

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.02/30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ

ХУДОЙБЕРДИЕВ ШУҲРАТ ШАМСИДДИНОВИЧ

***ВОМБУХ МОРИ* ХИТОЗАНИ АСОСИДА
ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ КОМПЛЕКСЛАРНИНГ ОЛИНИШИ ВА
ХОССАЛАРИ**

02.00.06-Юқори молекуляр бирикмалар

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2022

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on chemical
sciences**

Худойбердиев Шухрат Шамсиддинович

Bombyx mori хитозани асосида интерполиэлектролит
комплексларнинг олиниши ва хоссалари..... 3

Худойбердиев Шухрат Шамсиддинович

Синтез и свойства интерполиэлектролитных комплексов на основе
хитозана *Bombyx mori* 21

Khudoyberdiev Shuhrat Shamsiddinovich

Synthesis and properties of interpolyelectrolyte complexes based on
chitosan *Bombyx mori* 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 42

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.02/30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ

ХУДОЙБЕРДИЕВ ШУҲРАТ ШАМСИДДИНОВИЧ

***ВОМБУХ МОРИ* ХИТОЗАНИ АСОСИДА
ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ КОМПЛЕКСЛАРНИНГ ОЛИНИШИ ВА
ХОССАЛАРИ**

02.00.06-Юқори молекуляр бирикмалар

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2022

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2020.2.PhD/K278 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Полимерлар кимёси ва физикаси институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасига (polchemphys.uz) ҳамда «ZiyoNET» Ахборот таълим порталига (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:	Воҳидова Нойира Раҳимовна кимё фанлари доктори, катта илмий ходим
Расмий оппонентлар:	Каримов Аминжон Каримович кимё фанлари доктори, профессор Инагамов Собитжон Якубжонович техника фанлари доктори, профессор
Етакчи ташкилот:	Наманган давлат университети

Диссертация химояси Полимерлар кимёси ва физикаси институти ҳузуридаги DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2022 йил «__» июнь соат ____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7⁶ уй. Тел.:(+99871) 241-85-94, факс: (+99871) 241-26-60, e-mail: polymer@academy.uz

Диссертация билан Полимерлар кимёси ва физикаси институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (____ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7⁶. Тел: (+99871) 241-85-94).

Диссертация автореферати 2022 йил «__»__ куни тарқатилди.

(2022 йил «__»__ даги __ рақамли реестр баённомаси).

С.Ш. Рашидова

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор, академик

М.М. Усмонова

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.н., катта илмий ходим

А.А. Атаханов

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, т.ф.д., катта илмий ходим

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда тиббиёт, агросаноат комплекси, тўқимачилик саноати ва саноатнинг бошқа тармоқларида самарали қўлланиладиган полианион ва полиамфолитли хитозаннинг интерполиэлектролит комплексларига (ИПЭЖ) талаб ортиб бормокда.

Ҳозирги вақтда ИПЭЖ ларни олиш, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш ва улар асосида янги турдаги истиқболли дори воситаларини яратиш бўйича тадқиқотлар фаол олиб борилмокда. Шу муносабат билан бинар ва уч компонентли комплексларни олишнинг фундаментал асосларини ўрганиш, уларнинг ўзаро таъсири, ИПЭЖ сирт қаватининг зарядини тартибга солиш, шунингдек, токсик бўлмаган полимер материалларни яратиш ҳамда уларни қўллаш соҳаларини излаш долзарб вазифа ҳисобланади.

Шу нуқтаи назардан, республикада саноат чиқиндиларини утилизация қилиш ва улар асосида иқтисодий ўсиш ва маҳаллий ишлаб чиқаришни илмий асосланган қўллаб-қувватлаш учун самарали, импорт ўрнини босувчи ва экспортбоп маҳсулотлар яратиш бўйича комплекс чора-тадбирлар амалга оширилиб, рақобатбардош полимер маҳсулотлар ишлаб чиқаришда салмоқли натижаларга эришилмокда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ «...маҳаллий хом-ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш...» вазифалари белгилаб берилган. Шу муносабат билан пахта ва ипак матоларнинг мустақамлиги ва ранг интенсивлигини ошириш учун тўқимачилик саноатида қўлланилиши мумкин бўлган бинар ва уч компонентли ИПЭЖ ларни олишга қаратилган фундаментал ва амалий тадқиқотлар долзарб ҳисобланади.

Мазкур диссертация иши Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, 2017 йил 17 февралдаги ПҚ-2789-сон «Фанлар академияси фаолияти, илмий-тадқиқот ишларини ташкил этиш, бошқариш ва молиялаштиришни янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ва 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сон «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари, шунингдек, мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» Фармони.

технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг кўпгина мамлакатларида тадқиқотчиларнинг катта эътибори табиий ва синтетик полиэлектрولитлар асосида интерполиэлектрولит комплексларини олиш, шунингдек, уларнинг комплекс хоссаларини ўрганиш ва амалиётда қўлланилишига қаратилган. Кўп сонли нашрлар, асосан, мақсадли доридармонларни етказиб бериш учун полимер матрицаси сифатида, тупрокда структура ҳосил қилиши учун ва бошқа мақсадларда ишлатиладиган ИПЭКларни тайёрлашга бағишланган. Хусусан, хорижлик олимлар, жумладан Краюхина М.А., Паламарчук И.А., Савицкая Т.А., Lewandowska K., Hua Y., Rubina M.S., Mun L.S., Widiyanti P., Бежин А.И., Elango J., Gopinathan J., Бектуров Е.А., Ярославов А.А., Изумрудов В.А., Кудайбергенов С.Е., Панова И.Г. ва бошқалар томонидан полиэлектрولит комплексларининг замонавий фундаментал ва амалий жиҳатлари бўйича тизимли тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Ўзбекистонда ҳам полимер комплекслари бўйича шу каби тадқиқотлар к.ф.д., ЎЗР ФА академиги Рашидова С.Ш., к.ф.д., проф. Муҳаммедов Г.И., к.ф.д., проф. Мухамедиев М.Г., т.ф.д., проф. Инагамов С.Я., к.ф.н., доц. Қодирхонов М.С. ва бошқалар шу йўналишдаги илмий муаммоларни ҳал этиш ва халқ хўжалигининг турли тармоқлари учун турли препаратлар яратишга ҳисса қўшмоқдалар.

Шуни таъкидлаш лозимки, ҳозирги кунда ХЗ, коллаген ва Na-КМЦ асосида бинар ва уч компонентли полиэлектрولит комплекслар олишнинг ўзига хослиги, реакция шароитлари уларнинг физик-кимёвий ҳамда гидродинамик ва реологик хусусиятларига таъсири, “синтез-тузилиш-хосса” орасидаги боғлиқлик етарлича ўрганилмаган. Бу соҳадаги фундаментал тадқиқотлар тўқимачилик саноати ва тиббиёт амалиёти учун токсик бўлмаган полимер препаратларини ишлаб чиқариш истиқболларини очади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация иши Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Полимерлар кимёси ва физикаси институти “Интерполиэлектрولит комплекслар ва металлополимерлар” лабораториясининг илмий-тадқиқот режаларига мувофиқ амалга оширилган.

Тадқиқотнинг мақсади *Bombux mori* хитозани асосида стехиометрик ва ностехиометрик бинар ва уч компонентли интерполиэлектрولит комплекслар синтези, комплекс ҳосил бўлишининг ўзига хос хусусиятларини очиб бериш, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш ҳамда қўлланиш соҳаларини излашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

лиофилловчи ва блокловчи полиэлектрولитлар нисбатларининг заррачалар гидродинамик диаметрига таъсирини ўрганиш, шунингдек, ИПЭК сирт қатламининг зарядини бошқариш;

бинар ва учкомпонентли полиэлектролит комплексларнинг гидродинамик, реологик ва термик хусусиятларини тадқиқ қилиш;

pH=6,3 бўлган ацетатли буфер муҳитида *Bombyx mori* хитозани асосида бинар ва уч компонентли барқарор ИПЭК олишнинг оптимал шароитларини аниқлаш;

олинган ИПЭК ларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш асосида «синтез-таркиб-хосса» орасидаги ўзаро боғлиқликни аниқлаш ҳамда тўқимачилик саноатида пахта матоларини бўйаш ва гул босиш жараёнида бинар комплекслардан фойдаланиш мумкин бўлган йўналишларини излаш.

Тадқиқотнинг объекти *Bombyx mori* хитозани, коллаген, Na-КМЦ ва улар асосидаги интерполиэлектролит комплекслар ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети *Bombyx mori* хитозани асосида бинар ва уч компонентли барқарор интерполиэлектролит комплексларни синтез қилиш учун оптимал шароитларини аниқлаш ҳамда комплекслар сирт қаватининг зарядини бошқаришдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Ишни бажаришда элемент таҳлил, ИҚ- ва УБ-спектроскопия, юқори самарали суюқлик хроматографияси (ЮССХ), электрофорез, ёруғликнинг динамик тарқалиши (ДЛС), Litesizer, микроскопик усул (АСМ), термик таҳлиллар (ТГ, ТПП ва ДТА), кондуктометрик ва потенциометрик титрлаш каби классик ва замонавий тадқиқот усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги:

илк бор pH=6,3 бўлганда *Bombyx mori* хитозани асосида бинар комплекслар олишнинг оптимал шароитлари аниқланган, уларнинг таркиби ва сирт қаватининг зарядини бошқариш шароитлари топилган;

биополимерлар асосида ташқи қават заряди (Q(+), Q(-), Q(0)) бошқариладиган уч компонентли ИПЭК олиш методикаси ишлаб чиқилган;

илк бор *Bombyx mori* хитозани асосида стехиометрик ва ностехиометрик ИПЭК заррачаларининг диффузия коэффициенти ва гидродинамик диаметри аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

пахта матоларини бўйаш ва гул босиш жараёнида бўёқ ёрқинлиги, интенсивлиги ва мустаҳкамлигини оширишда самарали восита сифатида ўзини намоён қилган ХЗ/коллаген=1:0,2 масса нисбатида олинган полиэлектролит комплекс эритмасининг концентрацияси ва оптимал таркиби топилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. кимёвий, физикавий ва физик-кимёвий таҳлил усуллари билан исботланган. Олинган тадқиқот натижаларининг ишончлилиги уларнинг республика миқёсидаги ва халқаро конференцияларда апробация қилиниши, шунингдек, ЎзР ОАК томонидан тавсия этилган илмий нашрларда эълон қилиниши билан тасдиқланади. Олинган экспериментал натижалар аниқ, такрорланадиган ва бошқа тадқиқотчилар томонидан олинган маълумотларга зид келмайди.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Диссертация иши натижаларининг илмий аҳамияти синтезнинг бошқариладиган таркиби ва

интерполиэлектролит комплекслари сирт қаватининг заряди билан амалга оширилиши ва "синтез-таркиб-хосса" муносабатини аниқлаш билан изоҳланади. Заррачалар гидродинамик диаметрининг катталиги кўп жиҳатдан блокловчи ва лиофилловчи компонентлар нисбатига, эритманинг рН қийматига, реакцион аралашмага полиионларни киритиш тартиби каби омилларга боғлиқлиги аниқланди.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, бошқариладиган таркиб ва заррача гидродинамик ўлчамига эга бўлган полимер комплексларини олиш усулининг ишлаб чиқилиши билан изоҳланади, бу эса уларни пахта матоларини бўйлаб жараёнида қўллашда муҳим омил ҳисобланади. ХЗ/коллаген=1:0,2 масса нисбатда бинар комплекслар "Kompaniya Unitex" Масъулияти чекланган жамият (МЧЖ) шароитида пахта матоларини қизил ва сариқ рангларда бўйлаб жараёнида синовдан ўтказилган бўлиб, бу ранг тўқлиги ва интенсивлигини оширишга олиб келган. ХЗ/коллаген ПЭЖ эритмасидан гул босиш жараёнида фойдаланиш расмининг аниқ контурини сақлаб қолиши, унинг мустақамлиги ҳамда интенсивлигини оширишини кўрсатган (2022 йил 16 мартдаги 1 ва 2-сон далолатномалар, "Kompaniya Unitex" МЧЖ ва Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институти).

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Бошқариладиган сирт заряди билан боғлиқ бўлган ХЗ асосида ИПЭЖ олишнинг ўзига хос хусусиятларига кўра, қуйидагилар аниқланган:

ОТ-Ф-16 "Маҳаллий хом-ашё ресурсларидан фойдаланиб термоэластопластлар ва қатламли материалларнинг олиниши, хоссалари ва қўлланилиши" лойиҳа доирасида бошланғич макромолекулалар нисбати ўзгартирилиб, ўлчами ва термик барқарорлиги бошқариладиган стехиометрик ва ностехиометрик бинар ИПЭЖ олиш бўйича натижалар, хусусан, бошланғич макромолекулалар нисбатини ўзгартириш назорат қилинадиган ўлчам ва термик барқарорликка эга бўлган комплексларнинг шаклланишига ёрдам берган (16.04.2022 йил 400-сон маълумотнома).

"Хитозан/Ag нанокомпозитларининг олиниши ва хитозан молекуляр массаси, ацетилланиш даражаси ва ион кучининг Ag ни барқарорлаштиришга таъсирини ўрганиш" лойиҳаси доирасида нанозаррачалар олишда биополимерларнинг турли нисбатларида ўлчами ≥ 60 нм гача бўлган хитозан комплексларини олиш усулларида фойдаланилган (Хитой фан ва технология университети, Полимер фанлари ва муҳандислик кафедраси маълумотномаси).

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Диссертациянинг асосий натижалари 3 та халқаро ва 10 та республика илмий-амалий анжуманларида тақдим этилган ва муҳокама қилинган.

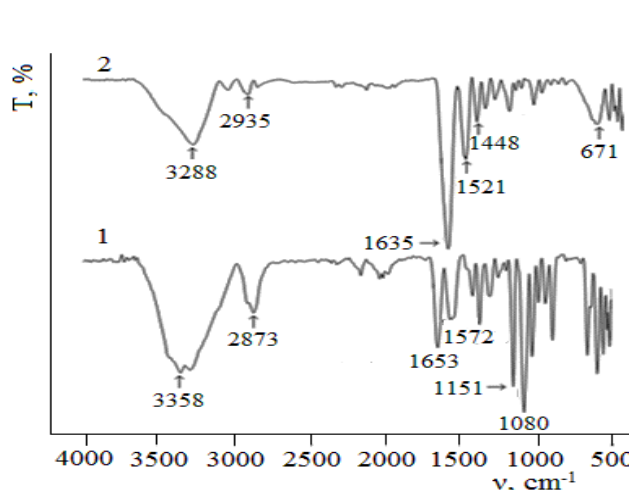
Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича 19 та иш, жумладан, ЎЗР ОАК томонидан фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 6 та мақола ва 13 та тезис чоп этилган.

