

**POLIMERLAR KIMYOSI VA FIZIKASI INSTITUTI HUZURIDAGI
ILMIY DARAJA BERUVCHI DSc.02.30.12.2019.K/FM/T.36.01 RAQAMLI
ILMIY KENGASH**

NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI

QODIRXONOV MURODXON RASHIDXONOVICH

**AYRIM POLISAXARIDLAR VA ULAR ASOSIDAGI
POLIKOMPLEKSLARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI**

02.00.06 – Yuqori molekulyar birikmalar

**KIMYO FANLARI BO‘YICHA FAN DOKTORI (DSc) DISSERTATSIYASI
AVTOREFERATI**

Toshkent-2024

Fan doktori (DSc) dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi
Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)
Contents of dissertation abstract of doctor of science (DSc)

Qodirxonov Murodxon Rashidxonovich Ayrim polisaxaridlar va ular asosidagi polikomplekslarning fizik-kimyoviy xossalari	3
Кодирхонов Муродхон Рашидхонович Физико-химические свойства некоторых полисахаридов и поликомплексов на их основе	29
Kodirkhonov Murodkhon Rashidkhonovich Physico-chemical properties of some polysaccharides and polycomplexes based on them	55
E‘lon qilingan ishlar ro‘yxati Список опубликованных работ List of published works.....	60

**POLIMERLAR KIMYOSI VA FIZIKASI INSTITUTI HUZURIDAGI
ILMIY DARAJA BERUVCHI DSc.02.30.12.2019.K/FM/T.36.01 RAQAMLI
ILMIY KENGASH**

NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI

QODIRXONOV MURODXON RASHIDXONOVICH

**AYRIM POLISAXARIDLAR VA ULAR ASOSIDAGI
POLIKOMPLEKSLARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI**

02.00.06 – Yuqori molekulyar birikmalar

**KIMYO FANLARI BO‘YICHA FAN DOKTORI (DSc) DISSERTATSIYASI
AVTOREFERATI**

Toshkent-2024

Kimyo fanlari bo'yicha fan doktori (DSc) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasida B2018.2.DSc/K49 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya Namangan davlat universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasiga (polychemphys.uz) va «ZiyoNet» axborot-ta'lim portaliga (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.


Ilmiy maslahatchi:	Rashidova Sayyora Sharafovna kimyo fanlari doktori, professor, O'zR FA akademigi
Rasmiy opponentlar:	Kudishkin Valentin Olegovich kimyo fanlari doktori, professor Karimov Aminjon Karimovich kimyo fanlari doktori, professor Boymirzayev Azamat Soliyevich kimyo fanlari doktori, professor
Yetakchi tashkilot:	O'zbekiston Milliy universiteti


Dissertatsiya himoyasi Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti huzuridagi DSc.27.06.2017.K/FM/T.36.01 raqamli Ilmiy kengashning 2024 yil «21» iyun soat 14⁰⁰ daqiqa majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 100128, Toshkent shahri, Abdulla Qodiriy ko'chasi, 7^b uy. Tel.:(+99871)241-85-94, faks: (+99871)241-26-60, e-mail: polymer@academy.uz)

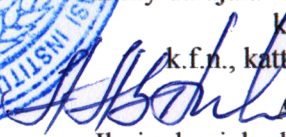
Dissertatsiya bilan Polimerlar kimyosi va fizikasi institutining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin, 42 raqami bilan ro'yxatga olingan.) (Manzil: 100128, Toshkent shahri, Abdulla Qodiriy ko'chasi, 7^b uy. Tel.:(+99871)241-85-94).

Dissertatsiya avtoreferati 2024 yil «6» iyun kuni tarqatildi.
(2024 yil «6» iyun daqiqa 1 raqamli reyestr bayonnomasi.)




N.R.Ashurov
Ilmiy darajalar beruvchi
Ilmiy kengash raisi o'rinbosari,
t.f.d., professor


M.M.Usmanova
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy
kengash kotibi,
k.f.n., katta ilmiy xodim


A.A.Ataxanov
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy
kengash qoshidagi Ilmiy seminar
raisi, t.f.d., professor

KIRISH (doktorlik dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Jahonda fundamental va amaliy ahamiyatga ega bo'lgan biologik faol, bioparchalanuvchi polimerlarni qayta tiklanadigan manbalarini aniqlash, hamda ular asosida maxsulotlar olishga alohida e'tibor qaratilmoqda. Makromolekulalarning kimyoviy o'zgarishlari va o'rganish usullarini ishlab chiqishda zamonaviy polimerlar fani fizikaviy va kimyoviy tadqiqotlar natijalariga tayanadi, chunki bunday tadqiqotlar kerakli xususiyatlarga ega bo'lgan polimer materiallar yaratishning asosini ta'minlaydi. Shu o'rinda, polisaxaridlarning tuzilishi va xossalari o'rtasidagi bog'liqlikni o'rganishga yo'naltirilgan tadqiqotlar muhim ahamiyat kasb etadi.

Bugungi kunda jahonda polisaxaridlarni qo'llash sohalarining jadal kengayib borishi barobarida, ularni keng qamrovli tadqiq etish masalasi ko'plab tadqiqot markazlarida ustivorlik bilan amalga oshirilmoqda. Biopolimerlar kimyoviy tuzilishining murakkabligi tufayli turli xil xomashyo manbalaridan ajratilgan polisaxaridlarning tuzilishi va xossalarini aniqlash muammolari hamda ular asosida yangi materiallarni yaratish, ilmiy yechimini kutayotgan muhim ilmiy va amaliy ahamiyatga ega masalalardan biri hisoblanadi.

Respublikamizda mahalliy xomashyolar - Na-karboksimetilsellyuloza, metilsellyuloza, xitozan hamda ularning hosilalarini molekulyar darajada o'rganish va modifikatsiyalash, ular asosida samarali xossalarga ega bo'lgan nanomateriallarni yaratishga yo'naltirilgan polimer sanoati va fanini rivojlantirishga alohida e'tibor qaratilmoqda. Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasida¹ hamda 2030-yilgacha bo'lgan ilm-fanni rivojlantirish konsepsiyasida² «... mamlakatimiz ilm-fanni rivojlantirish hamda fundamental tadqiqot natijalarini amaliyotga tadbqiq qilish» vazifalari belgilab berilgan. Shu bois, qayd etilgan polisaxaridlarning eritmalarida namoyon bo'ladigan xossalari, tuzilishi bilan bog'liq xususiyatlarini aniqlash, ularni o'zaro ta'sirlashuvi asosida polimer komplekslarini yaratish va sifatini baholashning yangicha yondashuvlarini ishlab chiqish bo'yicha tadqiqotlarni amalga oshirish mamlakatimiz uchun muhim ahamiyatga ega.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2018 yil 25 oktyabrdagi PQ-3983-sonli «O'zbekiston Respublikasi kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida» Qarori, 2020 yil 12 avgustdagi PQ-4805-sonli “Kimyo va biologiya yo'nalishlarida uzluksiz ta'lim sifatini va ilm fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida” Qarori, 2023 yil 11 sentyabrdagi PF-158-sonli “O'zbekiston – 2030” strategiyasi to'g'risida” Farmoni, shuningdek, mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga mazkur dissertatsiyaning tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning Respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining asosiy ustuvor yo'nalishlariga mosligi. Mazkur tadqiqot Respublika fan va

¹ O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi “2022-2026-yillarga mo'ljallangan yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida”gi PF-60-son farmoni.

