системах адсорбция бензола в ПМВ-ГА оказалась в 3 раза выше по сравнению с исходным вермикулитом (рис. 8).

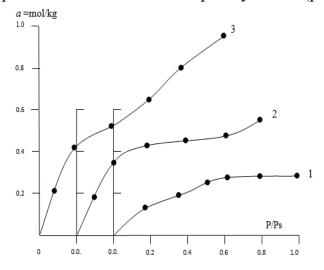


Рис 8. Изотермы адсорбции паров бензола вермикулитом ВМТ (1), ПМВ (2), ПМВ-ГА (3)

Показано, что степень адсорбции резко увеличивалась от нулевого относительного давления до P/ Ps $\approx$ 0,2 и приближалась к состоянию насыщения в диапазоне P/Ps $\approx$ 0,8-1. На основе полученных изотерм рассчитывали емкость монослоя ( $\alpha_m$ ), удельную поверхность (S) и адсорбцию при насыщении ( $\alpha_s$ ) адсорбентов с использованием уравнения БЭТ. Удельная поверхность и объем насыщения ПМВ-ГА оказались выше, чем в исходном вермикулите (табл. 2).

Таблица 2 Структурно-сорбционные характеристики адсорбции паров бензола на вермикулите и сорбентах на его основе

№	Адсорбенты	Ёмкость монослоя, ат, моль/кг	Относительная поверхность, S м <sup>2</sup> /г	Адсорбция насыщения, αs, моль/кг
1	BMT	0,148	35,61	0,22
2	ПМВ	0,248	59,63	0,53
3	ПМВ-ГА	0,323	77,67	0,92

При обработке вермикулита кислотой между слоями адсорбентов открываются дополнительные поры (табл. 3).

Таблица 3 Объем микропор и объем насыщения синтезированных полимерных композициях

$N_{\underline{0}}$		Объем микропор	Объем мезопор	Объем насыщения
	Адсорбенты	$W_0$ · $10^3$ , м $^3$ /кг	$W_{me}$ · $10^3$ , $M^3/K\Gamma$	$V_s$ · $10^3$ , м $^3$ /кг
1	BMT	0,012	0,008	0,02
2	ПМВ	0,04	0,005	0,045
3	ПМВ-ГА	0,07	0,01	0,08

Объем микропор ПМВ-ГА, рассчитанный по уравнению теории насыщения микропор, оказался в 7 раз больше, чем у исходного

вермикулита. Видно, что адсорбция паров бензола на ПМВ-ГА увеличилась в 3 раза по сравнению с исходным вермикулитом.

Для очистки промышленных сточных вод с полимер композиционными материалами на основе ПАН и вермикулита от тяжелых металлов необходимо повысить их сорбционные свойства и снизить гидрофильные свойства, поскольку относительное насыщение вермикулита водой приводит к снижению абсорбции ионов тяжелых металлов. Для определения снижения гидрофильности важное значение имееть изучение адсорбции воды вермикулитом и сорбентами, синтезируемыми на его основе.

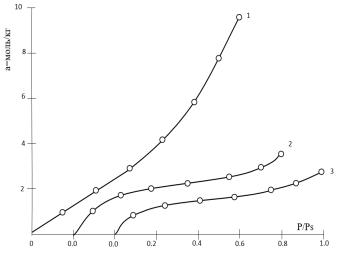


Рис 9. Изотерма адсорбции водяного пара ВМТ (1), ПМВ (2), ПМВ-ГА (3)

Из рис. 9 видно, что ПМВ и ПМВ-ГА, имеют адсорбцию в почти в 3 раза меньше, чем исходный вермикулит. Использование вермикулитового полимерного композиционного материала (ПМВ) и модификация его ГА приводит к снижению гидрофильности до 3 раз (рис. 9).

На основе изотерм адсорбции водяного пара в ПМВ и ПМВ-ГА относительно вермикулита была рассчитана монослойная емкость  $\alpha_{\scriptscriptstyle M}$ , объем насыщения  $a_{\scriptscriptstyle S}$  и их удельная поверхность S (табл. 4).

