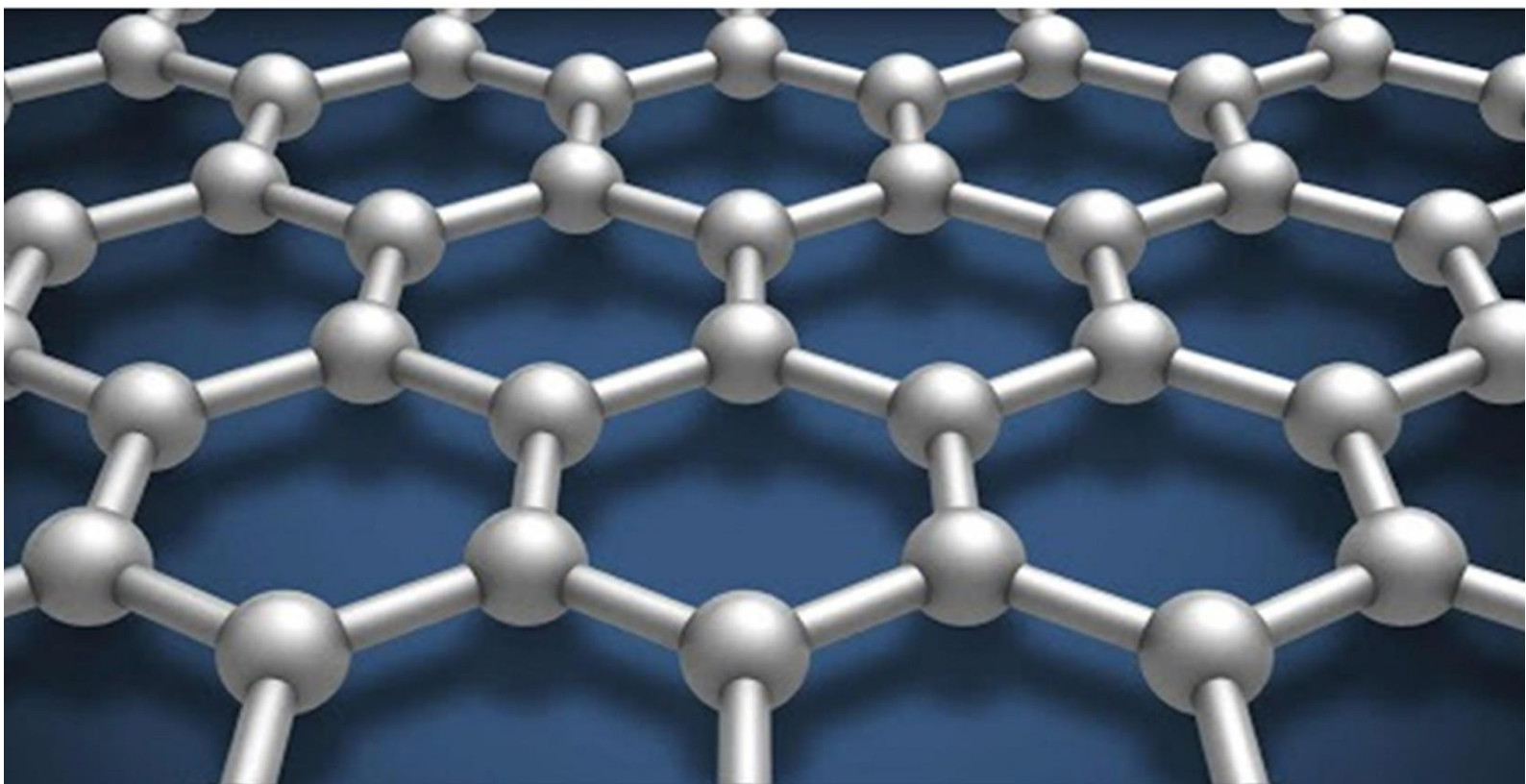


O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

12. Каланов Г.У. Бардин С.В., Гиниятулина Р.И., Мирзакулов Х.Ч. Кинетика разложения бедных фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислотой. Химическая технология. Контроль и управление. 2010, № 2. С. 8-10.
13. Ербобоев Р.Ч., Каланов Г.У., Мирзакулов Х.Ч., Усманов И.И. Кинетика разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислотой. Наманган, 2020, № 3. С. __.
14. Киселев В.Г., Розвезов К.Г., Почиталкина И.А., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В. Исследование кинетики кислотного разложения бедного фосфатного сырья Кызылкумского месторождения. Успехи в химии и химической технологии. Том XXII. 2008. № 9. С. 76-7
15. Волынскова Н.В. Разработка и усовершенствование технологии производства экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов. Дисс. ... д.т.н., Ташкент, 2019, 220 с.
16. Алимов У.К. Разработка ресурсосберегающей технологии высококонцентрированных фосфорсодержащих удобрений на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов. Дисс. ... д.т.н., Ташкент, 2019, 229 с.
17. Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.И. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. - М. Химия, 1974. – 218 с.
18. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошеревич Р.И. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. -М.: Госхимиздат. 1982. - 352 с.
19. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. - М.: Химия. 1970. - 360 с.
20. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. Пер. с англ. – М.: Мир, 2000. – 176 с.

Kalit so'zlar. Minerallashgan massa, azot kislotasi, parchalanish darajasi, kinetik parametrlari

Markaziy Qizilqum fosforitlarini 105% meyorda, 40% li nitrat kislotasi va 40, 50 va 60 °C haroratlarda boyitish chiqindilari - minerallashgan massa parchalanish jarayonining kinetik xususiyatlarini o'rganish natijalari. taqdim etiladi. Parchalanish jarayoni yuqori tezlikda borishi, reaksiya tezligi konstantasining haroratga bog'liqligi Arrhenius tenglamasiga bo'ysunishi va jarayon birinchi tartibli tenglama bilan tasvirlanganligi ko'rsatilgan. Faollashtirish energiyasi 1,66 kkal/mol yoki 4,66 kJ/mol ni tashkil qiladi, bu minerallashgan massaning yuqori reaktivligini ko'rsatadi.

