

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

BUTADIEN-STİROL KAUCUKU ƏSASINDA TƏRKİBİNDƏ FOSFOR SAXLAYAN YENİ POLİMERİN SİNTEZİ, ONUN AĞIR METAL İONLARINA VƏ MAYA GÖBƏLƏYİNƏ QARŞI SORBSİYA XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

İxtisas: 2304.01 - Makromolekullar kimyası

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Ellada Sabir qızı Kərimova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2026

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin “Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası” kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər: kimya elmləri doktoru, professor
Abdulsəyid Əbdülhəmid oğlu Əzizov

kimya elmləri doktoru, professor
Rasim Mirəli oğlu Alosmanov

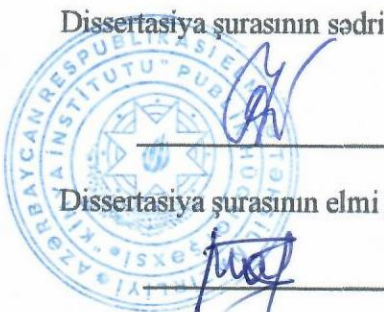
Rəsmi opponəntlər: kimya elmləri doktoru, dosənt
Füzuli Əkbər oğlu Nəsirov

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosənt
Samirə Mirəli qızı Məmmədova

kimya üzrə fəlsəfə doktoru
Fərəh Məmmədəli qızı Məmmədəliyeva

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi “Kimya İnstitutu” PHŞ-nin nəzdində fəaliyyət göstərən FD1.15 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri:



AMEA-nın müxbir üzvü,
kimya elmləri doktoru, professor
Məhəmməd Baba oğlu Babanlı

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosənt
Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, dosənt
Kazım Qafar oğlu Quliyev

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Sənaye polimerləri arasında dien polimerləri mühüm yer tutur. Onların həm tədqiqatçılar, həm də mühəndislər üçün əhəmiyyəti iki amillə əlaqələndirilir: 1) onlar yaxşı fiziki və fiziki-mexaniki xüsusiyyətlərə malikdirlər; 2) makromolekullarda olefin qruplarının olması bu polimerlərin kimyəvi modifikasiyasının müxtəlif reaksiyalarına imkan verir. Bu cür reaksiyalar əsasən standart polimerləşmə və polikondensasiya üsulları ilə alın bilməyən, lakin tələb olunan fiziki və kimyəvi xassələrə malik polimerlərin sintezinə tətbiq edilir. Alınacaq yeni polimerlərin xüsusiyyətlərinə və müvafiq tətbiq sahələrinə əsasən xüsusi kimyəvi modifikasiya reaksiyası seçilir. Məsələn, dien polimerlərinin funksionallaşdırılması ilə alınan yeni məhsulların hidrometallurgiya, nanotexnologiya, tibb və elektronika sənayələrində və ekoloji problemlərin həllində rolu danılmazdır ^{1,2,3}.

Funksional polimerlər arasında fosfor tərkibli qruplara malik polimerlər xüsusi yer tutur. Fosfor tərkibli qrupların polimer makromolekuluna daxil edilməsinin maraqlı üsullarından biri də oksidləşdirici xlorofosforlaşma reaksiyasıdır. Modifikasiya məhsullarında bu funksional qrupların olması çoxsaylı kimyəvi çevrilmələrə və onlardan istifadə edərək yeni polimerlərin sintezinə imkan verir. Bu polimerlər, öz növbəsində, mürəkkəb mexaniki və fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərə malikdirlər. Belə ki, sənaye polimerlərinin, o cümlədən dien polimerlərinin oksidləşdirici

¹ Chakraborti, S. Elastomers for Soft Electronics: A Review from the Material's Perspective / Chakraborti, S., Banerjee, P.S., Basu, D. [et al.] // *Advanced Engineering Materials*. 2025, 27, 9, <https://doi.org/10.1002/adem.202402458>

² Ansari, A. Design of Silyl Functionalized Emulsion SBR and its Application in Green Tire / Ansari, A., Mohanty, T.R., Ramakrishnan, S. [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2025 64 (7), 3795-3809, DOI: 10.1021/acs.iecr.4c04125

³ Ansari, A. Epoxy modified styrene butadiene rubber (SBR) in green tire application / Mohanty, T.R., Sarkar, Sh. S. [et al.] // *European Polymer Journal*, Volume 213, 2024, 113069, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113069>.

xlorofosforlaşma reaksiyası vasitəsilə modifikasiyası ilə əldə edilən məhsullar öz xassələri sayəsində mühəndislik və texnologiyanın müxtəlif sahələrində tətbiq oluna bilir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqatın obyektı DSSK-2560/M27 butadien-stirol kauçuku əsasında sintez edilmiş fosfor saxlayan polimerdir. Tədqiqatın mövzusu oksidləşdirici xlorofosforlaşma reaksiyası ilə fosfor saxlayan polimerin (FSP) sintezinin öyrənilməsidir. Bununla yanaşı, sintez edilmiş polimerin strukturunu təsdiq etmək üçün müxtəlif tədqiqat üsullarından istifadə edilmişdir. Sintez edilmiş polimerin ağır metal ionlarına və maya göbələklərinə görə sorbsiya qabiliyyəti də selektiv şəkildə müzakirə edilmişdir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Bu işin məqsədi sənaye kauçukunun oksidləşdirici xlorofosforlaşması ilə əldə edilən müəyyən xassələrə malik yeni polimerin laboratoriya şəraitində sintezi və tədqiqi, onlarda Zn, Cr və Fe ionlarının və mikroorqanizmlərin sorbsiyasının fiziki-kimyəvi xarakteristikalarının öyrənilməsindən ibarətdir. Beləliklə, işdə qarşıya qoyulmuş konkret vəzifələr aşağıdakılardır:

- Butadien-stirol kauçukunun oksidləşdirici xlorofosforlaşma reaksiya ilə modifikasiyası və aralıq məhsulların hidrolizi
- Alınmış sorbentin tərkibinin və quruluşunun müasir analitik üsullarla müəyyən edilməsi.
- Alınmış sorbentin Zn (II), Fe (III) və Cr (III) ionlarına görə sorbsiya xassələrinin öyrənilməsi, optimal sorbsiya şəraitinin müəyyən edilməsi.
- Zn (II), Fe (III) və Cr (III) ionlarının sorbsiyasının kinetik və termodinamik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi.
- Sintez olunmuş sorbentlə KU-1 sənaye sorbentinin Zn (II) ionlarına görə sorbsiya xassələrinin və prosesinin kinetikasının müqayisəli öyrənilməsi.
- Maya göbələklərinin sorbsiyasına sorbsiya müddətinin, temperaturun, qarışdırma sürətinin, sorbentin kütləsinin, maya göbələyi hüceyrələrinin sayının, mühitin pH-ının təsirinin öyrənilməsi və optimal sorbsiya şəraitinin müəyyən edilməsi.

Tədqiqat üsulları. Qarşıya qoyulmuş məqsədlərin həllinə kompleks yanaşma üçün işdə müasir fiziki-kimyəvi analiz üsullarından istifadə edilmişdir. Fosfor saxlayan polimerin sintezi oksidləşdirici xlorofosforlaşma yolu ilə həyata keçirilmişdir. Sintez olunmuş fosfor saxlayan polimerin strukturunu və fiziki-kimyəvi xassələrini təyin etmək üçün İQ, UV, elektron spektroskopiyaya, ICP-MS 7700e kütlə spektrometrindən istifadə edilmiş, həmçinin keyfiyyət və kəmiyyət analizi, termiki və rentgen şüalarının difraksiya analizi aparılmışdır.

Nəticələrin etibarlılığı. Alınan nəticələrin etibarlılıq dərəcəsi müasir fiziki-kimyəvi analiz üsullarından istifadə etməklə təsdiqlənmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar.

1. Butadien stirool kauçuk əsasında yeni fosfor saxlayan polimerin sintezi;

2. Sintez olunan sorbentin quruluşu və sorbsiya xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi;

3. Butadien stirool kauçuku əsasında sintez olunmuş FSP ilə Zn^{2+} , Fe^{3+} və Cr^{3+} ionlarının fərdi məhlullarından sorbsiyası üçün optimal şəraitin (mühitin pH-ı, temperatur, sorbsiya müddəti, metal ionlarının qatılığı və polimerin kütləsi) təyini;

4. BSK əsasında sintez olunmuş FSP ilə ağır metal ionlarının (Zn^{2+} , Fe^{3+} və Cr^{3+}) sorbsiyasının kinetik xüsusiyyətləri;

5. BSK əsasında sintez olunmuş FSP üzərində Zn^{2+} , Fe^{3+} və Cr^{3+} ionlarının sorbsiyasının izotermilər və məlum nəzəri modellərlə mümkün mexanizminin təhlili;

6. BSK əsasında sintez olunmuş FPS ilə ağır metal ionlarının (Zn^{2+} , Fe^{3+} və Cr^{3+}) sorbsiyasının termodinamik parametrlərinin öyrənilməsi;

7. KU-1 kation dəyişdiricisi (universal kation dəyişdirici) ilə BSK sintez olunmuş FSP ilə Zn^{2+} ionlarının müqayisəli sorbsiyasına dair məlumatlar;

8. Zn^{2+} , Fe^{3+} və Cr^{3+} ionlarının birgə iştirakı ilə məhluldan sorbsiya məlumatları;

9. Maya göbələklərinin BSK əsasında sintez olunmuş FSP ilə

sorbsiyası üçün optimal şəraitin təyini məlumatları.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. İlk dəfə olaraq:

- oksidləşdirici xlorofosforlaşma yolu ilə DSSK-2560/M27 markalı BSK əsasında yeni fosfor saxlayan polimer (FSP) alınmışdır;

- sintez edilmiş FSP-in quruluşu və səthi-morfoloji xüsusiyyətləri İQ, UB-gör, EDS spektroskopiyası, SEM, rentgen şüalarının difraksiyası, TGA və DSC kimi tədqiqat metodlarından istifadə etməklə müəyyən edilmişdir;

