

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
AKADEMİK M.F.NAĞİYEV ADINA KİMYA
PROBLEMLƏRİ İNSTİTUTU**

Əlyazması hüququnda

RASİM MİRƏLİ OĞLU ALOSMANOV

**DİVİNİL KAUCUKUNUN OKSİDLƏŞMƏ
XLORFOSFORLAŞMA REAKSİYASININ VƏ ALINAN
MODİFİKATLARLA SORBSİYA PROSESLƏRİNİN
QANUNAUYĞUNLUQLARI**

İxtisas: 2304.01-Makromolekullar kimyası

Kimya elmləri doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı 2013

3

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ
им. академика М.Ф.Нагиева**

На правах рукописи

РАСИМ МИРАЛИ ОГЛЫ АЛОСМАНОВ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
ХЛОРФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ДИВИНИЛЬНОГО
КАУЧУКА И СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПОЛУЧЕННЫМИ МОДИФИКАТАМИ**

Специальность: 2304.01-Химия макромолекул

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Баку 2013

4

İş Bakı Dövlət Universitetində yerinə yetirilmişdir.

- Elmi məsləhətçilər:**
- akad. A.M.Məhərrəmov
 - k.e.d. prof. A.Ə.Əzizov
- Rəsmi opponətlər:**
- k.e.d., prof. B.Ə.Məmmədov
 - k.e.d., prof. M.C.İbrahimova
 - k.e.d. Q.Ə.Ramazanov
- Aparıcı təşkilat:** ADNA-nın «Yüksək molekullu birləşmələrin texnologiyası» kafedrası

Dissertasiya işinin müdafiəsi «19 » 04 2013-cü ildə saat 10⁰⁰-da AMEA-nın akad. M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutunun nəzdindəki D 01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ1143, Bakı ş., H.Cavid pr., 29.

Dissertasiya işi ilə AMEA-nın akad. M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat paylanmışdır « » _____ 2013-cü il

**D 01 021 Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, k.e.n., b.e.i.**

S.Ə.Əliyeva

I. GİRİŞ

İşin aktuallığı: Elm və texnikanın müasir inkişaf səviyyəsi tədqiqatçıların qarşısında yeni nəsil polimer materialların yaradılması məsələsini qoyur. Hal-hazırda polimerlərə mexaniki möhkəmlik, elastiklik və aqressiv mühitlərə qarşı davamlılıq kimi kimyəvi və ya fiziki-mexaniki xassələrin verilməsi kifayət etmir və çox zaman xassələrini istismar prosesində istiqamətli şəkildə dəyişən polimer materialların yaradılması tələb olunur. Temperatur, pH kimi ətraf mühit parametrlərinin dəyişməsinə, eləcə də ətraf mühitdə müəyyən qatılıqlı kimyəvi və ya bioloji aktiv birləşmələrin meydana çıxmasına cavab olaraq öz xassələrini əks əlaqə mexanizmi üzrə dəyişmək qabiliyyətinə malik olan «ağıllı, intellektli» polifunksional polimerlər belə materiallardır.

Polifunksional polimerlərin sintezinin klassik polimerləşmə və polikondensləşmə üsullarından fərqli olaraq çoxtonnalı sənaye polimerlərinin kimyəvi modifikasiyası üsulu iqtisadi cəhətdən səmərəli, texnoloji baxımdan daha əlverişlidir. Ucuz neft-kimya məhsulları əsasında sənaye miqyasında istehsal olunan divinil sintetik kauçukunun (DSK) xassələrinin məqsədyönlü dəyişdirilməsi və tənzimlənməsi ilə yeni, qiymətli xassələr kompleksinə malik polifunksional polimerlərin sintezi bu polimerin oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının aparılmasını aktual edir. Bu reaksiya ilə polimerə daxil edilmiş poliar fosfodixlorid qrupları DSK-nın xassələrini bilavasitə dəyişməklə yanaşı aktiv P-Cl rabitələrinə müxtəlif kimyəvi çevrilmələrin aparılması üçün geniş imkanlar yaradır.

Təqdim olunan dissertasiya işi BDU-nun kimya fakültəsinin dövlət qeydiyyatı 0109AZ2135 sayılı «Reaksiyaqabiliyyətli polimer və oliqomerlərin sintezi, çevrilmələri və onlar əsasında sorbentlərin, nanokompozitlərin sintezi və tədqiqi» elmi-tədqiqat işinin mövzusunə uyğun olaraq yerinə yetirilmişdir.

İşin məqsədi DSK-nın oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının optimal şəraitinin və mexanizminin tədqiqi, fosfoxlorlaşmış DSK-nın kimyəvi çevrilmələrlə polifunksional polimerlərin sintezi, onların quruluşunun öyrənilməsi, sintez olunmuş polimerlərlə bir sıra ağır metal ionları və toksiki üzvi birləşmələrin sorbsiya-desorbsiya qanunauyğunluqlarının tədqiqi və turşu qruplu polimerlər əsasında yeni nanokompozitlərin hazırlanması olmuşdur.

Qarşıya qoyulmuş məqsədə aşağıdakı məsələlərin həlli ilə nail

olunmuşdur:

- Təcrübələrin planlaşdırılması üsulu ilə reqressiya tənliklərinin köməyiylə müxtəlif faktorların təsiri öyrənilərək DSK-nın fosfoxlorlaşdırılması üçün optimal şəraitin elmi-nəzəri və praktiki əsasları işlənilib hazırlanması;

- Müxtəlif çevrilmə dərəcəsinə malik olan reaksiya məhsullarının quruluşunun öyrənilməsi;

- Fosfoxlorlaşmış DSK-nın hidrolizi və aminolizi ilə sintez edilmiş polimerlərin tərkibi, quruluşu və fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi;

- Sintez olunmuş polimerlərlə bir sıra ağır metal ionlarının sorbsiyasına müxtəlif faktorların təsirinin öyrənilməsi;

- Sorbsiya izotermi tədqiq etməklə prosesdə iştirak edən funksional qrupların xarakterinin müəyyənəşdirilməsi, yaranan komplekslərin davamlılıqlarının təyin edilməsi

- Sintez olunmuş polimerlərlə ağır metal ionlarının sorbsiya prosesinin mexanizmi və kinetikasının tədqiqi

- Fenol və kristallik bənövşəyi boyaq maddəsinin (KBBM) sintez olunmuş polimerlərlə sorbsiyasının tədqiqi, prosesin izotermi və kinetik parametrlərinin müəyyən edilməsi;

-Tərkibində turşu qrupları olan polimerlər əsasında yarımkeçirici və maqnit xassəli kompozitlərin hazırlanması.

Elmi yenilik. İşdə ilk dəfə olaraq:

- DSK-nın oksigen iştirakında PCl_3 -lə CCl_4 məhlulunda oksidləşmə xlorfosforlaşması reaksiyasının aparılması metodikasının elmi-nəzəri əsasları işlənilib hazırlanmışdır;

- İlk dəfə olaraq aşağı dərəcədə çevrilmə məhsulları 1H , ^{13}C , ^{31}P NMR-spektroskopiyası metodu ilə tədqiq edilərək reaksiyanın qanunauyğunluqları öyrənilmişdir;

- Fosfonil-, fosforildixlorid qruplu modifikatın hidrolizi və aminolizi ilə müxtəlif polifunksional polimerlər sintez olunmuş, onların quruluşu bərk fazada 1H , ^{13}C , ^{31}P NMR-spektroskopiya, İQ-spektroskopiya, potensiometr titrləmə, skanedic elektron mikroskopu, TQ və DTA, lüminiscent və element analizi kimi müasir fiziki-kimyəvi metodlarla tədqiq edilmişdir;

- Fosfonil-, fosforildixlorid qruplu modifikatın hidroliz məhsulu olan turşu qruplu polimerin Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} ionlarına qarşı sorbsiya qabiliyyətinə müxtəlif faktorların təsiri öyrənilmiş, sorbsi-

yanın mexanizmi potensiometr titrləmə, İQ-spektroskopiya metodları, eləcə də sorbsiya izotermilərinin və kinetik parametrlərin təyini ilə müəyyənəşdirilmişdir;

- Turşu qruplu polimerin mürəkkəb tərkibli sulu məhlullardan metal ionlarını sorbsiya etmək qabiliyyəti tədqiq olunmuşdur;

- Sintez olunmuş polimerlərin UO_2^{2+} ionlarına, fenola və KBBM-ə görə sorbsiya qabiliyyətinə müxtəlif faktorların təsiri öyrənilmiş, sorbsiyanın mexanizmi sorbsiya izotermilərinin və kinetik parametrlərin təyini ilə müəyyənəşdirilmişdir;

- Sintez olunmuş polimerlər əsasında yarımkeçirici və maqnit xassəli kompozitlərin alınma imkanları tədqiq olunmuşdur.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Çoxtonnalı DSK-nın oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının aparılma metodikasının elmi-nəzəri əsaslarının işlənilib hazırlanması sənaye miqyasında istehsal olunan dien polimerləri əsasında praktiki-faydalı xassələrə malik yeni polifunksional polimerlərin sintezi üçün əhəmiyyətlidir.

Bundan başqa DSK-nın oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının qanunauyğunluqlarının, eləcə də sintez olunan polimerlərin quruluşunun müasir fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları ilə öyrənilməsi və reaksiyanın irəli sürülmüş mexanizmi sənaye miqyaslı digər dien polimerlərinin də xassələrinin bu reaksiya ilə məqsədyönlü dəyişdirilməsi üçün də faydalı ola bilər.

Sintez olunmuş polifunksional polimerlərlə bir sıra ağır metal ionları və fenol tip üzvi birləşmələrin müxtəlif tullantı sularından qatılaşdırılması, ayrılması və çıxardılması üçün praktiki baxımdan səmərəli üsullar təklif olunmuşdur.

Turşu qruplu polimerlər əsasında hazırlanmış yarımkeçirici və maqnit xassəli nanokompozitlər elektronika və optoelektronika sənayesində, eləcə də su səthindən nazik neft təbəqələrinin kənarlaşdırılmasında tətbiq oluna bilər.

DSK əsasında sintez olunmuş polifunksional polimerlərin uyğun xassələrinin fiziki-kimyəvi tədqiqilə alınan nəticələr kimya və ekologiya kimi elmlər üçün xüsusi maraq kəsb edir.

Çap olunmuş işlər: Dissertasiya işinin mövzusuna aid 65 elmi əsər, o cümlədən 26 məqalə (15-i xaricdə), 34 tezis (26-sı beynəlxalq), 1 monoqrafiya çap olunmuş, 3 Azərbaycan patenti və 1 Beynəlxalq ixtira alınmışdır. İşin əsas hissələri Azərbaycan, Türkiyə, Rusiya və Gürcüs-

tanda keçirilən Beynəlxalq və Respublika konfranslarında məruzə edilmişdir: «Xəzərneftqazıyataq-2004» Beynəlxalq elmi-təcrübi konfransı (Bakı, 2004), «V Republican conference on chemistry Georgia» (Tiflis, 2004), «Energy, Ecology, Economy» 8-ci Bakı Beynəlxalq konfransı (Bakı, 2005), «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» II Beynəlxalq simpoziumu (Krasnodar, 2005), Y.N. Məmmədaliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş VI Beynəlxalq Məmmədaliyev konfransında (Bakı, 2005), «Gənc kimyaçı» II respublika elmi konfransı (Bakı, 2006), «Science, Education, Production in environmental problems solving» III Beynəlxalq elmi-texniki konfransı (Ufa-2006), «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» VII Beynəlxalq konfransı (Ulyanovsk 2005), «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» III Ümumrusiya konfransı (Voronej, 2006), «Нанотехнология-производству-2006» konfransı (Fryazino, 2006), Tətbiqi və ümumi kimyaya dair XVIII Mendeleyev qurultayı (Moskva, 2007), akademik Nəsan Əliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş «Ekologiya: təbiət və cəmiyyət problemləri» Beynəlxalq Elmi Konfransında (Bakı, 2007), «Energy, Ecology, Economy» 8-ci Bakı Beynəlxalq konfransı (Bakı, 2007), Ümummillə lider Heydər Əliyevin 85 illik Yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransı (Bakı, 2008), «Нефтепереработка-2008» konfransı (Ufa, 2008), «Аналитика и аналитики» 2-ci Beynəlxalq forumu (Voronej, 2008), Kolloid kimya və fiziki-kimyəvi mexanika üzrə III Beynəlxalq konfrans (Moskva, 2008), «Ulusal Kimya Kongresi» (Sivas 2009), «Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri» Respublika Elmi Konfransı (Sumqayıt, 2009), «XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии», (Sankt-Peterburq, 2009), Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq və Respublika Elmi Konfransları (Bakı, 2009), «Экстракция органических соединений. ЭОС – 2010» IV Beynəlxalq konfransı (Voronej, 2010), «Актуальные Вопросы современной техники и технологии» Beynəlxalq elmi qiyabi konfransı (Lipetsk, 2010), «Polimeri - 2010» 5-ci Ümumrusiya Karqın konfransı (Moskva, 2010), «XIV International Conference on Surface Forces» (Moskva-Sankt-Peterburq, 2010).

Dissertasiya işinin quruluşu: Dissertasiya işi giriş hissədən, 5 fəsildən, nəticələrdən, istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısından və əlavə

lərdən ibarətdir.

Giriş hissədə işin aktuallığı, məqsədi, elmi yeniliyi və təcrübi əhəmiyyəti əsaslandırılmışdır.

Birinci fəsildə polimer, onların kiçikmolekullu analoqlarının oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası, metal ionları, fenol və onun törəmələrinin sulu məhlullardan sorbsiya qanunauyğunluqları, eləcə də yarımqeçirici və maqnit xassəli kompozitlərin hazırlanmasına dair tədqiqatların ədəbiyyat şərhli verilmişdir.

İkinci fəsil aparılan tədqiqat işlərinin təcrübi hissəsinin metodikalarına həsr olunmuşdur.

Üçüncü fəsildə DSK-nın oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası, alınmış modifikatların sonrakı çevrilmələri ilə polifunksional polimerlərin sintezinin qanunauyğunluqları və quruluşunun tədqiqi verilmişdir.

Dördüncü fəsil sintez edilmiş polimerlərlə bir sıra metal ionları, fenol və KBBM-in sorbsiyasının qanunauyğunluqlarının öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

Beşinci fəsildə polifunksional polimerlər əsasında yarımqeçirici və maqnit xassəli kompozitlərin hazırlanma imkanları tədqiq olunmuşdur.

II. NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Aparılan tədqiqatlar nəticəsində polifunksional polimerlərin sintezi üçün DSK-nın CCl_4 məhlulunda, PCl_3 -lə oksigen iştirakında oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası seçilmiş və kimyəvi modifikasiya prosesinə bir sıra faktorların təsiri təcrübələrin planlaşdırılması üsulu ilə reqressiya tənliklərinin köməyi ilə öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiyanın limitləşdirici mərhələsi oksigenin mühitdə həll olan miqdarıdır və bu miqdarın artmasına səbəb olan faktorlar çevrilmə dərəcəsini də artırır. Reaksiya ekzotermikdir, HCl-un ayrılması ilə gedir və ~1 saatdan sonra heterogen fazaya keçir, yəni fosfoxlorlaşma ilə parallel olaraq tikilmə reaksiyası da gedir. Nəticədə heç bir üzvi həlledicidə, qeyri-üzvi əsas və turşu məhlullarında həll olmayan məhsul alınır.

DSK-nın oksidləşmə xlorfosforlaşması tikilmə reaksiyası ilə müşayiət olunduğundan əvvəlcə aşağı dərəcədə çevrilmə məhsullarının (mühitin heterogenləşməsinə qədər) kimyəvi quruluşu ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spektroskopiyaya metodları ilə tədqiq olunmuşdur.