Ключевые слова: минерализованная масса, азотная кислота, степень разложения, кинетические параметры.

Приведены результаты исследований кинетических характеристик процесса разложения минерализованной массы – отхода обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов 40% азотной кислотой при норме 105% и температурах 40, 50 и 60 °C. Показано, что процесс разложения протекает с большой скоростью, зависимость константы скорости реакции от температуры подчиняется уравнению Аррениуса и процесс описывается уравнением первого порядка. Энергии активации составляет 1,66 ккал/моль или 4,66 кДж/моль, что свидетельствует о высокой реакционной способности минерализованной массы.

Key words: mineralized mass, nitric acid, degree of decomposition, kinetic parameters.

It is shown that the decomposition process proceeds at a high rate, the dependence of the reaction rate constant on temperature obeys the Arrhenius equation, and the process is described by a first-order equation,. The activation energy is 1.66 kcal/mol or 4.66 kJ/mol, which indicates a high reactivity of the mineralized mass. The results of studies of the kinetic characteristics of the process of decomposition of the mineralized mass - a waste from the enrichment of phosphorites of the Central Kyzylkum with 40% nitric acid at a rate of 105% and temperatures of 40, 50 and 60 °C are presented.

Зулярова Нигора Шарафиддиновна	старший преподаватель Ташкентского химико-технологического института
Бобокулова Ойгул Соатовна	- д.ф. (PhD) по т.н., доцент Ташкентского химико-технологического института
Кенжаев Миржалол Эркинжанович	- д.ф. (PhD) по т.н., старший преподаватель Ташкентского химико-технологического института
Тожиев Рустам Расулович	- д.т.н. (DSc), профессор Ферганского политехнического института
Усманов Ильхам Икрамович	- д.т.н., профессор кафедры Янгийерского филиала Ташкентского химико-технологического института

УДК 541.64:544.723.23

ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ СОРБЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ
ПРОИЗВОДНЫМИ ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛА

С.Р. Отаджонов, А.Б. Абдикамалова, Ш.З. Саидова, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров, В.Г. Колядин

