

# АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

*На правах рукописи*

## **СИНТЕЗ НОВОГО ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИ- МЕРА НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУ- ЧУКА, ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ДРОЖЖЕВОГО ГРИБКА**

Специальность: 2304.01- Химия макромолекул

Отрасль науки: Химия

Соискатель: **Керимова Эллада Сабир кызы**

### **АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии

**Баку– 2026**

Диссертационная работа выполнена на кафедре “Химия высокомолекулярных соединений” Бакинского Государственного Университета.

Научные руководители: Доктор химических наук, профессор  
**Азизов Абдулсаид Абдугамид оглы**

Доктор химических наук, профессор  
**Алосманов Расим Мирали оглы**

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, доцент  
**Насиров Физули Акпер оглы**

Доктор философии по химии, доцент  
**Мамедова Самира Мирали кызы**

Доктор философии по химии  
**Мамедалиева Фарах Мамедали кызы**

Диссертационный совет FD1.15 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующий на базе ЮЛПП «Институт Химии» Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики

Председатель  
диссертационного совета: Член-корреспондент НАНА,  
доктор химических наук, профессор  
**Бабанлы Магомед Баба оглы**

Ученый секретарь  
диссертационного совета: Доктор философии по химии, доцент  
**Мамедова Ульвия Ахмед кызы**

Председатель научного  
семинара: Доктор химических наук, доцент  
**Гулиев Казым Гафар оглы**



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность и степень разработанности диссертационной работы.** Среди промышленных полимеров важное место занимают диеновые полимеры. Их важность как для исследователей, так и для инженеров обусловлено двумя причинами. Во-первых, они обладают хорошими физическими и физико-механическими свойствами. Во-вторых, наличие олефиновых групп в макромолекулах уникальным образом обеспечивает различные реакции химической модификации этих полимеров. Основная область применения таких реакций — синтез полимеров с необходимыми физическими и химическими свойствами, которые невозможно получить стандартными методами полимеризации и поликонденсации. Конкретная реакция химической модификации выбирается в зависимости от свойств получаемых новых полимеров и соответственно области применения. Например, неоспорима роль новых продуктов, синтезированных путем функционализации диеновых полимеров, в гидрометаллургии, нанотехнологиях, медицинской и электронной промышленности, решении экологических проблем.<sup>1,2,3</sup> Среди функциональных полимеров особое место занимают полимеры с фосфорсодержащими группами.

Одним из интересных вариантов внедрения фосфорсодержащих групп в макромолекулу полимера является

---

<sup>1</sup> Soumili Chakraborti, Pratip Sankar Banerjee, Debdipta Basu, Sven Wießner, Gert Heinrich, Amit Das, Shib Shankar Banerjee. *Elastomers for Soft Electronics: A Review from the Material's Perspective*. *Advanced Engineering Materials*. 2025, 27, 9, <https://doi.org/10.1002/adem.202402458>

<sup>2</sup> Design of Silyl Functionalized Emulsion SBR and its Application in Green Tire, Atif Ansari, Tapas Ranjan Mohanty, Subramanian Ramakrishnan, S. K. P. Amarnath, and Nikhil K. Singha, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2025 64 (7), 3795-3809, DOI: 10.1021/acs.iecr.4c04125

<sup>3</sup> Atif Ansari, Tapas Ranjan Mohanty, Shrabana Sarkar, S. Ramakrishnan, SKP Amarnath, Nikhil K. Singha, *Epoxy modified styrene butadiene rubber (SBR) in green tire application*, *European Polymer Journal*, Volume 213, 2024, 113069, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113069>.

реакция окислительного хлорфосфорилирования. Наличие указанных функциональных групп в продуктах модификации обеспечивает возможность проведения многочисленных химических превращений и синтеза с их участием новых типов полимеров. Эти полимеры, в свою очередь, обладают комплексными механическими и физико-химическими свойствами. Таким образом, продукты, полученные в результате модификации промышленных полимеров, в том числе диеновых, реакцией окислительного хлорфосфорилирования, благодаря своим свойствам могут найти применение в различных областях техники и технологии.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования является фосфорсодержащий полимер (ФСП), синтезированный на основе бутадиен-стирольного каучука (БСК) марки ДССК-2560/М27. Предметом исследования является изучение синтеза фосфорсодержащего полимера реакцией окислительного хлорфосфорилирования. Наряду с этим, с целью подтверждения строения синтезированного полимера были применены различные методы исследования. Также были подробно обсуждены сорбционные способности синтезированного полимера по отношению к тяжелым металлам и дрожжевым грибкам.

**Цель и задачи диссертационной работы.** Цель настоящей работы – синтез в лабораторных условиях и исследование нового полимера с заданными свойствами, полученного путём окислительного хлорфосфорилирования промышленного каучука, изучение физико-химических характеристик сорбции ионов Zn, Cr и Fe, кинетики и термодинамики сорбции, а также применение полученного продукта в сорбции микроорганизмов. Таким образом конкретные задачи, которые ставились в работе, таковы:

- модифицирование промышленного БСК реакцией окислительного хлорфосфорилирования и дальнейший гидролиз промежуточного фосфохлорированного БСК (ФХ-БСК);

- определение состава и структуры синтезированного полимера современными методами анализа;
- исследование сорбционных свойств полученного полимера по отношению к ионам цинка, железа и хрома, определение оптимальных условий сорбции;
- изучение кинетики и термодинамики процесса сорбции ионов цинка, железа и хрома;
- сравнение сорбционных свойств синтезированного полимера и промышленного сорбента КУ-1 по отношению к ионам цинка и изучение кинетики процесса сорбции;
- изучение влияния времени контакта, температуры, скорости перемешивания, массы синтезированного полимера, числа клеток дрожжевого грибка, рН среды на сорбцию дрожжевого грибка, определение оптимальных условий сорбции.

**Методы исследования.** В работе использованы современные физико-химические методы анализа для комплексного подхода при решении поставленных целей. Синтез фосфорсодержащего полимера осуществлялся методом окислительного хлорфосфорилирования. Для определения структуры и физико-химических свойств синтезированного фосфорсодержащего полимера, а также качественного и количественного анализа использовали ИК-, УФ-, электронную спектроскопию, ISP MS 7700e масс-спектрометр, проведен термический (ТГ), рентгенодифракционный анализ (РФА).

**Достоверность результатов.** Степень достоверности полученных результатов подтверждено использованием современных методов физико-химического анализа.

**Основные научные положения, представленные на защиту.**

1. Синтез нового ФСП на основе промышленного БСК;
2. Изучение структурно-сорбционных характеристик синтезированного полимера;
3. Данные об оптимальных условиях (рН, температура, время сорбции, концентрация ионов металлов, масса полимера)

сорбции ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  из их индивидуальных растворов ФСП на основе БСК;

4. Кинетические характеристики процесса сорбции ионов тяжелых металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) ФСП на основе БСК;

5. Описание изотерм и возможного механизма сорбции ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  ФСП на основе БСК на основании анализа по известным теоретическим моделям;

6. Термодинамика процесса сорбции ионов тяжелых металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) ФСП на основе БСК;

7. Данные о сравнительной сорбции ионов  $Zn^{2+}$  катионитом КУ-1 (катионит универсальный) и ФСП на основе БСК;

8. Данные сорбции при совместном присутствии ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ;

9. Данные об оптимальных условиях сорбции дрожжевого грибка ФСП на основе БСК.

