

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ**

DSc 02/30.12.2019.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ШАКАРОВА ДИЛШОД ШОМУРАДОВНА

**ЗОЛ-ГЕЛ ЖАРАЁНИДА ПОЛИСАХАРИДЛАР ИШТИРОКИДА
КРЕМНЕЗЕМ ВА АЛЮМИСИЛИКАТЛИ СОРБЦИОН
МАТЕРИАЛЛАР СТРУКТУРАЛАРНИНГ ШАКЛЛАНИШ
ҚОНУНИЯТЛАРИ**

02.00.11. – Коллоид ва мембрана кимёси

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент–2023

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)

Contents of the abstract of dissertation doctor of science (DSc)

Шакарова Дилшод Шомурадовна

Зол-гел жараёнида полисахаридлар иштирокида кремнезем ва алюминосиликатли сорбцион материаллар структураларнинг шаклланиш қонуниятлари.....3

Шакарова Дилшод Шомурадовна

Закономерности формирования структуры кремнеземных и алюмосиликатных сорбционных материалов при золь-гель процессе в присутствии полисахаридов.....29

Shakarova Dilshod Shomuradovna

Regularities of formation of the structure of silica and aluminosilicate sorption materials at the sol-gel process in the presence of polysaccharides55

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works.....59

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ**

DSc 02/30.12.2019.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ШАКАРОВА ДИЛШОД ШОМУРАДОВНА

**ЗОЛ-ГЕЛ ЖАРАЁНИДА ПОЛИСАХАРИДЛАР ИШТИРОКИДА
КРЕМНЕЗЕМ ВА АЛЮМОСИЛИКАТЛИ СОРБЦИОН
МАТЕРИАЛЛАР СТРУКТУРАЛАРНИНГ ШАКЛЛАНИШ
ҚОНУНИЯТЛАРИ**

02.00.11. – Коллоид ва мембрана кимёси

КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент–2023

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Олий таълим, фан ва инновациялар Вазирлиги хузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2023.3.DSc/K172 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.
Диссертация автореферати уч тилда (Ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси www.ionx.uz ва «ZiyoNet» ахборот таълим тармоғига (www.ziyo.net) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:	Ибрагимов Азиз Бахтиярович кимё фанлари доктори, профессор
Расмий оппонентлар:	Эргашев Ойбек Каримович кимё фанлари доктори, профессор Юсунов Мирахмат Пулатович техника фанлари доктори, профессор Бахранов Хаёт Нурович кимё фанлари доктори, доцент
Етакчи ташкилот:	Фарғона политехника институти

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти хузуридаги илмий даражалар берувчи DSc02/30.12.2019.К/Т 35.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2023 йил «12» октябр соат 10⁰⁰ да ўтадиган мажлисида бўлади (Манзил: 100170, Тошкент ш., Мирзо Улуғбек кўчаси 77-а Тел.: (+99871) 262-56-60, факс: (+99871)262-76-90, e-mail: ionx@puu.uz).

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (3 рақам билан рўйхатга олинган) (Манзил: 100170, Тошкент ш., Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а Тел.: (+99871)262-56-60, факс: (+99871)262-76-90).

Диссертация автореферати 2023 йил «29» сентябр куни тарқатилди.
(2023 йил 29 сентябрдаги №3 рақамли реестр баённомаси)



Б.С. Закиров
Илмий даражалар берувчи илмий
Кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

Д.С. Салиханова
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш котиби, т.ф.д., профессор

И.Д. Эшметов
Илмий даражалар берувчи илмий
Кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси, т.ф.д., профессор

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда фан ва техника ривожланиши юқори технологиялар ва саноатнинг жадал тараққиётга эришишига олиб келади. Бу бир томондан, дунё аҳолиси фаровонлигининг ошишига, бошқа томондан эса, ҳаво бўшлиғи ва сув муҳити каби атроф-муҳит объектларининг глобал ифлосланишига сабаб бўлди. Саноатда ишлаб чиқариш кўпайиши билан экологик вазиятга ҳам жиддий таъсир кўрсатмоқда. Кимёвий ифлосланиш ҳаво, сув ва тупроққа салбий таъсир кўрсатиш билан бир қаторда дунё аҳолисининг соғлиғига ҳам зарар етказди. Шу боис дунёда кенг тарқалган кремний ва алюминий оксидлари ҳамда қайта тикланувчи табиий полимерлар асосида самарадорлиги юқори бўлган адсорбцион материалларнинг синтези ва хоссаларини ўрганиш ҳамда уларни қўллаб, литосферани ҳар хил ифлослантирувчиларидан тозалаш бугунги кунда катта аҳамиятга эга.

Жаҳонда ҳавони ифлослантирувчи газлардан ва саноат оқава сувларини чиқиндилардан тозалаш бўйича илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда. Бу борада, адсорбцион материалларнинг яратиш, яъни кремний ва алюминий оксидларига асосланган ҳамда якуний маҳсулотларнинг архитектурасини аниқлайдиган биополимер табиатли қўшимчалар иштирокидаги сорбцион материалларнинг шаклланиш қонуниятларини аниқлаш; полиэтоксисилоксан олигомерини гидролитик поликонденсацияланиш жараёнида хитозаннинг сирка кислотасидаги эритмаси иштирокида хитозан/кремнезём адсорбенти синтезида золдан гелга ўтиш жараёнининг кинетикаси ва реологиясини ўрганиш; хитозан/кремнезём адсорбенти ва алюмосиликат цеолитнинг синтез қилиб олинган намуналарининг физик-кимёвий ва физикавий хоссаларини ўрганишга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Республикада табиий газ ва оқава сувларни тозалаш ва қуритишда адсорбент ва цеолитлардан фойдаланиш бўйича тадқиқотлар олиб борилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Тараққиёт Стратегиясининг учинчи йўналишида¹ юқори технологик қайта ишлаш саноатини ривожлантириш, биринчи навбатда, маҳаллий хом ашёни чуқур қайта ишлаш¹га йўналтирилган муҳим вазифалар белгиланган. Бу борада, мавжуд ва арзон маҳаллий хом ашё асосида адсорбцион материалларни синтез қилиш технологиясини такомиллаштириш ва янги адсорбентларни яратиш алоҳида эътибор қаратилган.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида»ги Фармони ҳамда 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибдорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2020 йил 28 декабрдаги ПҚ-4937-сон «Ўзбекистон Республикасининг 2021-2023 йилларга

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги “2022-2026-йиллардаги Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисидаги”ги ПФ- сон Фармони

мўлжалланган инвестиция дастурини амалга ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари, шунингдек мазкур фаолиятга тегишли меъёрий-ҳукукий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни бажаришга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мувофиқлиги. Ушбу тадқиқот Республикада фан ва технологияларни ривожлантиришнинг VII. "Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар" устувор йўналишига мувофиқ амалга оширилди.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи². Зол-гел усули ёрдамида наноструктурали гибрид полимер/кремнезём материалларни тоза хомашёлар ҳамда чиқиндилар асосида ишлаб чиқариш ва турли хил қўйи ва юқори молекуляр органик бирикмалар ёрдамида наноўлчамли алюмосиликат цеолитларни синтез қилиш бўйича йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида, жумладан Laboratoire de recherche sous la tutelle du CNRS et de l'université de Haute-Alsace (Франция), Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico (АҚШ), Waseda University (Япония), University of Aveiro (Португалия), University of Cincinnati (АҚШ), University of Sassari (Италия), Kansai Research Institute, Kyoto Research Park (Япония), college DE france, Pierre and Marie Curie University (Франция), MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University (Хитой), Урал давлат техника университети (Россия), Swiss Federal Institute of Technology (Швейцария) Stockholm University (Швеция), Department of Chemical Engineering, Monash University, Австралия) олиб борилмоқда.

Зол-гел усули ёрдамида полимер/кремнезём гибрид наноструктурали материалларни ва наноўлчамли алюмосиликат цеолитларни олишга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, шу жумладан куйидаги илмий натижалар олинган: эритмада ноорганик прекурсорларнинг матричасига меҳмон сифатида органик прекурсорлар реакцияга киришиб органо-ноорганик материаллар ҳосил бўлиш дизайни аниқланган (Laboratoire de recherche sous la tutelle du CNRS et de l'université de Haute-Alsace (Франция); ноорганик прекурсорлар метал алкили ёки алкоксидларнинг органик полимерлар иштирокида эритма фазаси реакцияси асосида оддий гидролиз – конденсация механизми асосида полимер/кремнезём гибридлар шаклланиши аниқланган (Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico (АҚШ); ноорганик фазаларни шакллантириш учун бошланғич компонент сифатида танланган тетраэтоксисилан билан кимёвий жараёнларнинг тўлиқлигини таъминлайдиган органик-ноорганик хитозан/кремнезём пленкаларнинг зол-гел синтезининг 2 босқичли ёндашуви аниқланган (Урал давлат техника

²Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mame.201800213>, <https://www.researchgate.net/figure/Sol-gel-method-for-synthesis-of-zeolite>, <https://www.cambridge.org/journals/mrs-online-proceedings-libraryarchive/article>

университети (Россия); наноўлчамдаги ҳар хил турлари NaA, фоажозит-X, силикалит -1 цеолитларнинг органик структура шакллантирувчилар ва алюмосиликат эритмалари асосида гидротермик усуллар ёрдамида синтези аниқланган (Stockholm University (Швеция); цеолит кристалларини ҳажмини назорат қилиш учун дастлаб органик полимер гелларини реакциянинг чекланган майдонида наноцеолитларнинг кристалларини синтез қилиш имконияти аниқланган (Department of Chemical Engineering, Monash University, Австралия).

Дунёда адсорбцион материалларни синтез қилишнинг умумий стратегияси кремний ва алюминий оксидларининг турли хил прекурсорларидан (ПР) фойдаланишга асосланган бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда, жумладан зол-гел технологияси асосида полимер/кремнезем гибридли наноструктураларли материалларнинг бир босқичли синтезини яратиш; ноорганик фаза матрицасида органик табиий полимернинг тенг равишда тақсимланишида ишкорий катализатор иштирокида маълум мақсадга мўлжаллангангибрид органик/ноорганик материалларни яратиш; табиий ва синтетик полимерлар ва алкоксисиланлар асосида олинган полимер/кремнезем материалларнинг зол-гелга ўтиш реологияси ҳамда физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Сўнгги ўн йилликда башорат қилинадиган физик-кимёвий хусусиятларга эга адсорбентларни олиш имконини берувчи коллоид кимёвий ёндашувдан фойдаланган ҳолда кремний ва алюминий оксидлари асосида синтетик адсорбцион материалларни яратиш соҳасида тадқиқотлар жадал ривожланмоқда. K. Molvinger, I.Postnova, E.Shishkin, A. Kanayo, H. Yu, F.Al-Sagheer, M. Ayers, A. Hunt, M. Koebel, V.Tertykh, J.Jones, Yu. Shchipunov каби олимларнинг ишлари зол-гел усули билан полисахарид/кремнезем гибридлирини синтез қилиш бўйича ушбу тадқиқот соҳасига бағишланган. L.Tosheva, S.Mintova, V. Valtchev, E. Kianfar, C.Cundy, L.Bergshtrom, N. Hiddenларнинг ишлари эса заррача ҳажми 200 нм дан ошмайдиган ва тор соҳада тақсимланган нанокристалли силикат ҳамда алюмосиликат молекуляр элақларга ва уларни қўллаш имкониятларига бағишланган.

Полимер/кремнезем материалларини яратиш бўйича кўплаб чоп этилган ишларга қарамасдан, сорбцион композит материаллар етарлича ўрганилмаган. Бироқ, зол-гел жараёни ва кремнеземни ҳамда турли хил қуйи ва юқори молекуляр органик бирикмаларнинг таркибий ўзгаришларини ўрганиш функционал гибрид полимер/кремнезем адсорбентларни яратиш нуқтаи назаридан катта қизиқиш уйғотади.

Мамлакатимизда Б. Д. Кабулов ва унинг гуруҳи зол-гел усулида ғовакли силикагел ва гибрид полимер/кремнезем адсорбентларини ишлаб чиқаришган. Илк бор унинг мактабида юқори самарадор суюқ хроматография учун хитозан/кремнезем адсорбентлари зол-гел усули билан олинган бўлса, Ҳ.И. Акбаров ва унинг ходимлари полимер/кремнезем материалларининг термодинамик параметрларини ўрганишган. А.М.Насимов ва

Э.Абдурахмонов датчикларни олиш учун зол-гел усули ёрдамида кимёвий датчикларнинг селективлигини ошириш йўлларини ўрганмоқдалар. Г.У. Рахматқариев ва А.А. Агзамходжаев цеолитлар, монтмориллонитлар, писта кўмир ва бошқалар каби ғовакли материалларда газлар ҳамда буғларнинг адсорбциянинг асосий термодинамик хусусиятларини ва адсорбция механизмларини тадқиқ қилишди. Саноат зонаси оқава сувларини тозалаш учун М.Г.Мухамедиев ва унинг ходимлари томонидан функционал полимерларга асосланган янги авлод ион алмашинадиган материаллари ишлатилган.

Мамлакатимизда олиб борилган тадқиқотлар полисахарид/кремнезём адсорбентлари ва алюмосиликат цеолитларининг ўзига хос самарали адсорбцион хусусиятларга эга эканлигини кўрсатади.

Шу сабаб зол-гел жараёнида бундай материалларнинг ҳосил бўлиш қонуниятларини ўрганиш, янги авлод материалларини яратишда муҳим вазифа бўлиб, уларни замонавий технологияларда амалий қўллаш истиқболларини очиқ беради.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация иши Умумий ва ноорганик кимё институти илмий-тадқиқот ишлари режаларига мувофиқ ФА-Ф-7-010 "Наноструктурали фожазит цеолитларининг панжара юзасидаги ион-молекуляр кластерларнинг энергияси, тузилиши ва жойлашиши", Ф-3-027 "Углеводни ўз ичига олган

п
о
л
и
м

Тадқиқотнинг мақсади коллоид кимёвий синтез шароитида хитозан ва метилцеллюлозанинг гибрид хитозан/кремнезём адсорбенти ва алюмосиликатли цеолит структурасининг шаклланишига таъсирини кўриқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

полиэтоксисилоксан олигомерини гидролитик поликонденсацияланиш жараёнида хитозаннинг сирка кислотасидаги эритмаси иштирокида хитозан/кремнезём адсорбенти синтезида золдан гелга ўтиш жараёнининг кинетикаси ва реологиясини ўрганиш;

хитозан ва метилцеллюлоза гелларида силиказол ва натрий алюминатдан алюмосиликат наноцеолит синтез жараёнида золдан гелга ўтиш реологиясини ўрганиш;

олинган маҳсулотлар хусусиятларининг синтез жараёни шароитларига боғлиқлигини ўрганиш (дастлабки реагентларнинг нисбати, ҳарорати, катализатор концентрацияси);

хитозан/кремнезём адсорбенти ва алюмосиликат цеолитнинг синтез қилиб олинган намуналарининг физик-кимёвий ва физикавий хоссаларини ўрганиш;

и
б
р
и

хитозан/кремнезём микросферик силикагелидан ЮССХ (юқори самарадор суюқлик хроматографияси) ва ЮСЮҚХ (юқори самарадор юпқа қатлам хроматографияси) органик бирикмаларида стационар фаза сифатида ва оғир металллардан оқава сувларни тозалашда фойдаланиш имкониятларини тадқиқ қилиш. Табiiй газ аралашмаларидан CO_2 ва N_2 ни ажратиш учун алюмосиликат наноцеолитларининг сорбция хусусиятларини ўрганиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида полиэтоксисилоксан олигомери, силиказол, натрий алюминат, полисахаридлар – хитозан ва метилцеллюлоза, хитозан/кремнезём адсорбенти ва алюмосиликат наноцеолит моддаларининг намуналари, хроматография учун намуналар, оқава сувлар, газ аралашмаларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг предметини хитозанни зол-гел жараёнига киритиш билан хитозан/кремнезём адсорбентининг синтези ва хитозан ҳамда метилцеллюлоза гелларида цеолит синтези, шунингдек уларнинг адсорбцион хусусиятлари ва фаза чегараларидаги ўзаро таъсир механизмлари ташкил этган.

Тадқиқот усуллари. Диссертация ишини бажаришда сканерловчи электрон микроскопи, ИҚ-спектроскопияси, термогравиметрия, диффрактометрия, азот порометрияси, ион алмашинуви ва хроматография каби физик ва физик-кимёвий тадқиқот усуллари қўлланилган.

Тадқиқотининг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

наноструктурали силикагелнинг силанол гуруҳлари ва хитозан макромолекулаларининг функционал гуруҳлари ўртасида ўзаро таъсирга асосланган наногибрид хитозан/кремнезем адсорбентининг шаклланиш қонуниятлари аниқланган;

коллоид кимёвий синтези жараёнида хитозан ва метилцеллюлоза геллари ячейкаларида алюмосиликат цеолитининг кристаллари ўсишини чеклаш қонуниятлари исботланган;

биринчи марта микросферали хитозан/кремнезём адсорбенти олиниб, унинг физик-кимёвий хоссалари ва органик бирикмалар хроматографиясида қўллаш имкониятларига асосланган;

биринчи марта хитозан ва метилцеллюлоза геллари тўрларининг чекланган майдонида алюмосиликат наноўлчамдаги цеолит кристаллари олиш усули яратилган;

силикагель ва цеолитларнинг адсорбцион марказларида ҳамда хитозан ва метилцеллюлоза гуруҳлари орасидаги фаза чегарасида ўзаро таъсир аниқланган;

хитозан/кремнезём адсорбенти ва алюмосиликат наноцеолитини олинишининг мақбул шароитлари (бошланғич реагентлар нисбати, концентрация, катализатор ва ҳарорат) аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

олинган гибрид хитозан/кремнезём адсорбентларининг ЮССХ (юқори самарадор суюқлик хроматографияси) ва ЮСЮҚХ (юқори самарадор юпқа қатлам хроматографияси)да органик бирикмалар аралашмаларини ажратишда ва оқава сувларни оғир металл ионларидан тозалаш имкониятлари яратилган;

алюмосиликат наноцеолитлар газ аралашмаларини водород сулфиди ва карбонат ангидриддан тозалашда, шунингдек, газларни қуритишда ишлатилиш имкониятлари яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Илмий тадқиқотларнинг замонавий кимёвий ва физик-кимёвий усуллар ёрдамида олиб борилганлиги, яъни коллоид-кимёвий усули билан олинган хитозан/кремнезём адсорбентлар ва алюмосиликат наноцеолитларнинг таркиби, тузилиши ва хусусиятларини аниқлаш учун рентген спектрал ва энергия дисперсиясини таҳлил қилиш, сканерловчи ва ёритувчи электрон микроскопияси, азот порометрияси, инфрақизил Фуре спектроскопияси, термогравиметрик, адсорбция ва хроматографик усулларнинг аниқланганлиги билан исботланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти ПЭОС тизимларида золдан гелга ўтиш даврида ПЭОС:хитозан и $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}$: хитозан ёки метилцеллюлоза гели тизимларида хитозан/кремнезём адсорбенти ва алюмосиликат наноцеолит наноструктурасининг шаклланиш қонуниятлари ва механизмларини ўрганиш, олинган тадқиқот натижалари хитозан/кремнезём гибридлари ва алюмосиликатли наноцеолитлар хитозан ва метилцеллюлоза гидрогел тармоқларининг чекланган майдонида шаклланишида хитозан ва метилцеллюлоза макромолекулалари сезиларли таъсир кўрсатди, бошқа структура ҳосил қилувчи полисахаридлар ёки биополимерларни излаш ва яхшиланган адсорбцион хоссаларга ва ишлаш кўрсаткичларига эга янги наноструктурали сорбцион материалларни яратишга асос бўлади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти яхшиланган физик-кимёвий хусусиятларга эга хитозан/кремнезём адсорбенти ва алюмосиликат наноцеолитни олишнинг бир ва икки босқичли усулларини ишлаб чиқишдан, шунингдек хитозан/кремнезём адсорбенти стационар фаза сифатида ЮССХ (юқори самарадор суюқлик хроматографияси) ва ЮСЮҚХ (юқори самарадор юпқа қатлам хроматографияси)да органик бирикмалар аралашмаларини ажратишда муваффақиятли синовдан ўтказиш ва мураккаб аралашмаларни ажратиш учун адсорбент сифатида тавсия этиш ва олинган алюмосиликат цеолитнинг А тури CO_2 ва N_2 ни газ аралашмаларидан ушлаб туриш учун адсорбент олишга ҳизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Коллоид-кимёвий синтез шароитида гибридли хитозан/кремнезём адсорбенти ва алюмосиликат цеолит структурасининг шаклланишига хитозан ва метилцеллюлозанинг таъсирини аниқлаш буйича олинган натижалар асосида:

махаллий хомашёлар асосида олинган микросферали хитозан/кремнезём адсорбенти ёрдамида “Муборак газни қайта ишлаш корхонаси“ МЧЖ да карбонат ангидрид газидан тозалаш амалиётга жорий этилган (03 август 2023 йилдаги 172-05-ФҚ-3414 сон маълумотномаси). Натижада, газларни 95-97% гача карбонат ангидрид газидан тозалаш имкониятини беради.

4А типдаги олинган наноцеолитлар “Муборак газни қайта ишлаш корхонаси“ МЧЖ да газларни водород сулфидидан тозалаш ва қуритишда амалиётга жорий этилган (03 август 2023 йилдаги 172-05-ФҚ-3414 сон

маълумотномаси). Натижада, газларни 97-98% гача водород сулфиди ва газларни қуритиш имкониятини беради;

наноцеолитларда адсорбцион-калориметрик усул билан аниқланган асосий термодинамик хусусиятлар, изотермалар ва иссиқлик мувозанати асосида олинган натижалар ФА-Ф7-012 рақамли "Кўп функцияли металлларнинг янги кўп лигандли координацион бирикмаларининг синтези, уларнинг тузилиш хусусиятлари, реактивлиги ва биологик хусусиятларининг илмий асосланиши" мавзусида фундаментал лойиҳада турли таркибли ва фаол марказларга эга бўлган координацион бирикмаларнинг сорбция жараёнлари механизмларини аниқлашда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг 4/1255-1447-сонли 6 июлдаги 2023-сон маълумотномаси). Натижада, наноцеолитлардаги атомлар, молекулалар ва ионларнинг табиати ва боғланиш энергиялари аниқланди, бу эса турли физик-кимёвий хусусиятларни аниқлаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Ушбу тадқиқотнинг асосий натижалари 8 та халқаро конференцияларда, жумладан 3 та Scopus маълумотлар базасига кирган анжуманлар ва 15 та республика илмий-амалий конференцияларида муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси ва материаллари бўйича 30 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган 15 та илмий мақола, 7 та республика ва 8 та хорижий журналларда нашрд этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш, олти боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат.

Диссертация ҳажми 163 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида мавзунинг долзарблиги, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари асосланган, мақсади ва вазифалари шакллантирилган, республика фан ва технология ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқот объектлари ва предметлари келтирилган, натижаларнинг илмий янгилиги ва амалий аҳамияти очиқ берилган, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши ҳақидаги маълумотлар келтирилган.