Таблица 4 Структурно-сорбционные характеристики адсорбции водяного пара на модифицированных сорбентах

Адсорбенты	Вместимость монослоя, <i>a</i> <sub>m</sub> , моль/кг	удельная поверхность, S м <sup>2</sup> /г	Адсорбция насыщения, <i>a</i> s, моль/кг	
BMT	1,15	76,11	10	
ПМВ	1,20	79,30	3,5	
ПМВ-ГА	1,22	79,80	2,5	

Примерно 3,5 моль/кг водяного пара поглощается порами ВМТ, а оставшаяся часть поглощается адсорбентом. Удельные поверхности (S) ПМВ и ПМВ-ГА практически равны друг другу. Из этого следует сделать заключение, что при получении полимеркомпозиционных материалов из вермикулита и полиакрилонитрила, гидрофильных свойств вермикулита снижаються и повышается гидрофобных свойств.

Анализ СЭМ обеспечивает прямое наблюдение изменений площади поверхности и морфологии ВМТ и ПМВ-ГА. На рис 10 показаны слои ВМТ, обработанные кислотой. Зазоры между частицами вермикулита

неравномерны. В некоторых частях вермикулита поры очень плотно прилегают друг к другу, в других - очень широкие зазоры. Также видно, что полимерные вещества проникают между слоями ВМТ.

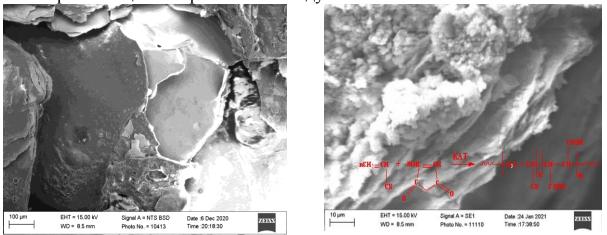


Рис-10. СЭМ-изображение композита ВМТ и ПМВ

Элементарный анализ был выполнен с использованием энергодисперсионного элементарного анализатора, который предоставил графический спектр электронных изображений, разделенных конкретными областями при получении данных по композиции. На рис 11 показано, что энергодисперсный спектр рентгеновских лучей увеличился в азоте в ПМВ-ГА по сравнению с пиком спектра азота в композите ПМВ, а процентное содержание элементов также варьировалось от 21,4 до 30,5%.

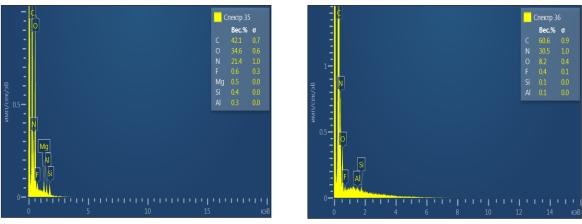


Рис 11. Энергодисперсный спектр поверхности композита ПМВ и ионитного композита ПМВ-ГА.

Сравнение рентгеновской дифракционной структуры полученных образцов (ВМТ, обработанный кислотой ВМТ (КВМТ) и ПМВ-ГА) показало, что после химической модификации образцов наблюдалось значительное уменьшение пика, соответствующего кристаллической структуры, и переход композиционного материала к более аморфной структуре.

По результатам расчета степень кристаллизации ВМТ, КВМТ и ПМВ-ГА рентгенофазовым методом ВМТ 72,7, КВМТ 79,8 и ПМВ-ГА составила 33,5. Повышенная скорость кристаллизации в КВМТ при обработке вермикулита соляной кислотой степень кристаллизации вермикулита увеличивалась за счет относительной очистки от различных веществ.

Введение MA в галереи ВМТ и перенос MA на сорбенты, сопилимеризованные с АН (ПМВ-ГА), прослеживается переход от кристаллического состояния к аморфному состоянию.

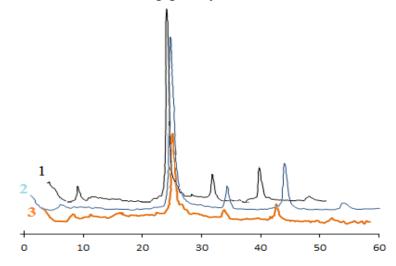


Рис 12. Рентгенограммы ВМТ-1, КВМТ-2, ПМВ-ГА.