**Научная новизна работы.** Впервые:

- получен новый ФСП на основе БСК марки ДССК-2560/М27 методом окислительного хлорфосфорилирования;

- с помощью комплекса методов (ИКФ-, УФ-Вид-, ЭДР-спектроскопии, СЭМ, РФА, ТГА, ДСК) определены строение, структурно-морфологические характеристики синтезированного ФСП;

- были проведены систематические исследования сорбции по отношению к ионам тяжелых металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) синтезированным ФСП;

- проведена сравнительная сорбция ионов  $Zn^{2+}$  синтезированным ФСП и промышленным катионитом КУ-1;

- проведена сорбция микроорганизмов синтезированным ФСП на примере дрожжевого грибка, а также изучено влияние температуры, количества сорбента, рН среды, числа клеток микроорганизмов на процессы сорбции.

**Практическая и теоретическая значимость работы.**

Выявленные в результате исследования закономерности могут иметь значение для химической модификации различных сополимеров, а также полимерных отходов на их основе.

Подходы, применяемые при изучении синтезированного нового полимера современными методами, могут быть использованы для определения структурных свойств различных типов полимеров и композитов. Практическая значимость наших исследований заключается в получении данных еще неизученного синтезированного ФСП на основе БСК, изучение закономерностей сорбции ионов тяжелых металлов и микроорганизмов. Синтезированный ФСП можно рекомендовать для процессов очистки сточных вод. Это позволит расширить ассортимент сорбентов для решения экологических проблем.

**Апробация и применение.** Наиболее важные результаты диссертации докладывались на Международных и Республиканских конференциях: 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 конденсированных 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» (Российская Федерация, Екатеринбург, 2024)

По результатам диссертационной работы автор имеет 14 научных публикаций, включая 7 оригинальных статей (из них 3 в моноавторстве) в журналах перечня ВАК, 7 тезисов докладов на международных и Республиканских конференциях.

**Место проведения диссертационной работы.** Диссертационная работа выполнена в Бакинском Государственном Университете на кафедре «Химия высокомолекулярных соединений».

**Объем, структура и основное содержание диссертации.** Общий объем диссертации составляет 165 страниц. Диссертационная работа состоит из введения (9488 символов), 4-х глав (151126 символов), выводов (2236 символов), списка цитируемой литературы из 160 наименований, 27 таблиц и 30 рисунков, включает в общей сложности 162850 символов.

**Личный вклад автора.** Анализ литературных данных и обоснование поставленных задач, выбор методов исследования и применение их в решении проблем, систематизация результатов экспериментов выполнялись непосредственно самим автором при консультации научных руководителей. Анализ полученных экспериментальных и спектральных данных, обсуждение полученных результатов на научных конференциях, публикация научных статей выполнялись самим истцом при содействии различных специалистов.

**Во введении** обоснована актуальность и важность проблемы, решению которой посвящена диссертационная работа, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая ценность и области применения полученных результатов.

**В первой главе** приводится обзор имеющихся литературных источников по модификации полимеров, синтезу полимерных сорбентов, по сорбции ионов тяжелых металлов, сорбции микроорганизмов.

**Во второй главе** описываются исходные материалы,

оборудование, методы и параметры реакций, используемые при синтезе ФСП, сорбции ионов металлов и дрожжей. Подробно изложены принцип работы используемых инструментальных методов, марки приборов, уровень чувствительности и программное обеспечение. Изучено влияние различных факторов на сорбционную емкость ФСП.

**Методика синтеза ФСП.** Синтез ФСП осуществлялся путем окислительного хлорфосфорилирования БСК с помощью  $PCl_3$  в присутствии газообразного кислорода. После окончания реакции жидкая фаза (побочный продукт) из реакционной среды перегоняется водоструйным насосом. В результате в реакционной колбе остается твердая фаза, которая подвергается последующим гидролизом.

**Применение ФСП для сорбции ионов металлов.** Были приготовлены и разбавлены  $10^{-1}$  М водные растворы солей  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  и  $Cr(NO_3)_3$ , которые использовались на всех этапах последующего исследования. Концентрации ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Cr^{3+}$  в растворе измеряли с помощью устройства ISP MS 7700e масс-спектрометр и фотоколориметрическим методом. Были проведены опыты по изучению сорбционной способности ФСП под влиянием различных факторов: массы полимера, исходной концентрации ионов, pH среды, времени сорбции и температуры.

**Сорбция дрожжевых грибов фосфорсодержащим полимером.** Для опыта брали биомассу дрожжевых грибов, заранее определяя количество клеток. Количество дрожжей в растворе определяли фотоэлектрическим колориметром (photoelectric colorimeter type KF77 ZALIMP) при длине волны  $\lambda=290$  нм.

**Оборудование и инструменты, используемые в работе.** ISP MS 7700e масс-спектрометр, фотоэлектрический колориметр марки KF77 ZALIMP; анализатор STA 6000 Perkin Elmer; ИК-спектрометр марки Varian 640 – IR; UV-vis (ультра-фиолетовый спектрометр); дифрактометр марки Rigaku Mini Flex 600; дрожжевые грибки *Candida guillier-*

*mondii* BDU 217; сканированный электронный микроскоп марки JEOLJSM-6610LV.

Третья глава посвящена исследованию ФСП, который был получен реакцией окислительного хлорфосфорилирования с дальнейшим гидролизом промежуточного модификата. В качестве методов исследования были применены такие методы, как ИКФ-, УФ-Вид-, ЭДР-спектроскопия, СЭМ, РФА, ТГА, ДСК.

### Исследование структуры ФСП методом ИКФ-спектроскопии.

Для интерпретации результатов, полученных методом ИКФ-спектроскопии, рассматривались спектры БСК, ФСП и четыреххлористого углерода (рис. 1-3).

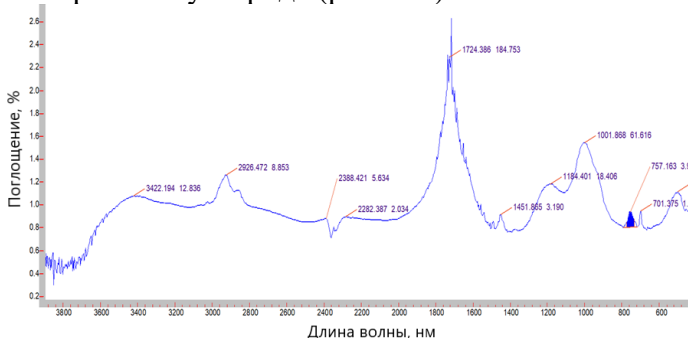


Рисунок 1. ИК-спектр четыреххлористого углерода – CCl<sub>4</sub> [1, 11]

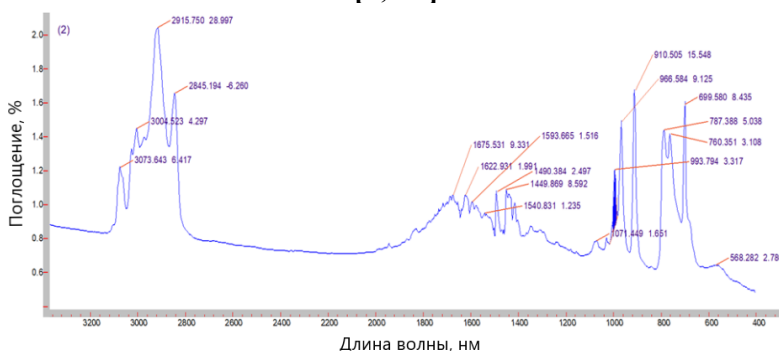
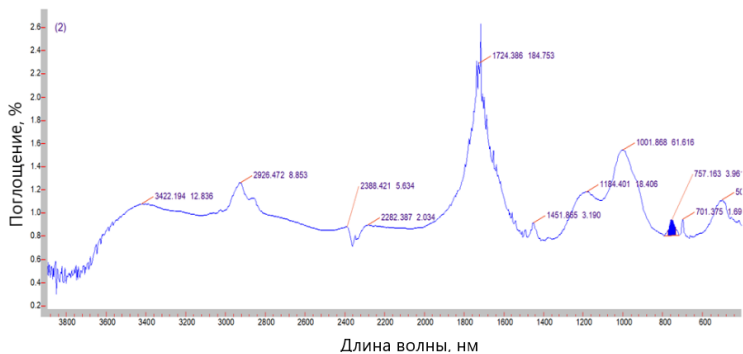