- sintez edilmiş FSP-lə ağır metal ionlarının (Zn^{2+} , Fe^{3+} və Cr^{3+}) sorbsiyası sistemli tədqiqatlar aparılmaqla öyrənilmişdir;

- sintez edilmiş fosfor saxlayan polimer və KU-1 sənaye kation dəyişdiricisi ilə Zn^{2+} ionlarının müqayisəli sorbsiyası aparılmışdır;

- maya göbələyindən istifadə etməklə mikroorqanizmlərin sorbsiyası aparılmış və temperaturun, sorbentin miqdarının, mühitin pH-ının, mikroorqanizm hüceyrələrinin sayının sorbsiya proseslərinə təsiri öyrənilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Tədqiqat işində müəyyən edilmiş qanunauyğunluqlar müxtəlif sopolimerlərin, eləcə də onlardan əldə edilən polimer tullantıların kimyəvi modifikasiyasına tətbiq edilə bilər. Sintez olunmuş yeni polimerin tədqiqi üçün olunan yavaşmalar müxtəlif növ polimerlərin və kompozitlərin struktur xüsusiyyətlərini müəyyən etmək üçün istifadə edilə bilər. Tədqiqatımızın praktiki əhəmiyyəti BSK əsasında ilk dəfə sintezi aparılmış FSP haqqında məlumatların əldə edilməsi və ağır metal ionlarının və mikroorqanizmlərin sorbsiyasının öyrənilməsidir. Alınmış FSP çirkab suların təmizlənməsi prosesləri üçün tövsiyə oluna bilər. Ekoloji problemləri həll etmək üçün bu cür sorbentlərin çeşidi gələcəkdə genişləndirəcəkdir.

Aprobasiya və tətbiqi. Dissertasiyanın ən mühüm nəticələri Beynəlxalq və Respublika konfranslarında məruzə edilmişdir: Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 94-cü ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın Aktual Problemləri” XI Respublika Elmi Konfransının

materialları (Azərbaycan, Bakı, 2017); Akademik Həsən Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekologiya: təbiət və cəmiyyət problemləri” mövzusunda III Beynəlxalq Elmi Konfrans (Azərbaycan, Bakı, 2017); «Koordinasion birləşmələr kimyası: analitik kimyanın aktual problemləri» Akademik Rəfiqə Əlirza qızı Əliyevanın 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi Konfrans (Azərbaycan, Bakı, 2017); Международная научно-техническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденцированных системах», посвященной 100-летнему юбилею академика Б.К.Зейналова (Азербайджан, Баку, 2017); Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın Aktual Problemləri” XII Beynəlxalq Elmi Konfrans (Azərbaycan, Bakı, 2018); Magistrantların və gənc tədqiqatçıların “Fizika və astronomiya problemləri” Beynəlxalq Elmi Konfrans (Azərbaycan, Bakı, 2018); Тезисы докладов XXXIV Российской молодёжной научной конференции с международным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д. И. Менделеева «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Россия, Екатеринбург, 2024)

Dissertasiya işinin nəticələrinə əsasən müəllifin 14 elmi nəşri, o cümlədən Ali Attestasiya Komissiyası tərəfindən siyahıya alınmış jurnallarda 7 orijinal məqaləsi (onlardan 3-ü vahid müəllifliklə), beynəlxalq və respublika konfranslarında 7 məruzə tezisi vardır.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin kimya fakültəsində “Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası” kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi. Dissertasiyanın ümumi həcmi 165 səhifədir. Dissertasiya giriş (9488 işarə), 4 fəsil (151126 işarə), nəticə (2236 işarə), 160 adda istinadlar siyahısı, 27 cədvəl, 30 şəkil və ümumilikdə 162850 işarədən ibarətdir.

Müəllifin şəxsi töhfəsi. Ədəbiyyat məlumatların təhlili və

qarşıya qoyulan vəzifələrin əsaslandırılması, tədqiqat metodlarının seçilməsi və problemlərin həllində tətbiqi, eksperimental nəticələrin sistemləşdirilməsi elmi rəhbərlərlə məsləhətləşərək bilavasitə müəllifin özü tərəfindən həyata keçirilmişdir. Alınmış eksperimental və spektral məlumatların təhlili, əldə edilmiş nəticələrin elmi konfranslarda müzakirəsi, elmi məqalələrin nəşri müxtəlif mütəxəssislərin köməkliliyi ilə iddiaçının özü tərəfindən həyata keçirilmişdir.

Girişdə dissertasiya işinin aktuallığı və əhəmiyyəti əsaslandırılmış, tədqiqatın məqsəd və vəzifələri, əldə edilmiş nəticələrin elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti və tətbiqi verilmişdir.

Birinci fəsildə polimerlərin modifikasiyası, polimer sorbentlərin sintezi, ağır metal ionlarının və mikroorqanizmlərin sorbsiyasına dair geniş ədəbiyyat icmalı verilmişdir.

İkinci fəsildə FSP-in sintezində, metal ionlarının və maya göbələyinin sorbsiyasında istifadə olunan başlanğıc materiallar, avadanlıqlar, təcrübi üsullar və reaksiya parametrləri təsvir edilmişdir. İstifadə olunan tədqiqat metodlarının iş prinsipləri, eləcə də avadanlıqların növləri, həssaslıq dərəcələri və proqram təminatı ətraflı təsvir edilmişdir. FSP-in sorbsiya qabiliyyətinə təsir edən müxtəlif amillər göstərilmişdir.

FSP-in sintezi. FSP-in oksigen mühitində və PCl_3 iştirakında BSK-nın oksidləşdirici xlorofosforlaşma reaksiyası ilə sintez edilmişdir. Təcrübə başa çatdıqdan sonra reaksiya mühitində qalan maye faza (həlləddici və kənar məhsullar) su nasosu ilə qovulmuş və kolbada qalan bərk faza (əsas məhsul) hidroliz edilmişdir. Nəticədə bərk maddə polimer sorbent olaraq əldə edilmişdir.

Metal ionlarının FSP-də sorbsiyası. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, və $Cr(NO_3)_3$ duzlarının hər birindən 10^{-1} M qatılıqlı suda məhlulları hazırlanmış və tədqiqatın bütün sonrakı mərhələlərində durulaşdırılaraq istifadə edilmişdir. Məhluldakı Zn^{2+} , Fe^{3+} və Cr^{3+} ionlarının konsentrasiyası ICP MS 7700e kütlə spektrometri və fotokolorimetrdən istifadə edilməklə öyrənilmişdir. Müxtəlif amillərin (polimer sorbentin kütləsi, ionların ilkin qatılığı, mühitin pH, -1 sorbsiya müddəti və temperaturun) təsiri altında FSP-in sorbsiya qabiliyyətini

öyrənmək üçün sistematik təcrübələr aparılmışdır.

Maya göbələyinin FSP ilə sorbsiyası. Təcrübə üçün maya göbələyinin biokütləsi götürülmüş, hüceyrələrin sayı əvvəlcədən müəyyən edilmişdir. Məhluldakı maya göbələyinin miqdarı $\lambda = 290$ nm dalğa uzunluğunda fotoelektrik kolorimetr (KF77 ZALIMP markalı) ilə müəyyən edilmişdir.

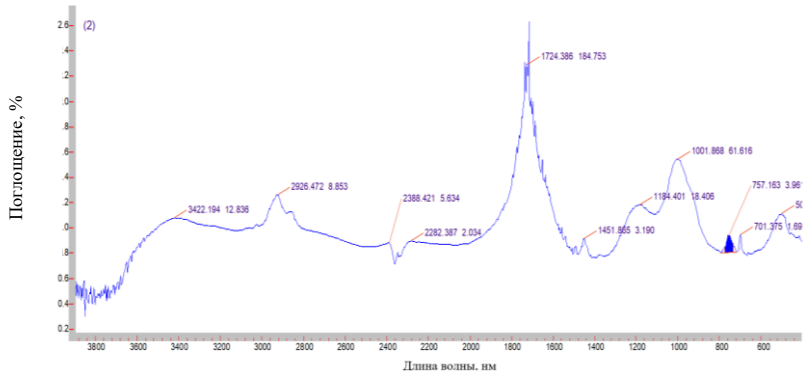
İşdə istifadə olunan avadanlıqlar və tədqiqat metodları. ICP MS 7700e kütlə spektrometri, KF77 ZALIMP fotoelektrik kolorimetr; Perkin Elmer STA 6000 analizatoru; Varian 640 – IR spektrometri; UV-vis); Rigaku MiniFlex 600 difraktometr; maya göbələkləri *Candida guilliermondii* BDU 217; JEOL JSM-6610LV skan edən elektron mikroskopu tədqiqatda istifadə edilmişdir.

Üçüncü fəsil oksidləşdirici xlorofosforlaşma yolu ilə alınmış sonradan hidroliz olunmuş FSP-in tədqiqinə həsr olunmuşdur. Polimer sorbentin quruluş xassələri və morfolojiyası İQ, rentgen difraktometri, SEM, UB-gör. və TGA metodları ilə ətraflı örtənmişdir.

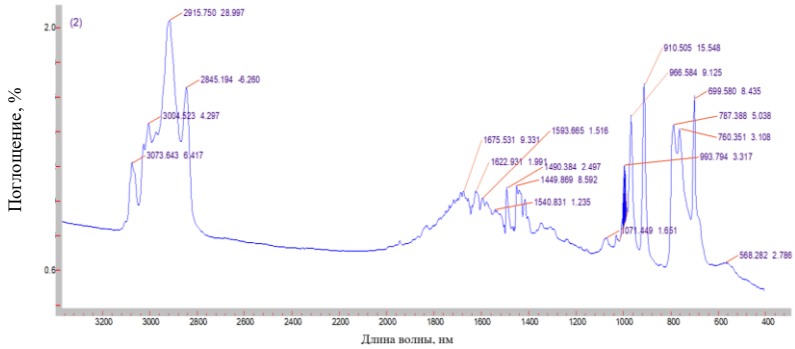
FSP-in quruluş xassələrinin İQ spektroskopiyası ilə öyrənilməsi. İQ spektroskopiyası ilə əldə edilən nəticələri şərh etmək üçün BSK, FSP və karbon tetraxloridın İQ spektroskopiyası ilə analizi aparılmış və spektrlər Şəkil 1-3-də verilmişdir.