Шуни таъкидлаш керакки, ХЗни коллаген билан титрлаш эгри чизиғи ХЗ/коллаген=1:0,2 масса нисбатда чизикли бўлиб монотон равишда камаяди (1-расм, 1-чизик). ХЗ/коллаген=1:0,2 масса нисбатда ХЗ нинг протонланган аминотурухлари (NH_3^+) ўзаро коллагеннинг карбоксил турухларини (COO^-) тўлиқ компенсацияланиши натижасида минимум ўтказувчанлик кузатилди. Шундан сўнг, титрлаш эгри чизиғида тўлқинсимон чизик кузатилди, бу дастлабки коллагенни тавсифлайди (1-расм, 1-чизик, а соҳа). Бу эҳтимол, системада реакцияга киришмаган коллаген макромолекулалари пайдо бўлиши билан боғлиқ бўлиши мумкин.

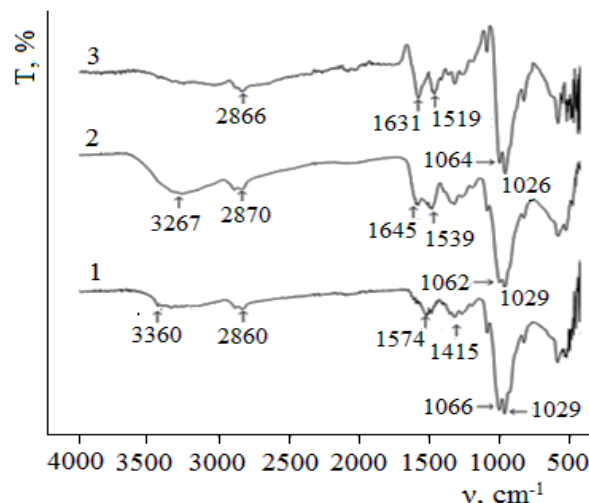
ХЗ билан коллагеннинг ўзаро таъсири макромолекулаларнинг масса нисбатларини 1:0,1÷1:0,3 диапазонда ўзгартириб, вискозиметрик усулда уларнинг қовушқоқлиги ўрганилди (1-расм, 2-чизик). Ўлчашлар давомида ХЗ эритмасининг солиштирма қовушқоқлиги системага киритилган коллаген массасига боғлиқлиги аниқланди ва ХЗ/коллаген=1:0,2 масса нисбатда эритма қовушқоқлигининг нисбатан ортиши кузатилди. Эҳтимол, бу макромолекулаларнинг қарама-қарши зарядланган функционал турухларининг ўзаро максимал таъсирлашуви билан боғлиқ бўлиб, эритма қовушқоқлигининг оширишга олиб келади.

ХЗ, коллаген ва улар асосидаги комплекслар ИҚ-спектроскопик тадқиқотлари

ХЗ нинг ИҚ-спектрида 3358 см^{-1} тўлқин узунлигида $-\text{OH}$ ва $-\text{NH}_2$ турухларининг валент тебранишларига мос келувчи кенг ютилиш соҳалари кузатилган, шунингдек, 1653 см^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$ - амид I), 1572 см^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O}, \text{C}-\text{N}$ ва $\delta(\text{N}-\text{H})$ - амид II), 1421 см^{-1} ($\delta(\text{O}-\text{H})$), 1375 см^{-1} ($\delta(\text{CH}_3)$), ва 1151 см^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$), - валент тебранишлари кузатилган.



2-расм. хитозан (1) ва коллагеннинг (2) ИҚ-спектрлари



3-расм. ПЭЖ ИҚ-спектрлари, масс.:
ХЗ/коллаген=1:0,1 (1);
ХЗ/коллаген=1:0,2 (2) ва
ХЗ/коллаген=1:0,3 (3)

Коллагеннинг ИҚ-спектрида 3288 см^{-1} соҳада коллаген молекулалари структурасидаги амид турухининг ($\nu(\text{NH})$) ва 2935 см^{-1} соҳада $\text{C}-\text{H}$ боғларнинг валент ($\nu(\text{C}-\text{H})$) тебраниши кузатилди. 1635 см^{-1} даги ютилиш зонаси карбонил турухининг ($\nu(\text{C}=\text{O})$ - амид I), 1521 см^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O}, \text{C}-\text{N}$ ва

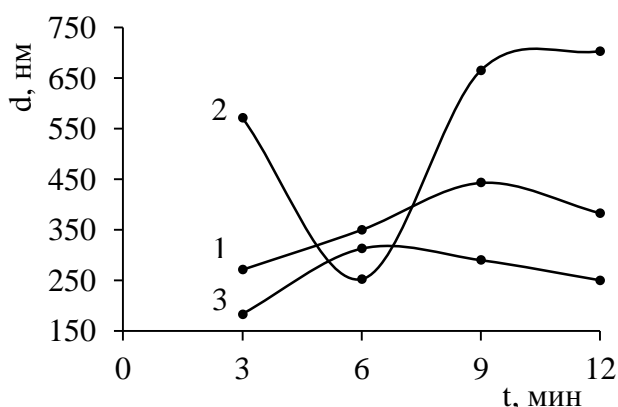
$\delta=(N-H)$ -амид II)), 1448 см^{-1} диапазонда амид-III гуруҳ ($\nu=(N-C-O)$) сигналлари пайдо бўлиши аниқланди (2-расм).

ХЗ/коллагеннинг ПЭК спектрларини $1:0,1 \div 1:0,3$ масса нисбатларида таҳлил қилиш шуни кўрсатадики, ХЗ спектридан фарқли ўлароқ, ХЗ/коллаген= $1:0,1$ масса нисбат спектрида бироз силжишлар ва 3360 см^{-1} ($\nu=(O-H)$), 2860 см^{-1} ($\nu=(CH_3)$), 1574 см^{-1} ($\nu=(COO^-)$ - амид I), 1415 см^{-1} ($\delta=(NH_3^+)$ - амид II) ва 1379 см^{-1} ($\nu=(N-C-O)$ - амид III) катталашуш кузатилди (3-расм).

ХЗ/коллаген= $1:0,2$ масса нисбат спектрида баъзи силжишлар ва ютилиш зоналари интенсивлигининг ошиши мавжуд; 3267 см^{-1} ($\nu=(O-H)$), 2870 см^{-1} ($\nu=(CH_3)$), 1539 см^{-1} ($\delta=(NH_3^+)$ - амид II), 1381 см^{-1} ($\nu=(N-C-O)$ - амид III) ва 1645 см^{-1} да кучсиз елка ҳосил бўлиб, чўзиш тебранишларига ($\nu=(COO^-)$ - амид I) мос келади. Бу, эҳтимол, коллаген билан хитозан аминогруҳларнинг ўзаро таъсирига боғлиқ. ХЗ/коллаген= $1:0,3$ масса нисбатли ИҚ-спектрда эса 2866 см^{-1} ($\nu=(CH_3)$), 1631 см^{-1} ($\nu=(COO^-)$ - амид I), 1519 см^{-1} ($\delta=(NH_3^+)$ - амид II) ва 1377 см^{-1} ($\nu=(N-C-O)$ -амид III) ютилиш зоналари интенсивлигининг бироз силжиши ва ортиши кузатилган. Кўриниб турибдики, амид II даги ютилиш спектрлари сезиларли даражада силжиган, аммо валент тебранишларнинг ютилиш чизиқлари ўзгармаган (3-расм).

Хитозан ва коллаген асосидаги полиэлектролит комплексларининг гидродинамик характеристикалари

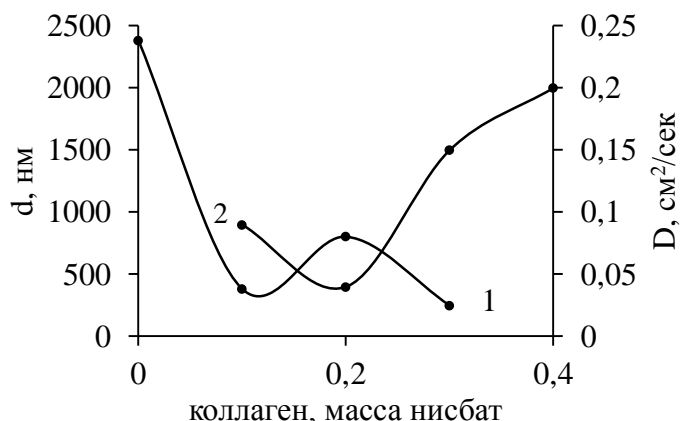
ХЗ ва коллагеннинг $0,5\%$ ли эритмаларини $pH=6,3$ бўлган ацетат буферда аралаштириш орқали $1:0,1 \div 1:0,3$ масса нисбатда ПЭК лар олинди ва уларнинг гидродинамик кўрсаткичлари ўрганилди (4-расм).



4-расм. ПЭК заррача гидродинамик ўлчамларининг вақтга боғлиқлиги, масса:
1) ХЗ/коллаген=1:0,1;
2) ХЗ/коллаген=1:0,2;
3) ХЗ/коллаген=1:0,3

ПЭК нинг гидродинамик ўлчамларига вақтнинг таъсири ўрганилди ва макромолекулалар орасидаги ўзаро таъсир 10 ± 2 минут давом этиши, шундан сўнг заррачаларнинг ўлчамлари амалда ўзгармаслиги аниқланди. Натижалар шуни кўрсатадики, ХЗ/коллаген= $1:0,2$ масса нисбатда заррача ўлчамлари 570 дан 250 нм гача камаяди ва 6 минут ўзаро таъсирдан кейин улар 700 нм гача катталашган. Шунга мувофиқ, $3-12$ дақиқа ичида ХЗ/коллаген= $1:0,1$ ва ХЗ/коллаген= $1:0,3$ масса нисбатларда ПЭК зарраларининг ўлчамлари дастлаб 180 дан 250 нм гача ва 270 дан 380 нм гача ошади, лекин 9 дақиқадан сўнг бироз пасайиш кузатилган.

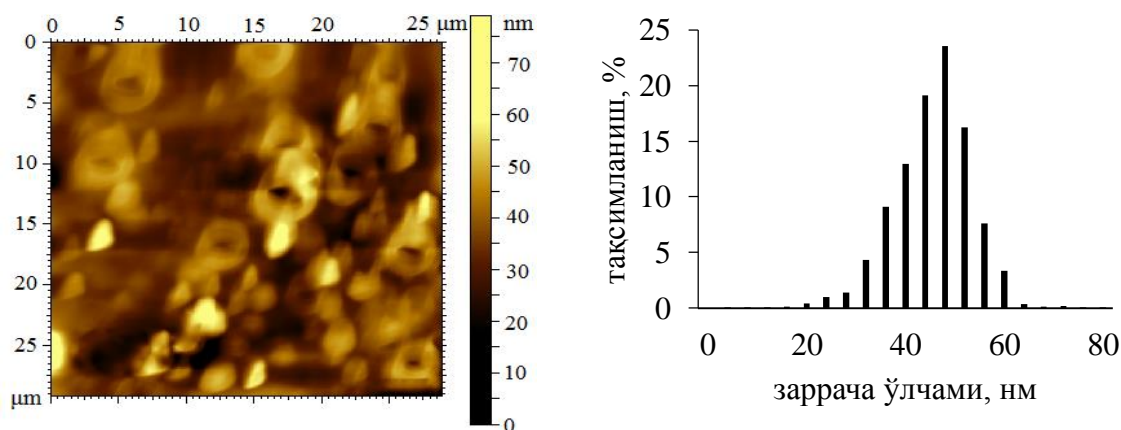
Шуни таъкидлаш керакки, ПЭК зарраларининг энг муҳим параметрларидан бири бу диффузия коэффиценти бўлиб, унинг қиймати заррачаларнинг гидродинамик радиусига тескари пропорционалдир. (5-расм).



5-расм. ПЭК ХЗ/коллаген масса нисбатли заррача ўлчамлари (1) ва диффузия коэффиценти (2) га боғлиқлиги, эритувчи - ацетат буфер рН=6,3; τ -12 мин, ХЗ нинг масса нисбати доимий, 1 га тенг.

Ўлчов натижаларига кўра, полиэлектролит комплекслари ҳосил бўлганда, заррача диаметри 5 марта камайган. ХЗ/коллаген=1:0,2 масса нисбатда ПЭК заррачалари 2,5 баробарга камайган ва бу нисбатда энг юқори диффузия коэффиценти кузатилади, бу назарияга мантқан тўғри келади.

ХЗ/коллаген 1:0,1 дан 1:0,3 гача бўлган ҳар хил масса нисбатдаги комплексларининг сирка-сувли эритмаларидан плёнкалари қуришиб олинган. ПЭК ХЗ/коллаген плёнкаларининг морфологияси АКМ ёрдамида ўрганилган (6-расм).



6-расм. Полимер матрица юзасида ХЗ/коллаген=1:0,2 масса нисбатдаги заррачаларининг АКМ тасвири ва гистограммаси

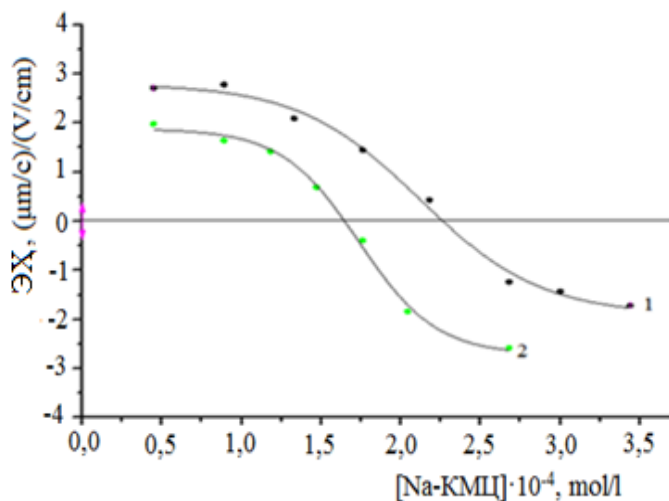
Микроскопик тадқиқот натижалари шуни кўрсатадики, ХЗ/коллаген комплексларида, танланган синтез шароитида бошланғич макромолекулалар нисбатидан қатъий назар, ўртача ўлчами тахминан ≤ 60 нм гача бўлган носферик нанозаррачалар ҳосил бўлади ва уларнинг тарқалиши унимодал характерга эга. Шуни таъкидлаш керакки, ХЗ/коллаген=1:0,1, ХЗ/коллаген=1:0,2 ва ХЗ/коллаген=1:0,3 масса нисбатларда нанозаррачалар бир ўлчамда мос равишда 15÷35; 25÷60 ва 32÷50 нм диапазонда ҳосил бўлади ва заррачалар полимер матрицаси юзасида нисбатан бир текис тақсимланган.