Рисунок 2. ИК-спектр бутадиен-стирольного каучука [1, 11]



**Рисунок 3. ИК-спектр модифицированного каучука [1, 11]**

Анализируя ИК-спектр четыреххлористого углерода видны полосы поглощения в области  $795\text{--}760\text{ см}^{-1}$ , что отвечает связанным с углеродом атомам хлора (рисунок 1). Из ИК-спектра БСК (рисунок 2) видны полосы поглощения в области  $3030\text{ см}^{-1}$  и  $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ , что указывает на присутствие ароматической группы, то есть бензольного кольца, характер замещения определяется по сильному поглощению ниже  $900\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения в области  $1490\text{--}1460\text{ см}^{-1}$  показывает наличие двойной связи в макромолекуле полимера.

Из рисунка 3 видно, что полосы поглощения в области  $750\text{--}700\text{ см}^{-1}$  соответствуют связям  $\text{C}\text{--}\text{Cl}$ . Во время модификации радикалы хлора присоединяются к углеродному атому по соответствующей реакции.

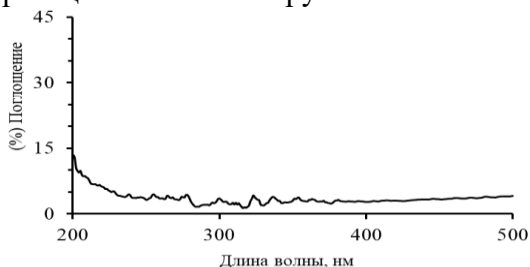
В ИК-спектре модификата полосы поглощения  $1050\text{--}1030\text{ см}^{-1}$  указывают на наличие атома фосфора, связанного с алкильной частью полимера через кислород. В полимерах в области поглощения  $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$  связанная  $\text{OH}$ -группа дает сигнал. Установлено, что для твердых веществ имеется только одна широкая полоса. Полоса поглощения  $1720\text{ см}^{-1}$  показывает наличие группы  $\text{-CO-O-}$ , которая присоединена к участкам полимера, содержащим двойные связи. Согласно литературным данным, валентные колебания  $\text{OH}^-$  - группы не зависят от природы связанного с кислородом атома (углерод или фосфор). Однако, в соединениях фосфора, содержащих  $\text{P-}$

ОН – группу и имеющих кислотные свойства, водородная связь более эффективна по сравнению с карбоновыми кислотами. В  $\text{PO}(\text{OH})_2$  – группах валентные колебания  $\text{OH}^-$  - группы, приходящиеся на длину волны  $2300 \text{ см}^{-1}$ , можно отнести к водородным связям. Асимметрические и симметрические колебания  $\text{POO}$ - группы относятся к более низким длинам волн ( $1000$  и  $1100 \text{ см}^{-1}$ ) [1, 11]

#### **. Исследование структуры фосфорсодержащего полимера методом УФ-спектроскопии**

На рисунке 4 показан УФ-спектр ФСП.

Сравнение этого спектра с литературными данными указывает на то, что исходный каучук подвергается модификации и продукт гидролиза содержит фосфорсодержащие кислотные группы.<sup>4</sup>



**Рисунок 4. УФ-спектры фосфорсодержащего полимера [10, 12]**

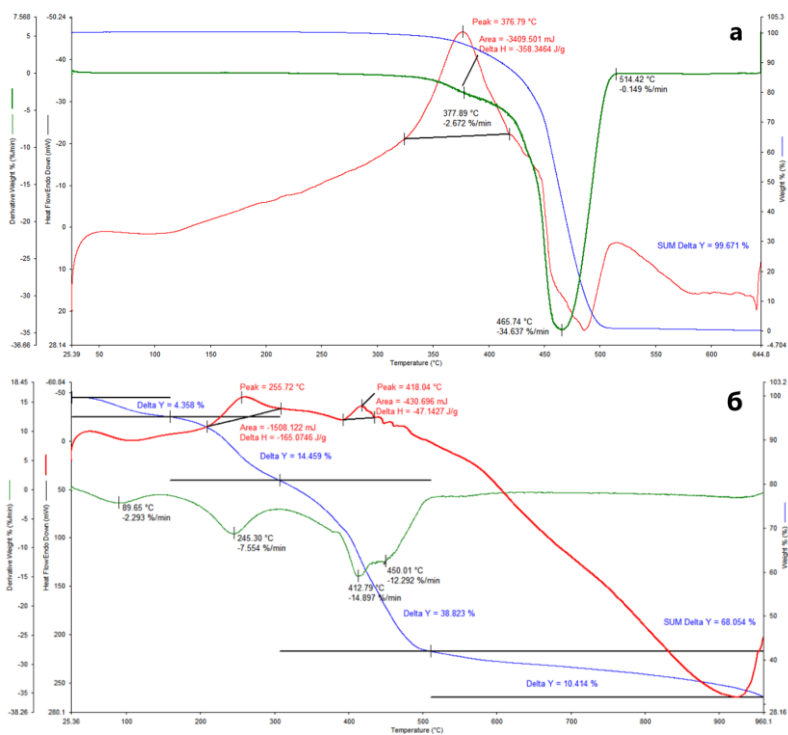
#### **Термогравиметрический анализ фосфорсодержащего полимера**

В представленной работе исследование проводили в среде аргона со скоростью  $5 \text{ К/мин}$ , нагревая от  $25$  до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для сравнения и интерпретации полученных данных в аналогичных условиях также был проанализирован исходный каучук. Результаты в виде ТГ/ДТГ и ДСК показаны на рисунке 5.

---

<sup>4</sup> Ellingford, C.; Pengchaicharoen, 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>

Как видно из рисунка 5а, кривые ТГ и ДТГ не изменяются вплоть до температуры около 300 °С. Однако на кривой ДСК с самого начала процесса заметна тенденция к экзотермическому эффекту. Следует отметить, что в это время происходит несколько процессов. Во-первых, с повышением температуры макромолекулы исходного каучука становятся более подвижными. Причина этому процесс плавления. Фактически плавление полимеров является эндотермическим процессом. Однако по мере движения макромолекул в исходном каучуке плотность упаковки полимера увеличивается. Это экзотермический процесс. Поскольку последний процесс является более доминирующим, общее  $\Delta H$  меньше нуля. После температуры около 300 °С каучук начинает терять массу.



**Рисунок 5. Кривые ТГ/ДТГ и ДСК исходного каучука (а) и его модифицированной формы (б)**

Процесс продолжается до температуры  $\sim 520$  °С. Если рассмотреть все 3 кривые, то процессы, происходящие в диапазоне температур 350-520 °С, можно разделить на две части.

