



UDK: 541. 64: 678. 745. 547. 235

Bunyodjon MAXKAMOV,
Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti o'qituvchisi, PhD
E-mail: chemistry_89@inbox.ru
Dilfuza GAFUROVA,
Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti professori, k.f.d

O'zbekiston Milliy universiteti professori, kimyo fanlari doktori taqriziga asosida M.A. Mahkamov

VERMIKULIT VA AKRILONITRIL ASOSIDA POLIMER KOMPOZITSION SORBENTLAR OLINISHI VA KOSSALARI

Abstract

Vermikulit asosida polimer kompozitsion sorbentlar sintez qilish maqsadida vermiculit qatlamlari orasida akrilonitril va malein anhidridini sopolimerlanish reaksiyasi amalga oshirildi. Sintez qilingan polimer kompozitsion materialni gidroksilamin bilan modifikatsiyalab, ion almashtiruvchi sorbent olindi. Ushbu sorbentni fizik-kimyoviy usullar bilan tadqiq qilindi va unga Cu(II), Ni(II) ionlarini sorbsiyasi o'rganildi.

Kalit so'zlar: Vermikulit, akrilonitril, malein anhidrid, sopolimerlanish, sorbsiya, kinetika.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕР КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ВЕРМИКУЛИТА И АКРИЛОНИТРИЛА

Аннотация

Для синтеза полимерных композиционных сорбентов на основе вермикулита была проведена реакция сополимеризации акрилонитрила и малеинового ангидрида между слоями вермикулита. Ионообменный сорбент получали модифицированием синтезированного полимерного композиционного материала гидроксиламином. Данный сорбент исследовали физико-химическими методами и изучали сорбцию ионов Cu(II), Ni(II).

Ключевые слова: Вермикулит, акрилонитрил, малеиновый ангидрид, сополимеризация, сорбция, кинетика.

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE SORBENTS BASED ON VERMICULITE AND ACRYLONITRILE

Annotation

For the synthesis of polymer composite sorbents based on vermiculite, acrylonitrile and maleic anhydride copolymerization reaction between vermiculite layers was carried out. The ion-exchange sorbent was obtained by modifying the synthesized polymer composite material with hydroxylamine. This sorbent was studied by physicochemical methods and studied the sorption of Cu(II), Ni(II) ions.

Key words: Vermiculite, acrylonitrile, maleic anhydride, copolymerization, sorption, kinetics.

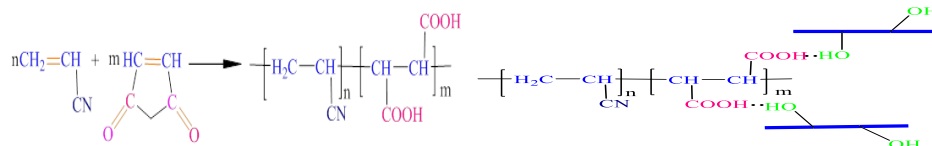
Kirish. Dunyoda ion almashinuvchi sintetik ionitlarni ishlab chiqarish bir necha barobar ortgan bo'lsa-da, ishlab chiqarish tarmoqlari ortishi va rivojlanib borgan sari ionitlarga talab ortib bormoqda. Bu borada import o'rini bosadigan termik va kimyoviy barqaror ionitlarni sintez qilish usullarini yaratish, ularning fizik-kimyoviy jihatlarini amaliyotga tadbiiq qilish va ishlab chiqarishni yo'lga qo'yish muhim masalalardan biri hisoblanadi. Kompleks xossaga ega bo'lgan tarkibida ham kislotali, ham asosli guruhlarini tutuvchi ionalmashinuvchi materiallar olish, qimmatbaho, rangli va noyob metall ionlariga nisbatan selektivligini aniqlash, oqava suvlarni tirik organizmlarga salbiy ta'sir qiluvchi zaharli va og'ir metall ionlaridan tozalash muhim omillardan sanaladi.

