

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
14.07.2016.Т.08.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

РАХИМОВА ЛАТОФАТ СОБИРЖОНОВНА

**ПОЛИКОНДЕНСАЦИОН ТИПДАГИ ТЕРМО-, КИМЁ-, РАДИАЦИЯГА
ЧИДАМЛИ ИОН АЛМАШГИЧ ПОЛИМЕРЛАР ОЛИШНИНГ ИЛМИЙ
ТАМОЙИЛЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.14- Органик моддалар ва улар асосидаги
материаллар технологияси**

(техника фанлари)

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент шаҳри – 2016 йил

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата докторской диссертации
Contents of the abstract of doctoral dissertation

Рахимова Латофат Собиржоновна	
Поликонденсацион типдаги термо-, кимё-, радиацияга чидамли	
ион алмашгич полимерлар олишнинг илмий тамойилларини	
ишлаб чиқиш.....	3
Рахимова Латофат Собиржоновна	
Разработка научных принципов получения термо-химо	
радиационноустойчивых ионообменных полимеров	
поликонденсационного типа.....	27
Rakhimova Latofatkhon	
Development of scientific principles on obtaining of thermo-, chemical-, radiation resistant ion	
exchange polymers of polycondensation type.....	51
Эълон қилинган ишлар рўйхати	
Список опубликованных работ	
List of published works.....	74

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
14.07.2016.Т.08.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

РАХИМОВА ЛАТОФАТ СОБИРЖОНОВНА

**ПОЛИКОНДЕНСАЦИОН ТИПДАГИ ТЕРМО-, КИМЁ-, РАДИАЦИЯГА
ЧИДАМЛИ ИОН АЛМАШГИЧ ПОЛИМЕРЛАР ОЛИШНИНГ ИЛМИЙ
ТАМОЙИЛЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.14- Органик моддалар
ва улар асосидаги материаллар технологияси
(техника фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент шаҳри – 2016 йил

Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида 30.09.2014/В2014.3-4.Т27 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Тошкент кимё-технология институтида бажарилган. Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) Илмий кенгаш веб саҳифаси (www.tkti.uz) ва «Ziyonet» таълим ахборот тармоғида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи: Расмий оппонентлар:

Магруппов Фарход Асадуллаевич кимё
фанлари доктори, профессор

Юнусов Мирахмат Пулатович
техника фанлари доктори, профессор

Мухамедиев Мухтар Ганиевич
кимё фанлари доктори, профессор **Умумий ва**

Етакчи ташкилот:

Туробжонов Садриддин Махаммаддинович
техника фанлари доктори, профессор

ноорганик кимё институти

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги 14.17.2016.Т.08.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2016 йил «___» _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўчаси 32-уй. Тел.: (99871)244-79-21, факс: (99871)244-79-17, e-mail: tkti_info@mail.ru.)

Докторлик диссертацияси билан Тошкент кимё-технология институти Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (___ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўчаси 32-уй. Тел.: (99871)244-79-20).

Диссертация автореферати 2016 йил «___» _____ куни тарқатилган.
(2016 йил «___» _____ даги ___ рақамли реестр баённомаси).

Қ.О.Додаев

Фан доктори илмий даражасини берувчи илмий кенгаш
раиси, т.ф.д., профессор

А.С. Ибодуллаев

Фан доктори илмий даражасини берувчи илмий кенгаш
илмий котиби, т.ф.д., профессор

Г. Раҳмонбердиев

Фан доктори илмий даражасини берувчи илмий кенгаш
ҳузуридаги илмий семинар раиси, к.ф.д. профессор

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда бутун дунёда гидрометаллургия, оқова сувлар ва ишлаб чиқариш эритмаларини тозалаш, сувни тайёрлаш жараёнларида ион алмашинувчи полимерлар кенг қўлланилмоқда. Сорбцион ва селективлик хоссалари юқори бўлган ион алмашинувчи полимерларни ишлаб чиқиш ва уларнинг эксплуатацион хоссаларини бошқаришнинг замонавий усуллари яратиш долзарб муаммолардан бири бўлиб қолмоқда¹.

Республикамизда мустақиллик йилларида фурфурол, бензогуанидин ва полиэтиленполиамин иштирокида поликонденсациялаш йўли билан мис, молибден ионларига нисбатан танловчан хусусиятли комплекс ҳосил қилувчи кучсиз асосли анионит яратиш; фурфурол ва ароматик халқалар тутган бирикмалар асосида янги поликонденсацион турдаги ионитлар олиш, уларнинг кимёвий ва термик таъсирларга чидамлилигини ошириш йўналишларида илмий ишлар олиб боришга алоҳида эътибор қаратилди. Жаҳонда стирол, дивинилбензол, акрил кислотаси, акрилонитрил, винилпиридин каби мономерлар асосида полимеризацион турдаги ион алмашинувчи полимерлар олиш технологиялари йўлга қўйилган. Ион алмашинувчи полимерлар ишлаб чиқишда қатор, жумладан, қуйидаги йўналишларда тегишли илмий ечимларни асослаш зарур: юқори хароратга ва кимёвий таъсирларга чидамли, механик мустаҳкам ион алмашинувчи полимерлар олиш усуллари ишлаб чиқиш; сорбцион, селективлик ва эксплуатацион хоссалари юқори бўлган ион алмашинувчи полимерлар олишнинг мақбул шароитларини аниқлаш; маҳаллий хом ашёлар асосида мавжуд мономерлардан фойдаланиб, янги ион алмашинувчи полимерлар олиш технологияларини яратиш долзарб муаммоларга қаратилган тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ-1442-сон «Ўзбекистон Республикасининг саноатини ривожлантириш устунлари тўғрисида»ги, 2009 йил 12 мартдаги ПҚ-1072 сонли «Ишлаб чиқаришни модернизация қилиш, техникавий ва технологик қайта жихозлаш бўйича энг муҳим лойиҳаларни амалга ошириш чора-тадбирлари дастури тўғрисида»ги ва 2015 йил 11 февралдаги ПҚ-2298-сон «Тайёр маҳсулот, бутловчи маҳсулот ва материаллар ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштириш дастури тўғрисида»ги қарорларида ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши нинг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика

¹Резник Я.И. Оптимизация ионообменной технологии водоподготовки: фильтрование с противоточной регенерацией // Ж. // Акватерм. — 2003.- № 4. С. 42-44.

фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технология ва нанотехнология» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган. **Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи²**. Янги ион алмашинувчи полимерларни олишга ва қўллашга, йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, The University of Maryland (АҚШ), Ege University (Туркия), Maria Curie Sklodowska University (Польша), University of Kitakyushu (Япония), National Academy of Science of Belarus (Белоруссия), University of Melbourne (Австралия), Пластик массалар илмий-тадқиқот институтида (Россия), Қозоғистон фанлар академияси кимё фанлари илмий тадқиқот институтида (Қозоғистон) ва Тошкент кимё-технология институтида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Кимё саноати чиқинди сувларини тозалашга ишлатилувчи ион алмашинувчи полимерлар синтези ва уларнинг эксплуатацион хоссаларини ўрганишга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: стирол, дивинилбензол, акрил кислотаси, акрилонитрил, винилпиридин каби мономерлар асосида бир хил гранулометрик таркибли ионитлар олинган ва жорий қилинган (DowChemical Co АҚШ, Bayer AG Германия, Purolite international Ltd Буюк Британия); юкори микдорда олтингугурт тутган нефть маҳсулотини эпоксид смола билан модификациялаб поликонденсацион турдаги ион алмашинувчи полимерларни олиш усуллари яратилган (Қозоғистон фанлар академияси кимё фанлари илмий-тадқиқот институти, Қозоғистон); полистирол билан N-метилглюкамин асосида макроғовакли ион алмашинувчи полимерлар синтез қилинган ва геотермал сувлардан борни йўқотиш учун қўлланилган (Ege University, Туркия); стирол ва дивинилбензол асосида фосфор тутган ионитлар олинган ва уларни ишлаб чиқаришга тавсия этилган (Taejon National University of Technology, Жанубий Корея).

Дунёда ион алмашинувчи полимерларни яратиш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: яхшиланган физик-кимёвий, сорбцион ва селектив хоссали ион алмашинувчи полимерлар синтез қилиш; ион алмашинувчи полимерлар олиш технологияларини такомиллаштириш; термо-кимёвий барқарор ионитларни олиш ва қўлланиш соҳаларини кенгайтириш, самарадорлигини яхшилаш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Ион алмашинувчи полимерларнинг синтези бўйича Чмутов К.В., Самсонов Г.В., Кунин Р., Майерс Р., Синявский В.Г., Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Гельферих Ф., Гриссбах Р., Ергожин Е.Е., Ласкорин Б.Н., Джандосова К.Д., Коршак В.В., Тевлина А.С., Тростянская Е.Б., Даваньков А.Б., Лейкин Ю.А., Копылова В.Д., Бектуров Е.А., Ризаев Н.У., Туробжонов С.М., Миркомилов Т.М.,

⁻² Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи: <http://dx.doi.org/10.1081/SS-200068451>; <http://ebys.ege.edu.tr/ogrenci/ebp/course>; https://www.researchgate.net/profile/Beata_Podkoscielna; <https://www.kitakyu-u.ac.jp>; <http://ifoch.bas-net.by> ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

Джалилов А.Т., Магруппов Ф.М., Назирова Р.А., Таджиходжаев З.А. ва бошқалар илмий изланишлар олиб боришган.

Улар полимеризацион ва поликонденсацион турдаги ион алмашинувчи полимерларнинг термо-кимё-радиацион барқарорлигини ўрганиш мақсадида ионитларнинг ионлантирувчи нурланишларга, юқори температураларга чидамлилиги кимёвий структурасига, ионоген гуруҳлар табиатига, тикувчи агентнинг миқдори ва тикилиш даражасига боғлиқ эканлигини кўрсатиб беришган. Шу жумладан, фурфурол асосида бир қатор сульфокатионитлар, фосфорли нордон катионитлар, анионитлар ва ярим ўтказгич мембраналар олишга эришилган ва ишлаб чиқаришга йўналтирилган. Селективлик, сорбцион ва физик-кимёвий хоссалари ўрганилган.

Универсал кўрсаткичларга эга бўлган, агрессив муҳитларда ўзининг барча физик-кимёвий, сорбцион, механик мустаҳкамлик каби хоссаларини йўқотмайдиган фурфурол асосида синтез қилинган ион алмашинувчи полимерлар олиш технологияси ишлаб чиқиш, фурфуролни бошқа моддалар билан бирга полимерлар синтез қилиш, улар таркибига ионизирловчи поляр гуруҳларни киритиш йўли билан ион алмашинувчи полимерларни олиш илмий-амалий аҳамиятга эга.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг «Саноат оқова сувларини металл ионларидан ион алмашиниш усули билан тозалаш» (2012-2015 йй.) ҳамда ИТД-6. (ЁА 6-1) «Тўқимачилик саноати оқова сувларини бўёқ моддалардан тозалашнинг самарали технологиясини ишлаб чиқиш» (2014-2015 йй.) мавзусидаги амалий лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади термо-кимё-радиацион барқарор поликонденсацион турдаги ион алмашинувчи полимерлар олиш технологиясини яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

дифениламин ва фурфуролни поликонденсациялаб термо-кимёвий барқарорликка эга бўлган полифункционал кучсиз асосли анионитни олиш;
дифенилоксид ва фурфуролни поликонденсациялаб катион алмашинувчи полимерлар олиш;

дифенилоксидли – фурфуролли полимерни сульфурлаш, фосфориллаш асосида сульфо – ва фосфорли нордон катионитлар олиш;

макроговакли катион алмашинувчи полимер олиш;

олинган ионитларни натрий, кальций, магний, мис, никел ҳамда оқова сувлар таркибидаги минерал кислоталарга нисбатан сорбцион хоссаларини аниқлаш;

олинган ионитларнинг термо-кимё-радиацион чидамлилигини мис, никел, кобальт, уранил ва бошқа ионларга нисбатан сорбцион, комплекс ҳосил қилиш хоссаларини аниқлаш;

дифенилоксидли-фурфуролли полимер асосида полифункционалли

Тадқиқот объекти фурфурол, ароматик халқалар тутган - дифенилоксид ва дифениламин.

Тадқиқот предмети термо- кимёвий барқарор, кучсиз асосли комплекс ҳосил қилувчи анионит, шунингдек полифункционал, монофункционал сульфокатионит, макроғовакли сульфокатионит ва фосфорли нордон катионитлар.

Тадқиқот усуллари. Диссертацияда физик-кимёвий таҳлил усулларида: элемент таҳлили, алкалометрик титрлаш, Кнопп усулида бром сонини аниқлаш, трилометрия, йодометрия, потенциометрик титрлаш, ИҚ-спектроскопия, рентгенограмма, дифференциал-термогравиметрик таҳлил усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

дифениламин ва фурфуролни поликонденсациялаш йўли билан оғир металл ионларига комплекс ҳосил қилувчи хоссали термо-кимёвий барқарор кучсиз асосли анионит олиш усули ишлаб чиқилган;

ионоген группаларни киритиш учун дифенилоксидни фурфурол билан поликонденсациялаб, янги полимер матрицаси яратилган;

дифенилоксид ва фурфуролни поликонденсация реакциясини бошланғич мономерлар, катализатор табиати ва концентрацияси, реакция температураси ва бошқаларга боғлиқлиги аниқланган;

олинган полимерни сульфурлаш ва фосфориллаш реакцияларини технологик жараёни ишлаб чиқилган;

сульфокўмир билан олинган сульфокатионитни натрий, кальций, магний ионларига нисбатан сорбцион хоссалари, ишчи интервали, механик мустаҳкамлиги аниқланган;

фосфорли катионит таркибида мис ионлари тутган оқова сувлардан мис ионларини динамик шароитда сорбциялаши, катионитнинг регенерация технологияси такомиллаштирилган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси:

термо-кимёвий барқарор кучсиз асосли анионит олиш дифениламин ва фурфуролни поликонденсациялаш усули яратилган;

дифенилоксидни фурфурол билан поликонденсациялаб, полимер матрицаси яратилган;

бошланғич мономерлар, катализатор, реакция температураси ва босимга дифенилоксид ва фурфуролни поликонденсация реакцияси боғлиқлиги аниқланган;

полифункционал сульфокатионит олиш технологияси тавсия этилган; анионит, сульфокатионит, фосфорли нордон катионит олиш технологияси ишлаб чиқилган ва ишлаб чиқариш корхоналарда оқова сувларни тозалаш технологияси такомиллаштирилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги ИҚ-спектроскопия, рентгенография, дифференциал термик анализ, потенциометрия каби

замонавий усуллар ёрдамида экспериментал натижалар олинганлиги билан асосланган.

8

Тадқиқот натижаларини илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти поликонденсацион ионитлар-кучсиз асосли анионит, моно-ва полифункционал сульфокатионит, макроговакли сульфокатионит ва фосфорли нордон катионитни синтези усуллари ишлаб чиқилганлиги билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти фурфурол асосида олинган импорт ўрнини босувчи янги ион алмашинувчи полимерлар саноат оқова сувларини тозалашда, сувни тайёрлаш жараёнларида сувни юмшатишда, фурфурол асосида ион алмашинувчи полимерлар олиш технологияларининг қўлланиши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Саноат сувларини тозалаш ва деминераллаш учун олинган ион алмашинувчи полимерлар, уларни синтез қилиб олиш технологияси ва қўлланилиши бўйича олинган илмий натижалар асосида:

фурфурол ва дифенилоксид асосида олинган сульфокатионитнинг ташкилот стандарти Ts14825224-02:2016 ишлаб чиқилган. Мазкур стандартнинг тасдиқланиши сульфокатионитни ишлаб чиқаришнинг меъёрий асосини такомиллаштириш имконини беради;

фурфурол ва дифенилоксид асосида синтез қилинган янги фосфорли нордон катионитни олиш усулига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтирога патенти олинган (IAP 05133, 2015). Мазкур усул юқори радиацион барқарорликка эга бўлган катионит олиш имконини беради;

синтез қилиб олинган ион алмашинувчи полимерлар «Ўзкимёсаноат» АЖ корхоналарида оқова сувларни тозалаш ва сувни тайёрлаш жараёнларида юмшатиш учун жорий этилган («Ўзкимёсаноат» АЖнинг 2016 йил 1 ноябрдаги 01/3-3527/И-сон маълумотномаси). Олинган сульфокатионит ишлаб чиқариш шароитида артезиан сувини юмшатиш жараёнларида қўлланганда сувни қаттиқлиги 1,1 мг-экв/л гача камайтирилишига эришилди, саноат айланма сувларини тозалашда эса, тозалаш чегараси ГОСТ талабларига жавоб берди. Олинган фосфорли нордон катионит оқова сув таркибидаги мис ионларини сорбциялашда қўллашга тавсия этиш имконини берди.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари қуйидаги илмий-амалий анжуманларда, жумладан, «Кимё технология ва атроф-муҳит муҳофазаси долзарб масалалари» (Новочебоксарск, 2012); «Ресурс ва энергия тежовчи экологик зарарсиз композицион материаллар» (Тошкент, 2013); «Organic chemistry today» (Saint Petersburg, 2014); «Кимё, нефт-газ ва озиқ-овқат саноати инновацион технологиялари долзарб муаммолари» (Тошкент, 2014, 2015); «Ёшлар ва XXI аср-2015» (Курск, 2015);

«Композицион материаллар улардан маҳсулотлар олишнинг прогрессив технологиялари» (Тошкент, 2015); «Mendeleev – 2015» (Saint Petersburg, 2015); «Actual problems of innovative technologies in the development of chemical, petroleum – gas and the food – processing industries» (Tashkent, 2016)

9

мавзуларидаги республика ва халқаро илмий конференцияларда маъруза кўринишида баён этилган ҳамда апробациядан ўтказилган. **Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши.** Диссертация мавзуси бўйича жами 32 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этган илмий нашрларда 16 та, жумладан, 12 та республика ва 4 та хорижий журналларда нашр этилган. **Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 190 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект 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 очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **«Полимеризацион ҳамда поликонденсацион катионитлар, уларни олиш усуллари ва уларнинг хоссалари»** деб номланган биринчи бобида полимеризацион ва поликонденсацион турдаги сульфокатионитлар тадқиқотлари бўйича чоп этилган ишларнинг тахлили келтирилган. Гелли тузилишдаги фосфорли нордон катионитлар ва сульфокатионитларнинг синтези ва тадқиқотига бағишланган адабиётлар шарҳи олиб борилган. Турли хилдаги ғовак ҳосил қилувчи моддаларни қўшиш орқали синтез қилинган макроғовакли катионитлар, уларнинг кинетик хоссалари кўриб чиқилган. Фурфурол асосида олинган ион алмашинувчи полимерлар кўрсатилган. Катионитларнинг термик, кимёвий ва радиацион барқарорлигини ўрганиш соҳасида олиб борилган илмий натижалар тахлил қилинган.

Диссертациянинг **«Бошланғич моддалар ва сульфо- ва фосфорли нордон катионитларни синтез қилиш усуллари»** деб номланган иккинчи бобида бошланғич моддаларнинг характеристикаси ва тахлиliga, дифенилоксид ва фурфурол асосида полимерли матрицани синтези усулларига анионит, сульфо-ва фосфорли нордон катионитларни олиш усулларига, кимёвий ўзгартириш реакциялари кинетикасини ўрганиш

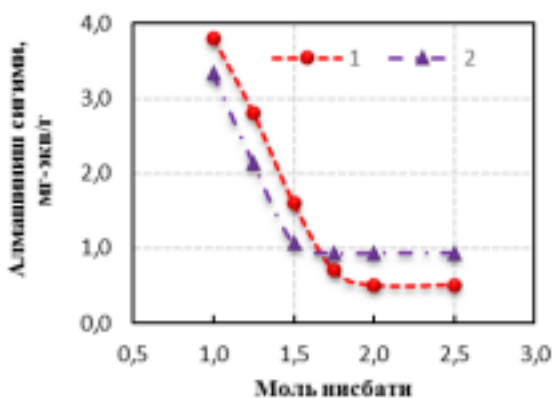
усулларига, ҳамда олинган катионитларнинг сорбцион ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш усулларига бағишланган.

Диссертациянинг «Полимернинг синтези, сульфирлаш, фосфориллаш ва макроговакли ионитни олиш» деб номланган учинчи бобида дифенилоксид ва фурфуролни поликонденсация реакциясини бориш

10

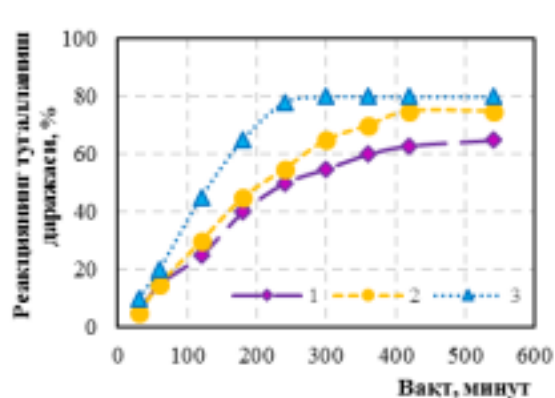
қонуниятларини ўрганиш, ҳамда катионитлар олиш мақсадида синтез қилинган полимерни сульфирлаш ва фосфориллаш реакциялари тадқиқотлари натижалари ва муҳокамаси изоҳланган.

Поликонденсацион ионитлар поликонденсация жараёнини олиб боришнинг оддийлиги ва бошланғич моддаларнинг мавжудлиги билан фаркланади. Поликонденсацион ионитлар хоссаларини яхшилашнинг истикболли йўлларида бири, таркибида ароматик ядро ва гетероциклик группировкалари бор бўлган бошланғич моддалардан фойдаланиш ҳисобланади, бу юқори термо-кимёвий барқарорликка, механик мустаҳкамликка эга бўлган ионитларни олиш имкониятини беради. Бундай моддалардан бири фурфурол ҳисобланади, у кимё саноати учун зарур бўлган турли-туман моддалар олиш учун бошланғич модда ҳисобланади. Термо кимёвий барқарор ва механик мустаҳкам анионит олиш мақсадида бошланғич модда сифатида: кўприк ҳосил қилувчи сифатида фурфуролдан ва ионоген тутувчи сифатида дифениламиндан фойдаланилиб, кучсиз асосли анионит олишга ҳаракат қилдик. Ишда олинган анионит хоссаларига фурфурол ва дифениламин нисбати, реакция температураси ва катализатор табиати таъсири тадқиқ қилинган. Фурфурол дифениламин билан ўзаро таъсирлашганда конденсирловчи ва тикувчи агент ҳисобланади, шунинг учун реакция муҳитдаги унинг концентрациясига олинган анионитнинг физик кимёвий хоссалари боғлиқдир. Фурфурол ва дифениламинни диметилформаид эритувчи муҳитида поликонденсацияланиш реакцияси уч ўлчамли структурани ҳосил бўлиши билан боради.



1-алмашиш сифими, 2- бўкувчанлик
1-расм. Дифениламинни фурфуролга молли нисбатини анионит хоссаларига таъсири

1-90°C, 2-100°C, 3-110°C



2-расм. Поликонденсация реакцияси тугалланиш даражаси (А)ни реакция давомийлигига боғлиқлиги

Олинган анионитнинг хоссалари олинган полимернинг тикилиш

даражасига яъни реакцион аралашмадаги фурфурол концентрациясига боғлиқдир (1-расм). Анионитнинг бўкувчанлиги ва алмашилиш сиғими реакцион аралашмада фурфурол миқдори камайиши билан ортади, бунинг ҳисобига ионитнинг механик мустаҳкамлиги ортади. Юқорида келтирилгандан келиб чиқиб, дифениламинни фурфуролга нисбатининг оптимали деб 1:1,25 қабул қилинди.

Поликонденсация жараёнига температура таъсирини аниқлаш мақсадида реакцияни - 90, 100, 110°C, $ZnCl_2$ катализатори иштирокида дифениламинни

11

фурфуролга нисбати 1:1,25 да олиб борилди. Фурфуролни дифениламин билан поликонденсацияси реакциясининг энг кўп даражада тугалланиши 6 соат давомида 100°C температурада кузатилади (2-расм).

Дифениламин ва фурфуролни поликонденсацияси реакция тезлигини нордон катализатор $ZnCl_2$ ни фурфуролнинг оғирлигидан 2,5,7,10% концентрацияси билан бошқарилган. Бошланғич моддалар моль нисбати 1:1,25. Катализатор $ZnCl_2$ нинг энг кўп оптимал концентрацияси фурфурол оғирлигидан 5-7% бўлиб, бунда реакцияни бир текисда бориши таъминланади.

1-жадвал

Дифениламин ва фурфуролни поликонденсациялаш йўли билан олинган анионитнинг асосий хоссалари

Кўрсаткичлар	Ўлчов бирлиги	
Сочилувчан оғирлик	г/мл	0,56
Сувда бўккан анионитнинг солиштира хажми	мл/г	2,1-1,9
0,1 н эритма бўйича алмашилиш сиғими:	мг-экв/г	
HCl	-//-	2,5-2,6
H ₂ SO ₄	-//-	3,8-3,5
HNO ₃	-//-	2,3-2,4
Термобарқарорлик 0,1н HCl эритма бўйича алмашилиш сиғими	мг-экв/г	2,48-2,46
Механик мустаҳкамлик	%	99

Олинган анионитнинг алмашилиш хажмининг 2,2-2,5 мг-экв/г паст бўлиши амина гурухнинг дифениламиндаги иккита бензол халқалари ўртасида жойлашганлиги, шунингдек фурфуролнинг нафақат кўндаланг балки асосий занжирда иштирок этиши ионоген гурухларнинг ҳаракатчанлигини сезиларли камайишига боғлиқлигини кўрсатади. Аммо олинган анионит структурасида ароматик халқалар ва фурфурол

гетероциклининг мавжудлиги туфайли термик таъсирларга барқарорлиги ва юқори механик мустаҳкамлиги билан ажралиб туради, бу эса адабиётларда кўрсатилган маълумотларга мос келади.