Первый интервал – 350-430 °С. В этом интервале происходит интенсивный экзотермический процесс. По кривой ДСК максимальная температура соответствует  $\sim 377$  °С. А  $\Delta H$  составляет -358 Дж/г. Согласно кривой ТГ происходит потеря массы ( $\sim 10\%$ ) и максимальная потеря массы происходит при  $\sim 378$  °С. Таким образом, процессы, протекающие в первом интервале, можно объяснить следующим образом. Поскольку температура относительно высока, некоторые соединения удаляются из образца. Это создает пустоты между макромолекулами. В результате плотность упаковки макромолекул еще больше увеличивается.

Второй интервал находится между 430-530 °С. В этом случае происходит полное разрушение исходного каучука. Как видно из кривой ДСК, происходит интенсивный эндотермический процесс. Общая потеря массы составляет  $\sim 99,7\%$ . В результате остаток очень мал и составляет всего 0,4%.

Как видно из рисунка, термодеструкция ФСП достаточно сложна по сравнению с термодеструкцией исходного каучука. Прежде всего, следует отметить, что согласно кривой ТГ/ДТГ, полученный полимер разрушается в 3 стадии. Первая стадия начинается при температуре 25°С и продолжается до температуры около 150°С. При этом потеря массы составляет  $\sim 4,4\%$ .

Следует также отметить, что на первой стадии на кривой ДСК наблюдается экзотермический пик. Этот пик относительно заметен до 100 °С. В целом эта тенденция сохраняется до температуры 150 °С. Следует учитывать, что за счет испарения воды из образца между макромолекулами в полимерной матрице создаются пустоты и плотность упаковки увеличивается за счет мобильности макромолекул. Таким

образом, в первом интервале (25-150 °С по кривой ДТГ) параллельно происходят 2 процесса. Первый, т. е. испарение воды, является эндотермическим процессом, а второй, увеличение плотности упаковки макромолекул, является экзотермическим процессом. В целом процесс является экзотермическим.

Вторая стадия кривой ДТГ начинается при 150–170 °С и продолжается примерно до 320 °С. Как видно из кривой ТГ, потеря массы на этом этапе составляет 14,5%. В общем, вторая стадия разложения характеризуется относительно более высокими значениями потери массы, чем на первой ступени. На этом этапе потеря массы является результатом преобразования/разложения функциональных групп. Процесс начинается с реакции дегидратация фосфонатных и фосфатных групп в полимерах и кривые ДТГ имеют немного более сложную форму. Как видно из рисунка, пик на кривой ДТГ регистрируется при температуре около 245 °С. Вблизи этого максимума на кривой ДСК располагается пик при 255,72 °С в температурном интервале 210-310 °С. Изменение энтальпии, характеризующее экзотермический процесс, в указанном интервале составляет -165 Дж/г. Такой характер процесса свидетельствует о том, что дегидратация фосфонатных и фосфатных групп сопровождается другими процессами: образованием полифосфатных фрагментов с образованием новых связей после дегидратации; изменением плотности упаковки макромолекул.

Третья стадия термической деструкции синтезированного полимера начинается при температуре 320 °С. Как видно из рисунка, эту стадию можно разделить на 2 части. Первая часть длится до температуры примерно 510 °С. Согласно кривой ТГ/ДТГ, сначала масса медленно уменьшается в процессе, после 380 °С потеря массы быстро уменьшается (до 430 °С), что видно из интенсивного пика (413 °С) на кривой ДТГ. В температурном интервале 380-430 °С на кривой ДСК зафиксирован интенсивный экзотермический эффект (пик соответствует

температуре 418 °С). Изменение энтальпии составляет -47 Дж/г. Также на кривой ДТГ появляется новый пик при температуре 450 °С. В целом, потеря массы в температурном интервале 320-510 °С составляет 38%. При температуре 510 °С начинается вторая стадия разложения, которая продолжается до конца. Согласно кривым ДСК и ТГ/ДТГ, эта стадия характеризуется деструкцией в равной степени. Потеря массы составляет около 10%, а из-за теплового эффекта процесс эндотермический. Таким образом, третья стадия имеет достаточно сложный характер. Протекает ряд последовательно-параллельных реакций, приводящих к полной деструкции полимерной матрицы: на второй стадии происходит отделение от общей массы фрагментов, образовавшихся в результате трансформации функциональных групп, разрушение основной цепи и т.д.

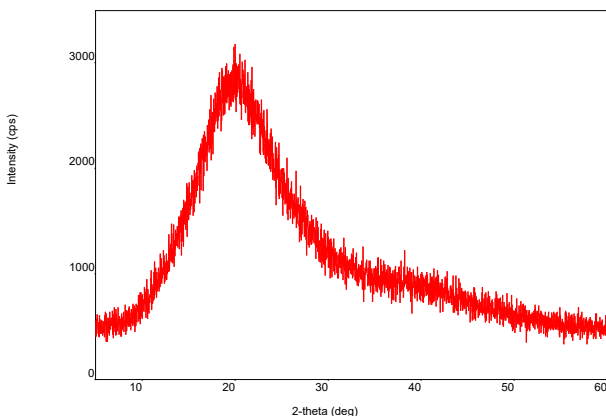
Согласно полученным результатам, общая потеря массы при термической деструкции ФСП в среде аргона составляет около 68,0%. Видно, что термическая деструкция ФСП, образующегося в результате реакции окислительного хлорфосфорилирования и гидролиза промежуточного продукта, кардинально отличается от термической деструкции исходного каучука.

### **Рентгенодифракционный анализ фосфорсодержащего полимера**

На рисунке 6 представлена дифрактограмма ФСП.

Как видно из рисунка, дифрактограмма полимера соответствует аморфной фазе. Известно, что каучуки, как и ряд промышленных полимеров, имеют аморфную структуру. БСК, использованный в нашем исследовании, также имеет аморфную структуру. Однако в процессе модификации функциональные группы, вводимые в полимерную матрицу, могут образовывать новую фазу. Полученные результаты показывают, что синтезированный ФСП так же, как исходный каучук имеет аморфную структуру. На дифрактограмме не наблюдается наличие дополнительных пиков, это говорит о

том, что система имеет одну фазу. То есть функциональные группы в составе полимера не находятся как отдельная фаза, а равномерно распределены по всей матрице и представляют вместе с полимером одну фазу, при этом полимер сохраняет общую аморфную структуру, которая характерна для промышленных каучуков.

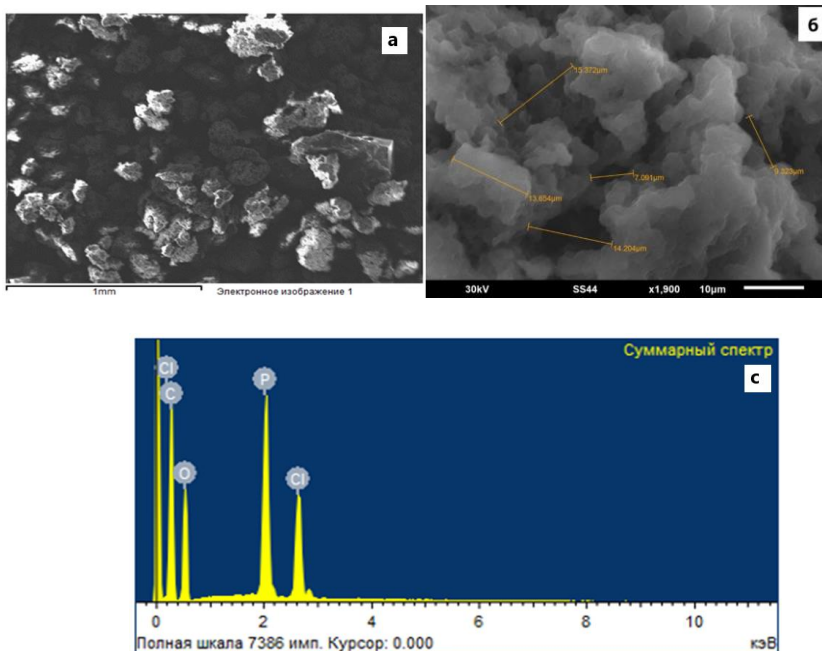


**Рисунок 6. Дифрактограммы фосфорсодержащего полимера**

### **Исследование фосфорсодержащего полимера методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией**

Были проведены исследования ФСП методом СЭМ-ЭДР-спектроскопии. В результате исследования получены снимки полимера, увеличенные в 1900 раз (рисунок 7).