Умуман олганда, ИПЭК заррачаларининг катталиги DLS усули билан олинган маълумотларга тўғри келади. Шу билан бирга, АКМ тадқиқотлари

натижалари кўшимча равишда шуни кўрсатадики, катта ўлчамга қарамай, ИПЭК зарраларининг кўринадиган қисми плёнкалар юзасида бир хил тарзда тақсимланади.

ХЗ/Na-КМЦ ИПЭК ларининг таркиби ва гидродинамик ўлчамларини аниқлаш

ИПЭК синтези буфер эритмаларда рН=3,5 ва рН=6,3 да Na-КМЦ билан ХЗнинг комплекс ҳосил бўлиши полиэлектролит эритмаларининг электрофоретик ҳаракатчанлигини (ЭХ) ўлчаш йўли билан ўрганилди (7-расм).



7-расм. *Bombux tori* хитозани эритмалари электрофоретик ҳаракатчанлигининг Na-КМЦ концентрациясига бўлиқлиги:
 $[ХЗ]=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
 $[Na-КМЦ]=7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 эритувчи- -
 $[CH_3COOH+CH_3COONa]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л+ 10^{-3} М КСл; 1-рН=3,5; 2-рН=6,3

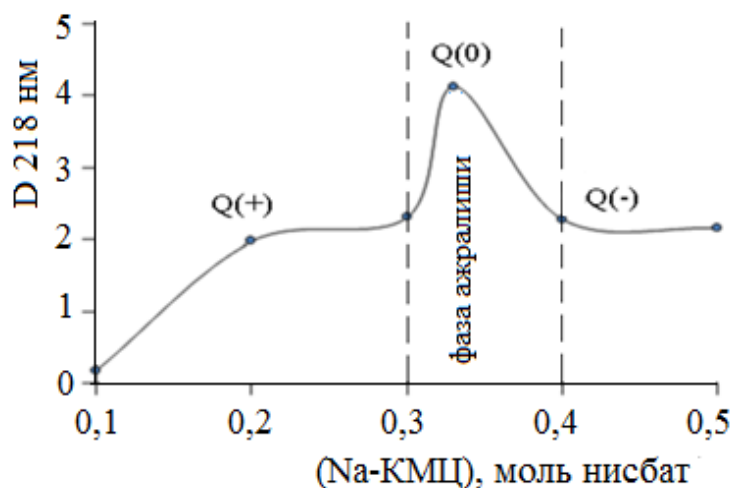
Олинган натижалар шуни кўрсатадики, рН=3,5 да 1 г ХЗ ва 0,76 г Na-КМЦ (1:0,5 моль нисбатда) билан ўзаро таъсирида стехиометрик комплекслар ҳосил бўлади, рН=6,3 да 1 г ХЗ ва 0,55 г Na-КМЦ (1:0,34 моль нисбатда) билан реакцияга киришади. Бундай нисбатларда поликатион ва полианионнинг функционал гуруҳлари ўзаро тўлиқ компенсацияланади. Бу нисбатдан катта ва кичик нисбатларда тегишлича Q(+), Q(-) нестехиометрик комплекслар ҳосил бўлади.

ХЗ, Na-КМЦ ва уларнинг стехиометрик ва ностехиометрик ИПЭКларининг заррача ўлчами DLS усули билан ўрганилди (1-жадвал).

1-жадвал. ХЗ/Na-КМЦ ҳар хил моль нисбатларида ИПЭК заррачаларининг гидродинамик диаметри

№	ХЗ/Na-КМЦ, моль нисбат	d, нм	d, мкм
1	1:0,1	107 (92,7 %)	9 (7,3 %)
2	1:0,2	111 (94,2 %)	2.1 (5,8 %)
3	1:0,3	148 (100 %)	-
4	1:0,34	343 (89,2%)	31 (10,8 %)
5	1:0,4	112.3 (100%)	-

DLS натижалари шуни кўрсатадики, заррачаларнинг тарқалиши ассиметрик бўлиб, бу турли шакл ва ўлчамдаги заррачаларнинг шаклланишини кўрсатади. ИПЭКда Na-КМЦ нинг кўпайиши билан ХЗ/Na-КМЦ нинг барча моль нисбатларида, нано- ва микрзаррачаларнинг ўлчамлари мос равишда катталашган (1-жадвал). Реакцион системада зарядланган функционал гуруҳларнинг камайиши ИПЭК заррачаларининг агрегациясига олиб келади (1-жадвал, №4), бу маълумотлар илмий адабиётлар натижаларига мос келади.



8-расм. ИПЭК эритмаси оптик зичлигининг Na-КМЦ моль нисбатига боғлиқлиги

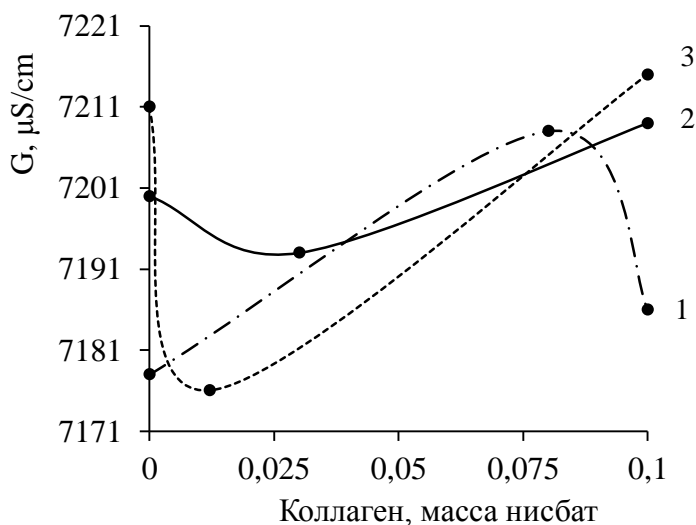
ХЗ/Na-КМЦ ИПЭК эритмаларининг оптик зичлигидаги ўзгаришлар $\lambda_{\max}=218$ нм да кузатилди (8-расм). ХЗ/Na-КМЦ=1:0,34 моль нисбатдаги ИПЭК бошқаларга қараганда юқори оптик зичликка эга эканлиги аниқланди. Тахминларга кўра, бу нисбатда хитозан ва Na-КМЦ нинг зарядланган функционал гуруҳлари стехиометрик нисбатда ўзаро таъсир қилиб, сувда эримайдиган ИПЭКларни ҳосил қилади. $Q(-) > 1:0,34$ моль ($Q(0)) < Q(+)$ да ностехиометрик ХЗ/Na-КМЦ комплекслари ҳосил бўлади.

Диссертациянинг «Уч компонентли интерполиэлектролит комплексларнинг олиниши ва хоссалари» номли тўртинчи бобида ХЗ/Na-КМЦ/коллаген ва ХЗ/коллаген/Na-КМЦ комплексларнинг олиниши, уларнинг таркиби, заррачалар ўлчамлари ва физик-кимёвий хоссалари, шунингдек, ИПЭКнинг пахта матоларини бўйлаб жараёнига таъсири бўйича экспериментал натижаларни тақдим этилган.

pH=6,3 ва магнитли аралаштиргичда ИПЭК эритмалари (Q(+), Q(-), Q(0)): ХЗ/Na-КМЦ=1:0,50 масса нисбат (1), ХЗ/Na-КМЦ=1:0,37 масса нисбат (2) ва ХЗ/Na-КМЦ=1:0,75 (3) масса нисбатлар 0,05% ли коллаген эритмаси билан титрланди (9-расм).

Таркибида ХЗ/Na-КМЦ=1:0,50 масса нисбатли эритма Q(0) 0,05% коллаген эритмаси билан титрланган ва ХЗ/Na-КМЦ/коллаген=1:0,50:0,08 масса нисбатида коллагеннинг эркин мусбат зарядлари билан ўзаро таъсир қилувчи уч компонентли комплекс ҳосил бўлиши аниқланган. ИПЭК юзаси Н-Н боғлари ва электростатик ўзаро таъсирлашади, чунки

полиэлектролитларнинг функционал гуруҳларининг ўзаро компенсацияси туфайли стехиометрик бинар комплекс юзасидаги зарядлар йиғиндиси нолга тенг (9-расм, 1-эгри чизик).



9-расм. ИПЭК X3/Na-КМЦ эритмасининг pH=6,3 да коллаген электр ўтказувчанлигига таъсири:
1) X3/Na-КМЦ=1:0,50 масса.
2) X3/Na-КМЦ=1:0,37 масса.
3) X3/Na-КМЦ=1:0,75 масса.

Таркибида X3/Na-КМЦ=1:0,37 масса (Q(+)) бўлган эритмани коллаген эритмаси билан титрланганда эритма электр ўтказувчанлигининг ўзгаришига кўра (9-расм, 2-эгри чизик), комплекс сиртидаги мусбат зарядларни тўлик қоплаш учун, полиэлектролитлар қуйидаги нисбатда ўзаро таъсир қилиши аниқланди: X3/Na-КМЦ/коллаген=1:0,37:0,03 масса нисбат (Q(+)). Шунингдек, ИПЭК эритмасини титрлаш натижасида X3:Na/КМЦ=1:0,75 масса (Q(-)) 0,05% коллаген эритмаси билан (9-расм, 3-эгри чизик) бинар комплекснинг сиртки каватидаги манфий зарядларини тўлик қоплаш учун 0,01 масса коллаген зарурлиги аниқланди. Уч компонентли комплекснинг сирт заряди манфий (Q(-)) бўлиши, коллагеннинг манфий зарядланган функционал гуруҳлари мавжудлиги сабабли.

Уч компонентли X3/NaКМЦ/коллаген комплексларнинг синтезланган намуналари заррачаларининг гидродинамик параметрларини ўрганиш

DLS ёрдамида X3, Na-КМЦ, коллаген ва уч компонентли комплексларнинг макромолекулалари гидродинамик ўлчамлари аниқланди ва ўрганилди. Натижалар шуни кўрсатадики, бошланғич макромолекулалар зарраларининг 64-88% микрон ўлчамига эга ва заррачаларнинг атиги 12-36% нано ўлчамли бўлган. Бироқ, уч компонентли ИПЭКларни олишда, одатда, заррачалар ўлчамининг қисқариши кузатилди. Шуни таъкидлаш керакки, X3/Na-КМЦ бинар ИПЭКларини олишда заррачалар ўлчамининг пасайиши экстремалдир, яъни полиэлектролит комплексларининг 85-93% нанозаррачалар ҳосил бўлди. Эҳтимол, бу қарама-қарши зарядланган макроионларнинг ўзаро таъсири туфайли полимер ўрамининг сиқилиши билан боғлиқ бўлиб, бу зичроқ ўрам ҳосил бўлишига ёрдам беради. Бинобарин, нисбатан кичик заррачалар мос равишда 98÷119 нм диапазонда 88 дан 95% гача ҳосил бўлади. Системага коллагенни кейинги киритиш X3/NaКМЦ/коллаген=1:0,75:0,01 масса нисбатда ИПЭК заррачалари

ўлчамининг катталашушига олиб келади. Бу кўрсатилган нисбатда, сирт зарядининг мавжудлиги ($n^+/n^- \approx 1$) сабабли, ИПЭК зарраларининг агрегацияси содир бўлишини кўрсатади.

ХЗ/Na-КМЦ/коллаген ИПЭК ларининг гидродинамик характеристикалари

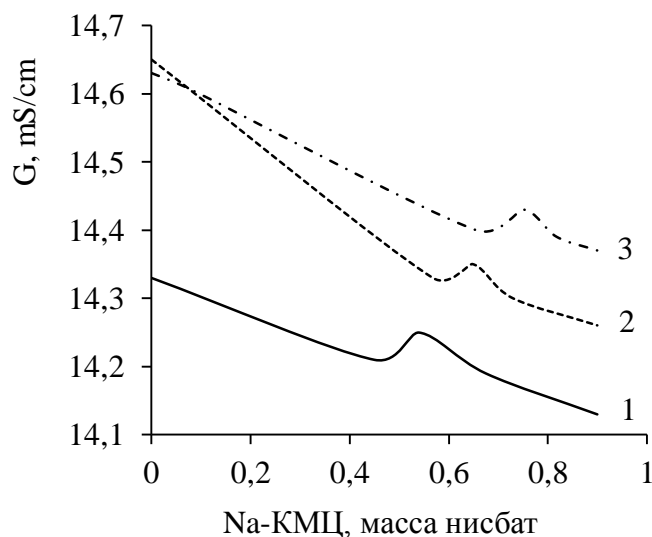
Уч компонентли ХЗ/Na-КМЦ/коллаген ИПЭК лари $pH=6,3$ бўлган ацетат буферда олинган ва $1:0,75:0,01 \div 1:0,5:0,08$ масса нисбат диапазонда гидродинамик кўрсаткичлари ўрганилган.

ХЗ/Na-КМЦ нинг стехиометрик ва ностехиометрик бинар комплексларини олишда гидродинамик ўлчамлар камаяди, бу, эҳтимол, компакт тузилишга эга бўлган ИПЭКларнинг шаклланиши билан боғлиқ бўлиши мумкин. Коллаген масса нисбатининг янада ортиши гидродинамик ўлчамнинг катталашувига олиб келади, бу эҳтимол, системада полиэлектролитларнинг ушбу $n^+/n^- > 1$ нисбати ҳосил бўлиши билан боғлиқдир. Ҳақиқатан ҳам, уч компонентли ИПЭК нинг энг муҳим параметрларидан бири унинг заррачаларининг диффузия коэффиценти бўлиб, унинг қиймати гидродинамик радиусга тескари пропорционалдир.

Тажиба натижаларига кўра, уч компонентли полиэлектролит комплекслар ҳосил бўлганда, заррача диаметри бошланғич макромолекулалар - ХЗ, Na-КМЦ ва коллагенга қараганда 8 марта камаяди. Уч компонентли ХЗ/Na-КМЦ/коллаген=1:0,75:0,01 масса нисбатдаги ПЭКда заррачалар диаметри 1,6 мартага камаяди ва энг юқори диффузия коэффиценти кузатилади, бу Эйнштейн-Стокс тенгламаси асосида ҳисобланган.