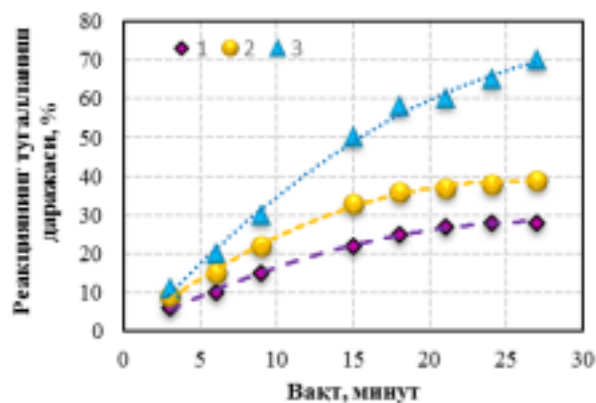
Саноат поликонденсацион катионитлари, асосан фенолдан, ва формальдегиддан олинади. Формальдегид ўрнига фурфуролни ва фенол ўрнига дифенилоксидни қўлланилиши ионитларнинг термо-кимё-радиацион барқарорлиги ва механик мустаҳкамлигини ошириш муамосини тубдан ҳал қилиш имконинини беради. Шу нуқтаи назардан, ионоген группаларни киритиш учун полимер матрицаси сифатида дифенилоксид ва фурфуролни поликонденсацияси маҳсулотидан фойдаланилган. Фенол ўрнига дифенилоксидни танланиши қуйидагилар билан асосланади: 1) ароматик ядроларни борлиги ва гидроксил группаларни йўқлигиюқори термо-кимёвий барқарор полимерни олиш имкониятини беради; 2) дифенилоксид молекуласи 6 та ҳаракатчан водород атомига эга, бу актив группалари миқдори кўп бўлган полимерларни олиш имконини беради; 3) ароматик цикллар орасида кислородли кўприкнинг борлиги баъзи метал ионларига

12

танловчанликни ортишига олиб келади; 4) дифенилоксид нисбатан қиммат эмас ва мавжуддир. Шундай қилиб, полимер матрицасини олиш мақсадида дифенилоксидни фурфуролга нисбатини, температура ва реакция

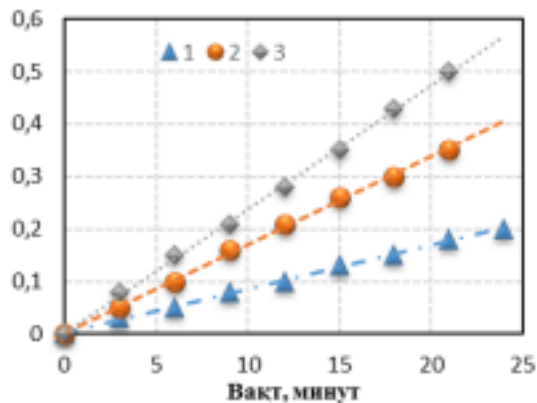
$$\frac{1}{a-b} \cdot \ln \frac{(a-x)b}{(a-x)a}$$

давомийлигини олинган ионитлар хоссаларига таъсири ўрганилди.



1-60°C, 2-70°C, 3-80°C

3-расм. Реакция тугалланиш даражаси (А) ни турли темпера-тураларда поликонденсацияси реакцияси давомийлигига боғлиқлиги



1-60°C, 2-70°C, 3-80°C

4-расм. Турли температураларда реакцияга киришувчи моддалар концентрациялари логарифмини реакция давомийлиги бўйича ўзгариши

Текширилган температураларда дифенилоксидни фурфурол билан поликонденсацияси реакциясини тугалланиш даражасини вақт бўйича ўзгариши маълумотлари келтирилди (3-расм). 1 ва давомийлик

$$\frac{(a-b)b}{\ln \frac{(a-x)b}{(a-x)a}}$$

ўртасидаги чизиқли боғлиқлик мавжуд, бу шуни кўрсатадики, ушбу реакция иккинчи тартибли реакция каби боради (4-расм).

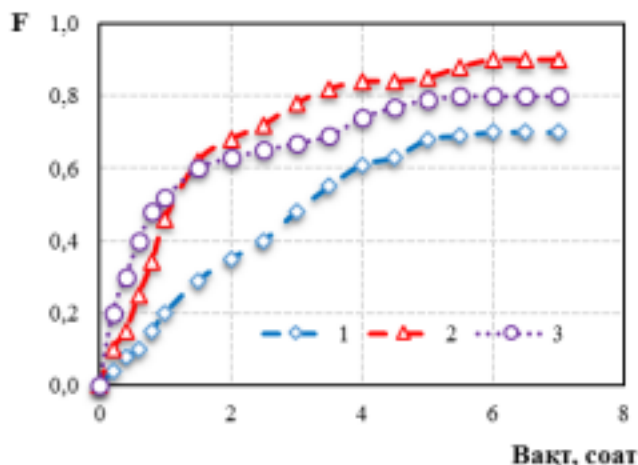
2-жадвал

Дифенилоксидни фурфуролга нисбатини олинган сульфокатионит хоссаларига таъсири

Кўрсаткич номи	Ўлчов бирлиги	Дифенилоксиднинг фурфуролга нисбати, моль		
		1:1,25	1: 1,5	1:2
Сувда бўккан катионитнинг солиштирма хажми	мл/г	6,5-7,5	6,35-7,1	3,8-3,6
Сочилувчан оғирлик	г/мл	0,2-0,19	2,0-2,2	0,15-0,16
Статик алмашилиш сиғими 0,1 н эритмалар бўйича:	мг-экв/г			
NaCl	-//-	2,1-2,2	2,2	0,4-0,6
NaOH	-//-	5,8-6,2	5,7-6,0	2,6
Механик мустаҳкамлик	%	96-98	99,0	99,6

Бошланғич моддалар нисбатини олинган сульфокатионит хоссаларига таъсирини ўрганиш натижалари шуни кўрсатдики, фурфуролнинг концентрациясини камайиши катионитнинг алмашилиш сиғими ва бўкувчанлигини камайишига олиб келади (2-жадвал). Кўндаланг тикилишни ортиши билан сульфурлаш йўли билан киритилган ионоген группаларни полимер фазасида тақсимланиши ёмонлашади, бунинг натижасида катионитнинг алмашилиш сиғими қиймати камаяди.

Гранулаларни ёрилишини олдини олиш ҳамда кинетик ва механик хоссаларини яхшилаш учун, ионитни сульфурлаш олдидан қуйидаги эритувчилар: толуол, диметилформаид, дихлорэтан ва сульфат кислотада бўқиш учун қолидирилди.



1-60°C, 2 - 70 °C, 3 -80 °C

5-расм. Полимерни сульфирланиш даражасини (F) реакция давомийлигига боғлиқлиги

Сульфат кислотасидан фойдаланилганда яхши натижага эришилди, бунда 0,1н NaOH эритмаси бўйича алмашилиш сиғими қиймати 5,7 мг-экв/г ни ташкил этади, шу сабабли уни полимерни бўктириш учун оптимал муҳит деб танлаб олинди. Сульфирловчи агент сифатида хлорсульфон кислотаси (ХСК), 5%ли олеум, концентранган 70% ва 92%ли сульфат кислотадан фойдаланилди. Сульфирловчи агент сифатида энг маъқули 92%ли сульфат кислотаси қабул қилинди.

Полимерни 70°C ва 6 соат вақтда сульфирланганда максимал ўзгариш даражасига етади (5-расм). Олинган полимерни сульфирланиш механизмини аниқлаш мақсадида сульфирланишни 1- 60°C, 2-70°C, 3-80°C да олиб борилди. Олинган натижалар ва келтирилган F (ўзгариш даражаси) қийматлари асосида математик моделлаштириш усули билан сульфирланиш реакцияси тезлиги константаси ҳисобланди.

3-жадвал

Сульфирланиш тезлигини константасини температурага боғлиқлиги

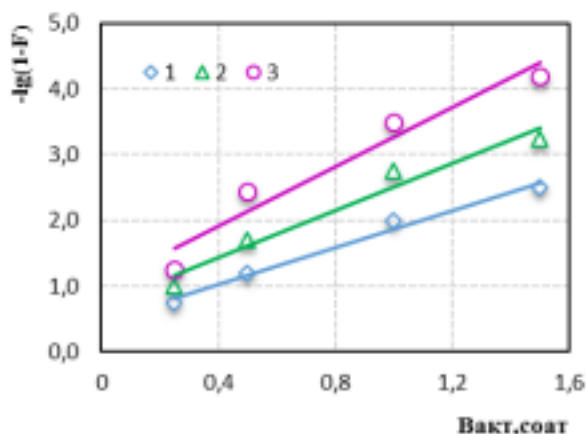
Намуна №	Температура, °C	Тезлик константаси, K_c	Ўзгариш даражаси, F%
1	60	$6,313 \cdot 10^{-3} \text{сек}^{-1}$	0,7
2	70	$7,41 \cdot 10^{-3} \text{сек}^{-1}$	0,9
3	80	$7,86 \cdot 10^{-3} \text{сек}^{-1}$	0,8

Олинган кинетик эгрилардан (6,7-расм) бошланғич бўлимларда $-\lg(1-F)$ ни K (реакция тезлиги константаси) га боғлиқлиги ҳисобланди. Сульфирланиш жараёнини лимитловчи босқичи реакция давомийлиги ортиши $F \geq 0,6$ (5-расмда) F ни $f\sqrt{t}$ боғлиқликни чизиқли характерида далолат беради. F ни $f\sqrt{t}$ боғлиқлигининг чизиқли характери сульфирланиш жараёни гелли кинетикасини таъсир этишидан дарак беради. Келтирилган график

боғлиқлигидан Аррениус тенгламасидан фойдаланиб, ётиқ tga бўйича

14

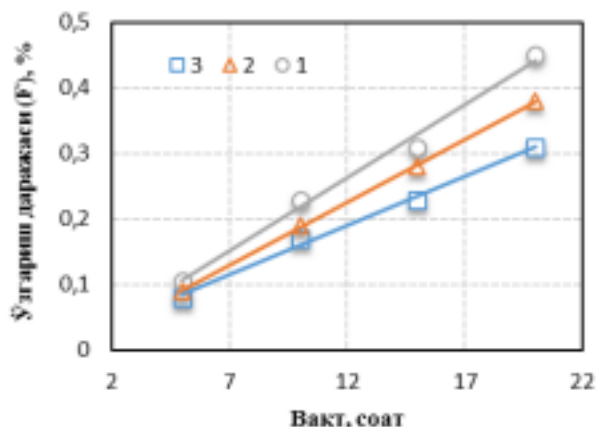
19,35 ккал/мольга тенг бўлган сульфурланиш кимёвий реакцияси активланиш энергияси аниқланди ва ҳисобланди. Активланиш энергиясининг қийматини кичиклиги ҳисобига полимерни сульфурланиш жараёни етарли даражада осон боради.



1- 60°C, 2 - 70 °C, 3 -80 °C

6-расм. $-lg(1-F)$ ни дифенилоксид ва фурфурол асосидаги полимернинг сульфурланиш реакцияси τ га боғлиқлиги

1- 60°C, 2 - 70 °C, 3 -80 °C



7-расм. F (ўзгариш даражаси)ни дифенилоксид ва фурфурол асосидаги полимернинг сульфурланиш реакцияси $\sqrt{\tau}$ га боғлиқлиги

Шундай қилиб, фикр қилиш мумкинки, сульфурлашнинг бошланғич даврида (τ -90минут) полимерни сульфурланиш кимёвий реакция билан характерланади. Реакция давомийлиги ортиб бориши ва ўзгариш даражаси ортиши ($F \geq 0,6$) билан полимер донаси ичига SO_3H -группасини ички диффузион жараёни сульфурланиш тезлигига таъсири ортади, яъни сульфурланиш жараёнини лимитловчи босқичи-полимер гранулаларига ионоген группалар диффузияси ҳисобланади.

Монофункционал сульфокатионит олиш мақсадида дифенилоксидли фурфуролли полимерни юмшоқ шароитларда сульфурланди. Сульфурланиш 6 соат давомида 45-50°C да олиб борилди. Олинган полимернинг фазовий структураси тузилишини ўрганиш учун оптимал шароитларда рентгенофаза таҳлил ўтказилган. Рентгенофаза таҳлил маълумотлари олинган полимернинг турли структурасини тасдиқлайди, унда мономерлар бир-бири билан қўндаланг кимёвий боғлар билан уч ўлчамли тўр ҳосил қилиб бириккан. Рентгенограммада максимал аморф гало 24°қайтариш бурчагида жойланади, бу статик қонуниятларга мос равишда полимер тикилганда занжирда мономерлар мунтазамлигини билдиради.

4-жадвалда дифенилоксид ва фурфурол асосида олинган полифункционал СКДФ сульфокатионит ва дифенилоксид ва фурфурол асосида олинган монофункционал СКДФ-1 сульфокатионити физик-кимёвий

хоссаларини КУ-1 саноат катионити билан солиштира маълумотлари келтирилган.

Олинган СКДФ ва СКДФ-1 катионитлари яхши физик-кимёвий кўрсаткичларга эгадир ва саноат КУ-1 катионитидан қолишмайди (4-жадвал).

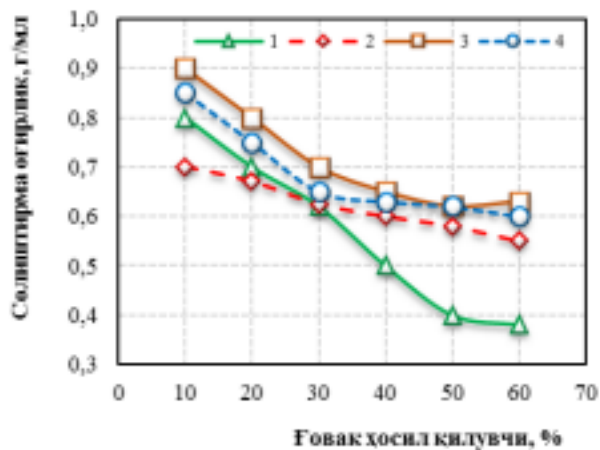
15

4-жадвал

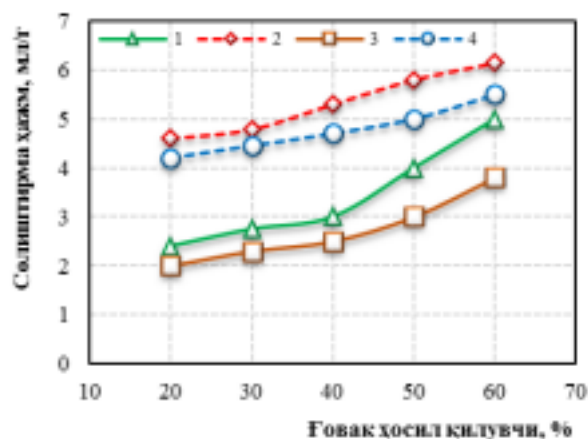
Катионитларнинг солиштира кўрсаткичлари

№	Катионитлар номи	Функц ио нал группа	Заррача ўлчами, мм	Сочилов чан масса, г/мл	Солиш тирма хажм, мл/г	0,1н NaOH бўйича статик алмашилиш сиғими мг-экв/г
1	КУ-1 фенол ва формальдег ид асосидаги бифункциона ль сульфокатион ит	-SO ₃ H -OH	0,82	0,708	3,0	2,1
2	СКДФ дифенилоксид ва фурфурол асосидаги бифункциона ль сульфокатион ит	-SO ₃ H -COOH	0,25	0,18	6,3	5,7
3	СКДФ-1 дифенилоксид ва фурфурол асосидаги монофункцион ал сульфокатион т	-SO ₃ H	0,25	0,29	5,4	3,2

Адабиётда асосан полимеризацион турдаги макроғовакли ионитларни олиниши ҳақида маълумотлар бор бўлиб, поликонденсационлар амалда йўқ, поликонденсацион матрицаларда макроғовакли сополимерларни синтези ва тадқиқоти усуллари ўрганиш илмий қизиқиш уйғотади. дифенилоксид ва фурфуролни ғовак ҳосил қилувчилар – н-гептан ва камфара иштирокида поликонденсациялаб макроғовакли структурали сополимерлар олинган.



1-гептан 1:1,5; 2-камфара 1:1,5;
3-гептан 1:2; камфара 1-2
8-расм. Дифенилоксид ва фурфуролни турли моль нисбатларда сочиловчан оғирликни ғовак ҳосил қилувчи микдорига боғлиқлиги

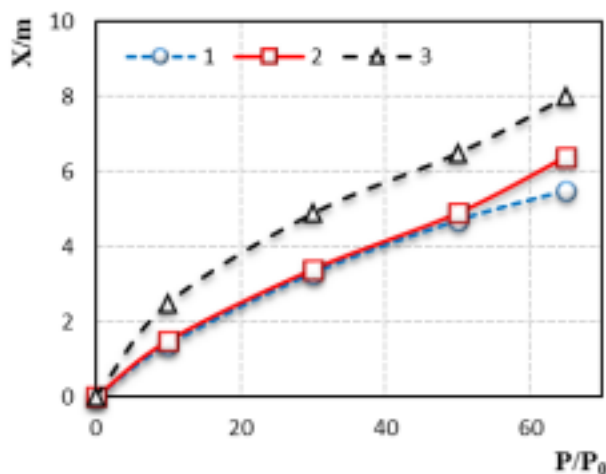


1-гептан 1:1,5; 2-камфара 1:1,5;
3-гептан 1:2; камфара 1-2
9-расм. Дифенилоксид ва фурфуролнинг турли моль нисбатларда солиштира хажми ғовак ҳосил қилувчи микдорига боғлиқлиги

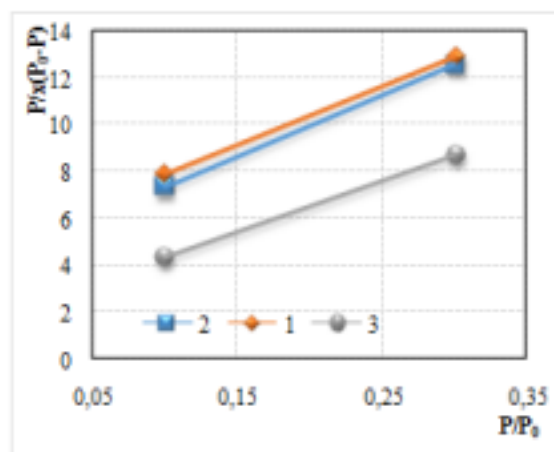
16

Поликонденсация реакцион муҳитида ғовак ҳосил қилувчи микдорини ортиши билан полимерлар сочиловчан зичлиги камаяди, солиштира хажми эса ортади (8,9-расм). Келтирилган боғлиқликлар шундай хулоса чиқариш имкониятини берадики, гель ҳолатидаги структурадан макроғовакликка ўтиш сополимердаги кросс-агентга ҳам, реакцион муҳитга киритилган ғовак ҳосил қилувчи микдорига ҳам боғлиқ.

Полимерлар структуравий хусусиятларини аниқлаш учун кўпинча сув буғлари сорбциясини тадқиқи ўтказилади. Сув буғлари кўпгина полимер материалларига нисбатан актив сорбат ҳисобланади, бу айниқса гидрофилъ группали ва маълум даражадаги ғовакли полимерларда аниқ намоён бўлади. Ғовак ҳосил қилувчи табиатини СКДФ-МП катионит билан сув буғларини сорбциясига таъсири ўрганилди.



1-гелли тузилишли катионит СКДФ;



2-макроғовак катионит (н-гептан

60%); 3-макроговак катионит
(камфара 60%) СКДФ-МП
**10-расм. Катионитлар билан сув буғлари
сорбцияси изотермасига ғовак ҳосил
қилувчи табиатини таъсири**
1-гелли тузилишли катионит

СКДФ; 2-макроговакли катионит
(н-гептан 60%); 3-макроговакли катионит
(камфара 60%) СКДФ-МП
**11-расм. БЭТ тенгламаси
координаталарида сув буғлари
адсорбцияси изотермаси**

60% камфара қўшилган ғовакли ва гелли катионит изотермалари йўналиши бир-биридан ғоваклилиги билан кескин фарқ қиладилар, 60% н-гептан қўшилганда эса полимер структурасида амалда сезиларли сифат ўзгаришларига олиб келмайди (10-расм). Сув буғларини БЭТ тенгламаси координаталарида адсорбцияси изотермалари $P/x(P_0-P)$ ни P/P_0 га боғлиқлиги паст босим соҳаларида тўғри чизиқли характерга эга (11-расм). Бу олинган макроговакли СКДФ-МП катионитада сув буғлари сорбцияси изотермасини характерлаш учун БЭТ тенгламасини қўллаш мумкинлигини тасдиқлайди. Сорбция изотермаси асосида катионитнинг ғовакли характеристикалари ҳисоблаб топилди. Ғовак ҳосил қилувчи табиатини макроговакли катионит СКДФ-МПнинг солиштира юзаси ($S_{\text{сол}}$), ғоваklar суммар хажми (W_0) ва ғоваklar радиуси (r_k) таъсири тадқиқ қилинди.

17

5-жадвал

**Намуналар капиллярли-ғовакли структурасига ғовак ҳосил қилувчи
табиатини таъсири**

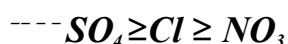
Намуна	Ғовак ҳосил қилувчи	
	н-гептан	камфара
Монокатлам хажми, X_m , г/г	0,0325	0,0420
Солиштира юза, $S_{\text{сол}}$, м ² /г	114,24	147,63
Ғоваklarнинг жами хажми, W_0 , см ³ /г	0,17	0,25
Субмикроскопик капиллярнинг ўртача радиуси, r_k	29,76	33,87

Танланган тур ғовак ҳосил қилувчи иштирокида полимер олинганда макроговакли структурага эга бўлган катионит ҳосил бўлади, у қаттиқ сорбент структурасига яқинлашади (5-жадвал), бунда ўрганилган интервалда ғовак ҳосил қилувчи миқдори ортиши билан макроговаклилик даражаси ортади. Олиб борилган тадқиқотлар асосида макроговакли сульфокислотали катионит олиш шароитлари ишлаб чиқилган ва унинг хоссаларини макроговаклилик даражасига боғлиқлиги аниқланди.

Диссертациянинг «**Олинган ионитлар структураси, физик-кимёвий ва кинетик хоссаларини тадқиқи**» деб номланган тўртинчи бобида синтез қилинган ионитларни қўлланиш соҳалари, афзаллиги ва камчиликларини

аниқлаш имконини берувчи ион алмашинувчиларнинг физик-кимёвий ва механик хоссаларини тадқиқ қилишга бағишланган. Шу нуқтаи назардан, олинган ионитларнинг асосий хоссалари батафсил тадқиқ қилинган. Ионитларнинг асосий кимёвий хоссаларидан ион алмашиниш сиғими муҳим амалий аҳамиятга эга бўлиб, уни эксплуатацион хоссаларини баҳолаш мақсадида ионитни характерлайди. Унинг қиймати ионитнинг ионоген группалари сони, уларнинг диссоциланиш даражаси, ҳамда алмашинаётган ионлар табиати ва концентрациясига боғлиқ. Дифениламин ва фурфурол асосида олинган анионитнинг статик алмашиниш сиғими (САС) одатда саноат эритмаларида бўладиган 0,1н минерал кислоталар (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) эритмаларидан аниқланди. 1-жадвал натижаларини таҳлили анионитнинг алмашиниш потенциали анион табиатига нисбатан кўпроқ ютилаётган ион табиатига боғлиқлигини кўрсатди. Анион валентлигини ортиши кутилганидек, гидроксил группасини алмашинишига қулайлик туғдиради, бундан сульфат-ионлари сорбцияси хлорид ва нитрат ионларига нисбатан кўпроқ бўлади.

Ютилиш миқдори бўйича текширилаётган ионларни қуйидаги кетма кетликда жойлаштириш мумкин:



Шунингдек олинган анионит алмашиниш сиғимини рН муҳит ва ионоген группалар бошланғич формасига боғлиқлиги потенциометрик титрлашни қўллаб тадқиқ қилинган (6-жадвал).

18

6-жадвал

Олинган анионит алмашиниш сиғими

Полимер номи	0,1н HCl эритмаси бўйича САС, мг-экв/г	Потенциометрик титрлаш эгрилари бўйича алмашиниш сиғими		рК
		ОН-форма	SO_4 -форма	
Анионит	2,6-2,4	2,2-2,1	2,0-1,8	9,6

Кучли кислота группалари бор ионитлар учун рН қиймати алмашиниш сиғими қийматига амалда таъсир кўрсатмайди. Олинган полифункционал сульфокатионит алмашиниш сиғими ҳам нейтрал ва ҳам ишқорий муҳитда Na^+ -ионини ютилиши бўйича аниқланган. Олинган ионитни тўлиқ характерлаш учун Ф.Гриссбах бўйича потенциометрик титрлаш усулидан фойдаланилади. Эгри иккита синиқликка эга бўлиб, бу шундан дарак берадики, олинган катионит полифункционалдир, сульфогруппалардан ташқари шунингдек карбоксил группалари ҳам бор, улар фурфуролнинг

карбонил группаларини оксидланиши натижасида ҳосил бўлади.