Как видно из рисунка 7а и 7б, синтезированный ФСП имеет пористую структуру (по масштабам снимка можно сказать, что присутствующие поры – в мезо-, макро- и микро размерах), что нельзя сказать об исходном каучуке. В то же время определено процентное содержание находящихся в составе нового полимера элементов (соответствующий спектр представлен на рисунке 7с) (таблица 1).



**Рисунок 7. СЭМ-изображения и энергодисперсионные рентгеновские спектры фосфорсодержащего полимера**

**Таблица 1**  
**Процентное содержание элементов, находящихся в составе нового полимера**

Элемент	Весовой, %	Атомный, %
C	59.68	69.96
O	28.17	24.79
P	7.40	3.37
Cl	4.75	1.89

Как видно, образец ФСП помимо атомов углерода содержит атомы фосфора, хлора и кислорода. Рассматривая элементный состав синтезированного полимера, можно заключить, что 2 из

10 элементарных звеньев модифицированы фосфорсодержащими группами.

Кроме того, одно элементарное звено содержит атом хлора. Поскольку количество кислорода более чем эквимолярно фосфору, можно предположить, что макромолекулы связаны между собой кислородом, то есть имеют тип связей С-О-С.

Кроме того, учитывая относительно большее количество элементарных звеньев бутадиена в макромолекуле БСК, а также экранирование элементарных звеньев стирола в результате конформационных превращений, модификация путем окислительного хлорфосфорилирования промышленного полимера преимущественно протекает в трёх направлениях:

- окисления;
- фосфохлорирования (промежуточный модификат содержит фрагменты с фосфонил-, фосфорилдихлоридными группами; в результате гидролиза промежуточного модификата фосфонил-, фосфорилдихлоридные группы превращаются в фосфоновые и фосфатные группы; наличие атомов хлора в ФСП указывает на то, что реакция идет в направлении присоединения двойной связи; выделение хлористого водорода из реакционной колбы во время реакции фосфохлорирования свидетельствует о том, что реакция также идет в направлении замещения;
- сшивания (ФСП нерастворим в соответствующих органических растворителях, что указывает на то, что он является полимером с трехмерной пространственной структурой).

**Четвертая глава** посвящена исследованию сорбции ионов Zn, Fe и Cr, а также дрожжевого грибка синтезированным полимером, а также проведению сравнительной сорбции ионов цинка на ФСП и промышленном катионите КУ-1, проведению кинетических и термодинамических исследований.

**Исследование сорбционных свойств ФСП.** В представленной главе изучалась сорбционная способность полимера по отношению к ионам Zn (II), Fe (III) и Cr (III).

С целью выяснения механизма сорбции ионов металлов фосфорсодержащим полимером, а также определения изменений, происходящих в полимерной матрице в процессе сорбции, были изучены образцы полимеров, содержащих ионы металлов, с использованием УФ, ТГ/ДТГ, ДСК, РД и СЭМ.

### Исследование сорбции ионов металлов

Начальная концентрация ионов металлов влияет на их распределение между твердой (в нашем случае ФСП) и жидкой фазами (раствором ионов металла). По мере увеличения исходной концентрации ионов металлов в растворе активные центры полимера заполняются. В приведенной таблице 2 показано влияние исходной концентрации ионов Zn (II), Fe (III) и Cr (III) в растворе на сорбционную способность (сорбционная емкость и степень сорбции) фосфорсодержащего полимера.

**Таблица 2**

### Влияние исходной концентрации ионов металлов на процесс сорбции [3, 9, 11]

Zn (II)	C <sub>0</sub> , М	0,34 ×10 <sup>-3</sup>	0,58 ×10 <sup>-3</sup>	0,958 ×10 <sup>-3</sup>	5,03 ×10 <sup>-3</sup>	6,36 ×10 <sup>-3</sup>	14,03 ×10 <sup>-3</sup>
	СЕ, мг/г	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 <sub>0</sub> , М	0,9 ×10 <sup>-3</sup>	1,1 ×10 <sup>-3</sup>	1,5 ×10 <sup>-3</sup>	1,7 ×10 <sup>-3</sup>	2,2 ×10 <sup>-3</sup>	2,6 ×10 <sup>-3</sup>
	СЕ, мг/г	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 <sub>0</sub> , мг/л	402,6	2459,4	5094,3	7159,6	9856,3	11197,5
	СЕ, мг/г	12	171	935	948	980	990
	R, %	9.6	23.2	61.2	44.1	33.1	29,5

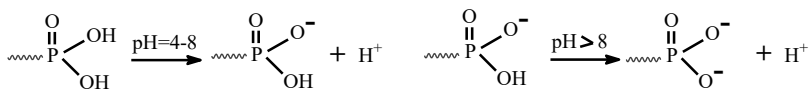
Как видно, с увеличением начальной концентрации ионов металла в растворе наблюдается увеличение их сорбционной

емкости. С увеличением концентрации ионов металлов в растворе увеличивается вероятность их столкновения с сорбционными центрами полимера. Наряду с этим, движущая сила массообмена лучше, что способствует снижению сопротивления массообмену и увеличению адсорбционной способности ФСП.

Наряду с этим, было исследовано влияние массы ФСП на сорбцию ионов металлов. Согласно результатам исследования с увеличением массы полимера степень сорбции увеличивается, а сорбционная емкость снижается. Первый факт можно объяснить следующим образом: с увеличением массы полимера увеличивается площадь поверхности твердой фазы в системе «твердая фаза – раствор ионов металлов». Это приводит к увеличению количества активных сорбционных центров, участвующих в процессе сорбции. Однако снижение сорбционной емкости с увеличением массы полимера может быть объяснено следующим образом: хотя площадь, подвергающаяся адсорбции, увеличивается вместе с массой полимера, в связи с тем, что адсорбированное количество ионов металлов не увеличивается пропорционально (линейно) с ростом количества полимера, соотношение (сорбционная способность) между массой адсорбата (мг) и масса полимера (г) уменьшается. При контакте полимера и ионов металлов из раствора адсорбция происходит быстро и в больших количествах.