Термогравиметрический анализ (ТГ и ДТГ) был использован для характеристики термической стабильности полученных ионитов ВМТ и Температурная устойчивость синтезированных  $\Pi MB-\Gamma A$ . полимерных композиционных материалов определялась температурными пределами, при которых начинается термическая и термоокислительная деструкция, а также низкомолекулярных соединений. Для выделением ЭТОГО была проанализирована температурная зависимость процесса дегидратации ВМТ путем увеличения температуры через ТГ. При повышении температуры наблюдалось уменьшение массы, теплового эффекта и изменение расстояния между слоями, то есть минералы вермикулита типа 2:1 характеризовались утечкой воды из межслоевого пространства. В моногидратированном слое катионы и вода расположены в межслоевых пространствах.

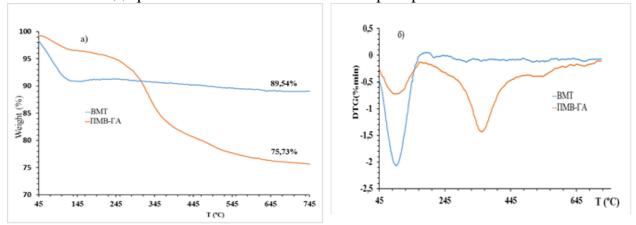


Рис 13. Термограммы ВМТ и ПМВ-ГА

Кривые ДТГ образцов ВМТ (рис. 13б) показывают эндотермический пик примерно при 91,60 ° C, что указывает на снижение влажности. Кривые ДТГ ПМВ-ГА показывают эндотермический пик при 355°C в основном из-за разложения полиакрилонитрила. Последующее разложение композита происходит из-за постепенного разрушения полимерных цепей. Кроме того,

кривые ТГ показали, что общее снижение массы ВМТ и ПМВ-ГА при 45—750°С составило 8,46 и 24,27% соответственно. Уменьшение массы полученных образцов свидетельствует об увеличении количества органических групп с –С-H, =NOH и –NH<sub>2</sub> при и модификации полимерного композиционного материала. Другими словами, можно сказать, что результаты анализа

Изучены сорбционные свойства cцелью выявления областей применения сорбента ПМВ-ГА построена изотерма сорбции. Изучены физико-химические закономерности процесса сорбции ионов Cu (II), Ni (II) из растворов на синтезированный сорбент ПМВ-ГА в статических условиях. Для использовали водные растворы солей CuSO<sub>4</sub>\*6H<sub>2</sub>O, ЭТОГО  $Ni(NO_3)_2*6H_2O.$ 

По результатам сорбции ионов металлов сорбентом ПМВ-ГА построена изотерма сорбции. С увеличением температуры и концентрации ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  в исходном растворе, сорбция увеличивается. Изотермы сорбции - важнейший инструмент для анализа равновесных процессов сорбции. Для описания изотермы сорбции использованы уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. В табл 5 приведены постоянные параметры моделей изотерм сорбции Ленгмюра и Фрейндликса и результаты расчета коэффициента корреляции  $R^2$ .

Таблица 5 Значения констант Ленгмюра и Фрейндлиха при сорбции ионов  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ 

Ионы	]	<b>Константы</b> Ј	Іенгмюра	Константы Фрейндлиха			
ИОНЫ	$q_{\text{max, M}\Gamma/\Gamma}$	$K_{\mathrm{L}}$	$R_L$	$R^2$	1/n	$K_{\mathrm{F}}$	$R^2$
$Cu^{2+}$	163,09	0,0066	0,705	0,9952	8,496	128,5	0,835
Ni <sup>2+</sup>	150,36	0,0061	0,713	0,9925	6,983	112,4	0,874

Из данных, представленных в табл 5, можно сделать вывод, что поглощение ионов  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  сорбентом ПМВ-ГА при различных температурах подчиняется теории мономолекулярной сорбции Ленгмюра.