7-жадвал

Олинган катионитнинг алмашилиш сиғими

Алмашиниш сиғими, мг-экв/г						
0,1н NaCl эритмас и бўйича	0,1н NaOH эритма си бўйича	Олтингуг рт миқдори бўйича, %	Потенциометрик титрлаш эгрилари бўйича		pK ₁	pK ₂
мг-экв/г			SO ₃ H группала ри бўйича	COOH группала ри бўйича		
1,85-2,0	5,7-6,0	1,6	1,58-1,6	4,0-3,8	2,2-2,4	7,4-7,6

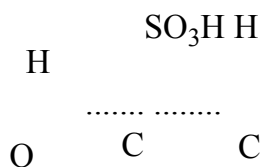
pK (туюлувчи диссоциация константаси)ни Хендерсон-Хессельбах тенгламаси бўйича ҳисоблаб топилди:

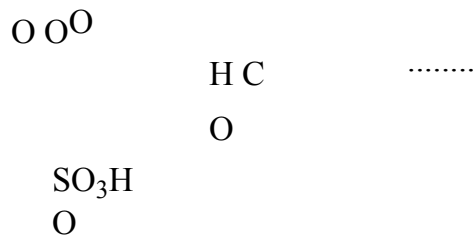
$$pK = pH - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

бу ерда: pK-актив группаларнинг туюлувчи диссоциация константаси;
α- актив группалар диссоциланиш даражаси.

Ионоген группалар борлигини яна олинган катионитнинг ИҚ-ютилиш спектрлари тасдиқлайди. Катионитнинг спектридаги 1200-1600 см⁻¹ соҳалардаги ютилиш чизиклари SO₃H- группасига таълуқлидир. 3200-3500 см⁻¹ , 2600-2800 см⁻¹соҳаларидаги ютилиш чизиклари COOH-группалари валентлик тебранишларига тўғри келади. 1160, 860, 1020 см⁻¹соҳасидаги валентлик тебранишлари адабиётлардаги маълумотларга биноан дифенилоксиднинг С-О-С группаларига тўғри келади. 1670 см⁻¹соҳасида ютилиш чизикларини йўқлиги шуни билдирадики, фурфурол карбонил группаси ҳисобига дифенилоксид билан реакцияга киришади.

Шундай қилиб, кимёвий усуллар билан таҳлил маълумотлари ИҚ спектроскопик таҳлил ва потенциометрик титрлаш билан биргаликда олинган сульфокатионитнинг тахмин қилинган структурасини қуйидагича ифодалаш имкониятини беради.





8-жадвал

Дифенилоксид ва фурфурол асосидаги сульфокатионитнинг физик-кимёвий кўрсаткичлари

Кўрсаткичлар	Н-форма	Na-форма
Намлик, %	15	18
Сочилувчан оғирлик, г/мл	0,18	0,2
Солиштирма хажми, мл/г	6,3	8,2
0,1н эритмалар бўйича САС, мг-экв/г: NaCl	1,85-2,0	-
NaOH	5,7-6,0	-
CaCl ₂	1,6-1,8	3,2-3,8
MgCl ₂	1,4	2,2-2,4
CuSO ₄	0,8-0,9	2,0-2,2

PO(OH)₂ группали фосфорли нордон катионитлар таркибида сульфо-ва карбоксил группалари бор бўлган катионитлар хоссаларидан фарқланувчи ион алмашиниш хоссаларига эга.

9-жадвал

Оптимал шароитларда олинган фосфорли нордон катионит хоссалари

Кўрсаткичлар	Ўлчов бирлиги	Н-формадаги фосфорли нордон катионит
Намлик	%	15-18
Сочилувчан оғирлик	г/мл	0,16
Сувда бўккан катионитнинг солиштирма хажми	мл/г	5,6-5,8
0,1н эритма бўйича статик алмашиниш сиғими	мг-экв/г	
NaCl	-//-	0,8-1,2
NaOH	-//-	5,8-6,2

MgSO ₄	-//-	1,8-2,2
CaCl ₂	-//-	1,6-1,8
CuSO ₄	-//-	2,1-19
NiSO ₄	-//-	1,2-1,6
Механик мустаҳкамлик	%	99,8
Термокимёвий барқарорлик	мг-экв/г	5,6-5,8
Сувда 20 соат қайнатилгандан кейинги		
САС 5н HNO ₃ эритмасида -30 минут		4,9-5,2
5н NaOH эритмасида - 30 минут		5,4-5,6

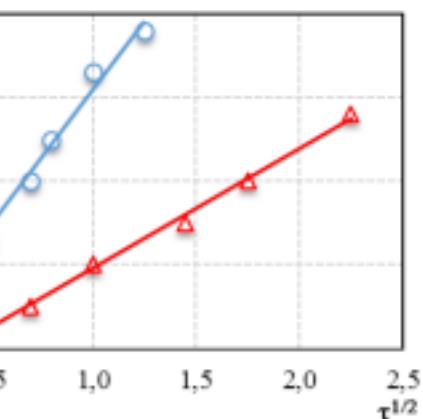
20

Ишқорий ва кучсиз ишқорий муҳитларда комплекс ҳосил қилувчи металллар йўқ бўлганда бу катионитлар учун катионлар алмашилиши билан оддий диссоциация характерлидир. Катионитнинг статик алмашилиш сиғимини 0,1н натрий ишқори ва натрий хлорид эритмаси бўйича аниқланди.

Ионитларнинг ион алмашилиш сиғими билан бир қаторда ион алмашилиш бориш тезлиги ва ион алмашилиш мувозанатини ўрнатилиши – жараён кинетикаси муҳим амалий аҳамиятга эгадир. Сорбция кинетикасини ўрганиш сорбция механизминини очиш имкониятини беради. СКДФ гелли катионитда NaOH ва CaCl₂ ларнинг 0,1н эритмаларидан H⁺→Na⁺ ва

Na⁺→Ca²⁺ ионлари алмашилиш жараёнини бориш тезлиги тадқиқ қилинган.

H⁺→Na⁺ и Na⁺→Ca²⁺ ионлари алмашилиш механизминини аниқлаш учун маълум бўлган ион алмашилиш тезлигини вақтга боғлиқлигидан пленкали кинетика билан $\lg(1-F)=k\tau$ ва гелли кинетика учун $F=k(\sqrt{\tau})$ фойдаланилди, бунда



1

2

1) H⁺→Na⁺ 2) Na⁺→Ca²⁺

12-расм. СКДФ катионити ионлар алмашилишига диффузия тенгламасини қўлланилиши.

СКДФ катионитининг H-ва Na-формаларида lg(1-F)ни τ га боғлиқлиги графигини қуришда экспериментал нуқталар тўғри чизикда жойлашмади.

Буни кўпроқ тахминларга биноан, сорбция тезлигига кинетиканинг ички диффузион механизми кўпроқ таъсир этиши билан тушинтириш мумкин. Гелли кинетикани лимитловчи таъсири хақида яна $F=k(\sqrt{\tau})$ координаталарида жараённинг бошланғич босқичида $F \leq 0,4$ учун чизикли боғлиқлиги бўйича хулоса чиқариш мумкин (12-расм).

СКДФ катионитининг термобарқарорлигини ҳавода, сувда, ишқор ва кислоталар сувли эритмаларида ҳамда дифференциал-термик тахлил усули билан тадқиқ қилинди. Катионитнинг дистилланган сувда термобарқарорлигини ўрганиш учун ионитнинг Н-ва Na-формалардаги намуналари 10 соат давомида 100°C да ишлатилди. Текширилаётган катионитнинг ҳавода термик барқарорлигини ўрганилганда ионитнинг Н-ва Na-формалардаги намуналари 180°C да иситилди. Сувда ва ҳавода термобарқарорлик хақида статик алмашилиш сиғими (САС) ўзгариши, оғирлигини йўқотилиши, термоишлов бергандан кейинги бўкувчанлиги, ҳамда элемент таҳлили маълумотлари бўйича муҳокама юритилди.

21

10-жадвал

СКДФ катионитининг 100°C 10 соат давомида сувда термоишлов берилмасдан аввал ва кейинги хоссалари

СКДФ сульфокатионити	Na ⁺ иони бўйича статик алмашилиш сиғими, мг экв/г		Сувда бўккан катионитни нг солиштира хажми, мл/г	Фильтрат рН
	0,1 н NaOH дан	0,1 н NaCl дан		
Бошланғич хоссалари	5,7	1,85	6,3	7,0
Иситилгандан сўнг	5,5	1,74	6,15	5,0-5,3

Термобарқарорлиги бўйича синтез қилинган катионит поликонденсацион турдаги КУ-1дан устундир ва термобарқарорлиги бўйича полимеризацион турдаги КУ-2га яқинлашади.

11-жадвал

Катионит хоссаларини 180°C температурада ҳавода ишлов бериш давомийлигига боғлиқлиги

Катионит тури	0,1н NaOH эритмаси бўйича катионитнинг алмашилиш сиғими, мг-экв/г	Сувда бўккан катионитни нг солиштира хажми, мл/г	Сиғимни нисбий йўқотилиши, %	
			6 соат	12 соат

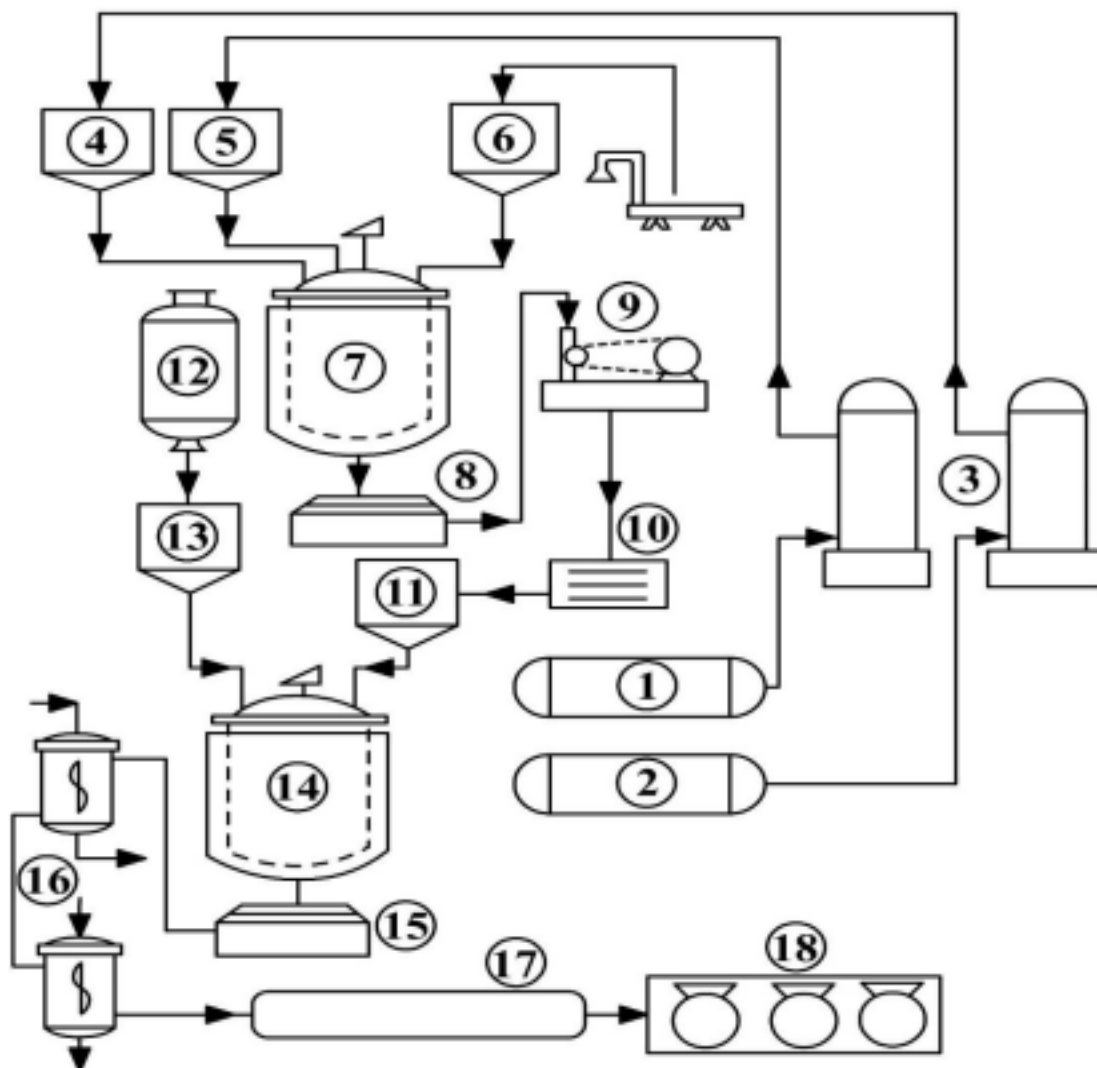
КУ-1	3,01	-	32,9	35,4
КУ-2	4,67	-	6,8	10,3
СКДФ	5,7	6,3	1,10	7,8

Шундай қилиб, олинган ионитлар структурасида ароматик ядролар ва фурфурол гетероцикли борлиги ҳисобига юқори термик, кимёвий, радиацион барқарорлик ва механик мустаҳкамликка эга бўлади. Шунингдек, СКДФ катионитига $\text{Co}^{60}\gamma$ -нурлари билан нурланиш хоссалари тадқиқ қилинди. СКДФ намуналари ҳаволи-қуруқ ва бўктирилган (дистилланган сувда) ҳолатларида катионит намуналарини нурлантирилгандан сўнг Н-ва Na формаларда ИҚ-спектрлари олинди. Нурлантирилган намуналар сульфогруппаларга таълуқли $1200\text{-}1600\text{ см}^{-1}$, соҳаларидаги ютилиш чизиқлари характерли ва интенсивлиги нурлантирилмаган намуналар ИҚ-спектрларидаги ютилиш чизиқлари билан бир хилдир. Худди шундай фуран халқасига хос бўлган $740, 810, 870\text{ см}^{-1}$ соҳаларидаги ютилиш чизиқларига ҳам таълуқлидир. Синтез қилинган сульфокатионитнинг радиацион барқарорлиги нафақат полимернинг кўндаланг, балки асосий занжирида ҳам биргаликда фуран цикллари ва дифенилоксиднинг ароматик ядролари борлиги билан асосланди, молекула ичидаги энергияни узатилиши ҳисобига макромолекула ичида жойлашган функционал группаларни самарали ҳимоя қилади. Олинган сульфокатионитни ионловчи нурланиш таъсирига дастлабки олиб борилган тадқиқотлар асосида уни юқори радиацияга эга бўлган соҳаларда қўлланиши имконияти аниқланди.

Олиб борилган лаборатория тадқиқотлари ва тажриба-лаборатория технологик схемасини ишлаб чиқиш имконини берди (13-расм). СКДФ сульфокатионитини ишлаб чиқариш технологик жараёни моҳияти дифенилоксид ва фурфуролни поликонденсациялаш йўли билан полимер

22

олиш сўнг қуриштириш ва майдалаш, шунингдек полимерни кейинги концентралланган сульфат кислотаси билан сульфурлашдан иборатдир.



1,2- бошланғич хом ашё учун омборлар; 3-хайдовчи аппаратлар; 4,5,6,11,13- ўлчагичлар; 7-полимер олиш учун реактор; 8-куритгич; 9-майдалагич; 10-элак; 11- сульфомасса учун идиш; 14-полимерни сульфирлаш учун реактор; 15-фильтр-силкитгич; 16-юувчи миноралар; 17-тасмали транспортер; 18-тайёр маҳсулот омбори. **13-расм. СКДФ сульфокатионитини олиш технологик схемаси**

Олинган СКДФ сульфокатионитни ишлаб чиқариш сувларини юмшатиш жараёнида қўлланиши мумкинлиги мақсадида уни ишлаб чиқариш шароитларида синалди. Синов объекти сифатида «Қўқонсуперфосфат» ОАЖ қозонхона цехидаги артезиан суви, у ерда катионит сифатида сульфокўмир қўлланилади «Қўқонспирт» ОАЖ И.Г.Т. цехи ишлаб чиқариш суви ва «SARBON BARAKA BIZNES» МЧЖ қозонхона суvidан ишлаб чиқариш суви олинган. Синалаётган СКДФ сульфокатионити ва саноат сульфокўмир катионити Н-ва Na-формаларда фойдаланилди. Тажриба усули ДОСТ 4151- 72 бўйича (12-жадвал).

Юқорида келтирилган корхоналарда фойдаланиладиган сульфокўмир ўзининг нархи арзонлигига қарамай, ёмон механик мустаҳкамлиги

(фойдаланиш жараёнида майдаланади ва чангга айланади) сабабли йил давомида 6-7марта янги сульфокўмир порциялари қўлланилади, бу ҳам ушбу

корхоналарда олинган маҳсулотнинг таннархига таъсир этади. 12-жадвал
СКДФ сульфокатионитини турли ишлаб чиқариш корхоналари артезиан
сувларини юмшатишда синалиши

Корхона	Синовдан аввалги сувнинг қаттиқлиги мг-экв/л	Қозонхона цехида синалгандан кейинги артезиан суви, мг-экв/л			
		Сульфокўмир		СКДФ сульфокатионити	
		Н форма	Na форма	Н форма	Na форма
«Қўконсуперфосф ат» ОАЖ	3,0	-	0,5	-	0,4-0,5
«Қўконспирт» ОАЖ	4,2-5,0	3,0	2,2	2,2-2,3	1,1-13
«Sarbon Baraka Biznes» МЧЖ	33-35	12,0-11,8	7,6-7,8	12,1-12,3	7,8-8,1

Олинган СКДФ сульфокатионити шунингдек ТошКТИда фурфурол асосида олинган карбоксилли катионит ва анионит билан бирга «Ўзметкомбинат» АЖ кислородли-компрессорли цехи (ККЦ) айланма сувларини юмшатиш ва тозалаш жараёнларида фойдаланилган (13-жадвал). «Ўзметкомбинат» АЖ ККЦ айланма цикл сувларини юмшатиш ва тозалаш жараёнларида синалаётган СКДФ сульфокатионити, КФ карбоксилли катионити ва ФБГ анионити қўлланилганда сувни тозалаш даражаси ЧМК нормаларига етади. Таклиф этилаётган ионитларни «Ўзметкомбинат» АЖ ККЦ айланма сувини тозалаш ва юмшатиш жараёнларида қўллашдан кутилаётган иқтисодий самарадорлик йилига 330 млн.сўмни ташкил этади.

13-жадвал
«Ўзметкомбинат» АЖ ККЦ айланма сувини тозалаш тажриба-саноат
синовлари натижалари

Ифлослик турлари номи	Исм бирли ги	ККЦ ёпиқ цикли айланма сув таркиби	СКДФ сульфокати он ити билан тозаланганд ан сўнг (I босқич)	КФ карбоксилли катионити билан тозалан гандан сўнг (II босқич)	ФБГ анионити билан тозаланг ан дан сўнг (III босқич)
Сувнинг қаттиқлиги	мг-экв/л	4,9	2,1	0,7	0,64
Кальций	мг-экв/л	2,9	1,3	0,45	0,4
Магний	мг-экв/л	2,0	0,8	0,25	0,24
Умумий	мг-экв/л	7,8	5,0	2,1	0,9

ишқорийлик					
Хлоридлар	мг/л	201,7	-	-	35,45
Сульфатлар	мг/л	180,7	-	-	44,0
Умумий туз миқдори	мг/л	1200	560	320	130
pH	-	8,6	7,5	7,3	7,2
Температура	°C	16	16	16	16

24

Олинган фосфорли нордон катионити «МАХАМ SHIRCHIQ» АЖ техник лабораториясида конверсион газни мисли-аммиакли усул билан тозалаш жараёнида ҳосил бўладиган мисли-аммиакли эритма сувини мис ионларидан тозалаш жараёнларида синовдан ўтказилди.

14-жадвал

Олинган фосфорли нордон катионит билан техник лабораторияда мисли оқова сувлардан миснинг сорбцияси натижалари

Кўрсаткич номи	Исм бирлиги	Бошланғич концентрация $\text{Cu}^{2+}=90\text{мг/л}$		Бошланғич концентрация $\text{Cu}^{2+}=5,49\text{ г/л}$	
		Катионитнинг Н-формаси	Катионитнинг Na-формаси	Катионитнинг Н-формаси	Катионитнинг Na-формаси
Ишчи динамик сиғими (сакрашгача)	mol/m^3	150	185	775	860
Тўлиқ динамик сиғими	mol/m^3	550	703	1350	1672
Регенерацияланаётган эритманинг фактик сарфи	g/mol	1800	1650	2500	2134

Олиб борилган синовлар асосида кўрсатилган корхоналар томонидан олинган ионитларни ишлаб чиқариш ва маиший сувларни юмшатиш жараёнларида қўлланишга тавсия этилди.

ХУЛОСАЛАР

1. Дифениламиннинг фурфурол билан поликонденсациялаб юқори

термо-кимё барқарорликка эга бўлган кучсиз асосли анионит олиш усули ўрганилиб, олинган полимернинг хоссаларига реакция температураси, бошланғич моддалар нисбатлари, катализаторнинг табиати ва концентрацияси ва бошқалар таъсири тадқиқ қилинган, унинг асосида кучсиз асосли анион алмашинувчи полимер синтезининг оптимал шароитлари тавсия этилган.

2. Дифенилоксидни фурфурол билан биргаликда поликонденсациялаб янги полимер олиш жараёни ўрганилиб, полимерни сульфурлаб термо-кимё барқарорлиги ва механик мустаҳкамлиги билан фарқланадиган янги полифункционал СКДФ сульфокатионит, монофункционал сулфо-катионит, макроговак сульфокатионит тавсия этилди.

3. Янги фосфорли нордон полимерни олиш учун дифенилоксидли фурфуролли полимерни фосфориллаш реакцияси ўрганилиб, фосфорли нордон катионит хоссаларига фосфорилловчи агент табиати ва концентрацияси, фосфориллаш реакцияси давомийлиги, катализатор концентрацияси ва табиати таъсири аниқланди.

4. Монофункционал, полифункционал ва макроговакли сульфокатионитлар, ҳамда фосфорли нордон группалари бор катионит олиш имконияти аниқланди. Полимернинг говакли структурасини ҳисоблаш учун Браунэр, Эммит, Теллер (БЭТ) тенгламаларидан фойдаланиб, катионитнинг

25

говакли характеристикалари ҳисобланди, уларнинг қиймати олинган ионитнинг макроговакли катионитларга мансуб кўрсатиб берилди. 5. Олинган ионитларни сувда, ҳавода ва ишқор, кислоталар сувли эритмаларида термик, кимёвий таъсирларга юқори барқарорлиги билан характерланиши аниқланиб, уларни сувда ва ҳавода $\text{Co}^{60}\gamma$ -нурланиши таъсири остида асосий хоссалари ва структурасининг ўзгариши 500 рад/сек доза билан 25°C да нурлантирилганда ионитларни радиация таъсирига барқарорлиги кўрсатилди.

6. Олинган полифункционал сульфокатионитининг $\text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ ва $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ алмашинишида диффузия тенгласидан фойдаланиб кинетик характеристикалари тадқиқ қилиниб, аниқ амалда қўллаш объектлари аниқланди.

7. Тажриба-саноат шароитларида полифункционал сульфокатионитини олиш принципиал технологик схемаси таклиф этилди. Сульфокатионитни олиш технологияси яхши натижалар билан ишлаб чиқариш шароитларида «Фарғона кимё заводи» МЧЖда синалди ва СКДФ сульфокатионитининг тажриба партияси чиқарилди. Сульфокатионитнинг олинган тажриба партияси ишлаб чиқариш шароитларида «Қўқонсуперфосфат» ОАЖ, «Қўқонспирт» И.Г.Т. ОАЖ ва «SARBON BARAKA BIZNES» МЧЖ қозонхона цехларида сувни юмшатиш жараёнларида, шунингдек «Ўзметкомбинат» АЖда ишлаб чиқариш айланма сувларини тозалаш жараёнларига тадбиқ этилди. Қўллашдан кутилаётган иқтисодий самара йилига 330 млн.сўмни ташкил қилди.

26

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ 14.07.2016.Т.08.01 ПРИ ТАШКЕНТСКОМ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК**

ТАШКЕНСТКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

РАХИМОВА ЛАТОФАТ СОБИРЖОНОВНА

**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ПРИНЦИПОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМО
ХИМО-РАДИАЦИОННОУСТОЙЧИВЫХ ИОНООБМЕННЫХ
ПОЛИМЕРОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО ТИПА**

**02.00.14-Технология органических веществ и материалов на их основе
(технические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ город Ташкент -2016

27

**Тема докторской диссертации зарегистрирована под номером 30.09.2014/B2014.3-4.T27
в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.**

Докторская диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.
Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский) размещен на веб-странице по адресу www.tkti.uz и Информационно-образовательном портале «ZIYONET» по адресу www.ziyonet.uz

Научный консультант: Туробжонов Садриддин Махамаддинович доктор технических наук,
профессор

Официальные оппоненты: Магруппов Фарход Асадуллаевич доктор технических
наук, профессор

Юнусов Мирахмат Пулатович
доктор технических наук, профессор

Мухамедиев Мухтар Ганиевич
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится «___» _____ 2016 г. в «___» часов на заседании научного совета 14.07.2016.Т.08.01 при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-21; факс: (99871)

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института за №____, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871)244-79-21).