Изучено влияние рН среды на сорбционную способность ФСП по отношению к ионам Zn (II), Fe (III) и Cr (III). Было установлено, что увеличение рН раствора от 1 до 6 привело к увеличению значения R от 27 до 82,2 %, а дальнейшее увеличение рН раствора от 6 до 11 привело к уменьшению R от 82,2 до 30 % (для ионов Zn). Наивысшие значения эффективности удаления были получены в слабо-кислых и нейтральных растворах (рН 6-7). Это связано с тем, что при низких значениях рН ( $\text{pH} < 3$ ) функциональные группы полимера протонированы. Данные показывают, что в более

кислой среде, когда рН раствора находится в пределах рН = 1-3, наблюдается относительно низкая степень адсорбции. Это можно объяснить присутствием ионов Zn (II) в этом диапазоне рН в виде формы аквакомплексов:  $[Zn(H_2O)_n]^{2+}$ . Адсорбция протекает в основном в результате координации ионов с - P = O группами. Однако эти группы также являются активными центрами для протонов благодаря образованию водородной связи - P = O-----H<sup>+</sup>, что приводит к вытеснению ионов металла. С другой стороны, ФСП имеет низкую набухаемость в этом интервале рН и количество доступных мест связывания для поглощения ионов Zn (II) мало. С уменьшением кислотности раствора в диапазоне рН = 4-6, степень адсорбции ионов металлов постепенно увеличивается и достигает максимума при рН 6. Затем, с увеличением рН в более щелочную область, степень адсорбции неуклонно снижается. При увеличении рН среды, ФСП постепенно ионизируется. В частности, полимер приобретает следующие структуры:  $\sim P(O)(OH)(O^-)$  (в диапазоне рН = 4-8) и  $\sim P(O)(O^-)(O^-)$  (при рН > 8).



При этом сорбция происходит за счет ионной координации и/или ионного взаимодействия, частичной трансформации существующих аквакомплексов ( $[Zn(OH)(H_2O)_{n-1}]^+$ ) в гидроккомплексы. В связи с этим при рН > 3 возможно образование как аммонийных, так и ацетатных комплексов различного состава, структуры и стабильности. Таким образом, ионы металлов в растворе при значении рН > 3 будут присутствовать в виде аква-, гидроксо- и аммонийных комплексов. В частности, при значении рН 6, что соответствует максимальной сорбционной емкости, ионы Zn преимущественно присутствуют в форме аммиачного комплекса следующего типа:  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ . Когда рН

увеличивается, их количество в растворе уменьшается. Такие виды комплекса легко адсорбируются полностью ионизированным полимером ( $\sim P(O)(O^-)(O^-)$ ). Последнее увеличение концентрации аммиака между диапазоном рН 10-11 приводит к образованию относительно нестабильного комплекса  $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ . В результате, для дальнейших сорбционных экспериментов был выбран исходный рН 6.0.

Для ионов Fe(III) увеличение рН раствора от 1 до 6 привело к увеличению значения R от 23 до 90,7 %, а дальнейшее увеличение рН раствора от 6 до 11 привело к уменьшению R от 90,7 до 19 %. Наивысшие значения эффективности удаления были получены в слабо-кислых растворах (рН 6). А для ионов хрома (III) увеличение рН раствора от 1 до 6 привело к увеличению значения R от 18,4 до 61,2 %, а дальнейшее увеличение рН раствора от 6 до 11 привело к уменьшению R от 61,2 до 30 %. Наивысшие значения эффективности удаления были получены в слабо-кислых растворах (рН 6).

Одним из важных параметров оптимизации сорбционных процессов и их применения в промышленности является время контакта жидкой (раствора ионов металлов) и твердой фаз (фосфорсодержащий полимер), время, необходимое для установления равновесия в системе. Для этого была изучена зависимость параметров сорбции от времени. Результаты экспериментов показали, что сорбция ионов Zn(II) и Cr(III) происходит быстро уже в первые 5 минут и становится медленнее вблизи равновесия. А для сорбции ионов Fe(III) этот параметр составляет 10 минут.

Одним из основных факторов, влияющих на процессы сорбции, является температура. Для изучения влияния этого фактора была проведена сорбция ионов металлов ФСП при различных температурах (25, 35 и 50 °C). Выявлено что, повышение температуры только сокращает время сорбции ионов металлов. Это связано с тем, что исходная концентрация ионов металлов не высокая. Согласно полученным

результатам, при проведении сорбции ионов Zn при температуре 25 °С равновесие в системе достигается в течение 25 минут, а степень сорбции составляет 100%. Такое значение степени сорбции достигается за 10 минут при 35 °С и за 7 минут при 50 °С. Аналогичная тенденция была зафиксирована также для ионов железа и хрома. Так, для ионов железа равновесие наступает в течение 70 (25 °С), 65 (35 °С) и 55 минут (50 °С). При повышении температуры при сорбции ионов хрома равновесие достигается через 35 (25 °С), 30 (35 °С) и 25 минут (50 °С).

Для выявления влияния температуры предварительно взяли образцы (т.е. растворы ионов металлов с большей концентрацией) и установили, как температура влияет на сорбционные свойства полимера следующим образом:

- увеличивается степень сорбции и сорбционная емкость полимера по всем трем ионам металлов;

- равновесие в системе «полимер–раствор ионов металла» устанавливается за более короткий промежуток времени (если концентрация растворов ионов металлов не высокая).

Этот результат можно объяснить следующим образом:

- подвижность ионов металлов увеличивается с ростом температуры;

- с ростом температуры конформационные превращения макромолекулы происходят быстрее, что приводит к вовлечению в процесс сорбции большего количества активных центров;

- сорбция имеет химическую природу.

### **Определение кинетических параметров сорбции ионов Zn(II), Fe(III), Cr(III)**

В наших исследованиях определен лимитирующий этап изучения сорбционных процессов. В качестве экспериментальных результатов использовалась зависимость процесса сорбции от времени.

Вклад внешней диффузии в процесс сорбции ионов на полимере может быть описан уравнением (1):

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

где  $F$  – скорость достижения равновесия, рассчитываемая по формуле  $F = q_t / q_e$  ( $q_t$  – величина сорбции (мг/г) в момент времени  $t$ ,  $q_e$  – величина сорбции в равновесном состоянии (мг/г));

$\gamma$  – некоторая величина, постоянная для данных условий;

$t$  – время сорбции (мин).

Был построен график зависимости  $-\ln(1-F) = f(t)$ . Из полученных данных (для ионов Zn:  $\ln(1-F) = -0.3881 \cdot t$ ; коэффициент корреляции – 0.8866; для ионов Fe:  $\ln(1-F) = -0.0312 \cdot t$ ; коэффициент корреляции – 0.9136; для ионов Cr:  $\ln(1-F) = -0.1256 \cdot t$ ; коэффициент корреляции – 0.8265) экспериментальные кинетические данные не подчиняются модели внешней диффузии (т.к. коэффициенты корреляции не высокие). В общем, только на начальных участках наблюдается прямолинейная зависимость функции  $-\ln(1-F) = f(t)$ , и кинетические кривые не описывают только внешнедиффузионный механизм в течении всего процесса. Процесс протекает с уменьшением влияния внешнедиффузионного фактора и с увеличением влияния внутريدиффузионного фактора. Таким образом, данный процесс идет в смешаннодиффузионном режиме, а именно, протекает с диффузией в пленке раствора и диффузией в зерне функционального полимера.

Для того чтобы оценить вклад внутренней диффузии в процесс сорбции используется эмпирическое уравнение (2):

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

где  $q_t$  – количество сорбированного иона на единицу массы полимера во времени  $t$ , мг/г;

$k_d$  – константа скорости внутренней диффузии, мг·г<sup>-1</sup>·мин<sup>-0,5</sup>;

$t$  – время сорбции, мин.