² O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2020-yil 29-oktabrdagi “Ilm-fanni 2030-yilgacha rivojlantirish konsepsiyasini tasdiqlash to'g'risida”gi PF-6097-son farmoni.

texnologiyalarni rivojlantirishining VII bo'limi «Kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar» ustuvor yo'nalishiga muvofiq bajarilgan.

Dissertatsiya mavzusi bo'yicha xorijiy ilmiy-tadqiqotlar sharhi.

Polisaxaridlarning molekulyar tavsiflarini aniqlash, modifikatsiyalash va ular asosida nanomateriallar, shu jumladan polimer komplekslarini yaratish, ularning fizik-kimyoviy xossalarini tadqiq qilish masalalarining fundamental va amaliy jihatlarini polimerlar va materialshunoslik fanining asosiy yo'nalishlari hisoblanib, dunyoning deyarli barcha mamlakatlarida, jumladan, "Reversible Associations in Structural and Molecular Biology" Boston universiteti (AQSh), Biomolecular interaction technologies center (BITC) Delaver Nevark universiteti (AQSh), National Centre for Macromolecular Hydrodynamics, Nottingem universiteti (Angliya), Pusan Milliy universiteti (Janubiy Koreya), Universidad de La Frontera (Chili), Max-Plank Institute of Colloids and Interfaces, Konstanz universiteti (Germaniya), L'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Shveysariya), Department of Universiteti (Chemical Engineering, Government Engineering College, Thrissur, Bharathiar Hindiston), University Science and technology of China (Xitoy), Polimerlar kimyosi instituti, Yoxannes Kepler universiteti (Avstriya), Centro de Biomateriales, Gavana universiteti (Kuba), Centre for BioNano Interactions, Dublin universiteti kolleji (Irlandiya), Moskva davlat universiteti, Yuqorimolekulyar birikmalar instituti (Rossiya), Ye.A.Bekturova nomidagi kimyo instituti (Qozog'iston), O'zbekiston Fanlar akademiyasi Polimerlar kimyosi va fizikasi institutida faol ilmiy tadqiqotlar amalga oshirilmoqda.

Polimerlarning molekulyar massasi va konformatsiyasini aniqlashning fundamental va uslubiy masalalariga oid jahonda olib borilgan ilmiy tadqiqotlar natijasida qator ilmiy natijalar olingan, jumladan: polisaxaridlarning molekulyar massasiviy tavsiflari va eritmasining gidrodinamik qonuniyatlari ishlab chiqilgan (Yuqorimolekulyar birikmalar instituti, Rossiya; Nottingem universiteti, Angliya); turli omillar ta'sirida polisaxaridlarni konsentrlangan eritmaları hamda gidrogellarini reologik xossalari aniqlangan. Polisaxaridlarni dinamik va mexanik xossalarini reologik usullar orqali zamonaviy tahlillari amalga oshirilgan (Pusan Milliy universiteti, Janubiy Koreya; Klemson Universiteti va Illinois Universiteti, AQSh); analitik ultrasentrifugada polimerlar asosida interpolimer kompleks hosil qilib, plyonkalar olishning va ularni baholashning nazariy, eksperimental jihatlarini ishlab chiqilgan (L'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Shveysariya); kumush nanozarrachalarni polisaxaridlar bilan kompozitsiyasi olingan, uning antimikrob xususiyati yaxshilangan, ekologik barqarorligi ta'minlangan (Universidad de La Frontera, Chili). Shuningdek, xitozan bilan funksionallashtirilgan kumush nanozarrachalari olingan va tavsiflash usullari ishlab chiqilgan va tibbiyotda qo'llanilgan (Bharathiar Universiteti, Indiya). Polisaxarid bilan barqarorlashtirilgan kumush nanozarrachalarining morfologiyasi, tuzilishi aniqlangan (Syiah Kuala Universiteti, Indoneziya).

Dunyoda polisaxaridlarni, xususan xitozanni molekulyar darajada o'rganish hamda uning asosida turli ehtiyojlar uchun yangi materiallar yaratish borasida keng miqyosda ilmiy tadqiqotlar amalga oshirimoqda. Biroq, xitozan murakkab tuzilishga

ega ekanligi bois, uning molekulyar massasini aniqlashning hanuzgacha dunyo bo'yicha yagona standarti ishlab chiqilmagan. Polisaxaridlar asosidagi interpolimer komplekslarni yaratish, ularning komponentlari namoyon qila olmaydigan xossalarga ega bo'lishi bilan bog'liqligi sababli kompleksning polimer komponentlarini ta'sirlashish sharoitlarini boshqarish muhim hisoblanadi. Tahlillar shuni ko'rsatmoqdaki, xitozan bu sohada eng istiqbolli polisaxarid sifatida namoyon bo'lmoqda va mazkur polisaxaridni boshqa polimerlar bilan komplekslariga bo'lgan qiziqish fan va amaliyotda yuqori darajadadir. Shu bois, xitozan asosidagi polikomplekslarni yangi avlodini yaratish sohasidagi tadqiqotlar ustivor yo'nalishlardan biri hisoblanadi.

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Dunyoning qator yetakchi ilmiy markazlarida polisaxaridlarni eritmadagi xossalarni, molekulyar massaviy tavsiflarini aniqlash, xitozan va boshqa polisaxaridlar asosida komplekslar olish bo'yicha ilmiy tadqiqotlar amalga oshirilmoqda. Jumladan, Helmut Coelfen (Germaniya), Steven Harding (Angliya), Christine Wandrey (Shveysariya), A. Bocek (Rossiya), Ye.A.Bekturov, S.Ye.Kudeybergenov (Qozog'iston) kabi olimlar tomonidan polisaxaridlar eritmasining turli sharoitlardagi xossalarni molekulyar massasiga bog'liq ravishda o'zgarishi qonuniyatlari aniqlash, shuningdek, xitozan asosidagi polikomplekslarni olish rivojlantirib kelinmoqda. Polisaxaridlarni reologik usullarda tadqiq etish orqali uning tuzilishi hususiyatlari, oqimdagi o'zgarishlar va boshqa moddalar bilan ta'sirlashishining tabiatini aniqlash bo'yicha tadqiqotlar amalga oshirilgan. Bu borada jumladan Osvaldo H. Campanella (AQSH), Maria G. Miguel (Portugaliya), Vladimir Izumrudov (Rossiya), Kajal K.Mali (Hindiston) kabi olimlarning ilmiy guruhlar tomonidan keng qamrovli tadqiqotlar bajarilmoqda. Shuningdek, Roberto Berlini (Italiya), Saranya Sugumar (Indiya), Jinhwan Yoon (Janubiy Koreya), Carlos Salas (Chili), Mary Ann White (Kanada) xitozandan matrisa sifatida foydalanish, nanomateriallar olish va uni biologik preparat sifatida qo'llash hamda nanozarrachalarni turli usullarda olish va tavsiflash borasida etakchi olimlar sanaladi.