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2016 года.

(протокол рассылки № _____ от «__» _____ 2016 г.).

К.О.Додаев

Председатель научного совета по присуждению
учёной степени доктора наук, д.т.н., профессор

А.С.Ибодуллаев

Учёный секретарь научного совета по присуждению
учёной степени доктора наук, д.т.н., профессор

Г.Р.Рахмонбердиев

Председатель научного семинара при Научном совете по
присуждению учёной степени доктора
наук, д.х.н., профессор

Введение (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в мире ионообменные полимеры находят широкое применение в гидрометаллургии, при очистке различных производственных и сбросных вод, водоподготовке. Одной из актуальных задач является создание и разработка процессов получения ионообменных полимеров, с высокими сорбционными и селективными свойствами, дальнейшим изучением научных основ управления эксплуатационными свойствами полученных ионитов¹.

За годы независимости нашей Республики особое внимание уделено научным работам, направленным на получение комплексобразующего низкоосновного анионита с избирательными свойствами к ионам меди и молибдена путем поликонденсации фурфурола, бензогуанидина в присутствии полиэтиленполиамин; синтезу новых ионитов поликонденсационного типа на основе фурфурола, соединений содержащих ароматические циклы и повышение их устойчивости к химическим и термическим воздействиям.

Во всем мире налажены технологии производства ионообменных материалов полимеризационного типа на основе мономеров, таких как дивинилбензол, акриловая кислота, акрилонитрил, винилпиридин и проводятся исследования направленные на решение актуальных задач. При

производстве ионообменных полимеров необходимо учитывать ряд решений, в частности, по следующим направлениям: разработка методов ионообменных полимеров с высокой термической, химической стойкостью и механической прочностью; поиск оптимальных условий получения ионообменных полимеров с высокими сорбционными, селективными и эксплуатационными свойствами; создание новых технологий с использованием имеющихся мономеров на основе местного сырья.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в постановлениях Президента Республики Узбекистан № ПП-1442 от 15 декабря 2010 года «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан», № ПП-1072 от 12 марта 2009 года «О программе мер по реализации важнейших проектов по модернизации, техническому и технологическому перевооружению производства на 2009-2014 годы» и № ПП-2298 от 11 февраля 2015 года «О программе локализации производства готовой продукции, комплектующих изделий и материалов на 2015-2019 годы», а также других нормативно правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования основным приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением

¹Резник Я.И. Оптимизация ионообменной технологии водоподготовки: фильтрование с противоточной регенерацией // Ж. // Акватерм. — 2003.- № 4. С. 42-44.

развития науки и технологий: VII. «Химическая технология и нанотехнология».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации². Научные исследования, направленные на получение и внедрение новых ионообменных полимеров, осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе, The University of Maryland (США), Ege University (Турция), Maria Curie Sklodowska University (Польша), University of Kitakyushu (Япония), National Academy of Science of Belarus (Белоруссия) University of Melbourne (Австралия), Научно исследовательском институте пластических масс (Россия), Институт химических наук Академии наук Республики Казахстан (Казахстан) и в Ташкентском химико-технологическом институте (Узбекистан).

В результате исследований, проведенных в мире, по синтезу ионообменных полимеров, исследованию их эксплуатационных свойств и применению при очистке сточных вод химических производств получены ряд научных результатов, в том числе: получено и внедрено новое поколение ионитов с однородным гранулометрическим составом зерен (Dow Chemical Co США, Bayer AG Германия и Purolite international Ltd, Великобритания); разработаны методы получения ионообменных полимеров

поликонденсационного типа путем модификации серосодержащего продукта нефти с эпоксидной смолой (Институт химических наук имени А.Б. Бектурова АНРК, Казахстан), синтезированы новые ионообменные полимеры макропористой структуры на основе полистирола и N метилглюкамина и применены для устранения бора из геотермальных вод (Ege University, Турция); синтезированы фосфорсодержащие иониты на основе стирола и дивинилбензола и рекомендованы для производства (Taejon National University of Technology, Южная Корея).

В мире, по созданию ионообменных полимеров, по ряду приоритетных направлений проводятся исследования, в том числе: синтез ионообменных полимеров с улучшенными физико-химическими, сорбционными и селективными характеристиками; совершенствование способов получения ионообменных полимеров; получение ионитов с термо -, химостойкостью и улучшение эффективности применения ионитов и усовершенствование технологии их производства.

Степень изученности проблемы. Научные исследования по синтезу полимерных ионообменников проведены Чмутовым К.В., Самсоновым Г.В., Куниным Р., Майерсом Р., Синявским В.Г., Салдадзе К.М., Пашковым А.Б., Гельферихом Ф., Гриссбахом Р., Ергожиным Е.Е., Ласкориним Б.Н., Осрборн Г., Джандосовой К.Д., Коршак В.В., Тевлиной А.С., Тростянской Е.Б., Даванковым А.Б., Лейкиным Ю.А., Копыловой В.Д., Бектуровым Е.А.,

⁻² Обзор по теме диссертации разработан на основе зарубежных: <http://dx.doi.org/10.1081/SS-200068451>; <http://ebys.ege.edu.tr/ogrenci/ebp/course>; https://www.researchgate.net/profile/Beata_Podkoscielna; <https://www.kitakyu-u.ac.jp>; <http://ifoch.bas-net.by> и других источников.

Ризаевым Н.У., Туробжоновым С.М., Миркамиловым Т.М., Джалиловым А.Т., Магруповым Ф.М., Назировой Р.А., Таджиходжаевым З.А. и др. Изучением термо-химо-радиационной устойчивости ионообменных полимеров показано, что устойчивость ионитов к воздействиям ионизирующих излучений, высоких температур зависит от их химической структуры, природы функциональных групп, количества сшивающего агента и степени сшивки. В частности, получены и рекомендованы к производству ряд сульфокатионитов, фосфорнокислых катионитов, анионитов и полупроводниковых мембран. Изучены их селективность, сорбционные и физико-химические свойства.

Разработка ионообменных полимеров на основе фурфурола, обладающих универсальными показателями и способными сохранить в агрессивных средах свои физико-химические, сорбционные, прочностные свойства, синтез полимеров на основе фурфурола совместно с другими соединениями, получение ионитов введение в их структуру ионизирующих полярных групп имеет научно-практическое значение.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего учебного учреждения, где выполнена диссертация.

Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ прикладных и инновационных проектов Ташкентского химико-технологического института «Очистка промышленных сточных вод от ионов металлов ионообменным методом» (2012-2015 гг.) и ИТД-6. (ЁА 6-1) «Разработка эффективной технологии очистки сточных вод текстильной промышленности от красильных веществ» (2014-2015 гг.)

Целью исследования является разработка технологии получения новых термо-, химо-, радиационноустойчивых ионообменных полимеров поликонденсационного типа.

Задачи исследования:

получение термо-, химоустойчивого полифункционального слабоосновного анионита путем поликонденсации дифениламина и фурфурола; синтез катионообменных полимеров поликонденсацией дифенилоксида с фурфуролом;

получение серосодержащих и фосфорнокислых катионитов путем сульфирования, фосфорилирования дифенилоксидно-фурфурольного полимера;

синтез макропористого катионообменного полимера;

определение сорбционных свойств полученных ионитов по отношению к ионам натрия, кальция, магния, никеля и минеральным кислотам в сточных водах;

определение термо-химо-радиационной устойчивости, сорбционных и комплексообразующих свойств полученных ионитов по отношению к ионам меди, никеля, кобальта, уранила и др.;

создание технологии получения полифункционального сульфокатионита на основе дифенилоксидно-фурфурольного полимера.

31

Объектом исследования являются дифенилоксид, дифениламин, содержащие ароматические циклы и фурфурол.

Предмет исследования: термо-, химостойкий, слабоосновный комплексообразующий анионит, а также полифункциональный сульфокатионит, макропористый сульфокатионит и фосфорнокислый катионит.

Методы исследований. В диссертационной работе использованы физико-химические методы анализа: элементный анализ, определение бромных чисел методом Кнопфа, трилометрия, йодометрия, потенциометрическое титрование, ИК-спектроскопия, дифференциально-термогравиметрический анализ.

Научная новизна исследования заключается в следующем: разработан способ получения термо-, химостойкого слабоосновного анионита с комплексообразующей способностью к ионам тяжелых металлов путем поликонденсации фурфурола с дифениламином;

создана новая полимерная матрица путем поликонденсации дифенилоксида и фурфурола для введения ионогенных групп; определены закономерности зависимости реакции поликонденсации дифенилоксида и

фурфурола от исходных мономеров, катализатора, исходной температуры и др.;

разработан технологический режим реакций сульфирования и фосфорилирования;

определена механическая прочность, рабочий интервал и сорбционные свойства полученного сульфокатионита в отношении к ионам натрия, кальция, магния;

усовершенствована сорбция ионов меди из медьсодержащих сточных вод в динамических условиях фосфорнокислым катионитом и технология регенерации катионита.

Практические результаты исследования:

разработан метод получения термо-химоустойчивого слабоосновного анионита поликонденсацией дифениламина и фурфурола;

создана новая полимерная матрица путем поликонденсации дифенилоксида и фурфурола для введения ионогенных групп; изучены закономерности зависимости реакции поликонденсации дифенилоксида и фурфурола от исходных мономеров, катализатора, исходной температуры и др.;

рекомендована технология получения полифункционального сульфокатионита;

разработана технология получения анионита, сульфокатионита и фосфорнокислого катионита и усовершенствована технология очистки сточных вод на производстве.

Достоверность полученных результатов обосновывается тем, что экспериментальные результаты получены с применением современных методов исследования таких как ИК - спектроскопия, рентгенография, дифференциальный термический анализ, потенциометрия и т.д.

32

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования определяется разработкой методов синтеза поликонденсационных ионитов - слабоосновного анионита, моно- и полифункционального сульфокатионита, макропористого сульфокатионита и фосфорнокислого катионита.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что полученные новые импортозамещающие ионообменные полимеры применяются для очистки производственных сточных вод, в водоподготовке в процессе умягчения вод и в технологии получения ионообменных полимеров на основе фурфурола.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов исследований по получению ионообменных полимеров для очистки производственных вод и деминерализации вод, их технологии синтеза:

разработан стандарт организации Ts14825224-02:2016 полученного сульфокатионита на основе дифенилоксида и фурфурола. Утверждение данного стандарта дает возможность совершенствовать нормативные основы

производства;

получен патент Агентства интеллектуальной собственности Республики Узбекистан на новый фосфорнокислый катионит, синтезированного на основе фурфурола и дифенилоксида (IAP 05133, 2015). Данный способ дает возможность получить радиационноустойчивый катионит;

синтезированные ионообменные полимеры внедрены на предприятиях АК «Узкимёсаноат» (справка АК «Узкимёсаноат» №01/3-3527/И от 1 ноября 2016 г.). Полученный сульфокатионит использовали в процессах умягчения артезианской воды, в результате чего жесткость воды снизилась до 1,1 мг-экв/л. Сульфокатионит также был испытан в процессах очистки производственных оборотных вод. При этом предел очистки вод соответствует требованиям ГОСТ. Синтезированный фосфорнокислый катионит даёт возможность рекомендовать сорбцию ионов меди из медьсодержащих сточных вод.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования изложены в виде лекции и прошли апробацию на международной и республиканской, научно-практических конференциях, в том числе: «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Новочебоксарск, 2012); «Менделеев 2013» (Санкт-Петербург, 2013); «Ресурсо -и энергосберегающие, экологически безвредные композиционные материалы» (Ташкент, 2013); «Organic chemistry today» (Saint Petersburg, 2014); научно-технических конференциях Ташкентского химико-технологического института (Ташкент, 2013-2015); «Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефтегазовой и пищевой промышленности» (Ташкент, 2014, 2015); «Молодежь и XXI век-2015» (Курск, 2015); «Прогрессивные технологии получения композиционных материалов изделий из них» (Ташкент-2015); Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов (Москва, 2015г); IX

33

International conference of young scientists on chemistry «Mendeleev - 2015» (Saint Petersburg, 2015); «Actual problems of innovative technologies in the development of chemical, petroleum – gas and the food – processing industries» (Tashkent, 2016).

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликованы всего 32 научных работ. Из них 16 статей, в том числе 12 в республиканских и 4 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объём диссертации. Структура диссертации состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованной литературы, приложений. Объём диссертации составляет 190 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность

проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуется объект и предмет, 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 **«Полимеризационные и поликонденсационные катиониты, способы их получения и исследование их свойств»** дается анализ опубликованных работ по синтезу и исследованию полимеризационных и поликонденсационных сульфокатионитов. Проведен литературный обзор по синтезу и исследованию фосфорнокислых и сульфокатионитов гелевой структуры. Рассмотрены макропористые катиониты с добавлением различных порообразователей и их кинетические свойства. Определены ионообменные полимеры на основе фурфурола. Приведены результаты исследований по изучению термической, химической и радиационной устойчивостью катионитов.

Вторая глава диссертации **«Исходные вещества и методики синтеза ионитов»** диссертации посвящена характеристикам и анализу исходных веществ, методикам синтеза полимерной матрицы на основе дифенилоксида и фурфурола, методикам получения анионита сульфо – и фосфорнокислых катионитов, методикам исследования кинетики реакций химических превращений, а также методикам исследования сорбционных и физико химических свойств полученных катионитов.

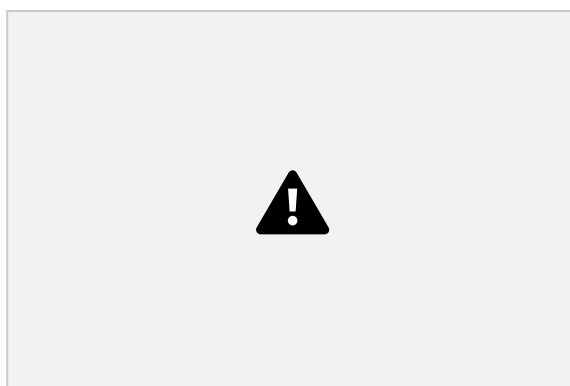
В третьей главе диссертации **«Синтез, сульфирование, фосфорилирование полимера и получение макропористого ионита»** изложены результаты и обсуждены исследования закономерностей течения реакции поликонденсации дифенилоксида и фурфурола, а также

34

исследования реакций сульфирования и фосфорилирования синтезированного полимера с целью получения катионитов.

Поликонденсационные иониты отличаются простотой осуществления процесса поликонденсации и доступностью исходных веществ. Одним из перспективных путей улучшения свойств поликонденсационных ионитов является использование исходных веществ, содержащих ароматические ядра и гетероциклические группировки, которые приводят к получению ионитов обладающих повышенной термо-химостойкостью, механической прочностью. Одним из таких веществ, является фурфурол, который является исходным сырьем для получения самых разнообразных веществ необходимых для химической промышленности. С целью получения термо химостойкого и механически прочного анионита нами с использованием исходных веществ: фурфурола в качестве мостикообразователя и дифениламина в качестве носителя ионогенных групп сделана попытка получения слабоосновного анионита. В работе было исследовано влияние

соотношения фурфурола и дифениламина, температуры реакции и природы катализатора на свойства полученного анионита. Фурфурол при взаимодействии с дифениламином является конденсирующим и сшивающим агентом, поэтому от его концентрации в реакционной среде зависят физико-химические свойства полученного анионита. Реакция поликонденсации фурфурола и дифениламина в среде растворителя диметилформамида (ДМФА) протекает с образованием трехмерной структуры. Свойства полученного анионита зависят от степени сшивки полученного полимера, т.е. от концентрации фурфурола в реакционной смеси (рис.1). Набухаемость и обменная емкость анионита увеличиваются с уменьшением количества фурфурола в реакционной смеси, однако увеличение концентрации фурфурола увеличивает степень сшивки полимера, за счет чего повышается механическая прочность ионита. Исходя из выше изложенного за оптимальное соотношение дифениламина к фурфуролу 1:1,25.



1- набухаемость; 2- анионита
Рисунок.1. Влияние мольного соотношения дифениламин к фурфуролу на обменную емкость 1-90°C, 2-100°C, 3-110°C.

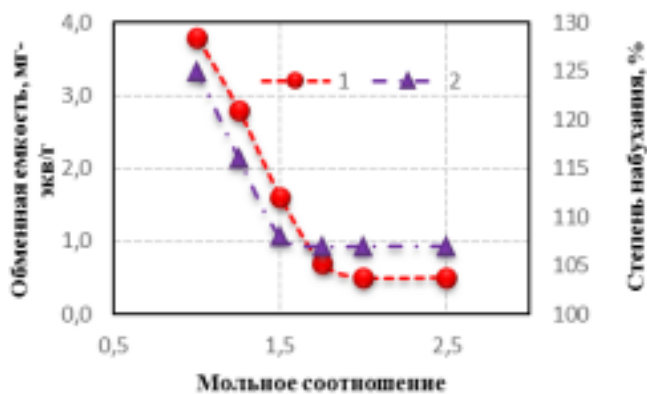


Рисунок.2. Зависимость степени завершенности поликонденсации фурфурола с дифениламином от продолжительности реакции

35

С целью выявления влияния температуры на процесс поликонденсации реакцию проводили при – 90, 100, 110°C при мольном соотношении дифениламина к фурфуролу 1:1,25 в присутствии катализатора $ZnCl_2$

Степень завершенности реакции поликонденсации фурфурола с дифениламином наблюдается в течение 6 часов при температуре 100°C (рис.2).

Скорость реакции поликонденсации дифениламина и фурфурола регулировали с помощью кислого катализатора $ZnCl_2$ с концентрацией 2,5,7,10% от веса фурфурола. Мольное соотношение исходных веществ было 1:1,25. Наиболее оптимальной концентрацией катализатора $ZnCl_2$ является

5-7% от веса фурфурола, при которой обеспечивается равномерное протекание реакции. На основании проведенных исследований нами получен слабоосновный анионит, свойства которого приведены в таблице 1. **Таблица 1**

Основные свойства анионита полученного путем поликонденсации дифениламина и фурфурола

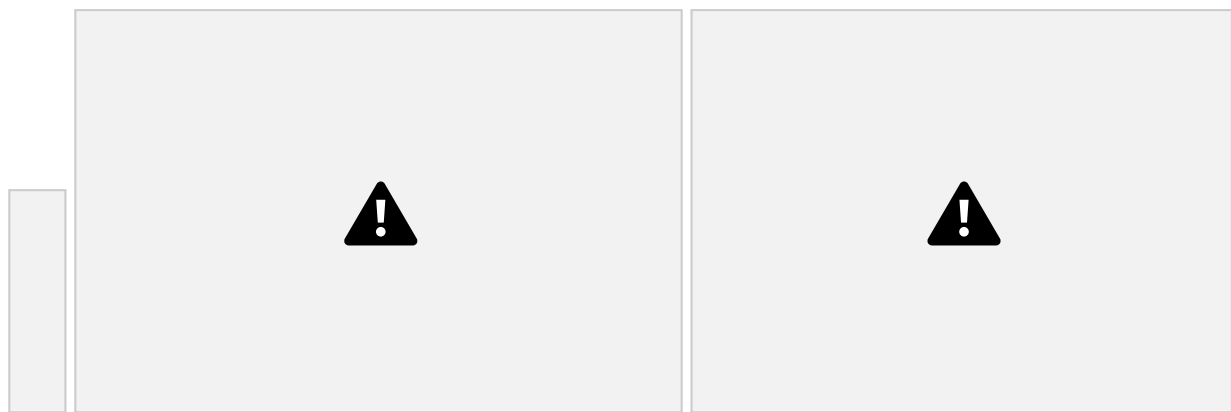
Показатели	Ед.изм.
------------	---------

Насыпной вес	г/мл	0,56
Удельный объем набухшего в воде анионита	мл/г	2,1-1,9
Обменная емкость по 0,1н раствору:	мг-экв/г	
HCl	-//-	2,2-2,5
H ₂ SO ₄	-//-	3,8-3,5
HNO ₃	-//-	2,3-2,4
Термостойкость Обменная емкость по 0,1н раствору HCl после кипения анионита в течение 30 часов в воде	мг-экв/г	2,1-2,2
Механическая прочность	%	99

Полученный анионит имеет невысокое значение обменной емкости 2,2-2,5 мг-экв/г, что по-видимому связано тем, что амино - группа находится между двумя бензольными кольцами дифениламина, а также присутствие фурфурола не только в поперечной, но и основной цепи, что значительно уменьшает подвижность ионогенных групп. Однако, несмотря на низкое значение величины обменной емкости, полученный анионит из-за наличия в структуре ароматических ядер и гетероцикла фурфурола отличается устойчивостью к термическим воздействиям и высокой механической прочностью, что полностью согласуется с литературными данными. Промышленные поликонденсационные катиониты, в основном, получают из фенолов и формальдегида. Применение вместо формальдегида фурфурола и вместо фенолов дифенилоксида позволит кардинально решить проблему повышения термо-химо-радиационной устойчивости и механической прочности ионитов. С этой точки зрения нами в качестве полимерной матрицы для введения ионогенных групп, был использован продукт поликонденсации дифенилоксида и фурфурола. Выбор вместо фенолов дифенилоксида обусловлен тем, что: 1) наличие ароматических ядер и отсутствие гидроксильных групп позволяет получить полимеры с высокой термо-химостойкостью; 2) молекула дифенилоксида содержит 6 подвижных атомов водорода, что позволит, получить ионит с высоким содержанием

36

активных групп; 3) наличие кислородного мостика между ароматическими циклами способствует повышению избирательности к ионам некоторых металлов; 4) дифенилоксид- сравнительно не дорог и доступен. Таким образом, с целью получения полимерной матрицы изучали влияние соотношения дифенилоксида к фурфуролу, температуры и продолжительности реакции на свойства полученных ионитов.



1-60°C, 2-70°C, 3-80°C
**Рисунок.3. Зависимость степени
 завершенности реакции от
 продолжительности реакции
 поликонденсации дифенилоксида и**

фурфурола
 1-60°C, 2-70°C, 3-80°C
**Рисунок.4. Изменение логарифма
 концентрации реагирующих веществ
 от продолжительности реакции**

Приведены данные по изменению степени завершенности реакции поликонденсации дифенилоксида с фурфуролом во времени при исследованных температурах (рис.3). Между и продолжительностью (τ) существует линейная зависимость, которая указывает на то, что данная реакция может протекать как реакция второго порядка (рис.4).

Таблица 2

Влияние соотношения дифенилоксид к фурфуролу на свойства полученного сульфокатионита

Наименование показателей	Ед. изм.	Соотношение дифенилоксида к фурфуролу, моль		
		1:1,25	1: 1,5	1:2
Удельный объём набухшего в воде катионита	мл/г	6,5-7,5	6,35-7,1	3,8-3,6
Насыпной вес	г/мл	0,15-0,16	0,18-0,20	0,19-0,20
Статическая обменная ёмкость, по 0,1 н растворам:	мг экв/г			
NaCl	-//-	2,1-2,2	2,0-2,2	0,4-0,6
NaOH	-//-	5,8-6,2	5,7-6,0	2,6
Механическая прочность	%	96-98	99,0	99,6

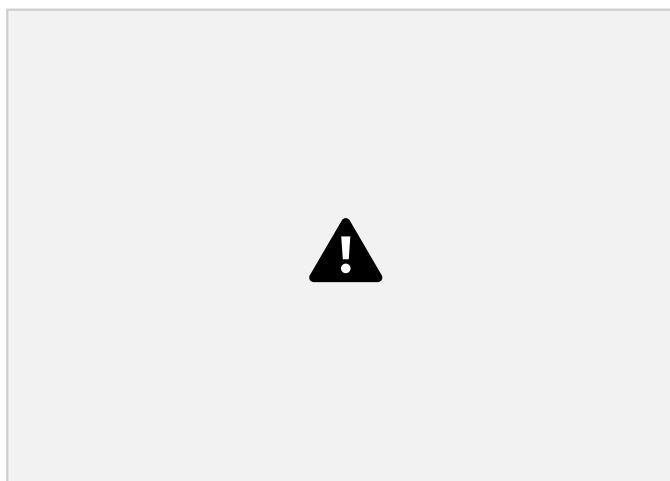
Результаты изучения влияния соотношения исходных веществ на

свойства полученного сульфокатионита показали, что уменьшение

37

концентрации фурфурола приводит к увеличению обменной емкости и набухаемости катионита (табл.2). С увеличением поперечной сшивки ухудшается распределение в фазе полимера введенных путем сульфирования ионогенных групп, вследствие чего уменьшается величина обменной емкости катионита.

Во избежание растрескивания гранул, а также улучшения кинетических и механических свойств, ионит перед сульфированием оставляли набухать в растворителях: толуол, ДМФА, дихлорэтан и серная кислота. Лучший результат был достигнут при использовании серной кислоты, где величина обменной емкости по 0,1 н раствору NaOH составила 5,7 мг-экв/г, в связи, с чем и была выбрана оптимальной средой для набухания полимера. В качестве сульфлирующих агентов были использованы хлорсульфоновая кислота (ХСК), 5% олеум, концентрированная 70% и 92% серная кислота. Наиболее приемлемым в качестве сульфлирующего агента принята 92% серная кислота.