^1H və ^{13}C -NMR spektrlərinin nəticələri 1 və 2-ci cədvəllərdə veril-

mişdir.

Nümunələrin ^1H NMR spektrlərinin nəticələri

Cədvəl 1

| Nümunə | İlkin polimer və nümunələrdə alifatik protonların rezonans sahələrinin ikiqat rəbitə protonlarının rezonans sahələrinə olan nisbəti | İlkin polimer ilə müqayisədə yeni yaranan siqnalların kimyəvi sürüşmələri, m.b.h. | Kimyəvi sürüşmələrə uyğun qruplar |
|---------------|---|---|-----------------------------------|
| İlkin polimer | 2 | - | - |
| *FXP-1 | 2 | ~2.3 | >CH- |
| *FXP-2 | 2.8 | ~2.3 | >CH- |
| *FXP-3 | 3.4 | ~2.3 | >CH- |
| | | ~2.8 | >CH-P |
| | | ~4.1 və 4.5 | >CH-Cl |
| | | ~4.8 | >CH-O |

* – Müəyyən zaman fasilələrində reaksiya qarışığından götürülmüş nümunələr.

FXP-3 nümunəsinin ^{13}C -NMR spektrlərinin nəticələri

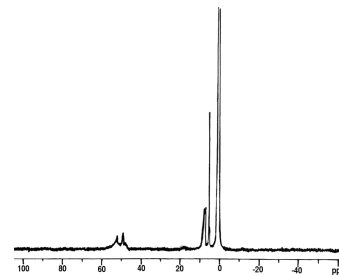
Cədvəl 2

| Spektrlərin parametrləri | İlkin polimer ilə müqayisədə yeni yaranan siqnalların kimyəvi sürüşmələri, m.b.h. | Kimyəvi sürüşmələrə uyğun qruplar |
|--------------------------|---|---|
| ^{13}C -NMR | ~43 | >CH-POCl ₂ |
| | ~57-63 | >CHCl |
| | ~78-87 | >CH-O-POCl ₂ ; >CHOH; >CHO- |

1-ci cədvəldən görüldüyü kimi reaksiyanın başlanğıcında götürülən nümunədə alifatik protonların rezonans sahələrinin ikiqat rəbitə protonlarının rezonans sahələrinə olan nisbəti ilkin polimerdə olduğu kimidir. Bununla yanaşı nümunələrin spektrində CH protonlarına xas olan əlavə siqnal da (kimyəvi sürüşmə ~ 2.3 m.b.h.) vardır. Nisbətən dərin çevrilmələrdə bu nisbət ~2.8-ə, sonra isə ~3.4-ə qədər artır, yəni reaksiya π -rəbitəsinə görə α -vəziyyətdə olan hidrogen atomlarının əvəzlənməsi, həm də π -rəbitəsinə birləşmə ilə başlayır və əsasən ikiqat rəbitəyə birləşmə ilə davam edir. Digər tərəfdən FXP-3 nümunəsində

>CH-P (~2.8 m.b.h.), >CH-Cl (~4.1 və 4.5 m.b.h.) və CH-O (~4.8 m.b.h.) fraqmentləri də vardır. Bu fraqmentlərin mövcudluğu nümunənin ^{13}C spektrlərinin nəticələrində də öz təsdiqini tapmışdır (Cədvəl 2).

Fosfoxlorlaşmış nümunələrdə fosfonil- və fosforildixlorid qruplarının xarakteri FXP-3 nümunəsinin ^{31}P -NMR spektrinə əsasən müəyyən edilmişdir (şəkil 2.1).



Şək. 2.1 FXP-3 nümunəsinin ^{31}P -NMR spektri

Göründüyü kimi nümunədə >CH-POCl₂ qrupuna uyğun enli siqnalla (~50 m.b.h. PCl₃-ə görə) yanaşı, >CH(O)POCl₂ qrupuna uyğun (~8 m.b.h.) intensiv siqnal da vardır. Polimer zəncirinə birləşmiş fosforildixlorid qrupunun mütəhərrikliliyi fosfonildixlorid qrupuna nisbətən çox böyük olduğu üçün uyğun siqnalın eni əhəmiyyətli dərəcədə kiçikdir. Bu halda da müxtəlif enə malik iki siqnal müşahidə olunur. Yəni bu siqnallar mütəhərriklilikləri müxtəlif olan qruplara aiddir. Buradan görünür ki, çox kiçik çevrilmələrdə fosforil- və fosfonildixlorid qrupları həm mütəhərrikliliyi az olan tikilmənin yanında, həm də polimerin daha mütəhərrik hissəsində olurlar. Deməli, reaksiyanın başlanğıcından etibarən fosfoxlorlaşma və tikilmə prosesləri paralel olaraq gedir.

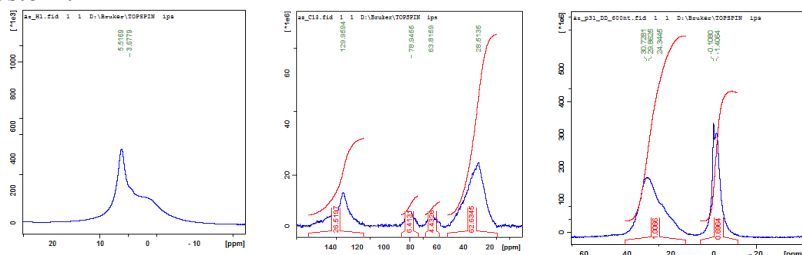
Reaksiyanın sonrakı gedişini, həmçinin alınan məhsulun kimyəvi quruluşunu tədqiq etmək məqsədilə optimal şəraiti nəzərə almaqla reaksiya sona çatdırılmış və modifikasiya hidrolizi aparılmışdır. Polimer şərti olaraq TFP-1 adlandırılır.

Alınan polimerin quruluşu bərk fazada NMR-spektroskopiya, İQ-spektroskopiya, potensiometrik titrləmə, mikroskopik tədqiqatlar, TQ və DTA metodları ilə tədqiq olunmuşdur.

2.2 şəkildə polimerin 500 MHz-lik NMR cihazında çəkilmiş ^1H , ^{13}C və ^{31}P -NMR spektrləri verilmişdir.

^1H -NMR spektrinə görə nümunədə görüldüyü kimi ~5.5 m.b.h.

sahədə dien qruplarının intensiv siqnalı, ~3.7 m.b.h.-də isə >CHOH və ya >CHCl qruplarına aid edilən az intensivliyə malik siqnal müşahidə olunur. Spekrin formasından görünür ki, birləşmə alifatik sahəyə nisbətən ikiqat rabitələr olan sahədə daha mütəhərrik olub, quruluşa görə də bircinsdir. Bunu onunla izah etmək olar ki, tikilmələr polimerin alifatik sahəsində, yəni ikiqat rabitəyə birləşmə sahəsindədir. ~3.7 m.b.h.-də kifayət qədər ayrılan siqnal qalan alifatik qruplara nisbətən böyük mütəhərrikliyə malik olan oksigenli və xlorlu qrupların olduğunu göstərir.



Şək. 2.2 TFP-1 polimerinin ¹H, ¹³C və ³¹P-NMR spektri

¹³C NMR-spektroskopiya metodunun nəticələrinə görə spektr dörd enli sahəyə malikdir: biri ikiqat rabitə sahəsində (~130 m.b.h.), qalanlar isə alifatik sahədədir. Spekrin ümumi xarakterinə görə demək olar ki, alınmış maddə tərkibinə və quruluşuna (amorf) görə nizamlı deyil və onun bütün quruluş vahidləri çox aşağı mütəhərrikliyə malikdirlər. Ehtimal etmək olar ki, otaq temperaturu polimerin şüşələnmə temperaturundan aşağıdır və polimerdə tikilmələrin miqdarı çoxdur. Kimyəvi sürüşmə siqnallarının analizi və onların formaları ehtimal etməyə imkan verir ki, ikiqat rabitəli qruplarla (-CH=CH- (~120 m.b.h.) və -CH₂-CH₂- (28-33 m.b.h.)) yanaşı oksigen, xlor və fosforla birləşmiş karbon atomları da vardır. Bunlar kimyəvi sürüşməsi ~76-84 m.b.h. sahəsinə düşən >CH-O-PO₃H₂, >CHOH, >CHO- qrupları, kimyəvi sürüşməsi ~64 m.b.h. olan >CHCl qrupu və həmçinin əsas alifatik siqnala (28.5 m.b.h.) «çiyin» kimi kimyəvi sürüşməsi ~40-45 m.b.h. sahəsinə düşən >CHPO₃H₂ qruplarıdır. Poliarlaşmanı protondan karbon nüvəsinə daşıyan texnikadan istifadə etməklə alınmış spektrlərin miqdarı interpretasiyasını böyük xəta ilə aparmaq olur. Çünki, spektrdə siqnala hər bir karbon atomunun təsiri onunla bilavasitə birləşmiş protonlarla (ancaq bu asılılıq çox da ciddi mütənasib deyil) və həmçinin hər bir karbonun onun

proton əhatəsi ilə dipol-dipol qarşılıqlı təsirlə, bu isə öz növbəsində molekulun müəyyən hissəsinin mütəhərriklik dərəcəsilə müəyyən olunur. Bu səbəbdən aparılan tədqiqatlarda bu və ya digər qrupa aid olan karbon atomlarının miqdarını 30-40% dəqiqliklə tapmaq olar.

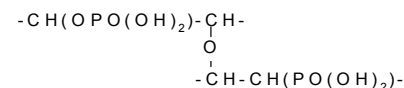
³¹P NMR-spektroskopiya metodunun nəticələrinə görə bu spektrdə də >CHPO₃H₂ qrupunu xarakterizə edən ~30 m.b.h. enli siqnalı, həm də >CH-O-PO₃H₂ qrupuna uyğun ~0 – -1.5 m.b.h. sahələrində siqnallar müşahidə olunur. Spekrtdə bilavasitə tikilmənin qonşuluğunda olan (~1.5 m.b.h. siqnalı) fosfat qruplarından başqa polimerin daha mütəhərrik hissələrində olan fosfat qruplarına uyğun (~-0.1 m.b.h.) siqnallar da vardır. Analoji olaraq >CHPO₃H₂ qrupuna uyğun ~30 m.b.h. siqnalı daha mütəhərrik qrupu, əsas siqnala «çiyin» kimi müşahidə olunan ~25 m.b.h. siqnalı tikilmənin bilavasitə yaxınlığında olan daha məhdud mütəhərrikliyə malik qrupa aid etmək olar.

¹³C nüvəsində NMR spektrlərinin də analizi nəticəsində ehtimal etmək olar ki, tikilməyə daxil olmuş karbon atomlarının bilavasitə yaxınlığında fosfat və fosfon qrupları olur.

Spekrin nəticələrinə görə fosfoxlorlaşmış polimerdəki P-Cl rabitələri hidrolizə məruz qalmış, fosfonil- və fosforildixlorid qrupları uyğun olaraq fosfon və fosfat qruplarına keçmişdir. Göründüyü kimi, maye və bərk fazada aparılan NMR-spektroskopiya tədqiqatlarının nəticələri üst-üstə düşür.

NMR spektrlərin nəticələrinə görə TFP-1 polimerinin quruluşu aşağıdakı kimidir:

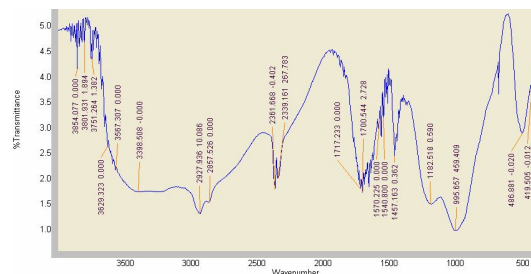
- Hər 10 polimer zvenosuna 1-2 birləşmə aşağıdakı şəkildə baş verir.
-CH(OPO(OH)₂)-CH(Cl)- və/və ya -CH(PO(OH)₂)-CH(Cl)-
- 1-ci nəticədə qeyd olunmuş fraqmentlərlə yanaşı hər 10 polimer zvenosuna 2-3 aşağıdakı birləşmə xarakterikdir:
-CH(OPO(OH)₂)-CH(OH)- və/və ya -CH(PO(OH)₂)-CH(OH)-
- Hər 10 polimer zvenosunda bir tikilmə reaksiyası da mümkündür:



Bu halda >CHPO₃H₂ qrupunun >CH-O-PO₃H₂ qrupunun miqdarına olan nisbəti 5:3 nisbəti kimidir.

Alınmış polimerin infraqırmızı spektroskopiya metodu ilə tədqiqi

Varian 3600 FT-İR spektrometrində aparılmışdır. Şəkil 2.3-də TFP-1 polimerinin İQ spektri verilmişdir.



Şək.2.3 TFP-1 polimerinin İQ spektri

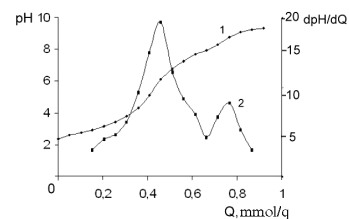
Alınan spektr DSK-nın kiçik molekululu modeli olan heksen 1-in fosfoxlorlaşma məhsulu, eləcə də onun hidrolizilə sintez olunmuş birləşmənin İQ spektrlərilə müqayisə olunmuşdur.

Spektrlərdə əsas diqqət P=O, P-OH və OH qruplarının valent və deformasiya rəqslərinə uyğun tezliklərə yönəlmişdir. 1200-1150 sm⁻¹ udulması hidrogen rabitəsində olan P=O rabitəsinin valent rəqsləridir. Zolağın müəyyən qədər enli olması müxtəlif qüvvəli hidrogen rabitələrinə əsaslanan ayrı-ayrı zolaqların üst-üstə düşməsidir. İQ spektrdə –PO(OH)₂ qruplarında OH qrupunun valent rəqslərinə uyğun zolaqlar 2361 və 2339 sm⁻¹-də müşahidə olunur. 3398 və 2857 sm⁻¹ tezliyindəki zolaqlar isə bu qrupların möhkəm hidrogen rabitəsində olmasını göstərir. C-O-P rabitəsinə uyğun 1150 sm⁻¹-dəki zolaq isə –PO(OH)₂ qrupunun əsas zəncirə həm də oksigen vasitəsilə birləşdiyini sübut edir. Beləliklə, spektri xarakterizə edən əsas siqnallar fosfon, fosfat qruplarına aiddir və NMR metodu ilə alınmış nəticələr bir daha təsdiqlənmişdir.

Sonrakı tədqiqatlarda polimerin quruluşu potensiomtrik titrləmə üsulu ilə öyrənilmişdir. Tədqiqatlar müxtəlif nümunələr üsulu ilə aparılmışdır. Alınmış nəticələr əsasında Q (titrantın mmol/q-la miqdarı) – pH koordinat sistemində potensiomtrik titrləmə əyriyə qurulmuşdur. Ekvivalent nöqtəsini dəqiq təyin etmək üçün inteqral titrləmə əyrisi qrafiki olaraq diferensiallanmış və ΔpH/ΔQ – Q koordinat sistemində diferensial titrləmə əyrisi qurulmuşdur (şəkil 2.4).

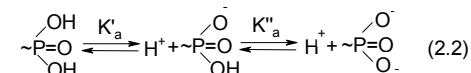
Göründüyü kimi polimer iki əsaslı turşulara müvafiq olaraq iki mərhələdə dissosiasiya edir. Hər iki mərhələyə sərf olunan qələvinin miqdarı inteqral potensiomtrik titrləmə əyrisinin qrafiki diferensiallanması ilə təyin edilmişdir. Müəyyən olunub ki, titrləmənin hər iki mərhə-

ləsinə təxminən eyni miqdar qələvi sərf olunur.