O'rganilayotgan sohani O'zbekistonda Jahon tendensiyalariga muvofiq ravishda rivojlantirilishi akademik S.Sh. Rashidova va uning shogirtlari, professorlar M.G.Muxamediyev, G.I.Muhamedov, A.A.Sarimsoqov, X.I.Akbarov, S.I.Inagamov, N.R.Voxidova va boshqa yetakchi olimlar tomonidan amalga oshirilmoqda. Shu bilan birga, O'zbekiston uchun muhim ahamiyatga ega mahalliy xomashyo bo'lgan Na-KMS, MS, *Bombyx mori* xitozani (XZ) hamda ularning hosilalarini tuzilishi xususiyatlarinin o'rganish va kimyoviy va fizikaviy o'zgarishlarni amalga shirib ular asosida samarali xossalarni namoyon etadigan nanomateriallarni yaratish polimerlar sohasini rivojlantirishning asosiy omillaridandir. Qayd etilgan polisaxaridlarning eritmalarida namoyon bo'ladigan xossalari, tuzilishi bilan bog'liq xususiyatlarini aniqlash, ularni o'zaro ta'sirlashuvi asosida polimer komplekslarini yaratish va sifatini baholashning yangicha yondashuvlarini ishlab chiqish bo'yicha tadqiqotlarni amalga oshirish mamlakatimiz uchun muhim ahamiyatga ega masalalardan biridir.

Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasi ilmiy-tadqiqot ishlari rejalari bilan bog'liqligi. Mazkur dissertatsiya Namangan davlat universitetining ilmiy-tadqiqot ishlari rejasi, shuningdek, davlat ilmiy-texnik dasturi bo'yicha F-7-19 "Mahalliy xomashyo manbalari polisaxaridlarining molekulyar massaviy va konformatsion tavsiflari xamda ular asosidagi polikomplekslarining tarkibi, tuzilishi va xususiyatlariga ta'siri" (2012-2016 yy) mavzusidagi fundamental loyiha doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi mahalliy polisaxaridlarning termodinamik va strukturaviy xususiyatlarini aniqlash, ularga polimer matrisa sifatida metall nanozarrachalarini kiritib biologik faol birikmalar olish istiqbolini aniqlash, shuningdek, analitik ultrasentrifugada sun'iy qatlamlanish orqali polisaxaridlar asosida polikomplekslar olishning takomillashtirilgan usullarini yaratishdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

Na-KMS va xitozan namunalarning molekulyar-massaviy tavsiflarini o'rganish va eritmalarining oqimdagi harakatlanishi orqali reologiya usulida makromolekulalarning o'ziga xos xususiyatlarini aniqlash;

ionlash jarayonida xitozan konformatsiyasining termodinamik parametrlarini aniqlash va polimer-polimer tizimlarining o'zaro moyilligini reologik tadqiqotlar orqali aniqlash;

turli fizik-kimyoviy usullar yordamida Na-KMS hamda xitozan polisaxaridlari eritmalarining xususiyatlarini va ular asosidagi polikompleksning strukturaviy va morfologik xususiyatlarini, sorbsion xossalari o'rganish;

makromolekulalarning o'zaro ta'siriga turli omillarning ta'sirini aniqlash va analitik ultrasentrifugada sun'iy qatlamlash usulida xitozan polikomplekslarini olish hamda ularning xususiyatlarini baholash;

elektrospinning usulida xitozan nanotolalarini hosil bo'lishiga molekulyar og'irligini ta'sirini o'rganish va xitozanni kumush metall nanozarrachalar stabilizatori sifatidagi rolini aniqlash hamda metilsellyuloza asosida gibrid nanokompozitsiya yaratish.

Tadqiqotning ob'yekti paxta sellyulozasidan olingan Na-KMS, tabiiy ipak ishlab chiqarish chiqindilaridan olingan *Bombyx mori* xitozani, ular asosidagi polikomplekslar, tarkibida kumush bo'lgan polimer matrisalar, xitozan nanotolalari hisoblanadi.

Tadqiqotning predmeti Na-KMS va xitozan asosida polimer komplekslarini olish, shuningdek, analitik ultrasentrifugada sun'iy qatlamlash usuli bilan ularning xususiyatlarini baholash. Metall nanozarrachalarini polisaxaridlar bilan barqarorlashtirish va nanokompozitsiyalar olishdan iborat.

Tadqiqotning usullari. Dissertatsiyada analitik ultrasentrifugalash, sedimentatsiya, viskozimetriya, reologiya, termogravimetriya, potensiometriya, elektrospinning, ultrabinafsha (UB), infraqizil (IQ) va yadro magnit rezonansi (YAMR) spektroskopiyasi, elektron mikroskopiya, rentgen-tuzilmaviy tahlil, polarizatsion-ultramikroskopiya, shuningdek termodinamik hisoblashlar va matematik modellashtirish usullaridan foydalanilgan.

Dissertatsiya tadqiqotining ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ilk bor analitik ultrasentrifugada sun'iy qatlamlash usuli bilan polisaxarid komplekslarining strukturalangan plyonkasini olish imkoniyati yaratilgan va real vaqt rejimida hosil bo'lgan plyonkaning qalinligi, gomogenligi, simmetriyasi, shaffofligi va kinetikasi aniqlangan;

XZ/Na-KMS interpolielektrolit komplekslarini hosil bo'lishining optimal sharoitlari aniqlangan. Polisaxaridlarning kimyoviy tuzilishi, ularning makromolekulalari konformatsiyasi va o'zaro moyilligi, ionogen guruhlarning mavjudligi va ionlanish muvozanati bilan belgilanadigan o'zaro ta'sirlashuvning termodinamik va kinetik xususiyatlari aniqlangan;

ilk bor *Bombyx mori* xitozanining molekulyar massasini eritma qovushqoqligiga bog'liqlik qonuniyati aniqlangan va gidrodinamik tadqiqotlar asosida konformatsiyasi o'rganilgan;