1-60°C, 2 - 70 °C, 3 -80 °C

Рисунок. 5. Зависимость степени сульфирования полимеров (F) от продолжительности реакции (τ) при различных температурах

С целью установления механизма сульфирования полученного полимера реакцию сульфирования проводили при 60, 70, 80°C. Максимальная степень превращения достигается при сульфировании полимера при температуре 70°C и времени 6 часов (рис.5). На основании полученных данных и приведенных значений F (степень превращения) методами математического моделирования были рассчитаны константы скорости реакции сульфирования.

Таблица 3

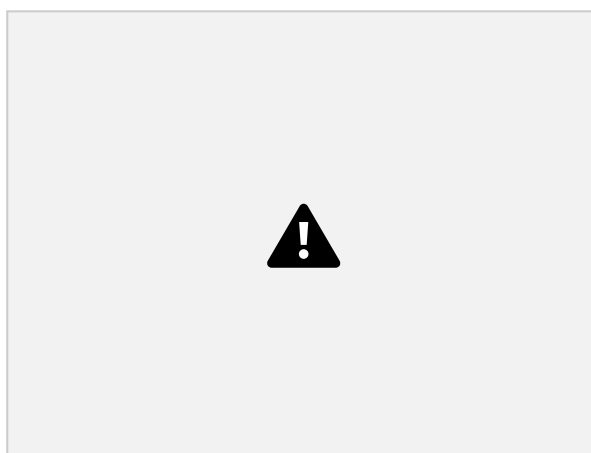
Зависимость константы скорости сульфирования от температуры

№ образцов	Температура, °C	Константа скорости, K _c	Степень превращения, F, %
------------	-----------------	------------------------------------	---------------------------

1	60	$6,313 \cdot 10^{-3} \text{сек}^{-1}$	0,7
2	70	$7,41 \cdot 10^{-3} \text{сек}^{-1}$	0,9
3	80	$7,86 \cdot 10^{-3} \text{сек}^{-1}$	0,8

38

Из полученных кинетических кривых (рис.6,7) начальных участках нами рассчитана, зависимость $-\lg(1-F)$ от K (константа скорости реакции). С увеличением продолжительности реакции лимитирующую стадию процесса сульфирования свидетельствует линейный характер зависимости F от $f\sqrt{\tau}$ при $F \geq 0,6$. Линейный характер зависимости F от $f\sqrt{\tau}$ свидетельствует о влиянии гелевой кинетики процесса сульфирования.



1-60°C, 2-70°C, 3-80°C
Рисунок.6. Зависимость $-\lg(1-F)$ от τ реакции сульфирования полимера на основе дифенилоксида и фурфурола
 1-60°C, 2-70°C, 3-80°C

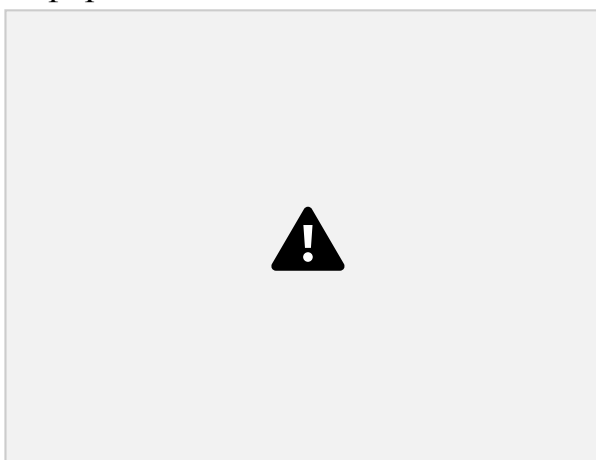


Рисунок.7. Зависимость F (степень превращения) от $\sqrt{\tau}$ реакции сульфирования полимера на основе дифенилоксида и фурфурола

Из приведенной графической зависимости с использованием уравнения Аррениуса по tga угла наклона найдена и рассчитана энергия активации химической реакции сульфирования равная 19,35 ккал/моль. Невысокое значение энергии активации свидетельствует о том, что процесс сульфирования полимера протекает достаточно легко.

Таким образом, можно судить, что в начальный период сульфирования (τ -90 минут) реакция сульфирования полимера характеризуется химической реакцией. По мере увеличения продолжительности реакции и увеличения степени превращения ($F \geq 0,6$) на скорость сульфирования возрастает влияние внутри-диффузионного процесса, который характеризуется проникновением SO_3H -групп в глубь зерна полимера, т.е. лимитирующей стадией процесса сульфирования становится диффузия ионогенных групп в гранулы полимера. С целью получения монофункционального сульфокатионита дифенилоксидно-фурфуролный полимер сульфировали в мягких условиях. Полимер перед сульфированием подвергали набуханию в концентрированной

серной кислоте. Сульфирование проводили в течение 6 часов при 45-50°C. Для изучения строения пространственной структуры полученного полимера в оптимальных условиях был проведен рентгенофазовый анализ. Данные рентгенофазового анализа подтверждают сетчатую структуру полученного полимера, у которого мономеры соединены друг с другом поперечными химическими связями образуя трехмерную сетку. В рентгенограмме максимальная аморфная гало находится в 24°углом

39

отражения, что объясняет наличие регулярности мономеров в цепи при сшивке полимера согласно статическим закономерностям. **Таблица 4**

Сравнительные показатели катионитов

№	№ Название катионитов	Показатели				
		Функц ио нальна я группа	Размер ы частиц , мм	Нас ып ная масса, г/мл	Удел ьн ый объе м, мл/г	Статическая обменная емкость по 0,1н NaOH, мг-экв/г
1	1Бифункциональн ый сульфокатионит на основе фенола и формальдегида КУ-1	–SO ₃ H –OH	0,82	0,708	3,0	2,1
2	2Бифункциональн ый сульфокатионит на основе дифенилоксида и фурфурола СКДФ	–SO ₃ H –COOH	0,25	0,18	6,3	5,7
3	3Монофункциональн ый сульфокатионит на основе дифенилоксида и фурфурола СКДФ-1	–SO ₃ H	0,25	0,29	5,4	3,2

В таблице 4 приведены сравнительные данные физико-химических свойств полученного полифункционального сульфокатионита СКДФ на основе дифенилоксида и фурфурола и монофункционального сульфокатионита СКДФ-1 на основе дифенилоксида и фурфурола с поликонденсационным промышленным катионитом КУ-1. Полученные катиониты СКДФ и СКДФ-1 обладают хорошими показателями физико

химических свойств и не уступают промышленному катиониту КУ-1(табл.4).

Насыпной вес, г/мл
1,0 0,9 0,8 0,7 0,6 0,5
0,4 0,3
1 2

7
1 2 3 4
6
5
4
3
2
1
0
0 10 20 30 40 50 60 70
Порообразователь, %

Удельный объем,
мл/г

1-гептан 1:1,5; 2-камфара 1:1,5; 3-гептан
1:2; камфара 1-2

**Рисунок.8. Зависимость насыпного
веса от содержания порообразователя
дифенилоксид и фурфурола
при различных мольных соотношениях**
1-гептан 1:1,5; 2-камфара 1:1,5; 3-гептан

10 20 30 40 50 60 70
Порообразователь, %

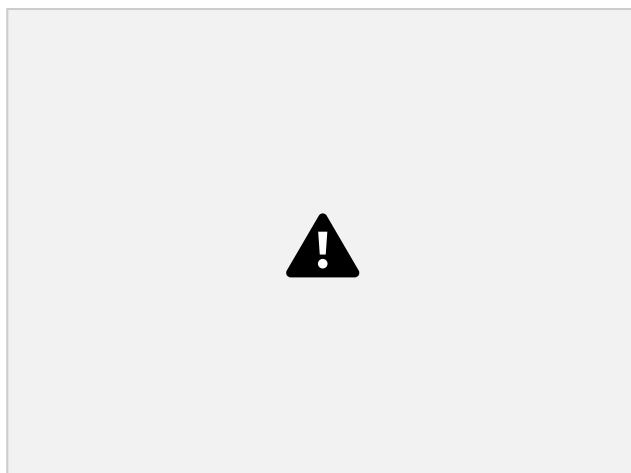
1:2; камфара 1-2

**Рисунок.9. Зависимость удельного
объема от содержания порообразователя
при различных мольных соотношениях
дифенилоксид и фурфурола**

40

В литературе имеются данные о получении макропористых ионитов, в основном, полимеризационного типа, а поликонденсационного практически отсутствуют, изучение методов синтеза и исследования макропористых сополимеров на поликонденсационных матрицах представляет научный интерес. Поликонденсацией дифенилоксида и фурфурола в присутствии порообразователей – н-гептана и камфары, были получены сополимеры макропористой структуры. С увеличением количества порообразователя, в реакционной среде поликонденсации, насыпная плотность полимеров снижается, а удельный объем увеличивается (рис. 8,9).

Для выяснения структурных особенностей полимеров часто проводятся исследования сорбции паров воды. Пары воды являются активным сорбатом по отношению ко многим полимерным материалам, что, особенно, ярко проявляется в полимерах с гидрофильными группами и, в определенной степени, пористости. Было изучено влияние природы порообразователя на сорбцию паров воды катионитом СКДФ-МП.



-P)
14
P/x(P⁰
12
10
8
6
4
2
0
0,05 0,15 0,25 0,35 P/P₀
1-катионит СКДФ гелевой структуры;

2-макропористый катионит (н-гептан 60%);
3-макропористый катионит (камфара 60%)
СКДФ-МП

Рисунок.10. Влияние природы порообразователя на изотермы сорбции паров воды катионитами

макропористый катионит (н-гептан 60%);
3-макропористый катионит (камфара 60%)
СКДФ-МП

Рисунок.11. Изотермы адсорбции водяного пара в координатах уравнения БЭТ

1-катионит гелевой структуры СКДФ; 2-

Приведенные зависимости позволяют сделать вывод, что переход от гелеобразной структуры к макропористой зависит как от содержания кросс агента в сополимере, так и от количества порообразователя введенного в реакционную среду.

Параметры пористой структуры образцов рассчитывали по уравнению БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера) по изотермам сорбции. Ход изотерм сорбции гелевого и пористого катионита с добавкой 60% камфары резко отличаются между собой пористостью, а с добавкой 60% н-гептана, который фактически не приводит к заметным качественным изменениям в структуре полимера (рис.10). Изотермы адсорбции паров воды в координатах уравнения БЭТ зависимость $P/x(P_0-P)$ от P/P_0 имеет прямолинейный характер в области низких давлений (рис.11). Это подтверждает применимость

41

уравнения БЭТ для характеристики изотерм сорбции водяного пара полученного макропористого катионита СКДФ-МП.

На основании изотерм сорбции были рассчитаны поровые характеристики катионита. Исследовано влияние природы порообразователя на удельную поверхность ($S_{уд}$), суммарный объем пор (W_0) и радиус пор (r_k) макропористого катионита СКДФ-ПМ. В качестве сорбируемого вещества используется дистиллированная вода.

Таблица 5

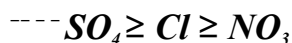
Влияние природы порообразователя на капиллярно-пористую структуру образцов

Образец	Порообразователь	
	н-гептан	камфара
Ёмкость монослоя, X_m , г/г	0,0325	0,0420
Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	114,24	147,63
Суммарный объем пор, W_0 , см ³ /г	0,17	0,25
Радиус субмикроскопических капилляров, r_k , Å	29,76	33,87

При получении полимера в присутствии порообразователей выбранного типа образуется катионит, обладающий макропористой структурой, которая приближается к структуре жестких сорбентов, причем в исследованном

интервале с увеличением количества порообразователя степень макропористости увеличивается. На основании проведенных исследований разработаны условия получения макропористого сульфокислотного катионита и определена его зависимость их свойств от степени макропористости.

Четвертая глава диссертации «**Исследование структуры, физико-химических и кинетических свойств полученных ионитов**» посвящена исследованию физико-химических и механических свойств ионообменников, позволяющих определить области применения, преимущество и недостатки синтезированных ионитов. С этой точки зрения нами проведено подробное исследование основных свойств полученных ионитов. Из основных химических свойств ионитов важное практическое значение имеет ионообменная емкость, которая характеризует ионит с целью оценки его эксплуатационных свойств. Величина ее зависит от количества ионогенных групп ионита, степени их диссоциации, а также природы и концентрации обмениваемых ионов. Статическую обменную емкость (СОЕ) полученного анионита на основе дифениламин и фурфурола определяли из 0,1 н растворов минеральных кислот (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) обычно содержащихся в промышленных растворах. Анализ результатов таблицы 1 показывает, что обменный потенциал анионита больше зависит от природы поглощаемого иона, чем от природы аниона. Повышение валентности аниона, как и следовало ожидать, благоприятствует замещению гидроксильной группы, отсюда сорбция сульфат-ионов выше, чем хлорид-и нитрат – ионов. По количеству поглощения исследуемых ионов можно расположить их в следующей последовательности:



42

Также исследована зависимость обменной емкости полученного анионита от рН среды и исходной формы ионогенных групп с использованием потенциометрического титрования (табл.6). **Таблица 6**

Обменная емкость полученного анионита

Название полимера	СОЕ по 0,1н раствору HCl , мг-экв/г	Обменная емкость по кривым потенциометрического титрования		рК
		ОН-форма	SO_4 -форма	
Анионит	2,6-2,4	2,2-2,1	2,0-1,8	9,6

Для катионитов, содержащих сильнокислотные группы значение рН практически не влияет на величину обменной емкостью. Обменная емкость полученного полифункционального сульфокатионита определялась по поглощению Na^+ - иона как в нейтральной, так и в щелочной средах. Для полной характеристики полученного ионита использовали метод

потенциометрического титрования, по Ф.Гриссбаху. Кривая имеет два перегиба, это свидетельствует о том, что полученный катионит полифункциональный, кроме сульфогрупп содержит также карбоксильные группы, которые образуются в результате окисления карбонильной группы фурфурола.

Таблица 7

Обменная емкость полученного катионита

Обменная емкость, мг-экв/г					pK ₁	pK ₂
по 0,1 н раствору NaCl	по 0,1 н раствору NaOH	по содер жанию серы, %	по кривым потенцио метрического титрования			
			по SO ₃ H группам	по COOH группам		
мг-экв/г						
1,85-2,0	5,7-6,0	1,6	1,58-1,6	4,0-3,8	2,2-2,4	7,4-7,6

Расчёт pK (кажущейся константы диссоциации) определяли по уравнению Хендерсона-Хессельбаха:

$$pK = pH - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

где: pK – кажущая константа диссоциации активных групп;
α- степень диссоциации активных групп.

Присутствие ионогенных групп также подтверждают ИК-спектры поглощения полученного катионита. Полосы поглощения в области 1200-1600 см⁻¹ в спектре катионита соответствует - SO₃H группам. Полосы поглощения в области 3200-3500 см⁻¹, 2600-2800 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям - COOH групп. Валентные колебания в области 1160, 860, 1020 см⁻¹, согласно литературным данным, соответствуют C-O-C группам дифенилоксида. Отсутствие полос поглощения в области 1670 см⁻¹ свидетельствует, что фурфурол вступает в реакцию с дифенилоксидом за счёт карбонильной группы. Таким образом, данные химических методов анализа в сочетании с ИК-спектроскопическим анализом и потенцио-

метрическим титрованием дают возможность представить предполагаемую структуру полученного сульфокатионита следующим образом:



Таблица 8
Физико-химические показатели сульфокатионита на основе
дифенилоксида и фурфурола

Показатели	Н-форма	Na-форма
Влажность, %	15	18
Насыпной вес, г/мл	0,18	0,2
Удельный объем, мл/г	6,3	8,2
COE по 0,1н растворам, мг-экв/г : NaCl	1,85-2,0	-
NaOH	5,7-6,0	-
CaCl ₂	1,6-1,8	3,2-3,8
MgCl ₂	1,4	2,2-2,4
CuSO ₄	0,8-0,9	2,0-2,2

Таблица 9
Свойства получения фосфорнокислого катионита в оптимальных условиях

Показатели	Ед.изм.	Фосфорнокислый катионит в Н-форме
------------	---------	--------------------------------------

Влажность	%	15-18
Насыпной вес	г/мл	0,16
Удельный объем набухшего в воде катионита	мл/г	5,6-5,8
Статическая обменная емкость по 0,1н раствору	мг экв/г	
NaCl	-//-	0,8-1,2
NaOH	-//-	5,8-6,2
MgSO ₄	-//-	1,8-2,2
CaCl ₂	-//-	1,6-1,8
CuSO ₄	-//-	2,1-19
NiSO ₄	-//-	1,2-1,6
Механическая прочность	%	99,8
Термохимостойкость COE после кипячения в воде в течение 20 час в 5н растворе HNO ₃ -30 минут в 5н растворе NaOH - 30 минут	мг экв/г	5,6-5,8 4,9-5,2 5,4-5,6

Фосфорнокислые катиониты с группами PO(OH)₂ обладают ионообменными свойствами, отличающимися от свойств катионитов с

44

сульфо- и карбоксильными группами. В щелочных и слабощелочных средах при отсутствии ионов комплексообразующих металлов для этих катионитов характерна обычная диссоциация с обменом катионов. Статическую обменную емкость катионита определяли по 0,1н раствору едкого натрия и хлористого натрия (табл.9).

Наряду с ионообменной емкостью ионитов практически важное значение имеет скорость протекания и установления ионного обменного равновесия – кинетика процесса. Изучение кинетики сорбции позволяет, раскрыть механизм сорбции, выбрать оптимальные условия ведения процесса. Исследована скорость протекания ионного обмена на гелевом катионите СКДФ обмена ионов $H^+ \rightarrow Na^+$ и $Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$ из 0,1 н растворов NaOH и CaCl₂ соответственно. Для выявления механизма обмена ионов $H^+ \rightarrow Na^+$ и $Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$ использовали известные зависимости скорости ионного обмена от времени $lg(1-F)=f\tau$ для пленочной и $F=\kappa(\sqrt{\tau})$ для гелевой кинетики, где F - степень достижения равновесия.

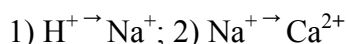
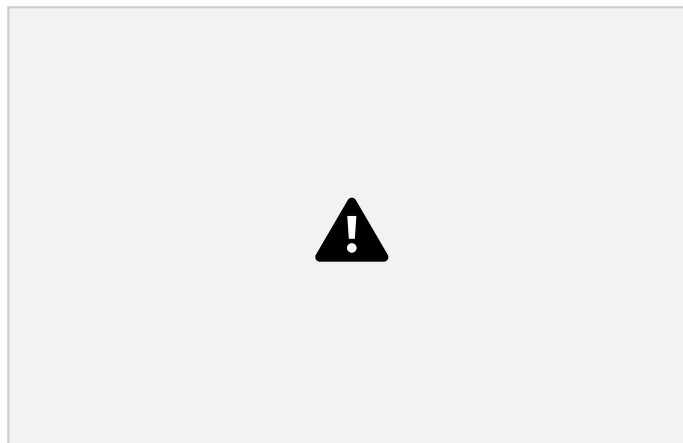


Рисунок.12. Приложимость уравнения диффузии к обмену ионов на катионите СКДФ

При построении графика зависимости $lg(1-F)$ от τ экспериментальные точки для катионита СКДФ в Н- и Na- формах не укладывались на прямой линии. Это можно объяснить тем, что, по всей вероятности, на скорость сорбции доминирующее влияние оказывает внутридиффузионный механизм кинетики. О лимитирующем влиянии гелевой кинетики также, можно судить по линейной зависимости в координатах $F=f\sqrt{\tau}$ для начальной стадии процесса когда $F \leq 0,4$ (рис.12)

Термостойкость катионита СКДФ исследовали на воздухе, в воде, в водных растворах щелочей и кислот, а также методом дифференциально термического анализа. Для изучения термостойкости катионита в дистиллированной воде образцы ионита в Н- и Na-формах нагревали при $100^\circ C$ в течении 10 час. При изучении термической устойчивости исследуемого катионита на воздухе образцы ионита в Н- и Na-формах нагревали при $180^\circ C$. О термостойкости в воде и на воздухе судили по изменению статической обменной емкости (СОЕ), потери веса, набухаемости после термообработки, а также по данным элементного анализа (таблица 10).

45

Таблица 10

**Свойства катионита СКДФ до и после термообработки
в воде при $100^\circ C$ в течение 10 часов**

Сульфокатионит СКДФ	Статическая обменная емкость по иону Na^+ , мг-экв/г		Удельный объем набухшего катионита в воде	рН фильтрата
	из 0,1 н NaOH	из 0,1 н NaCl		
Исходные свойства	5,7	1,85	6,3	7,0
После нагревания	5,5	1,74	6,15	5,0-5,3

Как видно из табл. 11, синтезированный катионит по термостойкости превосходит катионит КУ-1 поликонденсационного типа и приближаются к термостойкости полимеризационного катионита КУ-2.

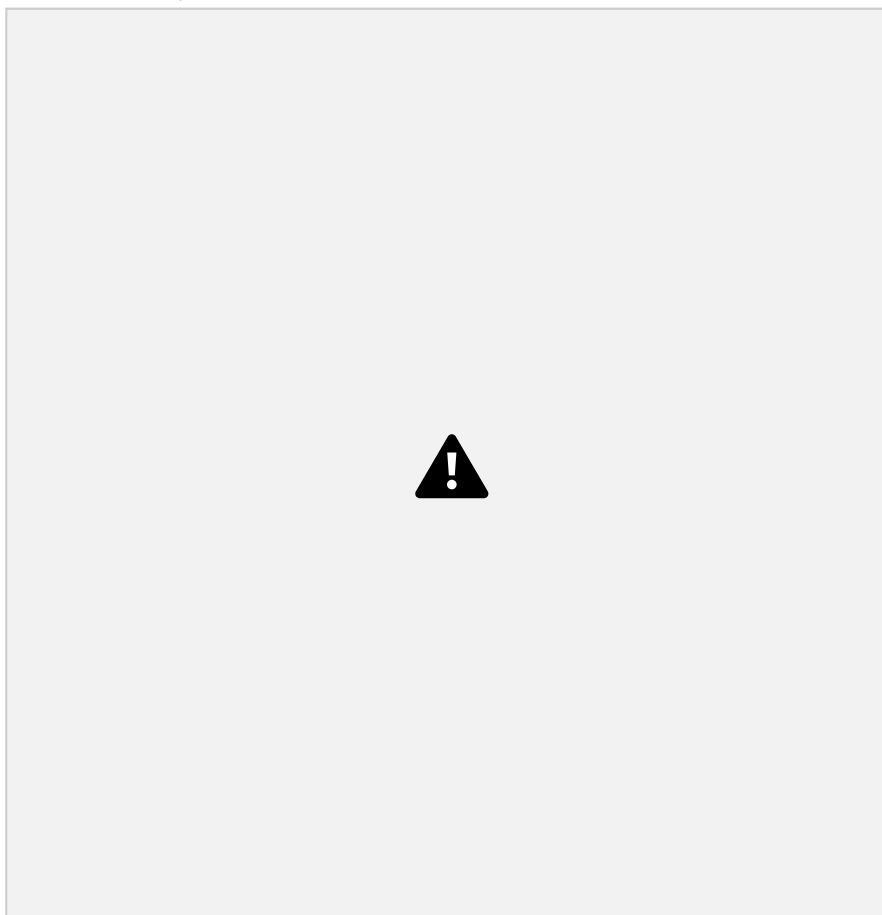
Таблица 11

Зависимость свойств катионита от длительности термообработки на воздухе при температуре 180°C

Тип катионита	Обменная емкость катионита по 0,1н раствору NaOH, мг-экв/г	Удельный объем набухшего катионита в воде, мл/г	Относительная потеря емкости, %	
			6 час	12 час
КУ-1	3,01	-	32,9	35,4
КУ-2	4,67	-	6,8	10,3
СКДФ	5,7	6,3	1,10	7,8

Таким образом, полученные нами иониты благодаря наличию в структуре ароматических ядер и гетероцикла фурфурола, обладают повышенной термической, химической, радиационной устойчивостью и механической прочностью. Исследовали также свойства сульфокатионита СКДФ действия облучения γ -лучами Co^{60} . Образцы сульфокатионита СКДФ, облучались γ -лучами Co^{60} в воздушно-сухом и набухшем (в дистиллированной воде) состояниях с мощностью дозы 500рен/сек при температуре 25°C. После облучения образцов катионита в воде были сняты ИК-спектры в Н- и Na- формах. Интенсивность и характер полос поглощений в области 1200-1600 см^{-1} , соответствующих сульфогруппам облученных образцов идентичны полосам поглощений в ИК-спектрах необлученных образцов. То же касается и полос поглощения в области 740, 810, 870 см^{-1} соответствующих колебаниям фуранового кольца. Полосы поглощения в области 1480-1580, 1030-1004 см^{-1} обусловлены колебаниями -CH=CH фуранового кольца. Высокая радиационная устойчивость синтезированного сульфокатионита обусловлена, по-видимому, наличием не только в поперечной, но и в основной полимерной цепи сопряженных фурановых циклов и ароматических ядер дифенилоксида, которые за счет внутримолекулярного переноса энергии эффективно защищают функциональные группы, расположенные внутри той же макромолекулы. На основании предварительных исследований полученного сульфокатионита к действию ионизирующего излучения, установлено возможность использования его в полях с высокой радиацией. Проведенные лабораторные

регламент для его получения.