Vermikulit qatlamlararo bo'shlig'i oktaedral, tetraedral tuzilishli bo'lib, tarkibida kation almashinadigan guruhlar mavjud bo'lib, uni kimyoviy o'zgartirish natijada noorganik-organik gibrid materiallar hosil qilish mumkin [1-2]. Uni kimyoviy moddalar va issiqlikka nisbatan yuqori qarshilikka egaligi, haroratni ushlab turish va suvni adsorbsiyalash qobiliyatiga egaligi uchun polimer kompozitlar ishlab chiqarishda mustahkamlovchi material sifatida ishlatiladi. Vermikulitda shuningdek kation almashinish qobiliyati mavjud bo'lib, qatlamlararo bo'shlig'ida suv molekullari va almashinadigan kationlarga ega bo'lgan 2:1 nisbatdagi qatlamli alyuminiy silikat mineralarining bir turidir [3].

Organik yoki noorganik moddalar vermiculit bo'shlig'iga fizik-kimyoviy usul bilan kiritilib, natijada turli xil funksional guruhlar tutgan ion almashinuvchi sorbentlar sintez qilingan [4-5].

Sintetik poliakrilonitril (PAN) polimerlarning muhim vakili bo'lib, metall ionlarini tanlab ajratib oluvchi sorbentlar sintez qilishda keng qo'llaniladi. PAN tolasi makromolekulasi tarkibidagi reaksiyon faol $-CN$ guruhini kimyoviy modifikatsiyalab, sorbsiya qilish xususiyatiga ega bo'lgan turli xildagi sorbentlar olingan [6-7].

Material va metodlar. Ushbu ishda poliakrilonitrilni malein anhidrid va vermiculit (PMV) kompozitini olish uchun akrilonitril, malein anhidrid va mahalliy mineral xomashyo «tebinbuloq» vermiculitidan foydalandik. Polimer kompozitsion material olish uchun 2 gr malein anhidridning sirka kislotadagi eritmasi va 4 gr xlorid kislotada ishlov berilgan vermiculitni konissimon klobaga solib, magnitli meshalka yordamida 8 soat davomida aralashtirildi. Toza xaydab olingan 8 gr akrilontpil, malein anhidridli vermiculit va oz miqdorda inisiator $K_2S_2O_8-Na_2SO_3$ ni uch og'izli kolbaga solib, mexanik aralashtirish orqali amalga oshirildi. Peaksiya 4-5 soat davomida 60-70° C xapopatlapda olib bopildi. Olingan kompozitsiyalap (PMV) bip necha marta distillangan suvda yuvildi va doimiy massaga kelguniga qadar quritildi.



1 - sxema. Akrilonitril va malein anhidridning sopolimerlanish reaksiyasi.

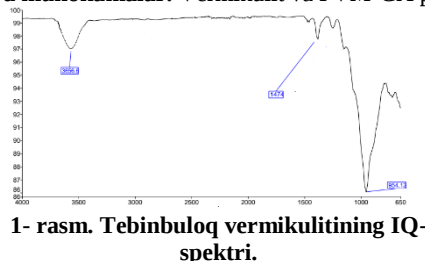
2- sxema. Vermikulitli polimer kompozision material

Sintez qilib olingan polimer kompozision materialning massa nisbati AN:MA:VMT 4:1:2 bo'lib gidroksilamin bilan modifikatsiyalangan, statik almashinish sig'imi yuqori bo'lgan ionit olindi.

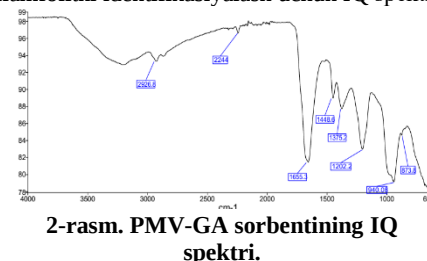
Sintez qilib olingan polimer kompozision material (PMV) kationit xossasiga ega bo'lib, ishqor bo'yicha SAS 2,3 mg-ekv/g ga teng. Tebinbuloq vermikulitining ishqor bo'yicha SAS esa 1,0 mg-ekv/g ga teng. PMV kompozitining SAS 2,3 mg-ekv/g bo'lishi malein tarkibidagi karboksil guruxlari hisobiga oshgan deyishimiz mumkin. SHunga qaramasdan kompozitning adsorbsion xossalari qo'shimcha modifikatsiyalash yo'li bilan ham oshirish mumkin bo'ladi. Adabiyotlardan ma'lumki PAN tarkidagi -CN ni kimyoviy riagentlar gidroksilamin ta'sirida o'zgartirib, amidoksim funksional guruhlari (-C(NH₂)=NOH) xelatlovchi smolalar olingan va u og'ir metall ionlariga nisbatan adsorbsion xossalarga ega bo'lganligi uchun keng o'rganilgan. Lekin amidoksim funksional guruhlari "polimer-slyuda" kompozitlari haqida ma'lumotlar etarli darajada emas. SHuning uchun bu ishda, sintez qilib olingan polimer kompozision materialni sorbsion xossasini oshirish maqsadida kompozit tarkibidagi -CN guruhini gidroksil aminning 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 M li konsentrasiyalari va harorat 353; 363; 373 K da vaqtga bog'liq holda mexanik aralashtirish orqali modifikatsiyalash reaksiyasi olib borildi.