"Силикагеллар, наногибрид полимер/кремнезем материаллари, шунингдек нанокристалли силикат ва алюмосиликат молекуляр элакларнинг тузилишини полисахаридлар иштирокида золь-гель шаклланиши" деб номланган биринчи боб куйи ва юқори молекуляр функционал органик бирикмалар иштирокида сорбцион материалларининг зол-гел ёндашувида ҳосил бўлиши бўйича замонавий илмий адабиётларни таҳлил қилишга бағишланган бўлиб, унда гибрид полимер/кремнезем материаллар, шунингдек алюмосиликат нанокристалл цеолитлар, дастлабки реагентлар нисбати, ҳарорат, жараённинг давомийлиги, катализатор таъсири ҳақидаги, шунингдек олинган сорбцион материалларининг хусусиятлари, шунингдек

органик ва ноорганик фазалар чегарасида содир бўладиган жараёнлар ҳақидаги маълумотлар келтирилади.

"Кремнезем ва алюмосиликат адсорбентлар олиниши ва физик-кимёвий таҳлили" деб номланган **иккинчи бобда** тадқиқотнинг асосий объектлари, хитозан ва метилцеллюлоза, уларнинг тузилишининг ўзига хослиги, яъни уларнинг макромолекулалари тузилмаларида органик ва ноорганик фазалар чегарасида ўзаро таъсир ўтказишга қодир бўлган фаол функционал гуруҳларнинг, шунингдек сувли эритмаларда гелланиш хусусиятларининг мавжудлиги асослари келтирилган. Ноорганик бошланғич материаллар сифатида полиэтоксисилоксан олигомери хитозан/кремнезем адсорбентларни синтез қилишда ва силиказол билан натрий алюминат биргаликда алюмосиликат цеолит синтезида фойдаланилди.

ПЭОС олигомерининг гидролитик поликонденсациясининг зол-гел жараёнига хитозанни киритиш билан наногибрид хитозан/кремнезем адсорбентини синтез қилиш, шунингдек хитозан ва метилцеллюлоза гелларида алюмосиликат нанокристалли цеолит синтези бўйича тажриба усуллари тасвирланган. Олинган адсорбент намуналарининг хусусиятларини ўрганиш учун оптик ва сканерлаш электрон микроскопия, термогравиметрия, рентгенструктуравий, ИҚ спектроскопия, азот порометрияси, ЮСГХ (юқори самарадор суюқлик хроматографияси) ва ЮСЮҚХ (юқори самарадор юпка катлам хроматографияси) каби таҳлил усуллари танланганлиги қайд этилади.

"Наногибрид хитозан/кремнезем адсорбентининг золь-гел шаклланиши ва унинг хоссалари" деб номланган **учинчи бобда** наногибрид хитозан/кремнезем адсорбентининг зол-гел жараёнида ҳосил бўлиш жараёнлари ва уларнинг хусусиятларини ўрганиш бўйича маълумотлар келтирилган.

Гелнинг тўр тузилишини шакллантиришда иштирок этадиган олигомерларнинг реакцион қобилиятини тартибга солиш усулларида бири бу тенг таркибий қисм сифатида гел тузилишини шакллантиришда фаол иштирок этиши мумкин бўлган реактив функционал гуруҳларга эга моддаларни киритишдир. Бу гелланиш жараёнига, фазовий тузилишга сезиларли ўзгаришлар киритишга ва шунга мос равишда якуний маҳсулотнинг хусусиятларини ўзгартиришга имкон беради, бу ҳам назарий, ҳам амалий жиҳатдан жуда муҳимдир, чунки бу структурани мақсадли бошқариш ва охиरोқибат янги физик-кимёвий хусусиятларни бериш имконини беради.

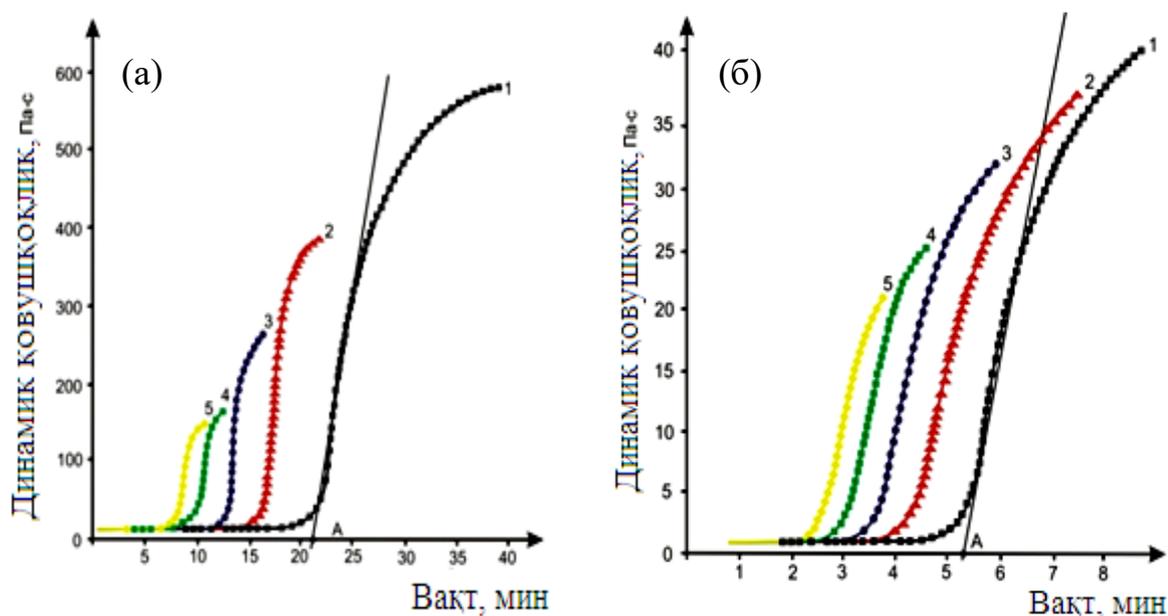
Бизнинг ҳолатда, ПЭОС олигомеридан гел ҳосил бўлиш жараёни NH_4OH катализаторнинг иштирокида гидроксил ва этокси гуруҳлари томонидан поликонденсация реакцияси бориши туфайли давом этади. Хитозан иштироки ва иштирокисиз ҳам ПЭОС олигомерининг гелланиш каталитик жараёнининг реокинетикаси ўрганилган.

Биз томондан ПЭОС олигомери қисқичбақа хитозани (2 масса %) ва ипак курти ғумбаги хитозани (*Bombux mori*) (2 масса %) композициясини NH_4OH катализатор сифатида қўллаб ўрганилди. 1-расмда (а) катализаторнинг ПЭОС + *Bombux mori* композициясининг қотиш жараёнига қандай таъсир қилиши кўрсатилган. Композициянинг қотиши жараёнига катализатор миқдорининг

кўпайиши билан барча вақтга боғлиқ тавсифлари қийматларининг камайиш тенденцияси мавжуд. Зол коллоид тизимининг мавжудлик вақти (А нуқтаси) га келсак, у 1-5 эгри чизиқлар учун 22, 17, 13, 7 мин. ларни ташкил этади.

Композициядаги ПЭОС олигомерининг қотиши билан боғлиқ ўхшаш қонуният худди шу шароитда қисқичбақа хитозани билан ҳам кузатилди. 1 (б) расм шуни кўрсатадики, 1-5 барча эгри чизиқлар учун коллоид зол тизимининг мавжудлик вақти мос равишда 5 дан 2,5 минутгача ўзгаради. Ипак қурти ғумбагининг хитозанидан фарқли ўлароқ, қисқичбақа хитозанининг вақтга боғлиқлик характеристикаларининг камайиши бўйича сезиларли даражада фарқ қилади ва катализатор концентрациясининг ортиши билан бир хил пасайиш тенденциясини сақлайди.

Шундай қилиб, ПЭОС олигомери билан қисқичбақа хитозанининг катализланган таркиби *Bombux mori* хитозани билан таққослаганда 4 марта тезлаштирилган гелланиш жараёни кузатилади.



1-расм. Динамик қовушқоқликнинг ПЭОС+хитозан олигомери композицияси қотишининг муайян миқдор (масса, %) аммоний гидроксиди мавжудлигидаги ўзгариши. а) *Bombux mori* хитозани, б) қисқичбақа хитозани 1) 0.56; 2) 1; 3) 2.2; 4) 3.4; 5) 4.5., ҳарорат 70⁰С.

Бунинг сабаби, қисқичбақа хитозанини юқори молекуляр биополимер эканлиги, яъни молекуляр массаси 200 кДа ва деацетилланиш даражаси 86% бўлганлиги, *Bombux mori* нинг хитозани эса 80 кДа ва 79% характеристикаларга эгаллиги (асосий аминокислоталарнинг миқдори кўпроқ бўлганлиги) дир.

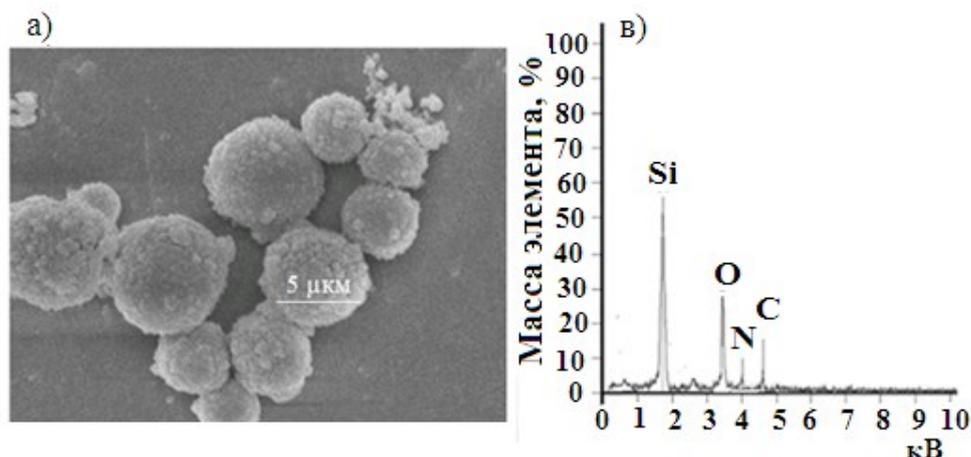
Коллоид тизимнинг мавжудлик даврида зол эритмасидаги шакл (А нуқта) макромолекуляр ассоциацияларнинг юқори даражасига олиб келади, бу хитозан макромолекулаларининг ПЭОС гидролитик поликонденсацияси маҳсулотига йўналтириш таъсирини оширишга ёрдам бериб, охиरोқибат гелланиш жараёнида ўзининг каталитик фаоллигини намоён қилинишида акс этади.

“Микросферик наногибрид хитозан/кремнезем адсорбенти намуналарининг физик хусусиятлари ўрганиш” деб номланган тўртинчи

бобда турли физик ва физик-кимёвий усуллар ёрдамида олинган хитозан/кремнезём адсорбентларининг тузилиши ва хусусиятларини ўрганиш натижалари келтирилган. Олинган гибрид хитозан/кремнезём адсорбент намуналари морфологиясининг СЭМ ёрдамида ўрганиш тадқиқотлари шуни кўрсатдики, синтез натижасида 3 дан 15 микронгача бўлган шарсимон заррачалар ҳосил бўлган ва СЭМ-ЭДС бўйича намуналарнинг элементлар таҳлили эса Si (55,1%), O (28,5%), C (16,4%), N (10,51%) мавжудлигини кўрсатди (2, а, в-расмлар).

Адсорбентларнинг тузилишини аниқлаш бўйича тадқиқотларнинг ажралмас қисми сифатида ИҚ-спектроскопиядан фойдаланилиб, аниқланган характерли частоталар ёрдамида бирикмада мавжуд бўлган функционал гуруҳлар ва таркибий элементларни юқори эҳтимоллик билан кўрсатиб бериш мумкин.

3-расмдаги хитозаннинг 2 спектрида, келиб чиқишидан қатъи назар, ушбу табиий полимерга хос бўлган ютилиш полосалари кузатилади, улар биринчи навбатда 3600-3300 см^{-1} частота диапазонида максимуми 3440 см^{-1} бўлган кенг ва кучли диапазонни ўз ичига олади.



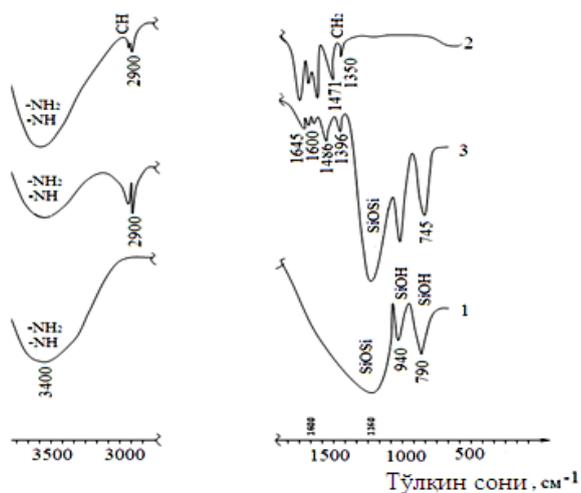
2- расм Хитозан/кремнезём адсорбентнинг сканловчи электрон микроскоп натижаси (СЭМ) (а) элемент анализ (ЭДС) (в) хитозан/кремнезём наногибрид адсорбент намуна.

Улар водород боғлари ҳосил қилган ОН ва NH–гуруҳларнинг валент тебранишлари ҳамда СН–гуруҳнинг валентлик тебранишларига хос бўлган 2900-2910 см^{-1} частота диапазонидаги иккита полосалар ҳисобига ҳосил бўлган.

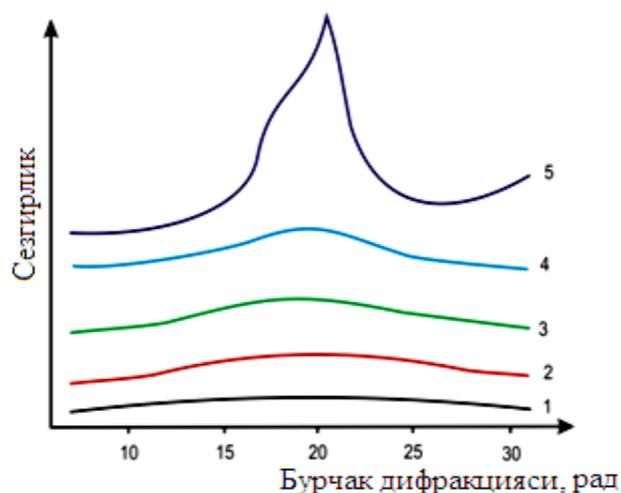
Амид-I ва Амид-II ўртасидаги Ферми резонансидан келиб чиққан 1650-1417 см^{-1} частота диапазонидаги ютилиш полосалари амид гуруҳларининг валент тебранишларини билан изоҳлаш мумкин. Амид-I чизиғлари асосан C=O гуруҳларининг валент тебранишларига тегишли бўлса, Амид-II чизиғлари эса NH, CO, CN – гуруҳларнинг тебранишларига мос келади. 1390 см^{-1} да кузатилган ютилиш чизиғи CH₂-гуруҳининг валент тебранишларини акс эттиради.

Ғовакли микросфера силикагелинини 1-спектри, биринчи навбатда, циклик структурадаги Si-OH силанол гуруҳларининг тебранишлари билан боғлиқ бўлган ва 1200-1090 см^{-1} (максимуми 1160 см^{-1} да) диапазонда жойлашган кенг интенсив ютилиш чизиғини ҳамда мазкур гуруҳнинг 790 см^{-1} даги чизиғини акс эттиради. Таъкидлаш жоизки, кенг 3600-3300 см^{-1} ва 940 см^{-1} частотадаги ютилиш

чизигларини силанол гуруҳи Si-OH га тегишли бўлган OH-гуруҳи валент тебранишлари билан тушунтириш мумкин.



3-расм. Намуналарнинг ИҚ-спектри: 1 – FMCC; 2 – хитозан; 3 – НГХЗКА (хитозаннинг 5 масса %).



4-расм. Намуналарнинг дифрактограммаси 1 – FMCC; 2 – НГХЗКА (0,5 оғ.% хитозана); 3 – НГХЗКА (3 оғ.% хитозана); 4 – НГХЗКА (5 оғ.% хитозана); 5 – қисқичбақа хитозани.

Гибрид хитозан/кремнезём адсорбентининг спектрида (3-спектр) 1600 см^{-1} да ютилиш чизиги кузатилиб, бу 1650 ва 1417 см^{-1} да характерли ютилиш чизигига эга бўлган хитозан мавжудлигини кўрсатади. 1600 см^{-1} даги ютилиш чизигидан ташқари, хитозан борлиги сабабли 3-спектрда 1495 см^{-1} да ютилиш чизиги мавжуд.

Шундай қилиб, гибрид адсорбент ва хитозан намуналарининг ИҚ спектрларини солиштирганда, хитозаннинг карбонил, амид гуруҳларига хос бўлган 1650 см^{-1} ва 1510 см^{-1} ютилиш чизигларининг силжишини, яъни пастки частота диапазонида эга 1600 ва 1495 см^{-1} кўриш мумкин. Бу силанол ва хитозан амид гуруҳининг карбонил гуруҳлари ўртасида водород боғларининг пайдо бўлишини билдиради.

Тадқиқ қилинаётган моддаларнинг структуравий хусусиятларини рентгенографик тадқиқот натижалари 4-расмда 1-5 диффрактограммалар серияси кўринишида келтирилган бўлиб, таҳлилларни осонлаштириш мақсадида улар бир бирига нисбатан интенсив ўқ бўйича силжитиб жойлаштирилган.

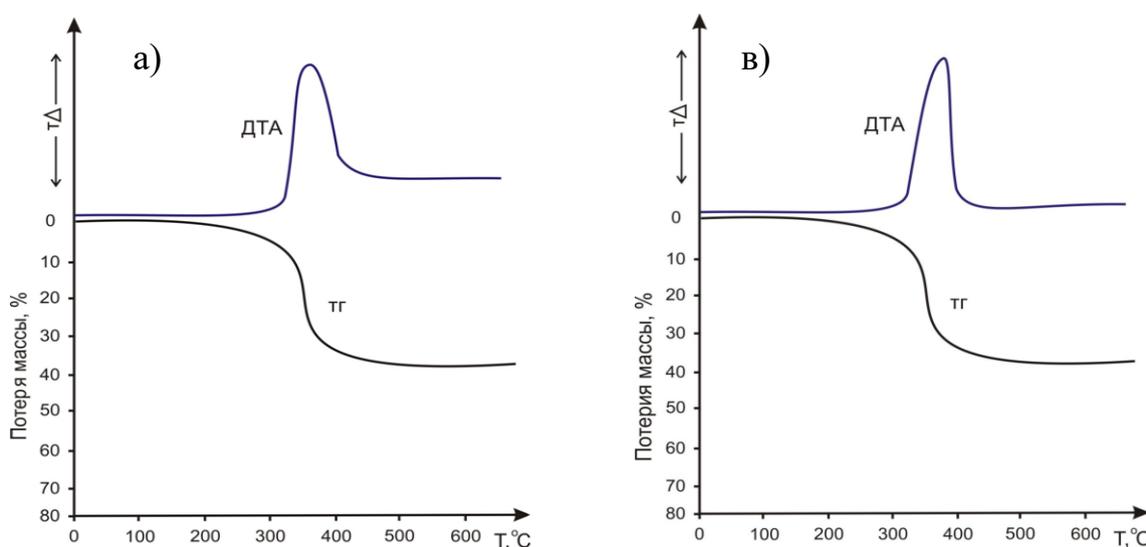
Барча моддаларнинг диффрактограммалари $2\theta=10-30^\circ$ соҳада кенг бурчакда мавжудлиги билан тавсифланади. Ғовакли микросферали силикагел учун диффрактограммада 2θ бурчакнинг 30 градусигача бўлган соҳасида аморф моддалар учун хос бўлган жуда кичик чўққилар борлиги кузатилади. Хитозан учун бу интервалда 5-диффрактограммада иккита ноаниқ максимум - $2\theta=20^\circ$ даги кучсиз рефлекс ва $22-23^\circ$ даги кучлироқ чўққи кузатилади. Хитозан таркиби 0,5 масса % бўлган гибрид хитозан/кремнезём адсорбентининг диффрактограммасидан, келиб чиқишидан қатъи назар, дастлабки FMCC даги каби (диффрактограмма 1) аморф сочилиш ўша бурчак оралиғида рўй беради.

Хитозан массасининг миқдори 3% бўлган моддалар учун деярли бир хил кўринишдаги аморф бирикмаларга хос дифракцион сочилиш схемасини кузатиш мумкин (диффрактограмма 3). Шунингдек, 5 % гибрид композит адсорбент учун $2\theta=18-26^{\circ}$ бурчак оралиғида диффракцион чўққилар интенсивлигининг нисбатан кичик ўсиши амалга ошади (диффрактограмма 4). Кам миқдорда кенгайиб кетган рефлексларга эга бўлган бундай диффрактограммалар кристаллик даражаси паст бўлган қаттиқ моддаларга хосдир.

Гибрид тузилишига эга адсорбентнинг таркибига киритилган хитозаннинг аморфизациясини кўрсатадиган гибрид хитозан/кремнезём адсорбентларининг ҳолати рентгенографик тадқиқ қилиш натижалари тасдиқлади, яъни кристалл тузилишнинг чекланиши кремнезём тўрининг хитозан ва силанолнинг функционал гуруҳлари ўртасидаги фазалараро таъсирлар натижасида содир бўлади. Ушбу ўзаро таъсирлар кремний панжарасидаги манфий заряд ($-\text{SiO}^-$) ва хитозан молекулаларидаги мусбат заряд ($-\text{NH}_3^+$) ўртасидаги электростатик тортишиш, гидроксил ҳамда силанол гуруҳлари орасидаги водород боғлари, шунингдек, кремнезём тўрининг хитозаннинг амид гуруҳлари ва силанол гуруҳлари ўртасидаги Н-боғлар шаклида ифодаланиши мумкин. ПЭОС олигомерининг конденсация реакциялари жараёнига хитозаннинг $-\text{CH}_2\text{OH}$ гуруҳларининг ҳам кириш эҳтимоллиги йўқ эмас.

Турли миқдордаги хитозан таркибига эга синтезланган гибрид композит хитозан/кремнезём адсорбентларининг термо-оксидланиш барқарорлигини, шунингдек хитозаннинг ўзи ва FMCCнинг термик барқарорлигини ўрганиш мақсадида ДТА усули ёрдамида ҳаво кислороди иштирокида $25-600^{\circ}\text{C}$ ҳарорат оралиғида кристалликни йўқотиш ва термик парчаланиш жараёни ўрганилди.