XZ/Na-KMS tizimi uchun geldan eritmaga o'tish chegaraviy konsentratsiyasi aniqlangan, o'rganilgan polisaxaridlar va ularning kompleksi eritmalarining reologik tadqiqotlari asosida namoyon bo'ladigan gidrodinamik xususiyatlari tahlil qilingan, polisaxaridlarni kuch ta'sirida oriyentatsiyalanishining miqdorlari aniqlanib, o'zaro ta'sirilashishdagi ijobiy effekti aniqlangan;

ilk bor XZ/Na-KMS interpolimer kompleksi (IPK) plyonkalarining sorbsion xususiyatlari aromatik birikmalarga nisbatan sifat va miqdoriy jihatdan aniqlangan;

ilk bor *Bombyx mori* xitozani, uning molekulyar massasi va konformatsiyasini o'zgartirmagan holda flyuroizosianat immobilizatsiya qilingan, natijada UB nurlarini yuqori darajada yutuvchi flyurossent xitozani olingan;

xitozanni nanotola hosil qilish xususiyati va morfologiyasi bilan molekulyar massasi o'rtasidagi bog'liqlik aniqlanib, sifatli nanotola olish uchun optimal sharoitlar aniqlangan;

ilk bor xitozan va metilsellyuloza matrisa sifatida kumush nanozarrachalarini stabillashirishining pHga bog'liqlik xususiyatlari hamda antibakterial xossalari aniqlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

belgilangan o'lcham va molekulyar massaga ega, tarkibi bo'yicha bir xil bo'lgan *Bombyx mori* xitozani olingan;

mahalliy polisaxaridlar uchun analitik ultrasentrifuga yordamida real vaqt rejimida strukturalangan interpolimer kompleksini olishning va tahlil qilishning yangi usuli joriy etilgan;

mahalliy xomashyo manbalaridan biologik faol, bioparchalanuvchi va notoksik polimer preparatlarini yaratishga yordam beruvchi XZ/Na-KMS IPKning optimal tarkibi yaratilgan;

XZ va Na-KMS asosida IPK olish jarayoni uchun eritma konsentratsiyasi, molekulyar massasi, pH, komponentlar nisbati bo'yicha optimal sharoitlari aniqlangan;

XZ/Na-KMS IPKning kumushni va organik moddalarni sorbsiyalash xususiyati tasdiqlangan;

patogen mikroorganizmlarga qarshi bakterisid xususiyatiga ega bo'lgan kumush nanozarrachalar bilan metilsellyulozaning gibrid kompozitsiyalarini olish imkoniyati isbotlangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi. Olingan natijalar klassik va zamonaviy kimyoviy, fizik va fizik-kimyoviy tadqiqot usullari bilan tasdiqlangan, dissertatsiya ishining xulosalari jahon tajribasida qo'llanilib kelinayotgan analogik obyektlarga solishtirishganda yuqori molekulyar birikmalar kimyosining asosiy qoidalariga mosligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati *Bombyx mori* xitozani uchun muayyan sharoitdagi molekulyar massasini eritma qovushqoqligiga bog'liqligini va konformatsiyasini aniqlashdan, XZ/Na-KMS tizimi uchun eritmadan gelga o'tish chegara konsentratsiyasini aniqlashdan, XZni eritmada oquvchanlik xossasiga deasetillanish darajasi (DD)ni bog'liqligini aniqlashdan, XZ/Na-KMSning strukturalangan plyonkasini hosil bo'lishi, makromlekulaning molekulyar massasiga, komponentlarning konsentratsiyasiga, muhitning pH ko'rsatkichiga bog'liqligini aniqlashdan iborat. Shuningdek, xitozanni Na-KMS bilan ta'sirlashishda o'zaro moyillikni ta'minlashda aniqlangan ma'lumotlarga asoslanib boshqa turdosh polimer-polimer tizimlar uchun ham IPK olishda qo'llash imkoniyatini yaratadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati Na-KMS va xitozan asosida IPK olish va baholash uchun sun'iy qatlamlanish samarali usuli ishlab chiqilganligi, tarkibi va nanozarrachalar o'lchami boshqariladigan biologik faollikka ega polisaxaridlar bilan barqarorlashtirilgan kumush nanokompozitlari olinganligi, yuqori darajadagi flyurofor xossaga ega xitozan sintez qilinganligi, *Bombyx mori* xitozani o'lchamlari boshqariladigan nanotolalar olinganligi, XZ/Na-KMS IPK benzol va toluolni sorbsiyalash imkoniyati ko'rsatilganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarini joriy qilinishi. Ayrim polisaxaridlar va ular asosidagi polikomplekslarning fizik-kimyoviy xossalari bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

polisaxaridlar asosida IPK olish xususiyatlari haqidagi ma'lumotlar Namangan davlat universitetininig 6053010-“Kimyo” bakalavriat yo'nalishida o'qitiladigan “Yuqori molekulyar birikmalar” kursi tarkibiga kiritilgan (O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining 2019 yil 22 maydagi 89-09-2142-sonli ma'lumotnomasi). Natijada, talabalar polisaxaridlar asosida IPK olish va hossalarini turli yondashuvlar asosida baholash bo'yicha bilimlarga ega bo'lgan;

yuqori tuzli va yuqori haroratda Na-KMS eritmasini reologik xossalari o'zgarishi bo'yicha ma'lumotlar “O'zbekneftgaz” AKning neftburg'ulash amaliyotida foydalanish uchun qabul qilingan. (“O'zbekneftgaz” AJning 2019 yil 25 sentyabrdagi 05-17-1-773-son ma'lumotnomasi). Natijada, Na-KMS eritmasini reologik xossalari ishlab chiqarishdagi sharoitga muvofiqligi belgilangan;

polisaxaridlarning molekulyar massaviy tavsiflari, konformatsiyasi hamda konsentratsiyalangan eritmalarining oquvchanligi bilan bog'liq reologik xossalari bo'yicha ma'lumotlar FA-F6-T097 “Nishon organlar uchun yangi dorivor vositalar olish maqsadida modifikatsiyalangan polisaxaridlar sintezi va ularni biologik

funksiyalari” mavzusidagi loyihada polisaxarid hosilalarining funksional guruhlarini qovushqoqlikka ta’siri hamda ularning viskozimetrik konstantalari va molekulyar massaviy kattaliklari o’rtasidagi bog’liqliklarni aniqlashda foydalanilgan. (O‘zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasining 2019 yil 26 sentyabrdagi 4/1255-2576-sonli ma’lumotnomasi). Natijada, natriy sulfat sellyulozaning gidrodinamik xususiyatlari va eritmadagi konformatsiyasi va molekulyar massaviy tavsiflari aniqlangan;