Если в процессе сорбции внутренняя диффузия является лимитирующей стадией, то экспериментальные данные должны подчиняться прямолинейным отношениям в координатах  $q_t - t^{1/2}$ . На основе полученных данных находили параметры для внутренней диффузии (для ионов Zn:  $q_t = 0.1993 \cdot t^{1/2} + 4.7925$ ; коэффициент корреляции – 0.7118; для ионов Fe:  $q_t = 0.8152 \cdot t^{1/2} + 0.3879$ ; коэффициент корреляции – 0.9520; для ионов Cr:  $q_t = 136.59 \cdot t^{1/2} + 731.41$ ; коэффициент корреляции – 0.9880).

В большинстве же случаев указанная зависимость является мультилинейной и характеризуется 2-3 участками, и описывается уравнением:

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

где  $A$  – отрезок, отсекаемый на зависимости  $q_t = f(t^{1/2})$ , на оси ординат.

Величина  $A$  в уравнении (3) характеризует толщину граничного слоя. Начальный участок (внешнедиффузионная кинетика) показывает диффузию сорбата (ионов металлов) через слой раствора к поверхности функционального полимера. Внутридиффузионный процесс описывает второй участок, из наклона которого определяется константа скорости внутренней диффузии. Во всех случаях имеет место смешанная кинетика. Константы скорости внешней и внутренней диффузии представлены в таблице 3.

Предполагается, что существенный вклад в кинетику всего процесса может вносить стадия собственно сорбции. Поэтому для описания закономерности этой кинетической стадии использовали модели псевдопервого и псевдовторого порядков реакции, которые в линейной форме выражены уравнениями (4) и (5):

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

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

где  $a_e$  и  $a_t$  – величина равновесной сорбции и величина сорбции в момент времени  $t$ , соответственно, ммоль/г;

$k_1$ ,  $k_2$  – константы скорости сорбции реакции псевдопервого ( $\text{мин}^{-1}$ ) и псевдвторого порядков ( $\text{г/ммоль} \cdot \text{мин}$ ) соответственно.

Вычисленные из этих зависимостей значения  $k_1$  и  $a_e$ , представлены в таблице 4.

**Таблица 3**  
**Константы скорости внешней и внутренней диффузии [8, 12]**

Ион	Константы скорости внешней диффузии		Константы скорости внутренней диффузии		
	$\gamma$	$R^2$	$k_d, \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0,5}$	$A$	$R^2$
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

$R$  – коэффициент корреляции.

**Таблица 4**  
**Константы скорости модели псевдопервого и псевдвторого порядков [8, 12]**

Ион	Модель псевдопервого порядка			Модель псевдвторого порядка		
	$a_e$	$k_1$	$R^2$	$a_e$	$k_2$	$R^2$
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

Аналогичным методом были рассчитаны кинетические параметры сорбции ионов Zn, Fe и Cr при температуре 35 °C и 50 °C.

Кроме того, в результате проведенных исследований установлено, что сорбция ионов цинка на промышленном катионите также происходит по смешанно-диффузионному механизму и подчиняется псевдвторой модели.

## Изотермы адсорбции

Изотермы адсорбции определяют равновесное соотношение между адсорбентом и адсорбатом. Результаты, полученные в этом исследовании, были проанализированы с использованием уравнений изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Для расчета соответствующих параметров были использованы линейные формы указанных моделей. Установлено, что для всех трех ионов металлов процесс лучше описывается моделью Ленгмюра. Это свидетельствует о том, что сорбция происходит на энергетически однородных активных центрах с образованием мономолекулярного слоя на поверхности функционального полимера. При этом между ионами металлов и активными центрами происходят химические взаимодействия.

## Термодинамические исследования

Термодинамические параметры, такие как энтальпия ( $\Delta H^\circ$ ), изменение энтропии ( $\Delta S^\circ$ ) и изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) были рассчитаны для определения термодинамической целесообразности и спонтанной природы адсорбции.

Значения  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  были рассчитаны из наклона и перехвата линейного графика зависимости  $\ln K_d$  от  $1/T$  для сорбции Zn, Fe и Cr соответственно. Значения  $\Delta G^\circ$  при 293, 309 и 323 К были определены с помощью следующего уравнения:

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

Рассчитанные значения  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  для сорбции Zn, Fe и Cr представлены в таблице 5.

Как можно видеть в таблице 5, значения  $\Delta G^\circ$  отрицательны в диапазоне температур от 293 до 323 К, что свидетельствует о целесообразности и спонтанности процесса адсорбции при этих температурах. Положительное значение  $\Delta S^\circ$  показывает, что сорбционный процесс включает диссоциативный механизм и отражает сродство сорбента к сорбату.

Таблица 5

**Значения  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  для сорбции ионов цинка, железа и хрома ФСП сорбентом при различных температурах [14]**

Ион металла	T (K)	$\Delta S^\circ$ (кДж/моль·К)	$\Delta H^\circ$ (кДж/моль)	$\Delta G^\circ$ (кДж/моль)
$Zn^{2+}$	298	+0,2169	+53,447	-11,189
	308			-13,358
	323			-16,612
$Fe^{3+}$	298	+0,2153	+49,290	-14,869
	308			-17,022
	323			-20,252
$Cr^{3+}$	298	+0,1107	+31,415	-1,574
	308			-2,681
	323			-4,341

### **Совместная сорбция ионов Zn (II), Fe (III) и Cr (III)**

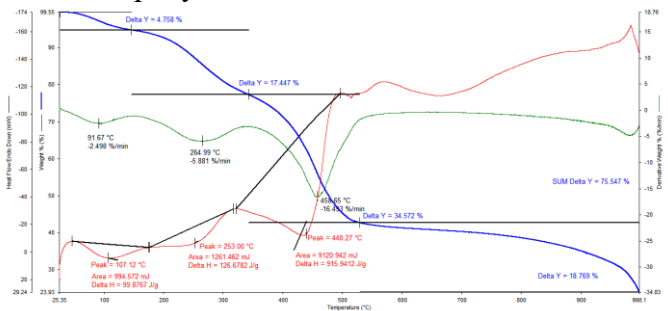
Результаты исследования совместной сорбции ионов металлов показали следующее. В первые 25 минут в наибольшей степени извлекаются ионы цинка (II), а остальные ионы в данный промежуток времени сорбируются значительно ниже. Такой результат можно объяснить исходя из закономерности сорбции: способность ионов сорбироваться зависит от ионного радиуса – чем меньше радиус, тем ниже сорбционная способность.

### **Исследование функционального полимера, содержащего ионы металлов**

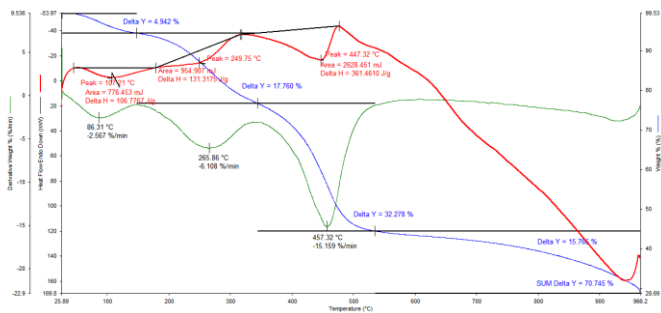
Структурные характеристики функциональных полимеров, содержащих ионы металлов, изучались с использованием различных методов исследования.

Сравнивая УФ-вид спектры со спектром функционального полимера, можно заметить значительную разницу (особенно в диапазоне 200–400 нм). Такое различие можно объяснить образованием соответствующих соединений в полимерной матрице после сорбции ионов металлов.