I. Введение. В последнее время электропроводящие полимеры стали привлекать особое внимание ученых. Потенциальные преимущества заключаются в их легкости, простоте синтеза и процессе изготовления [1-3]. Введение в структуру полимеров гетероатомов (N, S) приводит к улучшению их электропроводности. Также оказывает влияние электроотрицательность и индуктивный заряд заместителей на молекулярные показатели полимеров, такие как электронодонорные и электроноакцепторные свойства. Таким образом, в случае, если имеются принципиально подходящие заместители и допанты, тогда даже в не конъюгированных структурах, таких как поливинилимидазол, может наблюдаться заметный рост трансфера заряда между полимером и допантом [4-5]. Несмотря на большое число теоретических моделей электропроводности, до сих пор не существует единого механизма электропроводности в полимерных материалах. Однако недостаточно исследована сорбция полярных и неполярных растворителей в не конъюгированные полимеры, позволяющая выявить особенности их сорбционного поля. В этой связи данная работа посвящена исследованию изотерм сорбции паров воды и бензола производными поливинилимидазола.

II. Экспериментальная часть. Объектами исследования служили поливинилимидазол (PVIm) и его производные PVIm-tia-NH₂, PVIm-et-NH₂, PVIm-pro-NH₂, полученные химической модификацией PVIm 2-амино-5-бromo-1,3,4-тиадазолом и гидробромидами 2-бромэтиламина и 3-бромэтиламина соответственно. Исходный полимер PVIm синтезировали методом радикальной полимеризации 1-N-винилимидазола [6].

Процесс синтеза PVIm и его химической модификации на примере гидробромида 3-бромэтиламина можно иллюстрировать схемой, представленной на рис.1.

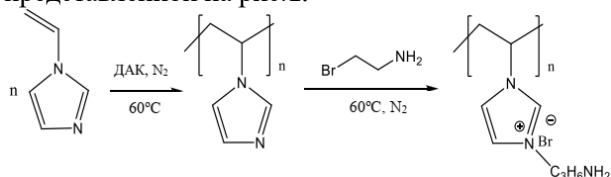


Рис. 1. Схема радикальной полимеризации 1-N-винилимидазола и химической модификации PVIm гидробромидом 3-бромэтиламина

Интегральную сорбцию паров растворителей (воды, бензола) композиционными системами изучали в вакуумной установке, оснащенной весами Мак-Бена, при 298 К и остаточном давлении воздуха 10⁻³-10⁻⁴ Па. Чувствительность пружин составляла 1,2·10⁻³ м/кг. При достижении равновесных значений количества сорбированных молекул растворителя измеряли равновесное давление пара и строили изотермы сорбции.

Параметры пористой структуры образцов рассчитывали по уравнению полимолекулярной (полислоистой) адсорбции на основе теории БЭТ [7-9]:

$$\frac{P/P_0}{x_m(1 - P/P_0)} = \frac{1}{x_m C} + \frac{C - 1}{x_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

где: P – равновесное давление пара сорбата над сорбентом;

P₀ – давление насыщенного пара сорбата при той же температуре;

x_m – количество вещества в сплошном мономолекулярном слое;

C – постоянная, представляющая отношение времени жизни молекул в первом слое и жидкости соответственно.

Емкость монослоя определяли согласно уравнению БЭТ: график зависимости $\frac{P}{x(P_0 - P)}$ от P/P₀ имеет прямолинейный наклон $S = \frac{C-1}{x_m C}$ и отсекает отрезок ординаты $i = \frac{1}{x_m C}$. Решение системы уравнений дает значение емкости монослоя или мономолекулярного слоя $x_m = \frac{1}{S+i}$.

Если принять, что x_m – емкость монослоя в граммах адсорбента на грамм твердого тела, M – молекулярная масса адсорбента, A_m – площадь (A²), занимаемая молекулой адсорбента в заполненном монослое, N_A – число Авогадро (6,023·10²³ моль⁻¹), то удельная поверхность S_{уд} (м²/г) будет определяться соотношением:

$$S_{уд} = \frac{x_m \cdot N_A \cdot A_m \cdot 10^{-20}}{M}$$

Средний радиус r_{cp} (Å) пор рассчитывается по уравнению:

$$r_{cp} = \frac{2W_0}{S_{уд}} \cdot 10^4,$$

где: W₀ – общий объем пор.