Ҳарорат ошгани сайин, масалан, FMCC намунасида ДТА 2 ва ТГ 2¹эгри чизиқлари берилган ҳарорат оралиғида деярли ўзгармайди, гибрид хитозан/кремнезём адсорбентларида эса хитозаннинг 3 ва 5 % таркибида $60-360^{\circ}\text{C}$ ҳарорат оралиғида сезиларли экзотермик ўзгариш кузатилиб, бу кимёвий ўзгаришларни тавсифловчи ДТА нинг типик чўққилари сифатида ифодаланади. Кимёвий трансформация билан боғлиқ ҳолда кузатилган кучли деструкция билан бир вақтда, ушбу намуналарда тез масса йўқотилиши содир бўлади, бу эса ТГ эгри чизиқларининг кескин пасайиши билан тасдиқланади. Агар $\sim 200^{\circ}\text{C}$ гача $\sim 3\%$ ни ташкил этган масса йўқотилиши кузатилса ва у асосан намликни йўқотиш билан боғлиқ бўлса, унда $200-300^{\circ}\text{C}$ ҳарорат оралиғида, намуна оғирлигининг $\sim 30\%$ ни ташкил этган энг сезиларли масса ўзгариши содир бўлади. 3 ва 5 % хитозани бўлган намуналар учун масса йўқотиш билан боғлиқ ўзгаришлар 5- расмда келтирилган.



5-расм. Наногибрид хитозан/кремнезем адсорбентларнинг (қисқичбақа хитозан 5 мас.% (а) ва 3 мас. % (в)) турли ҳароратда ДТА ваТГ ҳароратнинг ошишига боғлиқлиги.

Таркибида 3 ва 5 % қисқичбақа хитозани бўлган гибрид хитозан/кремнезем адсорбенти учун экзотермик чўққи $\sim 300^{\circ}\text{C}$ да кузатилади. Бу чўққи учун ҳарорат ўзгариши тахминан 250°C дан бошланади ва 370°C да тугайди. Бундан ташқари, хитозан таркиби чўққининг табиати ва турига таъсир қилмайди.

Индивидуал хитозан намунасини қиздириш шуни кўрсатдики, ҳаво кислородининг мавжудлигида, термик деструкция экзотермик чўққининг шаклланиши билан бир вақтда ҳарорат 350°C га етганда содир бўлади ва хитозаннинг термик деструкцияси туганидан далолат берувчи кескин пасайиш бошланади. Бунда масса йўқотиш 70-78 % ни ташкил этади.

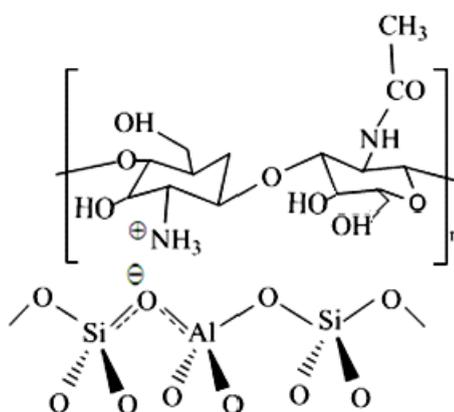
Шундай қилиб, турли таркибли хитозандан ташкил топган гибридли хитозан/кремнезем адсорбентлари термооксидланиш барқарорлиги масса йўқотилиши бошланишининг юқори ҳарорати билан ажралиб туради, бу эса органик ва ноорганик фазалар ўртасидаги ўзаро таъсир оқибатида рўй беради.

Метилцеллюлоза ва хитозан гелларидаги синтетик алюмосиликат наноцеолитларнинг тузилишининг шаклланиши деб номланган бешинчи бобда хитозан ва метилцеллюлоза гелларида силиказол асосидаги алюмосиликат цеолитининг нанокристалларини олиниши ва тузилишининг шаклланиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Эритмаларда хитозаннинг гелланиш ҳосил қилиш хусусияти нанометр ўлчамдаги цеолит кристалларининг шаклланишини тузилиши ва ўсиши учун чекланган майдон бўлиб хизмат қиладиган гел ячейкаларда олиб бориладиган алюмосиликат цеолитни синтез қилиш учун ишлатилган.

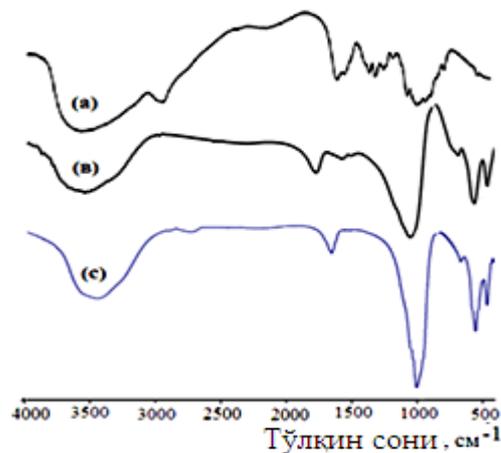
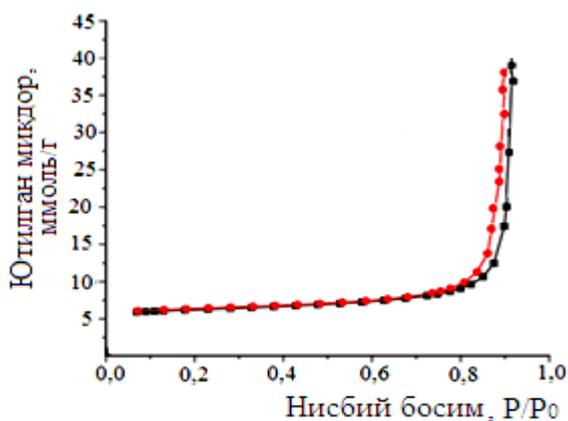
Синтез жараёни коллоид силикагелининг шаффоф эритмаларини глутаралдегид (1-эритма) ва натрий алюминатнинг ишқорий эритмаси (2-эритма) билан ўзаро тикилган (боғланган) хитозаннинг сирка кислотаси эритмаси билан аралаштириш орқали амалга оширилди. Аралаштириш натижасида SiO_2 нанокластерлари ва хитозан макромолекулаларидан ташкил

топган зол шаклидаги шаффоф эритма 2 нинг коллоид ҳолатга ўтиши содир бўлади. Натрий алюминат SiO_2 билан ўзаро таъсир қилувчи хитозан макромолекулаларининг фаол марказлари бўйлаб тарқалган SiO_2 нанокластерлари билан ячейкаларга киради. Натижада, цеолит нанокристалларининг ядролари ҳосил бўла бошлайди ва уларнинг ўсиши содир бўлади, бу синтез жараёнининг шароитларига, яъни реагентларнинг дастлабки моляр таркиби, ҳарорат ва гелнинг қариш давомийлигига боғлиқ. Афсуски, ҳосил бўлган маҳсулотни ювиш пайтида хитозанни олиб ташлашнинг иложи бўлмади, бу, эҳтимол, Бренстед марказлари бўйлаб хитозан макромолекулаларининг донор-акцептор боғланишлари шаклланиши билан ўзаро таъсири туфайли ҳосил бўлган цеолит билан боғланган ҳолатда бўлганлиги сабабли содир бўлди:



Хитозанни юқори ҳарорат таъсирида олиб ташлаш бўшлиқларнинг торайишига ва цеолит тузилишининг бузилишига олиб келади. Шунинг учун хитозанни цеолит структурасидан чиқариб ташлаш учун ҳосил бўлган маҳсулотни водород пероксид билан қайта ишлаш амалиёти муваффақиятли қўлланилди, маълумки, бунда хитозан макромолекулаларини деструкцияга учрайди ва деполимерланган қолдиқлар осонгина ювиб ташланди.

Олинган цеолит намуналарининг кристалл ўлчамлари ва хусусиятларининг ўзаро боғлиқлиги 1 эритмада: $x\text{Хит}:y\text{SiO}_2:z\text{ГА}$ (бу ерда мос равишда $x=0,001-0,025$, $y=10-18$, $z=5-20$) ингредиентлар таркибини натрий алюминатнинг доимий концентрациясида (эритма 2) ўзгартириш орқали ўрганилди. Цеолит Анинг ғовакли тузилиши N_2 нинг 77 Кдаги ютилишини ўлчаш йўли билан текширилди. 6-расмда водород пероксид билан ишланган N_2 тайёрланган цеолитнинг адсорбция-десорбция изотермаси кўрсатилган (H_2O_2 намунаси). Ушбу намуна N_2 нинг паст нисбий босимда ($P/P_0 < 0,05$) IUPAC таснифига кўра V турдаги изотерма шакли уни микро-мезопор адсорбентлар синфига киритиш мумкин бўлади.



6-расм. Цеолит А нинг H_2N_2 намунаси учун азотнинг адсорбция-десорбция изотермаси. 7-расм. (а) Хитозан, (в) H_2N_2 учун ИҚ – спектрлар.

Жуда паст нисбий босимларда адсорбцияланган ҳажмнинг ошиши оз сонли микробўшлиқларнинг мавжудлиги билан боғлиқ, бу, эҳтимол, бўшлиқларда азот молекулаларининг адсорбцияси билан боғлиқ. Олинган наноцеолитнинг ўзига хос сирт майдони $57,420 \text{ м}^2/\text{г}$ ни ташкил этди, бу ҳолат нанометр ўлчамдаги NaA кристаллари кичик кристаллар ўлчамларига эга эканлигини янада тасдиқлайди.

7-расмда (а, в ва с) хитозан ва наноцеолитларнинг ИҚ спектрлари келтирилган, ундан наноцеолит намуналарида хитозанга тегишли чизиглар йўқлигини кўриш мумкин. Барча спектрларда кузатилган $1080\text{-}1090 \text{ см}^{-1}$ даги характерли чизиглар Si-O-Si структурасининг Si-O тебранишлари билан боғлиқ. Наноцеолит структурасидаги сувнинг ютилиш чизиги $1600\text{-}1645 \text{ см}^{-1}$ да кузатилади. 3432 см^{-1} даги кенг тармоқли чизик ёй водород боғлари билан боғланган ва адсорбцияланган сув молекулалари–ОН- гуруҳларининг вибрацион тебранишларига тегишли бўлиши мумкин.

Синтез қилиб олинган цеолитларнинг кристаллиги ва заррача катталигига SiO_2 нинг хитозанга моляр нисбати, шунингдек қариш давомийлиги ва жараённинг ҳарорати таъсир қилади. 8-расмда алюминат (2 эритма) нинг доимий концентрациясида $x\text{Хит}:y\text{SiO}_2:z\text{ГА}:1\text{СН}_3\text{СООН}$ (бу ерда мос равишда $x=0,001\text{-}0,025$, $y=10\text{-}18$, $z=5\text{-}20$) реактивларнинг дастлабки эритмасида турли SiO_2 таркибли наноцеолитлар намуналарининг дифрактограммалари кўрсатилган.

Олинган намуналар I- 11SiO_2 , II- 14SiO_2 , III- 17SiO_2 , ва IV- 21SiO_2 сифатида белгиланган. Натижалар кўрсатадики, (8-расм) SiO_2 миқдори 11 га тенг бўлса, кристалланиш бўлмайди ва натижада олинган намуна аморф бўлади. SiO_2 миқдори 14 бўлса, намунанинг кристалланиши 15-17% эканлигини кўриш мумкин. SiO_2 миқдори 17-21 га етганда, дифрактограммада NaA цеолитини тавсифловчи чўққилар пайдо бўлади ва синтез қилинган наноцеолитларнинг заррача ҳажми 159 нм ва 348 нм ни ташкил этади (9-расм).

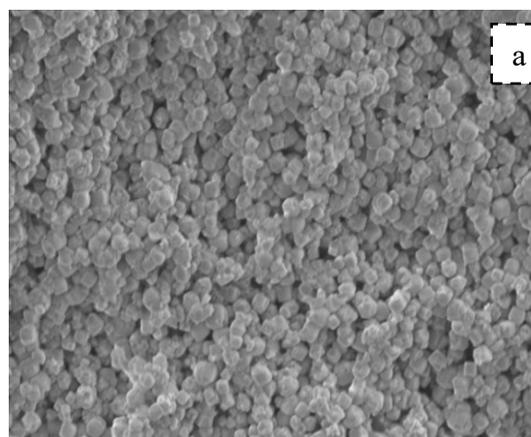
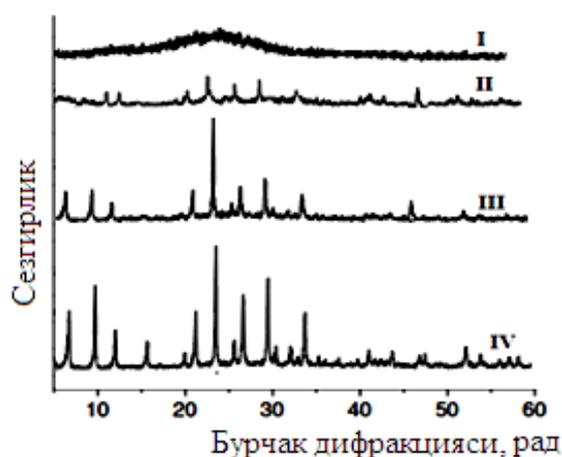
Олинган натижалар шуни кўрсатдики, SiO_2 ва хитозан нисбатининг ўзгариши олинган цеолит намуналарининг морфологияси ва заррача ҳажмига

хам таъсир қилади, бу кристалл заррачаларнинг нуклеацияси ва ўсишининг турли тезлигини кўрсатади.

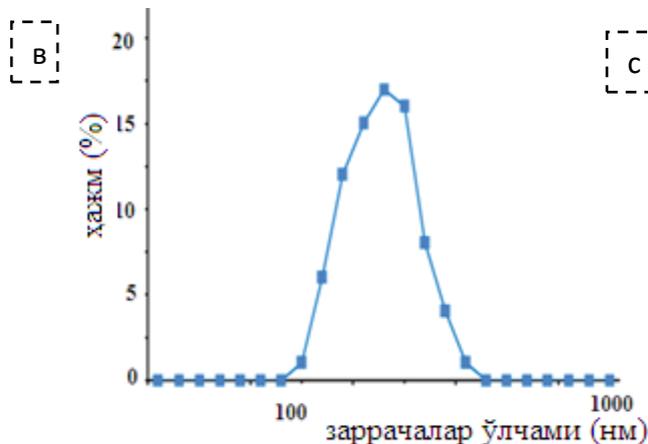
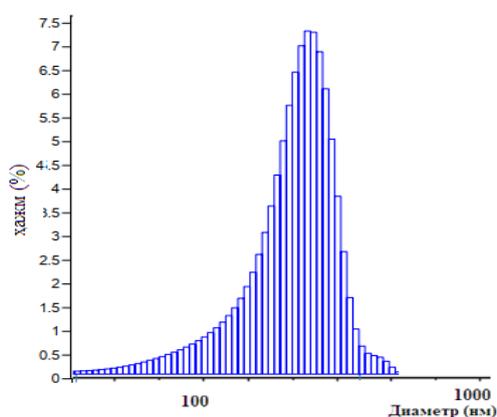
Тизимда SiO_2 нинг юқори миқдори бўлиши дастлабки нуклеация жараёни ва заррачаларнинг ўсиш жараёни тезлашади, бу ўз навбатида цеолит зарралари ҳажмининг ошишига олиб келади.

Агар тизимда SiO_2 ва ХЗ нисбати камайтирилса (17:1) нуклеация жараёни бироз камаяди ва кичик ўлчамдаги цеолит кристаллари ҳосил бўлади. SiO_2 нинг ХЗ га нисбати 14:1 га камайганда, нуклеация ва заррачаларнинг ўсиш тезлиги сезиларли даражада камаяди. Бу нисбатларда олинган намуналар тўлиқ кристалланишга эга эмаслигини кўриш мумкин.

Мазкур ҳолатнинг сабаби, бошланғич модданинг стехиометрик нисбати зол-гел жараёнида иштирок этиш учун етарли эмаслигидадир. SiO_2 нинг ХЗ га нисбати 11:1 бўлганда ядролар сони наноцеолитнинг нуклеацияси ва кристалланиши учун етарли бўлмайди ва 8-расмда кўрсатилган диффрактограммадаги аморф структурани ҳосил қилади.

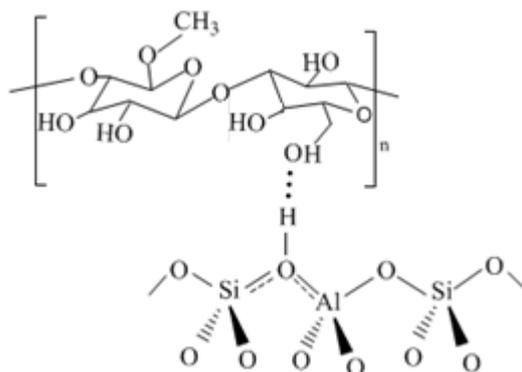


8-расм. I-11 SiO_2 , I-14 SiO_2 , III-17 SiO_2 , ва IV-21 SiO_2 моддаларнинг диффрактограммаси.



9-расм. Наноцеолит III учун сканирловчи электрон микроскоп тасвири (а) ва зарраларнинг ўлчамлари бўйича (в) ҳамда ёруғликнинг сочилиши усули билан олинган тақсимот (с).

Полисахарид ва цеолит тузилиши ўртасидаги ўзаро таъсирнинг олдини олиш мақсадида макромолекуласида хитозанга хос бўлган фаол функционал гуруҳлар мавжуд бўлмаган метилцеллюлоза полисахарид гели сифатида танланди. Метилцеллюлоза таркибида фақат силикагел ва цеолитнинг сирт гуруҳлари билан заиф водород боғлари ҳосил қилувчи – ОН гуруҳлари мавжуд:



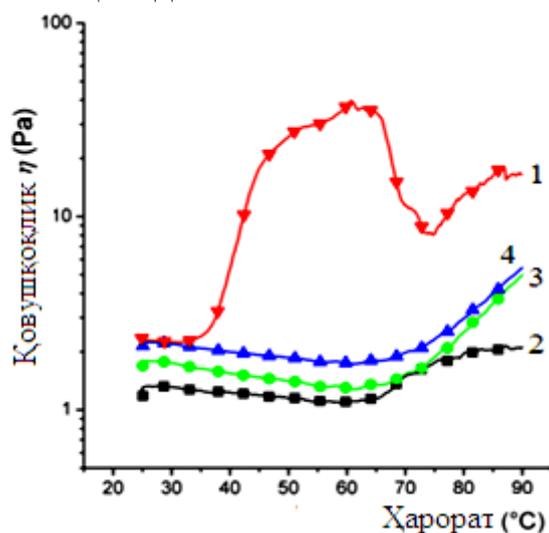
Метилцеллюлоза (МЦ) нинг ўзига хос хусусияти бу унинг термо қайтувчанлиги бўлиб, МЦнинг критик эриш ҳарорати 40°C ва 50°C оралиғида бўлишидан иборат. Ушбу чегарадан паст ҳароратларда МЦ сувда яхши эрийди, юқори ҳароратларда эса гел ҳосил бўлади. Мазкур ҳолат бизнинг томонимиздан нанокристалл цеолит синтези пайтида ҳарорат режимини тартибга солиш учун ишлатилди.

Метилцеллюлоза эритмаси қиздириш натижасида ҳосил бўлган тўрли структуранинг шаклланиши коллоид тизимнинг критик вақтини белгилайдиган макромолекуляр занжирларнинг ОН гуруҳлари орасидаги элементлар ўзаро таъсир тезлигига боғлиқ бўлиб, бу ҳолатда системанинг оқувчанлиги йўқолиши ва МЦ макромолекулалари занжирлари орасидаги водород боғларининг пайдо бўлиши билан гелнинг ҳосилиши юзага келади. Гел тўрини тузиш жараёнини кучайтириш учун биз ММ87000 га тенг бўлган юқори молекуляр МЦ дан фойдаландик.

Эритмаларнинг қовушқоқлигини реологик хоссаларининг ҳароратга боғлиқлик натижалари соф МЦ эритмаларининг ёпишқоқлиги ўзгаришининг SiO_2 ҳамда Al_2O_3 прекурсорларини ўз ичига олган реакция эритмалари ўртасида сезиларли фарқни кўрсатди (10-расм).

МЦ эритмаси $\text{pH}=11$ бўлганда 40°C ва 50°C (1-эгри чизик) ҳарорат оралиғида гел ҳосил қилиш босқичига етишига қарамай, SiO_2 и Al_2O_3 прекурсорлари билан МЦ эритмалари $75-80^{\circ}\text{C}$ гача динамик ёпишқоқликни сақлайди (3,4-эгри чизик). Шу билан бир вақтда, МЦни ўз ичига олмаган прекурсорлар $65-70^{\circ}\text{C}$ да (2-эгри чизик) қовушқоқлигини йўқотади. Бу фарқни прекурсор нанокластерларини ўз ичига олган коллоид тизимларнинг агрегатив жиҳатдан барқарорроқ эканлиги билан изоҳлаш мумкин. Чунки уларнинг юзасида қўш электр қатлами мавжуд бўлиб, зол зарраларини бир-бирига ёпишишига тўсқинлик қилувчи электростатик итарилиш пайдо бўлишига олиб келади. Метилцеллюлозага келсак, бу шароитда гелланишнинг кечикишига сабаб ОН-гуруҳларининг блоккланиши ҳисобланади, бу эса МЦ

макромолекулалари занжирлари ўртасидаги водород боғларининг шаклланишига тўсқинлик қилади.

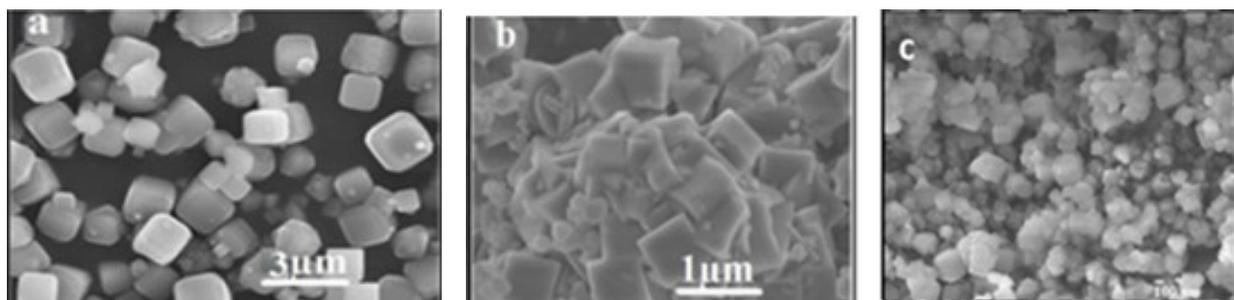


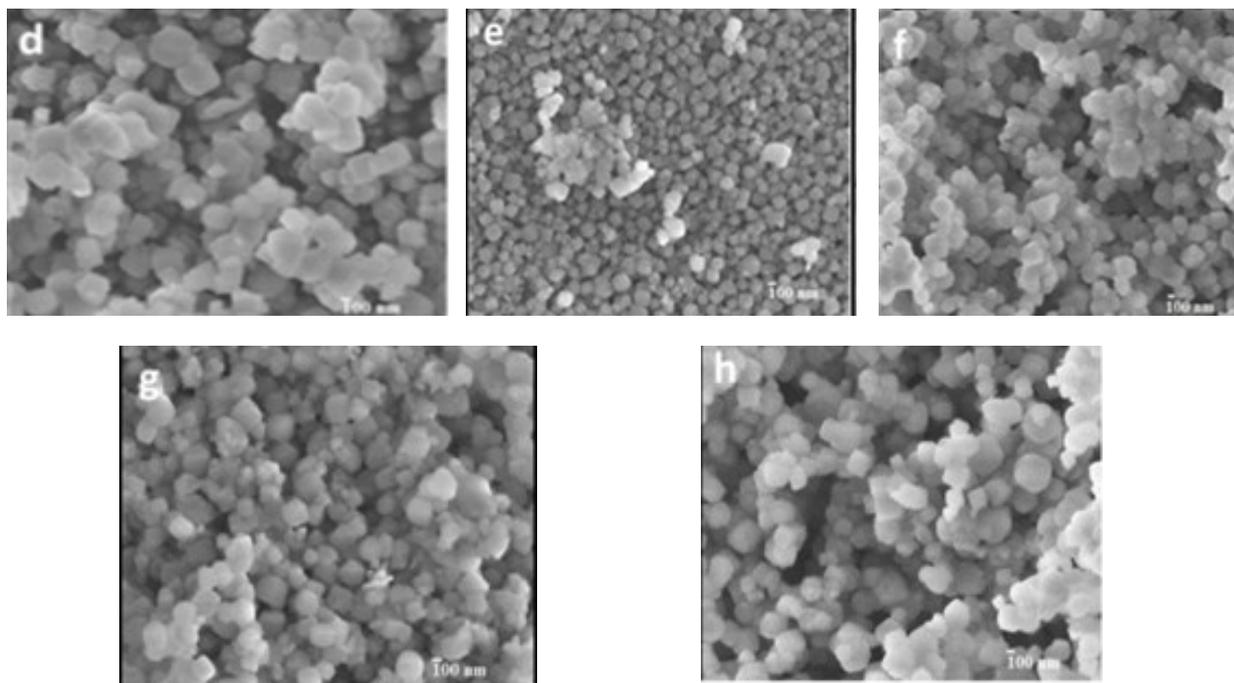
10-рассм. pH=11 бўлган коллоид эритмалар қовушқоқлигининг МЦнинг турли концентрацияларида ҳароратга боғлиқлиги; 1- 3,5 % (прекурсорсиз); 2 – 0 % (МЦсиз прекурсор эритмалари); 3 – 3,5 % (NZ040 намуналари учун); 4 – 6,8 % (NZ080 намунаси учун).