analitik ultrasentrifugada *Bombyx Mori* xitozani va Na-KMS asosida strukturaviy interpolimer komplekslarining hosil bo’lishini o’rganish usuli “Bioparchalanuvchi polimerlar” mavzusidagi ilmiy loyihada polisaxarid-polisaxarid tizimlar orasida ta’sirlashuvning optimal sharoitlarini aniqlash va jarayonni baholashda foydalanilgan (Germaniyaning Konstans universitetini 2023 yil 3 iyundagi ma’lumotnomasi). Natijada, polisaxaridlarni o‘zaro ta’sirlashuvi natijasida polimer komplekslarining shakllanish jarayonini real vaqt rejimida baholash imkoniyati yaratilgan;

xitozanining molekulyar-massaviy va konformatsion tavsiflari, gel-eritmaga fazaviy o‘tishning konsentratsiya chegarasi hamda xitozan uchun optimal erituvchini aniqlash natijalari, xitozanni molekulyar masasini xromatografiya orqali aniqlashda erituvchining pH ko‘rsatkichini belgilash “Biotibbiyotda qo‘llash uchun yangi biodegradatsiyalanuvchi polisaxaridlar sintezi va tavsiflanishi” mavzusidagi O‘zbekiston-Xitoy xalqaro loyihasini amalga oshirishda foydalanilgan (Namangan viloyati hokimligining 2024 yil 15 apreldagi 01-21366-sonli ma’lumotnomasi). Natijada xitozanni gidrodinamik va molekulyar massaviy tavsiflarini aniqlash uchun yetarli darajadagi ion kuchiga ega bo‘lgan erituvchisi aniqlangan;

kumush nanozarrachalarni olishga muhitning pH ta’siri, metilsellyuloza bilan barqarorlashtirilgan nanozarrachalarni olish shartlari va parametrlari to‘g‘risidagi ma’lumotlar “Preparation and characterization of cation exchange membranes” loyihasida foydalanilgan (Pak-Avstriya amaliy fanlar va texnologiya institutining 2024 yil 10 yanvardagi ma’lumotnomasi). Natijada, kation almashinuvchi membranalarda metall ioni aglomeratsiyasi muhitning pH ga bog‘liq ravishda boshqarilgan va o‘lchamlarini aniqlangan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Tadqiqot natijalari bo‘yicha olingan asosiy natijalar 6 ta xalqaro va 10 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma’ruza qilingan va muhokamadan o‘tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e’lon qilinishi. Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha 41 ta ilmiy ishlar chop etilgan, shulardan O‘zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining doktorlik dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarida 18 ta maqola, jumladan, 7 tasi Respublika va 11 tasi xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya kirish, sakkizta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxatidan iborat. Dissertatsiya hajmi 200 betni tashkil etadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY QISMI

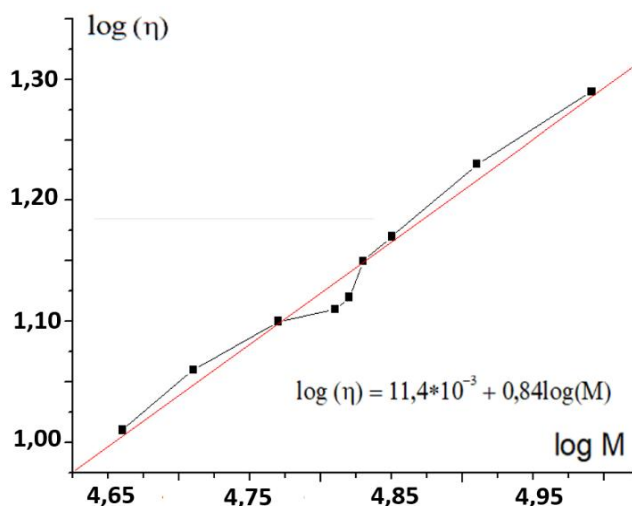
Kirish qismida dissertatsiya ishining dolzarbligi va zarurati asoslanib, tadqiqotning maqsadi, vazifalari hamda ob'yekti va predmetlari tavsiflangan, Respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi ko'rsatilgan, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ilmiy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, tadqiqot natijalarini amaliyotga joriy etish, nashr etilgan ishlar va dissertatsiya tuzilishi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“Istiqbolli polisaxaridlar: manbalari, olinishi va xossalari”** nomli birinchi bobida polisaxaridlar va ular asosidagi IPKlarning tuzilishi va xossalari bo'yicha Respublika va jahonda amalga oshirilgan tadqiqotlarning umumlashtirilgan tahlili keltirilgan. Xitozan va selluloza hosilalari asosida nanomateriallar olish usulining natijalari tahliliy bayon etilgan. *Bombyx mori* xitozani asosida IPKni olish, ularni fizik-kimyoviy va ekspluatatsion xususiyatlarini o'rganish orqali dissertatsiyaning ilmiy vazifalari aniqlangan.

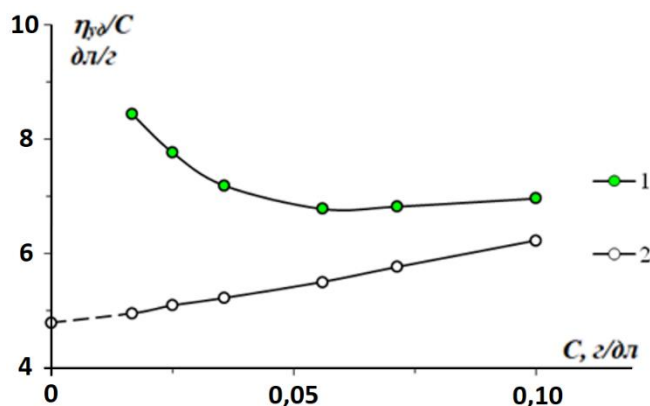
Dissertatsiyaning **“Tadqiqot ob'yektlari va usullari”** nomli ikkinchi bobida *Bombyx mori* XZ, Na-KMS, MS va ular asosidagi polikomplekslar olishning klassik va zamonaviy usullari hamda sintez qilingan moddalarning xususiyatlarini fizik-kimyoviy xossalarni o'rganishda qo'llanilgan tadqiqot usullari haqida ma'lumotlar berilgan.

Dissertatsiyaning **“*Bombyx mori* xitozani va Na-KMSning molekulyar massaviy tavsiflari va gidrodinamik xususiyatlari”** nomli uchinchi bobida XZ va Na-KMS gidrodinamik xususiyatlarini o'rganish uchun yuqori darajadagi toza namunalarni olish natijalari keltirilgan. XZ va Na-KMSni molekulyar massaviy tavsifi va konformatsion xususiyatlari aniqlangan. *Bombyx mori* XZ uchun molekulyar massasini gidrodinamik parametrlar bilan bog'laydigan Mark-Kun-Xauvink munosabati aniqlangan.