Кинетические модели (методы псевдо первого и псевдо второго порядка) были использованы для определения механизма сорбции ионов  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  на сорбенте на основе ПМВ-ГА. Кинетические параметры сорбции приведены в табл 6.

Таблица 6 Кинетические параметры сорбции ионов  $Cu^{2+}$ и  $Ni^{2+}$ 

псевдопервый порядок									
Ион	С <sub>0</sub> (моль/л)	q <sub>e</sub> (мг г <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (дақ <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$	Ион	С <sub>0</sub> (моль/л)	q <sub>e</sub> (мг г <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (дақ <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$
	0,025	110,02	0,057	0,8977	Ni <sup>2+</sup>	0,025	104,10	0,061	0,8932
Cu <sup>2</sup>	0,05	131,43	0,055	0,8796		0,05	121,52	0,053	0,901
	0,075	144,76	0,043	0,8998		0,075	132,37	0,041	0,9267
	0,1	160,31	0,041	0,9186		0,1	148,95	0,039	0,9677

	псевдовторой порядок									
Ион	С <sub>0</sub> (моль/л)	q <sub>e</sub> (мг г <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (г мг <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$	Ион	С <sub>0</sub> (моль/л)	q <sub>e</sub> (мг г <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (г мг <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$	
	0,025	114,92	0,0046	0,936		0,025	106,17	0,00341	0,9273	
Cu <sup>2+</sup>	0,05	132,33	0,0043	0,9575	Ni <sup>2+</sup>	0,05	122,11	0,00319	0,9463	
Cu	0,075	147,56	0,0039	0,9459	- 11	0,075	136,89	0,00218	0,9763	
	0,1	165,24	0,0024	0,9928		0,1	155,37	0,00124	0,9911	

На графике процесса сорбции второго порядка в табл 6 коэффициент корреляции близок к таковому адсорбции первого порядка ( $\mathbb{R}^2$ ), а значения кинетических параметров в таблице показаны с учетом упорядоченной кинетики адсорбции.

Исследовано изменение термодинамических параметров в процессах сорбции ионов  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  из растворов при 293, 303 и 313К сорбентом ПМВ- $\Gamma A$ . Для этого значения  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  определяли по графику зависимости LnK и 1/Т в процессе сорбции в растворе. Полученные результаты представлены в табл 7, из которой видно, что сорбент ПМВ-ГА способен избирательно поглощать ионы Cu (II) и Ni (II). Приведенные данные показывают, что с температуры сорбция увеличивается протекает повышением свободной уменьшением энергии, энтальпии энтропии, что свидетельствует об её ионообменном характере. Это показывает, что сорбция ионов  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ сорбентом ПМВ-ГА происходит самопроизвольно.

Таблица 7 Изменение термодинамических функций при сорбции ионов Си (II) и Ni (II) ПМВ-ГА

	Ионы	$\Delta H^0$	$\Delta S^0$	$\Delta \mathrm{G}^0$ (Дж/моль)			
-	металлов	(Дж/моль)	(Дж/мольК)	293 K	303 K	313 K	
	$Cu^{2+}$	24968,68	120,96	-6015,67	-6135,79	-6255,86	
	Ni <sup>2+</sup>	22964,27	107,68	-5673,54	-5712,71	-59580,8	

Рентгенофлуоресцентным анализом изучена сорбция ионов меди (II) и никеля (II) на ионите (ПМВ-ГА), полученного на основе ПАН и вермикулита.

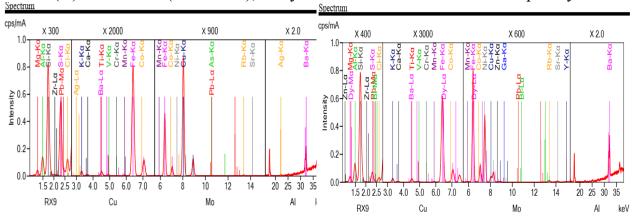


Рис 14. Спектр рентгенофлуоресцентного анализа ионов меди (II), поглощенных сорбентом ПМВ-ГА

Рис 15. Спектр рентгенофлуоресцентного анализа никеля (II), поглощенных сорбентом ПМВ-ГА

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа показывают, что обмен ионов меди (II) и никеля (II) синтезированный ПМВ-ГА составил 1,92 для иона меди (II) и 1,67 % соответственно для ионов никеля (II).