PMV modifikatsiyalash japyonlapidan so'ng PMV-GA ning SAS qiymati (xlord kislot) bo'yicha 4,4 mg-ekv/g ga erishilgan.

3. Natija va muhokamalar. Vermikulit va PVM-GA poliamfolitni identifikatsiyalash uchun IQ spektr tahlili o'tkazildi.



1- rasm. Tebinbuloq vermikulitining IQ-spektri.



2-rasm. PMV-GA sorbentining IQ-spektri.

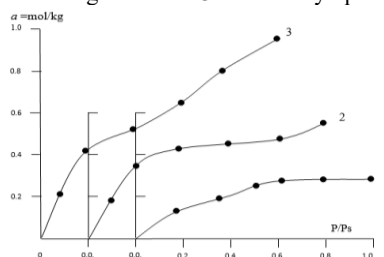
VMT uchun 3656 sm⁻¹ da kuzatilgan cho'qqilarning holati va intensivligi mos ravishda Si-OH va Al-OH guruhlari (-OH)ga to'g'ri keladi. 954,12sm⁻¹ gacha bo'lgan sohada tetraedral qismidagi Si-O-Si guruhlari ifodalaydi. 720 sm⁻¹, 650sm⁻¹ diapazonlar esa Si-O-bog'lanishining deformatsiya tebranishlar bilan bog'liq bo'ladi. 1474sm⁻¹ spektr sohalarida (suvning deformatsion tebranishi) yutilish chiziqlari kuzatildi. 722- 70 sm⁻¹ kuchsiz chiziqlar vermikulitlarning Al-O-Si bog'lanishlarining tekis deformatsion tebranishi bilan bog'liqdir [8].

PMV kompoziti gidroksilamin bilan modifikatsiyalangan PMV-GAning IQ spektrlarida ba'zi (-CH₂-) nosimmetrik va assimetrik cho'zilgan tebranish yutilish cho'qqisi 2927 sm⁻¹ paydo bo'lib, vermikulit qatlamlari orasida organik moddani kirganligini va organik vermikulit olinganligini ko'rsatadi. PMV-GAning IQ spektrlarida 2244 sm⁻¹ sohada -C≡N guruhlarning yutilish cho'qqisi intensivligi kamaygan bo'lib, ushbu guruhlarning gidroksilamin bilan kimyoviy o'zgarishga uchraganidan dalolat beradi. Yangi 3200-3500 sm⁻¹ sohalaridagi keng yutilish chiziqlari (-NH₂, -OH) guruhlarning valent va deformatsion tebranishlariga to'g'ri keladi. -C=N- bog'larning valent tebranishlariga tegishli 1655 sm⁻¹ sohada kuzatildi (2- rasm).

Modifikatsiyalangan amidoksimlar asosan molekula ichidagi vodorod bog'i bilan stabilashadigan (amidoksim va gidroksam) shaklida mavjud bo'ladi [9].

Ushbu IQ-spektr kuzatishlar natijasida PMV kompozitsiyasini GA bilan modifikatsiyalash samarali amalga oshirilganini ko'rish mumkin.

Poliakrilonitril va vermikulit asosidagi sorbentlarning kapillyar-g'ovak tuzilishi: solishtirma yuzasi va g'ovaklar o'lchami qiymatlari benzol bug'larini sorbsiyalash orqali o'rganildi. O'rganilgan sistemalardagi adsorbsiya izotermalaridan PMV-GAda benzol adsorbsiyasi dastlabki vermikulitga nisbatan 3 marotaba yuqori bo'lishi aniqlandi (3-rasm).