Xitozanning gidrodinamik va konformatsion tavsiflari. XZ namunalarining 9 ta fraksiyasi olindi va ularning molekulyar massasi 46-98 kDA oralig'ida bo'ldi. XZning konformatsiyasi $[\eta]=K_{\eta}M^a$ Mark-Kun-Xauvink (MKX) tenglamasi parametrlarini hisoblash yo'li bilan aniqlangan. MKX tenglamasidagi daraja ko'rsatkichi a xarakteristik qovushqoqlikning molekulyar massaga bog'liqligini ikkilamchi logarifmik grafigi yordamida aniqlangan (1-rasm). *Bombyx mori* XZning asetatli buferdagi (pH=4,5) eritmasi uchun aniqlangan a ko'rsatkichi $0,84 \pm 0,02$ bo'lib, makrozanjirning qattiq zanjirli tuzilishga ega ekanligini namoyon etadi. Ushbu qiymat XZ uchun boshqa mualliflar tomonidan turli sharoitlar uchun olingan $0,96 \pm 0,10$, $0,90 \pm 0,20$ va $0,87 \pm 0,18$ qiymatlari bilan mos keladi. Xitozanning konformatsiyasi, polimerlarni molekulyar massasi, xarakteristik qovushqoqligi va sedimentatsiya ko'rsatkichlarini o'zaro munosabatlarini tahlil qilishning yangi yondashuvlari asosida 0,2M asetat buferida (pH=4,5) aniqlandi. Sedimentatsiya ma'lumotlarini o'rganish asosida makromolekulaning konformatsiya ko'rsatkichi Uels-Van Xold munosabati $R=k_s/[\eta]$ orqali aniqlandi. R qiymatining 0,35–0,55 diapozonida bo'lishi XZ makrozanjiri qattiq sterjenli, lekin muayyan darajada



1-rasm. Bombyx Mori xitozanining asetatli buferdagi (pH=4,5) molekulyar massasi va xarakteristik qovushqoqligining logorifmik bog'liqligi.



2-rasm. Na-KMS (1) va Na-KMS+2% NaCl (2)ning suvli eritmaları uchun keltirilgan qovushqoqlikni (η_{sol}/C) konsentratsiyaga (C) bog'liqligi.

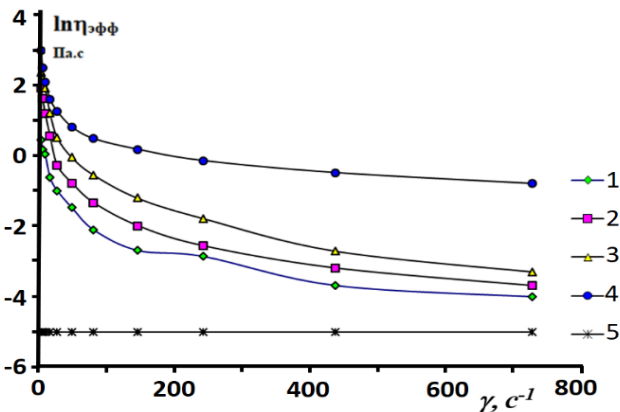
eruvchanligi gidrodinamik tadqiqotlarni olib borish imkoniyatini yaratdi. Na-KMSning (M_η) molekulyar massasi suvli erituvchi uchun qo'llaniladigan MKX $[\eta] \approx 2,33 \cdot 10^{-4} M_\eta^{1,28}$ tenglamasi orqali hisoblangan. Na-KMSning suvdagi eritmaları polielektrolit effektlari bilan tavsiflanganligi sababli (2-rasm), bu effekt 2%-li NaCl qo'shilishi bilan bartaraf etildi. Na-KMSning suyultirilgan eritmalaridagi tabiati Xaggin qonuniga binoan o'rganildi. η_{sol}/C ning C ga bog'liqligi orqali xarakteristik qovushqoqlik qiymati $[\eta] = 6,45$ dl/g aniqlandi.

Xitozanning dispers tizimlarini olish va ularning oquvchanligi. XZning suvdagi molekulyar-dispers tizimini olish uchun DD>95% va dispers zarrachalar o'lchamlari 80-120 mkm bo'lgan namunalari olindi. Dispers XZning xususiyatlari Reotest-2 qurilmasida siljish oqimida o'rganildi. Turli DD ega namunalari uchun effektiv qovushqoqlikni ($\ln \eta_{eff.}$) siljish oqimining tezlik gradiyenti (γ) bilan bog'liqligini ifodalovchi reogramma shakllantirildi (3-rasm). Ko'rinib turibdiki,

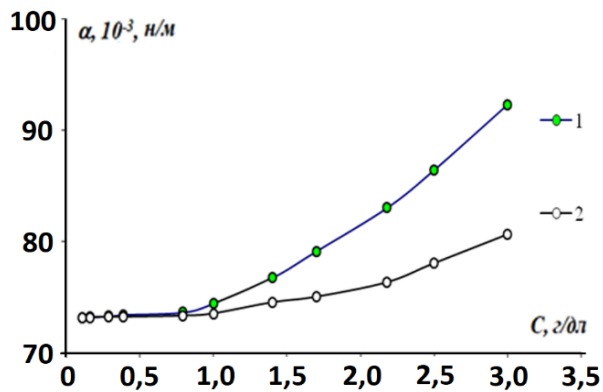
egiluvchanlik xossasi mavjudligini bildiradi. XZning 2 ta namunasi uchun sedimentatsiya ko'rsatkichlariga muvofiq $\log[s]/M_L$ va $\log k_s \cdot M_L$ qiymatlari aniqlandi va ular mos ravishda $0,85 \cdot 10^{12}$, $0,95 \cdot 10^{12}$ va $1,10 \cdot 10^{-11}$, $1,35 \cdot 10^{-11}$ ni tashkil etdi. M_L - xitozan molekulasining birligining massasi (160 g/mol). Ushbu qiymatlarni biopolimerlar uchun "Konformatsiyalar zonasi" kalibrlash diagrammasiga kiritish bilan XZ namunalarining konformatsiyasi aniqlandi va u qattiq tayoqchaga xos, lekin egiluvchanlik holatiga yaqinlashish borligini ko'rsatdi. Xulosa qilib aytish mumkinki, XZ makromolekulasi qattiq zanjirli bo'lsada, unda yarim egiluvchanlik xossalari mavjuddir. Mazkur usul bilan aniqlangan xitozanning konformatsiyasi qovushqoqlik orqali hisoblangan MKX munosabatidagi ko'rsatkichlar K_η ($11,4 \cdot 10^{-3}$) va a (0,84) bilan ham tasdiqlanadi.