Karbon tetraxloridın İQ spektrini təhlil edərkən, karbonla bağlı xlor atomlarına uyğun gələn $795-760 \text{ sm}^{-1}$ bölgəsində udma zolaqları müşahidə edilmişdir (şəkil 1). BSK-nın İQ spektrində aromatik qrupun, yəni benzol halqasının mövcudluğunu göstərən udma zolaqları spektrin 3030 sm^{-1} və $1600-1500 \text{ sm}^{-1}$ bölgələrində (şəkil 2) aşkar edilmişdir. Əvəzətmənin xarakteri 900 sm^{-1} -dən aşağı olan güclü udma ilə müəyyən edilmişdir. $1490-1460 \text{ sm}^{-1}$ bölgəsindəki udma zolağı polimer makromolekulunda ikiqat rabitənin olduğunu göstərir.

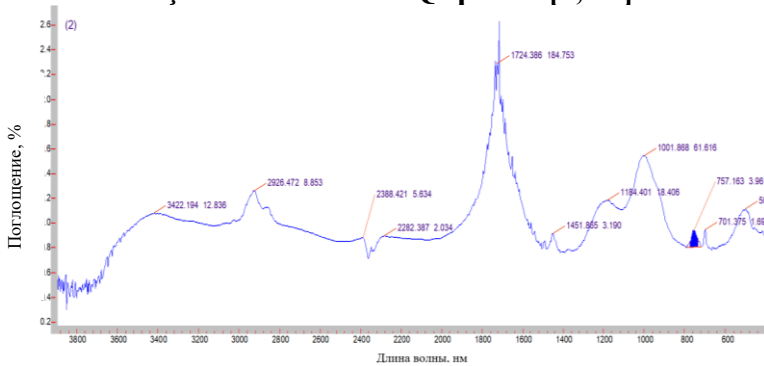
Şəkil 3-də $750-700 \text{ sm}^{-1}$ bölgəsində udma zolaqlarının C-Cl rabitəsinə uyğun gəldiyini göstərir. Modifikasiya zamanı müvafiq reaksiya vasitəsilə karbon atomuna xlor radikalları da əlavə olunmuşdur.



Şəkil 1. CCl₄-ün İQ spektri [1, 11]



Şəkil 2. BSK-nın İQ spektri [1, 11]

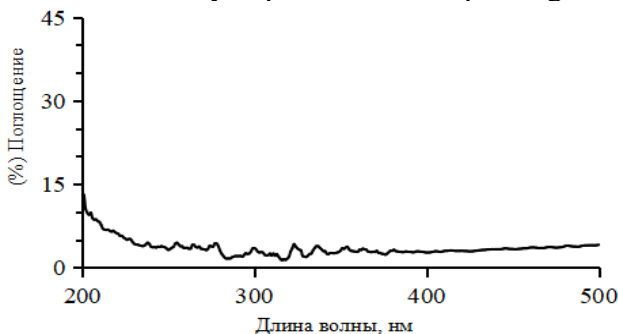


Şəkil 3. Modifikasiya olunmuş BSK-nın (FSP) İQ spektri [1, 11]

FSP-in İQ spektrində 1050-1030 sm^{-1} bölgəsinə düşən udma zolaqları oksigen vasitəsilə polimerin alkil hissəsinə birləşən fosfor atomunun varlığını göstərir. Polimerlərdə 3400-3200 sm^{-1} bölgəsində OH^- qrupuna aid vardır. Müəyyən edilmişdir ki, bərk cisimlər üçün yalnız bir geniş zolaq mövcuddur. 1720 sm^{-1} -də udma zolağı ikiqat rabitəsi ilə polimerin aromatik hissəsinə birləşən $-\text{CO}-\text{O}-$ qrupunun mövcudluğunu göstərir. Ədəbiyyat məlumatlarına görə, OH^- – qrupunun valent hərəkəti oksigen atomunun (karbon və ya fosfor) təbiətindən asılı deyildir. Bundan başqa fosfor saxlayan birləşmələrdə $-\text{P}-\text{OH}$ – qrupu və onun turşu xassəsi və hidrogen rabitəsi karboksil turşusuna nisbətən daha qüvvətlidir. 2300 sm^{-1} dalğa uzunluğunda $\text{PO}(\text{OH})_2$ – qruplarındakı OH^- qrupunun valent rəqsləri uzanan titrəyişlərlə hidrogen rabitəsinə aid edilə bilər. $\text{POO}-$ qrupunun asimmetrik və simmetrik vibrasiyaları daha aşağı dalğa uzunluqları (1000 və 1100 sm^{-1}) ilə əlaqələndirilir [1, 11].

UV spektroskopiyadan istifadə etməklə fosfor saxlayan polimerin quruluşunun öyrənilməsi

Şəkil 4-də fosfor saxlayan polimerin UV spektri göstərilmişdir.

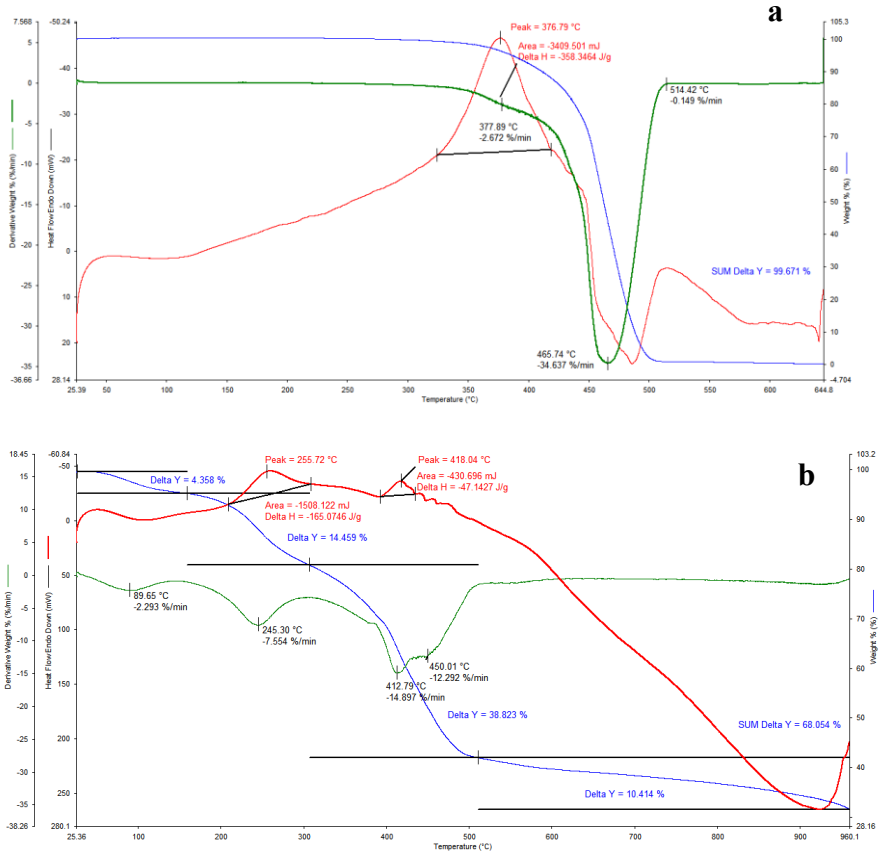


Şəkil 4. FSP-in polimerin UB spektrləri [10, 12]

Bu spektrin ədəbiyyat məlumatları ilə müqayisəsi göstərir ki, götürülən kauçuk modifikasiyaya məruz qalmış və hidroliz məhsulunda fosfor saxlayan turşu qrupları var ⁴.

⁴ Ellingford, C.; Pengchaichaoen, A.; Wemyss, A.M.; Wan, C. Structure and Dielectric Properties of Electroactive Tetraaniline Grafted Non-Polar Elastomers. *J. Compos. Sci.* 2020, 4, 25. <https://doi.org/10.3390/jcs4010025>

FSP-in termoqravimetrik analizi. Tədqiqat işində FSP-in termoqravimetrik analizi arqon mühitində 25-1000 °C-temperaturda 5 K/dəq sürətlə qızdırmaqla aparılmışdır. Əldə edilmiş məlumatların müqayisəsi və şərh üçün ilkin kauçuk da eyni şəraitdə qızdırılmışdır. TG/DTG və DSC nəticələri Şəkil 5-də göstərilmişdir.



Şəkil 5. BSK (a) və FSP-in (b) TG/DTG və DSC əyriləri

Şəkil 5a-dan görüldüyü kimi, TG və DTG əyriləri təxminən 300°C temperatúra qədər dəyişməz qalmışdır. Bununla belə, DSC əyrisi prosesin əvvəlindən ekzotermik təsirə meyl göstərir. Qeyd

edək ki, bu dövrdə bir neçə proses baş verir. Birincisi, temperatur artdıqca ilkin kauçukun makromolekulları daha hərəkətlidir. Bu, ərimə prosesi ilə əlaqədardır. Əslində, polimerlərin əriməsi endotermik bir prosesdir. Bununla belə, ilkin kauçukdakı makromolekullar hərəkət etdikcə, polimerin yığılma sıxlığı artır və bu ekzotermik prosesdir. Sonuncu proses daha dominant olduğu üçün ümumi ΔH sıfırdan aşağıdır. ~ 300 °C temperaturdan sonra kauçuk kütləsini itirməyə başlayır. Proses təxminən 520°C temperatura qədər davam edir. Hər üç əyrini nəzərə alsaq, 350- 520 °C temperatur intervalında baş verən prosesləri iki hissəyə bölmək olar.