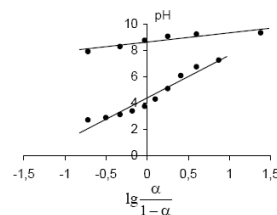


Şək. 2.4 TFP-1 polimerinin potensiomtrik (1) və diferensial titrləmə əyrisi (2)

Torvari fəza quruluşlu üçölçülü fosfon və fosfat turşu qruplu polimer aşağıdakı şəkildə dissosiasiya edir.



Potensiomtrik titrləmənin nəticələrinə görə polimerlər üçün modifikasiya olunmuş Henderson-Hasselbax tənliyi əsasında funksional qrupların ionlaşma sabitləri qrafiki yolla hesablanmışdır: pK₁= 4.4; pK₂ = 8.64. (şək. 2.5).

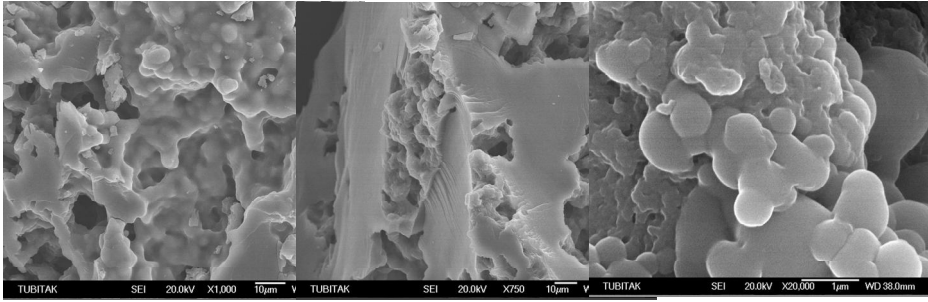


Şək. 2.5 TFP-1 polimerinin ionlaşma sabitinin (pK_{ion}) qrafiki təyini

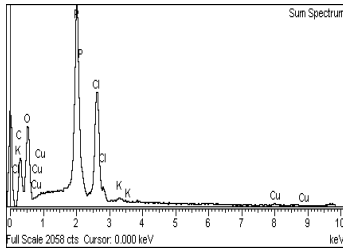
TFP-1 polimerinin səthi və həcmnin quruluşu skanedici elektron mikroskopunda öyrənilmişdir (şək.2.6).

Müxtəlif böyütmə nəticəsində alınmış şəkillərdən görünür ki, modifikasiya məhsulu müxtəlif ölçülü məsamələrə, yəni mikro-, mezo- və makroməsamələrə malikdir. Fərqli ölçülərə malik məsamələrin yaranmasını xlorfosforlaşma reaksiyası və hidroliz zamanı əmələ gəlmiş HCl-in çıxması ilə izah etmək olar.

Bu tədqiqatlarda həm də polimerin element tərkibi lüminiscent üsulla analiz olunmuşdur. Nəticələr 2.7-ci şəkildə göstərilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, götürülən nümunədə fosforun kütləyə görə %-lə miqdarı 8.40, xlorun miqdarı isə 6.64-dir.

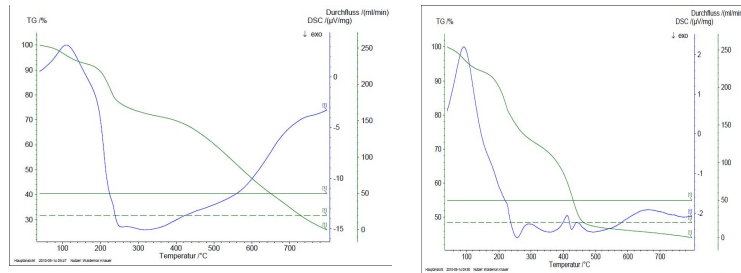


Şək. 2.6 TFP-1 polimerinin skanedici elektron mikroskopunda şəkli



Şək. 2.7 TFP-1 polimerinin tərkibinin lüminiscent üsulla analizi

Sintez olunmuş polimerin termiki davamlığı STA Jupiter cihazında TQ, DTA metodları ilə tədqiq olunmuş, alınan əyrlər 2.8-ci şəkildə verilmişdir.



Şək.2.8 TFP-1 polimerinin havada və arqon mühitində TQ və DTA əyrləri

Göründüyü kimi TFP-1 polimerinin termiki destruksiyası üç əsas termiki effektlə müşayiət olunur və inert mühidə aparılan təcrübələrdə baş verən proseslər bir-birindən daha dəqiq sərhədlə ayrılır. Polimerin arqon mühitində termiki destruksiyası əsasən üç mərhələdən ibarətdir və

hər bir mərhələ üçün kinetik parametrlər hesablanmışdır.

Birinci sahədə (160°C temperatūra qədər) baş verən kütlə itkisi endoeffektlə müşayiət olunur və polimerdən həlledicinin, eləcə də suyun ayrılmasının nəticəsidir. Bu sahə üçün hesablanmış aktivləşmə enerjisinin qiyməti də qeyd olunan prosesə uyğundur ($E_a=8.8$ kkal/mol; $n=1.4$).

İkinci sahə kütlə itkisinə görə 160-330°C temperatur intervalını əhatə edir. DTA əyrisindən bu intervalda 160-230°C temperatur intervalında bir prosesin, 230-330°C temperatur intervalında isə ikinci prosesin baş verməsi görünür. Birinci proses endoeffektlə, ikinci proses isə ekzo-effektlə müşayiət olunur. Bu proseslər polimerin susuzlaşması (hidrat suyun kənarlaşması, anhidridləşmə) və defosforlaşmasıdır. Ümumi interval, yəni hər iki prosesin cəmi üçün hesablanmış aktivləşmə enerjisi 42.2 kkal/mol, reaksiyanın tərtibi isə 0.3-dir.

Üçüncü sahə kütlə itkisinə görə 330°C temperaturdan böyük qiymətləri əhatə edir. DTA əyrisində isə bu sahə üçün təxminən 3-4 istilik effekti görünür. Bu effektlərin hər birinin ekzotermik xarakterli olması eyni tip prosesin baş verməsini sübut edir. Bu zaman polimer matrisanın destruksiyası baş verir. DTA əyrisində müxtəlif ekzo-effektlər isə fərqli rabitələrin qırılmasının nəticəsidir. Proseslər üçün hesablanmış ümumi aktivləşmə enerjisi 38.1 kkal/mol; reaksiyanın tərtibi isə 0.5-dir.

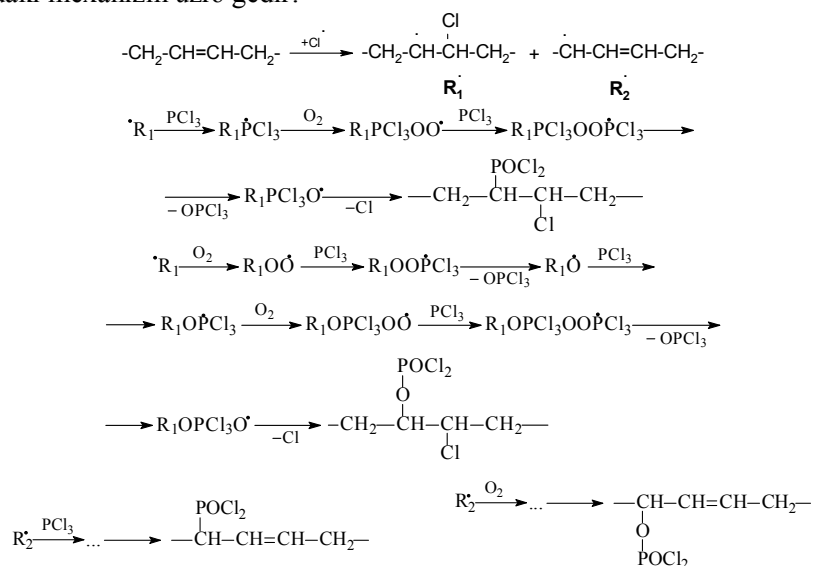
Bu nəticələr ilkin polimerin termiki destruksiya parametrlərilə müqayisə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, DSK-nın termiki destruksiya reaksiyası 1-ci tərtiblə baş verir, prosesin aktivləşmə enerjisi isə 47.7 kkal/mol-dur. Qeyd etmək lazımdır ki, ədəbiyyat məlumatlarına görə polibutadienin termiki destruksiyasının aktivləşmə enerjisi 62.0 kkal/mol-dur.

Alınan nəticələr fosfoxlorlaşmış PE, sulfo və fosfon qruplu polimer sorbentlərlə müqayisə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, TFP-1 polimerinin termiki destruksiyasının birinci mərhələsi fosfoxlorlaşmış PE-nin termiki destruksiyasının birinci mərhələsindən fərqlənir (prosesin kinetik parametrlərinə görə) və sulfo, eləcə də fosfon qruplu polimer sorbentlərin destruksiyasının uyğun mərhələsilə eynilik təşkil edir. Bu onu göstərir ki, TFP-1 polimeri üçölçülü fəza quruluşudur (tikilmiş polimerlərdə aşağı aktivləşmə enerjisi ilə xarakterizə olunan proses – suyun və həlledicinin desorbsiyası baş verir).

Digər tərəfdən sulfo qruplu polimer sorbentlərin termiki destruksiyasında əvvəlcə desulfolaşma, sonra matrisanın destruksiyası, fosfon

qruplu polimer sorbentlərdə isə matrisanın destruksiyası defosforlaşmadan əvvəl baş verir. Bu qanunauyğunluq fosfon qruplu polimer sorbentlərdə funksional qrupun əsas zəncirə C–P rabitəsilə birləşməsinə əsaslanır. TFP-1 polimerinin termiki destruksiyasında isə defosforlaşma həm matrisanın destruksiyasından əvvəl, həm də sonra baş verir. Bu onu göstərir ki, TFP-1 polimerində funksional qruplar əsas zəncirə həm C–P, həm də C–O–P rabitəsi vasitəsilə birləşir. Nəticələrə görə TFP-1 polimeri üçölçümlü fəza torlu quruluşludur və fosfon, fosfat qruplarına malikdir.

Beləliklə, DSK-nın oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası aşağıdakı mexanizm üzrə gedir:



Göründüyü kimi reaksiya məhsullarında fosfonil- və ya fosforildixlorid qruplu zvenoların olması R₁ və R₂ radikallarının əvvəlcə PCl₃-ün, yoxsa oksigenin təsirinə məruz qalmasından asılıdır.

Məlumdur ki, poliolefin tipli polimerlərin oksidləşmə xlorfosforlaşma məhsullarında fosfatlar aşkar olunmamışdır. Kiçik molekullu birləşmələr üçün ikiqat rabitədə donor əvəzedicilər olduqda reaksiya məhsullarında fosfon, akseptor əvəzedicilər olduqda isə fosfatlar üstünlük təşkil edir. Simmetrik molekullu birləşmələrdə reaksiya çox çətinliklə və əsasən xlorlaşma və ya əvəzetmə fosfoxlorlaşma istiqamətində ge-

dir.

DSK-nın oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasında simmetrik molekullu olmasına baxmayaraq reaksiya əvəzetmə və birləşmə fosfoxlorlaşma istiqamətində, asanlıqla, fosfon və fosfat qruplarının 5-in 3-ə nisbətində alınması ilə gedir. Bunu aşağıdakı kimi izah etmək olar:

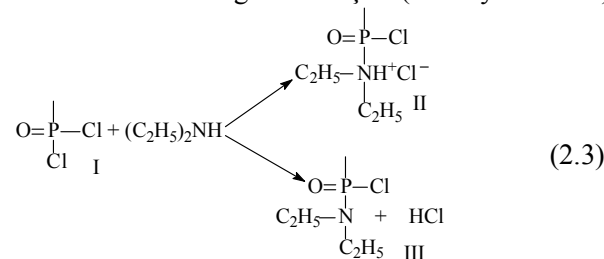
1. Reaksiyanın başlanğıcında yaranan makroradikalların əvvəlcə oksigenin və ya PCl₃-ün təsirinə məruz qalması polyarlıq nəzəriyyəsi çərçivəsində izah oluna bilər və bu radikalların stabilliyi ilə əlaqədardır. Belə ki, nisbətən stabil radikal əsasən oksigenin təsirinə məruz qalır, ancaq PCl₃-ün təsirinə məruz qalması da tamamilə inkar olunmur.

2. Digər tərəfdən kiçikmolekullu modeldən yüksəkmolekullu birləşmələrə keçdikcə, yəni modelin mürəkkəbləşməsi və zəncirin uzanması regio- və xemosелеktivliyə birmənalı təsir etmir. Bu halda reaksiyanın gedişində prosesə konformasiya çevrilmələri də öz təsirini göstərir.

3. Sintez olunmuş polimerdə funksional qrupların paylanmasını əsas götürərək DSK-nın oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasına makromolekul yaxınlığında kiçikmolekullu reagentin lokal qatılıq effektivin təsiri də müəyyənləşdirilmişdir.

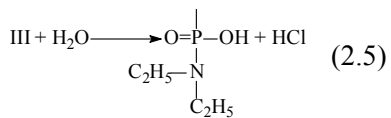
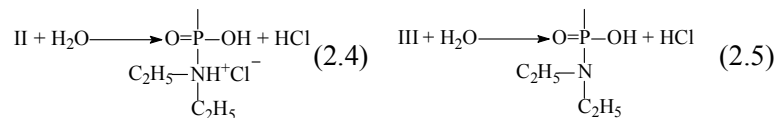
Qeyd olunduğu kimi DSK-nın oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası nəticəsində alınan modifikat aktiv P-Cl rabitəli fosfonil- və fosforildixlorid qruplarına malikdir. Bunu nəzərə alaraq modifikatda sonrakı çevrilmələr aparılmışdır. Kimyəvi çevrilmələr dietilamin (DEA), trietilamin (TEA), monoetanolamin (META), dietanolamin (DETA), 4-ami- noantipirin (4AAP) kimi birləşmələrlə həyata keçirilmişdir.

Fosfonil-, fosforildixlorid qruplu modifikatın aminlərlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları DEA misalında göstərilmişdir (reaksiya 2.3–2.7).

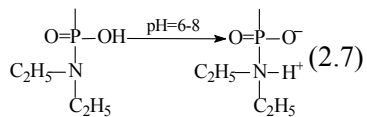
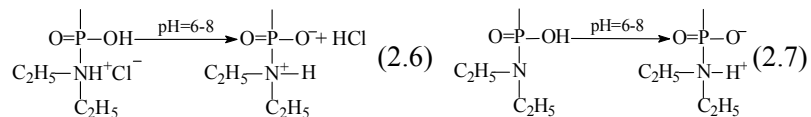


Reaksiya zamanı DEA-nın xlor atomlarına görə ekvimolyar miqdarda götürülməsinə baxmayaraq reaksiya qarışıq heterogen olduğu üçün bəzi zvenolarda ancaq bir xlor atomunun, bəzi zvenolarda isə ümu-

miyyətə əvəzolunmanın getməməsi ehtimal olunur. Buna görə də 2.3 reaksiyası üzrə alınan polimerin tərkibində II və III quruluşları ilə yanaşı, həm də çevrilməyə məruz qalmayan zvenolar da mövcuddur. 2.3 reaksiyası üzrə alınan polimerin su ilə yuyulması zamanı əvvəlcə 2.4 və 2.5 reaksiyaları üzrə intermedialar əmələ gəlir.