Na-KMSning beshta namunasi fraksiyalab eritish yo'li bilan olindi, ularning molekulyar massasi diapozoni 61-127 kDA oralig'ida bo'ldi. Almashinish darajasi $\gamma \approx 0,8$ bo'lgan Na-KMS namunalarining to'liq

xitozanning (1-4) namunalari suvdagi xitin zarralaridan (5) farqli o'laroq, nonyuton oqimi bilan tavsiflanadi.



3-rasm. DD turlicha bo'lgan xitozanning dispers tizimlari uchun suvli muhitda effektiv qovushqoqligini (η_{eff}) siljish oqimining tezlik gradiyentiga (γ) bog'liqligi: 1) DD=30%; 2) DD=62%; 3) DD=78%; 4) DD=95%; 5) Xitin.



4-rasm. Na-KMSning suvli (1) va 2% NaCl (2) eritmasida sirt tarangligi ko'ffisiyenti (α) ni konsentratsiyaga (C) bog'liqligi.

eritmalarining o'rtacha konsentrlangan sohasida polielektrolit effekti mavjud bo'lganda sirt tarangligi nisbatan yuqori bo'ladi. Na-KMSning eritmasiga quyimolekulyar tuzni qo'shishi sirt tarangligini kamaytirishi xossasi, aynan polimer-polimer ta'siri orqali kompleks olishda chegaraviy ta'sirlashishga ijobiy ta'sir qilishini aytish mumkin.

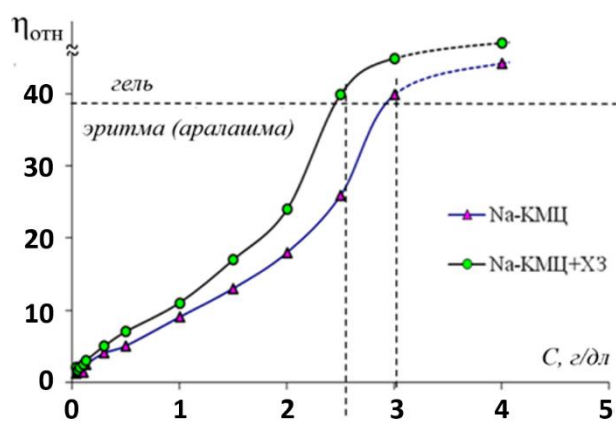
Dissertatsiyaning "**Bombyx mori** xitozani va Na-karboksimetilsellyulozaning konsentrlangan eritmalarining tabiati. Reologik tadqiqotlar" nomli to'rtinchi bobda o'rtacha konsentratsiyali diapozonida XZ va Na-KMS eritmalarining fizik-kimyoviy xususiyatlari va reologik xossalari o'rganildi, bunga sabab o'rganilayotgan polisaxaridlar amaliyotda asosan o'rtacha va yuqori konsentrlangan eritmalar shaklida qo'llanilishi bilan, shuningdek reologik

Dispers tizimlarning oqimiga deformatsion ta'sir natijasida dastlab bo'kishi, qisman erishi (1-3) va to'liq erishi (4) va zarrachalar o'z shaklini saqlab qolishi (5) aniqlandi. XZning DDni ortishi samarali qovushqoqlikni (η_{eff}) ortishiga olib keladi, bu XZni gel xosil qilishi va erishi bilan bog'liq. XZni bunday tabiatini dispers tizimdagi erigan va erimagan zarrachalarining o'zaro ta'sirlashuvi belgilab beradi. Shuning uchun, tizimlarning qovushqoq oqimining faollashuv energiyasini aniqlash juda muhimdir.

Na-KMS eritmasi misolida polielektrolit effekti mavjud bo'lgan va bo'lmagan holatida sirt tarangligini namoyon bo'lishi hususiyatlari takomillashtirilgan Rebinder qurilmasi yordamida o'rganildi. Na-KMSning polielektrolit effekti sirt tarangligini o'rganishda ham tasdiqlandi. 4-rasmdan ko'rinib turibdiki, o'rtacha konsentrlangan eritma suyultirilganda (1-3g/dl) polielektrolit effekti kuzatilib, Na-KMS eritmasi uchun α ko'ffisiyentini intensiv pasayishi kuzatiladi (4-rasmdagi 1-egri chiziq). Eritma suyultirilgan ($C < 1$ /dl) sohasida α ning kamayishi sezilarsiz va egri chiziq bir-biri bilan tutashadi.

Olingan natijalar shuni ko'rsatadiki,

tadqiqotlarni amalga oshirilishi esa XZ va Na-KMSning o‘zaro ta’sirlashishi yuzasidan muhim ma’lumotlar berishi bilan izohlanadi.



5-rasm. Na-KMS eritmasi va XZ/Na-KMS (90:10) aralashmasi uchun nisbiy qovushqoqlikni (η_{nis}) konsentratsiyaga (C) bog‘liqligi.

kuchayishi, ya’ni qarama-qarshi zaryadga ega polisaxaridlar zanjirining to‘qnashish joylarida tugunlar hosil bo‘lishi va pirovardida makromolekulalarning strukturalanishi tufayli sodir bo‘ladi. Bunday natija, XZ va Na-KMS o‘zaro birikib plyonka hosil qila olish qobiliyati mavjudligini ko‘rsatadi. Ta’kidlash joizki, hosil bo‘ladigan tugunlar soni, bir nechta omillarga, xususan muhitning pH qiymatiga bog‘liq bo‘ladi. Bunday gellar mexanik ta’sir va haroratda oqishi mumkin. Shu bois, oqishning reologik xossalarini o‘rganish tizimdagi ichki va tashqimolekulyar ta’sirlashishini hamda strukturaviy o‘zgarishlarni baholashga imkoniyat beradi.

Na-KMS gelling oqimdagi tahlili turli haroratlarda Na-KMS gellari uchun samarali qovushqoqlik ($\ln\eta_{\text{eff}}$)ni tezlik gradiyentiga (γ) bog‘liqligida o‘rganildi va oqim tezligi gradiyenti oshishi bilan samarali qovushqoqlik qiymatlari monoton ravishda pasayishi kuzatildi, bu esa siljish oqimida haroratning oshishi molekulalararo bog‘lanishlarning uzilishiga yordam berishini anglatadi. Na-KMS gellar nafaqat siljish ta’sirida, balki issiqlik ta’sirida ham suyuqlik holatiga aylanadi, bunda gel tuzilmalari nisbatan intensiv buziladi va dinamik oqim ta’minlanadi.