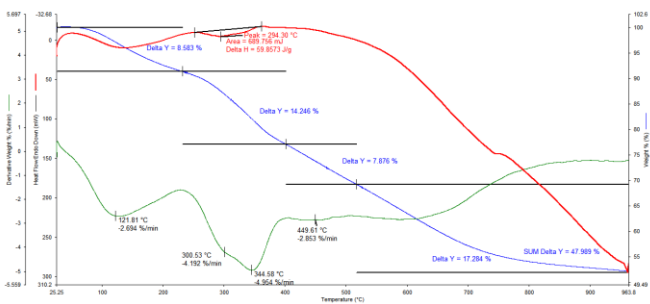
Полимеры, содержащие ионы металлов, также изучались с помощью термогравиметрического анализа. Результаты представлены на рисунке 8.



а



б



с

**Рисунок 8. ТГ/ДТГ и ДСК кривые фосфорсодержащего полимера с ионами металлов: а – с ионами цинка, б – с ионами железа, с – с ионами хрома**

Согласно полученным результатам, термическая деструкция

образцов, содержащих ионы металлов, имеет следующие особенности:

- согласно кривым ТГ и ДТГ деструкция образцов происходит в три стадии;

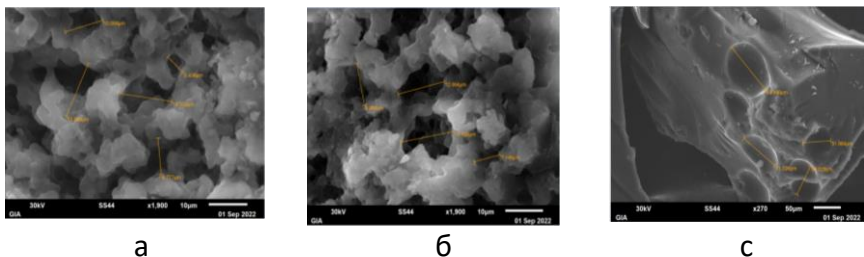
- в зависимости от природы ионов металла величина потери массы на каждой из 3 стадий отличается от величины потери массы исходного функционального полимера на соответствующих стадиях. Это можно объяснить как количеством ионов металлов в полимерной матрице, так и различной структурой соединений, которые ионы металлов образуют в полимерной матрице;

- кривая ДСК довольно сложна и существенно отличается от кривой ДСК функционального полимера.

Наконец, сравнивали остаточные количества полимеров. Для других полимеров значения были умеренными и близкими. В целом, значения остатков находились в диапазоне от 25 до 50 %, что типично для сшитых функциональных полимеров.

Металлсодержащие полимеры были также исследованы методом РФА. Было выявлено, что после сорбции ионов металлов фосфорсодержащий полимер сохраняет свою аморфность. Это означает, что сорбция ионов металлов полимером происходит по всему объему и/или на поверхности.

Результаты образцов методом СЭМ представлены на рисунке 9.



**Рисунок 9. СЭМ-изображения фосфорсодержащего полимера с ионами металлов: а – с ионами цинка, б – с ионами железа, с – с ионами хрома**

Сравнение этих изображений с результатом, приведенным на рисунке 7 показывает, что они существенно отличаются от поверхности ФСП.

### **Сорбция микроорганизмов**

Исследования сорбции дрожжей показали, что относительно хорошие результаты достигаются при значениях рН 7–9. Повышение температуры приводит к снижению скорости адсорбции. Следует также отметить, что фосфон и фосфатные группы, а также С-Сl фрагменты функционального полимера оказывают раздражающее действие на клетки микроорганизмов, разрушая их структуру [5, 7].

## **ВЫВОДЫ**

1. Впервые синтезирован ФСП в результате реакции окислительного хлорфосфорирования БСК марки ДССК 2560/М27 с последующим гидролизом полученного промежуточного модификата. Полимер исследован методами РФА, СЭМ, ТГА, УФ-видимой и ИКФ-спектроскопии. Результаты этих исследований позволили определить наличие атомов хлора и фосфорсодержащих кислотных групп в составе нового полимера [1].

2. Изучена сорбционная емкость фосфорсодержащего полимера по отношению к ионам  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , а также влияние на процесс таких факторов, как исходная концентрация растворов ионов, количество полимера, рН среды, температура и время сорбции. Полученные результаты показали, что в зависимости от показателей различных факторов степень сорбции может достигать 100%. Максимальная сорбционная емкость наблюдается при значении рН 6. С повышением температуры время сорбции уменьшается, а сорбционная емкость и степень сорбции увеличиваются [3, 4, 6, 9, 10, 11].

3. Изучена кинетика сорбции и установлено, что процесс хорошо описывается смешанно-диффузионной и моделью псевдовторого порядка. Построена изотерма сорбции с использованием двухпараметрических изотермических моделей. Установлено, что сорбция ионов металлов соответствует мономолекулярной сорбции и носит химический характер. В результате термодинамических исследований установлено, что сорбция ионов металлов эндотермична и протекает самопроизвольно [8, 12, 13, 14].

4. При сравнительной сорбция ионов  $Zn^{2+}$  ФСП и промышленным катионитом КУ-1 синтезированный полимер оказался более эффективным за счет концентрации кислотных функциональных групп, их большей активности, высокой комплексообразующей способности и дисперсного распределения по полимерной цепи [2].

5. Выяснено, что при совместном присутствии ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  преимущественно сорбируются ионы  $Zn^{2+}$ , что связано с закономерностью сорбции: способность ионов сорбироваться зависит от ионного радиуса – чем меньше радиус, тем ниже сорбционная способность [3, 9, 10].

6. Металлсодержащие образцы были исследованы методами РФА, СЭМ, ТГА, УФ-видимой и ИКФ-спектроскопии. Установлено, что ионы металлов равномерно распределены по всему объему полимера [1, 3].

7. Синтезированный ФСП также может успешно применяться для сорбции микроорганизмов. Степень адсорбции дрожжевого грибка увеличивается с увеличением массы сорбента, времени сорбции и скорости перемешивания. Увеличение температуры и числа клеток дрожжевых грибов приводит к понижению степени адсорбции, а наиболее высокие значения адсорбции наблюдаются при pH 6-9. Сорбент легко подвергается регенерации и пригоден для повторного использования [5, 7].

**Основные результаты диссертационной работы  
опубликованы в нижеследующих научных трудах**

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 / El-lada 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 бутадиев-стирольного каучука / Эллада Керимова, Абдулсайд Азизов, Расим Алоسمанов // Bakı Universitetinin xəbərləri, -2017. № 4, - с. 11-19
4. Керимова Э.С., Азизов А.А., Алоسمанов 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., Алоسمанов 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-

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 юбилею 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 butadiene-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., Алосманов 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, - с. 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



Защита диссертации состоится 15 мая 2026-го года в 11<sup>00</sup> на заседании Диссертационного совета FD 1.15, действующего на базе ЮЛПП «Институт Химии» Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики.

Адрес: AZ 1073, город Баку, проспект Г.Джавида, 113.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮЛПП «Институт Химии» Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики.

Электронная версия автореферата размещена на официальном сайте ([www.kqki.az](http://www.kqki.az)) ЮЛПП «Институт Химии» Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики.

Автореферат разослан по соответствующим адресам 15 апреля 2026-го года.

Подписано в печать: 14.04.2026

Формат бумаги: 60x84<sup>1/16</sup>

Объём: 39511

Тираж: 70