Sonradan distillə suyu ilə neytral reaksiyaya qədər yuyulma zamanı 2.4 və 2.5 reaksiyası üzrə alınmış intermedialar daxili duz formalı polimerə keçir (reaksiya 2.6 və 2.7).



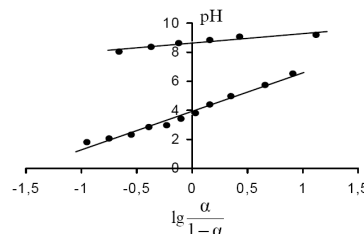
Sintez olunmuş polimerin tərkibində həm 2.6 və 2.7 reaksiyaları üzrə alınmış fraqmentlər, həm də ancaq turşu qrupları olan zvenolar var. Polimerin bu quruluşu neytral, zəif turşu və zəif əsas mühitlərində davamlıdır.

Beləliklə, fosfonil- və fosforildixlorid qruplu modifikatın aminolizi hesabına alınan polimerlərin tərkibində həm əsasi, həm də turşu qrupları olacaqdır. Sintez olunmuş polimerlər şərti olaraq TFP-2, TFP-3, TFP-4, TFP-5, TFP-6 adlandırılmışdır.

Potensiometrik titrləmənin nəticələrinə görə pK_a -ın 8 qiymətində TFP-1 polimerinin funksional qrupu ikinci mərhələdə praktiki olaraq dissosiasiya etmir. Uyğun olaraq ikinci hidrosil qrupunun iondəyişmə üsulu ilə sorbsiya proseslərində iştirakı çətinləşir. Buna görə də fosfor saxlayan qrupdakı hidrosil qrupunun birinin başqa qruplarla əvəz olunma imkanı yaranır. Əvəzolunma aparıldıqda fosforilin oksigenində elektron sıxlığı dəyişir və bunun nəticəsi olaraq hidrosilin ionlaşma sabiti kiçilir.

Bu mülahizələrin təsdiqi üçün tərkibində turşu qrupları ilə yanaşı, həm də əsasi qruplar olan polimerlərin də turşu-əsas xassələri tədqiq olunmuşdur. Aparılan tədqiqatlar TFP-6 polimeri üçün ətraflı göstəril-

mişdir. Bu polimerin də hər bir ionogen qrupunun $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ -nın pH-dan asılılıq qrafiki 2.9-cu şəkildə verilmişdir.

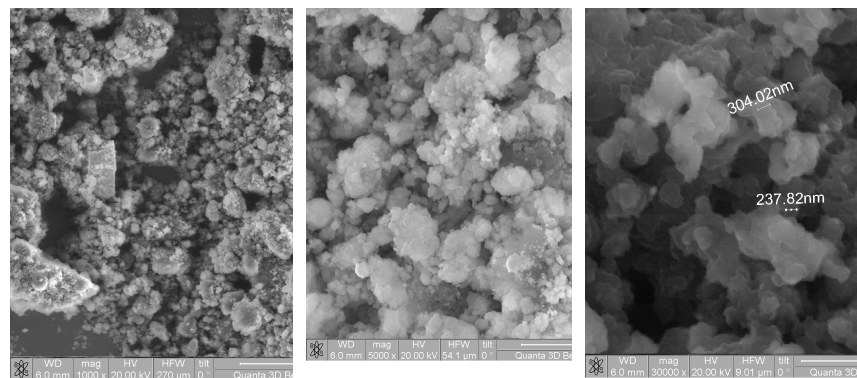


Şək. 2.9 TFP-6 polimerinin ionlaşma sabitinin (pK_{ion}) qrafiki təyini

n parametri nəzərə alınmaqla polimerin hesablanmış ionlaşma sabitləri $\text{pK}_1 = 3.93$; $\text{pK}_2 = 8.62$.

Potensiometrik titrləmə əyrisinin qrafiki diferensiallanması ilə müəyyən olunmuşdur ki, əyri iki maksimumdan keçir. Birinci maksimumun alınmasına 8.68 mq-ekv, ikinci maksimumun alınmasına isə 8.96 mq-ekv qələvi sərf olunmuşdur. Yəqin ki, birinci maksimumun alınmasına sərf olunan qələvinin miqdarı 4AAP fraqmentli zvenodakı H^+ ionunun ayrılmasına, ikinci pikin alınmasına sərf olunan miqdar isə reaksiyaya girməmiş fosfon və fosfat turşusu qalıqlarının H^+ ionunun ayrılmasına sərf olunur. Göründüyü kimi 4AAP fraqmentinin təsirdən polimerlərdən H^+ ionunun ayrılması nisbətən asanlaşır.

TFP-6 polimerinin səthi və həcmnin quruluşu da skanedici elektron mikroskopunda öyrənilmişdir (şək.2.10).

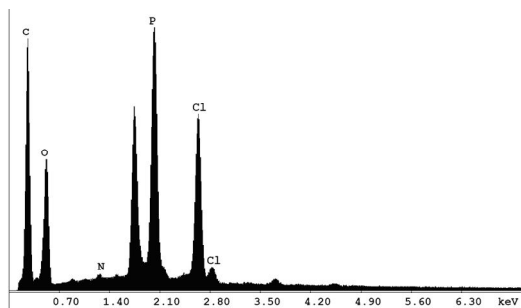


Şək. 2.10 TFP-6 polimerinin skanedici elektron mikroskopunda şəkli

Müəyyən olunmuşdur ki, TFP-6 polimeri də turşu qruplu polimer kimi mikro-, mezo- və makroməsələlərə malikdir.

Beləliklə, aminlərlə kimyəvi modifikasiya polimerlərin mikrostrukturuna deyil, ancaq makromolekulların kimyəvi tərkibinə təsir edir.

Bu tədqiqatlarda həm də polimerin element tərkibi lüminiscent üsulla analiz olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, polimerdə azotun miqdarı 1.56 %-dir (şəkil 2.11).



Şək. 2.11 TFP-6 polimerinin tərkibinin lüminiscent üsulla analizi

Sonrakı tədqiqatlarda sintez olunmuş polimerlərin sorbsiya xassələri tədqiq olunmuşdur.

III. FOSFOXLORLAŞMIŞ DSK-NIN KİMYƏVİ ÇEVRİLMƏLƏRİLƏ ALINMIŞ POLİMERLƏRİN SORBSIYA XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

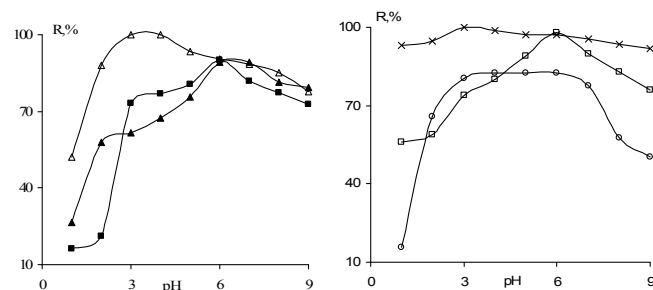
Potensiomətrik titrləmənin nəticələrinə görə fosfoxlorlaşmış DSK-nın hidroliz və aminolizlə sintez olunmuş polimerlər orta turşu xassəlidir və bu polimerlərin sorbsiya qabiliyyəti maye fazanın turşuluğu ilə təyin olunur.

3.1-ci şəkildə fosfon və fosfat qruplu polimerin bir sıra metal ionlarına görə sorbsiya dərəcəsinin maye fazanın turşuluğundan asılılığı verilmişdir.

Göründüyü kimi nisbətən turş mühitdə aşağı dərəcədə sorbsiya müşahidə olunur. pH-ın bu qiymətlərində polimer protonlaşmış haldadır və aşağı şişmə dərəcəsinə malikdir. Metal ionları isə hidratlaşmış kation şəklindədir. Sorbsiya əsasən ionların fosforil qrupları ilə koordinasiya qarşılıqlı təsiri hesabına baş verir. pH-ın bu qiymətlərində maye fazadakı protonlar da fosforil qrupu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq sorbsiyayı qismən çətinləşdirir.

Polimerin məhluldakı hidrogen ionları ilə koordinasiya rabitə

enerjisi metal ionları ilə rabitə enerjisindən böyük olduğundan tarazlıqlı məhlulun turşuluğunun dəyişməsi polimerin funksional qruplarının elektrodonor xassələrinə və bunun nəticəsi olaraq sorbsiyaya təsir edir. Maye fazada hidrogen ionlarının qatılığının azalması ilə polimerdə turşu qruplarının dissosiasiya dərəcəsi, eləcə də polimerin şişmə dərəcəsi artdığından sorbsiyada iştirak edən aktiv mərkəzlərin də sayı artır.



Şək. 3.1 TFP-1 polimerinin metal ionlarına görə sorbsiya qabiliyyətinin məhlulun pH-dan asılılığı: ▲ – Cu²⁺; □ – Ni²⁺; ■ – Co²⁺; × – Hg²⁺; Δ – Pb²⁺; o – Zn²⁺

Beləliklə, tədqiq olunan sistemlər üçün metal ionunun təbiətindən asılı olaraq pH-ın müəyyən bir optimal qiymətində (pH_{opt}) polimer maksimum sorbsiyaya malik olur. Cıvə və qurğuşun ionları üçün pH_{opt} 3-ə, mis, kobalt, nikel və sink ionları üçün isə 6-a bərabərdir.

Məlumdur ki, fosfon, fosfat qruplu polimer sorbentlər metal ionlarını həm ionmübadilə, həm də kompleksmələgəlmə mexanizmi üzrə sorbsiya etmək qabiliyyətinə malikdir. TFP-1 polimeri ilə metal ionlarının sorbsiyası zamanı kompleksmələgəlmənin də baş verməsini aydınlaşdırmaq məqsədilə potensiomətrik titrləmə üsulu tətbiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, metal ionlarının iştirakında polimerin titrləmə əyriləri ilkin titrləmə əyrilərindən aşağıda yerləşir. Bu isə sistemdə ionmübadilə ilə yanaşı kompleksmələgəlmənin də olmasını sübut edir. Titrləmə əyrilərinə əsasən polimer fazada yaranan komplekslərin davamlılıq sabitləri hesablanmış və nəticələr metal ionlarının kiçikmolekullu üzvi birləşmələrlə əmələ gətirdiyi komplekslərin davamlılıq sabitləri ilə müqayisəli şəkildə cədvəl 3.1-də göstərilmişdir: A: (CH₃)₂N-(CH₂)₂-C(PO₃H₂)₂(OH); B: (CH₂)(PO₃H₂)₂; C: CH₃-C(PO₃H₂)₂(OH).

Cədvəl 3.1

Metal ionları ilə komplekslərin davamlılıq sabitləri (lgβ)

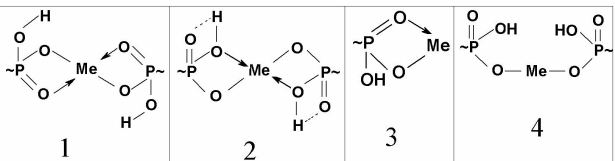
| Metal ionları | FTP-1 polimeri (pH=6) | Kiçikmolekullu üzvi liqandlar | | |
|------------------|-----------------------|-------------------------------|-------|-------|
| | | A | B | C |
| Pb ²⁺ | 6.50 | - | - | - |
| Hg ²⁺ | 6.55 | - | - | - |
| Zn ²⁺ | 6.52 | 10.24 | 13.99 | 10.73 |
| Co ²⁺ | 6.26 | 9.93 | 12.03 | 9.36 |
| Ni ²⁺ | 6.18 | 9.58 | 8.16 | 9.24 |
| Cu ²⁺ | 6.85 | 13.18 | 13.29 | 12.48 |

Göründüyü kimi polimer fazasında yaranan komplekslərin davamlılıq sabitləri onların kiçikmolekullu analoqlarının komplekslərinin davamlılıq sabitlərindən fərqlidir və kiçikdir. Bunu aşağıdakı kimi izah etmək olar:

1. Polimerdə kompleksmələgəlmənin baş verməsilə uyğun funksional qrupların mikroətrafı dəyişir.
2. Polimerdə makromolekulun özünəməxsus quruluşu ilə əlaqədar olaraq metal ionlarının koordinasiya vakansiyası bir qayda olaraq liqand qruplarla tam dolmur. Bu zaman koordinasiya vakansiyaların dolmasında həlledici və yaxud məhluldakı kiçikmolekullu liqandlar da iştirak edir. Polimerin həll olmaması və makromolekulun aşağı mütəhərrikliliyi uyğun komplekslərin yaranmasını çətinləşdirir.

Beləliklə, fosfon və fosfat qruplu polimerlə metal ionlarının sorbsiyası ion-kordinasiya, yəni kompleksmələgəlmə ilə mürəkkəbləşən ionmübadilə mexanizmi üzrə gedir.

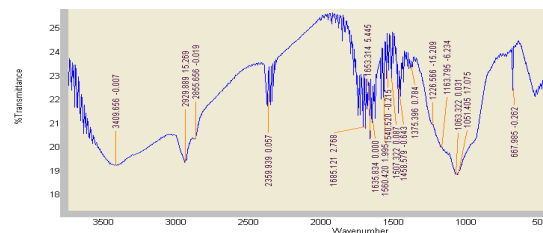
Məlumdur ki, ağır metal ionları fosfon və fosfat qruplu polimerlərlə aşağıdakı quruluşları əmələ gətirməklə sorbsiya oluna bilər:



Sorbsiya zamanı hansı quruluşun yaranmasını müəyyənləşdirmək məqsədilə İQ-spektroskopiya metodunu tətbiq etməklə tədqiqatlar aparılmışdır. Bu tədqiqatlarda H⁺-formalı polimerin spektri (şəkil 2.3) tər-

kibində metal ionu olan polimerin spektri ilə (şəkil 3.2) müqayisə olunmuş və aşağıdakı nəticələr əldə olunmuşdur:

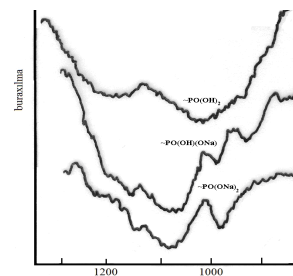
1. P-OH qruplarını xarakterizə edən 916 sm⁻¹-dəki udulma zolağının intensivliyi azalır.
2. Fosforil oksigeninin udulma zolağının intensivliyi azalır və uzun dalğa sahəsinə doğru sürüşür. Bu onu göstərir ki, metalla sorbsiya zamanı O-H rabitələri daha da polyar olur. Buna səbəb əvəzolunmamış hidroksil qruplarının oksigen atomunun metalla koordinasiya qarşılıqlı təsirinin spektrdə əlavə sayda hidroksil qruplarının birləşmə effekti kimi görünməsidir.



Şək. 3.2 Tərkibində mis ionları olan TFP-1 polimerinin spektri

Beləliklə, metal ionlarının sorbsiyası P-OH və fosforil qrupunun oksigeninin iştirakı ilə baş verir.

Alınan nəticənin aydınlaşdırılması üçün model kimi polimerin Na formalarının spektrləri də tədqiq olunmuşdur. Tərkibində natrium ionları olan fosfon, fosfat qruplu polimerin spektri 3.3-cü şəkildə verilmişdir.