3-rasm. Vermikulit VMT(1), PMV (2), PMV-GA (3)larda benzol bug'i adsorbsiya izotermalari.

Adsorbentlarda adsorbsiya miqdori nisbiy bosim nol qiymatidan R/R_s≈0,2 gacha keskin ko'tarilishi va R/R_s≈0,8-1 oralig'ida to'yinish holatiga yaqinlashib borishi kuzatildi. Olingan izotermalar asosida BET tenglamasi yordamida adsorbentlar monoqavat sig'imi (α_m), solishtirma yuzalari (S) va to'yinish adsorbsiyasi (α_s) hisoblab topildi (1-jadval).

1-jadval

Vermikulit va u asosida olingan sorbentlarda benzol bug'i adsorbsiyasi bo'yicha sturuktura-sorbsion ko'rsatkichlari

№	Adsorbentlar	Monoqavat sig'imi, α _m , mol/kg	Solishtirma yuzasi, S m ² /g	To'yinish adsorbsiyasi, α _s , mol/kg
---	--------------	--	---	---

1	VMТ	0,148	35,61	0,22
2	PMV	0,248	59,63	0,53
3	PMV-GA	0,323	77,67	0,92

PMV-GAning solishtirma yuzasi va to'yinish hajmi dastlabki namunaga nisbatan yuqori bo'lishi aniqlangan.

Vermikulit kislota bilan ishlanganda adsorbentlar qavatlarini oralig'ida qo'shimcha g'ovaklarning ochilishi yuz beradi. Adsorbentlardagi g'ovakliklarning tuzilishi uning adsorbsiyalash xususiyatlarini belgilaydi (2-jadval).

2-jadval

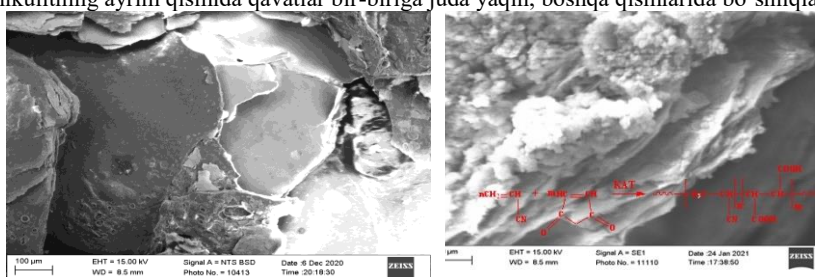
Vermikulit va sintez qilingan polimer kompozitsiyalarida benzol bug'i adsorbsiyaga ko'ra g'ovaklari hajmi

No	Adsorbentlar	Mikrog'ovaklar xajmi ($W_m \cdot 10^3$), m ³ /kg	Mezog'ovaklar xajmi (W_m), m ³ /kg	To'yinish xajmi ($V_s \cdot 10^3$), m ³ /kg
1	VMТ	0,012	0,008	0,02
2	PMV	0,04	0,005	0,045
3	PMV-GA	0,07	0,01	0,08

Mikrog'ovaklar to'yinish nazariyasi tenglamasi yordamida hisoblangan PMV-GA mikrog'ovaklarning hajmi dastlabki vermikulitga nisbatan 7 marta yuqori bo'lishi aniqlandi. Vermikulit asosida faollab olingan sirt faol modda PMV-GA benzol bug'i adsorbsiyasi dastlabki vermikulitga nisbatan 3 martagacha ortganligini ko'rishimiz mumkin.

Poliakrilonitril va vermikulit asosida olingan kompozitsion materiallarni sanoat oqava suvlari tarkibidagi metall ionlaridan tozalash bo'lganligi sababli uning sorbsiya xossalarini oshirish va uning gidrofillik xususiyatini kamaytirish zarur, chunki vermikulit suvda nisbatan to'yinib qolishi uning og'ir metall ionlarini yutish xossasi kamayishiga olib keladi.