III. Результаты и их обсуждение. Растворимый в ряде органических растворителей PVIm является перспективным

полимером, так как имеет богатое электронами ароматическое кольцо с гетероатомами, подобным пиридину, пирролу, тиюфену и др., и, следовательно, может образовывать комплексы с переносом заряда с акцепторами электронов. Поэтому изменение индуктивного заряда заместителей должно приводит к перераспределению электронной плотности, т.е. электронной структуры полимера [7-9].

Результаты сорбции паров воды исследуемыми образцами представлены на рис.1 и в табл.1. Кривые изотерм имеют S-образную форму, которая обусловлена одновременно происходящими процессами физической адсорбции сорбата в порах полимеров и процессами их набухания [10-11]. Из данных рис.1 и табл.1 следует, что наибольшей сорбционной емкостью к полярному растворителю воде обладает PVim-et-NH₂ ($W_0=0.3283$ см³/г), а наименьшей – PVim-tia-NH₂ (0,0153 см³/г). Высокая сорбционная способность PVim-et-NH₂ к воде сильно выражена в области высоких относительных давлений (>0,4), которая обусловлена набуханием макромолекул полимера.

Следует отметить, что в области низких относительных давлений (~ 0-0,4) наибольшую сорбционную способность проявляет PVim-et-NH₂, имеющее наибольший ($x_m=0.0370$ г/г) мономолекулярный слой среди изученных образцов. При этом в данной области относительных давлений PVim-tia-NH₂ практически не поглощает молекул воды, которая подтверждается наименьшим значением x_m (0,0070 г/г).

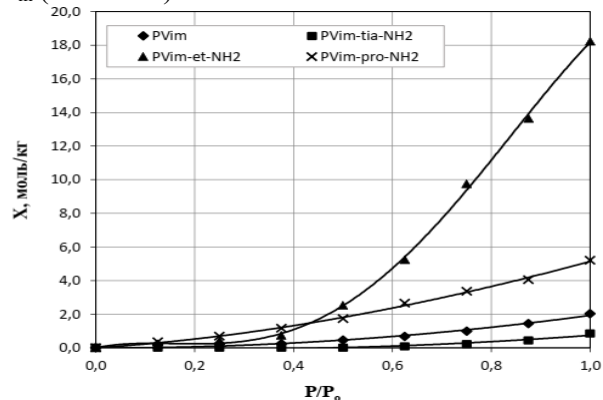


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды (PVim) и его производными PVim-tia-NH₂, PVim-et-NH₂, PVim-pro-NH₂

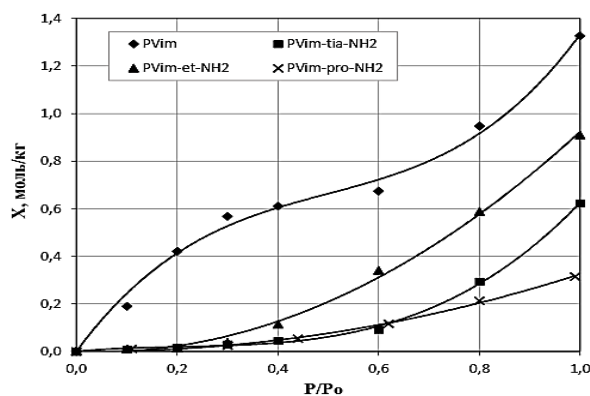
Таблица 1

Параметры капиллярно-пористой структуры, рассчитанные на основе изотерм сорбции паров воды образцами

Образец	x_m , г/г	$S_{уд}$, м ² /г	W_0 , см ³ /г	r_{cp} , Å
PVim	0,0038	248,13	0,0365	13,24
PVim-et-NH ₂	0.0029	10.26	0.3283	639.96
PVim-pro-NH ₂	0.0370	94.86	0.0936	19.73
PVim-tia-NH ₂	0,0070	0,35	0,0153	882,50

Примечательно, что наибольшей удельной поверхностью ($S_{уд}= 248,13$ м²/г) обладает исходный полимер. Можно полагать, что уменьшение значения $S_{уд}$ после химической модификации, возможно, связано с уплотнением структуры и проявлением стерических факторов, особенно в случае PVim-tia-NH₂, а также изменением гидрофильности заместителей в полимерной цепи. Наличие макропор (> 500 Å) в образцах PVim-et-NH₂ и PVim-tia-NH₂ объясняется, как отмечено выше, их набуханием в области высоких относительных давлений.