Birinci interval 350- 430 °C-dir. Bu intervalda intensiv ekzotermik proses baş verir. DSC əyrisinə görə maksimum temperatur ~ 377 °C-ə uyğundur. ΔH -358 C/q təşkil edir. TG əyrisinə görə, kütlə itkisi ($\sim 10\%$) baş verir və maksimum kütlə itkisi ~ 378 °C-də baş verir. Beləliklə, birinci intervalda baş verən prosesləri aşağıdakı kimi izah etmək olar: Temperatur nisbətən yüksək olduğundan bəzi birləşmələr nümunədən çıxır və bu, makromolekullar arasında boşluqlar yaradır. Nəticədə makromolekulların yığılma sıxlığı daha da artır.

İkinci interval 430-530 °C arasındadır. Bu vəziyyətdə, ilkin kauçukun tamamilə məhv olması baş verir. DSC əyrisindən görüldüyü kimi intensiv endotermik proses baş verir. Ümumi kütlə itkisi $\sim 99,7\%$ təşkil edir. Nəticədə, qalıq çox azdır, cəmi 0,4% təşkil edir.

Şəkildən görüldüyü kimi, FSP-nin istiliklə parçalanması ilkin kauçukla müqayisədə olduqca mürəkkəbdir. Birincisi, qeyd etmək lazımdır ki, TG/DTG əyrisinə uyğun olaraq, yaranan polimer üç mərhələdə parçalanır. Birinci mərhələ 25°C temperaturda başlayır və təxminən 150°C temperature kimi davam edir. Bu mərhələdə kütlə itkisi təxminən 4,4% təşkil edir.

Onu da qeyd etmək lazımdır ki, birinci mərhələdə DSC əyrisində ekzotermik pik müşahidə olunur. Bu pik 100°C-yə qədər nisbətən nəzərə çarpandır. Ümumiyyətlə, bu tendensiya 150°C temperaturda davam edir. Qeyd etmək lazımdır ki, nümunədən suyun buxarlanması səbəbindən polimer matrisində makromolekullar arasında boşluqlar yaranır və molekulyar hərəkətlilik hesabına

yığılma sıxlığı artır. Beləliklə, birinci diapazonda (DTG əyrisinə görə 25-150°C) paralel olaraq iki proses baş verir. Birincisi, suyun buxarlanması endotermik prosesdirsə, ikincisi, makromolekulların yığılma sıxlığının artması ekzotermik prosesdir. Ümumiyyətlə, proses ekzotermikdir.

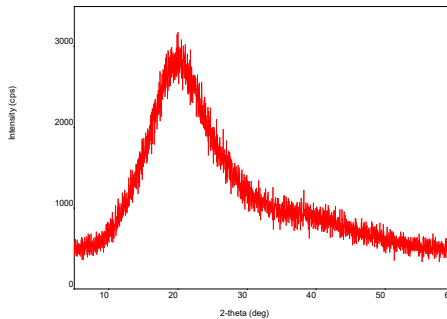
DTG əyrisinin ikinci mərhələsi 150-170 °C-də başlayır və təxminən 320 °C-yə kimi davam edir. TG əyrisindən görüldüyü kimi, bu mərhələdə kütlə itkisi 14,5% təşkil edir. Ümumiyyətlə, parçalanmanın ikinci mərhələsi birinci mərhələ ilə müqayisədə nisbətən yüksək kütlə itkisi ilə xarakterizə olunur. Bu mərhələdə kəskin kütlə itkisi funksional qrupların çevrilməsi/parçalanması nəticəsində baş verir. Proses polimerlərdəki fosfonat və fosfat qruplarının susuzlaşdırılması ilə başlayır və DTG əyriyə bir az daha mürəkkəb formaya malikdir. Şəkildən görüldüyü kimi, DTC əyrisində pik təqribən 245 °C temperaturda qeydə alınır. Bu maksimuma yaxın DSC əyrisindəki 210-310 °C temperatur intervalında 255,72°C-də piklə müşahidə olunur. Göstərilən diapazonda ekzotermik prosesi xarakterizə edən entalpiyanın dəyişməsi -165 C/q-dır. Prosesin bu xarakteri fosfonat və fosfat qruplarının dehidratlaşmasının digər proseslərlə müşayiət olunduğunu göstərir: susuzlaşdırmadan sonra yeni rabitələrin əmələ gəlməsi ilə polifosfat fraqmentlərinin əmələ gəlməsi; və makromolekulların yığılma sıxlığında dəyişiklik.

Sintez edilmiş polimerin termiki deqradasiyasının üçüncü mərhələsi 320°C temperaturda başlayır. Şəkildən görüldüyü kimi, bu mərhələni iki hissəyə bölmək olar. Birinci hissə ~ 510°C temperatura qədər davam edir. TG/DTG əyrisinə görə, proses zamanı kütlə ilkin olaraq yavaş-yavaş azalır; 380°C-dən sonra kütlə itkisi sürətlə azalır (430°C-ə qədər), bu, DTG əyrisində intensiv pik (413°C) kimi görünür. 380-430°C temperatur diapazonunda DSC əyrisi intensiv ekzotermik effekt göstərir (pik 418°C temperatura uyğundur). Entalpiyanın dəyişməsi -47 C/q-dır. 450°C-də DTG əyrisində yeni pik də görünür. Ümumilikdə, 320-510°C temperatur intervalında kütlə itkisi 38% təşkil edir. 510°C-də parçalanmanın ikinci mərhələsi başlayır və tamamlanmağa davam edir. DSC və TG/DTG

ayrılmasına uyğun olaraq, bu mərhələ bərabər deqradasiya dərəcələri ilə xarakterizə olunur. Kəskin kütlə itkisi təxminən 10% təşkil edir və istilik effektinə görə proses endotermikdir. Beləliklə, üçüncü mərhələ kifayət qədər mürəkkəbdir. Polimer matrisinin tam məhvinə səbəb olan bir sıra ardıcıl və paralel reaksiyalar baş verir: ikinci mərhələdə funksional qrupun çevrilməsi nəticəsində əmələ gələn fraqmentlər kütlədən ayrılır, əsas zəncir məhv edilir və s.

Nəticələrə görə, arqon mühitində FSP-nin istilik deqradasiyası zamanı ümumi kütlə itkisi təxminən 68,0% təşkil edir. Aydınır ki, oksidləşdirici xlorofosforlaşma reaksiyası və aralıq məhsulun hidrolizi nəticəsində əmələ gələn FSP-nin termiki deqradasiyası, ilkin kauçukun istilik deqradasiyasından əsaslı şəkildə fərqlənir.

FSP-in rentgen difraktometri ilə analizi. Şəkil 6-da fosfor saxlayan polimerin difraktoqramı göstərilmişdir.

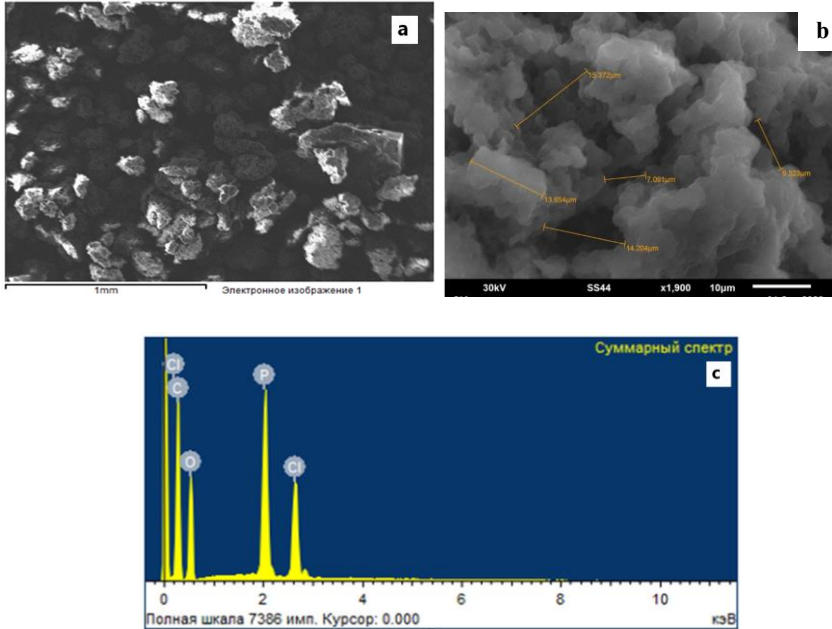


Şəkil 6. FSP-nin roentgen difraktoqramı

Şəkildən görüldüyü kimi polimerin difraktoqramı amorf fazaya uyğun gəlir. Kauçuklar, bir çox sənaye polimerləri kimi amorf quruluşa malikdirlər. Tədqiqatımızda istifadə olunan BSK da amorf quruluşa malikdir. Bununla belə, modifikasiya prosesi zamanı polimer matrisinə daxil olan funksional qruplar yeni bir mərhələ təşkil edə bilər. Əldə edilən nəticələr göstərir ki, sintez edilmiş FSP, ilkin kauçuk kimi, amorf quruluşa malikdir. Nümunənin difraktoqramı heç bir əlavə pik nümayiş etdirmir və bu, sistemin bir fazalı olduğunu göstərir. Bu o deməkdir ki, polimerin tərkibindəki funksional qruplar ayrıca faza kimi mövcud deyil, bütün matris

boyunca bərabər paylanmışdır və polimerlə birlikdə bir faza təşkil edir. Polimer sənaye kauçuklarına xas olan ümumi amorf quruluşu saxlayır.

Elektron spektroskopiyası ilə FSP-in tədqiqi. FSP-in elektron spektroskopiyası ilə tədqiqi aparılmışdır. SEM təsvirləri 1900 dəfə böyüdülmüş və məsamə ölçüləri müəyyən edilmişdir. Sorbentinin SEM təsvirləri şəkil 7-də göstərilmişdir.



Şəkil 7. BSK (a) və FSP-in (b) SEM təsvirləri və FSP-in (EDX) spektri.

Şəkil 7a və 7b-dən göründüyü kimi, sintez edilmiş FSP məsaməli quruluşa malikdir (şəkillərin miqyasına əsasən məsamələrin mezo, makro və mikro ölçülü olduğunu müəyyən etmək olar), lakin ilkin kauçukda məsamələr yoxdur. Eyni zamanda, yeni polimerdə mövcud olan elementlərin faiz nisbəti müəyyən edilmişdir (şəkil 7c və cədvəl 1).