Ацетатли буфер муҳитида ХЗ/коллагеннинг Na-КМЦ билан ўзаро таъсирида уч компонентли комплексларнинг олиниши

ХЗ/коллагеннинг (Q(-)) ностехиометрик ИПЭКлари қуйидагича олинган: $pH=6,3$ бўлган ацетат буфердаги 20 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М ХЗ эритмасига, 15 мкл дан томчилаб 3,22 мл 0,05 масса % нисбатли коллаген эритмаси қўшилган. Аниқланишича, ХЗ/коллаген=1:0,1 масса нисбатида ностехиометрик ПЭК (Q(+)) ҳосил бўлган. Кейин ХЗ/коллаген эритмаси $5 \cdot 10^{-3}$ М Na-КМЦ эритмаси билан титрланган.



10-расм. Na-КМЦ нинг ХЗ/коллаген эритмаси электр ўтказувчанликка таъсири (Q₊):
1) ХЗ/коллаген=1:0,1 масс.;
2) ХЗ/коллаген=1:0,2 масс.;
3) ХЗ/коллаген=1:0,3 масс.

Бу нисбатда уч компонентли комплекс ХЗ/коллаген/Na-КМЦ=1:0,1:0,54 (Q(0)) масса нисбатда ҳосил бўлиб, бунда ХЗ/коллаген=1:0,1 ИПЭК массасининг мусбат заряди манфий зарядланган Na-КМЦ функционал гуруҳлар билан тўлиқ компенсацияланади (10-расм 1-эгри чизик). Сирт қаватнинг бошқариладиган зарядига эга бўлган ХЗ/коллаген/Na-КМЦ комплекслари қуйидаги схема бўйича олинган:

1) pH=6,3 ацетат буферли 20 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М ХЗ эритмасига 6,44 мл 0,05% коллаген эритмаси 10 дақиқа давомида 15 мкл дан кучли аралаштириб қўшилган. Кейин ҳосил бўлган ХЗ/коллаген=1:0,2 масса нисбатда (Q(+)) эритмаси $5 \cdot 10^{-3}$ М Na-КМЦ эритмаси билан титрланган. Электрўтказувчанлиги натижаларига кўра, ИПЭК ХЗ/коллаген=1:0,2 масса нисбат тўлиқ ўзаро таъсири учун 0,65 масса Na-КМЦ кераклиги аниқланди (10-расм, 2-эгри чизик). Тадқиқот натижаларига кўра, танланган шароитда уч компонентли комплекс - ХЗ/коллаген/Na-КМЦ=1:0,2:0,65 масса нисбат ҳосил бўлади, сирт қаватнинг умумий заряди нолга тенг(Q(0)).

2) pH=6,3 ацетат буферли 20 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М ХЗ эритмасига 9,66 мл 0,05% коллаген эритмаси 10 дақиқа давомида 15 мкл дан кучли аралаштириб қўшилган. Кейин ҳосил бўлган ХЗ/коллаген=1:0,3 массада (Q(+)) эритмаси $5 \cdot 10^{-3}$ М Na-КМЦ эритмаси билан титрланган.

ХЗ/коллаген/Na-КМЦ=1:0,3:0,75 массали эритмасини титрлашда уч компонентли комплекснинг сирт қавати нол зарядга эга (Q(0)) бўлиши аниқланди (10-расм, 3-эгри чизик).

ХЗ/коллаген/Na-КМЦ ИПЭК ларининг гидродинамик характеристикалари

Олинган уч компонентли ИПЭК ХЗ/коллаген/Na-КМЦ учун уларнинг гидродинамик параметрлари ўрганилди (2-жадвал). Юқорида айтилганидек, ИПЭК нинг энг муҳим параметрларидан бири унинг заррачаларининг диффузия коэффициенти бўлиб, унинг қиймати заррачаларнинг гидродинамик радиусига тескари пропорционалдир.

2-жадвал. Айрим гидродинамик кўрсаткичлар ва динамик қовушқоқликнинг ИПЭК таркибига боғлиқлиги: эритувчи - ацетат буфер, pH=6,3

№	Намуналар, масса нисбат	d, нм	D, см ² /сек	μ, дПа·с
1	ХЗ	2380	0,20	13
2	Коллаген	505	0,74	69
3	Na-КМЦ	203	2,41	75
4	ХЗ/коллаген=1:0,1 (Q(+))	383	0,09	11
5	ХЗ/коллаген=1:0,2 (Q(+))	803	0,04	19
6	ХЗ/коллаген=1:0,3 (Q(+))	250	0,15	17
7	ХЗ/коллаген/Na-КМЦ=1:0,1:0,54 (Q(0))	136	0,27	40
8	ХЗ/коллаген/Na-КМЦ=1:0,2:0,65 (Q(0))	180	0,21	58
9	ХЗ/коллаген/Na-КМЦ=1:0,3:0,75 (Q(0))	243	0,16	96

Дастлабки полиэлектрولитларнинг гидродинамик параметрларини ва улар асосида олинган ИПЭКларни ўлчаш натижалари шуни кўрсатадики, бинар ва уч компонентли полиэлектрولит комплекслари ҳосил бўлганда, заррача диаметри бошланғич макромолекулалар билан солиштирганда мос равишда 2 ва 10 мартага камаяди. Эйнштейн-Стокс тенгламасига кўра, молекуляр диффузия коэффициенти - D билан характеристикаланади, у қуйидагича аниқланади:

$$D = \frac{k \cdot T}{6\pi\eta r} \quad (1)$$

бу ерда: T - абсолют температура; η – эритма қовушқоқлиги; r – диффузияланадиган заррача радиуси; k – Больцман доимийси. Маълумотлар шуни кўрсатадики, заррачалар диаметри диффузия коэффициентига тескари пропорционалдир. Комплексларнинг стехиоетрик нисбатларида заррачаларнинг диаметри ортади, бу эса уларнинг тарқалишини мураккаблаштиради ва эритманинг фазали ажралишига олиб келади (5 ва 9-мисоллар).

Дастлабки полиэлектрولитларнинг динамик қовушқоқликлари, шунингдек, улар асосида бинар ва уч компонентли ИПЭКлар аниқланди. Шуни таъкидлаш керакки, бинар ИПЭК ҳосил бўлганда, хитозанни ўз ичига олган эритмага оз миқдорда коллаген киритилиши эритманинг динамик қовушқоқлигининг кескин (5-6 марта) пасайишига олиб келади. Бироқ, уч компонентли ИПЭКни олгандан сўнг, динамик қовушқоқлик аста-секин кўтарилиши кузатилди. Эҳтимол, бунинг сабаби коллаген макромолекуласининг чизиқли хитозан билан ўзаро таъсирида глобуляр ҳолатдан чизиқли ҳолатга ўтишидир.

ХЗ/коллаген бинар комплексига Na-КМЦ қўшилганда, коллагеннинг (NH_3^+) функционал гуруҳлари Na-КМЦ нинг -COO- гуруҳлари билан ўзаро таъсир қилади ва коллаген макромолекуласи иккита чизиқли полисахарид макромолекулалари орасида жойлашади. Шунинг учун, юқорида таъкидланганидек, ХЗ/коллаген/Na-КМЦ комплексларида компонентлар - хитозан, коллаген ва Na-КМЦ таркибининг ўзгариши билан динамик қовушқоқликнинг пасайиши кузатилмайди. Кўриниб турибдики, стехиоетрик нисбатларда ХЗ/коллаген=1:0,2 ва ХЗ/коллаген/Na-КМЦ=1:0,3:0,75 масса нисбатларда динамик қовушқоқлик қийматлари 19 ва 96 дПа·с ни ташкил қилади, бу бошқа ИПЭК нисбатларидан каттароқдир.

Пахта матоларини фаол ва тўғридан-тўғри бўёқлар билан бўяш жараёнида ХЗ/коллаген ПЭК дан фойдаланиш имкониятлари

Пахтани матони фаол бўёқ билан бўяш жараёнида ХЗ/коллаген ПЭК дан фойдаланиш имконияти кўрсатилган. Ишқорий муҳитда даврий усулда фаол бўёқ билан бўялган табиий пахта толасининг ранг хусусиятларига ПЭК компонентлари масса нисбатининг таъсири ўрганилди (3-жадвал).

3-жадвал. ИПЭК ХЗ/коллаген масса нисбатларнинг пахта мато намуналарини ранг хусусиятларига таъсири

ХЗ/коллаген, масса нисбат	Ранг кўрсаткичлари							Кўрсаткичлар, балл	
	K/S	R	L*	A	B	C	h*	Совунга	Ишқаланишга
Контроль (ишлов бермасдан)	0,7	46	81,5	0,3	35,5	35,5	89,6	3/2/2	3/3
0,2:1	1,1	38	78,6	1,7	41,0	41,0	87,6	4/4/4	5/4
1:1	1,2	37	78,9	2,2	44,0	44,0	87,1	4/4/4	5/4
1:0,2	1,4	24	72,8	9,2	54,2	55,0	80,4	4/5/5	5/4

Фаол бўёқ билан бўялган пахта матонинг ўрганилган намуналарида, шунингдек, ПЭК ХЗ/коллаген=1:0,2 масса нисбатли эритмалар билан қўшимча ишлов берилган намуналарда рангнинг тўйинганлиги (C), бошқа намуналарларга қараганда каттароқ эканлиги аниқланди. Бўёқнинг ранг тони (h*), акс эттириш коэффициенти (R) энг паст бўлиши, бу ранг интенсивлигининг ошишини кўрсатади. Ишлов берилган матоларда ёруғлик қийматлари (L*) сезиларли даражада камайиши, бу намуналарнинг ранг координаталарини тасдиқлайди.

ХУЛОСА

«*Bombyx mori* хитозани асосида интерполиэлектролит комплексларнинг олиниши ва хоссалари» мавзусида фалсафа доктори (PhD) диссертацияси бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосалар тақдим этилди:

1. *Bombyx mori* хитозани асосида стехиометрик ва ностехиометрик бинар интерполиэлектролит комплекслар олинди, блокловчи ва лиофилловчи агентлар оптимал нисбати аниқланди. Макромолекулалар нисбатларини ўзгартириш орқали полиэлектролит комплекслар сирт қаватининг зарядини назорат қилиш имконияти кўрсатилди:

$$XZ/Na\text{-}KM\text{Ц учун } Q(-) > 1:0,34 \text{ моль } (Q(0)) < Q(+)$$

2. Бинар ва уч компонентли полиэлектролит комплексларининг гидродинамик параметрлари ўзаро таъсир вақтининг ва полиионларнинг нисбати аниқланди ва заррача диаметри диффузия коэффициентиға тескари пропорционал эканлиги аниқланди.

3. ХЗ/коллаген тадқиқ қилинган нисбатида ≤ 60 нм наноўлчамли заррачалар шаклланиши ҳамда уларнинг полимер матрица юзасида бир текис тарқалиши, яъни унимодал характерга эгаллиги аниқланди.

4. Илк бор ХЗ/коллаген/Na-КМЦ ва ХЗ/Na-КМЦ/коллаген асосида уч компонентли стехиометрик ва ностехиометрик интерполиэлектролит

комплекслар олинди ва полиионларнинг оптимал масса нисбатлари кўрсатилди.

5. Бинар ва уч компонентли ИПЭК қарама-қарши зарядланган макроионларнинг электростатик таъсирлашув ва Н-Н боғланишлар воситасида ўзаро компенсацияланиши ҳисобидан ҳосил бўлиши экспериментал натижалар орқали исботланди, шунингдек, полиэлектродитларнинг ўзаро таъсирлашиш схемаси таклиф этилди.

6. ИПЭК ХЗ/коллагеннинг пахта матоларни фаол бўёқ билан бўяш жараёнида қўллаш имконияти кўрсатилди ва ХЗ/коллаген=1:0,2 масса нисбатда пахта матоларни бўяш жараёнида қўлланилганда, ранг интенсивлиги, рангнинг совун (4/5/5) ва ишқаланишга (5/4) чидамли эканлиги кўрсатилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02/30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
ПРИ ИНСТИТУТЕ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ**

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ

ХУДОЙБЕРДИЕВ ШУХРАТ ШАМСИДДИНОВИЧ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА *BOMBUX MORI***

02.00.06 – Высокмолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКАМ НАУКАМ**

Ташкент-2022

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирован в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за В2020.2.PhD/K278.

Диссертационная работа выполнена в Институте химии и физики полимеров
Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (polchemphys.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziyo.net.uz).

Научный руководитель: **Вохидова Нойира Рахимовна**
доктор химических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Каримов Аминжон Каримович**
доктор химических наук, профессор
Инагамов Собитжон Якубжанович
доктор технических наук, профессор

Ведущая организация: **Наманганский Государственный университет**

Защита диссертации состоится «___» _____ 2022 г. в _____ часов на заседании Научного совета DSc. 02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 при Институте химии и физики полимеров по адресу: 100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Кадыри, 7б. Тел. (99871) 241-85-94; факс: (99871) 241-26-61, e-mail: polymer@academy.uz

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института химии и физики полимеров за № _____ (Адрес: 100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Кадыри 7^б, Тел. (99871) 241-85-94)

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2022 года.
(протокол рассылки № _____ от _____ 2022 года).

С.Ш. Рашидова
Председатель научного совета по
присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор, академик

М.М. Усманова
Ученый секретарь научного совета по
присуждению ученых степеней,
к.х.н., старший научный сотрудник

А.А. Атаханов
Председатель научного семинара при научном
совете по присуждению ученых степеней,
д.т.н., старший научный сотрудник

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире возрастает потребность к интерполиэлектролитным комплексам (ИПЭК) хитозана с полианионами и полиамфолитами, которые эффективно применяются в медицине, агропромышленном комплексе, текстильной промышленности и др. отраслях.

В настоящее время активно ведутся исследования по получению ИПЭК, изучению их физико-химических свойств и созданию на их основе новых видов перспективных препаратов. В связи с этим, изучение фундаментальной основы получения бинарных и трехкомпонентных комплексов, особенностей их взаимодействия, регулирование заряда поверхностного слоя ИПЭК, а также создание нетоксичных полимерных материалов и поиск областей их применения является актуальной задачей.