Şək. 3.3 Tərkibində natrium ionları olan TFP-1 polimerinin spektri

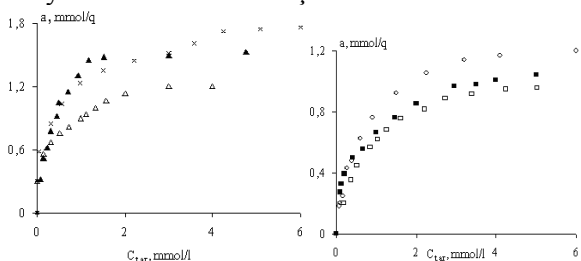
Müəyyən olunmuşdur ki, H⁺ formalı polimerdə bir hidrogen atomu Na kationu ilə əvəz olunduqda fosforil qrupunun udulma zolağı daralır və onun maksimumu daha nəzərəcarpacaq olur. Bunu daha zəif hidrogen rabitələrinin qırılması ilə izah etmək olar. 900-1000 sm⁻¹-dəki enli udulma zolağı isə 2 intensiv pikə bölünür. Bu onu göstərir ki, ~P-O(H)

qrupunun maksimumları sürüşür. Yeni yaranan 2 intensiv pik $\sim P(O)(OH)O^-$ tipli polimer iona uyğun rəqsləri xarakterizə edir.

2-ci hidrosil qrupundakı proton natrium ionu ilə əvəz olunduqda polimer üçün $\sim PO_3^{2-}$ udulma zolağı xarakterikdir. Bu zaman 916 sm^{-1} -dəki udulma zolağı itir.

Beləliklə, metal ionlarının sorbsiyası zamanı aşağı qatılıqlarda polimer matrisada 1-ci, yuxarı qatılıqlarda isə əsasən 3-cü quruluşlar yaranır.

Tədqiq olunan sistemlər üçün prosesdə iştirak edən funksional qrupların xarakteri və «polimer-metal ionu» qarşılıqlı təsirinin təbiətini aydınlaşdırmaq məqsədilə sorbsiya izotermələri öyrənilmişdir. 3.4-cü şəkildə sorbsiya izotermələri verilmişdir.



Şək. 3.4 TFP-1 polimerinin metal ionlarına görə sorbsiya izotermi.

$t=20\pm 2^\circ\text{C}$; $V=15\text{ ml}$; $g=50\text{ mq}$. ▲ – Cu^{2+} ; □ – Ni^{2+} ; ■ – Co^{2+} ;
○ – Zn^{2+} ($\text{pH}=6$); × – Hg^{2+} ; Δ – Pb^{2+} ($\text{pH}=3$)

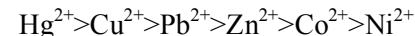
Təcrübi nəticələrə görə TFP-1 polimerinin cıvə və mis ionlarına görə kimyəvi yaxınlığı digər ionlarla müqayisədə daha böyükdür. Sonrakı tədqiqatlarda sorbsiya izotermələri Lənqmür və Freyndlix modellərilə işlənmiş və uyğun parametrlər hesablanmışdır (Cədvəl 3.2).

Cədvəl 3.2

Metal ionlarının sorbsiya izoterməlerinin Lənqmür və Freyndlix modellərinə görə hesablanmış parametrləri

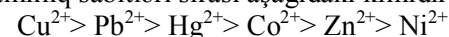
| İon | Pb^{2+} | Hg^{2+} | Zn^{2+} | Co^{2+} | Ni^{2+} | Cu^{2+} |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $K_F, (\text{mmol/q}) \cdot (\text{l/mmol})^{1/n}$ | 0.914 | 1.189 | 0.667 | 0.649 | 0.553 | 1.148 |
| $1/n$ | 0.250 | 0.240 | 0.476 | 0.339 | 0.444 | 0.388 |
| $a_{\text{max}}, \text{mmol/q}$ | 1.31 | 1.86 | 1.34 | 1.13 | 1.12 | 1.65 |
| $K_L, \text{l/mmol}$ | 2.831 | 2.270 | 1.540 | 1.957 | 1.242 | 3.310 |

Alınan nəticələrdən Freyndlix modelindəki K_F parametri əsas götürülərək polimerin metal ionlarına görə kimyəvi yaxınlıq sırası müəyyənləşdirilmişdir:



Freyndlix modelinin digər parametri olan $1/n$ -nin qiymətlərinin bütün metal ionları üçün $0.2 \div 0.5$ intervalında olması sorbsiya izotermi bu modelə tabe olmasını sübut edir.

Cədvəl 3.2-dən görüldüyü kimi TFP-1 polimeri cıvə ionlarına görə maksimum sorbsiya tutumuna malikdir. Bu nəticə də sorbsiya izotermi təcrübi nəticələri ilə uyğunluq təşkil edir. Sorbsiyanın kompleksmələgəlmə ilə müşayiət olunmasını nəzərə alsaq, onda müvafiq çevrilmələri aparmaqla K_L parametrinə görə polimerdə yaranan komplekslərin davamlılığı haqqında da fikir söyləmək olar. Alınan nəticələrə görə komplekslərin davamlılıq sabitləri sırası aşağıdakı kimidir:



Göründüyü kimi polimer fazasında funksional qrupların metal ionları ilə yaratdığı komplekslərin davamlılıq sabitləri və funksional qrupların bu ionlara qarşı kimyəvi yaxınlığı fərqlidir. Alınan nəticəni müxtəlif metal ionları üçün sorbsiyanın fərqli pH-larda aparılması ilə izah etmək olar.

Aparılan tədqiqatlara görə sorbsiya izotermələri eyni dərəcədə həm Lənqmür, həm də Freyndlix modellərinə tabedir. Bu isə hər iki modelin xüsusiyyətlərini özündə cəmləşdirən daha təkmilləşdirilmiş modellərin tətbiqini məqsədəuyğun edir. Redlix-Peterson (RP), Lənqmür-Freyndlix (LF) və Tot modelləri bu cür modellərdən hesab oluna bilər. Təcrübi nəticələrin bu modellərlə uyğunluğu üçün korrelyasiya əmsalları hesablanmışdır (Cədvəl 3.3).

Göründüyü kimi korrelyasiya əmsalları RP, LF və Tot modelləri üçün daha yüksəkdir. Beləliklə, metal ionlarının turşu qruplu polimerlə sorbsiyası monomolekulyar təbəqələrin əmələ gəlməsilə aktivliyə fərqlənən müxtəlif təbiətli mərkəzlərdə baş verir ki, bu da polimerin poli-funksionallığı ilə izah oluna bilər.

Məlumdur ki, sorbsiya proseslərinin tədqiqində əhəmiyyətli məsələlərdən biri də prosesin kinetikasidir. Metal ionlarının turşu qruplu polimerlə sorbsiyasının kinetik asılılığının inteqral əyriləri 3.5-ci şəkildə verilmişdir.

Sorbsiyanın mərhələli proses olduğunu əsas götürərək limitləşdi-

rıçı mərhələnin təyini üçün kinetik asılılıq xarici (3.4 tənliyi) və daxili (3.5 və 3.6 tənlikləri) diffuziya tənlikləri ilə işlənmişdir.

$$\ln(1-F) = -\gamma \cdot t \quad (3.4); \quad a_t = k_d \cdot t^{1/2} \quad (3.5); \quad a_t = k_d \cdot t^{1/2} + A \quad (3.6),$$

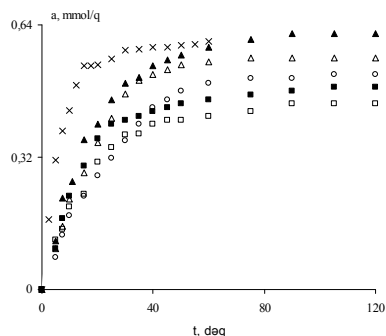
Burada F- tarazlığın yaranma sürəti $F = \frac{a_t}{a_\infty}$; γ - müəyyən şərait

üçün sabit kəmiyyət; a_t -vahid kütləli polimerə uyğun sorbsiya olunmuş ionların miqdarı; k_d -daxili diffuziyanın sürət sabiti, $\text{mmol} \cdot \text{q}^{-1} \cdot \text{d} \cdot \text{q}^{-0.5}$; t- zaman, dəq, A isə $a_t = f(t)$ asılılığının ordinat oxunu kəsən hissədir.

Cədvəl 3.3

Korrelyasiya əmsallarının qiymətləri

| İon | Modellər | | | | |
|------------------|-----------|---------|-------|-------|-------|
| | Freyndlix | Lənqmür | LF | RP | Tot |
| Pb ²⁺ | 0.928 | 0.983 | 0.982 | 0.989 | 0.987 |
| Hg ²⁺ | 0.950 | 0.995 | 0.996 | 0.994 | 0.996 |
| Zn ²⁺ | 0.841 | 0.975 | 0.982 | 0.989 | 0.987 |
| Co ²⁺ | 0.924 | 0.932 | 0.934 | 0.945 | 0.936 |
| Ni ²⁺ | 0.912 | 0.989 | 0.989 | 0.990 | 0.990 |
| Cu ²⁺ | 0.925 | 0.961 | 0.962 | 0.961 | 0.961 |



Şək. 3.5 Metal ionlarının TFP-1 polimeri ilə sorbsiyasının kinetik integral əyriləri: $t=20 \pm 2^\circ\text{C}$; $V=15$ ml; $g=50$ mq. ▲ - Cu^{2+} ; □ - Ni^{2+} ; ■ - Co^{2+} ; ○ - Zn^{2+} (pH=6); × - Hg^{2+} ; Δ - Pb^{2+} (pH=3)

Müəyyən olunmuşdur ki, sorbsiya əvvəlcə xarici, sonra isə daxili diffuziya, yəni ümumilikdə qarışıq diffuziya mexanizmi üzrə gedir. Təcrübə nəticələrin uyğun tənliklə (3.6) işlənməsi də bunu təsdiqləyir. Hesablanmış parametrlər 3.4 cədvəlində verilmişdir.

Cədvəl 3.4

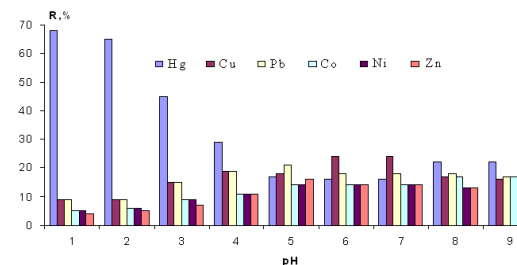
Metal ionlarının sorbsiyasında daxili diffuziyanın parametrləri

| Metal ionu | $a_t = k_d \cdot t^{1/2} + A$ | | |
|------------------|-------------------------------|--------|--------|
| | $k_d \cdot 10^2$ | A | R |
| Cu ²⁺ | 3.37 | 0.3165 | 0.9297 |
| Ni ²⁺ | 1.81 | 0.2789 | 0.9318 |
| Co ²⁺ | 1.71 | 0.3206 | 0.9703 |
| Pb ²⁺ | 1.90 | 0.4009 | 0.9133 |
| Hg ²⁺ | 1.64 | 0.4771 | 0.9244 |
| Zn ²⁺ | 1.49 | 0.3730 | 0.8358 |

(3.4) – (3.6) tənliklərinin ancaq ionmübadilə mexanizmi üzrə baş verən proseslər üçün tətbiq imkanını və sorbsiyanın kompleksməhləlgəlmə ilə müşayiət olunmasını nəzərə alaraq, təcrübə nəticələr kimyəvi reaksiya modelləri ilə də işlənmişdir. Kimyəvi reaksiya modelləri kimi psevdo-birinci, psevdo-ikinci tərtib, modifikasiya olunmuş ikinci tərtib və Yeloviç modelləri tətbiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, sorbsiya prosesi psevdo-ikinci tərtib kimyəvi reaksiya modeli ilə daha yaxşı təsvir olunur.

Beləliklə, metal ionlarının polimerlə sorbsiyasının kinetik əyrilərinin analizi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, proses qarışıq diffuziya mexanizmi üzrə gedir və psevdo-ikinci tərtib kimyəvi reaksiya modelinə tabedir.

Polimerin metal ionlarına görə selektivliyini tədqiq etmək üçün tərkibində eyni zamanda müxtəlif ionlar olan məhluldan sorbsiya tədqiq olunmuşdur. Nəticələr 3.6-cı şəkildə verilmişdir.



Şək. 3.6 Mühitin turşuluğundan asılı olaraq TFP-1 polimerinin metal ionlarına görə sorbsiya qabiliyyəti

Göründüyü kimi turş mühitlərdən ($\text{pH} \leq 3$) sorbsiya zamanı əsasən cıvə ionlarına görə seçicilik müşahidə olunur. Alınan nəticəni məhlulun

turşuluğunun bu qiymətlərində cıvə ionlarının polimerin funksional qrupları ilə koordinasion rabitə enerjisinin digər ionlarla müqayisədə böyük olması ilə izah etmək olar. pH-ın zəif turşu, neytral və zəif qələvi mühitə ($4 \leq \text{pH} \leq 9$) doğru sürüşməsi zamanı polimerin metal ionlarını qrup şəklində sorbsiya etmək qabiliyyəti müşahidə olunur. Bu nəticə polimer-metal komplekslərinin pH-ın 6 qiymətində hesablanmış davamlıq sabitlərilə uyğunluq təşkil edir.

Beləliklə, TFP-1 polimeri mühitin turşuluğundan asılı olaraq metal ionlarını həm seçici, həm də qrup şəklində sorbsiya etmək qabiliyyətinə malikdir.

Polimerdəki funksional qrupların xarakterinin sorbsiyaya təsirini öyrənmək məqsədi ilə sonrakı tədqiqatlarda TFP-1 və TFP-6 polimerlərinin uranil ionlarına görə sorbsiya qabiliyyəti tədqiq edilmişdir. Əvvəlcə sorbsiyanın optimal pH_{opt} -in müəyyənləşdirilmişdir, sonra isə pH-ın bu qiymətlərində sorbsiya izotermi və prosesin kinetikasi tədqiq olunmuşdur.

Sorbsiya izotermi Lənqmür və Freyndlix modelləri ilə işlənməsi ilə müəyyən olunmuşdur ki, sorbsiya energetik baxımdan fərqli aktiv mərkəzlərdə monomolekulyar təbəqələrin yaranması ilə baş verir. Modellərə görə hesablanmış parametrlər 3.5-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 3.5

Uranil ionlarının sorbsiya izotermi Lənqmür və Freyndlix modellərinə görə hesablanmış parametrləri

| Polimer | TFP-1 | TFP-6 |
|--|-------|-------|
| $K_F, (\text{mmol/q}) \cdot (\text{l/mmol})^{1/n}$ | 1.084 | 1.562 |
| $1/n$ | 0.395 | 0.211 |
| $a_{\text{max}}, \text{mmol/q}$ | 1.63 | 3.75 |
| $K_L, \text{l/mmol}$ | 2.786 | 0.234 |

Cədvəldən göründüyü kimi TFP-6 polimeri uranil ionlarına qarşı daha kimyəvi yaxındır və yüksək sorbsiya qabiliyyətinə malikdir.

Prosesin kinetik nəticələrinin (3.4) – (3.6) tənliklərinə uyğun koordinatlardakı asılılıqlara görə müəyyən olunmuşdur ki, sorbsiya (3.6) tənliyinə tabedir. Hesablanmış parametrlər cədvəl 3.6-da verilmişdir. Digər tərəfdən kinetik asılılıqlar formal kinetik tənliklər əsasında da işlənmiş və müəyyən olunmuşdur ki, proses qarışıq diffuziya mexanizmi üzrə gedir və psevdо-ikinci tərtib kimyəvi reaksiya modelinə tabedir.