Гидрофильность полимерной матрицы также подтверждается низкими значениями сорбционной емкости образцов к неполярному растворителю бензолу (рис.2).



Из данных рис.2 можно заметить практически десятикратное уменьшение сорбционной емкости образцов к неполярному растворителю бензолу, связанной с гидрофильной природой макромолекул полимеров. Уменьшение сорбционной способности после химической модификации, по-видимому, связано с дополнительной гидрофилизацией боковых цепей макромолекул полимера. При этом для всех исследованных производных PVim наблюдается усиление сорбционной способности в области высоких относительных давлений (>0,4).

В табл.2 представлены значения параметров капиллярно-пористой структуры, рассчитанные на основе изотерм сорбции паров бензола образцами. Как видно из данных табл. 2, наибольшими значениями x_m (0,0276 г/г), $S_{уд}$ (85,28 м²/г) и W_o (0,1034 см³/г) обладает

исходный полимер PVim. Следует отметить, что значение W_o почти в три раза больше, чем при сорбции паров воды. Можно также заметить, что в результате химической модификации значения перечисленных параметров изменяются в сторону уменьшения.

Таблица 2

Параметры капиллярно-пористой структуры, рассчитанные на основе изотерм сорбции паров бензола образцами

Образец	x_m , г/г	$S_{уд}$, м ² /г	W_o , см ³ /г	r_{cp} , Å
PVim	0,0276	85,28	0,1034	24,25
PVim-et-NH ₂	0,0041	12,73	0,0710	111,52
PVim-pro-NH ₂	0,0048	14,73	0,0279	37,88
PVim-tia-NH ₂	0,0018	5,55	0,0486	175,14

IV. Заключение. Таким образом, изотермической сорбцией паров воды и бензола показан гидрофильный характер природы матрицы поливинилимидазола и его производных, который подтверждается низкими значениями сорбционной емкости образцов к неполярному растворителю бензолу. Практически десятикратное уменьшение сорбционной способности после

химической модификации связано с дополнительной гидрофилизацией боковых цепей макромолекул полимера. Усиление сорбционной способности всех производных PVim в области высоких относительных давлений обусловлено одновременно происходящими процессами физической адсорбции сорбата в порах полимеров и процессами их набухания.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ahmed A. Al-Dulaimi, W.D. Wanrosli. Preparation of Colloidal Properties and Water Dispersible Conductive Polypyrrole Nanocomposite of Nanocrystalline Cellulose // *Polymers & Polymer Composites*, 2016, Vol. 24, No. 9, pp. 695-702.
2. Thunberg, J., Kalogeropoulos, T., Kuzmenko, V. et al. In situ synthesis of conductive polypyrrole on electrospun cellulose nanofibers: scaffold for neural tissue engineering // *Cellulose*, 2015, Vol. 22, pp. 1459–1467.
3. Ruiqao Xu et al. Highly conductive, twistable and bendable polypyrrole-carbon nanotube fiber for efficient supercapacitor electrodes // *RSC Adv.*, 2015, Vol. 5, pp. 22015–22021.
4. Gopakumar et al. Flexible papers derived from polypyrrole deposited cellulose nanofibers for enhanced electromagnetic interference shielding in gigahertz frequencies. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020;e50262. DOI: 10.1002/app.50262.
5. Tat'yana V. Vernitskaya, Oleg N. Efimov. Polypyrrole: a Conducting Polymer; its Synthesis, Properties and Applications // *Russian chemical reviews*, 1997, Vol. 66, No. 5, pp. 443-457.
6. С.Р. Отаджонов, Н. Т. Каттаев, Х.И. Акбаров, А.Т. Мамадалимов. Синтез и электрохимические свойства электропроводящего полимера на основе поливинилимидазола // *Узб. хим. журн.* – 2023. – № 1. – С. 9-14.
7. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
8. Ж.К. Маматов, О.Н. Рузимурадов, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров. Изучение капиллярно-пористой структуры гибридных ПАН-кремнеземных композиций // *Узб. хим. журн.* – 2020. – № 3. – С. 16-22.
9. Ниёзова Д.Б. [и др.]. Синтез и физико-химические свойства хитозан-кремнеземных нанокмпозиционных материалов // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.*. 2019. № 6(60). URL: <http://7univsum.com/ru/nature/archive/item/7369>.
10. Хамракулов Г., Мягкова Н.Г., Будтов В.П. Сорбция и диффузия воды в целлюлозу и ее ацетаты // *ВМС.-1994.- Серия Б,- т.36.- №5,- С. 845-849.*
11. Маматов Ж.К. [и др.]. Исследование изотерм адсорбции в рамках полимолекулярной теории БЭТ и термодинамика взаимодействия полимер-растворитель // *Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.* 2021. 10(88). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/12327>.