Блокланиш, эҳтимол МЦнинг ОН-гуруҳлари ва SiO₂-нанозарраларининг сиртдаги силанол ($\equiv\text{Si-OH}$) гуруҳлари ўртасидаги водород боғларининг шаклланиши орқали SiO₂ нанозарраларининг МЦнинг ОН-гуруҳлари томонидан адсорбцияси туфайли юзага келади. Алюмосиликат шаклланиши тугагандан сўнг, МЦ макромолекулаларининг ОН-гуруҳлари ажралиб чиқади ва метилцеллюлоза макромолекулалари занжирлари орасида Н-боғланишлар пайдо бўлиб, бу ячейкалари ўзаро таъсир қилувчи прекурсорларнинг коллоид эритмаларини ушлайдиган гел ҳосил бўлишига олиб келади.

Шундай қилиб, метилцеллюлоза гелининг тўрлари цеолит нанокристалларининг ўсадиган жойни чеклайди. Флокуляция нуқтасига етиб борилгандан сўнг жараёни тўхтатиш мумкин. Гелланиш жараёни ва флокуляция нуқтаси реакция ҳароратини ошириш орқали бошқарилади ва 80 °C да тўхтайтиди.

Сув билан ювилгандан сўнг, МЦ хона ҳароратида осонгина олиб ташланди ва нанокристалли алюмосиликат цеолитнинг намуналари олинди, уларнинг сканирловчи электрон микроскопдаги тасвири 11-рассмда, характеристикалари эса 1-жадвалда келтирилган.





11-расм. Турли миқдордаги МЦ билан синтез қилинган наноўлчамли цеолитларнинг сканирловчи электрон микроскопдаги тасвири: (а) оддий цеолит 4А; (б) Z0; (с) NZ010; (д) NZ020; (е) NZ040; (ф) NZ060; (г) NZ080; (NZ100).

Жадвалда келтирилган маълумотлар метилцеллюлозанинг гел тўри нанокристал шаклидаги цеолит шаклланишида муҳим рол ўйнашини кўрсатади.

Метилцеллюлоза гели йўқлигида назорат тажрибасида олинган цеолит Z0 нинг заррача ўлчамлари 1000-3000 нм ни ташкил қилади, бу стандарт цеолит учун адабиётда берилган маълумотларга (2000-4000 нм) мос келади.

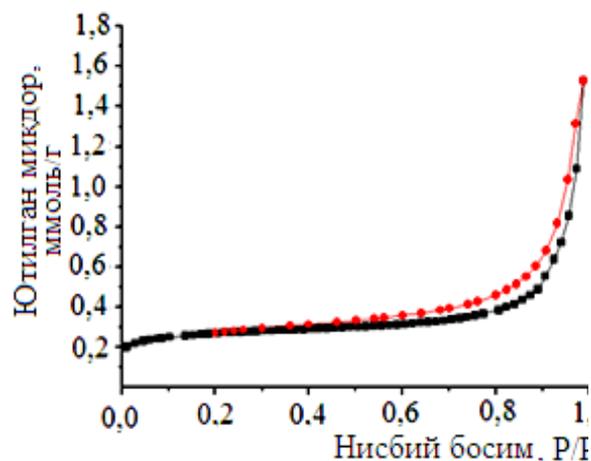
1-жадвал.

МЦнинг турли концентрацияларида олинган цеолитлар намуналарининг характеристикалари

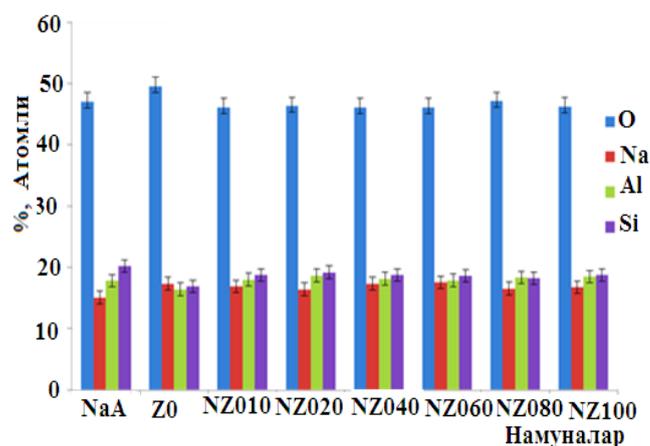
Намуна	МЦ(г)/%	Заррачанинг ўртача ўлчами (нм)	ξ-потенциал (мВ)	S _{сол} (м ² ·г ⁻¹)	
b	Z0	0	1500 ± 500	-39	12
c	NZ010	0.1/0.9	250 ± 100	-40	36
d	NZ020	0.2/1.8	220 ± 60	-43	37
e	NZ040	0.4/3.5	100 ± 20	-48	61
f	NZ060	0.6/5.2	150 ± 30	-47	57
g	NZ080	0.8/6.8	150 ± 50	-45	55
h	NZ100	1.0/8.3	200 ± 20	-44	50
a	4 А	-	3000 ± 500	-39	2

Биз томонимиздан олинган МЦ гел тўрида цеолит кристаллари 10 баравар кичик (100 дан 250 нмгача) ўлчамга эга бўлди. Бу шуни кўрсатадики,

кристалларнинг ўсиши ҳақиқатан ҳам гел панжара ячейкаларининг чекланган майдонида тўхтатилади, флокуляция нуқтасида синтез жараёнининг тугаши эса нанокристалларнинг ўлчамини бошқариш имконини беради.



12-расм. NZ040 цеолитининг азотни адсорбция-десорбция изотермаси



13-расм. ЭДС ёрдамида олинган нано-цеолитларнинг элемент таркиби.

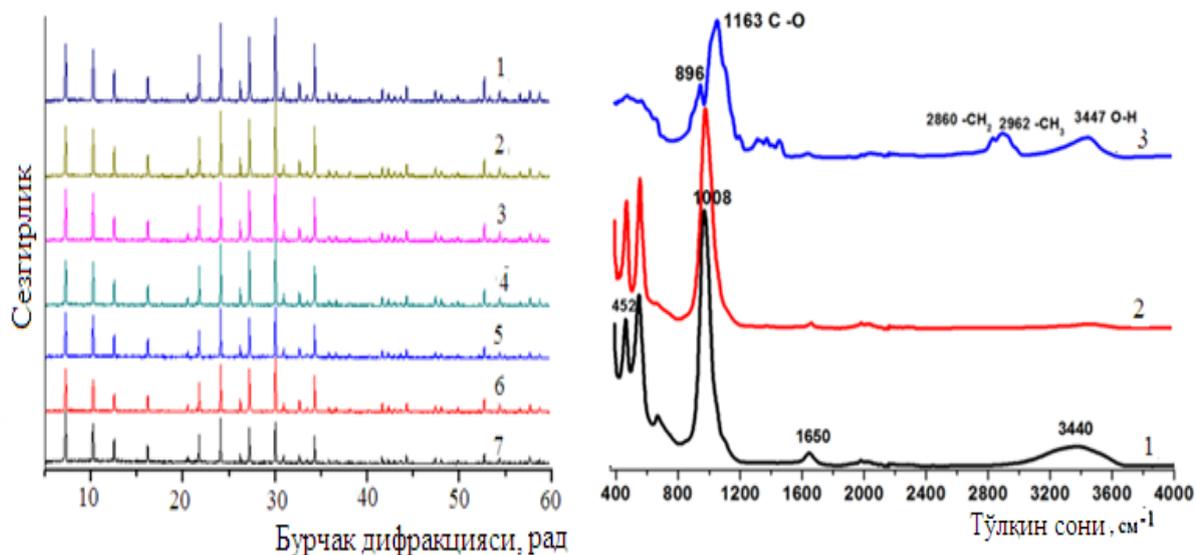
Синтезланган намуналарнинг солиштирма сирт юзаси, синтез қилинган цеолит намуналарининг дзета потенциали каби назорат намунаси Z0 нинг $S_{сирт\ ую} = 12,6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ёки стандарт намуна цеолит 4A нинг $S_{сирт\ ую} = 2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ дан анча юқори. Энг юқори кўрсаткичлар 3,5% концентрацияли МЦ коллоид эритмасидан олинган NZ040 цеолит намунасида кузатилади. Ушбу намунанинг 12-расмдаги азот адсорбция-десорбцияси изотермаси, IUPAC таснифига кўра V турдаги изотермага тегишли бўлиб, микро-мезоғоваклар мавжудлигини кўрсатади. Маълумки, бирлик ҳажмга тўғри келадиган ташки сиртнинг майдони муҳим параметр бўлиб, адсорбентдаги масса алмашинишини аниқлайди.

Бизнинг ҳолатда, нанокристаллар $61 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ га тенг бўлган юқори солиштирма сирт юзасини кўрсатди, бу микро-ўлчамларига эга бўлган 4A цеолит кристалларининг $2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ параметрига нисбатан анча юқори.

Олинган наноцеолитларнинг намуналари юқори кимёвий тозалikka эга ва таркиби бўйича NaA типидagi цеолитларга мос келади (13-расм).

Олинган моддаларнинг юқори кристаллиги ва фазавий тозалигини 14-расмда келтирилган маълумотлар тасдиқлайди.

Наноцеолит синтези учун МЦ гелидан фойдаланишнинг афзаллиги куйдиришга эҳтиёжнинг йўқлигидан келиб чиқади, чунки МЦ сув билан оддий ювиш орқали осонгина чиқариб ташланади. Сув билан ювилган ва куйдирилган NZ04 наноцеолит намуналарининг ИҚ-спектрларида метилцеллюлозага хос чизиклар мавжуд эмас ва буни 15-расмдан кўриш мумкин. Дарҳақиқат, 3440 см^{-1} даги ОН-гуруҳи тебранишларининг кенг полосаси ва сув билан ювилган намуна учун кузатиладиган структурада сув борлигини тавсифловчи 1650 см^{-1} диапазонидан ташқари спектрлар деярли бир хил.



14-расм. МЦ 1- NZ040, 2- NZ060, 3- NZ080, 4- NZ100, 5-N020, 6- NZ010, 7-Z0 гелларида синтез қилинган наноцеолит намуналарининг дифрактограммаси.

15-расм. NZ040-цеолитнинг ИҚ-спектри: сув билан ювилган (1), кальцийланган (2) ва метилцеллюлоза (3).

“Синтез қилинган наноцеолит намуналарининг адсорбцион ва гибрид хитозан/кремнезем адсорбентининг хроматографик хусусиятларини ўрганиш” деб номланган олтинчи бобда олинган материаллардан Pb(II) ва Cd(II) оғир металл ионларини ажратиб олиш ва органик бирикмаларнинг суяқ ва юпқа қатламли хроматографияси учун адсорбент сифатида фойдаланиш, шунингдек ўзаро боғланган хитозан ва метилцеллюлоза гели орқали олинган NaA цеолитида CO₂ ва N₂ нинг адсорбцияси тўғрисидаги маълумотлар келтирилган. Хитозан/кремнезем наногибридда адсорбентининг Pb(II) ва Cd(II) ионларига нисбатан адсорбцион хусусиятлари pH қиймати 1 дан 9 гача бўлган эритмалар ёрдамида баҳоланди.

Маълумки, адсорбент сирт зарядларининг ўзгаришига катта таъсир кўрсатадиган эритманинг pH қиймати адсорбция жараёнларида муҳим рол ўйнайди. Эритмаларда pH қийматининг 3 га ошиши билан иккала метал ионларининг адсорбция даражаси деярли бир хил ва pH қиймати 7 га қадар ошганда тенг ораликларда ўзгариши аниқланди. Бироқ, pH қийматларининг 9 гача ошиши билан адсорбция даражасининг пасайиши кузатилади. Бинобарин, кучли кислотали ва ишқорий муҳит хитозан/кремнезем наногибрид адсорбент юзасининг адсорбцион марказларини нофаол ҳолатга ўтказди. Pb(II) ва Cd(II) ионларининг адсорбцияси учун эритмаларнинг энг мақбул pH қийматлари 3 дан 7 гача бўлган ораликда ётади деб тан олиниши керак. Ушбу pH қийматларида Pb(II) ионлари 67% дан 94% гача, Cd(II) ионлари эса 91% гача ажратиб олинади.

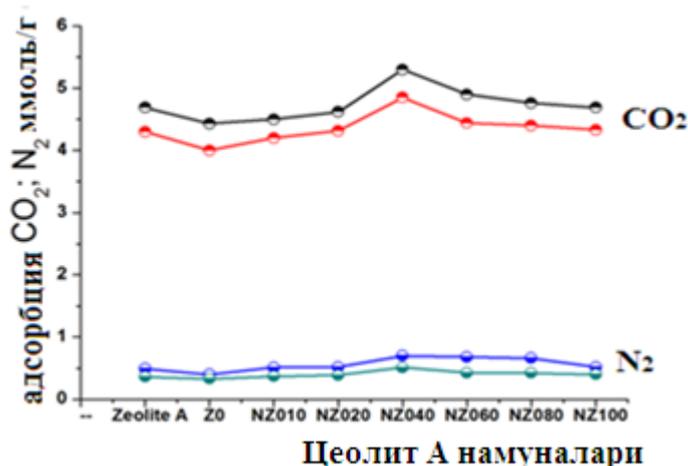
Синтез қилинган хитозан/кремнезем адсорбенти хроматография учун стационар фаза сифатида о-, м- ва п- нитроанилинлардан ташкил топган синов аралашмаси билан юқори самарали суяқ хроматография ёрдамида синовдан

ўтказилди. Хроматографик таҳлил натижалари шуни кўрсатадики, олинган адсорбент изомер нитроанилинлар билан специфик таъсирлашиш қобилиятига эга ва табиатидаги кичик фарқ бўлишига қарамай текширилаётган моддаларни тўлиқ хроматографик ажратишга имкон беради.

Олинган хитозан/кремнезём адсорбентларидан турли хил органик бирикмаларни ажратишда ҳамда юқори самарали юпқа қатламли хроматография усули ёрдамида фойдаланиш имконияти кўрсатилган. Углеводларни: сахароза, арабиноза, галактоза, рамноза, глюкоза; феноллар: фенол, резорцин, пирокатехин, гидрохинон, пирагаллол; изомер о-, м- ва п- нитроанилинлар; бўёқлар: метилоранж, хризоидин, родамин-Ж, судан-І ва судан-ІІ, шунингдек цитизин алкалоиди ва унинг ҳосилаларини микросферик силикагел ёрдамида ажратиш орқали олинган қиёсий натижалар хитозан/кремнезём адсорбентининг FMCC дан устунлигини кўрсатди ва уни хусусан, алкалоид ҳосилаларини олиш жараёнларини назорат қилиш, уларни аниқлаш ҳамда реакция аралашмаларининг таркибий қисмларини тайёрлаш учун тавсия қилиш имконини беради.

Глутаралдегид билан кўндаланг тикилган хитозан гелида синтез қилинган цеолит намуналарида CO₂ адсорбциясини ўрганиш натижалари ғовакларнинг ўлчамлари хитозанни цеолит структурасидан олиб ташлаш усулига боғлиқлигини кўрсатди.

Адсорбция-десорбция изотермаларининг шакли, биринчидан, олинган намуналарнинг микроғовак тузилишини кўрсатади, иккинчидан, НЦ-Н₂O₂ намунасининг бўшлиқларида адсорбцияланган CO₂ миқдори, паст ҳароратда хитозани олиб ташланган намунага қараганда юқори ҳароратда қайта ишланган НЦ-куй. намунасининг ғовакларидагидан юқори бўлади. Бу, шунингдек, водород пероксид эритмаси билан хитозан шаблонини ювиш ташлаш усулини қўллашнинг афзаллигини кўрсатади.



16-расм. CO₂ ва N₂ни турли нано- ва микронли цеолитлар ёрдамида 273 и 293 К ҳароратда ютилиши ● CO₂ни 273 К да ютилиши; ● CO₂ни 293 К да ютилиши; ● N₂ни 273 К да ютилиши; ● N₂ни 293 К да ютилиши.

16-расмда CO₂ ва N₂ни метилцеллюлоза гелида олинган NaA цеолити ёрдамида ютилиши кўрсатилган. Шунингдек, 16-расмда цеолит томонидан

273 ва 293 К ҳароратда CO_2 мисолида беш хил нано ўлчовли ва иккита микронли цеолитларни таққослаш учун адсорбция-десорбция изотермалар келтирилган. Z0 ва Цеолит А нинг микронли кукунларида адсорбцияланган CO_2 миқдори цеолит заррачаларига, айниқса юқори кристалли NZ040, NZ060 ва NZ080 қараганда кичикроқ бўлиб чиқди. N_2 нинг ютилиши барча нано ва микрон ўлчамдаги цеолитлар учун 273 ва 293 К да аниқланди. N_2 нинг CO_2 га нисбатан суст ютилиши наноцеолит 4А ни ушбу газларни ажратиш учун яхши номзодга айлантирди. Барча синтезланган намуналар учун ҳисобланган диффузия коэффицентлари натижалари шуни кўрсатадики, NaA наноцеолити CO_2 ни микрон кристалли ўлчамдаги стандарт цеолит А намуналарига нисбатан юқори тезликда адсорбциялайди.

ХУЛОСА

1. Силикагель силанол гуруҳлари ва хитозан макромолекулаларининг пираноза звенolariдаги функционал гуруҳлари ўртасидаги ўзаро таъсирга асосланган наноструктурали наногибридли хитозан/кремнезём адсорбентининг шаклланиш қонунияти аниқланди.
2. Метилцеллюлоза ва хитозаннинг глутар альдегиди билан кўндаланг тикилган гелларининг ячейкаларида наноўлчамли NaA алюмосиликатли цеолитни коллоид-кимёвий синтези жараёнида кристаллларининг ўсишини чеклаш қонунияти аниқланди.
3. Қисқичбақа ва *Vombux mori* ипак куртидан олинган хитозаннинг олигомер (ПЭОС) дан аммоний гидроксиди катализатори томонидан бошқараладиган зол-гел синтезида наногибридли хитозан/кремнезем адсорбентининг микросферик шаклланишига таъсири ўрганилди. Тажриба йўли билан NH_4OH нинг мақбул концентрацияси 1,37-2,7 %, хитозан:олигомер ПЭОС оғирлик нисбатининг 0,035:1 дан 0,050:1 гача ва 55 дан 75 °С гача оралиқларида аниқланди.
4. Хитозан иштирокида полиэтоксисилан ПЭОС олигомерининг гидролитик поликонденсацияси жараёнини реокинетикасини ўрганиш натижаларига кўра, каталитик таъсирлашувга аммоний гидроксид билан бир қаторда хитозаннинг макромолекуласида аминогуруҳи мавжуд бўлиши туфайли ҳам таъсир қилади.
5. Олинган наногибридли хитозан/кремнезем адсорбент намуналарининг наногибрид структурасидаги хитозанга нисбатан функционал гуруҳ учун характерли бўлган чизиқларнинг силжиши бўйича, шунингдек наногибриддаги хитозан кристаллигини камайтириш бўйича ИҚ-спектроскопияси ва дифрактограмма тадқиқотларининг солиштируви асосида хитозан макромолекуласи функционал гуруҳи ва кремнезем структурасидаги силанал гуруҳи юзасидаги ўзаро таъсирлашувнинг қонуниятлари мавжудлиги кўрсатилди.
6. Бир қатор органик бирикмаларнинг синтез қилинган наногибридли хитозан/кремнезем адсорбент намуналарининг юпқа қатламларида хромотографик ушлаб қолиниши ва селективлиги бир хил шароитда

олинган тоза силикагелларга нисбатан юқори бўлиши функционал гуруҳлари кремнезем структурасидаги силан гуруҳлари билан биргаликда ҳамоҳанг бўлиб янги хоссаларга эга бўлган гибрид адсорбентларни шаклланишига ёрдам беради.