В этом свете, в Республике принимаются комплексные меры по утилизации промышленных отходов и созданию на их основе эффективных, импортозамещающих и экспортоориентированных продукции для экономического роста и научно-обоснованной поддержки местного производства, достижения значительных результатов в производстве конкурентоспособной полимерной продукции. В «Стратегии действия по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»¹ намечены задачи по «...производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов...». В связи с этим, актуальны фундаментально-прикладные исследования, направленные на получение бинарных и трехкомпонентных ИПЭК, которые могут быть использованы в текстильной промышленности для повышения прочности и интенсивности окраски хлопчатобумажных и шелковых тканей.

Настоящая диссертационная работа в определенной степени служит выполнению задач, поставленных Указом Президента РУз УП-4947 от 07 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию РУз», Постановлениями Президента РУз ПП-2789 от 17 февраля 2017 года «О мерах по совершенствованию деятельности АН РУз, организации НИР, управление и финансирование» и ПП-4805 от 12 августа 2020 года ПП-4805 «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям химия и биология», а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологии в Республике. Диссертационная работа выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий в республике: VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Во многих странах мира пристальное внимание исследователей направлено на получение интерполиэлектролитных

¹Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

комплексов на основе природных и синтетических полиэлектролитов, а также изучению их комплексных свойств и практического применения. Огромное число публикуемых изданий, в основном, посвящены получению ИПЭК, применяемых в качестве полимерной матрицы для адресной доставки лекарственных веществ, структурообразователя почвы и др. целях. В частности, зарубежными учеными, в числе Краюхиной М.А., Паламарчукой И.А., Савицкой Т.А., Lewandowska K., Hua Y., Rubina M.S., Mun L.S., Widiyanti P., Бежина А.И., Elango J., Gopinathan J., Бектурова Е.А., Ярославова А.А., Изумрудова В.А., Кудайбергенова С.Е., Пановой И.Г. и др. ведутся систематические исследования по современным фундаментально-прикладным аспектам полиэлектролитных комплексов.

В Узбекистане аналогичные исследования по полимерным комплексам ведутся под руководством д.х.н., академика АН РУз Рашидовой С.Ш., д.х.н., проф. Мухаммедова Г.И., д.х.н., проф. Акбарова Х.И., д.х.н., проф. Мухамедиева М.Г., д.т.н., проф. Инагамова С.Я., к.х.н., доц. Кадырханова М.С. и др., что, соответственно, вносит вклад в решении научных проблем и создания оригинальных препаратов для различных отраслей народного хозяйства.

Следует отметить, что в настоящее время особенности получения бинарных и трехкомпонентных полиэлектролитных комплексов на основе ХЗ, коллагена и Na-КМЦ, влияние условий реакции на их физико-химические свойства, а также на гидродинамические и реологические характеристики, корреляция между «синтез-структура-свойства» изучено недостаточно. Фундаментальные исследования в этой области открывают перспективы в создании нетоксичных полимерных препаратов для текстильной промышленности и медицинской практики.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнена в соответствии с научно-исследовательскими планами лаборатории «Интерполиэлектролитные комплексы и металлополимеры» Института химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан.

Целью исследования являлся синтез стехиометрических и нестехиометрических бинарных и трехкомпонентных интерполиэлектролитных комплексов на основе хитозана *Bombyx mori*, выявление особенностей комплексообразования, изучение их физико-химических свойств и поиск областей применения.

Задачи исследования:

исследование влияния соотношений лиофилизующих и блокирующих полиэлектролитов на гидродинамический размер частиц, а также на регулирование заряда поверхностного слоя ИПЭК;

исследование гидродинамических, реологических и термических характеристик бинарных и трехкомпонентных полиэлектролитных комплексов;

установление оптимальных условий получения бинарных и трехкомпонентных стабильных ИПЭК на основе хитозана *Bombyx mori* при pH=6,3 в среде ацетатного буфера;

выявление взаимосвязи «синтез-структура-свойства» на основе изучения физико-химических свойств синтезированных ИПЭК и поиск возможных направлений применения бинарных комплексов в текстильной промышленности в процессе окрашивания и печатания хлопчатобумажных тканей.

Объектами исследования являются хитозан *Bombyx mori*, коллаген, Na-КМЦ и интерполиэлектrolитные комплексные на их основе.

Предметом исследований является выявление оптимальных условий синтеза бинарных и трехкомпонентных стабильных интерполиэлектrolитных комплексов на основе хитозана *Bombyx mori*, а также регулирование заряда поверхностного слоя комплексов.

Методы исследования: в выполнении работы использовались классические и современные методы исследований, такие как элементный анализ, ИК-Фурье и УФ-спектроскопические методы, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), электрофорез, метод динамического рассеяния света (DLS), Litesizer, микроскопический метод (АСМ), термические анализы (ТГ, ТПП и ДТА), кондуктометрическое и потенциометрическое титрование и др. методы исследования полимеров.

Научная новизна:

впервые при pH=6,3 определены оптимальные условия получения бинарных комплексов на основе хитозана *Bombyx mori*, установлены их состав и условия заряда поверхности;

разработана методика получения трехкомпонентных ИПЭК на основе биополимеров с регулируемым зарядом поверхностного слоя;

впервые определены гидродинамические диаметры и коэффициент диффузии частиц стехиометрических и нестехиометрических ИПЭК на основе хитозана *Bombyx mori*.

Практические результаты исследования заключается в следующем:

Выбраны оптимальный состав и концентрация раствора полиэлектrolитного комплекса ХЗ/коллаген=1:0,2 масс., который зарекомендовал себя в качестве эффективного препарата в процессе окрашивания и печатания хлопчатобумажных тканей, повышая яркость, интенсивность и прочность окраски.

Достоверность результатов исследований подтверждена химическими, физическими и физико-химическими методами анализа. Подтверждением достоверности полученных результатов исследований служит их апробация на республиканских и международных конференциях, а также их публикация научных изданиях, рекомендованных ВАК РУз. Полученные экспериментальные результаты корректны, воспроизводимы и не противоречат данным, полученным другими исследователями.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов диссертационной работы объясняется осуществлением синтеза с регулируемым составом и заряда поверхностного слоя интерполиэлектролитных комплексов и выявлением взаимосвязи «синтез-структура-свойства». Установлено, что гидродинамический размер частиц во многом зависит от соотношений блокирующих и лиофилизирующих агентов, значения рН раствора, порядка введения полионов в реакционной смеси и др.

Практическая значимость результатов исследований объясняется разработкой метода получения полимерных комплексов с регулируемым составом и гидродинамическим размером частиц, что является важным фактором при их применения в процессе крашения хлопчатобумажных тканей. Бинарные комплексы ХЗ/коллаген=1:0,2 масс. были испытаны в условиях ООО “Kompaniya Unitex” в процессе окрашивания хлопчатобумажных тканей красного и желтого цвета, которое способствовало повышению насыщенности и интенсивности цветовой гаммы. Применение раствора ИПЭК ХЗ/коллаген на этапе печатания показали, что при обработке сохраняется точный контур рисунка и повышаются прочность и интенсивность окраски (Акты №1 и №2 от 16 марта 2022 г. ООО “Kompaniya Unitex” и Ташкентский текстильный институт легкой промышленности).

Внедрение результатов исследования. Согласно выявленными особенностями получения ИПЭК на основе ХЗ, связанными с контролируемым поверхностным зарядом установлено, что:

в рамках проекта ОТ-Ф-16 “Получение термоэластопластов и слоистых материалов на основе местных сырьевых ресурсов, их свойства и применение” использованы некоторые результаты по получению стехиометрических и нестехиометрических бинарных ИПЭК, в частности, варьирование соотношения исходных макромолекул способствовало получению комплексов с регулируемым размером и термической стабильности (Справка № 400 от 16.04.2022).

В рамках проекта “Получение композитов хитозан/Ag и исследование влияний молекулярной массы, степени дезацетилирования и ионной силы на стабилизирующий эффект хитозана” при получении наночастиц ХЗ ≥ 60 нм были использованы методы получения комплексов ХЗ с варьированием соотношений биополимеров (Справка с кафедры Полимерной науки и техники Китайского университета естественных наук и технологии).

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на 3 международных и 10 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По тематике диссертации опубликованы 19 работ, в том числе, 6 статей и 13 тезисов, рекомендованных ВАК РУз для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложений. Объем диссертации составляет 109 страниц (не учитывая библиографии), включая 42 рисунка, 18 таблиц и формул.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении аргументируется актуальность выбранной темы, формируется научная проблема, определяется цель диссертационной работы и решаемые задачи, а также степень изученности темы в научной литературе. Показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, излагаются научная новизна работы и достоверность полученных результатов, раскрываются научно-практическая значимость полученных результатов, их внедрение в практику, а также сведения об опубликованных работах и структуре диссертации.

В первой главе диссертации - **«Бинарные и трехкомпонентные интерполиэлектролитные комплексы»** представлен обобщенный обзор исследований по получению бинарных и трехкомпонентных полимерных комплексов на основе коллагена и Na-КМЦ, их составам, физико-химическим свойствам и применению. Определены научные задачи диссертации, связанные с получением комплексов ХЗ/коллаген на основе хитозана *Bombyx mori*, изучением физико-химических свойств и прикладных аспектов исследуемых ИПЭК

Во второй главе диссертации **«Объекты и методы исследования»** приведены сведения о методах получения ХЗ, коллагена, Na-КМЦ и комплексов на их основе, а также методах исследования, применяемых для изучения свойств синтезированных комплексов.

В третьей главе диссертации **«Синтез и свойства бинарных интерполиэлектролитных комплексов на основе хитозана *Bombyx mori*»** представлены результаты по получению бинарных комплексов ХЗ/коллаген и ХЗ/Na-КМЦ в буферных растворах при pH=6,3 и изучению состава, размера частиц и физико-химических свойствах ИПЭК.

Изучено влияние коллагена на электропроводимость (1) и удельную вязкость (2) раствора *Bombyx mori* ХЗ (рис. 1).

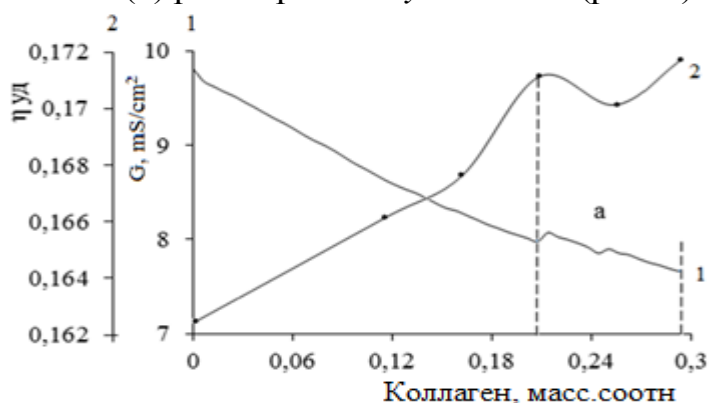


Рис.1. Влияние коллагена на электропроводимость (1) и удельную вязкость (2) раствора хитозана *Bombyx mori*

Следует отметить, что титрования кривая ХЗ с коллагеном до массового соотношения ХЗ/коллаген=1:0,2 имеет линейный характер, который снижается монотонно (рис.1, линия 1). После соотношения ХЗ/коллаген=1:0,2 масс. на кривой титрования наблюдается скачок, свидетельствующий о полной компенсации протонированных аминогрупп (NH_3^+) ХЗ с карбоксильными группами коллагена ($-\text{COO}^-$). После чего на кривой титрования наблюдается зигзагообразная линия, которая характеризует исходный коллаген (рис.1, линия 1, а-область). Вероятно, это связано с появлением в реакционной системе непрореагирующих макромолекул коллагена.

Взаимодействие макромолекул хитозана с коллагеном изучено вискозиметрическим методом при варьировании массовых соотношений макромолекул 1:0,1÷1:0,3 (рис.1, линия 2). Следует отметить, что при измерении было обнаружено, что удельная вязкость раствора ХЗ зависит от массы коллагена, которая введена в систему. Установлено, что при ХЗ/коллаген=1:0,2 масс. наблюдается относительное повышение вязкости раствора. Возможно, это связано с максимальным взаимодействием противозаряженных функциональных групп макромолекул, что приводит к увеличению вязкости раствора.

ИК-Фурье спектроскопические исследования ХЗ, коллагена и комплексов на их основе

На ИК-Фурье спектрах пленок ХЗ *Bombux mori* наблюдаются полосы поглощения, соответствующие его функциональным группам: при 3358 см^{-1} ($-\text{OH}$ и $-\text{NH}$), 1653 см^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$ - амид I), 1572 см^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$, $\text{C}-\text{N}$ и $\delta(\text{N}-\text{H})$ - амид II), 1421 см^{-1} ($\delta(\text{O}-\text{H})$), 1375 см^{-1} ($\delta(\text{CH}_3)$), и 1151 см^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$), то есть в спектре присутствуют все характерные полосы поглощения его функциональных групп.

В ИК-спектре коллагена наблюдается полоса 3288 см^{-1} , которая соответствует колебанию амидной группы ($\nu(\text{NH})$), 2935 см^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{H})$) в структуре молекул коллагена (рис. 2).

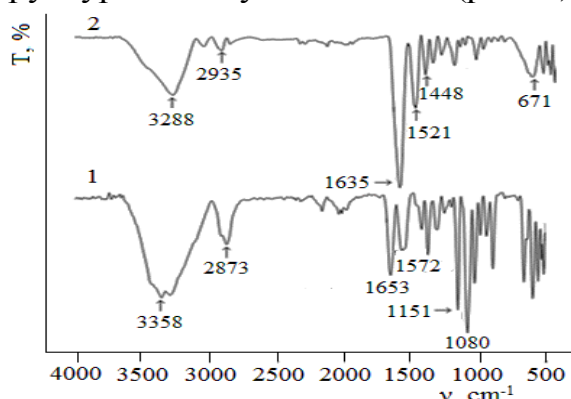


Рис. 2. ИК Фурье-спектры хитозана (1) и коллагена (2)

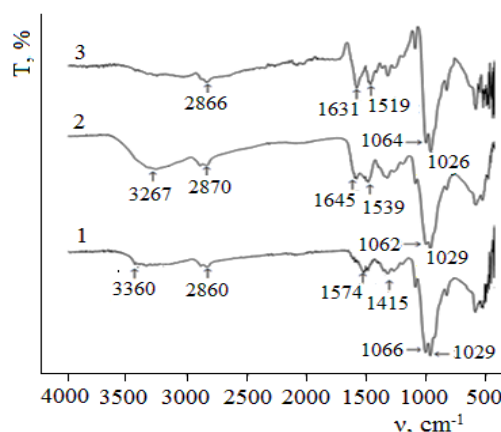


Рис. 3. ИК Фурье-спектры ПЭК, масс.: ХЗ/коллаген=1:0,1 (1); ХЗ/коллаген=1:0,2 (2) и ХЗ/коллаген=1:0,3 (3)

Полоса поглощения при 1635 см^{-1} интерпретируется как полоса валентного колебания карбонильной группы ($\nu(\text{C}=\text{O})$ - амид I), 1521 см^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O}, \text{C}-\text{N}$ и $\delta(\text{N}-\text{H})$ - амид II)). Обнаружено, что в области 1448 см^{-1} проявляются сигналы амид-III ($\nu(\text{N}-\text{C}-\text{O})$).