Kalit so'zlar: elektr o'tkazuvchan polimer, adsorbsiya izotermasi, BET tenglamasi, kapillyar-g'ovak struktura parametrlari

Polivinilimidazol va uning hosilalari bilan suv bug'i va benzolni izotermik sorbsiyalash jarayoni o'rganildi. Izotermik sorbsiya natijalariga asosan BET tenglamasi yordamida o'rganilayotgan polimerlarning

СОДЕРЖАНИЕ

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокompозитов

М.Н. Негматова, К.С. Негматова. Исследование механизма образования металлокомплексов на основе поливалентных металлов для крашения хлопчатобумажных тканей.....	3
Д.К. Абдуллаева, А.Ш. Гиясов, Р.Ш. Абдуматжитов, Э.А.Эгамбердиев. Избирательная экстракция йодидного комплекса серебра (I) и фотометрическое определение его с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. (ПАН).....	6
С.С. Негматов, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, Ш.Н. Жалилов, С.И. Назаров, Э.Д. Ниёзов, Г.К. Ширинов, Н.И. Назаров, Б.Б. Бахромов, Н.Ф. Расулова. Исследование модификации мочевиноформальдегидной смолы с реакционно-способными соединениями.....	9
M.R. Yuldasheva, D.B. Rimbayev, G.U. Begimova. Analitik reagent, bo'yoq, antiseptik xususiyatlariga ega aromatik diazo birikmalar sintezi.....	12
Н.Ж. Бурханова, И.Н. Нургалиев, С.Ш. Рашидова. Изучение взаимодействия при получении нанокompозита хитозан/гидроксипатит.....	16
T.Z. Haydarov, A.A. Rahmankulov, M.U. Karimov, A.T. Djalilov. Углерод наномодификаторлари билан модификацияланган полипропилен асосидаги композитларнинг юкори ва паст хароратлар таъсирига баркарорлигини дериватографик тахлили.....	19
Х.Б. Рахматов, О.Х. Абдуллаев, А.Ю. Дустов, Д.Х. Рахматов. Исследование влияния различных факторов на процесс синтеза высокомолекулярных углеводов из синтез-газа.....	22
Х.Х. Тураев, А.И. Холбоева, Ф.Н. Нуркулов, Д.Т. Якубова, Ф.С. Нарманова. Таркибида азот, олтингугурт бўлган органик олигомерлар синтез қилиш технологиясини ишлаб чиқиш.....	25
Х.Б. Рахматов, О.Х. Абдуллаев, А.Ю. Дустов, Д.Х. Рахматов. Исследование кинетики реакции высокомолекулярных углеводов с синтез-газом.....	29
M.M. Jurayev, S.Y. Xushvaqtoev, N.M. Qutlimuratov. Polivinilxlorid plastikat asosida olingan yangi ionitning fizik-kimyoviy xossalari.....	32
А.Ю. Дустов, О.Х. Абдуллаев, М.А. Абдурахимов. Некоторые предпосылки подбора катализаторов синтеза пиррола и его гомологов в паровой фазе.....	34
С.М. Туробжонов, Б. Кеделбаев, Г. Рахмонбердиев, Р. Чориев, Б. Мухитдинов, Х. Кадилов. Исследования свойств гетерогенных катализаторов синтеза ацетонитрила.....	37
Н.Ш. Зулярова, О.С. Бобокулова, М.Э. Кенжаев, Р.Р. Тожиев, И.И. Усманов. Кинетика разложения минерализованной массы азотной кислотой.....	40
С.Р. Отаджонов, А.Б. Абдикамалова, Ш.З. Саидова, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров, В.Г. Колядин. Изотермическая сорбция растворителей различной природы производными поливинилимидазола.....	44
Ж. Саидов. N-морфолин-3-хлоризопрпилакрилат билан стирол ва метилакрилат асосидаги сополимер присадкаларнинг дизел ёқилгисига таъсири.....	47
С.А. Бердиев. Эпихлоргидрин ва спиртлар асосидаги кислород сақлаган октан сонини оширувчи қўшимчаларни олиш ва физик –кимёвий хоссаларни тадқиқ этиш.....	50
С.У. Соатов, А.Т. Джалилов, Э.С. Соттикулов, М.Г. Ишмухамедова. Таркибида кушбоғ тутган пластификатор синтези ва унинг физик-кимёвий тахлиллари.....	54