7. Хитозан ва метилцеллюлоза глутаралдегиди билан кўндаланг тикилган гелларида алюмосиликатли цеолитни бир реакторли синтезини ўрганиш натижасида $6,04\text{Na}_2\text{O}:2,80\text{SiO}_2: 1,00\text{Al}_2\text{O}_3: 114,64\text{H}_2\text{O}$ масса нисбатда мос равишда 4,2 % ва 3,5 % дан ташкил топган хитозан ва метилцеллюлозанинг дастлабки эритмаларининг мақбул концентрациси аниқланди.
8. Метилцеллюлозанинг гели наноцеолитли NaA синтезида қўллашда унинг қолдиқларининг наноцеолитли NaA кристалл юзасидан осон олиб ташлаш афзаллиги аниқланди. Хитозан гелини қўллашнинг камчилиги Бренстед цеолит марказларининг цеолит кристалл юзасидаги хитозаннинг NH_2 гуруҳлари ўртасидаги доно-акцептор таъсирлашувлари содир бўлиши ҳисобланади.
9. Юзага маҳкамлашиб қолган хитозан водород пероксиди билан билан ишлов берилгандан кейин декструкцияга учрайди, пайдо бўлган қуйи молекулярли хитозан қолдиқлари эса сув билан осон ювиб ташланиши аниқланди.
10. Синтез қилинган NaA цеолити юқори кристаллик хоссага эгалиги олинган хитозан гелида эса кристалларнинг наноўлчамлари 140-275 нм, метилцеллюлозада эса 220 нм га эришилганлиги, айти пайтда назоратдаги тажрибада гелдан фойдаланилмаганда эса NaA цеолит кристалларини ўлчамлари 1000 нмни ташкил этиши аниқланган. Бу хитозан ва метилцеллюлоза гелларининг тўрларининг чекланган муҳитида цеолит нанокристалларининг шаклланишига исбот бўлиб хизмат қилади.
11. Илк бор синтез қилинган наногибридли хитозан/кремнезем адсорбент ва NaA цеолити Ленгмюра V типидagi изотермага мос келувчи адсорбция-десорбция изотермаси билан тавсифланиши топилган ва молекуляр элак учун характерли бўлган микро-мезоғовак тузилишга эга.
12. Синтез қилинган диаметри 5 мкмли наногибридли хитозан/кремнезем адсорбенти бўлган углевод, нитроанилин изомерлари, феноллар, алкалоид цитизин ва унинг ҳосилалари аралашмаларини юқори самарадор суяқ колонкали ва юпқа қатламли хроматография ёрдамида ажратиб олиш, шунингдек оқава сувлардан оғир металларни ажратиб олиш учун фойдаланиш мумкинлиги аниқланган. Синтез қилинган NaA наноцеолитининг CO_2 ва N_2 ни газ аралашмаларидан ажратиб олиш самарадорлиги кўрсатилган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02/30.12.2019.К/Т.35.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ ОБЩЕЙ И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ШАКАРОВА ДИЛШОД ШОМУРАДОВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
КРЕМНЕЗЕМНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СОРБЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССЕ В ПРИСУТСТВИИ
ПОЛИСАХАРИДОВ**

02.00.11 - Коллоидная и мембранная химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА
ХИМИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

Ташкент – 2023

Тема диссертации доктора (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2023.3.DSc/K172.

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного семинара (www.iohx.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу (www.ziynet.uz)

Научный консультант:	Ибрагимов Азиз Бахтиярович доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Эргашев Ойбек Каримович доктор химических наук, профессор Юсупов Мирахмат Пулатович доктор технических наук, профессор Бахранов Хаёг Нурович доктор химических наук, доцент
Ведущая организация:	Ферганский политехнический институт

Защита диссертации состоится «12» октября 2023 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc 02/30.12.2019.K/T.35.01 по присуждению учёных степеней при Институте общей и неорганической химии по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90, e-mail: iohx@uzmail.ru

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за №3 (100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а). Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90.

Автореферат диссертации разослан «29» сентября 2023 года
(протокол реестра рассылки №3 от «29» сентября 2023 года.



Б.С. Закиров
Председатель Научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор

Д.С. Салиханова
Ученый секретарь Научного совета
по присуждению учёных
степеней, д.т.н., профессор

Н.Д. Эшметов
Председатель научного семинара
при Научном совете по
присуждению учёных степеней,
д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора наук (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всем мире прогресс различных отраслей науки и технологии привел к бурному развитию высоких технологий и промышленности. Это привело, с одной стороны, к повышению благосостояния населения планеты, а, с другой стороны к глобальному загрязнению экологических объектов: воздушного пространства и водной среды. Концентрации опасных химических веществ заметно возросли после промышленной революции. Химическое загрязнение повлияло на здоровье населения планеты через неблагоприятное воздействие на воздух, воду и почву. В связи с этим синтез и изучение структур адсорбционных материалов на основе распространенных оксидов кремния и алюминия, а также возобновляемых природных полимеров и применение их для очистки литосферы от различных загрязнителей является актуальной задачей сегодняшнего дня.

В мире проводятся многочисленные научные исследования по очистке газов, загрязняющих воздух, и промышленных сточных вод. В связи с этим возникает необходимость создания адсорбционных материалов, а также выявление закономерностей формирования сорбционных материалов на основе оксидов кремния и алюминия и с участием биополимерных добавок, определяющих архитектуру конечных продуктов; изучение кинетики и реологии процесса золь-гель перехода при синтезе хитозан/кремнеземного адсорбента при гидролитической поликонденсации полиэтоксисилоксанового олигомера в уксуснокислом растворе хитозана; особое внимание заслуживает изучение физико-химических и физических свойств хитозан/кремнеземного адсорбента и алюмосиликатного цеолита.

В республике проводятся исследования по использованию адсорбентов и цеолитов при очистке и осушке природного газа и сточных вод. В третьем направлении Стратегии дальнейшего развития Республики Узбекистан определены важные задачи, направленные на «развитие высокотехнологичной обрабатывающей промышленности, прежде всего, глубокой переработки местного сырья»¹. В связи с этим особое внимание уделяется совершенствованию технологии синтеза адсорбирующих материалов на основе доступного и дешевого местного сырья и созданию новых адсорбентов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан 28 января 2022 года № УП-60 «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», и ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности», Постановление № ПП-4937 от 28 декабря 2020 года «О мерах по реализации инвестиционной

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № ПФ-60 «О Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан на 2022-2026 годы»

программы Республики Узбекистан на 2021-2023 годы», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в республике VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации².

В мире проводятся научные исследования по получению наноструктурированных гибридных полимер/кремнеземных материалов золь-гель-методом на основе чистого сырья и отходов и синтезу наноразмерных алюмосиликатных цеолитов с использованием различных низко- и высокомолекулярных органических соединений: ведущие научные центры и высшие учебные заведения, в том числе Laboratoire de recherche sous la tutelle du CNRS et de l'université de Haute-Alsace (Франция), Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico (США), Waseda University (Япония), University of Aveiro (Португалия), University of Cincinnati (США), University of Sassari (Италия), Kansai Research Institute, Kyoto Research Park (Япония), college DE france, Pierre and Marie Curie University (Франция), MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University (Китай), Уральский государственный технический университет (Россия), Swiss Federal Institute of Technology (Швейцария) Stockholm University (Швеция), Department of Chemical Engineering, Monash University (Австралия)

В результате мировых исследований по получению полимер/кремнеземных гибридных наноструктурных материалов и наноразмерных алюмосиликатных цеолитов золь-гель методом получен ряд научных результатов, среди которых: создание гибридных органо-неорганических материалов в присутствии органических прекурсоров («гостей») в матрице неорганических прекурсоров (Laboratoire de recherche sous la tutelle du CNRS et de l'université de Haute-Alsace (Франция); полимер/кремнеземные гибриды получали на основе простого метода основанного на реакции гидролиза-конденсации алкил- или алкоксидов металлов в присутствии органических полимеров Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico (США); двухстадийный подход к золь-гель синтезу органо-неорганических хитозан/кремнеземных пленок, обеспечивающих полноту химических процессов с выбранным в качестве исходного компонента для образования неорганической фазы тетраэтоксисиланом Уральский государственный технический университет (Россия); предложен синтез различных типов наноразмерных цеолитов NaA, фожазита-X, силикалита-1 на основе органических структурообразователей и алюмосиликатных растворов гидротермальными методами (Stockholm

²Обзор иностранных научных исследований по теме диссертации:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mame.201800213>, <https://www.researchgate.net/figure/Sol-gel-method-for-synthesis-of-zeolite>, <https://www.cambridge.org/journals/mrs-online-proceedings-libraryarchive/article>

University (Швеция); для контроля размера кристаллов цеолита проведен первый синтез и определена возможность роста кристаллов наноцеолита в ограниченном пространстве с использованием гелей органических полимеров Department of Chemical Engineering, Monash University, (Австралия).

В мире общая стратегия для синтеза этих адсорбционных материалов основана на использовании различных прекурсоров (ПР) оксидов кремния и алюминия, и исследования ведутся по следующим приоритетным направлениям, в том числе создание методов одностадийного синтеза гибридных полимер/кремнеземных наноструктурных материалов на основе золь-гель технологии; создание гибридных органических/неорганических материалов, предназначенных для конкретной цели, с наличием активного катализатора при равном распределении органического природного полимера в матрице неорганической фазы; определение реологии и физико-химических свойств полимер/кремнеземных материалов, полученных на основе природных и синтетических полимеров и алкоксисиланов.

Степень изученности проблемы. В последнее десятилетие происходит бурное развитие научно-исследовательских работ в области создания синтетических адсорбционных материалов на основе оксидов кремния и алюминия с использованием коллоидно-химического подхода, позволяющего получать адсорбенты с прогнозируемыми физико-химическими свойствами. Работы следующих учёных: K. Molvinger, I.Postnova, E.Shishkin, A. Kanayo, H.Yu, F.Al-Sagheer, M. Ayers, A. Hunt, M. Koebel, V. Tertykh, J. Jones, Yu. Shchipunov посвящены данному направлению исследований по синтезу полисахарид/кремнеземных гибридов золь-гель методом. Научные исследования следующих ученых: L.Tosheva, S.Mintova, V. Valtchev, E. Kianfar, C.Cundy, L.Bergstrom, N. Hidden посвящены нанокристаллическим силикатным и алюмосиликатным молекулярным ситам с узким распределением по размерам частиц не более 200 нм и возможностям их применения.

Несмотря на большое количество опубликованных работ по созданию полимер/кремнеземных материалов, сорбционные композиционные материалы изучены недостаточно. Однако изучение золь-гель процесса и взаимодействий при структурных превращениях кремнезема и различных низко- и высокомолекулярных органических соединений вызывают большой интерес с точки зрения создания функционализированных гибридных полимер/кремнеземных адсорбентов.

В нашей стране Б.Д.Кабулов и его группа разработали получение пористого силикагеля и гибридных полимер/кремнеземных сорбентов золь-гель методом. Впервые хитозан/кремнеземные адсорбенты для жидкостной хроматографии получены золь-гель методом в его школе, а Х.И. Акбаров и его сотрудники исследовали термодинамические параметры полимер/кремнеземных материалов. А.М. Насимов и Э. Абдурахмонов изучает пути повышения селективности химических датчиков используя золь-гель метод для получения сенсоров. Г.У. Рахматкариев, и А.А. Агзамходжаев исследовали фундаментальные термодинамические характеристики

адсорбции и механизмы адсорбции газов и паров в пористых материалах – цеолитах, монтмориллонитах, активированных углях и др. Ионообменные материалы нового поколения на основе функционализированных полимеров применены для очистки сточных вод промзоны М.Г. Мухамедиевым и его сотрудниками. Проведенные в нашей стране исследования показывают возможности полисахарид/кремнеземных адсорбентов и алюмосиликатных цеолитов, обладающих эффективными адсорбционными характеристиками.

Связь исследования с научно-исследовательскими планами научно-исследовательского учреждения, в котором была выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Института общей и неорганической химии по фундаментальным проектам ФА-Ф-7-010 «Энергия, структура и расположение ионно-молекулярных кластеров на поверхности решетки цеолитов наноструктурированного фожазита», Ф-3-027 «Молекулярный дизайн в золь-гель процессе *in situ* получения углеводсодержащих полимер/кремнеземных наногибридных композиционных материалов», Ф-7-02 «Золь-гель формирование мезопористых полимер/кремнеземных нанокомпозитных материалов на основе синтетических и природных полимеров и их влияние на хроматографическое поведение органических соединений».

Целью исследования является определение влияния хитозана и метилцеллюлозы на формирование структуры гибридного хитозан/кремнеземного адсорбента и алюмосиликатного цеолита в условиях коллоидно-химического синтеза.

Задачи исследования:

изучение кинетики и реологии процесса золь-гель перехода при синтезе хитозана/кремнеземного адсорбента при гидролитической поликонденсации полиэтоксисилоксанового олигомера в растворе хитозана в уксусной кислоте;

исследование реологии золь-гель перехода при синтезе алюмосиликатного наноцеолита из силиказоля и алюмината натрия в гелях хитозана и метилцеллюлозы;

исследование зависимости свойств полученных продуктов от условий проведения процесса синтеза (соотношения исходных реагентов, температуры, концентрации катализатора);

изучение физико-химических и физических характеристик, а также свойств синтезированных образцов хитозан/кремнеземного адсорбента и алюмосиликатного цеолита;

исследование возможности применения хитозан/кремнеземного микросферического силикагеля в качестве неподвижной фазы в ВЭЖХ и ВЭТСХ органических соединений и при очистке сточных вод от тяжелых металлов. Изучение сорбционных свойств алюмосиликатных наноцеолитов для разделения CO_2 и N_2 в природных газовых смесях.

Объектом исследования являются олигомер полиэтоксисилоксана, силиказоль, алюминат натрия, полисахариды – хитозан и метилцеллюлоза,

образцы хитозан/кремнеземного адсорбента и алюмосиликатного наноцеолита, образцы для хроматографии, сточных вод, газовых смесей.

Предметом исследования является синтез хитозан/кремнеземного адсорбента с включением в золь-гель процесс хитозана и синтез цеолита в гелях хитозана и метилцеллюлозы, а также их адсорбционные характеристики и механизмы взаимодействия на границе раздела фаз.

Методы исследования. При выполнении диссертационной работы использовались физические и физико-химические методы исследования, такие как сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, термогравиметрия, дифрактометрия, азотная порометрия, ионный обмен и хроматография.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

установлена закономерность формирования наногибридного хитозан/кремнеземного адсорбента, основанного на взаимодействиях между силанольными группами наноструктурированного силикагеля и функциональными группами макромолекул хитозана;

установлена закономерность ограничения роста кристаллов при коллоидно-химическом синтезе алюмосиликатного цеолита в ячейках гелей хитозана и метилцеллюлозы;

впервые получен микросферический хитозан/кремнеземный адсорбент, обоснованы его физико-химические свойства и возможности применения в хроматографии органических соединений;

впервые создан метод получения алюмосиликатных наноразмерных кристаллов цеолита в ограниченном пространстве сетки гелей хитозана и метилцеллюлозы;

определено наличие взаимодействия между адсорбционными центрами силикагеля и наноцеолита, и функциональными группами макромолекул хитозана и метилцеллюлозы;

определены оптимальные условия (соотношение исходных реагентов, концентрация, катализатор и температуры) получения хитозан/кремнеземного адсорбента и алюмосиликатного наноцеолита.

Практические результаты заключаются в следующем:

выявлены возможные области применения полученных гибридных хитозан/кремнеземных адсорбентов для ВЭЖХ и ВЭТСХ при разделении смесей органических соединений, для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов;

определено, что алюмосиликатные наноцеолиты эффективны при очистке газовых смесей от сероводорода, углекислого газа, а также при осушке газов.

Достоверность результатов исследования. Научные исследования проводились с использованием современных химических и физико-химических методов - для определения состава, структуры и свойств синтезированных хитозан/кремнеземного адсорбента и алюмосиликатных

наноцеолитов, полученных коллоидно-химическим методом: рентгеноспектрального и энергодисперсионного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, азотной порометрии, ИК-Фурье спектроскопии, термогравиметрического, адсорбционного и хроматографических методов.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в изучении закономерностей и механизмов формирования хитозан/кремнеземного адсорбента и алюмосиликатного наноцеолита при золь-гель переходе в системах ПЭОС:хитозан и $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}$:гель хитозана или метилцеллюлозы. Полученные результаты исследований по формированию хитозан/кремнеземных гибридов и алюмосиликатных наноцеолитов в ограниченном пространстве сеток гидрогелей хитозана и метилцеллюлозы показали существенное влияние макромолекул хитозана и метилцеллюлозы, что может послужить основанием для исследований при поиске других структурообразующих полисахаридов или биополимеров и созданию новых наноструктурированных сорбционных материалов с улучшенными адсорбционными и эксплуатационными характеристиками.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке одностадийного и двухстадийного способов получения хитозан/кремнеземного адсорбента и алюмосиликатного наноцеолита с улучшенными физико-химическими характеристиками. Хитозан/кремнеземный адсорбент в качестве неподвижной фазы успешно был апробирован при разделении смесей органических соединений в условиях ВЭЖХ и ВЭТСХ и рекомендован как сорбент для разделения сложных смесей на практике. Полученный алюмосиликатный цеолит типа А успешно использован в качестве адсорбента для удерживания CO_2 и N_2 из газовых смесей.

Внедрение результатов исследования. Сформированные в условиях коллоидно-химического синтеза гибридный хитозан/кремнеземный адсорбент и алюмосиликатный наноразмерный цеолит NaA на основе полученных результатов предложены:

на ООО «Мубаракский газоперерабатывающий завод» (№ 172-05-FQ-3414 от 3 августа 2023 года) с использованием полученного на основе местного сырья микросферического хитозан/кремнеземного адсорбента, внедрена очистка углекислого газа. В результате это позволяет очищать газы от углекислого газа до 95-97%.

полученные наноцеолиты 4А типа были внедрены в практику процесса очистки газов от сероводорода и углекислого газа и осушки на ООО «Мубаракский ГПЗ» (справка №172-05-FQ-3414 от 03.08.2023). В результате это позволяет очищать газы от сероводорода и углекислого газа до 95-97%.

результаты, полученные на основании основных термодинамических характеристик, изотерм и тепловых равновесий, определенных адсорбционно-калориметрическим методом в наноцеолитах, включены в фундаментальный

проект № ФА-Ф7-012 по теме «Синтез новых разнолигандных координационных соединений полифункциональных металлов, особенности их строения, научное обоснование их реакционной способности и биологических свойств». Для определения механизмов сорбционных процессов координационных соединений с различным составом и активными центрами (справка № 4/1255-1447 Академии наук Республики Узбекистан от 6 июля 2023 года). В результате были определены характер и энергии связей атомов, молекул и ионов в наноцеолитах, что позволило определить различные физико-химические свойства;

Апробация результатов исследования. Основные результаты данного исследования обсуждались на 8 международных, из них 3 в базе Scopus и 15 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликование результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 30 научных работ, в том числе 12 научных статей, 6 в республиканских и 6 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 163 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы, цель и задачи исследования, сформулированы цель и задачи исследования, показано соответствие приоритетным направлениям развития науки и технологий в республике, представлены объекты и предметы исследования, раскрывается научная новизна и практическая значимость результатов, приводятся сведения об опубликованных работах и структуре диссертации.

Первая глава под названием «**Золь-гель формирование структуры силикагелей, наногибридных полимер/кремнеземных материалов, а также нанокристаллических силикатных и алюмосиликатных молекулярных сит в присутствии полисахаридов**» посвящена анализу современной научной литературы по вопросам формирования гибридных полимер/кремнеземных сорбционных материалов с использованием золь-гель подход в присутствии низко- и высокомолекулярных функциональных органических соединений, а также алюмосиликатных нанокристаллических цеолитов, соотношению исходных реагентов, температуре, длительности процесса, влиянию катализатора, а также свойствам полученных сорбционных материалов, а также сведения о процессах, происходящих на границе раздела органической и неорганической фаз.

Во второй главе, озаглавленной «**Приготовление и физико-химический анализ кремнеземных и алюмосиликатных адсорбентов**», особенностями структуры которых являются наличие в структурах их

макромолекул активных функциональных групп, способных к взаимодействию на границе раздела органической и неорганической фаз, а также свойство к гелеобразованию в водных растворах. В качестве неорганических исходных материалов были использованы олигомер полиэтоксисилоксана при синтезе хитозан/кремнеземного адсорбента и силиказоль в сочетании с алюминатом натрия при синтезе алюмосиликатного цеолита.

Описаны методики экспериментов по синтезу наногибридного хитозан/кремнеземного адсорбента с включением хитозана в золь-гель процесс гидролитической поликонденсации олигомера ПЭОС, а также по синтезу алюмосиликатного нанокристаллического цеолита в гелях хитозана и метилцеллюлозы. Выбраны методы исследования характеристик, полученных образцов адсорбентов: оптическая и сканирующая электронная микроскопия, термогравиметрия, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, азотная порометрия, ВЭЖХ и ВЭТСХ.

В третьей главе «Золь-гель образование наногибридного хитозан/кремнеземного адсорбента и его свойства» представлены сведения о процессах формирования и свойствах наногибридного хитозан/кремнеземного адсорбента в золь-гель процессе. Одним из способов регулирования реакционной способности олигомеров, участвующих в процессе формирования сетчатой структуры геля является введение веществ реакционноспособными функциональными группами, которые тоже могут с активно участвовать в формировании структуры геля в качестве равноправного ингредиента. Это позволяет вносить существенные изменения в процесс гелеобразования, пространственную структуру и, соответственно, изменить свойства конечного продукта, что представляется исключительно важным как в теоретическом, так и прикладном аспекте, поскольку это дает возможность целенаправленно управлять структурой и в конечном итоге, придавать новые физические и химические свойства.

В нашем случае процесс формирования геля из олигомера ПЭОС протекает за счет поликонденсации по гидроксильным и этокси группам в присутствии NH_4OH в качестве катализатора. Исследованы реокинетика каталитического процесса гелеобразования олигомера ПЭОС как в отсутствии, так и в присутствии хитозана.

Нами исследованы композиции олигомера ПЭОС с крабовым хитозаном (2 мас. %) и хитозаном куколки шелкопряда (*Bombyx mori*) (2 мас. %) в присутствии NH_4OH в качестве катализатора. На рис.1 (а) показано влияние катализатора на процесс отверждения композиции ПЭОС + хитозан *Bombyx mori*. С увеличением содержания катализатора в процессе отверждения композиции наблюдается тенденция к снижению значений всех временных характеристик. Что касается критических времён жизни (точка А) коллоидной системы золя, они составляют 22, 17, 13, 7 мин., для кривых 1-5, соответственно.

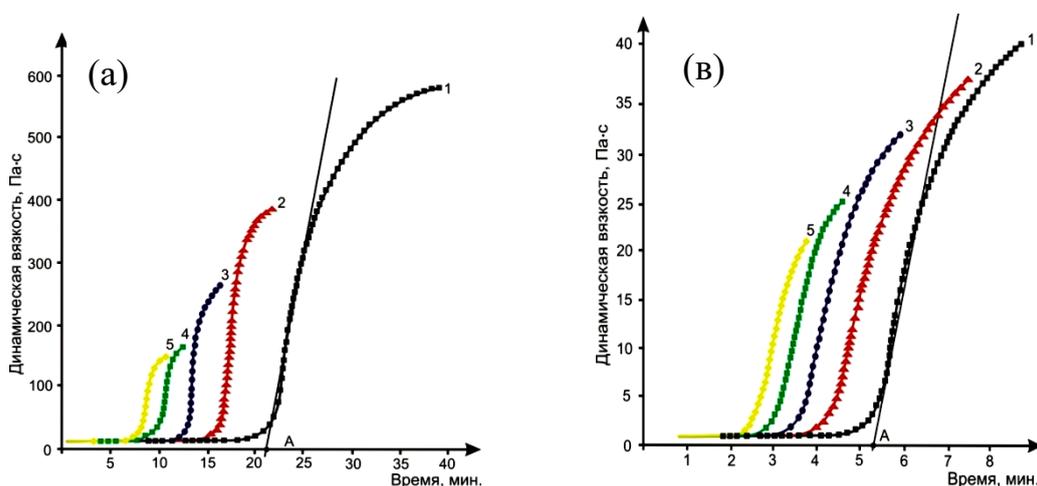


Рис.1. Изменение динамической вязкости в процессе отверждения композиции олигомер ПЭОС + хитозан при содержании гидроксида аммония в мас. %: а) *Bombyx mori*, б) крабовый хитозан 1) 0.56; 2) 1; 3) 2.2; 4) 3.4; 5) 4.5. Температура 70 °С.