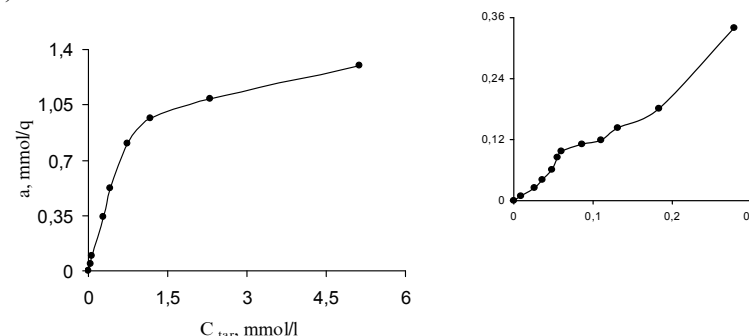
Cədvəl 3.6

Uranil ionlarının sorbsiyasında daxili diffuziyanın sürət sabitləri

| Polimer | $a_t = k_d \cdot t^{1/2} + A$ | | |
|----------------|-------------------------------|--------|--------|
| | $k_d \cdot 10^2$ | A | R |
| TFP-1 polimeri | 11.87 | 0.1665 | 0.9918 |
| TFP-6 polimeri | 18.62 | 0.7633 | 0.9732 |

Sonrakı tədqiqatlarda sintez olunmuş polimerlərin fenola görə sorbsiya xassələri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, fenola görə maksimum sorbsiya tutumuna malik fosfonil-, fosforildixlorid qruplu polimerin dietilaminlə qarşılıqlı təsirindən sintez olunmuş polimerdir (TFP-2 polimeri).

Bu sorbentlə əvvəlcə sorbsiya izotermi tədqiq olunmuşdur (şəkil 3.7).



Şək. 3.7 TFP-2 polimeri ilə fenolun sorbsiya izotermi

Göründüyü kimi «polimer-fenolun sulu məhlulu» sistemində tarazlıq fenolun 5.14 mmol/l qatılıqlı məhluluna uyğundur, polimerin sorbsiya tutumu 1.297 mmol/q-a bərabərdir və sorbsiya izotermi pilləli xarakter daşıyır. Fenolun suda həllolma qabiliyyətini (0.925 mol/l) nəzərə alsaq, izoterm belə formasını proses zamanı sorbsiya mərkəzlərində sorbatın oriyentasiyasının dəyişməsi ilə izah etmək olar.

Təcrübə nəticələrinin Lənqmür və Freyndlix modelləri ilə işlənməsi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, fenolun nisbətən aşağı başlanğıc qatılıqlarında sorbsiya əsasən energetik baxımdan heterogen mərkəzlərdə, yəni kimyəvi təbiətilə bir-birindən fərqlənən funksional qruplarda

gedir və sorbsiya olunmuş molekullar arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsi fenol ilə polimer arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsindən böyükdür. Bu halda fenolun molekulları polimerdə zəncir və yaxud klaster şəklində düzülür. Düzülüş qaydası həlledicinin güclü adsorbsiyası, fenolun monofunksionallığı və polimerin kifayət qədər polyarlıqına əsaslanır. Fenolun məhlulunun yüksək qatılıqlarında sorbsiya eyni aktivliyə malik mərkəzlərdə baş verir. Bununla yanaşı aşağı qatılıqlara nisbətən fenol molekullarının polimerdəki düzülüş qaydası da dəyişir.

Sorbsiyanın kinetikasının tədqiqi ilə müəyyən olunmuşdur ki, proses qarışıq diffuziya və 2-ci tərtibdən kimyəvi reaksiya mexanizmi üzrə gedir. Temperaturun 20°C-dən 50°C-ə qədər artması ilə kinetik parametrlər yaxşılaşmışdır. Aktivləşmə enerjisinin müxtəlif modellərə görə hesablanmış qiymətləri 20-35 kC/mol-dur.

Sonrakı mərhələdə fenolun desorbsiyası tədqiq olunmuşdur. Müxtəlif qatılıqlı natrium hidroksid məhlulları götürülmüşdür. Müəyyən olunmuşdur ki, maksimum desorbsiya dərəcəsi qatılığı 10% olan məhlulla uyğun gəlir. Bu qatılıq məhluldakı fenolun fenolyat formasına keçməsi üçün kifayətdir. Fenolyat formasında olan fenol isə daxili duz formasında olan polimer tərəfindən sorbsiya olunmur. Nəticədə desorbsiya üstünlük təşkil edir. Natrium hidroksid məhlulunun qatılığının sonrakı artımında isə onun bir hissəsi fenolun fenolyat formasına keçməsinə, digər hissəsi isə daxili duz formasında olan polimerin ionlaşmasına, yəni daxili duzun dağılmasına sərf olunur. Nəticədə funksional qrupları ionlaşmış halda olan polimer və fenolyat ionları arasındakı «sorbsiya-desorbsiya» tarazlığı sorbsiya tərəfə qismən meyilli olacaqdır.

Bu nəticələr spektrofotometrik üsulla təyini mümkün olmayan aşağı qatılıqlı fenol məhlullarından (0.03 və 0.05 mq/l) fenolun qatılardırılması üçün tətbiq olunmuşdur.

Sonrakı tədqiqatlarda «AzərNeftYağ» NEZ-nun tullantı sularından fenolun sorbsiyası öyrənilmişdir. Analoji tədqiqatlar bir sıra sənaye sorbentlərilə də (KU-2-8, AV-17-OH, EDE-10P, AN-2F, KAD-yodlu kömür, AN-1, AN-31) aparılmışdır. Nəticələr aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

Göründüyü kimi fosfoxlorlaşmış divinil kauçukunun aminolizi ilə sintez olunmuş polimerlərin fenola görə sorbsiya qabiliyyəti sənaye kationitlərindən yüksək, anionitlərdən isə aşağıdır. Nəticələri fenolun distillə suyundan sorbsiyası ilə müqayisə etdikdə görünür ki, tullantı

sularından sorbsiya nisbətən aşağıdır. Bunu tullantı sularının kifayət qədər mürəkkəb təbiətli olması və fenolla yanaşı, həm də ağır metal ionları və digər üzvi birləşmələrin də sorbsiya olunması ilə izah etmək olar.

Cədvəl 3.7

Müxtəlif sorbentlərin tullantı sularından fenola görə sorbsiya qabiliyyəti

| C ₀ ^{fenol} , mq/l | Sorbentlərin növü və sorbsiya tutumları, mq/q | | | | | | | | | | | |
|---|---|-------|-------|-------|-------|--------|----------|---------|-------|----------|------|-------|
| | TFP-2 | TFP-3 | TFP-4 | TFP-5 | TFP-1 | KU-2-8 | AV-17-OH | EDE-10P | AN-2F | KAD-yod. | AN-1 | AN-31 |
| 173.0 | 16.5 | 9.4 | 14.1 | 13.5 | 12.8 | 11.65 | 24.5 | 23.4 | 21.9 | 27.5 | 18.3 | 22.4 |
| 242.5 | 19.2 | 12.5 | 16.7 | 15.8 | 14.4 | 12.8 | 27.6 | 27.8 | 24.5 | 35.6 | 21.8 | 24.5 |
| 412.0 | 23.1 | 14.8 | 20.0 | 18.2 | 17.5 | 16.8 | 32.5 | 32.6 | 28.5 | 40.6 | 22.7 | 27.6 |
| 1035.0 | 25.4 | 15.7 | 23.8 | 22.1 | 21.6 | 19.4 | 38.0 | 38.8 | 34.8 | 45.0 | 29.3 | 31.7 |

Sintez olunmuş polimerlərin mikro-, mezo- və makroməsələlərə malik olmasını nəzərə alaraq sonrakı tədqiqatlarda fenola nisbətən iri ölçülü üzvi birləşmənin, KBBM-nin sorbsiyası tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, digər polimerlərlə müqayisədə TFP-1 polimeri nisbətən yüksək sorbsiya qabiliyyətinə malikdir.

Seçilmiş polimerlə sorbsiya izotermi öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, «TFP-1 – KBBM» sistemində tarazlıq boyaq maddəsinin 1.824 mmol/l qatılıqlı məhluluna uyğundur. Bu halda polimerin sorbsiya tutumu 0.322 mmol/q-a bərabərdir. Sorbsiya izotermının tədqiqi üçün təcrübi nəticələr Lənqmür və Freyndlix tənliklərini tətbiq etməklə işlənmişdir. Modellərə görə alınan sabitlər belədir: Lənqmür modelinin parametri ($a_{max}=0.3406$ mmol/q; $K_L=8.6327$ l/mmol; $r^2=0.9985$), Freyndlix modelinin parametri ($K_F=0.398$ mmol/q)·(l/mmol)^{1/n}; $1/n=0.5631$; $r^2=0.9009$). Beləliklə, sorbsiya eyni aktivliyə malik sorbsiya mərkəzlərində monomolekulyar təbəqənin yaranması ilə baş verir.

Sorbsiya prosesinin kinetikasi məhdud həcm üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Təcrübi nəticələrin diffuziya və kimyəvi reaksiya modelləri ilə işlənməsi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, limitləşdirici mərhələ daxili diffuziyadır və proses psevdo 2-ci tərtib kimyəvi reaksiya modelinə tabedir.

Sorbsiyanın sürətinə temperaturun (20, 50 və 75°C) təsiri tədqiq edilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, temperaturun artması kinetik para-

metrlerin yaxşılaşması, yəni yarımçevrilmə vaxtının azalmasına səbəb olur: $t_{1/2}^{20} = 4.0$; $t_{1/2}^{50} = 3.1$; $t_{1/2}^{75} = 1.9$ dəq⁻¹. Göründüyü kimi sorbsiya kimyəvi xarakterlidir və endotermikdir. Aktivləşmə enerjisinin müxtəlif modellərə görə hesablanmış qiymətləri 4.05 və 8.57 kC/mol-dur. Bu qiymətlər bir çox «polimer sorbent–üzvi birləşmə» sistemləri üçün xarakterikdir.

IV. TFP-1 POLIMERİ ƏSASINDA POLIMER NANOKOMPOZITLƏRİN SINTEZİ VƏ TƏDQIQI

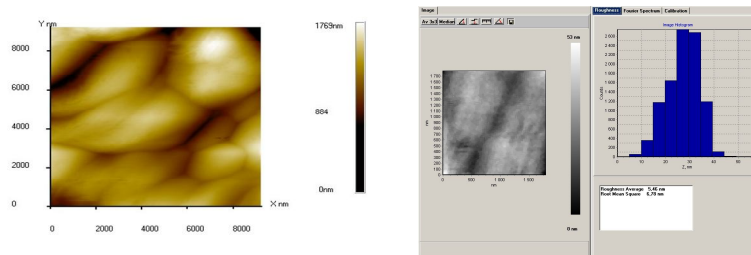
Yeni nəsil polimer materiallardan hesab olunan polimer nanokompozitlər həm nanoölçülü hissəciklərin (metallar, onların birləşmələri və s.), həm də polimerlərin fiziki və kimyəvi xassələrinə malik olduqları üçün bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlar kifayət qədər aktualdır. Polimer nanokompozitlərin geniş yayılmış hazırlanma üsullarından biri də «*layer-by-layer*» üsuludur. Üsulun mahiyyəti metal ionunun polimerlə sorbsiyası və sonradan polimer matrisdə uyğun çevrilməsindən ibarətdir.

Qeyd olunanları nəzərə alaraq sonrakı tədqiqatlarda TFP-1 polimeri əsasında yarımkeçirici (ZnS, MnS və PbS) və maqnit xassəli (Fe_xO_y) polimer nanokompozitlər alınmışdır.

MeS hissəciqli polimer nanokompozitlər 2 üsulla hazırlanmışdır: tərkibində metal ionları olan polimerlərin natrium sulfidlə və tərkibində metal ionunun tiokarbamidlə kompleksləri olan polimerlərin müxtəlif qələvilərlə (NaOH, KOH və NH₄OH) qarşılıqlı təsiri.

Aparılan təcrübələrdə reagentlərin qatılığı və tsikllərin sayı dəyişdirilərək müxtəlif ölçülü hissəciklərə malik nanokompozitlər hazırlanmışdır. ZnS, MnS və PbS hissəciklərinin ölçüləri atom-qüvvət mikroskopunda tədqiq olunmuşdur. Şəkil 4.1 və 4.2-də 0.1 qatılıqlı məhlullarla 5 tsikl işlənmə ilə hazırlanmış «TFP-1 – ZnS» nümunəsinin atom-qüvvət mikroskopunda çəkilmiş ölçmələrin nəticələri göstərilmişdir. Ölçmələr 8 mkm sahədə aparılmışdır.

Şəkillərdən göründüyü kimi hissəciklərin nanokompozitdə orta kvadratik paylanma qiyməti 20-30 nm-dir. Müqayisə üçün qeyd edək ki, eyni qatılıqlı reagentlərlə 10 tsikl işlənmiş polimer matrisin səthində hissəciklərin paylanması sıxlaşır. Bu nümunədə polimer matrisin məsələləri demək olar ki, tamamilə ZnS hissəciklərilə dolur. Beləliklə, 5 tsikldə alınmış kompozitdə ZnS hissəciklərinin orta ölçüsü 57 nm, 10 tsikl emal edilmiş nümunədə isə orta ölçülər 62-83 nm təşkil edir.



Şək. 4.1 0.1 qatılıqlı məhlullarla 5 tsikl işlənmə ilə hazırlanmış «TFP-1 – ZnS» nümunəsinin 2D topoqrafiyası

Şək. 4.2 0.1 qatılıqlı məhlullarla 5 tsikl işlənmə ilə hazırlanmış «TFP-1 – ZnS» nümunəsinin histoqramı

Maqnit xassəli polimer nanokompozitlərin alınması üçün TFP-1 polimeri ilə sulu məhlullardan Fe²⁺ və Fe³⁺ ionları sorbsiya olunmuş, sonra isə tərkibində dəmir ionları olan polimer güclü qələvi mühitdə işlənmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, hazırlanmış kompozitdə nanohissəciklər şəraitdən asılı olaraq Fe₃O₄ və γ-Fe₂O₃ şəklində alınır. Polimer nanokompozitlərdə hissəciyin təbiəti və ölçüsü rentgen-faza analiz üsulu ilə müəyyənləşdirilmişdir.

NƏTİCƏLƏR

1. Sistemik tədqiqatlar nəticəsində DSK-nın oksigen iştirakında PCl₃-lə CCl₄ məhlulunda oksidləşmə xlorfosforlaşması reaksiyasının aparılması metodikasının elmi-nəzəri əsasları işlənilib hazırlanmışdır; müəyyən edilmişdir ki, reaksiya zamanı birləşmə, əvəzetmə fosfoxlorlaşması ilə paralel olaraq makromolekulların tikilməsi reaksiyası da baş verir; təcrübələrin planlaşdırılması üsulu ilə polimerin çevrilmə dərəcəsinə müxtəlif faktorların təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, reaksiya məhlulunda oksigenin həll olan miqdarı limitləşdirici mərhələdir və onun həll olmasını artıran faktorlar çevrilmə dərəcəsinin də artmasına səbəb olur. İlk dəfə olaraq DSK, onun polimer və kiçikmolekullu modellərinin oksidləşmə xlorfosforlaşma məhsullarının müxtəlif fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları ilə quruluşları tədqiq edilərək reaksiyanın mümkün olan getmə mexanizmi müəyyənləşdirilmişdir; DSK-nın fosfoxlorlaşma məhsullarının hidrolizi və aminolizi ilə alınmış modifikatların əsasında praktiki-faydalı xassələrə malik sorbentlərin və müxtəlif polimer nanokompozit materialların hazırlanma metodikası işlənib

hazırlanmışdır.