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

К.С. Негматова, Ш. Аликобулов, М.А. Ахмаджонов, С.С. Негматов, Ё.С. Ражабов. Исследование износостойкости и физико-механических свойств физически модифицированных ультразвуком разработанных композиционных полимерных материалов и разработка способа повышения долговечности покрытий из них, работающих в условиях контактного взаимодействия с абразивно-влажной бетонной среде.....	57
S.T. Parmonov, F.Y. Hakimov. Yeyilishga bardoshli volfram karbid-kobalt asosli qattiq qotishmalarning struktura va xossalari nanozarrachalarining ta'siri.....	61
Т.Ж. Қодиров, Ф.Ф. Фармонов, А.Ю. Тошев, Ш.Ш. Шойимов. Лазер нурлантириш орқали ишлов берилган Wet-blue чарм ярим махсулотнинг физик-механик хоссаларининг тадқиқоти.....	64
А.Х. Аликулов, Ф.Р. Норхужаев, Ф.А. Менгалиев. Мис асосли материаллардан олинган электродларни контактли пайвандлаш жараёни учун тадқиқ қилиш.....	68
Ш.А. Азимова, Т.У. Конгратаева, К.З. Султанов. Графит ва унинг модификацияларини сурков мойларига тўлдирувчи ва қуюклаштирувчи сифатида ўрганиш.....	70
T.Z. Daminov, S.Sh. Xabibullayev. Gazni kompleks tayyorlashda quritish texnologiyasi.....	73
Г.Х. Юсупова. Алюмоникелмолибденли катализатор ташувчисини яратишда фосфат кислотаси билан модификацияланган ташувчиларни ўрганиш.....	78
Н.Х. Талипов, С.С.Негматов, М.М. Улугова, З.Т. Мунаввархонов. Свойства цементнополимерных смесей гидроизоляционного назначения.....	81
Д.М. Тиллаева, М.С. Шарипов, Н.Ш. Панов. Реологические модификаторы как регуляторы тиксотропности клеевых композиций на основе окисленного крахмала для гофрированных картонов.....	89
С.С. Негматов, М.Ш. Тухлиев, Ш. Абдуганиев, А.Я. Раззаков, Б.И. Хотамкулов, Н.С. Абед, О.Х. Эшкobilov. Исследование теплофизических свойств композиционных термореактивных полимерных материалов.....	93
С.Е. Калбаев, М.К. Рахимбердиева, С.Р. Отаджонов, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров. Получение наноструктурированного <i>IN SITU</i> композита на основе полипиррола.....	95
Г.Ш. Каримова, Н.Х. Бозорова, Э.Р. Тураев. Полибутилентрефталат ПБТ+АП таркибли композит материалнинг	