SEM tahlili VMT va PMV-GAning sirt yuzasi hamda morfologik o'zgarishlarni kuzatish mumkin bo'ladi. 4-(a) rasmda kislota ishlov berilgan VMTning qatlamlarini ko'rish mumkin. Vermikulit zarralari orasidagi bo'shliqlarni bir xilda ko'rsatmaydi. Vermikulitning ayrim qismida qavatlar bir-biriga juda yaqin, boshqa qismlarida bo'shliqlar juda keng.

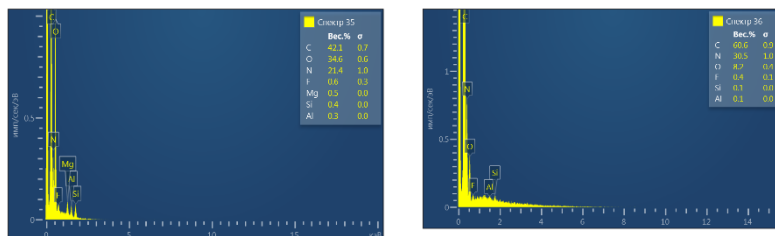


4- rasm. VMT (a) va PMV (b) kompozitining SEM tasviri.

4-(b) VMT qatlamlar orasiga polimer moddalarning kirganligini PMV kompozit SEM tasviridan ham ko'rishimiz mumkin.

Elementar analiz kompozitsiya bo'yicha ma'lumotlarni olishda ma'lum joylar ajratilgan elektron tasvirlar, grafik spektri keltirilgan bo'lib, energiya-dispersiv elementar analizatori yordamida aniqlandi.

Sintez qilinib olingan PMV sirtining energiya-dispersion rentgen spektri analizida uglerod, kislorod va azotning mavjudligi va polimer hosil bo'lganidan dalolatdir. 6-rasmda ko'rinadiki, energiya-dispersion rentgen spektri PMV kompozitdagi azot spektrining cho'qqisiga nisbatan PMV-GAdagi azotda oshgan va elementlar foiz tarkibida ham azotning ulushi 21,4 %dan 30,5 %ga o'zgaragan.



6-rasm. PMV kompozit va PMV-GA sirtining energiya-dispersion spektri

PMV-GA ionitga Cu(II), Ni(II) ionlari sorbsiya jarayonining termodinamik funksiyalarini o'rganish PMV-GA poliamfolitga Cu(II), Ni(II) ionlari adsorbsiyalanish jarayoni natijalari asosida termodinamik funksiyalarning o'zgarishi hisoblandi. Bu funksiyalar muvozanat konstantalarini haroratga bog'liqligidan aniqlandi. $\Delta G = -RT \ln K$. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tenglamasidan ΔH va ΔS qiymatlari topildi. Buning uchun $R \ln K$ ni $1/T$ ga bog'liqlik grafigi tuzildi. To'g'ri chiziqli qiyalik burchak tangensidan ΔN topildi, ΔS esa

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

Shu tarzda hisoblangan PMV-GA sorbentiga Cu(II) va Ni(II) ionlari sorbsiyalanish jarayoni termodinamik parametrlari jadvalda keltirilgan.

Hisoblangan natijalar 4 - jadvaldagi ma'lumotlarni tahlil qilish sorbsiya jarayonning o'z -o'zidan paydo bo'lishi haqida boradi. Metall ionlarining sorbsiyasi quyidagi tartibda ortadi: Ni(II) < Cu(II). Taqdim etilgan ma'lumotlar shuni ko'rsatadiki, harorat oshishi bilan sorbsiya kuchayadi, sorbsiya jarayoni erkin energiya, entalpiyaning kamayishi va entropiasining ortishi bilan boradi, bu sorbsiya jarayonining ion almashinuv xususiyatidan dalolat beradi.