Polimerdəki elementlərin faizi

Element	Çəki %	Atom %
Sorbsiyadan əvvəl fosfor saxlayan polimer		
C	59.68	69.96
O	28.17	24.79
P	7.40	3.37
Cl	4.75	1.89

Göründüyü kimi, FSP nümunəsində karbon atomları ilə yanaşı, fosfor, xlor və oksigen atomları da vardır. Sintez olunan polimerin elementar tərkibini nəzərə alaraq belə nəticəyə gəlmək olar ki, on elementar vahiddən ikisi fosfor saxlayan qruplarla modifikasiya olunur. Bundan əlavə, bir elementar vahiddə bir xlor atomu var. Oksigenin miqdarı fosfora ekvimolyardan çox olduğundan, makromolekulların oksigenlə əlaqəsini, yəni C-O-C rabitələrinin olduğunu güman etmək olar.

Bundan əlavə, BSK makromolekulunda nisbətən daha çox elementar butadien vahidləri, eləcə də konformasiya çevrilmələri nəticəsində stirol elementar vahidlərinin qorunmasını nəzərə alaraq, sənaye polimerin oksidləşdirici xlorofosforlaşma ilə modifikasiyası əsasən üç istiqamətdə gedir:

- oksidləşmə;
- fosfoxlorlama (aralıq modifikatorda fosfonil və fosforil dixlorid qrupları olan fraqmentlər var; aralıq modifikatorun hidrolizi nəticəsində fosfonil və fosforil dixlorid qrupları fosfonat və fosfat qruplarına çevrilir; FSP-də atomların əlavə olunması reaksiyasının davam etdiyini göstərir fosfoxlorlaşma reaksiyası zamanı hidrogen xloridinin reaksiya qabından ayrılması reaksiyanın da əvəz etmə istiqamətində getdiyini göstərir);
- tikilmə (FSP müvafiq üzvi həlledicilərdə həll olunmur, bu onun üçölçülü fəza quruluşuna malik polimer olduğunu göstərir).

Dördüncü fəsil sintez olunmuş FSP-də Zn (II), Fe (III), Cr (III) ionlarının və maya göbələyinin sorbsiyasının öyrənilməsinə həsr edilmişdir. Buraya həmçinin FSP-in sink ionlarına görə sorbsiya

xassəsinin sənaye sorbenti olan kation mübadilə qatranı KU-1 ilə müqayisəli tədqiqi, həmçinin kinetik və termodinamik tədqiqatlar da daxildir.

FSP-nin sorbsiya xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi. Bu fəsilə alınmış polimerin Zn (II), Fe(III) və Cr(III) ionlarına görə sorbsiya qabiliyyəti tədqiq edilmişdir. FSP ilə metal ionlarının sorbsiya mexanizmini aydınlaşdırmaq və sorbsiya zamanı polimer matrisində baş verən dəyişiklikləri müəyyən etmək üçün tərkibində metal ionları olan polimer nümunələri UV, TG/DTG, DSC, rentgen difraktometri və SEM istifadə etməklə tədqiq edilmişdir.

Metal ionlarının sorbsiyasının öyrənilməsi. Metal ionlarının ilkin qatılığı onların bərk (bizim işimizdə FSP) və maye fazalar (metal ion məhlulu) arasında paylanmasına təsir göstərir. Məhlulda metal ionlarının ilkin qatılığı artdıqca polimerin aktiv mərkəzlərin tutulması artır. Cədvəl 2-də məhluldakı Zn (II), Fe (III) və Cr (III) ionlarının ilkin qatılığının FSP-nin sorbsiya qabiliyyətinə (sorbsiya tutumu və sorbsiya dərəcəsi) təsiri göstərilmişdir.

Cədvəl 2

Metal ionlarının ilkin qatılığının sorbsiya prosesinə təsiri [3, 9, 11]

Zn (II)	C ₀ , M	0,34 ×10 ⁻³	0,58 ×10 ⁻³	0,958 ×10 ⁻³	5,03 ×10 ⁻³	6,36 ×10 ⁻³	14,03 ×10 ⁻³
	CE, mq/q	6,63	11,31	15,76	15,8	15,9	16
	R, %	100	100	84,34	68,2	54,2	2,3
Fe (III)	C ₀ , M	0,9 ×10 ⁻³	1,1 ×10 ⁻³	1,5 ×10 ⁻³	1,7 ×10 ⁻³	2,2 ×10 ⁻³	2,6 ×10 ⁻³
	CE, mq/q	1,2	2,1	7,2	6,8	4,7	3,8
	R, %	22,2	36,4	90,7	76,5	41	26,9
Cr (III)	C ₀ , mq/l	402,6	2459,4	5094,3	7159,6	9856,3	11197,5
	CE, mq/q	12	171	935	948	980	990
	R, %	9.6	23.2	61.2	44.1	33.1	29,5

Göründüyü kimi, məhlulda metal ionlarının ilkin qatılığının artırılması onların sorbsiya qabiliyyətini artırır. Məhlulda metal ionlarının qatılığı artdıqca onların polimerin aktiv mərkəzləri ilə qarşılıqlı təsir ehtimalı artır. Əlavə, kütlə ötürülməsi üçün hərəkətverici qüvvə artır, bu da kütlə ötürmə müqavimətini azaldır və FSP-nin adsorbsiya qabiliyyətini artırır.

İşdə FSP kütləsinin metal ionlarının sorbsiyasına təsiri öyrənilmişdir. Tədqiqatın nəticələrinə görə, polimer kütləsinin artması sorbsiya dərəcəsini artırır, sorbsiya qabiliyyəti isə azalır. Bu hal aşağıdakı kimi izah edilə bilər: artan polimer kütləsi "bərk faza - metal ion məhlulu" sistemində bərk fazanın səthini artırır. Bu, sorbsiya prosesində iştirak edən aktiv sorbsiya sahələrinin sayının artmasına səbəb olur.

Lakin polimer kütləsinin artması ilə sorbsiya qabiliyyətinin azalması belə izah oluna bilər: polimer kütləsinin artması ilə adsorbsiya olunan səth sahəsi artdıqca da, metal ionlarının adsorbsiya olunan miqdarı polimer kütləsinin artması ilə mütənasib (xətti) artmadığından, adsorbat kütləsi ilə polimer kütləsi arasındakı nisbət (sorbsiya qabiliyyəti) azalır. Məhluldakı polimer və metal ionları təmasda olduqda, adsorbsiya sürətlə və böyük miqdarda baş verir.

Zn (II), Fe (III) və Cr (III) ionları üçün FSP-nin sorbsiya qabiliyyətinə pH-nın təsiri öyrənilmişdir. Məhlulun pH-nın 1-dən 6-ya yüksəldilməsi R% sorbsiya dərəcəsinin 27%-dən 82.2%-ə yüksəlməsinə, məhlulun pH-nın 6-dan 11-ə yüksəldilməsi ilə isə R% sorbsiya dərəcəsinin 82.2%-dən 30%-ə (sink ionları üçün) azalmasına səbəb olduğu müəyyən edilmişdir. Ən yüksək təmizlənmə effektivliyi zəif turşu və neytral məhlullarda (pH 6-7) əldə edilmişdir. Bu, aşağı pH dəyərlərində (pH < 3) polimerin funksional qruplarının protonlaşması ilə əlaqədardır. Məlumatlar göstərir ki, daha turş mühitdə məhlulun pH-ı 1-3 aralığında olduqda nisbətən aşağı adsorbsiya dərəcəsi müşahidə olunur. Bu, həmin pH aralığında Zn ionlarının akva kompleksləri şəklində olması ilə izah edilə bilər: $[Zn(H_2O)_n]^{2+}$. Adsorbsiya ilk növbədə ionların $-P = O$ qrupları ilə koordinasiyası nəticəsində baş verir. Lakin bu qruplar həm də metal ionlarının yerdəyişməsinə səbəb olan hidrogen

rabitəsinin - P = O-----H⁺ əmələ gəlməsi səbəbindən protonlar üçün aktiv mərkəz rolunu oynayır.

Digər tərəfdən, FSP həmin pH aralığında aşağı şişmə dərəcəsi nümayiş etdirir və Zn (II) ionunun udulması üçün mövcud aktiv mərkəzlərin sayı azdır. 4-6 pH intervalında məhlulun turşuluğu azaldıqca, metal ionlarının adsorbsiya dərəcəsi tədricən artır və pH 6-da maksimuma çatır. Sonra pH daha qələvi mühitə doğru artdıqca, adsorbsiya dərəcəsi davamlı olaraq azalır. Mühitin pH -ı artdıqca, FSP tədricən ionlaşır. Konkret olaraq, polimer aşağıdakı strukturları əldə edir: ~P(O)(OH)(O⁻) (4-8 pH diapazonunda) və ~P(O)(O⁻)(O⁻) (pH>8-də).



Bu zaman sorbsiya ion koordinasiyası və/və ya ion qarşılıqlı təsiri, mövcud akvakomplekslərin ([Zn(OH)(H₂O)_{n-1}]⁺) hidrokomplekslərə qismən çevrilməsi hesabına baş verir. Bu baxımdan pH>3-də həm ammonium, həm də müxtəlif tərkibli, quruluşlu və dayanıqlı asetat komplekslərinin əmələ gəlməsi mümkündür. Beləliklə, pH>3-də məhlulda olan metal ionları akva-, hidroksi- və ammonium kompleksləri şəklində mövcud olacaqdır. Xüsusilə, maksimum sorbsiya qabiliyyətinə uyğun gələn pH 6-da sink ionları əsasən aşağıdakı kimi ammoniyak kompleksi şəklində mövcuddur: [Zn(NH₃)₄]²⁺. pH artdıqca onların məhluldakı miqdarı azalır. Bu cür komplekslər tam ionlaşmış polimer (~P(O)(O⁻)(O⁻)) tərəfindən asanlıqla adsorbsiya olunur. pH 10 və 11 arasında ammoniyak qatılığının son artımı nisbətən qeyri-sabit [Zn(NH₃)₆]²⁺ kompleksinin əmələ gəlməsi ilə nəticələnmişdir. Nəticədə, sonrakı sorbsiya təcrübələri üçün ilkin pH 6.0 seçilmişdir.