Для изучения регенерационных свойств сорбента ПМВ-ГА очень важен его цикл десорбции. Влияние цикла регенерации сорбента ПМВ-ГА на динамическую обменную емкость (ДОЕ) на ионы меди (II) и никеля (II) представлено в табл 8.

Сорбция - десорбция сорбента ПМВ-ГА

дое, До десорбции После десорбции 2 4 3 5 1 По Cu<sup>2+</sup> 160 159 158,3 157,5 156,8 156 По Ni<sup>2+</sup> 145 144,3 143,2 141,5 140,1 139,6

Таблица 8

Сорбированные ионы металлов десорбировались водным раствором соляной кислоты в динамических условиях. Десорбция металлов меди и никеля составила 97,5 и 96,3 % соответственно.

 $M\Gamma/\Gamma$ 

Таким образом, сорбент ПМВ-ГА может быть использован при очистке сточных вод от ионов меди и никеля и концентрирования технологических растворов.

В четвертой главе диссертации «Методы проведения химических изменений и изучения физико-химических свойств синтезированного композита» описаны используемые реагенты, методы синтеза сорбентов, методы исследования, применяемые для изучения их физико-химических свойств.

#### Выводы

- 1. Величина энергии активации определена изучением кинетики ионного обмена химически модификацированного ПМВ гидроксиламином путем синтеза композиционных материалов полиакрилонитрил-малеиновой кислоты и вермикулита на основе полиакрилонитрила и вермикулита, скорость реакции зависит только от концентрации модифицирующего агента.
- 2. В результате изучения структуры и физико-химических свойств синтезированных ионитов выяснилось, что они имеют полиамфолитическую составе карбоксильные, природу, содержат В своем амидоксимные, отрицательные ионудерживающие группы.
- 3. Изучены физико-химические свойства сорбента на основе ПАН и вермикулита  $(\Pi MB-\Gamma A),$ определена его химическая и стабильность, электронные микрофотографии также получены энергодисперсный спектр поверхности, и проведен анализ структурносорбционных параметров.
- 4. На основе изучения кинетики и термодинамики процесса сорбции ионов меди (II) и никеля (II) синтезированным полиамфолитом (ПМВ-ГА) показано, что она подчиняется теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

- 5. Сорбционно-десорбционные процессы ионов меди (II) и никеля (II) в динамических условиях проводились на синтезированном сорбенте и результаты показали, что сорбционные свойства полимафолита на практике не меняются при повторном использовании, что позволило рекомендовать его к повторному использованию.
- 6. Синтезированный полиамфолит (ПМВ-ГА) рекомендован для обнаружения и отделения ионов меди (II) в объектах окружающей среды и технологических материалах в ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» и АО «Ферганаёгмой».

## ONE-TIME SCIENTIFIC COUNCIL AT DSc.03/30.12.2019.K.01.03 ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

# FERGANA POLYTECHNIC INSTITUTE NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

#### MAKHKAMOV BUNYOD

# OBTAINING AND PROPERTIES OF ION EXCHANGERS BASED ON POLYACRYLONITRILE AND VERMICULITE

02.00.06 - High molecular compounds

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

The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number of B2021.1.PhD/K211

The dissertation has been carried out at the Fergana polytechnic institute, National university of Uzbekistan

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) is available on the website at ik-kimyo.nuu.uz and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal www.ziyonet.uz.

Scientific supervisors:

Gafurova Dilfuza

Doctor of Chemical sciences, Dotsent

Official opponents:

Beknazarov Hasan

Doctor of Technical sciences, Professor

Rustamov Makhammasidiq

Doctor of Philosophy in Chemistry, PhD

Leading organization:

Tashkent Institute of Chemical Technology

Defense of the dissertation will on "27" 12 2021 at 11 at a meeting of the one-time Scientific Council at Scientific Council DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National university of Uzbekistan. (Address: 100174, Tashkent, street Universitetical 4. Chemical faculty of the National University of Uzbekistan. Ph.: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru)

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under № 153 (Address: 100174, 4 University street, Tashkent, National University of Uzbekistan, tel.: (99871) 246-67-71).