4-jadval

PMV-GA Cu(II) va Ni(II) ionlari sorbsiyasida termodinamik funksiyalarning o'zgarishi

T, K	Ion	q_e , mg/g	K, l/mol	ΔG , J/mol	ΔH , J/mol	ΔS , J/mol·K
293	Cu ²⁺	98,4	21,343	-6015,67	24968,68	120,96
303		135,6	35,766	-6135,79		
313		165,24	44,608	-6255,86		
293	Ni ²⁺	93,15	17,839	-5673,54	22964,27	107,68
303		131,6	20,782	-5712,71		

313		155,37	23,576	-59580,8		
-----	--	--------	--------	----------	--	--

Cu(II) va Ni(II) ionlarining amidoksim guruhları bilan sorbsiyasi jarayonida hosil bo'lgan sirt komplekslarining barqarorlik konstantalarini baholash natijasida Cu(II) ionlari Ni(II) ionlarga qaraganda funksional sorbent guruhları bilan ancha barqaror komplekslar hosil qiladi. SHubhasiz, sorbsiya qobiliyati harorat oshishi bilan ortib boradi. Bu natijalar PMV-GA da mis va nikel ionlarining sorbsiya jarayonining tezlashishiga haroratning ta'siri bilan bog'liq. Yuqori harorat reaksiya tezligini oshiradi va bo'shliqlarni hosil qiluvchi zarracha zichligini pasaytiradi, natijada muvozanat vaqti qisqaradi. Bu PMV-GA da Cu(II) va Ni(II) ionining sorbsiyasi endotermik jarayon ekanligidan dalolat beradi.

4-jadvaldan ko'rinib turibdiki, adsorbsiyaning muvozanat konstanta qiymati birdan katta, bu esa PMV-GAsorbenti Cu(II) va Ni(II) ionlarini selektiv yuta olishidan dalolat beradi.

Xulosa. Yuqoridagi ma'lumotlardan ko'rishimiz mumkinki, vermikulit asosida sintez qilingan polimer kompozitsion sorbentlarning yuqori b o'kish xususiyati, katta sirt maydoni va ion almashinish qobiliyati uni sanoat korxonalari suvlarini tayyorlashda, oqova suvlari turli xil metall ionlaridan tozalashda shuningdek, metall ionlarini ajratib olish va konsentrlashda adsorbent sifatida ishlatilish mumkin.

ADABIYOTLAR

1. Deng, Y., Gao, Z., Liu, B., Hu, X., Wei, Z. and Sun, C. (2013) 'Selective removal of lead from aqueous solutions by ethylenediamine-modified attapulgite', *Chem. Eng. J.*, Vol. 223, pp.91–98
2. Hashem, F.S.; Amin M.S.; El-Gamal S.M.A. Chemical activation of vermiculite to produce highly efficient material for Pb²⁺ and Cd²⁺ removal. *Appl. Clay Sci.* 2015, 115, 189–200
3. Makhkamov B., Gafurov D. Synthesis ion exchange properties of new polyacrylonitrile/vermiculite composite // FarDU. Ilmiy xabarlar – Научный весник. – Фарғона, 2020. – № 6. – Б. 16-20
4. Махкамов Б.Г., Шахидова Д.Н., Орзикулов Б.Т., Гафурова Д.А. Мис (II) ионларини сорбция учун комплекс ҳосил қилувчи полимер материаллар олиш // FarDU. Ilmiy xabarlar – Научный весник. – Фарғона, 2019. – № 6. – Б. 25-29
5. Makhkamov B., Shaxidova D., Gafurova D. Synthesis of polyacrylonitrile/vermiculite composite and its modification with hydroxyl amine // Kompozitsion materiallar Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali. – Тошкент, 2020. – № 4. – Б. 206-208
6. Hashem, F.S.; Amin, M.S.; El-Gamal S.M.A. Chemical activation of vermiculite to produce highly efficient material for Pb²⁺ and Cd²⁺ removal. *Appl. Clay Sci.* 2015, 115, 189–200.
7. Gafurova D., Makhkamov B. Removal of copper(II) in vermiculite and polyacrylonitrile/vermiculite composite // Global and regional aspects of sustainable development Copenhagen. – Copenhagen, 2021. – № 43. February. – P. 579-586.
8. Makhkamov, B., Makhkamova N., Shakhidova D., Gafurova D. // Adsorption of Benzene Vapor in Polyacrylonitrile (PAN)/(VMT) Vermiculite Composite Materials // AIP Conference Proceedings 2432, 050047 (2022)
9. Gafurova D.A., Khakimzhanov B.S., Mukhamediev M.G. et al. Sorption of Cr(VI) on the Anion-Exchange Fibrous Material Based on Nitron. *Russian Journal of Applied Chemistry* 75, 71–74 (2002).