Fe (III) ionları üçün məhlulun pH-nın 1-dən 6-ya yüksəldilməsi R% sorbsiya dərəcəsinin 23%-dən 90.7%-ə qədər artması ilə, məhlulun pH-nın 6-dan 11-ə artması ilə isə R% sorbsiya dərəcəsinin 90.7%-dən 19%-ə qədər azalması ilə nəticələnmiş. Ən yüksək sorbsiya dərəcəsi bir qədər turş mühitlərdə (pH 6) əldə

edilmişdir. Cr (III) ionları üçün məhlulun pH-nın 1-dən 6-ya yüksəldilməsi R% sorbsiya dərəcəsinin 18,4%-dən 61,2%-ə yüksəlməsinə, məhlulun pH-nın 6-dan 11-ə daha da artması R% sorbsiya dərəcəsinin 61,2%-dən 30%-ə qədər azalması ilə nəticələndir. Ən yüksək sorbsiya effektivliyi bir qədər turş mühitdə (pH 6) əldə edilmişdir.

Sorbsiya proseslərinin optimallaşdırılması və onların sənayedə tətbiqi üçün vacib parametrlərdən biri də maye və bərk fazalar arasındakı qarşılıqlı təsir müddəti, sistemdə tarazlığın yaradılması üçün tələb olunan vaxtdır. Bu məqsədlə sorbsiya parametrlərinin zamandan asılılığı öyrənilmişdir. Təcrübi nəticələr göstərdi ki, Zn (II) və Cr (III) ionlarının sorbsiyası ilk 5 dəqiqə ərzində sürətlə baş verir və tarazlığa çatdıqda zəifləyir. Fe (III) ionlarının sorbsiyasına görə bu parametr 10 dəqiqədir.

Sorbsiya proseslərinə təsir edən əsas amillərdən biri də temperaturdur. Temperaturun təsirini öyrənmək üçün müxtəlif temperaturlarda (25, 35 və 50 °C) FSP ilə metal ionlarının sorbsiyası aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, temperaturun artması yalnız metal ionlarının sorbsiya müddətini qısaldır. Bu, metal ionlarının ilkin qatılığının aşağı olması ilə bağlıdır. Alınan nəticələrə görə, sink ionları 25°C temperaturda sorbsiya edildikdə sistemdə tarazlıq 25 dəqiqə ərzində əldə edilmiş və sorbsiya dərəcəsi 100% təşkil etmişdir. Bu sorbsiya dərəcəsi 35°C-də 10 dəqiqə ərzində, 50 °C-də isə 7 dəqiqə ərzində əldə edilmişdir.

Oxşar hal Fe (III) və Cr (III) ionları üçün də qeydə alınıb. Fe ionları üçün tarazlıq 70 (25 °C), 65 (35 °C) və 55 dəqiqə (50 °C) ərzində əldə edilmişdir. Cr (III) ionunun sorbsiyası zamanı temperatur artdıqca, tarazlıq 35 (25°C), 30 (35°C) və 25 dəqiqə (50°C) ərzində əldə edilir. Temperaturun təsirini müəyyən etmək üçün əvvəlcədən nümunələr (yəni daha yüksək qatılıqlı metal ion məhlulları) götürüldü və temperaturun polimerin sorbsiya xüsusiyyətlərinə təsiri aşağıdakı kimi müəyyən edildi:

- sorbsiya dərəcəsi və hər üç metal ionu üçün polimerin sorbsiya qabiliyyəti artır;
- polimerlə metal ionları arasında sorbsiya tarazlığı daha qısa

müddətdə qurulur (metal ion məhlullarının qatılığı yüksək deyilsə).

Bu nəticəni aşağıdakı kimi izah etmək olar:

- temperaturun artması ilə metal ionlarının hərəkətliliyi artır;
- temperaturun artması ilə makromolekulun konformasiya çevrilmələri daha sürətlə baş verir ki, bu da sorbsiya prosesinə daha aktiv mərkəzlərin cəlb edilməsinə səbəb olur;
- sorbsiya kimyəvi xarakter daşıyır.

Zn (II), Fe(III) və Cr(III) ionlarının sorbsiyasının kinetik parametrlərinin təyini.

Tədqiqat zamanı sorbsiya proseslərini öyrənməkdə sürəti məhdudlaşdıran addım müəyyən edilmişdir. Təcrübənin nəticələri sorbsiya prosesinin zamandan asılılığına əsaslanır.

Xarici diffuziyanın polimerdə ion sorbsiya prosesinə verdiyi töhfə (1) tənliyi ilə təsvir edilə bilər:

$$-\ln(1-F) = -\gamma \cdot t, \quad (1)$$

burada F - tarazlığa çatma sürəti, $F = q_t / q_e$ düsturu ilə hesablanmışdır (q_t - t müddətində sorbsiya tutumu (mq/q), q_e - tarazlıqda sorbsiya tutumunun qiyməti (mq/q));

γ – verilmiş şəraitdə sabit qiymətdir;

t – sorbsiya müddətidir (dəq).

$-\ln(1-F) = f(t)$ asılılığının qrafiki çəkilmiş, əldə edilən məlumatlardan (Zn (II) ionları üçün: $\ln(1-F) = -0.3881 \cdot t$; düzəliş əmsalı – 0.8866; Fe (III) ionları üçün: $\ln(1-F) = -0.0312 \cdot t$; düzəliş əmsalı – 0.9136; Cr (III) ionları üçün: $\ln(1-F) = -0.1256 \cdot t$; düzəliş əmsalı – 0.8265), təcrübi kinetik məlumatlar xarici diffuziya modelinə tabe deyil (düzəliş əmsalları yüksək olmadığı üçün). Ümumiyyətlə, yalnız ilkin bölmələrdə $-\ln(1-F) = f(t)$ funksiyasının xətti asılılığı müşahidə edilir və kinetik əyrilər bütün proses boyu yalnız xarici diffuziya mexanizmini təsvir etmir. Proses xarici diffuziya amilinin təsirinin azalması və daxili diffuziya faktorunun təsirinin artması ilə davam edir.

Beləliklə, bu proses qarışıq diffuziya rejimində, yəni məhlul sərhəddində diffuziya və funksional polimer hissəciklərində

diffuziya ilə baş verir.

Sorbsiya prosesində daxili diffuziyanı qiymətləndirmək üçün empirik tənlik (2) istifadə olunur:

$$q_t = k_d \cdot t^{1/2}, \quad (2)$$

burada q_t - t müddəti ərzində vahid polimer kütləsinə düşən sorbsiya olunmuş ionun miqdarı, mq/q;

k_d daxili diffuziya sürətinin sabiti, mq·q⁻¹·dəq^{-0,5};

t - sorbsiya müddəti, dəq.

Əgər daxili diffuziya sorbsiya prosesində sürəti məhdudlaşdıran mərhələdirsə, təcrübi məlumatlar координатах $q_t-t^{1/2}$ xətti asılılığına tabe olmalıdır. Alınmış məlumatlar əsasında daxili diffuziya parametrləri aşkar edilmişdir (Zn ionları üçün: $q_t=0,1993 t^{1/2}+4.7925$; düzəliş əmsalı – 0,7118; Fe ionları üçün: $q_t=0,8152 t^{1/2}+0.3879$; düzəliş əmsalı – 0.9520; Cr ionları üçün $q_t=136,59 t^{1/2}+731,41$; düzəliş əmsalı – 0,9880).

Əksər hallarda göstərilən asılılıq çoxxətəlidir və 2-3 bölmə ilə xarakterizə olunur və (3) tənliyi ilə təsvir olunur:

$$q_t = k_d \cdot t^{1/2} + A, \quad (3)$$

burada A ordinat oxundan $q_t = f(t^{1/2})$ asılılığının kəşimə nöqtəsidir.

(3) tənliyindəki A -nın qiyməti sərhəd qatının qalınlığını xarakterizə edir. İlk bölmə (xarici diffuziya kinetikasi) sorbatın (metal ionlarının) məhlul təbəqəsi vasitəsilə funksional polimerin səthinə yayılmasını göstərir. Daxili diffuziya prosesi ikinci bölməni təsvir edir, onun mailliyi daxili diffuziya sürətinin sabitini təyin edir. Bütün hallarda qarışıq kinetika baş verir. Xarici və daxili diffuziya üçün sürət sabitləri cədvəl 3-də təqdim olunmuşdur.

Güman edilir ki, sorbsiya mərhələsinin özü bütün prosesin kinetikasına mühüm töhfə verə bilər. Buna görə də, bu kinetik mərhələnin qanunauyğunluqlarını təsvir etmək üçün (4) və (5) tənlikləri ilə xətti formada ifadə olunan psevdo-birinci və psevdo-

ikinci dərəcəli reaksiya modellərindən istifadə edilmişdir:

$$\ln(a_e - a_t) = \ln a_e - k_1 \cdot t, \quad (4)$$

$$t/a_t = 1/(k_2 \cdot a_e^2) + (1/a_e) \cdot t \quad (5)$$

burada a_e və a_t müvafiq olaraq tarazlıq və t vaxtında sorbsiyasının qiymətidir, mmol/q;

k_1 və k_2 müvafiq olaraq psevdo-birinci (min^{-1}) və psevdo-ikinci dərəcəli reaksiyaların ($\text{q}/\text{mmol} \cdot \text{min}$) sorbsiya sürətinin sabitləridir.

Bu asılılıqlardan hesablanan k_1 və a_e qiymətləri cədvəl 4-də təqdim olunur.

Cədvəl 3

Xarici və daxili diffuziyanın sürət sabitləri [8, 12]

İon	Xarici diffuziya sürəti sabitləri		Daxili diffuziya sürəti sabitləri		
	γ	R^2	$k_d, \text{mmol} \cdot \text{q}^{-1} \cdot \text{d} \cdot \text{q}^{-0,5}$	A	R^2
Zn (II)	0,3881	0,8866	0,1993	4,7925	0,7118
Fe (III)	0,0312	0,9136	0,8152	0,3879	0,952
Cr (III)	0,1256	0,8265	136,59	731,41	0,988

R korrelyasiya əmsalıdır.