Аналогичная зависимость, связанная с отверждением олигомера ПЭОС в композиции наблюдается и с крабовым хитозаном в тех же условиях. Из рис.1 (б) видно, что критическое время жизни коллоидной системы – золя для всех кривых 1 - 5 лежит в интервале от 5 до 2,5 минут, соответственно. В отличие от хитозана куколки шелкопряда временные характеристики для крабового хитозана значительно отличаются в сторону уменьшения и сохраняют ту же тенденцию снижения с увеличением концентрации катализатора.

Таким образом, для катализируемой композиции крабового хитозана с олигомером ПЭОС наблюдается более ускоренный процесс гелеобразования (в 4 раза) по сравнению с хитозаном *Bombyx mori*. Это связано с тем, что крабовый хитозан как более высокомолекулярный биополимер с ММ 200 кДа и высокой степенью деацетилирования 86% по сравнению с хитозаном *Bombyx mori* с ММ 80 кДа и степенью деацетилирования 79% и благодаря более высокому содержанию основных аминогрупп, способен образовывать в растворе золя в момент наступления критического времени жизни коллоидной системы (точка А) макромолекулярные ассоциаты, приводящие к более высокой степени упорядоченности, что способствует повышению ориентирующего влияния макромолекул хитозана к продукту гидролитической поликонденсации ПЭОС, что в конечном итоге ведет к проявлению собственной каталитической активности в процессе гелеобразования.

В четвертой главе «Исследование физических свойств микросферических образцов наногибридного хитозан/кремнеземного адсорбента» представлены результаты изучения структуры и свойств хитозан/кремнеземных адсорбентов, полученных различными физическими и физико-химическими методами.

Морфологическое изучение полученного наногибридного хитозан/кремнеземного материала методом СЭМ показало, что в результате синтеза сформировались сферические частицы к размерам в пределах 3-15 мкм

(рис.2. а). Элементный анализ проведенный методом СЭМ-ЭДС показал наличие Si (55,1%), O (28,5%), C (16,4%), N (10,51%), что свидетельствует о содержании в структуре полученного адсорбента как кремнезема, так и хитозана (рис.2. а, в).

Используя ИК – спектроскопию, как составную часть исследований по выяснению строения адсорбентов, можно с помощью характеристических частот, обнаруженных в ИК – спектре, с большой вероятностью идентифицировать имеющиеся в соединении функциональные группы и структурные элементы.

На спектре 2 хитозана (Рис.3) независимо от его происхождения, наблюдаются характерные для этого природного полимера полосы поглощения, к которым, прежде всего, следует отнести широкую и интенсивную полосу в области частот $3600-3300\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3440 см^{-1} , обусловленную валентными колебаниями OH и NH – групп, которые включены в Н-связь, а также две полосы в области частот $2900-2910\text{ см}^{-1}$, характерных для валентных колебаний CH – групп.

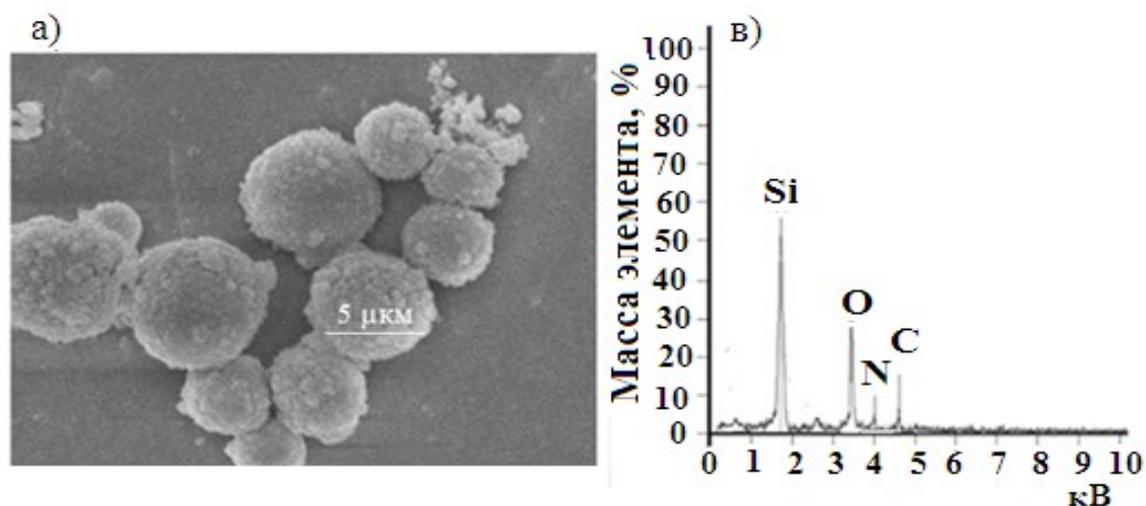


Рис.2. Результаты СЭМ (а) и ЭДС (в) образца хитозан/кремнеземного наногибридного адсорбента.

Полосы поглощения в области частот $1650-1417\text{ см}^{-1}$, вызванные резонансом Ферми между Амид–I и Амид–II обусловлены валентными колебаниями амидных группировок. Полоса Амид–I относится, в основном, к валентным колебаниями групп C=O, тогда как полоса Амид II к колебаниями NH, CO, CN – групп. Наблюдаемая полоса поглощения при 1390 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями CH₂ - групп.

В спектре 1 для пористого микросферического силикагеля (ПМСС) можно, прежде всего, отметить интенсивную в виде широкой полосы поглощения, расположенной в области $1200-1090\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 1160 см^{-1} , относящейся к колебаниям силанольных групп Si-OH в циклической структуре, а также полосу поглощения при 790 см^{-1} , относящейся к Si-OH группам. Особо следует отметить широкую полосу поглощения в области $3600-3300\text{ см}^{-1}$ и полосу при 940 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями OH – групп, относящихся к силанольной группе Si-OH.

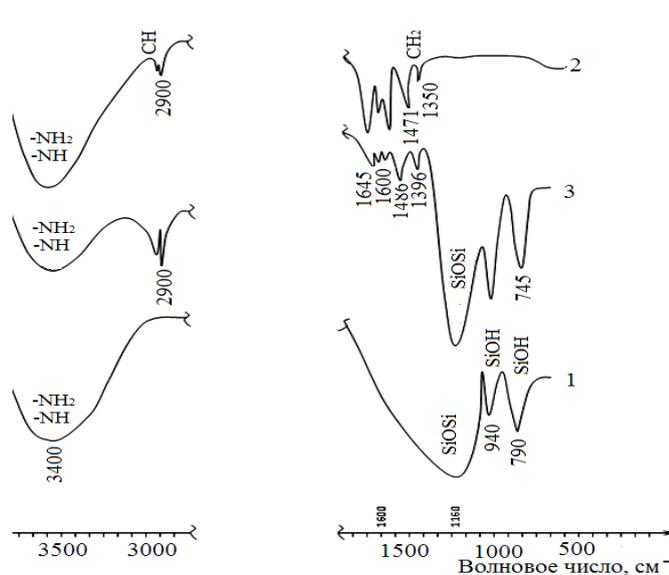


Рис.3. ИК – спектры образцов: 1 – ПМСС; 2 – хитозан; 3 – НГХЗКА (5 мас. % хитозан).

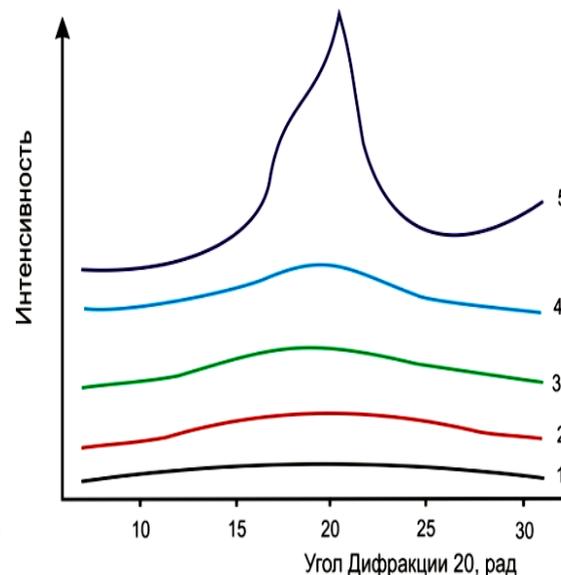


Рис.4. Дифрактограммы образцов 1 – ПМСС; 2 – НГХЗКА (0,5 мас. % хитозана); 3 – НГХЗКА (3 мас. % хитозана); 4 – НГХЗКА (5 мас. % хитозана); 5 – крабовый хитозан.

В спектре гибридного хитозан/кремнеземного адсорбента (спектр 3) наблюдается полоса поглощения при 1600 см^{-1} , что свидетельствует о присутствии хитозана, имеющего характерное поглощение при 1650 и 1417 см^{-1} . Кроме полосы поглощения при 1600 см^{-1} в спектре 3 имеется полоса поглощения, обусловленная присутствием хитозана, а именно, при 1495 см^{-1} .

Таким образом, при сравнении ИК – спектров образцов гибридного адсорбента и хитозана можно видеть сдвиг полос поглощения 1650 см^{-1} и 1510 см^{-1} , характерных для карбонильных амидных группировок хитозана, в области где наблюдаются более низкие частоты, а именно, 1600 и 1495 см^{-1} . Это свидетельствует о возникновении водородных связей между силанольными группами и карбонильными группами амидной группировки хитозана.

Результаты рентгенографического исследования структурной особенности изучаемых образцов представлены на рис. 4 в виде серий дифрактограмм 1-5, которые для удобства анализа, смещены друг относительно друга по оси интенсивности.

Для дифрактограмм всех образцов характерно наличие широкого плато в области $2\theta=10-30^\circ$. Для пористого микросферического силикагеля на дифрактограмме наблюдается очень слабый подъём в интервале угла дифракции $2\theta=16-27^\circ$, что характерно для аморфных веществ в этой области. Для хитозана на дифрактограмме 5 проявляются два достаточно размытых максимума в этом интервале: слабый рефлекс с вершиной при $2\theta=20^\circ$ и более интенсивный рефлекс при $2\theta=22-23^\circ$. На дифрактограмме гибридного композитного хитозан/кремнеземного адсорбента при содержании хитозана 0,5 мас. %,

независимо от его происхождения, наблюдается аморфное рассеяние в том же интервале углов 2θ , как и у исходного ПМСС (дифрактограмма 1).

Практически такая же картина аморфного рассеяния наблюдается для образцов с 3 мас. % - ным содержанием хитозана (дифрактограмма 3). Для гибридного композитного адсорбента при содержании 5 мас. % хитозана также наблюдается относительно небольшое увеличение интенсивности рассеяния в интервале угла дифракции $2\theta=18-26^\circ$ (дифрактограмма 4). Такого рода дифрактограммы с небольшим количеством широких рефлексов свойственны малоупорядоченным структурам с невысокой степенью кристалличности.

Это было подтверждено результатами рентгенографического исследования гибридных композиционных хитозан/кремнеземных адсорбентов, свидетельствующих о аморфизации хитозана, включенного в гибридную структуру адсорбента, то есть происходит подавление кристалличности в результате межфазных взаимодействий между функциональными группами хитозана и силанольными группами кремнеземной сетки. Эти взаимодействия можно представить, как в виде электростатического притяжения между отрицательным зарядом на кремнеземной сетке ($-\text{SiO}^-$) и положительным зарядом на молекулах хитозана ($-\text{NH}_3^+$), так и в виде водородных связей между гидроксильными и силанольными группами, а также между амидогруппами хитозана и силанольными группами кремнеземной сетки. Не исключена также возможность включения $-\text{CH}_2\text{OH}$ групп хитозана в процесс реакций конденсации олигомера ПЭОС.

С целью установления термоокислительной стабильности синтезированных гибридных композитных хитозан/кремнеземных адсорбентов с различным содержанием хитозана, а также стабильности самого хитозана и ПМСС методом ДТА изучена термоокислительная деструкция в интервале температур $25-600^\circ\text{C}$ в присутствии кислорода воздуха потере кристалличности.

По мере роста температуры, например, у образца ПМСС кривые ДТА 2 и ТГ 2¹ практически не претерпевают изменений в приведенном интервале температур, тогда как у гибридных хитозан/кремнеземных адсорбентов содержащих хитозан 3 и 5 мас. %, наблюдается заметное экзотермическое изменение в интервале температур $260 - 360^\circ\text{C}$, которое выражается в виде типичных пиков ДТА, характеризующих химические превращения. Одновременно с наблюдаемой интенсивной деструкцией, связанной с химическим превращением, в этих образцах происходит быстрая потеря массы, что подтверждается резким снижением кривых ТГ. Если до $\sim 200^\circ\text{C}$ наблюдается небольшая потеря массы, которая составляет $\sim 3\%$, и это связано, в основном, с удалением влаги, то в интервале температур $200-300^\circ\text{C}$, происходит самое заметное изменение массы, составляющее $\sim 30\%$ от массы навески. Изменения, связанные с потерей массы для образцов, содержащих хитозан 3 и 5 мас. %, и образца ХЗК приведены в рис.5 (а, в)

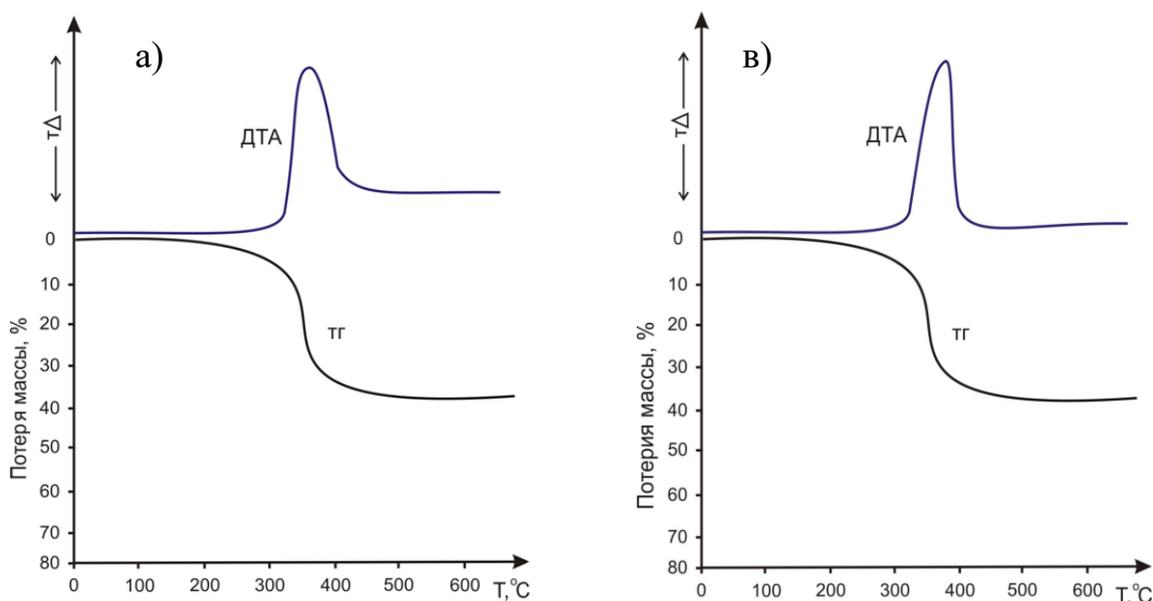


Рис.5. Зависимость разности температур от повышения температуры ДТА и ТГ для наногибридного хитозан/кремнеземного адсорбента, содержащего 5 мас. % (а) и 3 мас. % (в) крабового хитозана.

Экзотермический пик для гибридного хитозан/кремнеземного адсорбента с содержанием 3 и 5 мас. % хитозана крабового наблюдается при ~ 300 °С. Температурные изменения для этого пика начинаются примерно с 250 °С, а заканчивается при 370 °С. Причем на характер и вид пика не оказывает влияние содержание хитозана.

Нагревание образца индивидуального хитозана показало, что в присутствии O_2 воздуха термодеструкция сопровождается образованием экзотермического пика, который достигает своего максимума при 350 °С, а затем происходит резкий его спад, что свидетельствует об окончании термоокислительной деструкции хитозана. Потеря массы составила 90-97 %.

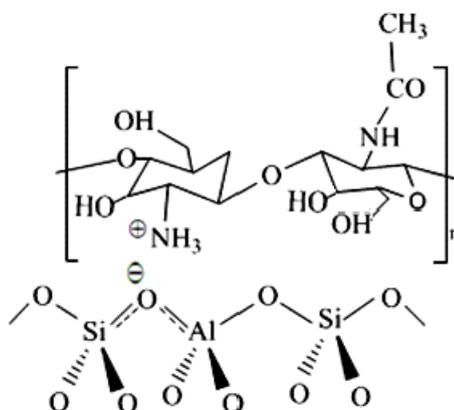
Таким образом, гибридные хитозан/кремнеземные адсорбенты с различным содержанием хитозана характеризуются термоокислительной стабильностью, отличающейся более высокой температурой начала потери массы, что свидетельствует о взаимодействиях между органической и неорганической фазами.

Пятая глава, названная «Формирование структуры синтетических алюмосиликатных наноцеолитов в гелях метилцеллюлозы и хитозана», содержит сведения о получении и формировании структуры нанокристаллов алюмосиликатных цеолитов на основе силиказоля в гелях хитозана и метилцеллюлозы.

Свойство хитозана к гелеобразованию в растворах было использовано для синтеза алюмосиликатного цеолита, осуществляемого в ячейках геля, служащих ограниченным клеточным пространством для формирования структуры и роста кристаллов цеолита нанометровых размеров.

Процесс синтеза выполняли путем смешения прозрачных растворов коллоидного силикагеля с уксуснокислым раствором хитозана, поперечно

сшитого глутаровым альдегидом (раствор 1) и щелочного раствора алюмината натрия (раствор 2). В результате смешения происходит переход прозрачного раствора 1, представляющего собой золь, состоящий из нанокластеров SiO_2 и макромолекул хитозана, в коллоидное состояние. В ячейки с распределенными по активным центрам макромолекул хитозана нанокластеров SiO_2 проникает алюминат натрия, который вступает во взаимодействие с SiO_2 . В результате происходит зарождение ядер нанокристаллов цеолита и их рост, который зависит от условий проведения процесса синтеза: молярного состава исходных реагентов, температуры, продолжительности старения геля. К сожалению, в процессе промывки полученного продукта не удалось удалить хитозан, который вероятно находился в связанном состоянии с образовавшимся цеолитом из-за взаимодействия макромолекул хитозана по центрам Бренстеда с образованием донорно-акцепторных связей:



Удаление хитозана высокотемпературным воздействием приводит к сжатию пор и нарушению структуры цеолита. Поэтому с целью удаления хитозана из структуры цеолита была успешно использована обработка полученного продукта пероксидом водорода, который, как известно, деструктивно действует на макромолекулы хитозана, деполимеризованные остатки которого легко вымываются.

Зависимость размеров кристаллов и характеристик полученных образцов цеолитов изучали по изменению состава ингредиентов в растворе 1: $x\text{Хит}:y\text{SiO}_2:z\text{ГА}$ (где $x=0,001-0,025$, $y=10-18$, $z=5-20$ соответственно) при постоянной концентрации алюмината натрия (раствор 2). Пористая структура цеолита А была исследована путем измерения поглощения N_2 при 77 К. На рис. 6 показана изотерма адсорбции-десорбции N_2 приготовленного цеолита, обработанного пероксидом водорода (образец НЦ- H_2O_2). Этот образец показал плохое поглощение N_2 при низком относительном давлении ($P/P_0 < 0,05$) с формой изотермы типа V по классификации IUPAC, относящей его к микро-мезопористым адсорбентам.

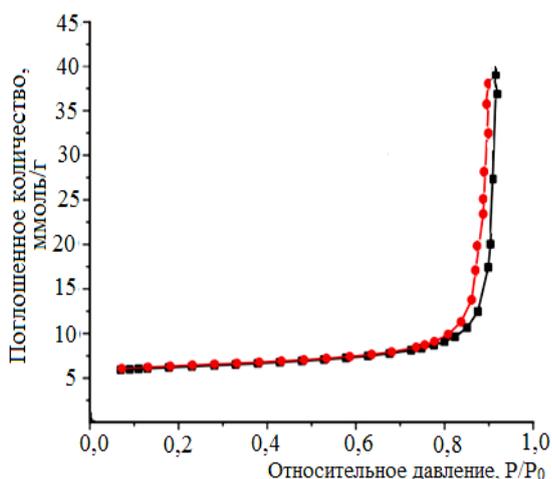


Рис.6. Изотерма адсорбции-десорбции азота для образца (НЦ-Н₂O₂) цеолита А

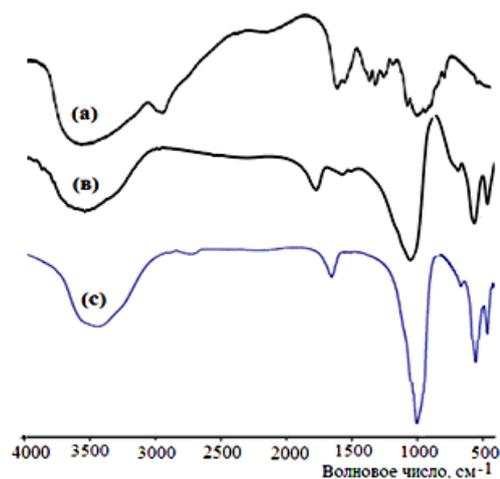


Рис.7. ИК – спектры образцы (а) хитозан (в) НЦ-кал., (с) НЦ-Н₂O₂.

Увеличение объема, адсорбированного при очень низких относительных давлениях, связано с наличием небольшого количества микропор, что, скорее всего, связано с адсорбцией молекул N₂ в поровых отверстиях. Удельная поверхность полученного цеолита NaA составила 57,420 м²/г, что дополнительно подтверждает тот факт, что кристаллы NaA нанометрового размера имеют небольшие размеры кристаллитов.

На рис. 7. (а, в и с) представлены ИК- спектры хитозана и наноцеолитов, из которых видно, что полосы, принадлежащие хитозану, в образцах наноцеолита отсутствуют. Характерная полоса при 1080-1090 см⁻¹, наблюдаемая во всех спектрах, связана с колебаниями Si-O групп структуры Si-O-Si. Полоса поглощения воды Н-О-Н в структуре наноцеолита наблюдается при 1600-1645 см⁻¹. Широкая полоса в области 3432 см⁻¹ может быть отнесена к вибрационным вибрациям –ОН- групп молекул водородно-связанной и адсорбированной воды

На кристалличность и размеры частиц синтезированных цеолитов оказывают влияние как молярное соотношение SiO₂ к хитозану, так и продолжительность старения, и температура проведения процесса. На рис.8 приведены дифрактограммы образцов наноцеолитов с различным содержанием SiO₂ в исходном растворе реагентов xХит: ySiO₂:zГА:1СН₃СООН (где x=0,001-0,025, y=10-18, z=5-20 соответственно) при постоянной концентрации алюмината (раствор 2).

Полученные образцы обозначены как: I-11SiO₂, II-14SiO₂, III-17SiO₂, и IV-21SiO₂. Результаты показывают (рис. 8), что при количестве SiO₂, равном 11, кристаллизация отсутствует и полученный образец является аморфным. При количестве SiO₂ 14 видно, что кристаллизация образца составляет 15-17%. Когда количество SiO₂ достигло 17-21, на дифрактограмме появились пики, характеризующие цеолит NaA, а средний размер частиц, синтезированных наноцеолитов составил 159 нм и 348 нм (рис. 9).