The abstract of the dissertation has been distributed on  $\frac{15}{2}$   $\frac{12}{2021}$  year Protocol at the register  $\frac{12}{2021}$  dated  $\frac{15}{2021}$   $\frac{12}{2021}$  year

Chairman of the one-time Scientific council
on awarding scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

M. Makhkamov cientific secretary of the one-time Scientific council of awarding scientific degrees, doctor of chemical sciences

Chairman of scientific seminar at one-time Scientific council at on awarding of scientific degrees, doctor of chemical sciences, professor

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

The purpose of the research: obtain ion-exchanger based on a composite material of polyacrylonitrile and vermiculite and determination of their physic chemical properties.

**Objects of the research** are polyacrylonitrile, maleic anhydride, vermiculite mineral, hydroxylamine, metal salts.

#### The scientific novelty of the research is as follows:

for the first time the optimal conditions for obtaining an anion-exchange sorbent based on polyacrylonitrile and vermiculite have been determined;

for the first time, the optimal conditions for obtaining an anion-exchange sorbent have been determined;

it has been proved that modification has depended on the porous structure of the polyacrylonitrile-vermiculite composition and obeys the laws of the kinetics of heterogeneous processes;

as a result of physic chemical investigations of absorption of ions copper (II) and nickel (II) in the synthesized ion-exchanger, it was found that the absorption process has carried out owing to ion exchange, and chelation;

based on the results of X-ray fluorescence analysis, it was proved that the absorption of copper (II) and nickel (II) ions by polymer composite ion exchanger is higher than that of vermiculite.

#### Implementation of research results.

Based on scientific results obtained at investigation of the physic-chemical properties of new ion-exchangers based on local raw materials of PAN and vermiculite:

the elaborated sorption-spectroscopic method was introduced into the practice of Mubarak Gas Processing Plant LLC (reference from Mubarak Gas Processing Plant LLC dated April 27, 2021, 695 / SK-04). Obtained allowed to carried out to express the determination of copper (II) ions in environmental objects and technological materials;

polymer-composite ion exchanger has been introduced into the practise of "Fergana yog moy" JSC (certificate No. 01/44 of JSC "Fergana yog moy" JSC dated January 27, 2021). As a result, copper (II) ions in technological waters were concentrated and separated from 99,75 to 99,95 %.

#### The structure and volume of the thesis.

The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, references, and an appendix. The volume of the thesis is 114 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.Ғ., Гафурова Д.А. Кинетика и термодинамика сорбции органических ионов полимерным сорбентом на основе полиакрилонитрила // Universum: химия и биология, 2019. № 12 (67). С. 45-50 (02.00.00. № 2).
- 2. Рохимбоева З.М., Махкамов Б.Г., Гафурова Д.А. Сорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов с использованием полиакрилонитрил/вермикулита // Universum: химия и биология, 2021. № 1 (79). C. 61-65 (02.00.00. № 2).
- 3. Махкамов Б.Г., Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Гафурова Д.А. Мис (II) ионларини сорбция учун комплекс хосил килувчи полимер материаллар олиш // FarDU. Ilmiy xabarlar Научный вестник. Фарғона, 2019. № 6. Б. 25-29 (02.00.00. № 17).
- 4. Makhkamov B., Shaxidova D., Gafurova D. Synthesis of polyacrylonitryl/vermiculite composite and its modification with hydroxyl amine // Kompozitsion materiallar Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali. Тошкент, 2020. N 4. Б. 206-208 (02.00.00. N 4).
- 5. Mahkamov B., Gafurov D. Synthesis ion exchange properties of new polyacrylonitrile/vermiculite composite // FarDU. Ilmiy xabarlar Научный весник. Фарғона, 2020. № 6. Б. 16-20 (02.00.00. № 17).