Cədvəl 4

Xarici və daxili diffuziyanın sürət sabitləri [8, 12]

İon	Psevdo-birinci dərəcəli model			Psevdo-ikinci dərəcəli model		
	a_e	k_1	R^2	a_e	k_2	R^2
Zn (II)	13,7816	0,3259	0,9308	6,0168	0,2562	0,9991
Fe (III)	6,7727	0,0278	0,9302	8,8809	0,0052	0,8918
Cr (III)	907,96	0,0999	0,9177	1666,7	0,0002	0,9933

35 °C və 50 °C-də Zn (II), Fe (III) və Cr (III) ionlarının sorbsiyasının kinetik parametrlərini hesablamaq üçün oxşar üsuldən istifadə edilmişdir.

Bundan əlavə, aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən

edilmişdir ki, sənaye kation dəyişdiricisində sink ionlarının sorbsiyası da qarışıq-diffuziya mexanizmi ilə baş verir və psevdokinci tərtib modelə tabedir.

Adsorbsiya izotermələri. Adsorbsiya izotermələri adsorbent və adsorbat arasındakı tarazlıq əlaqəsini müəyyən edir. Bu tədqiqatda əldə edilən nəticələr Lenqmuir, Freundlix və Dubinin-Raduşkeviç izoterm tənliklərindən istifadə etməklə təhlil edilmişdir. Müvafiq parametrləri hesablamaq üçün bu modellərin xətti formalarından istifadə edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, hər üç metal ionu üçün proses ən yaxşı Lenqmuir modeli ilə təsvir edilmişdir. Bu onu göstərir ki, sorbsiya funksional polimerin səthində monomolekulyar təbəqə əmələ gətirərək, enerji baxımından homogen aktiv mərkəzlərdə baş verir. Kimyəvi qarşılıqlı təsir metal ionları ilə aktiv sahələr arasında baş verir.

Termodinamik tədqiqatlar

Entalpiya (ΔH°), entropiyanın dəyişməsi (ΔS°) və sərbəst Gibbs enerjisinin dəyişməsi (ΔG°) kimi termodinamik parametrlər adsorbsiyanın termodinamik mümkünlüyünü və özbaşına getmə təbiətini müəyyən etmək üçün hesablanmışdır.

ΔH° və ΔS° qiymətləri müvafiq olaraq Zn (II), Fe (III) və Cr (III) sorbsiyası üçün $\ln Kd$ -nin $1/T$ -dən xətti asılılığının meyli bucağından və y oxu ilə kəsişməsindən hesablanmışdır. 293, 309 və 323 K-də ΔG° qiymətləri aşağıdakı tənlikdən istifadə edərək müəyyən edilmişdir:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

Zn (II), Fe (III) və Cr (III) sorbsiyası üçün ΔH° , ΔS° və ΔG° hesablanmış qiymətləri cədvəl 5-də verilmişdir.

Cədvəl 5-dən görüldüyü kimi, 293 ilə 323 K arasında olan temperatur diapazonunda ΔG° qiymətləri mənfidir və bu temperaturlarda adsorbsiya prosesinin mümkünlüyünü və kortəbiiliyini göstərir. Müsbət ΔS° qiyməti sorbsiya prosesinin dissosiativ mexanizmdən ibarət olduğunu göstərir və sorbentin sorbat üçün yaxınlığını əks etdirir.

Zn (II), Fe (III) və Cr (III) ionlarının birgə sorbsiyası. Metal ionlarının qatılığına dair tədqiqatın nəticələri aşağıdakıları göstərmişdir. İlk 25 dəqiqə ərzində Zn (II) ionları ən çox çıxarılır, qalan ionlar isə bu müddət ərzində aşağı dərəcədə sorbsiya olunur. Bu nəticə sorbsiya prinsipi ilə izah edilə bilər: ionların sorbsiya qabiliyyəti ion radiusundan asılıdır - radius nə qədər kiçik olsa, sorbsiya qabiliyyəti də bir o qədər azdır.

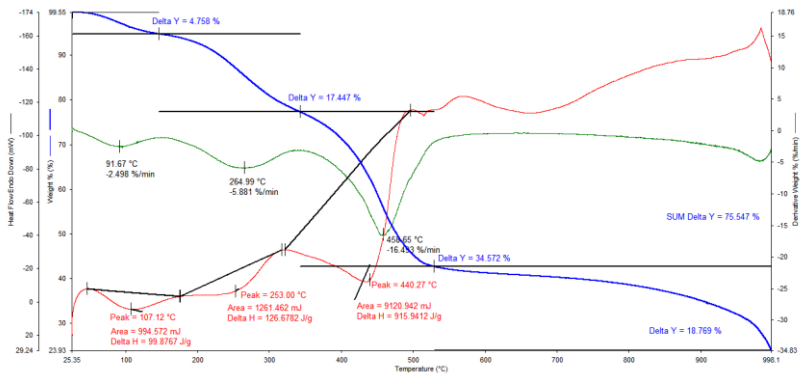
Cədvəl 5

Müxtəlif temperaturlarda fosfor saxlayan polimer sorbentlə Zn (II), Fe (III) və Cr (III) ionlarının sorbsiyası üçün ΔH° , ΔS° və ΔG° qiymətləri [14]

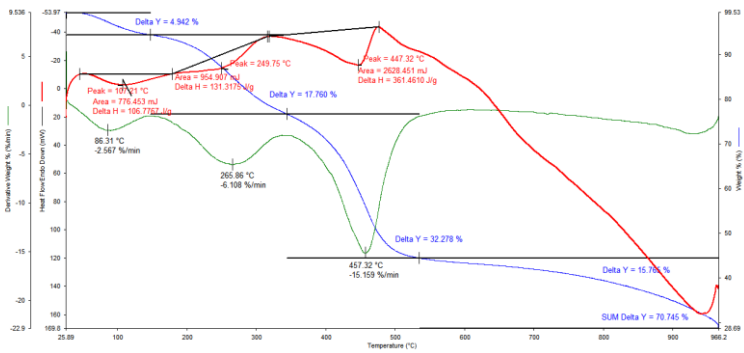
Metal ionu	T (K)	ΔS° (kJ/mol·K)	ΔH° (kJ/mol)	r^2	ΔG° (kJ/mol)
Zn ²⁺	298	+0,2169	+53,447	0,9643	-11,189
	308				-13,358
	323				-16,612
Fe ³⁺	298	+0,2153	+49,290	0,9499	-14,869
	308				-17,022
	323				-20,252
Cr ³⁺	298	+0,1107	+31,415	0,9997	-1,574
	308				-2,681
	323				-4,341

Metal ionları olan funksional polimerin tədqiqi. Tərkibində metal ionları olan funksional polimerlərin struktur xarakteristikaları müxtəlif üsullarla tədqiq edilmişdir. UB-gör spektrlərini funksional polimerin spektri ilə müqayisə etdikdə əhəmiyyətli fərqlər müşahidə oluna bilər (xüsusilə 200-400 nm diapazonunda). Bu fərqi metal ionlarının sorbsiyasından sonra polimer matrisində müvafiq birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə izah etmək olar.

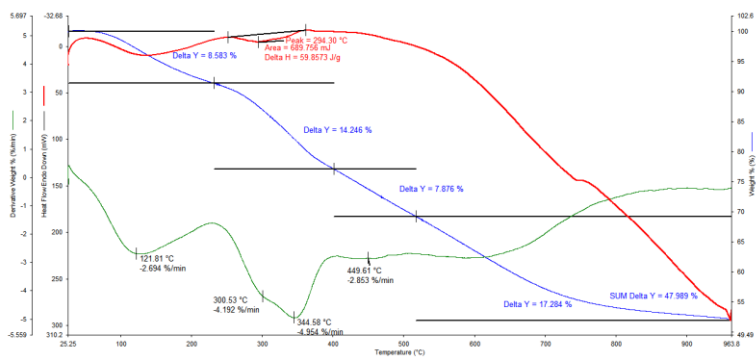
Tərkibində metal ionları olan polimerlər də termogravimetrik analizdən istifadə etməklə tədqiq edilmiş və nəticələr Şəkil 8-də təqdim olunmuşdur.



a



b



c

Şəkil 8. Metal ionları ilə FSP-in TG/DTG və DSC ayrılırları: a–Zn (II) ionları ilə, b–Fe (III) ionları ilə, c–Cr (III) ionları ilə

Alınan nəticələrə əsasən, tərkibində metal ionları olan nümunələrin termiki parçalanması aşağıdakı xüsusiyyətlərə malikdir:

- TG və DTG əyriyinə görə nümunənin parçalanması üç mərhələdə baş verir;

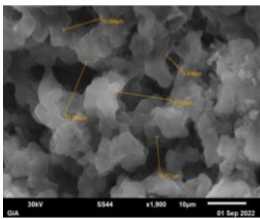
- Metal ionlarının təbiətindən asılı olaraq, üç mərhələnin hər birində kütlə itkisi müvafiq mərhələlərdə orijinal funksional polimerin kütlə itkisindən fərqlənir. Bu, həm polimer matrisindəki metal ionlarının miqdarı, həm də metal ionlarının polimer matrisində əmələ gətirdiyi birləşmələrin müxtəlif quruluşları ilə izah oluna bilər;

- DSC əyrisi kifayət qədər mürəkkəbdir və funksional polimerin DSC əyrisindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir.

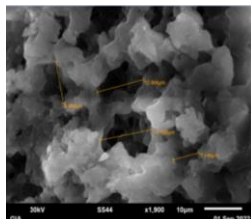
Nəhayət, polimerlərin qalıq miqdarı müqayisə edildi. Digər polimerlər üçün qiymətlər orta və oxşardır. Ümumilikdə, qalıq qiymətlər 25-50% arasında dəyişdi, bu isə tikilmiş funksional polimerlər üçün xarakterikdir.