2. İlk dəfə olaraq aşağı çevrilmələrdə reaksiyanın gedişinə NMR spektroskopiyası üsulu ilə nəzarət edilmiş və ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR metodları ilə müəyyən olunmuşdur ki, reaksiya zəncirvari radikal xlorlaşma qanunauyğunluqları ilə π -rabitəyə birləşmə və π -rabitəyə görə α -vəziyyətində olan CH_2 qruplarında əvəzətmə fosfoxlorlaşması istiqamətində gedir. Reaksiyada fosfoxlorlaşma ilə paralel olaraq makromolekul-makromolekul qarşılıqlı təsiri ilə tikilmə reaksiyasının getməsi və nəticədə üçölçülü fəza torunun yaranması ilə heç bir üzvi həlledicidə, qeyri-üzvi əsas və turşu məhlullarında həll olmayan fosfonil-, fosforildixlorid qruplu modifikatların alınması müəyyən olunmuşdur.

3. Fosfonil-, fosforildixlorid qruplu modifikatın hidrolizi ilə alınmış polimerin quruluşu bərk fazada ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR-spektroskopiya, İQ-spektroskopiya, potensiometrik titrləmə, skanedicci elektron mikroskopu, TQ və DTA analiz, lüminiscent və element analiz metodları tədqiq edilmişdir; müəyyən olunmuşdur ki, reaksiya zamanı konformasiya və makromolekul yaxınlığında kiçikmolekullu reagentin lokal qatılıq effektlərinin təsiri nəticəsində polimerin hər 10 zvenosu üçün 1-2 fosfat birləşmə və 1 tikilmə və ya 2-3 fosfon birləşmə və 1 tikilmə reaksiyası xarakterikdir; polimer ikiasanlı turşulara müvafiq olaraq iki mərhələdə dissosiasiya edir: $pK_1=4.4$; $pK_2=8.6$; polimerin inert mühidə termiki destruksiyası üç əsas termiki effektlə müşayiət olunur: $E_a=8.8$ kkal/mol; $n=1.4$. $E_a=42.2$ kkal/mol, $n=0.3$. $E_a=38.1$ kkal/mol, $n=0.5$.

4. Sintez olunmuş fosfonil-, fosforildixlorid qruplu polimerlərdə aktiv P-Cl rabitələrində dietilamin, trietilamin, monoetanolamin, dietanolamin, 4-aminoantipirinlə kimyəvi çevrilmələr aparılaraq uyğun polifunksional polimerlər alınmış, onların quruluşu İQ spektroskopiya, skanedicci elektron mikroskopu, potensiometrik titrləmə, lüminiscent və element analiz metodları ilə tədqiq edilmişdir; müəyyən olunmuşdur ki, amin fraqmentlərinin təsiri ilə birinci hidrosil qrupundan hidrogenin ayrılması nisbətən asanlaşır: $pK_1=3.93$; $pK_2=8.62$; sintez olunmuş polimerlər mikro-, mezo-, makroməsaməli olub məsamələrin paylanmasına görə qeyri-bircinsdirlər.

5. Fosfonil-, fosforildixlorid qruplu modifikatın hidroliz məhsulunun Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} ionlarına qarşı sorbsiya qabiliyyəti tədqiq olunmuşdur; potensiometrik titrləmə və İQ-spektroskopiya metodları ilə müəyyən olunmuşdur ki, metal ionlarının sorbsiyası ion-koor-

dinasion, yəni kompleksmələgəlmə ilə mürəkkəbləşən ionmübadilə mexanizmi üzrə gedir; sorbsiya izoterminin tədqiqi ilə müəyyən olunmuşdur ki, sorbsiya əsasən aktivliyiylə fərqlənən müxtəlif təbiətli aktiv mərkəzlərdə monomolekulyar təbəqələr əmələ gəlməsilə baş verir və polimerin metal ionlarına görə kimyəvi yaxınlıq sırası belədir: $\text{Hg}^{2+}>\text{Cu}^{2+}>\text{Pb}^{2+}>\text{Zn}^{2+}>\text{Co}^{2+}>\text{Ni}^{2+}$; formal kinetik tənliklər əsasında difuziya və kimyəvi mərhələlərin hər birinin prosesin ümumi sürətinə təsiri tədqiq edilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, bu mərhələlərin hər biri sorbsiya prosesinə əhəmiyyətli təsir göstərir.

6. Fosfonil-, fosforildixlorid qruplu modifikatın hidroliz məhsulunun tərkibində eyni zamanda müxtəlif metal ionları (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) olan məhlullardan ionları sorbsiya etmək qabiliyyəti tədqiq olunmuşdur; müəyyən olunmuşdur ki, mühitin turşuluğundan asılı olaraq polimer metal ionlarını həm seçici, həm də qrup şəklində sorbsiya etmək qabiliyyətinə malikdir; nisbətən turş mühitlərdən ($\text{pH}\leq 3$) sorbsiya zamanı əsasən cıvə ionlarına görə seçicilik, zəif turşu, neytral və zəif qələvi mühitlərdən isə ($4\leq\text{pH}\leq 9$) universallıq müşahidə olunur.

7. Fosfonil-, fosforildixlorid qruplu modifikatın hidrolizi (TFP-1) və 4-aminoantipirinlə kimyəvi reaksiya (TFP-6) məhsullarının UO_2^{2+} ionlarına qarşı sorbsiya qabiliyyəti müqayisə olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, TFP-6 polimeri nisbətən yüksək sorbsiya qabiliyyətinə malikdir. Sorbsiya izotermələrinin tədqiqi ilə müəyyən olunmuşdur ki, TFP-6 polimeri ilə sorbsiya zamanı prosesdə aktivliyiylə fərqlənən müxtəlif təbiətli aktiv mərkəzlərin rolu artır. Sorbsiyanın kinetikasının tədqiqilə prosesin qarışıq diffuziya və 2-ci tərtibdən kimyəvi reaksiya ilə baş verməsi müəyyən edilmişdir.

8. Fosfonil-, fosforildixlorid qruplu modifikatın kimyəvi çevrilmələrilə sintez olunmuş polimerlərin fenola görə sorbsiya qabiliyyəti tədqiq olunmuşdur; müəyyən olunmuşdur ki, modifikatın dietilaminlə reaksiyası hesabına alınmış polimer nisbətən yüksək sorbsiya qabiliyyətinə malikdir; izoterm tədqiqi ilə sorbsiyanın fenolun məhlulda nisbətən aşağı başlanğıc qatılıqlarında əsasən kimyəvi aktivliyiylə bir-birindən fərqlənən, yüksək qatılıqlarda isə eyni təbiətli sorbsiya mərkəzlərində getməsi müəyyən edilmişdir; sorbsiyanın kinetikasının tədqiqilə müəyyən olunmuşdur ki, proses qarışıq difuziya mexanizmi və 2-ci tərtibdən kimyəvi reaksiya ilə baş verir; sorbsiyanın sürətinə temperaturun təsirinə tədqiqi ilə prosesin kimyəvi xarakter daşması və endotermik təbiətə

malik olması müəyyənləşdirilmişdir.

9. Fosfonil-, fosforildixlorid qruplu modifikatın dietilaminlə reaksiyası hesabına alınmış polimerin «AzərNeftYağ» Neft Emalı Zavodunun tullantı sularından fenolun sorbsiyası sənaye miqyaslı sorbentlərlə müqayisəli şəkildə tədqiq edilərək müəyyən olunmuşdur ki, polimerin sorbsiya qabiliyyəti turşu qruplu sorbentlərdən üstün, əsasi qruplu sorbentlərdən isə zəifdir.

10. TFP-1 polimerinin kristallik bənövşəyi boyaq maddəsinə qarşı sorbsiya qabiliyyəti tədqiq olunmuşdur; sorbsiya izoterminin tədqiqi ilə sorbsiyanın əsasən eyni təbiətli sorbsiya mərkəzlərində getməsi müəyyənləşdirilmişdir; kinetik təcrübi nəticələrin müxtəlif modellərlə işlənməsilə müəyyən olunmuşdur ki, limitləşdirici mərhələ daxili diffuziya və psevdo 2-ci tərtib modelidir; sorbsiyanın sürətinə temperaturun təsirinin tədqiqi ilə prosesin kimyəvi xarakter daşması və endotermik təbiətə malik olması müəyyənləşdirilmişdir.

11. Fosfonil-, fosforildixlorid qruplu modifikatın hidrolizlə alınmış polimer əsasında yarımqeçirici və maqnit xassəli kompozitlərin alınma imkanları tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, kompozitdəki MnS, ZnS, PbS və Fe₃O₄ hissəcikləri nanoölçü tərtibindədir.

Dissertasiya materialları üzrə aşağıdakı elmi əsərlər çap edilmişdir.

1. Алоsmанов Р.М., Алиева М.Т., Велизаде И.Н., Гусейнов Э.И. Сорбция ионов свинца (II) полимерным сорбентом с фосфонокислотной группой / V Republican conference on chemistry Georgia. Tbilisi, 2004, p.133
2. Məhərrəmov A.M., Abbasov V.M., Əzizov A.Ə., Alosmanov R.M., Məlikova A.Y. Fəza quruluşlu polimerlərin alınması və neft emalı müəssələrinin tullantı sularının təmizlənməsi / «Xəzərneftqaz-yataq-2004» elmi-təcrübi konfransın məruzələri. Bakı, 2004, s.352
3. Əzizov A.Ə., Rəhimov R.A., Alosmanov R.M., Əkbərov O.H. Fosforturşu qruplu –OP(OH)₂ sorbentlərin alınma üsulu / Patent İ 2005 0142, 17.10.2005.
4. Alosmanov R.M., Nurbash M., Kabasakal S., Azizov A.A., Akmedov V.M., Asadov Z.H. Photochemical chlorocarboxylation of polyisobutylene // Iran. Pol. Journ., 2005, v.14, No 3, p.193-200
5. Магеррамов А.М., Рамазанов М.А., Садыхов Р.З., Буният-заде И.А., Алоsmанов Р.М., Ализаде Р.А. Магнитные полимерные нано-

композиты на основе ПВДФ+Fe₃O₄ / Труды VII Международной конференции. Ульяновск, 2005, с.49

6. Magerramov A.M., Mamedov G.G., Alosmanov R.M., Babanlı I.M., Azizov A.A. The sorption of crystalline violet by polymeric sorbents with phosphonoacid group / Proceeding of the Eighth Baku International Congress "Energy, ecology, economy". Baku, 2005, p.595
7. Магеррамов А.М., Алоsmанов Р.М., Меликова А.Я., Мамедов И.Г., Азизов А.А., Мирзай Дж.И. Исследование реакции окислительного хлорфосфорирования полибутадиена / VI Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, посвящённая 100-летию акад. Ю.Г.Мамедалиева. Баку, 2005, с.153
8. Магеррамов А.М., Алоsmанов Р.М., Мамедов Г.Г., Азизов А.А. Исследование сорбции ионов Pb(II) полимерными сорбентами / VI Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, посвящённая 100-летию акад. Ю.Г.Мамедалиева. Баку, 2005, с.143
9. Магеррамов А.М., Гамбаров Д.Г., Алоsmанов Р.М., Мамедов Г.Г., Азизов А.А. Синтез полимеров с ионогенными группами и исследование их сорбционных свойств // II Международный симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Краснодар, 2005, с.207
10. Меликова А.Я., Алоsmанов Р.М., Азизов А.А., Магеррамов А.М. Исследование строения фосфохлорированного полибутадиена методом ЯМР - ¹H, ¹³C, ³¹P // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2006, №2, с.99-103.
11. Alosmanov R.M., Məlikova A.Y., Əzizov A.Ə., Mirzai C.İ., Məhərrəmov A.M. Polibutadienin oksidləşmə xlorfosforlaşması məhsullarının infraqırmızı spektroskopiya metodu ilə tədqiqi // AMEA-nın məruzələri, 2006, № 3-4, s.95-101
12. Магеррамов А.М., Алоsmанов Р.М., Мамедов Г.Г., Азизов А.А. Новые фосфорсодержащие полимеры на основе полибутадиена и изучение их сорбционных свойств / III Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». Воронеж, 2006, с. 845-847
13. Мурадов М.Б., Емрик Т., Азизов А.А., Алоsmанов Р.М., Эйвазова Г.М., Дарвишов Н.Г. Некоторые особенности оптических свойств наночастиц сульфида кадмия, сформированные в объёме,

модифицированной полибутадиеновой матрице / Конференция “Нанотехнологии- производству-2006”. Фрязино, 2006, с.29-30

14. Магеррамов А.М., Рамазанов М.А., Азизов А.А., Алоسمанов Р.М. Применение нанотехнологии для сбора нефти с водной поверхности / Конференция “Нанотехнологии- производству-2006”. Фрязино, 2006, с.26

15. Гаджиева С.Р., Алоسمанов Р.М., Гаджиева Х.Ф., Ализаде М.С., Азизов А.А. Подбор сорбента для очистки сточных вод от фенолов / 3-я международная научно-техническая конференция ”Наука, образование, производство в решении экологических проблем. Уфа, 2006, с.161

16. Ələsgərova N.N., Alosmanov R.M. Fenolun sulu məhlullardan poli-funksional sorbentlə sorbsiyanın tədqiqi / «Gənc kimyaçı» II Respublika elmi konfransının materialları. Bakı, 2006, s.75

17. Магеррамов А.М., Рамазанов М.А., Азизов А.А., Алоسمанов Р.М. Применение нанотехнологии для сбора нефти с водной поверхности // Нанотехника, 2007, №4, с. 82-83

18. Naciyeva H.F., Qurbanova E.K., Alosmanov R.M., Əzizov A.Ə. Ətraf mühit obyektlərinin üzvi çirkləndiricilərindən təmizlənməsinin tədqiqi / Akademik Həsən Əliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekologiya, təbiət və cəmiyyət problemləri” Beynəlxalq elmi konfransın materialları. Bakı, 2007, s.558

19. Alosmanov R.M., Najiyeva H.F., Azizov A.A., Garibov A.A., Maharramov A.M. Investigation of phenol sorption by polymeric phosphorus-nitrogen-containing sorbent / Ninth Baku International Congress “Energy, Ecology, Economy”. Baku, 2007, p.547-549

20. Гаджиева Х.Ф., Алоسمанов Р.М., Азизов А.А., Гарибов А.А., Магеррамов А.М. Синтез фосфор-азотсодержащего сорбента на основе полибутадиена и изучение его сорбционных свойств по отношению к фенолу / XVIII Менделеевский съезд по прикладной и общей химии. Москва, 2007, с.160

21. Магеррамов А.М., Гаджиева Х.Ф., Буният-заде И.А., Алоسمанов Р.М., Азизов А.А. Окислительное хлорфосфорилирование полибутадиена и древесных опилок / XVIII Менделеевский съезд по прикладной и общей химии. Москва, 2007, с.315

22. Səfərova N.F., Alosmanov R.M. Yarımqəçirici xassəli nanokompozitlərin sintezi / Ümummilli lider Heydər Əliyevin 85 illik Yubileyinə

həsr olunmuş Respublika Elmi konfransının materialları. Bakı, 2008, s.147

23. Naciyeva H.F., Alosmanov R.M. Polibutadien əsaslı sorbentlə fenolun sulu məhlullardan sorbsiyanının tədqiqi / Ümummilli lider Heydər Əliyevin 85 illik Yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransının materialları. Bakı, 2008, s.155

24. Гаджиева Х.Ф., Алоسمанов Р.М., Азизов А.А., Гарибов А.А., Магеррамов А.М. Перспективы применения фосфорсодержащего полиамфолита на основе полибутадиена для очистки фенолсодержащих сточных вод / Материалы конференции “Нефтепереработка-2008”. Уфа, 2008, с.304-305

25. Алоسمанов Р.М., Гаджиева Х.Ф., Азизов А.А., Гарибов А.А., Магеррамов А.М. Равновесные и кинетические особенности сорбции фенола фосфоразотсодержащим полимерным сорбентом / Второй Международный форум “Аналитика и аналитики”. Воронеж, 2008, с.301