Полученные результаты показали, что изменение соотношения SiO_2 к хитозану влияет также на морфологию и размер частиц, полученных образцов цеолита, что свидетельствует о различных скоростях зарождения ядер и роста кристаллических частиц.

При высоком содержании SiO_2 в системе ускоряется начальный процесс нуклеации, и рост частиц, что приводит к увеличению размеров частиц цеолита.

Если уменьшить соотношение SiO_2 к ХЗ в системе (17:1), то в этом случае процесс нуклеации несколько снижается и формируются кристаллы цеолита небольшого размера. При уменьшении соотношения SiO_2 к ХЗ до (14:1) скорость нуклеации и роста частиц значительно снижается, видно, что образцы, взятые при этих соотношениях, не имеют полной кристаллизации.

Причина заключается в том, что стехиометрическое соотношение исходного вещества недостаточно для участия в золь-гель процессе. При соотношении SiO_2 к ХЗ (11:1) количества зародышей не хватает для нуклеации, и кристаллизации наноцеолита, образец которого показал аморфную структуру на дифрактограмме приведенной на рис.8.

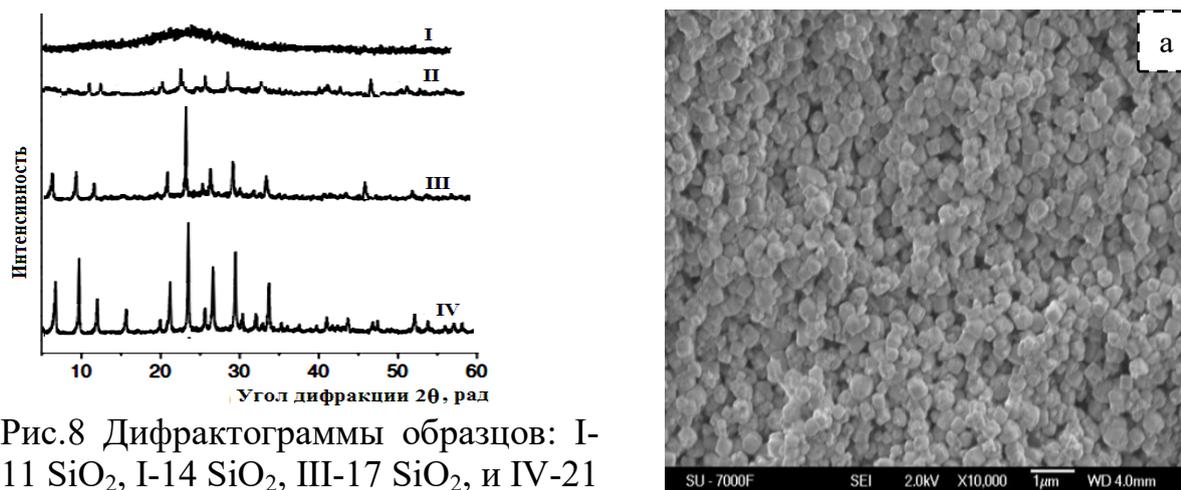


Рис.8 Дифрактограммы образцов: I-11 SiO_2 , I-14 SiO_2 , III-17 SiO_2 , и IV-21 SiO_2 .

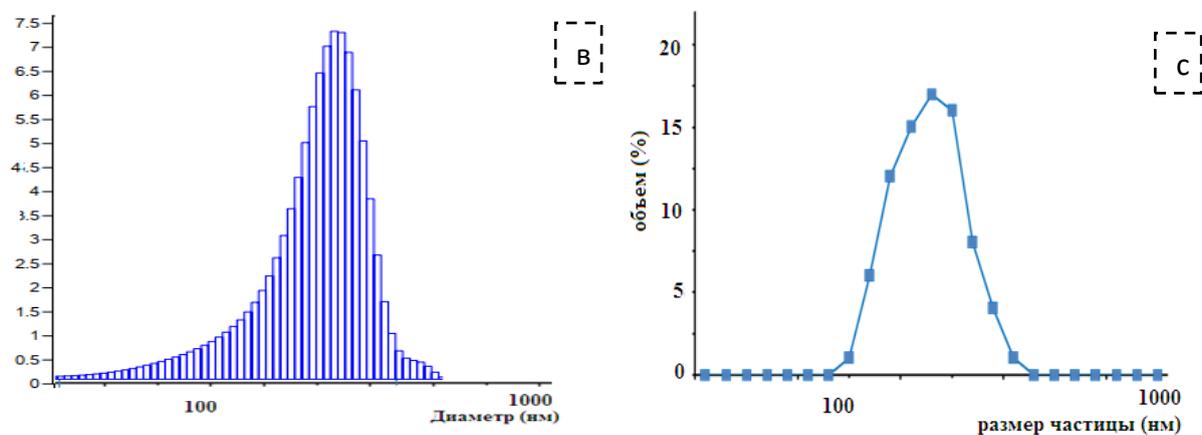
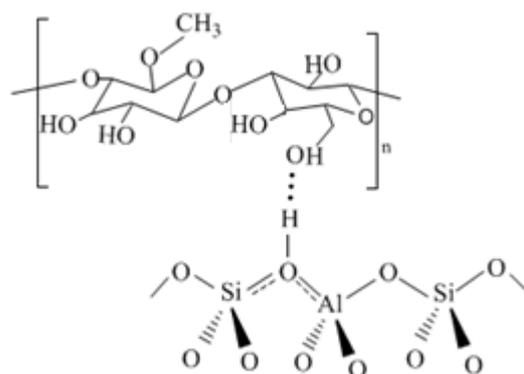


Рис.9 Изображение СЭМ (а), и распределение размеров частиц (в), и измеренного методом рассеяния света (с), для образца наноцеолита III.

С целью избежать взаимодействий на границе раздела фаз между полисахаридом и цеолитной структурой в качестве полисахаридного геля была выбрана метилцеллюлоза, в макромолекуле которой отсутствуют активные функциональные группы, характерные для хитозана. Метилцеллюлоза содержит лишь –ОН группы, которые образуют слабые водородные связи с поверхностными группами как силикагеля, так и цеолита:



Особенностью метилцеллюлозы является так называемая термообратимость, заключающаяся в том, что критическая температура растворения МЦ находится в пределах от 40 °С и 50 °С. При температурах ниже этого предела МЦ хорошо растворима в воде, при более высоких температурах образуется гель. Этот эффект был использован нами для регулирования температурного режима при синтезе нанокристаллического цеолита.

Формирование сетчатой структуры образующейся при нагревании раствора метилцеллюлозы зависит от скоростей элементарных взаимодействиях между ОН группами макромолекулярных цепочек, которые определяют критическое время жизни коллоидной системы, отвечающей потере текучести, то есть моменту, вызывающему структурирование с образованием геля с возникновением водородных связей между цепочками макромолекул МЦ. С целью усиления процесса структурирования гелевой сетки нами использована высокомолекулярная МЦ с ММ 87000.

Результаты реологических измерений вязкости растворов в зависимости от температуры, показали существенное различие между изменением вязкости растворов чистой МЦ и реакционных растворов, содержащих МЦ и прекурсоры SiO₂ и Al₂O₃ (Рис.10).

Несмотря на то, что раствор метилцеллюлозы достигает стадии гелеобразования при pH=11 в диапазоне температур от 40 °С и 50 °С (кривая 1) растворы метилцеллюлозы с прекурсорами SiO₂ и Al₂O₃ сохраняют динамическую вязкость вплоть до 75-80 °С (кривая 3,4). В то же время раствор прекурсоров, не содержащих МЦ, теряют текучесть при 65-70 °С (кривая 2). Такое различие можно объяснить тем, что коллоидные системы, содержащие нанокластеры прекурсоров агрегативно более устойчивы, так как на их поверхности существует двойной электрический слой, приводящий к возникновению электростатического отталкивания, которое препятствует слипанию частиц золь. Что касается метилцеллюлозы, то причиной задержки

гелеобразования в этих условиях является блокировка ОН-групп, препятствующая образованию водородных связей между цепочками макромолекул МЦ.

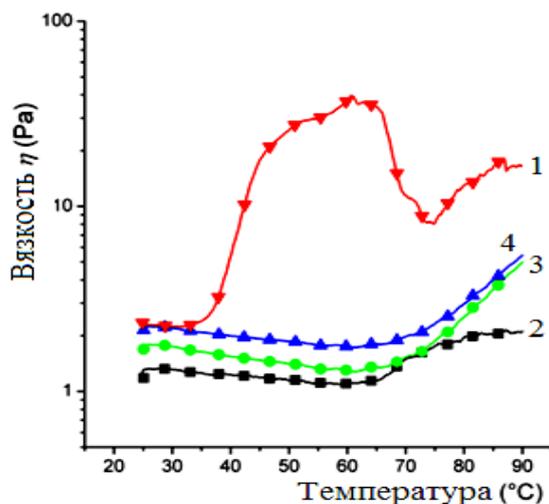
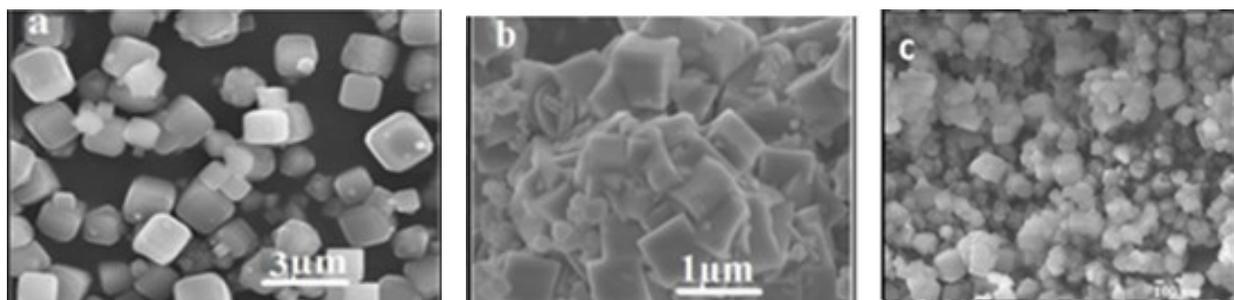


Рис. 10. Зависимость вязкости коллоидных растворов с pH=11 от температуры при различных концентрациях МЦ; 1- 3,5 % (без прекурсоров); 2 – 0 % (растворов прекурсоров без МЦ); 3 – 3,5 % (для образца NZ040); 4 – 6,8 % (для образца NZ080).

Блокировка, вероятно, происходит из-за адсорбции наночастиц SiO₂ по ОН – группам МЦ через образование водородных связей между поверхностными силанольными ($\equiv\text{Si-OH}$) группами наночастиц SiO₂ и ОН-группами МЦ. После завершения образования алюмосиликата происходит высвобождение ОН-групп макромолекул МЦ, а между цепочками макромолекул метилцеллюлозы возникают Н – связи, приводящие к образованию геля, ячейки которого захватывают коллоидный раствор взаимодействующих прекурсоров.

Таким образом, сетки геля метилцеллюлозы ограничивают пространство для роста нанокристаллов цеолита. После наступления точки флокуляции процесс можно прекращать. Процесс гелеобразования и точку флокуляции контролировали повышением температуры реакции и прекращали при 80 °С.

После промывания водой, МЦ была легко удалена при комнатной температуре и получены образцы алюмосиликатного нанокристаллического цеолита, изображения СЭМ которых представлены на рис 11, а их характеристики приведены в таблице 1.



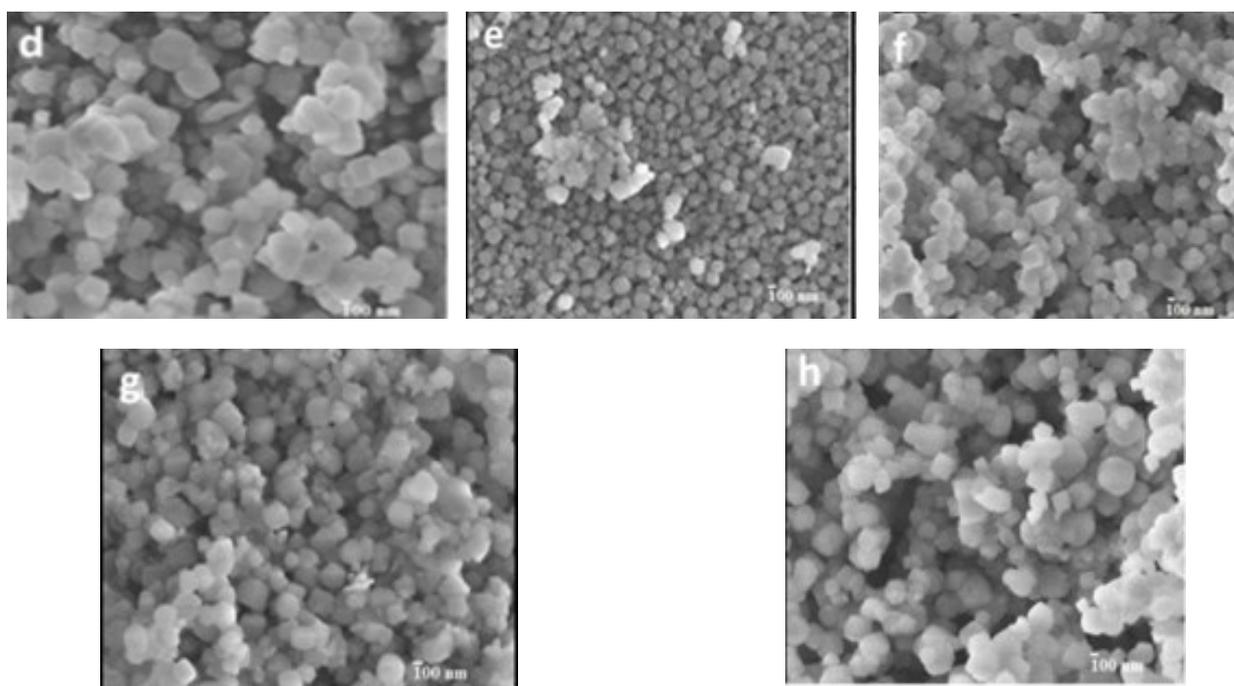


Рисунок 11. СЭМ изображения наноразмерных цеолитов, синтезированных с различным количеством метилцеллюлозы (МЦ): (а) обычного цеолита 4А; (в) Z0; (с) NZ010; (d) NZ020; (e) NZ040; (f) NZ060; (g) NZ80); (NZ100).

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о том, что гелевая сетка метилцеллюлозы играет существенную роль в формировании нанокристаллического цеолита. Размеры частиц цеолита Z0, полученного в контрольном эксперименте в отсутствие геля метилцеллюлозы составляют 1000-3000 нм, что согласуется с данными (2000-4000 нм) приведенными в литературе для стандартного цеолита.

Таблица 1.

Характеристики образцов цеолитов, полученных при различных концентрациях МЦ

образец	МЦ(г)/%	Средний размер частиц (нм)	ξ - потенциал (мВ)	$S_{уд}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)
б	Z0	0	-39	12
с	NZ010	0.1/0.9	-40	36
д	NZ020	0.2/1.8	-43	37
е	NZ040	0.4/3.5	-48	61
ф	NZ060	0.6/5.2	-47	57
г	NZ080	0.8/6.8	-45	55
h	NZ100	1.0/8.3	-44	50
а	4 А	-	-39	2

Полученные нами в гелевой сетке МЦ кристаллы цеолита формируются в 10 раз меньшего размера (от 100 до 250 нм). Это свидетельствует о том, что в ограниченном пространстве ячеек гелевой сетки действительно подавляется рост кристаллов, при этом прекращение процесса синтеза в точке флокуляции позволяет регулировать размеры нанокристаллов.

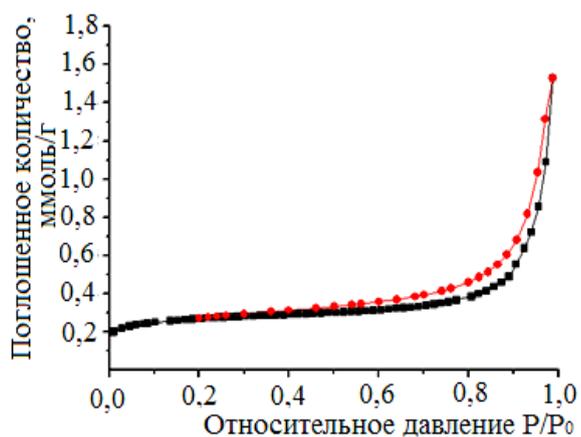


Рис.12. Изотерма адсорбции-десорбции N₂ образца цеолита NZ040.

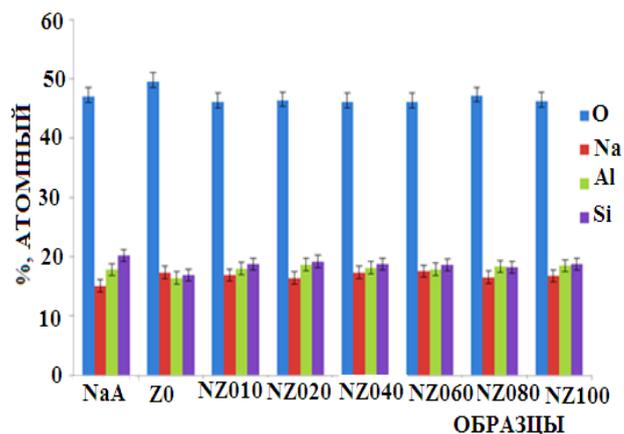


Рис.13. Элементный состав цеолитов nano- и микронного размера, полученный с помощью ЭДС.

Удельная поверхность синтезированных образцов, также, как и дзета потенциал у синтезированных образцов цеолитов существенно выше чем у контрольного образца Z0 $sS_{уд}=12,6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и стандартного образца цеолита 4 А $sS_{уд}=2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Наиболее высокие показатели наблюдаются у образца цеолита NZ040, полученного из коллоидного раствора МЦ с концентрацией 3,5 %. Изотерма адсорбции-десорбции азота этого образца представлена на рис.12, относится к изотерме V типа по классификации IUPAC, указывает на наличие микро-мезопор. Как известно, площадь внешней поверхности на единицу объема является важным параметром и определяет массообмен в адсорбенте.

В нашем случае нанокристаллы показали высокую удельную поверхность равную $61 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что значительно выше по сравнению с $2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для кристаллов цеолита 4 А, имеющего микронные размеры.

Полученные образцы наноцеолитов обладают высокой химической чистотой и соответствуют по составу цеолиту типа NaA. (Рис.13.)

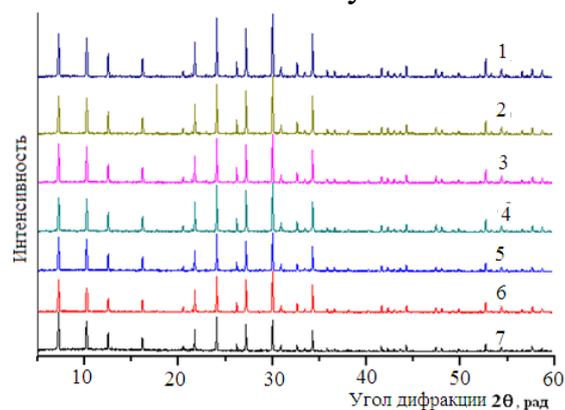


Рис.14. Дифрактограммы образцов наноцеолитов синтезированных в гелях МЦ 1- NZ040, 2- NZ060, 3- NZ080, 4- NZ100, 5- NZ020, 6- NZ010, 7- Z0.

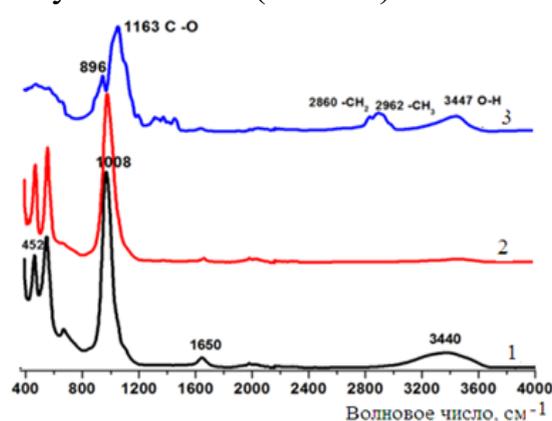


Рис. 15. ИК спектры цеолита NZ040: промытого водой (1), кальцинированного (2) и метилцеллюлозы (3).

О высокой кристалличности и фазовой чистоте свидетельствуют дифрактограммы, представленные на рис. 14.

Преимуществом использования геля МЦ для синтеза наноцеолита является отсутствие необходимости кальцинации, так как МЦ легко удаляется простым промыванием водой. ИК спектры образцов наноцеолита NZ040, промытого водой и кальцинированного не содержат полос, характерных для метилцеллюлозы, и как видно из рис. 15, практически идентичны, за исключением широкой полосы колебаний ОН- групп в области 3440 см^{-1} и полосы при 1650 см^{-1} , характеризующей наличие воды в структуре, которые наблюдаются для образца, промытого водой.

В шестой главе «Исследование адсорбционных свойств синтезированных образцов наноцеолита и хроматографических свойств гибридного хитозан/кремнеземного адсорбента», представлены данные по применению полученных материалов в качестве адсорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов Pb (II) Cd(II) и для жидкостной и тонкослойной хроматографии органических соединений, а также адсорбция CO₂ и N₂ цеолитом NaA. Оценку адсорбционных свойств хитозан/кремнеземного наногибридного адсорбента по отношению к ионам Pb(II) и Cd(II) осуществляли с использованием растворов в диапазоне значений pH от 1 до 9.

Как известно, в процессах адсорбции значительную роль играет значение pH раствора, которое оказывает большое влияние на изменение поверхностных зарядов адсорбента. Найдено, что с увеличением значений pH в растворах до 3, степень адсорбции ионов обоих металлов увеличивается и колеблется на почти одинаковом уровне вплоть до значения pH равном 7. Однако при дальнейшем увеличении значений pH до 9 наблюдается снижение степени адсорбции. Следовательно, как сильно кислотная, так и щелочная среды дезактивируют адсорбционные центры поверхности хитозан/кремнеземного наногибридного адсорбента. Оптимальными значениями pH растворов для адсорбции ионов как Pb(II), так Cd(II) следует признать диапазон значений pH от 3 до 7. При этих значениях pH происходит извлечение ионов Pb(II) от 67 % до 94%, а ионов Cd(II) до 91 %.

Синтезированный хитозан/кремнеземный адсорбент, в качестве неподвижной фазы для хроматографии был протестирован методом высокоэффективной жидкостной хроматографии тестовой смесью, состоящей из о-, м- и п-нитроанилинов. Результаты хроматографического анализа показали, что полученный сорбент обладает способностью к специфическому взаимодействию с изомерными нитроанилинами и тем самым позволяют достичь полноты хроматографического разделения исследуемых компонентов даже при небольшом их различии по природе и очень близких по свойствам в мягких условиях.