Анализ спектров ПЭК ХЗ/коллаген при $1:0,1 \div 1:0,3$ масс. соотношений показывает, что в отличие от спектра ХЗ в спектре ХЗ/коллаген=1:0,1 наблюдаются некоторые смещения и повышение интенсивности полос поглощений при 3360 см^{-1} ($\nu(\text{O}-\text{H})$), 2860 см^{-1} ($\nu(\text{CH}_3)$), 1574 см^{-1} ($\nu(\text{COO}^-)$ - амид I), 1415 см^{-1} ($\delta(\text{NH}_3^+)$ - амид II) и 1379 см^{-1} ($\nu(\text{N}-\text{C}-\text{O})$ - амид III) (рис. 3).

В спектре ХЗ/коллаген=1:0,2 масс. наблюдаются смещения полос поглощений и повышение их интенсивности при 3267 см^{-1} ($\nu(\text{O}-\text{H})$), 2870 см^{-1} ($\nu(\text{CH}_3)$), 1539 см^{-1} ($\delta(\text{NH}_3^+)$ - амид II), 1381 см^{-1} ($\nu(\text{N}-\text{C}-\text{O})$ - амид III) и образуется слабое плечо при 1645 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям ($\nu(\text{COO}^-)$ - амид I). Вероятно, это связано с взаимодействием коллагена с ХЗ по его аминок группам. А в ИК-спектре ХЗ/коллаген=1:0,3 масс. имеются изменения в интенсивности полос поглощений при 2866 см^{-1} ($\nu(\text{CH}_3)$), 1631 см^{-1} ($\nu(\text{COO}^-)$ - амид I), 1519 см^{-1} ($\delta(\text{NH}_3^+)$ - амид II) и 1377 см^{-1} ($\nu(\text{N}-\text{C}-\text{O})$ -амид III). Видно, что спектры поглощения в амид II значительно сдвинуты, хотя полосы поглощения валентных колебаний не изменялись (рис. 3).

Гидродинамические характеристики полиэлектролитных комплексов на основе хитозана и коллагена

Получены ПЭК смешением 0,5%-ных растворов ХЗ и коллагена в ацетатном буфере при $\text{pH}=6,3$ и изучены их гидродинамические параметры при $1:0,1 \div 1:0,3$ массовых соотношений (рис.4).

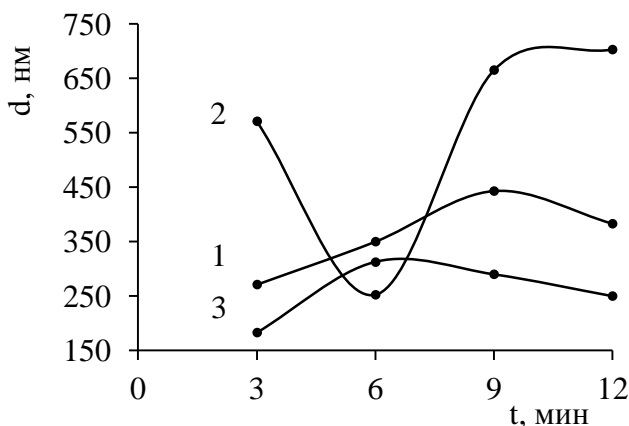


Рис.4. Влияние времени на гидродинамические размеры ПЭК, масс.:
 1) ХЗ/коллаген=1:0,1;
 2) ХЗ/коллаген=1:0,2;
 3) ХЗ/коллаген=1:0,3

Изучено влияние времени на гидродинамические размеры ПЭК и выявлено, что взаимодействие между макромолекулами протекает в течение 10 ± 2 мин, после чего размеры частиц практически не меняются. Результаты показывают, что при соотношении ХЗ/коллаген=1:0,2 масс. Гидродинамические диаметры частиц снижаются от 570 до 250 нм, а после 6 мин взаимодействия увеличиваются до 700 нм. Соответственно, в течение 3-12 мин при соотношениях ХЗ/коллаген=1:0,1 и ХЗ/коллаген=1:0,3 масс. гидродинамические размеры частиц ПЭК сначала незначительно повышаются

от 180 до 250 нм и от 270 до 380 нм соответственно, но после 9 мин наблюдается незначительное снижение.

Следует отметить, что один из важнейших параметров частиц ПЭК является коэффициент диффузии, где его значение обратно пропорционально гидродинамическому радиусу частиц (рис. 5).

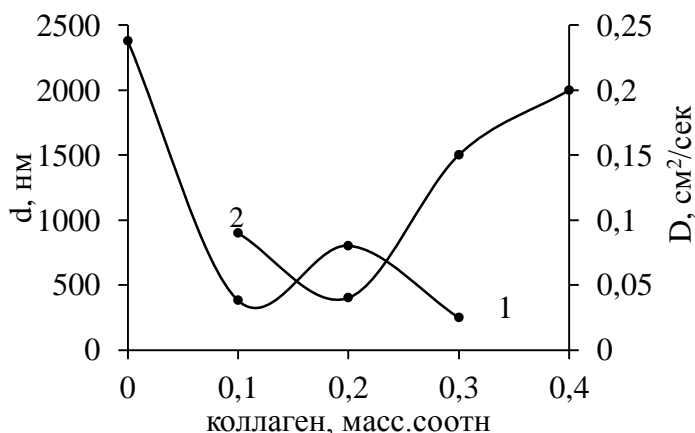


Рис. 5. Зависимость размера частиц (1) и коэффициент диффузии (2) ПЭК от массовых соотношений хитозан/коллаген, растворитель - ацетатный буфер, pH=6,3; τ -12 мин, массовое соотношение ХЗ постоянное, равно 1

Согласно результатам измерений, при формировании полиэлектролитных комплексов гидродинамический диаметр частиц уменьшается в 5 раз, чем у исходных полиэлектролитов. Хотя частицы ПЭК при ХЗ/коллаген=1:0,2 масс. сокращаются до 2,5 раз, и соответственно при этом соотношении наблюдается наибольший коэффициент диффузии, что является логичным.

Методом сухого формования получены пленки комплексов ХЗ/коллаген с различными соотношениями от 1:0,1 до 1:0,3 масс. из уксусно-водных растворов. Морфология пленок ПЭК ХЗ/коллаген изучена на атомно-силовом микроскопе (рис.6).

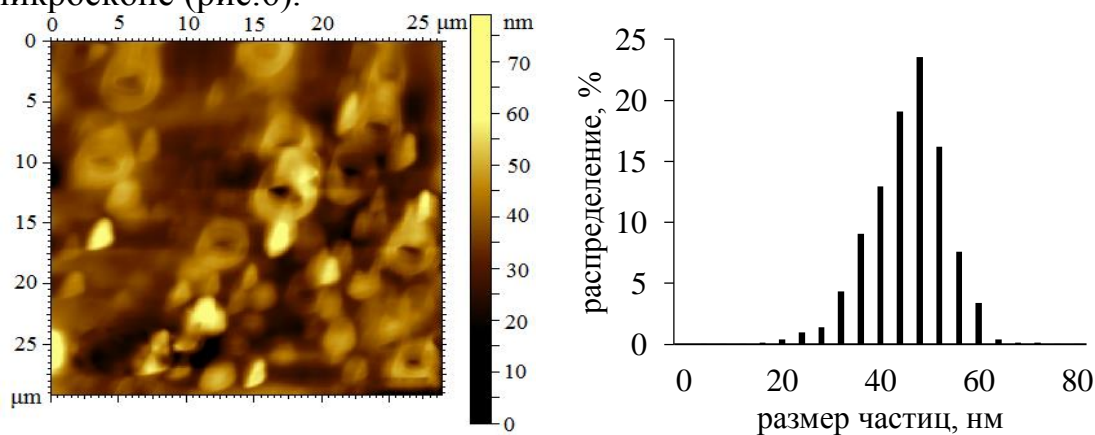


Рис. 6. АСМ-изображение и гистограмма распределения частиц ХЗ/коллаген=1:0,2 масс. на поверхности полимерной матрицы

Результаты микроскопических исследований свидетельствуют, что в комплексах ХЗ/коллаген независимо от соотношения исходных макромолекул в выбранных условиях синтеза на поверхности пленок формируются несферические наночастицы со средним размером приблизительно ≤ 60 нм, которые имеют унимодальный характер. Следует отметить, что при соотношениях ХЗ/коллаген=1:0,1, ХЗ/коллаген=1:0,2 и ХЗ/коллаген=1:0,3 масс. формируются наночастицы в диапазоне 15÷35; 25÷60

и 32÷50 нм в одном направлении соответственно, и частицы сравнительно равномерно распределены на поверхности полимерной матрицы.

В целом, размер частиц ИПЭК совпадает с данными, полученными DLS-методом. Однако результаты АСМ-исследований дополнительно показывают, что, несмотря на большой размер, видимая часть частиц ИПЭК равномерно распределена на поверхность пленок.

Выявление состава и гидродинамических размеров ИПЭК ХЗ/Na-КМЦ

Синтез ИПЭК осуществлялся при pH=3,5 и pH=6,3 в буферных растворах, т.е. с учетом особенностей поведения макромолекул хитозана в растворах. Комплексообразование ХЗ с Na-КМЦ изучено с измерением электрофоретических подвижностей (ЭФП) растворов полиэлектролитов (рис.7).

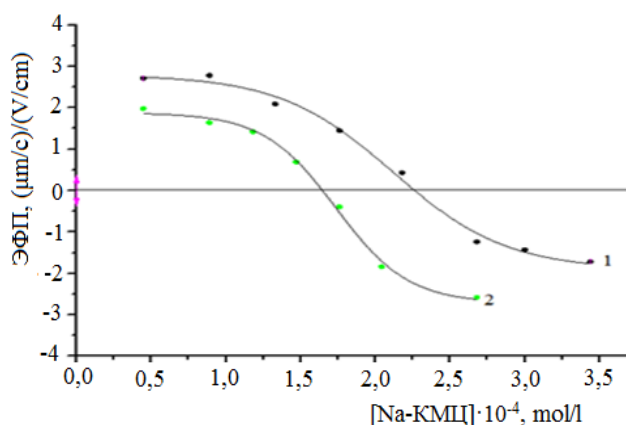


Рис.7. Зависимость электрофоретической подвижности растворов ХЗ *Bombyx mori* от концентрации Na-КМЦ: [ХЗ]=5·10⁻⁴ моль/л; [Na-КМЦ]=7,5·10⁻³ моль/л; растворитель - [СН₃СООН+СН₃СООNa]=5·10⁻³ моль/л+10⁻³ М КСl; 1-pH=3,5; 2-pH=6,3

Полученные результаты показывают, что стехиометрические комплексы при pH=3,5 образуются при взаимодействии 1 г ХЗ с 0,76 г Na-КМЦ (1:0,5 мольн. соотн), тогда как при pH=6,3 1 г ХЗ реагирует с 0,55 г Na-КМЦ (1:0,34 мольн. соотн.). При таких соотношениях функциональные группы поликатиона и полианиона будут полностью взаимокомпенсированы. А при больших и меньших этих концентрациях образуются Q(+), Q(-) нестехиометрические комплексы.

Результаты DLS-измерений показывают, что 90-100% частицы имеют наноразмер и характер распределения частиц ассиметричен, возможно, свидетельствует о формировании частиц различной формы и размера.

Таблица 1. Гидродинамический диаметр частиц ИПЭК при различных мольных соотношениях ХЗ/Na-КМЦ

№	ХЗ/Na-КМЦ, моль. соотн.	d, нм	d, мкм
1	1:0,1	107 (92,7 %)	9 (7,3 %)
2	1:0,2	111 (94,2 %)	2,1 (5,8 %)
3	1:0,3	148 (100 %)	-
4	1:0,34	343 (89,2%)	31 (10,8 %)
5	1:0,4	112,3 (100%)	-

Как видно из (табл.1), с повышением Na-КМЦ в ИПЭК, во всех мольн. соотношениях ХЗ/Na-КМЦ, размеры nano- и микрочастиц укрупняются (табл.1), что являются логичным. Уменьшение в реакционной системе заряженных функциональных групп приводит к агрегированию частиц ИПЭК (табл.1, пример №4), эти данные хорошо согласуются с литературными результатами.

Изменение оптической плотности растворов ИПЭК ХЗ/Na-КМЦ наблюдались при $\lambda_{\max}=218$ нм (рис. 8).

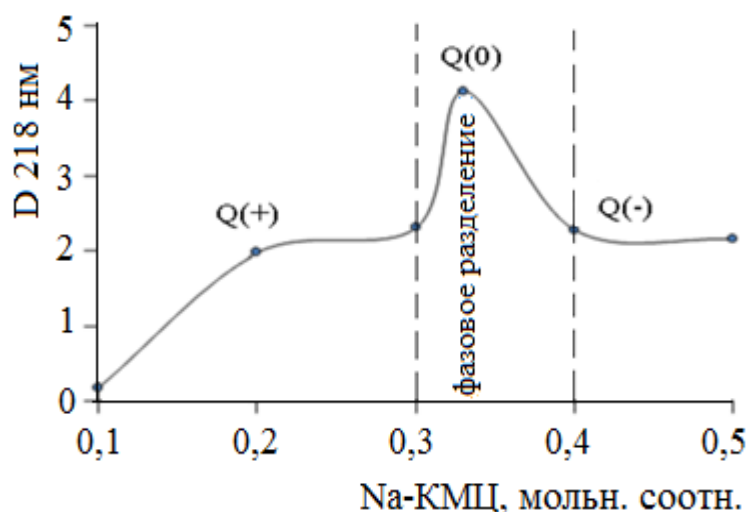


Рис. 8. Зависимость оптической плотности раствора ИПЭК от мольного соотношения Na-КМЦ

Обнаружено, что ИПЭК при соотношении ХЗ/Na-КМЦ=1:0,34 моль имеет более высокую оптическую плотность, чем другие. Предположительно, в этом соотношении заряженные функциональные группы хитозана и Na-КМЦ взаимодействуют в стехиометрическом соотношении, образуя нерастворимые в воде ИПЭК. При $Q(-) > 1:0,34$ моль ($Q(0) < Q(+)$) формируются нестехиометрические комплексы ХЗ/Na-КМЦ.