1,2 – склады для исходного сырья; 3 – перегонные аппараты; 4, 5, 6, 11, 13 – мерники; 7 – реактор для получения полимера; 8 – сушилка; 9 – дробилка; 10 – сита; 11 – емкость для сульфомассы; 12 – емкость для серной кислоты; 14-реактор для сульфирования полимера; 15- фильтр-всасыватель; 16 – промывные колонны; 16– ленточный транспортер; 17 – склад готовой продукции

Рис.13. Технологическая схема получения сульфокатионита СКДФ

С целью возможности использования, полученного сульфокатионита СКДФ в процессах умягчения производственных вод его, испытывали в производственных условиях. В качестве объекта испытания была артезианская вода в котельном цехе ОАО «Куконсуперфосфат» где в качестве катионита используют сульфоуголь, производственная вода из цеха ТГС ОАО «Куконспирт» и производственная вода из котельного цеха ООО «Sarbon Baraka Biznes». Испытуемый сульфокатионит СКДФ и промышленный катионит сульфоуголь использовали в H- и Na-формах. Методика эксперимента по ГОСТу 4151-72.

Используемый на вышеуказанных предприятиях сульфоуголь несмотря на свою низкую стоимость, из-за плохой механической прочности (в процессе использования крошиться и превращается в пыль) в течение года 6-7 раз используют новые порции сульфоугля, что также влияет на себестоимость полученной продукции на этих предприятиях.

Умягчение артезианской воды сульфокатионитом СКДФ

Предприятия	Жесткость воды до испытания мг-экв/л	Артезианская вода в котельном цехе после испытания, мг-экв/л			
		Сульфоуголь		Сульфокатионит СКДФ	
		Н форма	Na форма	Н форма	Na форма
ОАО «Куко́нсу́перфосфат»	3,0	-	0,5	-	0,4-0,5
ОАО «Куко́нспирт»	4,2-5,0	3,0	2,2	2,2-2,3	1,1-13
ООО «Sarbon Baraka Biznes»	33-35	12,0-11,8	7,6-7,8	12,1-12,3	7,8-8,1

Таблица 13

Результаты опытно-промышленных испытаний очистки оборотной воды ККЦ АО «Узметкомбинат» ионитами

Наименование видов загрязнений	Ед. изм.	Состав воды закрытого оборотного цикла ККЦ	После очистки сульфокатионитом СКДФ (I стадия)	После очистки карбоксильным катионитом КФ (II стадия)	После очистки анионитом ФБГ (III стадия)
Жесткость воды	мг экв/л	4,9	2,1	0,7	0,64
Кальций	мг экв/л	2,9	1,3	0,45	0,4
Магний	мг экв/л	2,0	0,8	0,25	0,24
Общая щелочность	мг экв/л	7,8	5,0	2,1	0,9
Хлориды	мг/л	201,7	190,3	160,8	35,45
Сульфаты	мг/л	180,7	104,3	45,7	44,0
Общее солесодержание	мг/л	1200	560	320	130
pH	-	8,6	7,5	7,3	7,2
Температура	°C	16	16	16	16

Полученный сульфокатионит СКДФ был также использован совместно с карбоксильным катионитом и анионитом полученными в ТашХТИ на основе фурфурола в процессах умягчения и очистки оборотных вод кислородно компрессорного цеха (ККЦ) АО «Узметкомбината». На основании данных таблицы 13 было установлено, что при использовании в процессе умягчения и очистки вод оборотного цикла ККЦ АО «Узметкомбинат» испытуемых сульфокатионита СКДФ, карбоксильного катионита КФ и анионита ФБГ степень очистки воды достигает норм предельно допустимой концентрации.

Полученный фосфорнокислый катионит был испытан в технической лаборатории АО «МАХАМ CHIRCHIQ» в процессах очистки воды медно аммиачного раствора образующейся в процессе очистки конверсионного газа медно-аммиачным способом от ионов меди.

48

Таблица 14

Результаты сорбции ионов меди полученным фосфорнокислым катионитом в технической лаборатории из медьсодержащих сточных вод

Наименование показатели	Ед.изм.	Исходная концентрация $\text{Cu}^{2+}=90\text{мг/л}$		Исходная концентрация $\text{Cu}^{2+}=5,49\text{ г/л}$	
		Н-форма катионита	Na-форма катионита	Н-форма катионита	Na-форма катионита
Рабочая динамическая емкость (до проскока)	mol/m^3	150	185	775	860
Полная динамическая емкость	mol/m^3	550	703	1350	1672
Фактический расход регенерирующего раствора	g/mol	1800	1650	2500	2134

На основании проведенных испытаний руководством технической лаборатории предприятия АО «МАХАМ CHIRCHIQ» полученный фосфорнокислый катионит рекомендован использовать в процессах сорбции меди из медно-аммиачных растворов с большим содержанием меди из медно-аммиачных сточных вод с малым содержанием меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Поликонденсацией дифениламина с фурфуролом разработан способ получения слабоосновного анионита, обладающего высокой термостойкостью. Исследовано влияние температуры реакции, соотношения исходных веществ, природы и концентрации катализатора и др. на свойства полученного полимера на основании чего рекомендованы оптимальные условия синтеза анионообменного полимера низкой основности.

2. Совместной поликонденсацией дифенилоксида с фурфуролом получен новый полимер, который использован в качестве полимерной матрицы для введения ионогенных групп. Сульфированием полимера получены новый сульфокатионит СКДФ, монофункциональный сульфокатионит, макропористый сульфокатионит.

3. Изучена реакция фосфорилирования полученного дифенилоксидно-фурфурольного полимера с целью получения нового фосфорнокислого полимера. Изучено влияние природы и концентрации фосфорилирующего агента, температуры и продолжительности реакции фосфорилирования, концентрации и природы катализатора на свойства фосфорнокислого катионита.

4. Установлена возможность получения монофункционального, полифункционального и макропористого сульфокатионитов, а также катионита, содержащего фосфорнокислые группы. Используя уравнения Брунауэра, Эмита и Теллера (БЭТ) для расчета пористой структуры

49

полимера были рассчитаны поровые характеристики катионита, значение которых подтверждает принадлежность полученного ионита к макропористым катионитам.

5. Исследовано и установлено, что полученные иониты характеризуются повышенной устойчивостью к термическим, химическим воздействиям в воде, на воздухе и водных растворах щелочей, кислот. Исследовано изменение основных свойств и структуры полученного фосфорнокислого катионита под действием γ -излучения Co^{60} в воде и на воздухе. Установлено, что при облучении дозой 500 рен/сек при 25°C фосфорнокислый катионит устойчив к действию радиации.

6. Исследованы кинетические характеристики полученного полифункционального сульфокатионита при обмене ионов $H \rightarrow Na$ и $Na \rightarrow Ca^{2+}$ с использованием уравнений диффузии, определены конкретные объекты практического применения полученных ионитов.

7. Предложена принципиальная технологическая схема и регламент на получение полифункционального сульфокатионита в опытно-производственных условиях. Технология получения сульфокатионита с положительными результатами опробована в производственных условиях на ООО «Ферганский химический завод» где выпущена опытная партия сульфокатионита СКДФ. Полученная опытная партия сульфокатионита СКДФ была направлена для испытания в производственных условиях в процессах умягчения воды в котельных цехах ОАО «Куконсуперфосфат»,

ТГС ОАО «Куконспирт» и ООО «Sarbon Baraka Biznes». Сульфокатионит был также испытан в процессах очистки производственных оборотных вод на АО «Узметкомбинат». Ожидаемый экономический эффект от внедрения полученного сульфокатионита при очистке и умягчения сточных вод АО «Узметкомбинат» составляет 330 млн.сум в год.

50

**SCIENTIFIC COUNCIL 14.07.2016.T.08.01 AT THE TASHKENT
CHEMICAL TECHNOLOGICAL INSTITUTE ON AWARD OF
SCIENTIFIC DEGREE A DOCTOR OF SCIENCES TASHKENT
CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

RAKHIMOVA LATOFAT

**DEVELOPMENT OF SCIENTIFIC PRINCIPLES ON OBTAINING OF
THERMO-, CHEMICAL-, RADIATION RESISTANT ION EXCHANGE
POLYMERS OF POLYCONDENSATION TYPE**

**02.00.14-Technology of organic substances
and materials on their basis
(technical science)**

ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION

Tashkent city – 2016

51

The theme of the doctoral dissertation is registered at the Supreme attestation commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number 30.09.2014/ B2014.3-4. T27.

The doctoral dissertation has been done at Tashkent Chemical Technological Institute. The abstract of the dissertation are given in three languages (Uzbek, Russian and English), is available on the website of the scientific Council at www.tkti.uz and the website of the Information-Educational Portal «ZIYONET» at www.ziyonet.uz

Scientific adviser: Official opponents:

Turobjonov Sadriddin Mahamaddinovich
doctor of technical sciences, professor

Magrupov Farkhod Asadullayevich doctor of
chemistry sciences, professor

Yunusov Mirakhmat Pulatovich
doctor of technical sciences, professor

Lead organization:

Muhammediyev Mukhtar Ganiyevich doctor of
chemical sciences, professor

Institute of General and Inorganic chemistry

The defence of the dissertation will be held at _____ on « _____ » _____ in 2016 at the meeting of the Scientific Council 14.07.2016.T.18.01 at the Tashkent Chemical Technological Institute (Address: 100011, Tashkent, st. Navoi, 32, tel. : (99871) 244-79-20, fax: (99871) 244-79-17, E-mail: info_tkti@mail.uz

The doctoral dissertation has been registered at the Information Resource Center (IRC) of the Tashkent Chemical Technological Institute under № _____ (Address Navoi str., 32, Tashkent 100011, Administrative Building of the Tashkent Chemical Technological Institute, tel. (99871) 244-79-20) .

The abstract of the dissertation is distributed on « _____ » _____
2016 Protocol at the register № _____ dated « _____ » _____ in 2016.

Q.O.Dodaev

Chairman of the scientific council on award of scientific degree
of doctor of science, Dr.Sc.in techniques, Professor

A.S.Ibodullaev

Scientific Secretary of scientific council on award scientific
degree of doctor of science, Dr.Sc.in techniques, Professor

G.R.Rahmonberdiev

Chairman of the scientific seminar Under scientific council
on award scientific degree of doctor of science,
Dr.Sc.in chemistry, Professor.

52

INTRODUCTION (abstract of doctoral dissertation)

The actuality and relevance of dissertation theme. At present time in the world of ion exchange polymers found the wide usage in hydrometallurgy, in the purification of different productional and waste water, water treatment. One of the actual tasks is the creation and development of processes of obtaining ion exchange polymers, with high sorptional and selective properties, by further study of scientific fundamentals of management by explotational properties of obtained ion exchange polymers¹.

During the years of independence, our Republic especial attention was paid to the directed obtaining weakly basic complexing anion exchanger with selective properties of ions of copper and molybdenum by polycondensation of furfural, benzohuanidin in the presence of polyethylenepolyamine; synthesis of new polycondensation type ion exchange polymers based on furfural, compounds containing aromatic rings and increasing their resistance to chemical and thermal influences.

In the whole world the technology production of ion exchange materials of polymerization type on the base of monomers were established, such as

divinylbenzene, acrylic acid, acrylonitrile, vinylpyridine and investigations directed to the solution of actual tasks are being carried out. In the production of ion exchange polymers, it is necessary to consider a number of decisions, in particular, on the following areas: the development of methods of ion exchange polymers with high thermal and chemical resistant and mechanical stability; optimal conditions for obtaining the search of ion exchange polymers with high sorptional, selective and exploitational properties; the creation of new technologies with the usage of existing monomers on the base work of local raw materials.

The dissertational research adds the definite contributions to the realization of tasks, arising from the resolutions of the President of the Republic of Uzbekistan № PD-1442 from December 15, 2010 «About priorities of industrial development of the Republic of Uzbekistan», № PD-1072 from March 12, 2009 «On program measures of important projects realization on modernization, technical and technological upgrading of production» and № PD-2298 from February 11, 2015 «On the Program of localization of production of ready products, complecting the products and materials for 2015-2019 years» and other normative-legal acts.

Compliance of the research to the main priority directions of science and technology are development of the Republic. The given research was completed, in accordance with the prioritive directions of science and technology development: VII. Chemical technology and nanotechnology.

Review of international scientific research on the theme of dissertation². Scientific investigations, directed to the obtaining and implementing of new ion

¹ - Resnik Y.I. Optimisation ion exchanging technology in water treatment: filtrum regeneration //Journal. // Aqvatherm. — 2003.- № 4. P. 42-44.

² Review of foreign scientific research by the theme of dissertation was made on the bases: <http://dx.doi.org/10.1081/SS-200068451>; <http://ebys.ege.edu.tr/ogrenci/ebp/course>;

exchange polymers are being implemented in the leading scientific research centers and higher educational institutions of the world, including, University of Maryland (USA), Ege University (Turkey), Maria Curie Sklodowska University (Poland), University of Kitakyushu (Japan), National Academy of Science of Belarus (Belarus) University of Melbourne (Australia), the Research Institute of plastics (Russia), Institute of Chemical Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan (Kazakhstan) and Tashkent chemical technological institute (Uzbekistan) are being conducted researchs on the synthesis and the study of physical -chemical and exploitational characterizes of polymers.

As a result of researchs on synthesis of ion exchange polymers and the study of exploitational properties were obtained, in particular, the following scientific and practical results: a new generation of ion its with homogeneous granulometric staff of grain were obtained and implemented (Dow Chemical Co USA, Bayer AG, Germany, and Purolite international Ltd, Great Britain); the methods for obtaining ion exchange polymers of polycondensational types by the way of modifying sulfur content products of oil with epoxy resin were developed (Institute of Chemical Sciences named after A.B Bekturova AScRK, Kazakhstan), the new ion

exchange polymers of macroporous structure on the basis of polystyrene and N-methylglucamine, and were used to remove boron from geothermal water were synthesized (Ege University, Turkey); phosphorus content ionites on the basis of styrene and divinylbenzene were synthesized and are recommended for the production (Taejon National University of Technology, South Korea). At present time in the whole world are being conducted a number of scientific research works on a number of perspective areas in particular: the obtaining of ion exchange polymers with the improved physical-chemical, sorptional characteristics; realization methods of obtaining of ion exchange polymers; improvement the efficiency of the usage of available ionites and perfectionment technologies of their production.

Scientific study of the issue. The investigations on synthesis of polymeric ion exchangers were carried out by Chmutov K.V., Samsonov G.V., Kunin R., Myers R., Sinyavsky V.G., Saldadze K.M., Pashkov A.B., Helferich F., Grissbah., Ergojin E.E., Laskorin B.N., Osborn G., Djandosova K.D., Korshak V.V., Tevlina A.S., Trostyansky E.B., Davankov A.B., Leykin U.A., Kopylova V.D., Bekturova E.A., Rizaev N.U., Turobjonov S.M., Mirkamilov T.M., Jalilov A.T., Magrupov F.M., Nazirova R.A., Tadjihodjaev Z.A and etc.

By the study of thermal-chemical and radiation resistant of ion exchange polymers shown that the resistance of ionites to the effects of ionizing radiation, high temperatures, depend on their chemical structure, the nature of functional groups, the amount of crosslinking agent and the degree of crosslinking. In particular, for the production of a number of sulphcationites, phosphate anionites and semiconductor membranes were obtained and recommended. Their selectivity, sorptional and physical-chemical properties were studied.

https://www.researchgate.net/profile/Beata_Podkoscielna; <https://www.kitakyu-u.ac.jp>; <http://ifoch.bas-net.by> and others issues.

54

The development synthesis of ion exchange polymers on the basis of furfural, having universal indicators and capable to save in the aggressive environments their physical-chemical, sorptional, mechanical properties, synthesis of polymers of furfural in the conjunction with other compounds, the obtaining of ionites introduction to their structure of ionizing polar groups has a scientific and practical significance

Relation of dissertation theme with research work at higher educational institution, where the dissertation is being done. The dissertational work was completed at Tashkent Chemical Technological Institute, in accordance with the plans of scientific - research works «Industrial wastewater treatment from metal ions by ion exchange» (2012-2015.) and within the framework of practical research project SRP -6. (AZ 6-1) «The development of effective technologies of purification derivate water of textile industry from colorific substances» (2014-2015.)

The aim of research is the development of technology obtaining a new thermal-chemical and radiation resistant ion exchange polymers of

polycondensation type.

In accordance with the set aim the following **tasks** were solved: the obtaining of thermal – chemical resistant polytifunctional weakly basic anionite by the way of polycondensation of diphenylamine and furfural; synthesis of cation exchange polymers by polycondensation of diphenyloxide with furfural;

the obtaining of sulfur content and phosphoric cationites by the way of sulphonation, phosphorylation diphenyloxide furfural polymer; the synthesis of macroporous cation exchange polymer;

determining the sorptional properties of obtained ionites in the rebation with sodium ions, calcium, magnesium, nickel and mineral acids in derinaige water; the definition of thermal – chemical - radiation resistant, sorptional and complexing properties of obtaining ionites, in the ration to ions copper, nickel, cobalt, uranium, and etc.;

the creation technology of obtaining for polyfunctional sulphocationites on the base of diphenyloxide furfural polymer.

The object of the research is furfural, diphenyloxide and diphenylamine, containing aromatic cycles.

The subject of the research: the new thermal- chemical resistant, weakly basic anionite complex forming anionite, as well as polytifunctional sulphocationite, macroporous sulphocationite and phosphate cationite.

The methods of research. The thesis used the physical-chemical methods of analysis: elemental analysis, determination of bromine number by Knopp, trilonometry, iodometry, potentiometric titration, IR- spectroscopy, differential thermal gravimetric analysis.

The scientific novelty of the research is in the following:

55

the method of obtaining the thermal-chemical resistant of weakly basic anionites with complexing capacity to the ions of heavy metals by polycondensation of furfural with diphenylamine was developed;

a new polymer matrix by the way of polycondensation of diphenyloxide and furfural for introducing ionic groups was created;

the regularitions of dependence reaction polycondensation of diphenyloxide and furfural from initialmonomers, catalyst initial, temperature and etc. Were studied;

the technological regime of sulphonation and phosphorylation reactions was developed;

determined mechanical resistant, working interval and sorptional properties of the obtained sulphocationites in the relation with sodium ions, calcium and magnesium were defined;

the sorption ions of copper from copper-containing derinaige water in dynamic conditions of phosphorous cationites of the technology regeneration caitionite was improved.

The practical results of the research.

the method of obtaining of thermal-chemical – resistant of weakly basic anionites by polycondensation of diphenylamine and furfural was developed; a new polymer matrix by the way of polycondensation of diphenyloxide and furfural for introducing of ionic groups was created;

the regularities of dependence of reaction polycondensation of diphenyloxide and furfural from initial monomers, catalyst of initial temperature and etc. were studied;

the technology of obtaining of multifunctional sulphocationites was recommended; the technology of obtaining anionites, sulphocationite and phosphate cation exchanger was worked out and the technology in purification of drinking water in the production was improved.

Reality of obtained results the reality of obtained results was proved that experimental results were obtained with the usage of modern methods of investigation such as IR-spectroscopy, radiography, differential thermal analysis, potentiometry and etc.

Theoretical and practical importance of research results. The theoretical importance of scientific results of the research was determined by the development of methods of synthesis polycondensation of ionites - weakly basic anionites, mono- and multifunctional sulphocationite, macroporous sulphocationite and phosphate cation exchanger.

Practical importance of the research work was in the fact that the obtained new import-substituting ion exchange polymers were used for purification of industrial drinking water, in water treatment, in the process of softening water and in technology of obtaining the ion exchange on the basis of furfural.

Implementation of the research results. On the basis of the research results on obtaining ion exchange polymers for purification of industrial water and demineralisation water, their technology of synthesis were obtained:

56

organization standard Ts14825224-02 2016 of the obtained sulphocationite on the basis of diphenyloxide and furfural. It gave the possibility the practical application of sulphocationite in the production;

carried out the implementation as an Intellectual property of patent of the Republic of Uzbekistan on obtaining new phosphate cation exchanger (IAP 05133) was realized. The method gave the possibility to obtain the radiation resistant cationite;

the developed technologies of obtaining ion exchange polymers were introduced at the enterprises of AC «Uzkiyosanoat» (reference AC «Uzkiyosanoat» №01/3-3527/I from 01.11.2016 y.) The obtained sulphocationite was testing in the processes of softening artesian water. Hardness of water was decreased to 1,1 mg-eq/l. The obtained sulphocationite was also testified in the process of purification of industrial circulating water. The obtained results of purification corresponded the norm the standards. The synthesized phosphate cation exchanger gave recommendation in sorption copper metal ions in copper containing

waste water.

Apribration of the work. The main results on materials of dissertation were reported and discussed at: «Actual problems of chemical technology and environmental protection» (Novocheboksarsk, 2012); «Mendeleev in 2013» (Saint Petersburg, 2013); «Resource and energy saving, ecologically harmless compositional materials» (Tashkent, 2013); «Organic chemistry today» (Saint Petersburg, 2014); scientific technical conferences of Tashkent Chemical and Technological Institute (Tashkent, 2013-2015); «Actual problems of innovative technologies of chemical, petroleum and food industries» (Tashkent, 2014 - 2015); «Youth and XXI century 2015» (Kursk, 2015); «Progressive technologies of obtaining compositional materials products from them» (Tashkent, 2015); International conference of students, post graduate students and young scientists Lomonosov (Moscow, 2015); «Mendeleev - 2015» (Saint Petersburg, 2015), «Actual problems of innovative technologies in the development of chemical, petroleum – gas and the food – processing industries» (Tashkent, 2016).

Publication of the research results. On the theme of the work were published totally 32 publications, including 1 patent, 16 scientific articles in journals, recommended at Supreme attestation commission of the Republic of Uzbekistan, 12 of them in national journals and 4 in foreign journals.

The structure and the volume of the dissertation. The dissertation consists of introduction and 4 chapters, conclusion, bibliography and appendix. The volume of dissertation is 190 pages.

THE MAIN CONTENT OF THE WORK

In the introduction the actuality and demand of the study, the aim and objectives of the study were characterized by the object and the subject, the relevance of the research to the priority areas of science and technology development of the Republic was shown, the scientific novelty and the practical

57

results of the research, the scientific and practical importance of the received results were revealed into the practice the results of the research, the information on published works and the structure of dissertation were proved.

In the first chapter of the dissertation «**Polymerisation and polycondensational cationites, their obtaining methods and the study of their properties**» were given the analysis of published works on synthesis and the study of polymerized cationites and polycondensation sulphocationites. The literary review on synthesis and study of phosphate cation exchanger was carried out. The synthesized macroporous cationites with the addition of formation were studied, the kinetic properties of ionites were also studied. Ion exchange polymers were on the basis of furfural determined. The results of the research of thermal, chemical and radiation- resistance cationites were shown.

The second chapter of the dissertation, «**The starting initial substances and methods of synthesis of ionites**» devoted to the characteristics and analysis of raw

materials, the methods of synthesis of polymer matrix on the basis of diphenyl oxide and furfural techniques of obtaining anionites sulphocationites and phosphate cation exchanger, methods of studying the kinetics of chemical transformations reactions, as well as the research methods of sorptional and physical-chemical properties of the cationites.

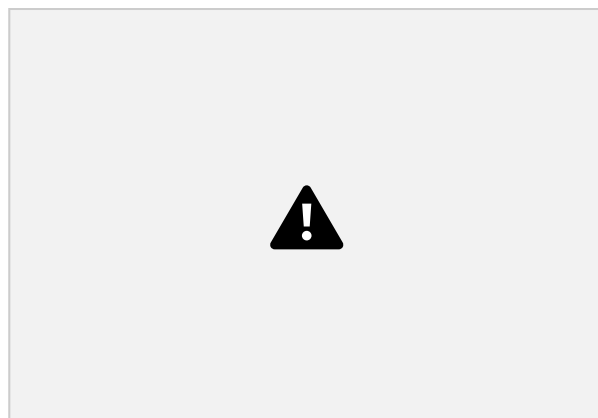
In the third chapter of the dissertation «**Synthesis, sulfonation, phosphorylation of polymer and obtaining macroporous ionites**» the results of research were presented and current laws of polycondensational reaction of diphenyloxide and furfural were discussed, as well as research of sulphonation reactions and phosphorylation of the synthesized polymer for obtaining the cationites.

Polycondensational anion exchange polymers were characterized by the simplicity of polycondensational process and the availability of initial substance materials. One of the perspective ways of improving the properties of polycondensational ionites is usage of initial substances that contained aromatic cycles and heterocyclic groups, which produced ionites, having the improved thermal-chemical resistance, mechanical stability. One of these substances was furfural, which was the raw material for a wide variety of substances, which was necessary for the chemical industry. In order to obtain the thermal-chemical resistance and mechanically stable anionites with the usage of initial substances: furfural as fridge formation and diphenylamine as a carrier ionic groups was made an attempt.