Возможность использования полученных хитозан/кремнеземных адсорбентов показана при разделении различных органических соединений и методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии. Полученные сравнительные с микросферическими силикагелем результаты разделения углеводов: сахарозы, арабинозы, галактозы, рамнозы, глюкозы; фенолов: фенола,

резорцина, пирокатехина, гидрохинона, пирагаллола; изомерных о-, м- и п-нитроанилинов; красителей: метилоранжа, хризоидина, родамина-Ж, судана-I и судана-IV, а также алкалоида цитизина и его производных показали преимущество хитозан/кремнеземного адсорбента над МСС и позволяют рекомендовать его в частности, для контроля процессов получения производных алкалоидов, их идентификации, а также препаративного разделения компонентов реакционных смесей.

Результаты исследования адсорбции CO_2 на образцах цеолитов, синтезированных в геле поперечно сшитого глутаровым альдегидом хитозана показали зависимость размеров пор от способа удаления хитозана из структуры цеолита.

Форма изотерм адсорбции-десорбции свидетельствует, во-первых о микропористой структуре полученных образцов, а во-вторых, указывают на то, что количество адсорбированного CO_2 в порах образца НЦ- H_2O_2 , с низкотемпературным удалением хитозана, выше чем в порах образца НЦ-кал., прокаленного при высокой температуре. Это также показывает преимущество примененного метода удаления хитозанового темплата с использованием промывания раствором пероксида водорода.

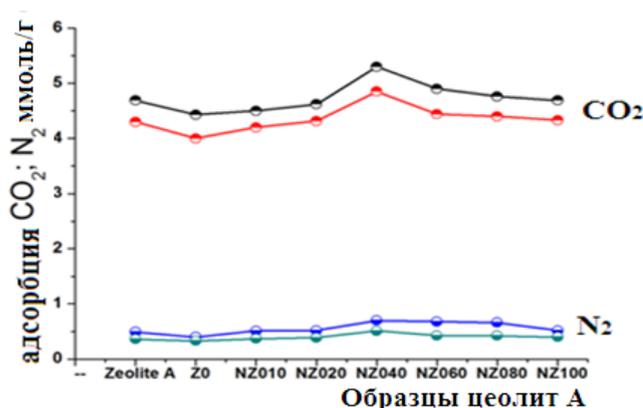


Рис.16. Поглощение CO_2 и N_2 различными нано- и микронными цеолитами при 273 и 293 К; ● поглощение CO_2 при 273 К; ● поглощение CO_2 при 293 К; ● поглощение N_2 при 273 К; ● поглощение N_2 при 293 К.

На рис.16. показано поглощения CO_2 и N_2 цеолитом NaA, полученном в геле метилцеллюлозы. Также на рис. 16 для сравнения показаны изотермы адсорбции-десорбции CO_2 для пяти различных наноразмерных цеолитов и двух микронных цеолитов при 273 и 293 К. Количество адсорбированного CO_2 в микронных порошках Z0 и Цеолит А было ниже, чем для более мелких частиц, особенно высококристаллических NZ040, NZ060 и NZ080.

Поглощение N_2 также было определено в 273 и 293 К для всех цеолитов нано- и микронного размера. Низкое поглощение N_2 по сравнению с CO_2 делает наноцеолит 4А хорошим кандидатом для разделения этих газов. Результаты рассчитанных коэффициентов диффузии для всех синтезированных образцов, свидетельствуют о том, что наноцеолит NaA обеспечивает более высокие скорости адсорбции CO_2 по сравнению со стандартными образцам цеолита А с микронными размерами кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлена закономерность формирования наногибридного хитозан/кремнеземного адсорбента, основанного на взаимодействиях между силанольными группами наноструктурированного силикагеля и функциональными группами пиранозных звеньев макромолекул хитозана.
2. Установлена закономерность ограничения роста кристаллов при коллоидно-химическом синтезе алюмосиликатного наноразмерного цеолита NaA в ячейках гелей поперечносшитого глутаровым альдегидом хитозана и метилцеллюлозы.
3. Изучено влияние хитозана на формирование микросферического наногибридного хитозан/кремнеземного адсорбента при золь-гель синтезе из олигомера ПЭОС, катализируемом гидроксидом аммония в присутствии хитозана, полученного из хитина краба и куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori* и экспериментально определены оптимальные концентрации NH_4OH в пределах 1,37-2,7 %, массовые соотношения хитозан: олигомер ПЭОС от 0,035:1 до 0,050:1 и температуре от 55 °С до 75 °С.
4. В результате реокинетического изучения золь-гель процесса гидролитической поликонденсации олигомера ПЭОС в присутствии с хитозан показано, что в каталитическое воздействие наряду с NH_4OH включается и хитозан благодаря наличию в его макромолекулах аминогрупп.
5. На основании сравнительного изучения ИК- спектров и дифрактограмм полученных образцов наногибридных хитозан/кремнеземных адсорбентов по сдвигу полос поглощения, характерных для функциональных групп хитозана в структуре наногибрида по сравнению с хитозаном, а также по подавлению кристалличности хитозана в составе наногибрида показано наличие закономерного взаимодействия между функциональными группами макромолекул хитозана и поверхностными силанольными группами кремнеземной структуры.
6. Показано, что параметры хроматографического удерживания и селективности ряда органических соединений в тонких слоях синтезированных образцов наногибридного хитозан/кремнеземного адсорбента выше по сравнению с чистым силикагелем, полученном в аналогичных условиях, что подтверждает закономерное влияние хитозана, функциональные группы которого совокупно с силанольными группами кремнеземной структуры способствуют формированию гибридного адсорбента с качественно новыми свойствами.

7. В результате изучения одnoreакторного синтеза алюмосиликатного цеолита в гелях поперечносшитого глутаровым альдегидом хитозана и метилцеллюлозы определены оптимальные концентрации исходных растворов хитозана и метилцеллюлозы, составляющие 4,2 % и 3,5 %, соответственно, при масс. соотношении реагентов $6,04\text{Na}_2\text{O}:2,80\text{SiO}_2:1,00\text{Al}_2\text{O}_3:114,64\text{H}_2\text{O}$.
8. Установлено преимущество использования в синтезе наноцеолита NaA геля метилцеллюлозы ввиду легкого удаления остатков метилцеллюлозы с поверхности кристаллов наноцеолита NaA промыванием водой. Недостатком использования геля хитозана является возникновение донорно-акцепторного взаимодействия между цеолитными центрами Бренстеда и NH_2 группами хитозана с поверхностью кристаллов цеолита.
9. Показано, что поверхностно закрепленный хитозан после обработки пероксидом водорода деструктируется, а образовавшиеся низкомолекулярные остатки хитозана полностью удаляются при промывании водой.
10. Выявлено, что синтезированный цеолит NaA обладает высокой кристалличностью, а наноразмерность кристаллов, полученных в геле хитозана составляет 140-275 нм, а в геле метилцеллюлозы достигает 220 нм, в то время как в контрольном эксперименте без использования геля размеры кристаллов цеолита NaA составляют >1000 нм. Это служит доказательством формирования нанокристаллов цеолита в ограниченном пространстве сеток гелей хитозана и метилцеллюлозы.
11. Установлено, что впервые синтезированные наногибридный хитозан/кремнеземный адсорбент и наноцеолит NaA характеризуются изотермой адсорбции-десорбции, соответствующей изотерме Ленгмюра V типа (по шкале классификации IUPAC) и обладают микро-мезопористой структурой, характерной для молекулярных сит.
12. Выявлена возможность применения, синтезированного наногибридного хитозан/кремнеземного адсорбента 5 мкм-вым диаметром сфер для разделения методами высокоэффективной жидкостной колоночной и тонкослойной хроматографии смесей углеводов, изомерных нитроанилинов, фенолов, алкалоида цитизина и его производных, а также для извлечения тяжелых металлов из сточных вод. Показано эффективность синтезированного наноцеолита NaA при разделениях CO_2 , и N_2 в природных газовых смесях.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.02.30.12.2019.K/T.35.01AT INSTITUTE OF GENERAL AND
INORGANIC CHEMISTRY**

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

SHAKAROVA DILSHOD SHOMURADOVNA

**REGULARITIES OF FORMATION OF THE STRUCTURE OF SILICA
AND ALUMOSILICATE SORPTION MATERIALS DURING THE SOL-
GEL PROCESS IN THE PRESENCE OF POLYSACCHARIDES**

02.00.11 - Colloid and membrane chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT FOR THE DOCTOR OF CHEMICAL
SCIENCES (DSc)**

Tashkent – 2023

The title of the doctoral dissertation (DSc) was registered at the Supreme Attestation Commission at the Ministry of Higher Education, Science and Innovations of the Republic of Uzbekistan under B2023.3.DSc/K172.

The dissertation has been carried out at the Institute of General and Inorganic Chemistry.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available on the scientific website www.ionx.uz and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal www.ziyo.net.

Scientific consultant:	Ibragimov Aziz Bakhtiyarovich Doctor of Chemical Sciences, Professor
Official opponents:	Ergashev Oybek Karimovich Doctor of Chemical Sciences, Professor Yusupov Mirahmat Pulatovich Doctor of Technical Sciences, Professor Bahranov Hayot Nurovich Doctor of Chemical Sciences, dotsent
Leading organization:	Fergana Polytechnic Institute

Defense will take place on 12 October 2023 at 10⁰⁰ o'clock at the meeting of scientific council DSc02/30.12.2019.K/T.35.01 under Institute of General and Inorganic Chemistry. Address: 77-a, Mirzo Ulugbek Street, Mirzo Ulugbek District, 100170, Tashkent, tel.:(99871)262-56-60, Fax:(99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru.

Dissertation can be reviewed at the Information-Resource Centre at the Institute of General and Inorganic Chemistry. (registration number №3) (Address: 77-a, Mirzo Ulugbek Street, 100170, Tashkent, tel.:(99871) 262-56-60).

Abstract of dissertation was been distributed on 29 September 2023 year.

(Protocol at the registration № 3 «29» September 2023 year).



B.S.Zakirov
Chairman of Scientific Council
on awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

D.S. Salikhanova
Scientific Secretary of Scientific
Council on award of scientific degrees,
Doctor of Technical Sciences

I.D.Eshmetov
Vise Chairman of Scientific Seminar
at Scientific Council
on awarding the scientific degrees,
Doctor of Technical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of DSc thesis)

The aim of the research is to determine the influence of chitosan and methylcellulose on the formation of the structure of a hybrid chitosan/silica adsorbent and aluminosilicate zeolite in colloidal-chemical synthesis conditions.

The objects of the research work are polyethoxysiloxane oligomer, silicasol, sodium aluminate, polysaccharides - chitosan and methylcellulose, chitosan/silica sorbent and aluminosilicate nanozeolite samples for chromatography, wastewater, gas mixtures.

The scientific novelty the regularity of formation of the nanohybrid chitosan/silica adsorbent based on interaction between the silanol groups of nanostructured silica gel and the functional groups of chitosan macromolecules has been established;

the patterns of formation of nanohybrid chitosan/silica adsorbent based on the interaction of silanol groups of nanostructured silica gel and functional groups of chitosan macromolecules have been established;

in the process of colloid-chemical synthesis, the laws of limiting the growth of aluminosilicate crystals of zeolite in the cells of chitosan and methylcellulose gels have been proven;

microsphere chitosan/silica adsorbent was obtained for the first time based on its physicochemical properties and possibilities of application in the chromatography of organic compounds;

for the first time, a method was created for producing aluminosilicate nanosized zeolite crystals on a confined space of chitosan and methylcellulose gel networks; the interaction of adsorption centers of silica gel and zeolites and the phase boundary between chitosan and methylcellulose groups were determined;

the optimal conditions (proportions of initial reagents, concentration, catalyst and temperature) for the production of chitosan/silica adsorbent and aluminosilicate nanozeolite were determined.

Implementation of the research results. Determination of the influence of chitosan and methylcellulose on the formation of hybrid chitosan/silica adsorbent and aluminosilicate zeolite structure under the conditions of colloid-chemical synthesis based on the results obtained:

microsphere chitosan/silica adsorbent obtained based on local raw materials for carbon dioxide gas purification was put into practice at "Mubarak Gas Processing Enterprise" LLC (reference number 172-05-FQ-3414 dated August 3, 2023). As a result, it makes it possible to purify gases from carbon dioxide up to 95-97%.

the obtained nanozeolites of type 4A were put into practice in the purification and drying of gases from hydrogen sulfide at "Mubarak Gas Processing Enterprise" LLC (reference number 172-05-FQ-3414 dated August 3, 2023). As a result, it gives the possibility to dry gases up to 97-98% hydrogen sulfide and gases;

the results obtained on the basis of the main thermodynamic properties, isotherms and thermal equilibrium determined by the adsorption-calorimetric method in nanozeolites were presented in the fundamental project number FA-F7-012 "Synthesis of new multi-ligand coordination compounds of multifunctional

metals, scientific justification of their structural properties, reactivity and biological properties" used to determine the mechanisms of sorption processes of coordination compounds with composition and active centers (Reference No. 4/1255-1447 dated July 6, 2023 of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan). As a result, the nature and binding energies of atoms, molecules and ions in nanozeolites were determined, which made it possible to determine various physical and chemical properties.

The structure and volume of the thesis.

The structure of the dissertation consists of an introduction, six chapters, a conclusion, a list of references and an appendix. The volume of the dissertation is 163 pages.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Эълон қилинган ишлар рўйхати

List of published works

I бўлим (I часть; part I)

1. Б.Д. Кабулов, D.Sh. Shakarova, O.A.Shpigun, S.S.Negmatov Sol-gel Synthesis of Functionalized Nanocomposite Sorbent Material with Polymer-Silica Matrix// Plinio Innocenzi, YuriyL. Zub, Vadim Kessler (eds.), Sol-Gel Methods for Materials Processing. Book chapter Springer Science + Business Media B.V. -2008. P. 413-418.
2. B.D. Kabulov, D.Sh. Shakarova, O.A.Shpigun, S.S.Negmatov. Chitosan – Silica Nanocomposite Sorbent for thin–Layer Chromatography of Alkaloids// Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2008. - Vol.82. -№6. P 1054-1058. (02.00.00. №6).
3. Шакарова Д.Ш., Залялиева С.В., Шпигун О.А., Кабулов Б.Д. Оптимизация золь - гель технологии получения аминао функционализированных нанокompозитных материалов. Композ. матер. 2009. - №3. P.15-19. (02.00.00.№4).
4. Б.Д. Кабулов, С.С.Негматов, С.В. Залялиева, Ф.У. Юнусов, Д.Ш.Шакарова, К.А.Ахунджанов, О.А. Шпигун. Однореакторный синтез наноструктурированных гибридных функционализированных композиционных материалов// Композ. матер. -2010.-№3. С.4-8. (02.00.00.№4).
5. D. Sh. Shakarova, F.Akhtar, A.Ojuva, L. Bergstrom. Methylcellulose-Directed Synthesis of Nanocrystalline Zeolite naA with High CO₂ Uptake// Materials 2014. - №7. P.5507-5019. (Scopus (3) IF-3,7)
6. F.Akhtar, N.Keshavarazi, D. Sh. Shakarova, O.Cheung, N. Hedin, L. Bergstrom. Aluminophosphate monoliths with high CO₂-over-N₂ selectivity and CO₂ capacity// Royal Society of Chemistry Advances. 2014.- vol 4. -№99. P. 55877-55883. (Scopus (3) IF-3,9)
7. D. Sh. Shakarova, A.A. Kholmuminov, F.Akhtar. Rheological characteristics of template synthesis's process of nanozeolite NaA in the thermoreversible gels of methylcellulose// Узб. хим. журнал. Ташкент. 2019. -№5. -С.73–80, (02.00.00. №6).
8. Д.Ш. Шакарова. Получение и свойства хитозан-кремнеземных био нанокompозитов// Композиционные материалы. – Ташкент, 2020. - № 1.С/231-234. (02.00.00.№4).
9. Бегимкулова Ч.Қ., Ахмедов Э.Т.,Шакарова Д.Ш. Аминофункциональные сорбенты для тонкослойной хроматографии// Universum: химия и биология.выпуск:10(100). Октябрь. -2022. часть 3.с.9-15., (02.00.00.№1).
10. Д.Ш.Шакарова, А.Б.Ибрагимов. Темплатный синтез наноструктурированного цеолита//Узбекский химический журнал, Часть Неорганическая химия 2023. №1.С 34-39., (02.00.00.№6).
11. Д.Ш.Шакарова, Ч.Қ.Бегимкулова, А.Б.Ибрагимов. Наногибридный хитозан-кремнеземный адсорбент для извлечения ионов тяжелых металлов из загрязненных вод// Композиционные материалы. – Ташкент. -2023. - №1.С 157-160., (02.00.00.№4).
12. Д.Ш. Шакарова, А.Б.Ибрагимов. Влияние метилцеллюлозы на процесс формирования нанокристаллического цеолита// Доклады академии наук республики Узбекистан. – Ташкент. 2023. С-62-67., (02.00.00.№8).

II бўлим (IIчасть; partII)

13. B.D. Kabulov, D.Sh. Shakarova, D.V. Kurek, O.A.Shpigun. Исследование хроматографии фенолов на наногибридном хитозан-кремнеземном композиционном сорбенте Современные перспективы в исследовании хитина хитозана. Материалы Девятой Международной конференции Ставрополь, 2008 г. С.66-68.
14. D.Sh. Shakarova, N.Huesing, Y.Chen. Amine-modified mesoporous silica and its adsorption studies toward heavy metal (II) ions// Materials of the International Scientific and Technical Conference «New composite Materials on the basis of Local and Secondary Raw Material » May 5-7. 2011. P.380-382.
15. B.D. Kabulov, D.Sh. Shakarova, K.A.Akhundjanov. Opportunities of sol-gel technology for reception monolithic nanocompositions layers for HPTLC// Chromatography and chromatography-mass spectrometry. All-Russian symposium. Moscow 2008.P-124.
16. D. Sh. Shakarova, B.D.Kabulov. Bionanocompositeadsorbition materials for sorbtion and chromatography// Materials of a republican interuniversity scientific and technical conference of the young scientists «Nanocomposite materials», Tashkent 2009, p. 34.
17. D. Sh. Shakarova, B.D.Kabulov, S.S. Negamatov.Sorbition nanocomposite microspherical biopolymer-silica materials obtain by sol-gel method// Fifth All-Russia Kargin Conference «Polymers - 2010», P.45.
18. D. Sh. Shakarova, N.Husing. Influence of the Various Factors on Sol-Gel Process of Obtaining Nanocomposite AminofunctionalSorbition Materials// ICC3, 3rdInternational Congress on Ceramics. Nov.14-18. 2010. Osaka. Japan. P.78.
19. D.Sh. Shakarova, Y.Chen. Polysaccharide-based nanocomposites used as adsorbents in wastewater treatment// Materials of the International Scientific and Technical Conference «New composite Materials on the basis of Local and Secondary Raw Material » Tashkent, May 5-7, 2011. P.382-384.
20. D.Sh. Shakarova. Preparationofaminopolysaccharide /SiO₂ nanocomposites// Материалы Республиканской научно – технической конференции «Новые композиционные материалы на основе органических и неорганических ингредиентов» Ташкент 27-28 сентября 2012 г. С.75-77.
21. F.Akthar, A.Ojuva, D.Sh. Shakarova, L. Bergstrom. Structuring of AlPOs and Zeolite Powders into Hierarchically Porous CO₂//USA 2014 MRS, A Meeting of the Materials Research Society, Adsorbents Symposium I: Materials for Carbon Capture.P.256.
22. Д.Ш.Шакарова, А.А.Холмуминов. Об особенностях получения нанобиокомпозитов// Республиканский научно-технической конференции «Новые композиционные и нанокомпозиционные материалы: структура, свойства и применение». 5-6 апреля 2018. С. 106-109.
23. Бегимкулова Ч.К., Ахмедов Э.Т., Шакарова Д.Ш.. Применение наногибридных биополимер-кремнеземных сорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов из загрязненных//«Новые композиционные материалы:получение и применение в различных отраслях

- промышленности» Республиканская научно-техническая конференция. 15-16 сентябрь. Ташкент 2022 г. С. 193-194.
24. Shakarova D., Begimkulova Ch., Ibragimov A. Separating cytosine derivatives in thin layer of chitosan-silica nanohybrid sorbent// Actual problems of the chemistry of natural compounds. Scientific conference of young scientists. Dedicated to the memory of academician Sabir Yunusovich Yunusov. Tashkent. March 15-16. 2023y. P-207.
 25. Шакарова Д.Ш., Ибрагимов А.Б. Влияние метилцеллюлозы сорбционные наноцеолита условий процесса синтеза// O'zbekiston milliy universitetining 105 yilligiga bag'ishlangan "Analitik kimyoning dolzarb muammolari" mavzusidagi xalqaro professor o'qituvchilar va yosh olimlar ishtirokidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani 2023 yil 11-12 may Toshkent 580-581b.
 26. Шакарова Д.Ш., Ибрагимов А.Б. Зависимость характеристик синтетического нанокристаллического цеолита условий синтеза на основе силиказоля и геля хитозана // O'zbekiston milliy universitetining 105 yilligiga bag'ishlangan "Analitik kimyoning dolzarb muammolari" mavzusidagi xalqaro professor o'qituvchilar va yosh olimlar ishtirokidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani 2023 yil 11-12 may Toshkent 580-581b.
 27. Шакарова Д.Ш., Ибрагимов А.Б. // "Analitik kimyoning dolzarb muammolari" mavzusidagi xalqaro professor o'qituvchilar va yosh olimlar ishtirokidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani 2023 yil 11-12 may Toshkent. 581-582 b.
 28. Шакарова Д.Ш., Ибрагимов А.Б. Влияние природы полисахарида на формирование структуры нанокристаллического цеолита при золь-гель процессе// "Нодир ва ноёб металлар кимёси ва технологияси: бугунги ҳолати, муаммолари ва истиқболлари" Республика илмий-амалий конференцияси 2023 йил 28-29 апрел Термиз. 373 б.
 29. Шакарова Д.Ш., Ибрагимов А.Б. Влияние природы полисахарида на формирование структуры синтетического нанокристаллического цеолита// "Нодир ва ноёб металлар кимёси ва технологияси: бугунги ҳолати, муаммолари ва истиқболлари" Республика илмий-амалий конференцияси 2023 йил 28-29 апрел Термиз. 372-373 б.
 30. Shakarova D., Ibragimov A. Nanocomposite microspherical hybrid chitosan-silica adsorbent for chromatography. Международная научно-практическая конференция "Фундаментальные и практические аспекты функциональных полимеров" Ташкент 17-18 март 2023, с.887-890.

Avtoreferat «O'zbekiston kimyo» jurnali tahririyatida tahrirdan o'tkazilib,
o'zbek, rus va ingliz tillaridagi matnlar o'zaro muvofiqlashtirildi.



Bosishga ruxsat etildi: 30.09.2023-yil
Bichimi: 60x84 ^{1/16}, “Times New Roman”
garniturada raqamli bosma usulda bosildi.
Shartli bosma tabog ‘i 3.8. Adadi 100. Buyurtma: № 252
Tel: (99) 3832 99 79; (99) 817 44 54
Guvohnoma reestr № 10-3279
“IMPRESS MEDIA” MCHJ bosmaxonasida chop etildi.
Manzil: Toshkent sh., Yakkasaroy tumani, Qushbegi ko ‘chasi, 6 uy

,

,