Metal tərkibli polimerlər də rentgen şüalarının difraksiyasından istifadə etməklə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, metal ionlarının sorbsiyasından sonra funksional polimer öz amorf vəziyyətini saxlayır. Bu o deməkdir ki, metal ionları bütün həcmi və/və ya səthdə polimerlərə adsorbsiya edir.

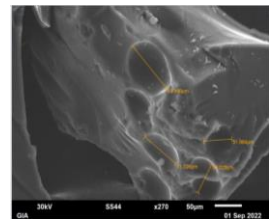
Nümunələr üçün SEM nəticələri şəkil 9-da göstərilmişdir.



a



b



c

Şəkil 9. Metal ionları ilə FSP-in SEM təsvirləri: a – Zn (II) ionları ilə, b – Fe (III) ionları ilə, c – Cr (III) ionları ilə

Bu təsvirlərin şəkil 7-də göstərilən nəticə ilə müqayisəsi onların

FSP səthindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqləndiyini göstərir.

Mikroorqanizmlərin sorbsiyası. Maya göbələyinin adsorbsiyasının tədqiqatları göstərdi ki, 7-9 pH qiymətlərində nisbətən yaxşı nəticələr əldə edilmişdir. Temperaturun artması adsorbsiya sürətinin azalmasına səbəb olur. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, fosfon və fosfat qrupları, həmçinin funksional polimerin C-Cl fraqmentləri mikroorqanizm hüceyrələrinə qıcıqlandırıcı təsir göstərir, onların quruluşunu pozur [5, 7].

NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə olaraq, markalı DSSK 2560/M27-nin BSK-nun oksidləşdirici xlorofosforlaşma reaksiyası və aralıq məhsulun sonrakı hidrolizi ilə FSP sintez edilmişdir. Alınmış polimer XRD, SEM, TGA, UB-görünən və İQ spektroskopiyaya ilə tədqiq edilmişdir. Tədqiqatın nəticələri alınmış polimerin tərkibində xlor atomlarının və fosfor tərkibli turşu qruplarının olmasını müəyyən etməyə imkan verib [1].

2. FSP-in Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ionlarına görə sorbsiya qabiliyyəti, həmçinin məhluldakı ionların ilkin qatılığı, polimerin miqdarı, mühitin pH-ı, temperatur və sorbsiya müddəti kimi amillərin prosesə təsiri öyrənilmişdir. Nəticələr göstərdi ki, müxtəlif amillərin təsirindən asılı olaraq sorbsiya dərəcəsi 100%-ə çata bilər. Maksimum sorbsiya qabiliyyəti pH 6 qiymətində müşahidə olunur. Temperaturun artması ilə sorbsiya müddəti azalmış, sorbsiya tutumu və sorbsiya dərəcəsi artmışdır [3, 4, 6, 9, 10, 11].

3. Sorbsiyanın kinetikasi öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, proses qarışıq diffuziya və psevd-ikinci dərəcəli modellə yaxşı təsvir edilmişdir. İki parametrlili izotermik modellərdən istifadə etməklə sorbsiya izotermi qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, metal ionlarının sorbsiyası monomolekulyar sorbsiyaya uyğun gəlir və kimyəvi xarakter daşıyır. Termodinamik tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, metal ionlarının sorbsiyası endotermikdir və özbaşına baş verir [8, 12, 13, 14].

4. Zn^{2+} ionlarının FSP və sənaye sorbenti olan kation dəyişdiri-

cisi KU-1 ilə sorbsiyasını müqayisə etdikdə, turşu funksional qrupların qatılığı, onların daha çox aktivliyi, yüksək kompleksmələgətirmə qabiliyyəti və polimer zənciri boyunca dispers paylanması səbəbindən sintez edilmiş polimer daha effektiv olmuşdur [2].

5. Müəyyən edilmişdir ki, Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ionlarının birgə iştirakı ilə sorbsiya zamanı Zn^{2+} ionları üstünlük təşkil edir ki, bu da sorbsiya qanunauyğunluğu ilə bağlıdır: ionların sorbsiya qabiliyyəti ion radiusundan asılıdır – radius nə qədər kiçik olarsa, sorbsiya qabiliyyəti də bir o qədər aşağı olur [3, 9, 10].

6. Metal ionlarını sorbsiya etmiş nümunələr XRD, SEM, TGA, UB-görünən və İQ spektroskopiyası ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, metal ionları polimerin həcmi boyunca bərabər paylanmışdır [1, 3].

7. Sintez olunmuş FSP mikroorqanizmlərin sorbsiyası üçün də uğurla istifadə edilə bilər. Maya göbələyinin adsorbsiya dərəcəsi sorbentin kütləsi, sorbsiya müddəti və qarışdırma sürəti artdıqca artmışdır. Temperaturun və maya göbələyin hüceyrələrinin sayının artması adsorbsiya dərəcəsinin azalmasına səbəb olmuş və ən yüksək adsorbsiya nəticələri pH 6-9-da müşahidə olunmuşdur. Alınmış yeni polimer sorbsiyadan sonra asanlıqla bərpa olunur və təkrar istifadə üçün əlverişlidir [5, 7].

Dissertasiya mövzusu üzrə çap olunmuş elmi işlər

1. Керимова Э.С. Модификация полимера для последующего использования в качестве сорбента // Journal of Baku engineering university – chemistry and biology, -2017. Том 1, №1, - с. 51-54
2. Karimova E.S. A comprison of the kinetics of sorption of zinc ions on the KU-1 cation exchanger and phosphorus-containing sorbent synthesized on the basis of butadiene-styrene rubber / Ellada Karimova, Abdulsaid Azizov, Rasim Alosmanov // Journal of Baku engineering university – chemistry and biology, -2017. Том 1, № 2, - p. 198-203
3. Керимова Э.С. Сорбция ионов Zn^{2+} фосфорсодержащим

- полимерным сорбентом на основе бутадиен-стирольного каучука / Эллада Керимова, Абдулсайд Азизов, Расим Алосманов // Bakı Universitetinin xəbərləri, -2017. № 4, - с. 11-19
4. Керимова Э.С., Азизов А.А., Алосманов Р.М., Буният-заде И.А. Сорбция ионов цинка фосфорсодержащим сорбентом марки ДССК // Koordinasion birləşmələr kimyası: analitik kimyanın aktual problemləri. Akademik Rəfiqə Əlirza qızı Əliyevanın 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi Konfrans, - Bakı: - 16 Noyabr – 17 Noyabr, - 2017, - с. 114
 5. Zakirova N.Q., Kərimova E.S., Qənbərov X.Q. Sorbentin müxtəlif qatılığının maya göbələyi hüceyrələrinin üzvi polimerin səthində adsorbsiyasına təsiri // Akademik Həsən Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekologiya: təbiət və cəmiyyət problemləri” mövzusunda III Beynəlxalq Elmi Konfrans, - Bakı: 26 Dekabr – 27 Dekabr, - 2017, - s. 315-316
 6. Керимова Э.С., Азизов А.А., Алосманов Р.М., Буният-заде И.А. Изучение сорбции ионов цинка модифицированным полимерным сорбентом // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 94-cü ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” XI Respublika Elmi Konfrans, - Bakı, Azərbaycan, -2017, - с. 9-10
 7. Керимова Э.С., Азизов А.А., Алосманов Р.М., Закирова Н.Г., Ганбаров Х.Г. Изучение адсорбции дрожжей на фосфорсодержащем полимерном сорбенте // Международная научно-техническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященная 100-летию академика Б.К.Зейналова, - Баку: 29 İyun – 30 İyun, - 2017, - с. 259
 8. Karimova E.S., Azizov A.A., Alosmanov R.M. The kinetics of sorption of iron ions on the phosphorus-containing sorbent synthesized on the basis of butadiebe-styrene rubber // Magistrantların və gənc tədqiqatçıların “Fizika və astronomiya problemləri”

- Beynəlxalq Elmi Konfrans, - Bakı: 24 May – 25 May, - 2018, - p. 252-255
9. Керимова Э.С., Азизов А.А., Алошманов Р.М. Сорбция ионов железа (III) фосфорсодержащим сорбентом марки ДССК // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” XII Beynəlxalq Elmi Konfrans, - Bakı: 3 May – 4 May, - 2018, - c. 270-272
 10. Karimova E.S. Removal of Fe (III) ions using phosphorus-containing sorbent on the basis of butadiene-styrene rubber / Ellada Karimova, Abdulsaid Azizov, Rasim Alosmanov // Azərbaycan Kimya Jurnalı, -2019. № 1, - p. 32-38
 11. Karimova E.S. Study of sorption of Cr (III) ions by phosphorus-containing polymer sorbent / Ellada Karimova, Abdulsaid Azizov, Rasim Alosmanov // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология», - 2019. Т. 62, вып. 6, - p. 112-118
 12. Karimova E.S. Synthesis of a phosphorus-containing polymeric sorbent and study of the kinetics of zinc and iron ions sorption // Journal of New Materials, Compounds and Applications, - 2022. V.6, №1, - p. 91-102
 13. Karimova E.S. The study of heavy metal ion sorption kinetics // Azerbaijan Journal of Chemical News, -2022. V. 4, № 1, - p. 32-41
 14. Karimova E.S. Thermodynamics of the sorption process of zinc and iron ions by the modified polymer // XXXIV Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященная 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, -Екатеринбург: 23 Апреля – 26 Апреля, - 2024, - p. 10

Dissertasiyanın müdafiəsi 15 may 2026-cı il tarixində saat 11⁰⁰ -da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi “Kimya İnstitutu” PHŞ-nın nəzdində fəaliyyət göstərən FD 1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1073, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 113.

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi “Kimya İnstitutu” PHŞ-nın kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Avtoreferatın elektron versiyası Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi “Kimya İnstitutu” PHŞ-nın rəsmi internet (www.kqki.az) saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 15 aprel 2026-cı il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 14.04.2026

Kağızın formatı: 60x84^{1/16}

Həcm: 39177

Tiraj: 30