# II бўлим (II часть; II part)

- 6. Gafurova D., Makhkamov B. Removal of copper(II) in vermiculite andpolyacrylonitrile/vermiculite composite // Global and regional aspects of sustainable development Copenhagen. Copenhagen, 2021. № 43. February. P. 579-586.
- 7. Махкамов Б., Шахидова Д., Гафурова Д. Получение и изучение сорбционных свойств комплексообразующих ионообменных материалов на основе полиакрилонитрила / VI Международнои научно-практическои конференции «Наука и образование в современном мире: вызовы XXI века». Секция 2. Химические науки. Нур-султан, 2020. С. 81-84.
- 8. Maxkamov B.Gʻ., Gafurova D.A. Poliakrilonitril (PAN)/(VMT) vermikulit kompozitsion materiallarda benzol bugʻi adsorbsiyasi / Международная научно-техническая конференция. Роль современной химии

- и инноваций в развитии национальной экономики. Фергана, 2021. 27-29 мая. С. 110-111.
- 9. Махкамов Б.Ғ, Гафурова Д.А. Маҳаллий хомашёлар (палиакрилонитрил/вермикулит) асосида олинган ионит / Сборник научных трудов Международной конференции «Наука и инновации» Центр передовых технологий при МИР РУз. Ташкент, 2020. 26 ноября. 2-часть. С. 70-71.
- 10. Makhkamov B., Rohimboyeva Z, Gafurova D. Receiving anionite based on poliacrylonitryle / Materials of the XVI International scientific and practical conference. Sheffield science and education ltd, 2020. April 30 May 7. Volume 9. P. 94-95.
- 11. Махкамов Б.Г., Гафурова Д.А. Полиакрилонитрил асосида ионалмаштирувчи сорбентлар олиш / Ферганский политехнический институт Международная научно-техническая конференция «Совершенствование и внедрения инновационных идей в области химии и химической технологии». Фергана, 2020. С. 64-67.
- 12. Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Махкамов Б.Ғ., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Полиакрилонирилли анионитлар асосида мис (II) ионларига селектив бўлган поликомплексонлар олиш / «Биоорганик кимё фани муаммолари» мавзусидаги ІХ Республика ёш кимёгарлар конференцияси. Наманган, 2019. 26-27 апрель. Б. 168-170.
- 13. Махкамов Б.Ғ., Рохимбоева З.М., Жамолов М. Полиакрилонитрилни модификациялаб янги ион алмаштирувчи сорбентлар олиш / «Функционал полимерлар фанининг замонавий холати ва истикболлари» мавзусидаги профессор-ўкитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари. Тошкент, 2020. Б. 87.
- 14. Maxkamov B.G', Gafurova D.A. Modifikatsiyalangan poliakrilonitril / vermikulit kompozitining Cu(II) uchun adsorbsiyasi / «Кимёнинг долзарб муаммолари» номли Республика илмий-амалий анжуман материаллари тщплами. Тошкент, 2021. 4-5 февраль. Б. 105-106.
- 15. Maxkamov B.G. Poliakrilonitrilni modifikasiyalab vermikulitli ion almashinuvchi sorbent olish / Иқтидорли талабалар, магистрантлар, докторантлар ва мустақил изланувчилар илмий-амалий анжумани материаллари. Фарғона, 2020. 24-25 апрель. Б. 607-608.
- 16. Makhkamov B., Gafurova D. Vermiculite and PAO/vermiculite sorption properties of pH-dependence / «Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривожи ва келажаги» мавзусидаги конференция тўплами. Тошкент, 2021. 27 май. Б. 165-166.

- 17. Махкамов Б.Ғ., Махкамова Н.О., Гафурова Д.А. Полиакрилонитрилни полифункционал аминлар билан поликомплексонлар олиш / «Кимё фани ва таълимнинг долзарб муаммолари» мавзусидаги Республика илмий-амалий анжуман материаллари. Фарғона, 2019. 29 октябрь. Б. 31-32.
- B.G'., Maxkamova 18. Maxkamov N.O. Pan/vermikulit tarkibli «Ўзбекистонда kompozitsion material илмий-амалий / тадкикотлар» 15-кўп тармоқли илмий-масофавий Республика мавзусидаги онлайн конференция материаллари. – Тошкент, 2020. – Б. 131.