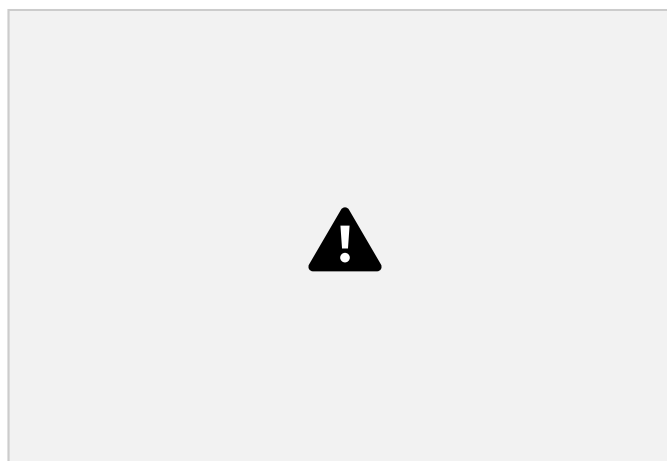
For obtaining a weakly basic anionites in the work was investigated the effect of diphenylamine and furfural ratio, the reaction temperature and the nature of the catalyst to the properties of anionites.

Furfural by interreaction with diphenylamine was condensing with a crosslinking agent, so its concentration in the reaction medium depended on the physical and chemical properties of anionites. Polycondensational reaction of furfural and diphenylamine in dimethylformamide solvent medium proceeded with the formation of three-dimensional structure.

58



1-swelling, 2- anion exchanger
Figure 1. Effect of molar ratio of diphenylamine to the furfural in the



exchange capacity
 1-90°C, 2-100°C, 3-110°C
Figure 2. The dependence of the degree

The properties of anionites depended on the degree of crosslinking of the obtained polymer, i.e. the concentration of furfural in the reaction mixture (Fig. 1). However, the increase of concentration of furfural in the reaction mixture, but the increase in the concentration of furfural increases the degree of crosslinking of the polymer, thereby increasing the mechanical stability of the ionites. According to the given above from the above for the optimal ratio of diphenylamine to furfural was 1: 1,25. With the aim of revealing the effect of temperature to the process of polycondensational reaction was carried out at 90, 100, 110°C at a molar ratio of diphenylamine to furfural was 1: 1,25 in the presence of a catalyst ZnCl_2 degree of completion of polycondensational reaction of furfural with diphenylamine was observed within 6 hours at 100°C. (Fig, 2). Diphenylamine polycondensational reaction rate and were controlled using furfural acidic catalyst ZnCl_2 with a concentration of 2,5,7,10% by weight of furfural. The molar ratio of initial substances was 1: 1,25. The optimum concentration of catalyst was ZnCl_2 2-5% by weight of furfural, which provided a uniform reaction.

Table 1.

The main properties of anionites obtained by polycondensation of diphenylamine and furfural

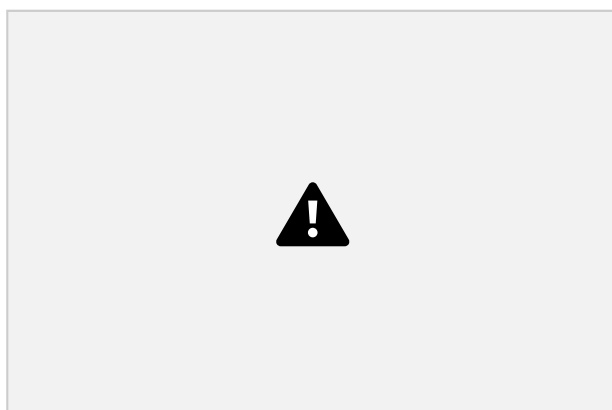
Indicators	Un. meas.	
Weight by volume	g/ml	0,56
Specific volume of swollen in water of anionites	ml/g	2,1-1,9
Exchange capacity on 0,1 N solution:	mg-eq./g	
HCl	-//-	2,5-2,6
H_2SO_4	-//-	3,8-3,5
HNO_3	-//-	2,3-2,4
Heat resistans Exchange capacity on 0,1 N solution HCl after boiling of anionites for 30 hours in water	mg-eq./g	2,48-2,46
Mechanical stability	%	99

However, despite of the low value of the obtained anionites capacity value due to the presence in the structure of heterocycle and aromatic nucleus furfural was differed resistant to the thermal stresses and high mechanical stability, which was consistent with literary data.

The resulting anion exchange resin has a low value of the exchange capacity of 2,2-2,5 mg-eq / g, which was apparently related to the fact that the amino - group

between two benzene cycles of diphenylamine, as well as the presence of furfural was not only in the transverse, but the main chain, which considerably reduced the mobility of ionic groups.

The industrial polycondensational cationites mostly were obtained from phenols and formaldehyde. The use of furfural instead of formaldehyde and phenols instead of diphenyloxide allowed to fundamentally solve the problem of increasing the thermal-radiation, chemical stability and mechanical stability of the ioninites. From this standpoint, as a polymer matrix for the introduction of ionic groups and diphenyloxide polycondensate of furfural were used.



1-60°C, 2-70°C, 3-80°C
Figure 3. The dependence of the reaction the reaction time and of reactants reaction times

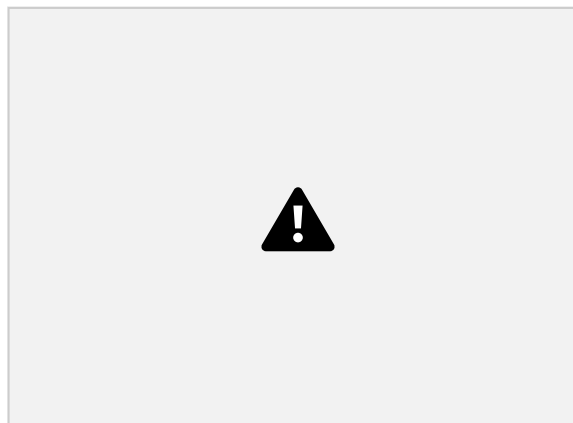


Figure 4. Changes in the of the degree of completion logarithm of the concrection the polycondensation furfural diphenyloxide

1-60°C, 2-70°C, 3-80°C

Choosing instead phenols diphenyloxide due to the fact that: 1) the presence of aromatic nuclei and the absence of hydroxyl groups allowed to obtain polymers with high thermo-chemical resistance; 2) diphenyloxide molecule contained 6 mobile hydrogen atoms, that allowed to obtain ionites with high content of active groups; 3) the presence of an oxygen bridge between the aromatic cycles contributed to the selectivity of certain metal ions; 4) diphenileoxide- relatively expensive and was not available. Thus, in order to obtain a polymer matrix diphenyloxide studied the effect of ratio to furfural polymers, temperature and reaction time on the properties of the obtained ion-exchange polymers were studied.

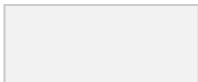
From Fig. 4 showed that between  and duration (τ) is a linear relationship, which indicated that the reaction might proceed as a second-order reaction.

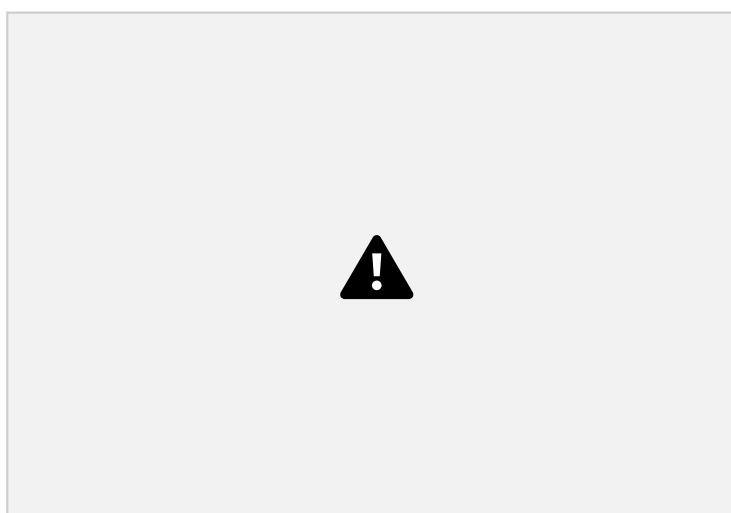
Table 2

The influence of diphenyloxide ratio of furfural to the properties of the resulting sulphocationite

Nominations of indicators	Unit. rev.	Value diphenyloxide to furfural mole
---------------------------	------------	--------------------------------------

		1:1,25	1: 1,5	1:2
The specific volume of water swollen cation	ml/g	6,5-7,5	6,35-7,1	3,8-3,6
Weight by volume	g/ml	0,2-0,19	2,0-2,2	0,15-0,16
Static exchange capacity, on 0,1 N solutions:	mg-ekq./g			
NaCl	-//-	2,1-2,2	2,2	0,4-0,6
NaOH	-//-	5,8-6,2	5,7-6,0	2,6
Mechanical stability	%	96-98	99,0	99,6

The results of studying the effect of substances on the ratio to the initial properties of the obtained sulphocationite showed that the reduction the concentration of furfural increased the exchange capacity and swelling cation (Table 2).



1-60°C, 2 - 70 °C, 3 -80 °C

Figure 5. The degree of sulfonation of polymers (F) of the reaction time (τ) at various temperatures

With the increase in crosslinking deteriorated phase distribution in polymer were introduced by sulphonic groups, thereby reduced the value of the exchange capacity of cationites. For prevent cracking of granules, as well as the improved mechanical properties and kinetics, ionites before sulfonation it was allowed to swell in solvents: toluene, dimethylformamide, dichloroethane and sulfuric acid.

Table 3

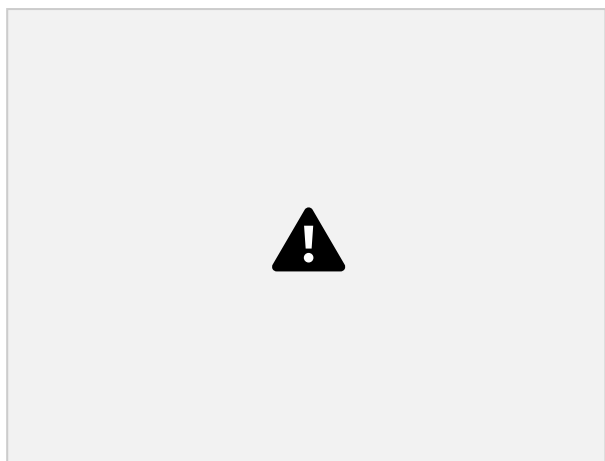
The dependence on sulfonation temperature rate constant

Number of samples	Temperature, °C	The rate constant, K_c	Conversion rate, F%
-------------------	-----------------	--------------------------	---------------------

1	60	$6,313 \cdot 10^{-3} \text{sec}^{-1}$	0,7
2	70	$7,41 \cdot 10^{-3} \text{sec}^{-1}$	0,9
3	80	$7,86 \cdot 10^{-3} \text{sec}^{-1}$	0,8

61

From these kinetic curves (ris.6,7) primary areas were designed, $-\lg$ dependence $(1-F)$ from K (reaction rate constant). With the increasing reaction the duration limit stage of sulfonation process showed linear dependence of F on $f\sqrt{\tau}$ at $F \geq 0,6$ (Figure 5).



1 – 60 °C (1), 2 -70° C, 3 -80° C
Figure 6. Dependence $-\lg(1-F)$ of polymer sulfonation reaction τ based on furfural and diphenyloxide
 1 – 60 °C (1), 2 -70° C, 3 -80° C

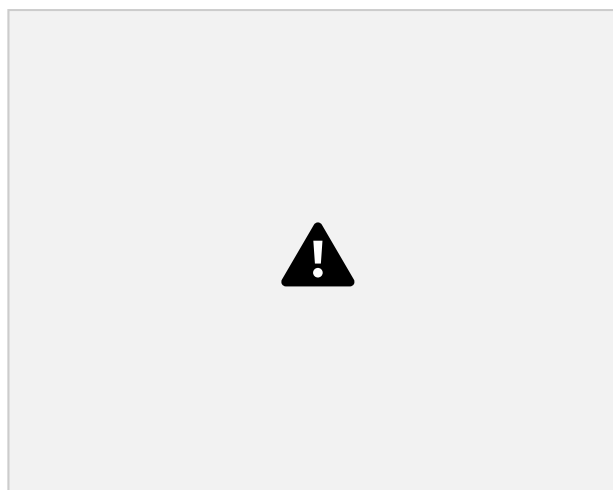


Figure 7. The dependence of F (degree of conversion) of polymer sulfonation reaction $\sqrt{\tau}$ based on furfural and diphenyloxide

The linear dependence of F on $f\sqrt{\tau}$ evidence of influence of kinetics to the gel sulfonation process. From the above graphic dependence with the energy activation of the chemical reaction by $\text{tg}\alpha$ the angle of the Arrhenius equation was found and intended sulfonation equal to 19,35 kcal / mol. Lowering the value of activation energy indicated that the polymer sulfonation process was fairly easy. Thus, it could be proved that the initial stage of sulfonation (τ -90 minutes) the reaction of sulfonation of the polymer was characterized by a chemical reaction. With the increase of reactional time and the increase the degree of conversion ($F \geq 0,6$) on the rate of sulfonation increased the effect of inter-diffusion process, which was characterized by infiltration SO_3H -groups in the interior of the polymer grains, limiting step sulfonation process became the diffusion of ionic groups in the polymer granules.

For obtaining the monofunctional sulphocationite diphenyloxide-furfural polymer were sulfonated under mild conditions. The polymer was swelled before sulfonation in concentrated sulfuric acid. Sulfonation was conducted for 6 hours at 45-50 °C. For studying the spatial structure of the polymer obtained X-ray diffraction analysis structure were carried out in optimal conditions. X-ray data

confirmed the network structure of the obtained polymer, the monomers which are interconnected by the transverse chemical bonds forming a three-dimensional grid. In the X-ray amorphous halo was the maximum in the reflection angle of 24° , which explained the regularity of monomers in the polymer chain with the crosslinking according to the static laws.

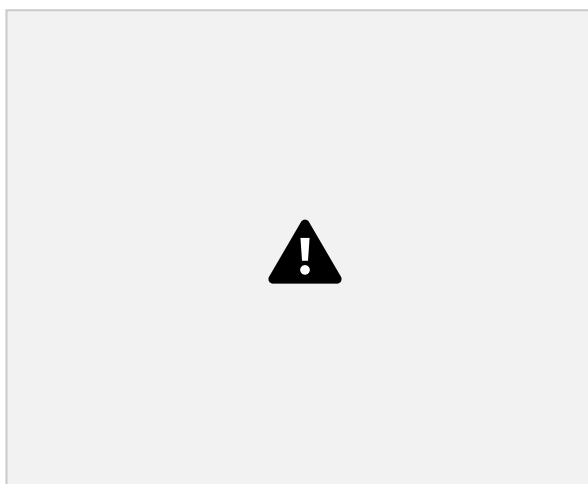
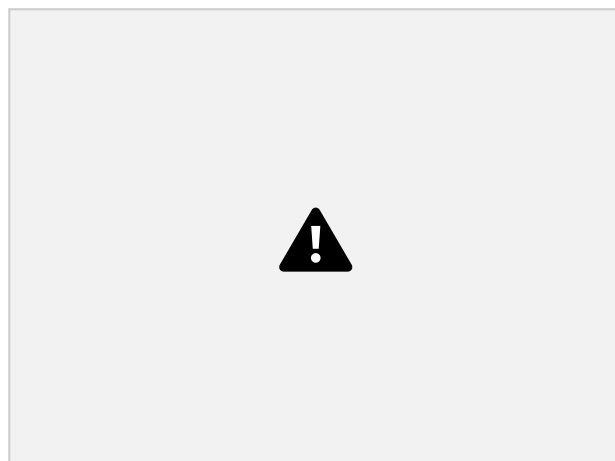
62

Table 4

Comparable figures cationites

№	Name cationite	The functional group	The particle sizes	Weight of volume, g/ml	specific volume	Static exchange capacity on 0,1 N NaOH, mg-eq/g
1	Sulphocationite bifunctional based on phenol formaldehyde KU-1	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{OH}$	0,82	0,708	3,0	2,1
2	Bifunctional sulphocationite based on diphenyloxide and furfural SKDF	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{COOH}$	0,25	0,18	6,3	5,7
3	Monofunctional sulphocationite based on furfural and diphenyloxide-1 SKDF	$-\text{SO}_3\text{H}$	0,25	0,29	5,4	3,2

These cationites SKDF and SKDF-1 had good indicators of physical and chemical properties and were not inferior to industrial KU-1.



1- heptane 1:1,5; 2- camphor 1:1,5;
3- heptane 1:2; camphor 1-2

Figure 8. The dependence of the bulk density of the content of blowing agent at various mole ratios and furfural diphenyloxide

1- heptane 1:1,5; 2- camphor 1:1,5; 3-

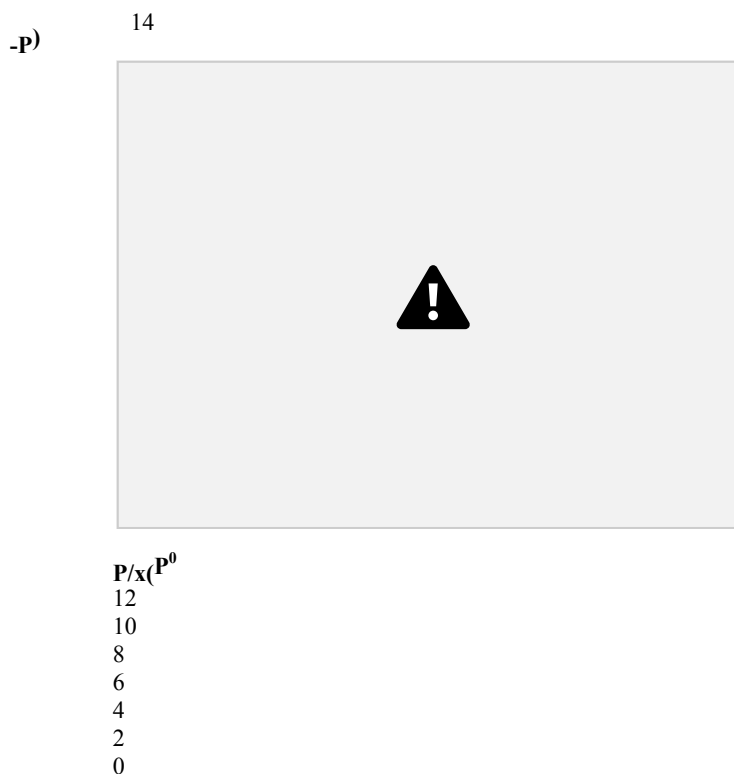
The literature data of obtaining macroporous ionites were mainly the polymerizational type and polycondensations were practically absent, the study methods of synthesis and investigations on macroporous copolymers of polycondensational matrices were scientific interesting.

Diphenyloxide and furfural polycondensation in the presence of blowing agents - n-heptane and camphor were obtained copolymers are macroporous structure. With the increase amounts of blowing agent in the polycondensation reaction medium, the bulk density of polymers was reduced, and the specific volume was increased (Fig. 8,9).

heptane 1:2; camphor 1-2

Figure 9. The dependence of the specific volume of the content of the blowing agent at different molar ratios of diphenyl oxide and furfural

63



2 1 3

2 macroporous cation exchanger (n-heptane 60%); 3-macroporous cation exchange resin (60% camphor) SKDF-MP

1 cationite SKDF gel structure;

Figure 10. The impact on the nature of the

**blowing agent sorption isotherms of water
vapor cationites**

0,05 0,15 0,25 0,35 P/P_0

1-cationites gel SKDF structure; 2
macroporous cationites (n-heptane

60%); 3-macroporous cation exchange
polymers(60% camphor) SKDF-MP **Figure
11. The adsorption isotherms of water
vapor in the coordinates of the BET
equation**

For clarify the structural features of polymers were often conducted studies of water vapor sorption. Water vapor sorbate was active agent many polymeric materials that, particularly evident in polymers with hydrophilic groups and, for a certain degree of porosity. The effects of the nature of blowing agent in the sorption of water vapor cation SKDF-MP. The influence of the nature of the blowing agent to the specific surface (S_{sp}), total pore volume (W_0) and a pore radius (r_k) macroporous cation SKDF-PM. As a sorbed substance distilled water was used. The parameters of the porous structure of samples were calculated by BET equation (Brunauer, Emmett, Teller) adsorption isotherms. From Fig.10 it was evident that the course of sorption isotherms and the porous gel cation supplemented with 60% camphor sharply differ porosity, and supplemented with 60% n-heptane, which actually lead to a noticeable change in the quality of the polymer structure. Fig. 11 also showed the dependence of $P/x(P_0-P)$ of P/P_0 obtained for cationites in the presence of the blowing agents such as n-heptane, and camphor. As seen in figure 11. adsorption isotherm of water vapor in the dependence of coordinations of BET equation $P/x (P_0-P)$ from P/P_0 was rectilinear in nature at low pressures. This confirmed the applicability of the BET equation to describe the sorption isotherms of water vapor resulting macroporous cation SKDF-MP. On the basis of sorptional isotherms were calculated pore characteristics cations.

The preparation of the polymer in the presence of blowing agents was selected form cationic type having a macroporous structure which was close to the structure of rigid sorbents and in the investigated interval with increasing amounts of a blowing agent increased the degree of macroporosity.

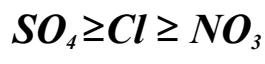
Table 5

The impact on the nature of the blowing agent capillary-porous samples

Sample	Blowing agent	
	n-heptane	camphor
The capacity of the monolayer, $X_m, y / y$	0,0325	0,0420
The specific surface $S \text{ m}^2/\text{g}$	114,24	147,63
The total pore volume, $W_0, \text{cm}^3/\text{g}$	0,17	0,25
Radius submicroscopic capillaries, $r_k, \text{\AA}$	29,76	33,87

Based on the studies the developed conditions for obtaining macroporous sulphocationite and it was defined by its dependence on their properties on macroporosity degree.

The fourth chapter of the dissertation «**Investigation the structure of physico-chemical and kinetic properties of the ion-exchange polymers**» was devoted to the study of physical, chemical and mechanical properties of ion exchangers, allowing to define the scope, advantages and disadvantages of synthetic ion exchangers. From this perspective, we have conducted a detailed study of the basic properties of ionites. From the basic chemical properties of ionites of practical importance it had ion-exchange capacity, which characterized ion exchanger in order to assess its performance properties. Its value depended on the number of ionic groups to the ion exchanger, the degree of dissociation and the nature and concentration of the exchanging ions. Static exchange capacity (SEC) obtained by anionites diphenylamine and furfural were determined from 0,1N solutions of mineral acids (HCl, H₂SO₄, HNO₃) typically contained in industrial solutions. Physical-chemical properties of the synthesized anionites were shown in table 1. Analysis of the results table 1 showed that the anionites capacity was more dependent on the nature of the ion absorbed than the nature of anionite. Increasing the valency of anionite, as it would be expected to favor substitution of hydroxyl groups, hence, the adsorption of sulfate ions was higher than the nitrate and chloride ions. By the number of absorption of ions could arrange them in the following order:



Also, the dependence of the exchange capacity of anionites obtained from the pH and the initial form ionic groups used potentiometric titration. **Table 6**

The exchange capacity of the anionite obtained.

Polymer name	SEC on 0,1N HCl solution, mg-eq/g	Exchange capacity from the curves of potentiometric titration		pK
		OH- form	SO ₄ - form	
Anion exchanger	2,6-2,4	2,2-2,1	2,0-1,8	9,6

For cationites containing strongly acidic groups of pH virtually didn't effect on the exchange capacity. The exchange capacity of the obtained polyfunctional

sulphocationite was determined by the absorption of Na⁺ ion in neutral and alkaline media. For a complete description of ionites obtained by using potentiometric titration method for F. Grissbah. The curve had two inflections, that

indicated the resulting polyfunctional sulphocationite, but it also contained sulpho and carboxyl groups which were formed by the oxidation of carbonyl group of furfural.

Table 7

Cation exchange capacity obtained						
The exchange capacity, mg-eq / yr						
0,1 N solution of NaCl	0,1N solution NaOH	for contain sulfur%	By curves potentiometer titration		pK ₁	pK ₂
mg-eq/g			SO ₃ H groups	COOH groups		
1,85-2,0	5,7-6,0	1,6	1,58-1,6	4,0-3,8	2,2-2,4	7,4-7,6

Calculation of pK (apparent dissociation constant) was determined by the equation of Henderson-Hasselbah:

$$pK = pH - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

where: pK - the apparent dissociation constant active groups;
 α - degree of dissociation of the active groups.

The presence of ionic groups also supported the absorption IR- spectra of the resulting cation. The absorption bands in the 1200-1600 cm⁻¹ in the spectrum corresponded to the cation - SO₃H groups. The absorption bands in the region 3200-3500 cm⁻¹, 2600-2800 cm⁻¹ correspond to the stretching vibrations of - COOH groups. The stretching vibrations in the area in 1160, 860, 1020 cm⁻¹, according to the literature, according to the O-C groups diphenyloxide. The absence of absorption bands at 1670 cm⁻¹ indicated that furfural was reacted with diphenyloxide due to a carbonyl group.



66

Thus, these chemical methods of analysis in combination with IR spectroscopic analysis and potentiometric titration was allowed to preset the resulting sulphocationite expected structure as follows.

Table 8

Physical and chemical parameters sulphocationite based on diphenyloxide and furfural

Indicators	H-form	Na-form
Humidity, %	15	18
Weight by volume, g/ml	0,18	0,2
The specific volume, ml/g	6,3	8,2
SEC for 0,1 N solution, mg-eq/g : NaCl	1,85-2,0	-
NaOH	5,7-6,0	-
CaCl ₂	1,6-1,8	3,2-3,8
MgCl ₂	1,4	2,2-2,4
CuSO ₄	0,8-0,9	2,0-2,2

Phosphoric acid cationite exchange groups with PO(OH)₂ had ionites properties were differed from the properties of cation with carboxyl groups and sulfo groups.