26. Алоسمанов Р.М., Мамедов Г.Г., Азизов А.А., Рамазанов М.А., Магеррамов А.М. Синтез нанокompозита с полупроводниковыми и магнитными свойствами / III Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике. Москва, 2008, с.26

27. Алоسمанов Р.М. Кинетические особенности сорбции красителя на фосфорсодержащем полимерном сорбенте // Азербайджанский химический журнал, 2008, № 4, с. 89-92

28. Алоسمанов Р.М., Мамедов Г.Г., Азизов А.А., Магеррамов А.М. Исследование кислотно-основных свойств фосфорсодержащего полимерного сорбента на основе полибутадиена // Известия Вузов “Химия и химическая технология”, 2008, №2, с.121-123

29. Алоسمанов Р.М., А.Я.Меликова, А.А.Азизов, А.М.Магеррамов. Исследование сорбции ионов ртути фосфорсодержащим сорбентом // Экология и промышленность России, 2008, №11, с.36-37

30. Məhərrəmov A.M., Məmmədov H.Q., Alosmanov R.M., Əzizov A.Ə., Qəmbərov D.H. Cd (II) ionunun sulu məhlullardan çıxarılması üçün sorbent və onun alınma üsulu / Patent İ 2008 0072, 28.04.2008

31. Qəribov A.A., Əzizov A.Ə., Nağıyev C.Ə., Alosmanov R.M. Fosforlaşdırılmış ağac kəpəyi ilə model və real lay sularından uranil ionunun sorbsiyanının tədqiqi / Akademik Mahmud Kərimovun anadan olmasının 60 illiyinə həsr olunmuş beynəlxalq konfrans. Bakı, 2008, s.49-50

32. Alosmanov R.M., Hacıyeva H.F., Əzizov A.Ə, Qəribov A.A. Tərkibində fosfor olan polimer sorbentlə fenolun sorbsiyasının müxtəlif temperaturlarda kinetikasi // Bakı Universitetinin xəbərləri. Təbiət elmləri seriyası, 2008, №2, s.37-44
33. Əzizov A.Ə., Əliyeva R.Ə., Həmidov S.Z., Alosmanov R.M., Çıraqov F.M., Məhərrəmov A.M. Uran üçün sorbent / Patent İ 2009 0163, 17.09.2009
34. Hacıyeva H.F., Alosmanov R.M., Əzizov A.Ə., Qəribov A.A., Məhərrəmov A.M. Tərkibində fosfor olan polimer sorbentlə fenolun sorbsiyasının tədqiqi // Kimya Problemləri, 2009, №1, s.162-164
35. Azizov A.A., Alosmanov R.M., Bunyad-Zadeh I.A., Maharramov A.M. Phosphorus-containing functional-active polymers on the base of polybutadiene and sawdust / 23. Ulusal Kimya Kongresi. Sivas, 2009, p.691
36. Alosmanov P.M., Azizov A.A. Сорбция ионов железа из водных растворов с помощью полимерного сорбент / «Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri» Respublika Elmi Konfransının materialları. Sumqayıt, 2009, s.83-85
37. Alosmanov P.M., Azizov A.A., Mağerramov A.M. Влияние кислотности среды на равновесную сорбцию ионов Zn (II) и Cu (II) / XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. СПб, 2009, с.9
38. Alosmanov P.M., Axmedova H.F., Azizov A.A., Axmedova P.A. Сорбция ионов свинца на полимерном сорбенте / XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. СПб, 2009, с.10
39. Буният-заде И.А., Алоsmанов P.M., Азизов A.A., Магerrамов A.M. Изучение сорбции кобальта и никеля фосфорсодержащим полимерным сорбентом / XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. СПб, 2009, с.29
40. Alosmanov R.M., Azizov A.A., Maharramov A.M. Buniyad-zadeh. Synthesis of nanocompositions: phosphorylated Polymers-MnS / Materials of Inter. Conf. Devoted to the 90th anniversary of BSU. Bakı, 2009, p.327-328
41. İsmayılova A.M., Namazova R.F., Alosmanov R.M. Tərkibində MnS hissəcikləri olan polimer nanokimpozitlərin sintezi / BDU-nun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının materi-

- alları. Bakı, 2009, s.110
42. Alosmanov P.M., Azizov A.A., Axmedova H.F. Влияние кислотности среды на равновесную сорбцию ионов ряда металлов фосфорсодержащим полимерным сорбентом // Химические проблемы, 2009, № 3, s.557-559
43. Alosmanov P.M., Azizov A.A., Mağerramov A.M. Исследование процесса сорбции ионов кобальта фосфорсодержащим полимерным сорбентом // Доклады НАНА, 2009, №6, с.51-57
44. Гаджиева X.Ф., Alosmanov P.M., Azizov A.A., Гарибов A.A., Магerrамов A.M. Синтез P, N-содержащего полимерного сорбента для сорбции фенола из водных растворов // Вестник Бакинского Университета. Серия естественных наук, 2009, №2, с.17-21
45. Alosmanov P.M. Исследование процесса сорбции ионов никеля фосфорсодержащим полимерным сорбентам // Вестник Бакинского Университета. Серия естественных наук, 2010, №1, с.15-20
46. Alosmanov R.M., Hacıyeva H.F., Azizov A.A., Garibov A.A., Maharramov A. M., Bunyad-Zadeh I. A. Equilibrium particularities of phenol sorption from aqueous solutions onto phosphorus containing sorbent // Mater. Res. Inn., 2010, v.14, No 2, p.169-172
47. Alosmanov R.M., Azizov A.A., Maharramov A.M., Buniyadzadeh I.A. Acid base and sorption properties of phosphorus containing polymeric sorbent // Mater. Res. Inn., 2010, v.14, No 5, p.414-418
48. Alosmanov P.M. Исследование процесса сорбции ионов свинца фосфорсодержащим полимерным сорбентом // Современные наукоёмкие технологии, 2010, №5, с.28-33
49. Alosmanov P.M. Сорбции ионов цинка фосфорсодержащим полимерным сорбентом // Химические проблемы, 2010, №1, с.64-68
50. Буният-заде И.А., Мамедов Г.Г., Азизов A.A., Алоsmанов P.M., Магerrамов A.M. Магнитный сорбент для удаления тонких нефтяных пленок // Известия вузов. "Химия и химическая технология", 2010, №4, с.114-117
51. Оруджева K.H., Alosmanov P.M., Буниятзаде И.А., Азизов A.A., Магerrамов A.M. Диэтиламинный модификат фосфорилированного полибутадиена в качестве сорбента для твердофазной экстракции фенола / IV Международная конференция «Экстракция органических соединений» ЭОС – 2010. Воронеж, 2010, с.146
52. Alosmanov P.M., Оруджева K.H., Буният-заде И.А., Азизов A.A.,

Магеррамов А.М. Сорбция урана из водных растворов фосфорсодержащим полимерным сорбентом / Международная научная заочная конференция «Актуальные вопросы современной техники и технологии». Липецк, 2010, с.79-80

53. Магеррамов А.М., Азизов А.А., Алошманов Р.М., Буният-заде И.А. Окислительное хлорфосфорилирование бутадиенового каучука / Пятая Всероссийская Каргинская конференция. «Полимеры-2010». Москва, 2010, с.646

54. Alosmanov R.M., Azizov A.A., Maharramov A.M., Bunyad-zadeh I.A., Akhmedova N.F. Phosphorylated polymers as a matrice for nanosize particles / XIV Inter. Conf. on Surf. Forc. Moscow, 2010, p.214

55. Алошманов Р.М. Исследование кинетики сорбции ионов кобальта и никеля фосфорсодержащим катионитом // Сорбционные и хроматографические процессы, 2010, №3, с.427-432

56. Alosmanov R. M. Investigation into the Kinetics of Lead and Zinc Ion Sorption by a Phosphorus-Containing Cationite // Moscow University Chemistry Bulletin, 2011, v. 66, No 2, p.121–124

57. Алошманов Р.М., Азизов А.А., Магеррамов А.М. ЯМР-спектроскопическое исследование фосфорсодержащего полимерного сорбента // Журнал Общей Химии, 2011, №7, с.1129-1131

58. Алошманов Р.М., Азизов А.А. Изотермы сорбции ионов никеля(II), кобальта(II), ртути(II) и свинца(II) на фосфорсодержащем полимерном сорбенте // Журн. Неор. Химия, 2012, №2, с.350-352

59. Məhərrəmov A.M., Əzizov A.Ə., Alosmanov R.M. Fosfor-üzvi ionitlər. Bakı.: Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2011, 112 s.

60. Алошманов Р.М., Азизов А.А., Буният-заде И.А., Магеррамов А.М., Меликова А.Я. Исследование реакции окислительного хлорфосфорилирования синтетического дивинильного каучука под действием PCl_3 в присутствии кислорода методом планирования эксперимента // Молодой учёный, 2012, №1, с.59-63

61. Alosmanov R.M. Divinil kauçukunun oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyasının qanunauyğunluqları // Kimya Problemləri, 2012, №1, s.37-49

62. Alosmanov R.M., Azizov A.A., Maharramov A.M., Bunyad-zadeh I.A. Sorption of some heavy metals ions by phosphorus-containing polymer sorbent in dependence from medium acidity // J. Int. Environmental Application and Science, 2011, v.6, No 3, p.448-451

63. Azizov A.A., Sulaiman M., Magerramov A.M., Akhmadov V.M., Alosmanov R.M., Bunyad-zade I.A. Porous magnetic sorbent / WIPO, PCT, AZ2011, 000007, WO 2012, 174616 A1

64. Магеррамов А.М., Азизов А.А., Алошманов Р.М., Буният-заде И.А. Исследование продуктов окислительного хлорфосфорилирования α -олефинов в качестве реагентов для удаления тонкой пленочной нефти // Известия вузов. “ Прикладная химия и биотехнология”, 2012, №1, с.165-170

65. Alosmanov R. M., Azizov A.A., Magerramov A.M. Synthesis of Novel polyfunctional polymers on the basis of butadiene rubber and their properties / IV Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi. Çanakkale, 2012, p.72

Расим Мирали оглы Алошманов

Закономерности реакции окислительного хлорфосфорилирования дивинильного каучука и сорбционных процессов полученными модификатами

РЕЗЮМЕ

В результате проведенных систематических исследований разработаны научно-теоретические основы реакции окислительного хлорфосфорилирования СКД под действием PCl_3 в среде CCl_4 в присутствии кислорода. Строение продуктов окислительного хлорфосфорилирования СКД, его полимерных и низкомолекулярных моделей изучено с применением различных физико-химических методов исследования и предложен возможный механизм реакции.

Контроль за ходом реакции при низкой степени превращения методом ЯМР 1H , ^{13}C , ^{31}P -спектроскопии позволил установить, что в соответствии с закономерностями радикально-цепного хлорирования, реакция фосфохлорирования протекает как в результате присоединения к π -связи, так и замещения атома водорода, находящегося в α -положении к π -связи. В результате межмолекулярного взаимодействия, параллельно с фосфохлорированием протекает и реакция сшивания с образованием модификатов трехмерного пространственно-сетчатого строения, содержащих фосфонил-, фосфорилдихлоридные группы и не растворяющихся ни в каких органи-

ческих растворителях, растворах неорганических кислот и щелочей.

Методами ЯМР твердой фазы ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования, сканирующего электронного микроскопа, термогравиметрии и дифференциально-термического, люминесцентного и элементного анализов исследовано строение полифункциональных полимеров, синтезированных в результате гидролиза и аминолитического модификатов с фосфонил-, фосфорилдихлоридными группами.

Исследована сорбционная способность продукта гидролиза модификата, содержащего фосфонил-, фосфорилдихлоридные группы (полимер с кислотными группами), по отношению к ионам Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} и Ni^{2+} ; методами ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования установлено, что сорбция ионов металлов протекает по ионно-координационному, т.е. ионообменному механизму, сопровождающемуся комплексообразованием. Исследование изотерм сорбции позволило установить, что сорбция протекает, в основном, с образованием мономолекулярных слоев на активных центрах, отличающихся природой и степенью активности. Применение уравнений формальной кинетики в исследовании влияния каждой из стадий: диффузии и химической реакции на общую скорость процесса позволило выявить, что каждая из них оказывает существенное влияние на процесс сорбции.

Исследована способность полимера с кислотными группами к сорбции различных ионов металлов из растворов сложного состава. Установлено, что в зависимости от кислотности среды полимер проявляет как способность к селективной, так и универсальной сорбции ионов металлов.

Изучена сорбционная способность синтезированных полифункциональных полимеров по отношению к UO_2^{2+} ионам, фенолу и красителю - кристаллическому фиолетовому. Исследование изотермы сорбции позволило установить, что процесс протекает на сорбционных центрах различной природы.

Изучена возможность получения композитов с полупроводниковыми и магнитными свойствами на основе полимеров с кислотными группами.

ABSTRACT

As a result of systematic investigations the scientific theoretic bases of the oxidative chlorophosphorylation of SKD by PCl_3 in the presence of oxygen in CCl_4 medium have been elaborated. Structure of the products of the oxidative chlorophosphorylation of SKD, its polymer and low molecular models using different physicochemical methods have been studied and an assumed mechanism has been shown.

By prove-out the process under low conversion level by the method of NMR ^1H , ^{13}C , ^{31}P spectroscopy it has been determined that phosphochlorination proceeds both by addition to π -bond and hydrogen substitution in α -position to π -bond according to the chain-radical chlorination regularities. As a result of intermolecular interaction the cross-linking reaction in parallel with phosphochlorination took place and modificatees with space-network three-dimensional structure including phosphonyl- and phosphoryldichloride groups have been formed. They are insoluble in any organic solvents, alkaline and acid solutions.

The polymers obtained on the basis of modificatees including phosphonyl- and phosphoryldichloride groups by their hydrolysis and aminolysis have been investigated by NMR ^1H , ^{13}C , ^{31}P , IR – spectroscopy, potentiometric titration, transmission electron microscopy, thermogravimetric and differentially-thermal, luminescent and element analysis.

Sorption capacity of the hydrolysis products of modificatees with phosphonyl- and phosphoryldichloride groups towards Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} and Ni^{2+} ions has been investigated; by the methods of IR – spectroscopy and potentiometric titration it has been established that metals ions sorption proceeds by ion-coordination, i.e. ion-change mechanism accompanied by complexation. In view of sorption isotherm study it has been determined that sorption mainly proceeds with monomolecular layers formation on the active centers that differ by nature and active level. By the application of the formal kinetic equations in the investigation of the effect of diffusion and chemical reaction stages on the overall process speed it has been determined that each of them has considerable influence on sorption process.

Sorption capacity of hydrolysis products of the modificatees with phosphonyl- and phosphoryldichloride groups towards different metals ions from the complicated solutions has been investigated.

It has been established that in dependence of medium acidity po-

lymer shows ability both to selective and universal metals ions sorption.

Sorption capacity of the polyfunctional polymers obtained by hydrolysis and aminolysis of modificates with phosphonyl- and phosphoryldichloride groups towards UO_2^{2+} ions, phenols and crystal violet dye has been studied.

Investigation of the sorption isotherms allows to determine that sorption proceeds mainly at the active centers with various nature.

Kinetic investigations data allow to conclude that limiting stage fits to pseudo-second and mixed diffusion models.

Effect of the temperature on sorption conforms to its chemical nature and has endothermal character.

The possibility of composites obtained with semiconductor and magnetic properties on the basis of polymers synthesized by the hydrolysis of modificates with phosphonyl- and phosphoryldichloride groups have been investigated.