В четвертой главе диссертации «Получение и свойства трехкомпонентных интерполиэлектrolитных комплексов» описаны результаты исследований по получению трехкомпонентных комплексов ХЗ/Na-КМЦ/коллаген и ХЗ/коллаген/Na-КМЦ, и изучению состава, размеров частиц и физико-химических свойств, а также приведены экспериментальные результаты по влиянию ИПЭК на процесс крашения х/б тканей.

При рН=6,3 и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке растворы бинарных ИПЭК (Q(0),Q(+),Q(-)): ХЗ/Na-КМЦ=1:0,50 масс. (1), ХЗ/Na-КМЦ=1:0,37 масс. (2) и ХЗ/Na-КМЦ=1:0,75 (3) масс. оттитрованы с 0,05% раствором коллагена (рис. 9). Раствор, содержащий ХЗ/Na-КМЦ=1:0,50 масс. (Q(0,)) оттитрован 0,05% раствором коллагена и выявлено, что при ХЗ/Na-КМЦ/коллаген=1:0,50:0,08 (Q(0,)) массовом соотношении образуется трехкомпонентный комплекс, в котором свободные положительные заряды коллагена взаимодействуют с поверхностью ИПЭК посредством Н-Н связей и электростатическим взаимодействием, так как сумма зарядов на поверхности стехиометрического бинарного комплекса равна нулю, из-за взаимокомпенсирования функциональных групп полиэлектролитов.

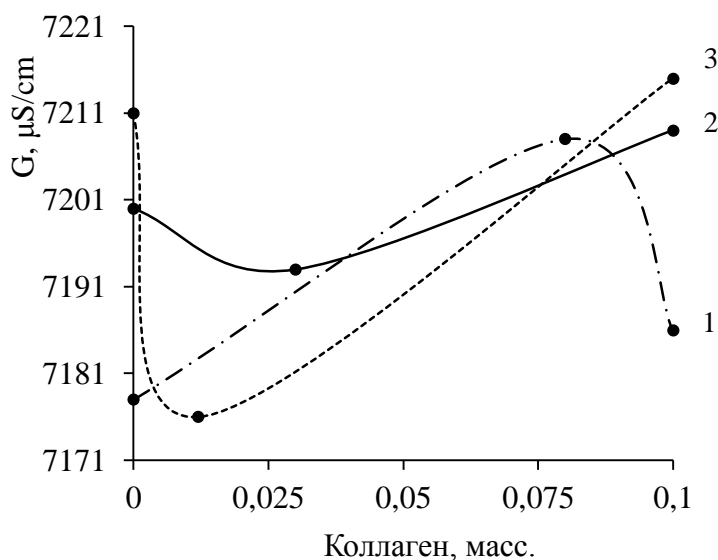


Рис. 9. Влияние коллагена на электропроводимость раствора ИПЭК X3/Na-КМЦ при pH=6,3: 1) X3/Na-КМЦ=1:0,50 масс. 2) X3/Na-КМЦ=1:0,37 масс. 3) X3/Na-КМЦ=1:0,75 масс

Согласно изменениям в электропроводимости раствора, содержащего X3/Na-КМЦ=1:0,37 масс. (Q(+)) при титровании его с раствором коллагена (рис. 9, линия 2), установлено, что для полной компенсации поверхностных положительных зарядов комплекса X3/Na-КМЦ, полиэлектролиты взаимодействуют в следующем соотношении: X3/Na-КМЦ/коллаген=1:0,37:0,03 масс. (Q(+)). Так же, в результате титрования раствора ИПЭК X3/Na-КМЦ=1:0,75 масс. (Q(+)) с 0,05% раствором коллагена (рис. 9, линия 3) выявлено, что для полной компенсации отрицательных зарядов бинарного комплекса X3/Na-КМЦ необходимо 0,01 масс. коллагена. Поверхностный заряд трехкомпонентного комплекса является отрицательным (Q(+)), из-за наличия отрицательно заряженных функциональных групп коллагена.

Исследование гидродинамических параметров частиц синтезированных образцов трехкомпонентных комплексов X3/Na-КМЦ/коллаген

Гидродинамические размеры макромолекул X3, Na-КМЦ, коллагена и трехкомпонентных комплексов на их основе исследованы на приборе DLS. Результаты показывают, что размер 64-88% частиц исходных макромолекул находятся в микронном масштабе, а только 12-36% частиц являлись наноразмерными. Однако, при получении трехкомпонентных ИПЭК, в основном, наблюдается уменьшение размера частиц. Следует отметить, что при получении бинарных ИПЭК X3/Na-КМЦ, уменьшение размера частиц имеет экстремальный характер, то есть образуются 85-93% частиц полиэлектролитных комплексов являются наноразмерными. Возможно, это связано с компактизацией полимерной упаковки за счет взаимодействия противоположно заряженных макроионов, что способствуют формированию более плотной упаковки. Следовательно, формируются относительно мелкие частицы от 88 до 95% в диапазоне 98÷119 нм, соответственно. Дальнейшее введение коллагена в систему приводит к укрупнению диаметра частиц ИПЭК при X3/Na-КМЦ/коллаген=1:0,75:0,01 масс. Это свидетельствует, что при

этом соотношении из-за наличия поверхностного заряда ($n^+/n^- \approx 1$) происходит агрегация частиц ИПЭК.

Гидродинамические характеристики ИПЭК ХЗ/Na-КМЦ/коллаген

Получены трехкомпонентные ИПЭК ХЗ/Na-КМЦ/коллаген в среде ацетатного буфера при $pH=6,3$ и изучены их гидродинамические параметры в диапазоне $1:0,75:0,01 \div 1:0,5:0,08$ массовых соотношений. При получении стехиометрических и нестехиометрических бинарных комплексов ХЗ/Na-КМЦ гидродинамические диаметры частиц снижаются, что, вероятно, указывает на формирование ИПЭК с компактной структурой. Повышение массы коллагена приводит к резкому увеличению гидродинамического диаметра частиц, что вероятно связано с изменением в системе соотношений полиэлектролитов: $n^+/n^- > 1$. Действительно, одним из важнейших параметров трехкомпонентных ИПЭК является коэффициент диффузии его частиц, где его значение обратно пропорционально гидродинамическому радиусу частиц.

Согласно результатам измерений, при формировании трехкомпонентных полиэлектролитных комплексов диаметр частиц уменьшается в 8 раз, чем исходных макромолекул – ХЗ, Na-КМЦ и коллагена. Хотя частицы трехкомпонентных ПЭК при ХЗ/Na-КМЦ/коллаген=1:0,75:0,01 масс. сокращаются до 1,6 раз, и соответственно при этом соотношении наблюдается наибольший коэффициент диффузии, что рассчитан по уравнению Эйнштейна-Стокса.

Получение трехкомпонентных комплексов взаимодействием ХЗ/коллаген с Na-КМЦ в среде ацетатного буфера

Нестехиометрические ИПЭК ХЗ/коллаген (Q+), получены следующим образом: в 20 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора ХЗ в ацетатном буфере с $pH=6,3$ при интенсивном перемешивании добавляли по 15 мкл 3,22 мл 0,05 масс.% раствор коллагена. Установлено, что при соотношении ХЗ/коллаген=1:0,1 масс. соотн. образуется нестехиометрический ПЭК (Q+) ХЗ/коллаген. Затем раствор ХЗ/коллаген титровали $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором Na-КМЦ.

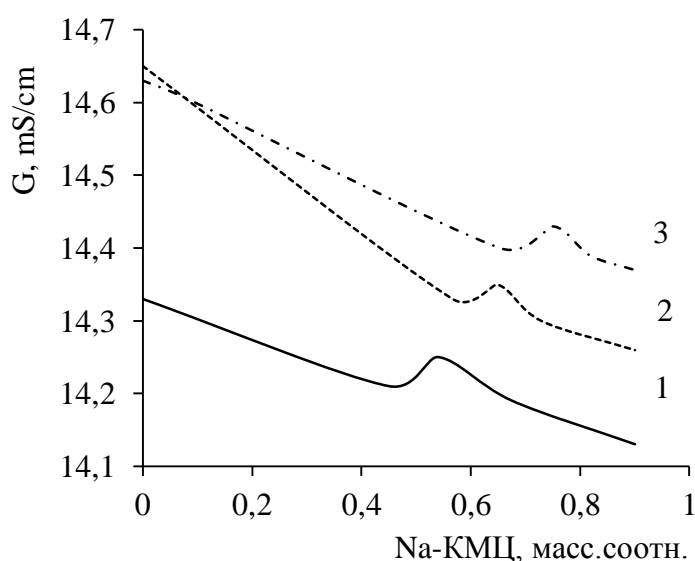


Рис.10. Влияние Na-КМЦ на электропроводимость раствора ХЗ/коллаген (Q+):
1) ХЗ/коллаген=1:0,1 масс.;
2) ХЗ/коллаген=1:0,2 масс.;
3) ХЗ/коллаген=1:0,3 масс.

Выявлено, что при данном соотношении образуется трехкомпонентный комплекс ХЗ/коллаген/Na-КМЦ=1:0,1:0,54 масс., в котором положительный заряд ИПЭК ХЗ/коллаген=1:0,1 масс. полностью компенсируется с отрицательно заряженными функциональными группами Na-КМЦ (Q(0)) (рис.10, линия 1)

Комплексы ХЗ/коллаген/Na-КМЦ с регулируемым зарядом поверхностного слоя получены по следующей схеме:

1) при pH=6,3 в 20 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствор ХЗ в ацетатном буфере добавляли каплями по 15 мкл 6,44 мл 0,05 масс.% раствор коллагена при интенсивном перемешивании в течение 10 мин. Затем полученный раствор ХЗ/коллаген=1:0,2 масс. (Q(+)) титровали с $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором Na-КМЦ. По результатам электропроводимости выявлено, что для полного взаимодействия ИПЭК ХЗ/коллаген=1:0,2 масс. понадобится 0,65 масс. Na-КМЦ (рис.10, линия 2). Согласно результатам исследований, в выбранных условиях образуется трехкомпонентный комплекс - ХЗ/коллаген/Na-КМЦ=1:0,2:0,65 масс., суммарный заряд поверхностного слоя, которого равен нулю (Q(0)).

2) при pH=6,3 в 20 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствор ХЗ в ацетатном буфере добавляли каплями по 15мкл 9,66 мл 0,05 масс.% раствор коллагена при интенсивном перемешивании в течение 10 мин. Затем полученный раствор ХЗ/коллаген=1:0,3 масс. (Q(+)) титровали с $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором Na-КМЦ.

Обнаружено, что при титровании раствора ХЗ/коллаген/Na-КМЦ=1:0,3:0,75 масс. поверхностный слой трехкомпонентного комплекса имеет суммарный нулевой заряд (Q(0)) (рис.10, линия 3).

Гидродинамические характеристики ИПЭК ХЗ/коллаген/Na-КМЦ

Изучены гидродинамические параметры полученных трехкомпонентных ИПЭК ХЗ/коллаген/Na-КМЦ (табл.2).

Таблица 2. Зависимость некоторых гидродинамических параметров и динамической вязкости растворов от состава ИПЭК: растворитель - ацетатный буфер, pH=6,3

№	Образцы, масс.соотн.	d, нм	D, см ² /сек	μ, дПа·с
1	ХЗ	2380	0,20	13
2	Коллаген	505	0,74	69
3	Na-КМЦ	203	2,41	75
4	ХЗ/коллаген=1:0,1 (Q(+))	383	0,09	11
5	ХЗ/коллаген=1:0,2 (Q(+))	803	0,04	19
6	ХЗ/коллаген=1:0,3 (Q(+))	250	0,15	17
7	ХЗ/коллаген/Na-КМЦ=1:0,1:0,54 (Q(0))	136	0,27	40
8	ХЗ/коллаген/Na-КМЦ=1:0,2:0,65 (Q(0))	180	0,21	58
9	ХЗ/коллаген/Na-КМЦ=1:0,3:0,75 (Q(0))	243	0,16	96

Как сообщалось ранее, одним из важнейших параметров ИПЭК является коэффициент диффузии его частиц, значение которого обратно пропорционально гидродинамическому радиусу частиц.

Результаты измерений гидродинамических параметров исходных полиэлектролитов и полученных ИПЭК на их основе показывают, что при формировании бинарных и трехкомпонентных полиэлектролитных комплексов гидродинамические диаметры частиц уменьшаются в 2 и 10 раз соответственно, по сравнению с исходными макромолекулами. Согласно уравнению Эйнштейна-Стокса молекулярная диффузия характеризуется коэффициентом молекулярной диффузии – D , которую определяют из уравнения:

$$D = \frac{k \cdot T}{6\pi\eta r} \quad (1)$$

где: T - абсолютная температура; η - вязкость раствора; r - радиус диффундирующих частиц; k - постоянная Больцмана. Данные показывают, что диаметр частиц обратно пропорционален коэффициенту диффузии. При стехиометрических соотношениях комплексов диаметр частиц увеличивается, что соответственно затрудняет их диффузию и приводит к фазовому разделению раствора (№5 и 9 примеры).

Определены динамические вязкости исходных полиэлектролитов, а также бинарных и трехкомпонентных ИПЭК на их основе. Следует отметить, что при формировании бинарных ИПЭК, введение незначительного количества коллагена в раствор, содержащий ХЗ приводит к экстремальному (в 5-6 раз) снижению динамической вязкости раствора. Однако при получении трехкомпонентных ИПЭК наблюдается постепенное увеличение динамической вязкости. Возможно, причиной этого является переход макромолекулы коллагена из глобулярной в линейное состояние при взаимодействии с хитозаном линейного строения.

При добавлении Na-КМЦ к бинарному комплексу ХЗ/коллаген происходит взаимодействие функциональных групп коллагена ($-\text{NH}_3^+$) с $-\text{COO}^-$ групп Na-КМЦ, и макромолекула коллагена располагается между двумя линейными макромолекулами полисахаридов. Поэтому, как отмечалось выше, в комплексах ХЗ/коллаген/Na-КМЦ не наблюдается снижения динамической вязкости с изменением содержания компонентов - хитозана, коллагена и Na-КМЦ. Видно, что в стехиометрических соотношениях ХЗ/коллаген=1:0,2 и ХЗ/коллаген/Na-КМЦ=1:0,3:0,75 масс. значения динамической вязкости равны 19 и 96 дПа·с, что больше, чем в других соотношениях ИПЭК.