Table 9

Properties of phosphorus cationite in optimal conditions

Indicators	Ind.un.	The phosphate cation exchanger in the H form
Humidity	%	15-18

Weight by volume	g / ml	0,16
The specific volume	ml/g	5,6-5,8
SEC for 0,1 N solution	mg-eq/g	
NaCl	-//-	0,8-1,2
NaOH	-//-	5,8-6,2
MgSO ₄	-//-	1,8-2,2
CaCl ₂	-//-	1,6-1,8
CuSO ₄	-//-	2,1-19
NiSO ₄	-//-	1,2-1,6
Mechanical stability	%	99,8
Thermal chemical resistant SEC after boiling in water for 20 h in 5N solution HNO ₃ -30 minutes 5N NaOH solution at - 30 minutes	mg-eq/g	5,6-5,8 4,9-5,2 5,4-5,6

In alkaline and weakly alkaline medium, in the absence of complexing metal ions for these cationites were characterized by the usual dissociation with the exchange cations. Static cation exchange capacity was determined by 0,1N sodium hydroxide and sodium chloride.

In the addition to the ion-exchange capacity of ion exchangers was practically important to establish the flow rate and ion exchange equilibrium - kinetics of the process. Study of sorption kinetics allowed to reveal the mechanism of sorption, chose the optimum conditions of the process. For detecting ion exchange mechanism $H \rightarrow Na^+$ and $Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$ using the known dependence of the rate of

ion exchange of lg of time $(1-F) = f\tau$ for film and $F = \kappa (\sqrt{\tau})$ for gel kinetics where F- degree of equilibrium was reached.

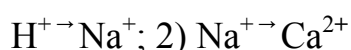
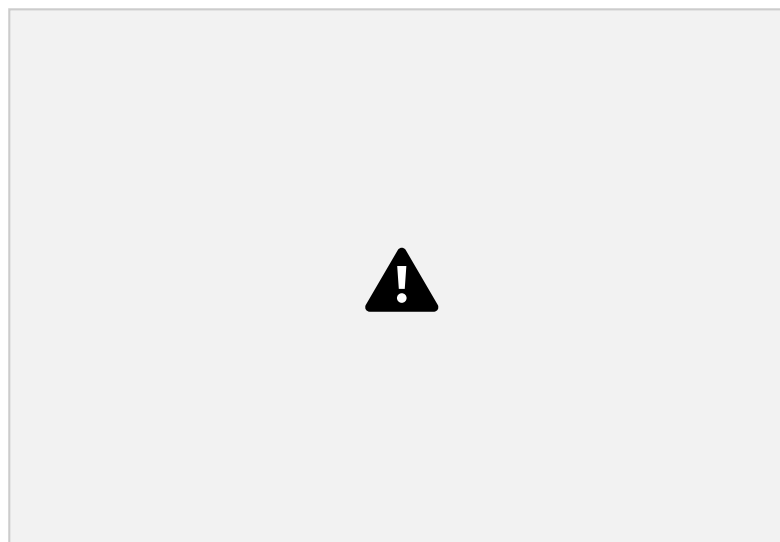


Figure 12. The applicability of the diffusion equation for the exchange of ions on the cationite SKDF

When plotting $\lg (1-F)$ from the experimental point of τ for SKDF cation exchanger in the H and Na- forms did not fit in the straight line. It could be explained by the fact that in all probability, the rate of sorption dominant influenced the internal diffusion mechanism of kinetics. On the limiting effect of kinetics, the gel also could be proved by the linear dependence of $F = f\sqrt{\tau}$ coordinated for the initial stage of the process when $F \leq 0.4$ (Fig. 12).

The heat resistance cation SKDF investigated in air, in water, in aqueous solutions of alkalis and acids, as well as the method of differential thermal analysis. For studying the thermal stability of cationites in distilled water samples H and Na-form was heated at 100°C for 10 hours. In the study of thermal stability of the investigated cation ion exchanger in air samples in H and Na-form was heated at 180°C. in water and thermal resistance in air was determined by measuring the static capacity of the exchange (SEC), weight loss, swelling after heat treatment, as well as elemental analysis.

Table 10

Sulphocationite SKDF properties before and after heat treatment in water at 100°C for 10 hours

Sulphocationite SKDF	Static ion exchange capacity for Na^+ , mg-eq/g		Specific volume of the swollen cation exchanger in water, ml / g	pH of filtrate
	0,1 н NaOH дан	0,1 н NaCl дан		
Initial properties	5,7	1,85	6,3	7,0
After heating	5,5	1,74	6,15	5,0-5,3

For the comparison, the data on the loss of exchange capacity of KU-1 and KU-2 during the heat treatment in air.

68

Table 11

**The dependence on the properties of the cation from the heat treatment duration
in air at 180°C**

Type cation	Static exchange capacity on 0,1 N NaOH solution, mg-eq/g	Specific volume of the swollen cation exchanger in water, ml/g	Relative capacity loss,%	
			6 hour	12 hour
KU-1	3,01	-	32,9	35,4
KU-2	4,67	-	6,8	10,3
SKDF	5,7	6,3	1,10	7,8

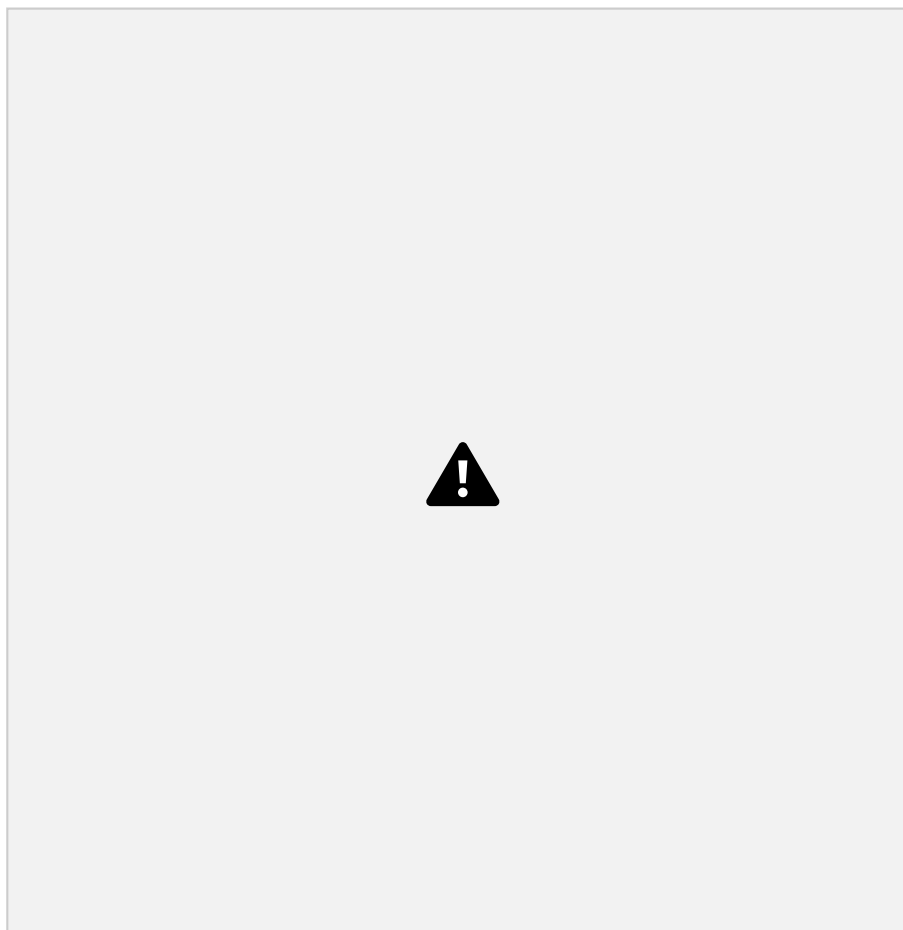
The synthetic cation exchange polymer in heat resistance superior to the cation exchanger KU-1 type polycondensation and closed to the thermal stability of the polymerization of KU-2 (tab. 11). Thus, these polymers contacted the structure due to the presence of aromatic nuclei and heterocyclic furfural, had enhanced thermal, chemical, radiation resistance and mechanical strength. We studied the properties of sulphocationite SKDF action irradiation γ -rays from Co^{60} . Samples sulphocationite SKDF, irradiated with gamma-rays from Co^{60} in air-dry and swollen (in distilled water) conditions with a dose rate 500ren/s at 25°C. After irradiation cation in water samples were taken in IR- spectra H- and Na- forms. The intensity and nature of the absorption bands in the 1200-1600 cm^{-1} , corresponding sulphonic group irradiated samples were identical absorption bands in the infrared spectra of non-irradiated samples. The same applies to the absorption bands in region 740, 810, 870 cm^{-1} corresponding to the vibrations of the furan ring. The absorption bands in the 1480-1580, 1030-1004 cm^{-1} due to variations-CH=CH furan ring. High radiation resistance of synthesized sulphocationite caused apparently by the presence of not only in the transverse and in the polymer backbone conjugated furan cycles and diphenyloxide aromatic nuclei which through intramolecular energy transferred to the effectively protect of functional groups located within the same macromolecule. Based on the preliminary studies sulphocationite obtained to ionizing radiation, the possibility of using it was set in high radiation fields.

The laboratory research and study of operational properties of sulphocationite SKDF allowed to develop the scheme and experimental - laboratory processed procedures for obtain it (Fig. 13).

With the view to the possibility of the usage the obtained sulphocationite SKDF in the process of softening industrial water it was tested in the production

environment. As the test subjects were artesian water in the boiler room of JSC «Qo'qonsuperfosfat» which was used as a cation sulfonated coal, industrial water from the plant of HGS «Qo'qonspirt» and industrial water from the boiler department LLC «Sarbon Baraka Biznes». Subject sulphocationite SKDF and industrial sulfonated cation exchange polymer was used in the H- and Na-forms. Methods in accordance with GOST 4151-72 experiment.

69



1,2 - warehouses for raw material; 3 - stills; 4, 5, 6, 11, 13 - batchbox; 7 - reactor for producing the polymer; 8 - dryer; 9 - crusher; 10 - sieve; 11 - container sulphomass; 12 - container for sulfuric acid; 14 reactor for sulfonation of polymer; 15 -filter shaker; 16 - wash the column; 17- conveyor belt; 18 - finished products warehouse

Figure 13. The technological scheme of obtaining sulphocationite SKDF

It was used in the above plants sulfonated coal despite its lower cost, due to poor mechanical strength (in use becomes crumble and dust) for 6-7 times, the use of new portions sulfonated coal, which also affected the cost of the resulting products in these facilities.

Table 12

The testing of sulphocationite in softening artesian water in different production enterprises

Enterprise	Water hardness mg-eq/l	Artesian water in the boiler room after the test, mg-eq/l			
		Sulfonated coal		sulphocationite SKDF	
		H- form	Na- form	H- form	Na-form
JSC «Qo'qonsuperfosfat»	3,0	-	0,5	-	0,4-0,5
JSC «Qo'qonspirt»	4,2-5,0	3,0	2,2	2,2-2,3	1,1-13
«Sarbon Baraka Biznes» LLC	33-35	12,0-11,8	7,6-7,8	12,1-12,3	7,8-8,1

70

The resulting sulphocationite SKDF was also used in conjunction with the carboxyl cation and anion exchanger obtained in TashChTI based on furfural in the process of softening and purification of circulating water of oxygen-compressor shop (CCC) of «Uzmetkombinat».

Table 13

The results of pilot tests clean recycled water CCC JSC «Uzmetkombinat» by ionities

Name types of pollution	U rev	The composition of water closed to circulating loop CCC	After cleaning the sulphocationite SKDF (I stage)	After cleaning carboxyl cation exchanger KB (II stage)	After cleaning anion FBH (III stage)
Water hardness	mg-eq/l	4,9	2,1	0,7	0,64
Calcium	mg-eq/l	2,9	1,3	0,45	0,4
Magnesium	mg-eq/l	2,0	0,8	0,25	0,24
Total alkalinity	mg-eq/l	7,8	5,0	2,1	0,9
Chloride	mg-eq/l	201,7	-	-	35,45
Sulphates	mg-eq/l	180,7	-	-	44,0
The total content of solesoder	mg-eq/l	1200	560	320	130
pH	-	8,6	7,5	7,3	7,2

Temperature	°C	16	16	16	16
-------------	----	----	----	----	----

It was found that, when used in the process of softening and purification of water reverse cycle CCC JSC «Uzmetkombinat» subjects SKDF sulphocationite, carboxyl cationite KF and anion exchanger FBH degree water treatment reaches the maximum allowable concentration standards on the basis of the data in Table 13.

The resulting phosphate cation exchanger was tested in the technical laboratory of JSC «MAXAM CHIRCHIQ» in the process of water purification copper-ammonia solution generated in the process of clearing the gas conversion of copper-ammonia method of copper ions.

Table 14

The results obtained by the sorption of copper ions phosphate cation exchanger in the technical laboratory of copper-containing wastewater

Name of indicators	Unit.	The initial concentration $\text{Cu}^{2+}=90\text{мг/л}$		The initial concentration $\text{Cu}^{2+}=5,49\text{ г/л}$	
		H-form	Na-form	H-form	Na-form
Working dynamic capacity (to slip)	mol/m^3	150	185	775	860
Full dynamic capacity	mol/m^3	550	703	1350	1672
Actual consumption of regenerating	g/mol	1800	1650	2500	2134

71

On the basis of tests, it was carried out supervision the technical laboratory of the enterprise JSC «MAHAM CHIRCHIQ» cation exchange resin was obtained phosphate recommended use of copper sorption process of copper-ammonia solutions with the high content of copper from copper-ammonia wastewater with low copper content.

CONCLUSION

1. By polycondensational diphenylamine with furfural was developed the method for obtaining a weakly basic anionite, having a high thermal-chemical

resistance. The effect of reaction temperature, the ratio of the initial substances, the nature and concentration of the catalyst and others. On the properties of the obtained polymer based on the optimum of the recommended conditions for the synthesis of anion-exchange polymer of low basicity were investigated.

2. Joint polycondensational of diphenyloxide with furfural was obtained a new polymer which was used as a polymer matrix for the introduction of ionic groups. Sulfonation of the resulting polymer recommended new sulphocationite SKDF, monofunctional sulphocationite, macroporous sulphocationite.

3. Investigated the reaction of phosphorylation obtained diphenyloxide furfurol polymer in order to obtain new phosphate cationite. Investigated the influence of the nature and concentration of the phosphorylating agent, the reaction temperature and duration of phosphorylation, nature and concentration of the catalyst on the properties of phosphate cationite.

4. Were studied the possibility of obtaining a monofunctional, polyfunctional and macroporous sulphocationite and cationite containing phosphoric acid group. Using the equation of Brunauer, Emmett and Teller (BET) for the calculation of the porous structure of the polymer were calculated pore characteristics cation, which confirms the value of belong to the polymer obtained macroporous cation exchanger.

5. Investigated and found that the resulting polymers were characterized by the high resistance to thermal, chemical resistance to water, air and aqueous solutions of alkalis, acids. The change of the basic properties and structure of the resulting phosphate cation exchanger under the influence of ^{60}Co γ -radiation in water and in the air. It was found that irradiation dose of 500 rengen/s at 25°C phosphate cation exchanger was resistant to radiation.

6. Kinetic data of the multifunctional sulfonic ion exchange with $\text{H}^{+} \rightarrow \text{Na}^{+}$ and $\text{Na}^{+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ using diffusion equations were defined specific objects practical application of ion exchangers.

7. The principal of technological and reglament on obtaining of polyfunctional sulphocationite in expertly-productional conditions were suggested. Technology of obtaining sulphocationite with the positive results was tested in the productional conditions at «Fergana chemical factory» where produced the expering cationites party of the pilot batch sulphonicationite SKDF. The obtained experimental of sulphocationite SKDF it was sent for testing under production

72

conditions in water softening processes in boiler shops of JSC «Qo'qonsuperfosfat», JSC «Qo'qonspirt» and LLC «Sarbon Baraka Biznes». Sulphocationite was also tested in the process of purification of industrial circulating water at JSC «Uzmetkombinat». The expected economic effect from the implementation of obtained sulphocationite in purification and softening drainage water JSC «Uzmetkombinat» showed 330 million soums per year.

Эълон қилинган ишлар рўйхати**Список опубликованных работ****List of published works****I бўлим (I часть; I part)**

1. Рахимова Л.С., Абдутапиова Н.М, Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Сульфокатиониты поликонденсационного типа //

Композиционные материалы.-Ташкент, 2012.-№2.-С.72-73. (02.00.00. №4)

2. Рахимова Л.С., Абдутаипова Н.М, Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Поликонденсационные катиониты, содержащие ароматические ядра и гетероциклические циклы // Композиционные материалы.- Ташкент, 2012.-№3.-С. 54-58. (02.00.00. №4)

3. Рахимова Л.С., Муталов Ш.А., Абдутаипова Н.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Исследование сорбционных свойств поликонденсационного катионита // Композиционные материалы.- Ташкент, 2012.-№4.-С.4-7. (02.00.00.№4)

4. Рахимова Л.С., Абдутаипова Н.М., Турсунов Т.Т., Муталов Ш.А., Назирова Р.А. Изучение скорости установления ионообменного равновесия на поликонденсационном сульфокатионите// Узбекский химический журнал.- Ташкент, 2014.- №3.- С.22-26. (02.00.00.№6)

5. Рахимова Л.С., Абдутаипова Н.М., Назирова Р.А., Турсунов Т.Т., Бердиева М.И. Получение и свойства новых ионообменных полимеров полконденсационного типа // Химия и химическая технология. - Ташкент, 2014.- №3.-С.44-47. (02.00.00; №3).

6. Рахимова Л.С., Абдутаипова Н.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А.Сульфирование поликонденсационных полимеров на основе местного сырья// Химия и химическая технология. -Ташкент, 2014.-№4.- С.45-49. (02.00.00; №3).

7. Рахимова Л.С., Абдутаипова Н.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Получение макропористых ионитов поликонденсационного типа //Узбекский химический журнал.-Ташкент, 2014. -№5.-С. 67-73. (02.00.00.№6).

8. Рахимова Л.С. Исследование термической устойчивости нового сульфокатионита поликонденсационного типа // Композиционные материалы.- Ташкент, 2014.- №4.-С.28-31. (02.00.00.№4).

9. Рахимова Л.С. Исследование радиационной устойчивости сульфокатионита «СКДФ» поликонденсационного типа // Узбекский химический журнал.-Ташкент-2014.- №6.-С.22-26. (02.00.00.№6)

10. Рахимова Л.С., Туробжонов С.М.. Синтез и исследование структуры монофункционального сульфокатионита // Узбекский химический журнал.- Ташкент, 2015.- №2. - С.28-31. (02.00.00.№6).

11. Turobjonov S.M, Rakhimova L.S. Synthesis of phosphoric acid cation exchange polymer of polycondensation type // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – Vienna, 2016.-№1–2.-P.111-114 (02.00.00;№2).

12. Рахимова Л.С., Туробжонов С.М. Исследование реакции поликонденсации дифенилоксида и фурфурола с целью образования

74

полимерной матрицы для получения катионообменных полимеров // Химия и химическая технология.-Ташкент, 2016.-№2.- С.40-44 (02.00.00; №3). 13.

Рахимова Л.С. Исследование физико-химических свойств синтезированного фосфорнокислого катионита на основе фурфурола // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2016. № 3 (2) URL: <http://7universum.com>

(02.00.00; №2).

14. Рахимова Л.С. Исследование химических свойств полученных ионитов. // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2016. № 1 (2) URL: <http://7universum.com> (02.00.00; №2).

15. Туробжонов С.М., Рахимова Л.С., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Зайнитдинова Б.З. Полимер с анионообменными свойствами на основе дифениламина и фурфурола //Узбекский химический журнал. -Ташкент, 2016.-№2 – С.9-12. (02.00.00.№6).

16. Рахимова Л.С., Абдутаалипова Н.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Способ получения фосфорсодержащего катионита // Патент РУз. №IAP 05133. – Ташкент. Патентный бюллетень Узбекистана. – 31.12.2015. – №12.

II бўлим (II часть; II part)

17. Rahimova L.S., Abdutalipova N.M., Nazirova R. A., Tursunov T.T., Berdieva M. I., Mutalov Sh. A. Synthesis and property of new polycondensation type of ion exchanging polimer // The advanced science journal.Vol.2014,-№7, 2014-PP. 91-96. ((35) CROSSREF, (IF-0,72).

18. Рахимова Л.С., Абдутаалипова Н.М., Юлдашев А.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Поликонденсацион катионитларнинг хоссаларини ўрганиш. // «Техник ва ижтимоий-иқтисодий фанлар соҳаларининг муҳим масалалари» Республика Олий ўқув юртлари илмий ишлар тўплами, Тошкент 2013. 67-68б.

19. Рахимова Л.С., Тулкунова К.Д., Абдутаалипова Н.М. Изучение влияния различных факторов на процесс сорбции ионов металлов полученным катионитом// Труды XXII-научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата «Умидли кимёгарлар-2013». Ташкент 2013. Т.1. –С.87-88.

20. Рахимова Л.С., Абдутаалипова Н.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Бердиева М.И.. Изучение свойств новых ионообменных полимеров поликонденсационного типа. «Ёшлар ўртасида экологик маданиятни ошириш масалалари» Республика илмий-амалий анжумани. Тошкент 2014. 27-29б.

21. Рахимова Л.С., Абдутаалипова Н.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Мамажонов Б.Т.. Махаллий хом ашёлар асосида олинган поликонденсацион сульфокатионитларнинг сорбцион хоссаларини ўрганиш. «Ёшлар ўртасида экологик маданиятни ошириш масалалари» Республика илмий-амалий анжумани. Тошкент 2014. 34-35б.

22. Рахимова Л.С., Ходиев Ж.М., Абдутаалипова Н.М., Турсунов Т.Т. Исследование функциональности полученных ионообменных полимеров. //«Умидли кимёгарлар-2014» Труды XXIII-научно-технической конференции

75

молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата. Ташкент- 2014. Т.1. С.189-191.

23. Рахимова Л.С., Туробжонов С.М., Назирова Р.А. Сульфокатиониты макропористой структуры//Сборник трудов научно-технической конференции «Актуальные проблемы инновационных технологий

химической, нефте-газовой и пищевой промышленности». Ташкент 2014. С.294-296.

24. Рахимова Л.С., Абдутаалипова Н.М., Назирова Р.А.. Исследование макропористых ионитов поликонденсационного типа// Сборник тезисов докладов Республиканской научно-практической конференции молодых ученых . Ташкент – 2014. С.-145-146

25. Rakhimova L.S., Abdutalipova N.M., Nazirova R. A. Study of «SKDF» sulphocationite thermal stability // VI International Conference of Young Scientists «Organic chemistry today» Intercys-2014. Saint Petersburg, Russia. 2014, С. -115

26. Rakhimova L.S., Berdieva M.I, Normirzaev D., Tursunov T.T., Nazirova R.A. Cationites of polycondensation type // Mendeleev-2015, Saint-Petersburg, Book of abstracts. P.113

27. Рахимова Л.С. Изучение влияния температуры на сорбцию ионов сульфокатионитом «СКДФ» Ломоносов – 2015, МГУ 2015 28. Рахимова Л.С., Бердиева М.И., Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Получение новых видов ионитов поликонденсационного типа // «Молодежь и XXI век-2015» материалы Международной молодежной научной конференции 26-27 февраля 2015 года. Курск-2015., Т.3, 39-42. 29. Бердиева М.И., Рахимова Л.С., Муталов Ш.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Синтез поликонденсационных ионитов с заранее заданными свойствами.

//Материалы республиканской научно-технической конференции «Прогрессивные технологии получения композиционных материалов изделий из них» 28-29 апреля 2015. Ташкент-2015. С.291-292. 30. Рахимова Л.С., Нормирзаев Д.А., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Самиков А.А. Фосфортутган поликонденсацион катионитлар «Умидли кимёгарлар-2015» Ёш олимлар, магистрантлар ва бакалавриат талабаларини XXIII-илмий-техникавий анжумани. Тошкент -2015. 88-90б. 31. Турабжанов С.М., Рахимова Л.С., Пулатов Х.Л., Турсунов Т.Т., Бекмуродова М., Рахматова Н., Назирова Р.А. Получение ионитов поликонденсационного типа с заранее заданными свойствами. // Кимё, нефть-газни қайта ишлаш ҳамда озиқ-овқат саноатлари инновацион технологияларини долзарб муаммолари. Республика илмий-техникавий анжуманининг маъюлалари тўплами. Тошкент-2015. С.42-44. 32. Маманазарова С., Туробжонов С.М., Рахимова Л.С., Назирова Р.А., Турсунов Т.Т.Сульфокатионит «СКДФ» на основе фурфурола для очистки вод. «Умидли кимёгарлар-2016» //Труды XXV-научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата. Ташкент- 2016. Т.1. С.19-21.

Бичими 60x84^{1/16}. Ризограф босма усули. Times гарнитураси.

Шартли босма табағи: 5. Адади 100. Буюртма №32.

Баҳоси келишилган нархда.

«ЎзР Фанлар академиясининг Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилган.

Босмахона манзили: 100170, Тошкент шаҳри., Зиёлилар кўчаси, 13-уй.