Возможности применения ПЭК ХЗ/коллаген в процессе крашения хлопчатобумажных тканей активными и прямыми красителями

Показана возможность применения ПЭК ХЗ/коллаген в процессе крашения хлопчатобумажных ткани активным красителем. Изучено влияние массового соотношения компонентов ПЭК на колористические показатели хлопчатобумажных тканей, окрашенного активным красителем периодическим способом в щелочной среде (табл.3).

Таблица 3. Влияние массового соотношения ИПЭК ХЗ/коллаген на колористические показатели образцов хлопчатобумажной ткани

ХЗ/коллаген, масс. соотн.	Колористические показатели							Прочностные показатели, балл	
	K/S	R	L*	A	B	C	h*	к мылу	к трению
Контроль (без обработки)	0,7	46	81,5	0,3	35,5	35,5	89,6	3/2/2	3/3
0,2:1	1,1	38	78,6	1,7	41,0	41,0	87,6	4/4/4	5/4
1:1	1,2	37	78,9	2,2	44,0	44,0	87,1	4/4/4	5/4
1:0,2	1,4	24	72,8	9,2	54,2	55,0	80,4	4/5/5	5/4

Установлено, что насыщенность цвета (C) в исследуемых образцах окрашенной ткани хлопчатобумажных ткани активным красителем, а также дополнительно обработанных растворами ПЭК ХЗ/коллаген=1:0,2 масс. была больше, чем у други образцов. Цветовой тон (h*) окраски выражен ярко, коэффициент отражения (R) наиболее низок, что свидетельствуют о повышении интенсивности окраски. В обработанных тканях значения яркости (L*) значительно снизились, что подтверждают цветовые координаты образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

на основе проведенных исследований по диссертационной работе на соискание ученой степени доктора философии (PhD) на тему: «Синтез и свойства интерполиэлектrolитных комплексов на основе хитозана *Bombyx mori*» сформулированы следующие выводы:

1. Получены стехиометрические и нестехиометрические бинарные интерполиэлектrolитные комплексы на основе хитозана *Bombyx mori*, определены оптимальные соотношения блокирующих и лиофилизующих агентов. Показана возможность регулирования заряда поверхностного слоя полиэлектrolитных комплексов варьируя соотношений макромолекул:

$$Q(-) > 1:0,34 \text{ моль } (Q(0)) < Q(+)$$
 для ХЗ/Na-КМЦ

2. Определены гидродинамические параметры бинарных и трехкомпонентных полиэлектrolитных комплексов от времени взаимодействия и соотношения полиионов, и выявлено, что диаметр частиц обратно пропорционален значениям коэффициента диффузии.

3. Обнаружено, что в исследованных соотношениях ХЗ/коллаген формируются наноразмерные частицы ≤ 60 нм, которые практически равномерно распределены на поверхности полимерной матрицы и имеют унимодальный характер.

4. Впервые получены трехкомпонентные стехиометрические и нестехиометрические интерполиэлектrolитные комплексы на основе

ХЗ/коллаген/Na-КМЦ и ХЗ/Na-КМЦ/коллаген и установлены оптимальные массовые соотношения полиионов.

5. Экспериментально доказано, что формирование бинарных и трехкомпонентных ИПЭК происходит за счет взаимокомпенсации противоположно заряженных макроионов посредством электростатических взаимодействий и Н-Н связей, а также предложена схема взаимодействия полиэлектролитов.

6. Показана возможность применения ИПЭК ХЗ/коллаген в процессе крашения хлчатобумажной ткани активным красителем и установлено, что при применении раствора ХЗ/коллаген=1:0,2 масс. в процессе окрашивания, повышается интенсивность цвета, прочность окраски к мылу (4/5/5) и к трению (5/4).

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD SCIENTIFIC DEGREES
DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 AT INSTITUTE OF POLYMER
CHEMISTRY AND PHYSICS**

KHUDOYBERDIEV SHUHRAT SHAMSIDDINOVICH

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF INTERPOLYELECTROLYTE
COMPLEXES BASED ON CHITOSAN *BOMBYX MORI***

02.00.06 - High molecular compounds

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR
OF PHILOSOPHY (PhD) ON CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent-2022

The theme of doctor of philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2020.2.PhD/K278.

The dissertation was carried out at the Institute of Polymer Chemistry and Physics.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online (polchemphys. uz) and on the website of «ZiyoNET» information-educational portal (www.ziynet. uz).

Scientific supervisor: **Vokhidova Noyira Rakhimovna**
doctor of chemical sciences, senior researcher

Official opponents: **Karimov Aminjan Karimovich**
doctor of chemical sciences, professor

Inagamov Sobitjon Yakubjanovich
doctor of technical sciences, professor

Leading organization: **Namangan State University**

The defense of the dissertation will take place on « ____ » _____ 2022 at « ____ » at a meeting of Scientific council DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 at the Institute of Polymer Chemistry and Physics (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiry str., 7^b, Ph.: (998-71)-241-85-94; fax: (998-71)-241-26-61; e-mail: polymer@academy.uz)

The dissertation can be reviewed at the informational Resource Centre of Institute of Polymer Chemistry and Physics (registration number ____ (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiry str., 7^b, Ph.: (998-71)-241-85-94;)

The abstract of the dissertation has been distributed on « __ » _____ 2022 year

(Protocol at the register № _____ dated « __ » _____ 2022 year)

S.Sh. Rashidova
Chairman of scientific council for awarding
the scientific degrees, doctor of chemical
science, professor, academician

M.M. Usmanova
Scientific secretary of scientific council
for award of scientific degrees,
candidate of chemical sciences, senior researcher

A.A. Atakhanov
Deputy of chairman of scientific seminar under Scientific
council for awarding the scientific degrees,
doctor of technical sciences, senior researcher

INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) thesis)

The aim of research work was the synthesis of stoichiometric and nonstoichiometric binary and three-component interpolyelectrolyte complexes based on *Bombyx mori* chitosan, the identification of features of complex formation, the study of their physicochemical properties, and the search for areas of application.

The objects of research work chitosan *Bombyx mori*, collagen, Na-CMC and interpolyelectrolyte complexes based on them.

Scientific novelty:

for the first time at pH=6.3, the optimal conditions for obtaining binary complexes based on Bombyx mori chitosan were determined, their composition and surface charge conditions were established;

a method for obtaining three-component IPECs based on biopolymers with a controlled charge of the surface layer was developed;

for the first time, the hydrodynamic diameters and diffusion coefficient of particles of stoichiometric and non-stoichiometric IPECs based on Bombyx mori chitosan were determined.

Implementation of the research results. According to the identified features of obtaining IPEC based on chitosan, associated with a controlled surface charge, it was found that:

within the framework of the project OT-F-16 “Production of thermoplastic elastomers and layered materials based on local raw materials, their properties and application” some results on obtaining stoichiometric and non-stoichiometric binary IPECs, in particular, varying the ratio of the initial macromolecules contributed to the formation of complexes with controlled size and thermal stability (Reference No. 400 of 04/16/2022).

Within the framework of the project “Obtaining Chitosan/Ag nanocomposites and study of the influence of molecular weight, ionic strength and degree of acetylation on the stabilizing effect of Chitosan”, when obtaining chitosan nanoparticles before 60 nm, methods were used to obtain chitosan complexes with varying ratios of biopolymers (Reference from the Department of Polymer Science and Technology, China University of Life Sciences and Technology).

The structure and volume of the thesis. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of cited literature and applications. The volume of the dissertation is 109 pages (excluding bibliographies), including 42 figures, 18 tables and formulas.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Вохидова Н.Р., Худойбердиев Ш.Ш., Панова И.Г., Ярославов А.А., Рашидова С.Ш. «О получении интерполиэлектролитных комплексов хитозана *Bombyx mori*» // Узбекский химический журнал–Ташкент. 2019.-№3.-С. 62-67.

2. Худойбердиев Ш.Ш., Вохидова Н.Р., Рашидова С.Ш. О получении полиэлектролитных комплексов хитозана *Bombyx mori* с коллагеном. // «Доклады Академии наук Республики Узбекистан», 2022.№1. С.63-68.

3. Худойбердиев Ш.Ш., Вохидова Н.Р., Абдуразаков М., Рашидова С.Ш. Термические свойства полиэлектролитных комплексов хитозана *Bombyx mori* с коллагеном. Химия и химическая технология. 2022, №1.С.28-35. DOI: 10.34920/cse202215.

4. Худойбердиев Ш.Ш., Вохидова Н.Р., Рашидова С.Ш. Синтез и свойства трехкомпонентных интерполиэлектролитных комплексов. Узбекский химический журнал. 2022. №2. С. 61-67.

5. Худойбердиев Ш.Ш., Вохидова Н.Р., Рашидова С.Ш. О получении трехкомпонентных полиэлектролитных комплексов хитозана *Bombyx mori*. Universum: Химия и биология. 2022. 6/96.

II бўлим (II часть; part II)

1. Расулова К.М., Набиева И.А., Исмаилова К.М., Худойбердиев Ш.Ш., Вохидова Н.Р. Крашение натурального шелка прямыми и активными красителями в присутствии биополимера. XXIV Международного научно-практического форума «SMARTEX-2021». «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоёмкие технологии и материалы». 2021. С. 141-145. DOI:10.47367/2413-6514_2021_1_141.

2. Khudoyberdiev Sh.Sh., Vokhidova N.R., Nabieva I.A., Rashidova S.Sh. Synthesis and application of polyelectrolyte complexes of chitosan *Bombyx mori*. XXVI conference Polish Chitin society „New aspects on chemistry and application of chitin and its derivatives” on-line September, 23-24th, 2021. P2.

3. Худойбердиев Ш.Ш., Расулова К.М., Курбонова З.Ш. Модная одежда из эко-ткани. 121-124 бетлар. “Мода индустриясида инновацион методлар ва технологиялар” Халқаро илмий-амалий анжумани, ТТЕСИ. 18-19 май Тошкент-2021 йил, 121-124 б.

4. Худойбердиев Ш.Ш., Набиева И.А., Расулова К.М., Алимова М.Т. Изучение возможности использования полиэлектролитов в технологии печати. Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах. Тезисы докладов II международной научной конференции. Санкт-Петербург 2021. С. 44-45

5. Худойбердиев Ш.Ш., Вохидова Н.Р., Рашидова С.Ш. «О получении комплексов хитозана *Bombyx mori* с полианионом». //Биоорганик кимё фани муаммолари IX Республика ёш кимёгарлар конференцияси, Наманган. 26-27 апрель 2019 йил, 2-том. 166-168 б.

6. Худойбердиев Ш.Ш., Абдуразаков М., Вохидова Н.Р., Рашидова С.Ш. Термические исследование полиэлектролитных комплексов хитозана *Bombyx mori*. Современные проблемы науки и полимеров. Респ. научная конф., сборник тезисов. Т. 25-26 ноября 2020, С. 54-56.

7. Худойбердиев Ш.Ш., Ашуров Н.Ш., Вохидова Н.Р., Югай С.М., Атаханов А.А., Рашидова С.Ш. Исследование наночастиц интерполиэлектролитных комплексов хитозана с коллагеном методом динамического светорассеяния. Современные проблемы науки и полимеров. Респ. научная конф., сборник тезисов. Ташкент. 25-26 ноября 2020, С. 67-68.

8. Худойбердиев Ш.Ш., Асракулова Д.И., Вохидова Н.Р., Рашидова С.Ш. Применение интерполиэлектролитных комплексов в лабораторных условиях как структурообразователя почвы. Современные проблемы науки и полимеров. Респ. научн. конф. сборник тезисов. Ташкент. 25-26 ноябрь 2020, С. 120-122.

9. Худойбердиев Ш.Ш., Вохидова Н.Р., Рашидова С.Ш. Поликомплексы хитозана *Bombyx mori* с коллагеном. Актуальные проблемы современной химии. Республиканская онлайн научно-практическая конференция с участием зарубежных ученых. Бухара. 4-5 декабря 2020 г., С. 174-175.

10. Худойбердиев Ш.Ш., Вохидова Н.Р., Рашидова С.Ш. Изучение физико-химических свойств полиэлектролитных комплексов хитозана *Bombyx mori*. Актуальные проблемы химии Республиканская научно-практическая конференция, сборник тезисов, Национальный университет Узбекистана. 4-5 февраля 2021 г., 96 с.

11. Худойбердиев Ш.Ш., Асракулова Д.И., Вохидова Н.Р., Рашидова С.Ш. Влияние интерполиэлектролитных комплексов на водопрочность макроструктуры почв. Материалы Республиканской научно-теоретической конференции Совета молодых ученых Академии наук Республики Узбекистан на тему «XXI век – век интеллектуальной молодежи». 24 апреля Ташкент-2021г. С. 156-159.

12. Худойбердиев Ш.Ш., Вохидова Н.Р., Набиева И.А. Синтез и применение полиэлектролитных комплексов хитозана *Bombyx mori*. Материалы Республиканской научно-теоретической конференции Совета молодых ученых Академии наук Республики Узбекистан на тему «XXI век – век интеллектуальной молодежи». 24 апреля Ташкент-2021г. С. 207-208.

13. Khudoyberdiev Sh.Sh, Vokhidova N.R., Rashidova S.Sh. *Bombyx mori* chitosan interpolyelectrolyte complexes with collagen. 14th International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds, October 7-8, 2021 Tashkent, Uzbekistan, 239p.

14. Худойбердиев Ш.Ш., Вохидова Н.Р., Набиева И.А. Применение полиэлектролитных комплексов хитозана *Bombyx mori* в текстильной индустрии. Республиканская научно-практическая конференция «Инновационные идеи и разработки талантливой молодежи в контексте модернизации техники и технологий хлопкоочистительной, текстильной и легкой промышленности, полиграфии», 20-21 октября, г.Ташкент-2021. С. 363-364.

Автореферат «Кимё ва кимё технологияси» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Босишга рухсат этилди: 04.06.2022
Бичими: 60x84 1/16 «Times New Roman»
гарнитурда рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи 2,7. Адади 100. Буюртма: № 109
Тел: (99) 832 99 79; (99) 817 44 54
Гувоҳнома reestr № 10-3279
“IMPRESS MEDIA” МЧЖ босмаҳонасида чоп этилди.
Манзил: Тошкент ш., Яккасарой тумани, Қушбеги кўчаси, 6 уй.