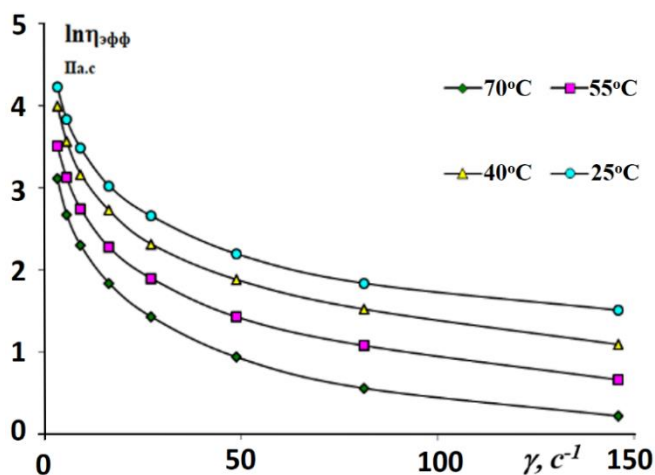
Tajribalar natijasida Na-KMS uchun hisoblangan faollashuv energiyasining $E_a=18,28$ kJ/mol qiymati molekulalararo vodorod bog‘larining energiyasi sohasida (3-30 kJ/mol) ekanligini va siljish oqimida Na-KMSda molekulalararo vodorod bog‘larning uzilishini ko‘rsatadi.

Xitozan gelling oqimdagi xususiyatlarini o‘rganish natijasida harorat ortishi bilan xitozanni DD 78% bo‘lgan namunasida qovushqoqlik intensiv ravishda pasayib borishi kuzatildi. Ushbu holat mazkur namunani kislotali muhitda eruvchanligi nisbatan yuqori ekanligi bilan ham bog‘liqdir. Haroratning ortishi XZ makromolekulalarining o‘zaro ta’sirlashuvi buzilishi bilan ham tushuntiriladi. DD 78% bo‘lgan XZ namunasi uchun aniqlangan faollashuv energiyasi $E_a = 44,3$ kJ/mol ni tashkil etdi. Shuningdek, XZ eritmalarining oquvchanligiga DD ta’siri 30 va 62% lik namunalarda ham o‘rganildi. Aniqlanishicha, DD ortishi bilan faollashuv

5-rasmda Na-KMS eritmasi va XZ/Na-KMS aralashmasi (10:90 hajm,%) konsentratsiya (C) ortib borishi bilan gel xosil bo‘lishining gidrodinamik holatini ko‘rsatadi. Tajribadan aniqlandiki, Na-KMS eritmasi konsentratsiyasining ortishi bilan $C \geq 3$ g/dl dan yuqori holatda va XZ/Na-KMS aralashmasi $C \geq 2,5$ g/dl bo‘lganda tizimlarning nisbiy qovushqoqligi sezilarli darajada oshadi. Qovushqoqlik o‘zgarishining bunday tabiati, XZ/Na-KMS tizimida gel hosil bo‘lishi molekulalararo o‘zaro ta’sirning

energiyasi ortib boradi. Ushbu holat DD darajasi ortishi bilan molekulararo ta'sirlanish kuchayib borishi bilan tushuntiriladi.

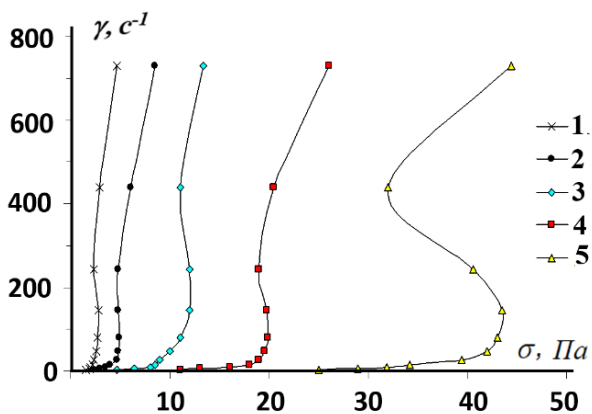
X3/Na-KMS gelini oqimdag harakatining tahlili XZ va Na-KMS gellarining 5% li eritmalarini 10:90 xajmiy foiz nisbatda aralashtirilib o'rganildi. Reologik tahlillar 25, 40, 55, 70°C haroratlarda amalga oshirildi. Bunda XZ/Na-KMS gellarining strukturaviy va fazaviy holatini o'zgarishiga alohida e'tibor qaratildi



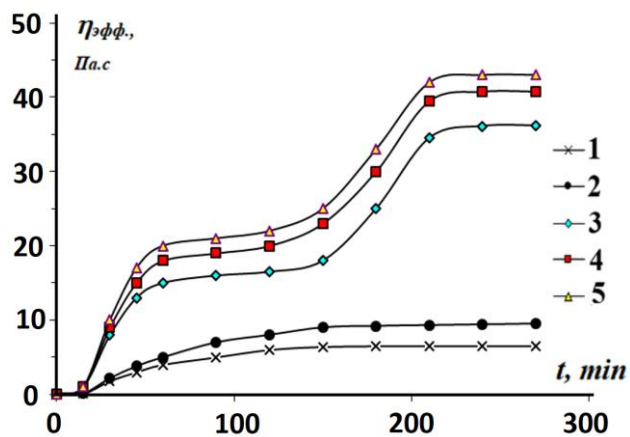
6-rasm. Xitozan/Na-KMS gellari (10:90 hajm, %) uchun samarali qovushqoqlik ($\ln \eta_{\text{eff}}$)ni tezlik gradiyenti (γ)ga bog'liqligi, 25°C, 40°C, 55°C va 70°C haroratlarda.

gellarning suyuq holatga o'tishiga qaramay, fazalarni ajralishi sodir bo'lmaydi. X3/Na-KMS tizimi uchun faollanish energiyasi qiymatining XZ va Na-KMS ga nisbatan o'rtacha qiymatda bo'lishi komponentlarning o'zaro bog'lanish mavjudligidan va bu gelning reologik xossalarida xam namoyon bo'lishi bilan izoxlanadi.

Xitozan mikrozarachalarining oqimdag xususiyatlari. XZ namunalari kukunli va zarrachali shakli eritmalar tayyorlash va ularni amaliyotda qo'llash uchun juda qulay shakldir. XZ gidrogeli tashqi maydonlar ta'siriga, ayniqsa oqimning deformatsiya ta'siriga juda sezgir bo'lganligi sababli, suvli muhitda va eritmada o'rganildi. Ushbu tadqiqot uchun xitin (XT) va deasetillanish darajasi 57%, 85%; 89% va 96% bo'lgan, o'rtacha o'lchami 250 mkm XZ namunalari olingan. Xitin va XZ mikrozarachalarining bo'kishi natijasida o'lchamlarining o'zgarishi optik mikroskopiya usuli yordamida aniqlangan. Siljish oqimi davomida bo'kkan mikrozaralar haqidagi ma'lumotlarni qiyosiy o'rganish shuni ko'rsatdiki, namunalar nonyuton suyuqliklar tabiati bilan tavsiflanadi, bu ayniqsa yuqori siljish kuchlanishlarida (σ) DD katta bo'lgan namunalar uchun aniq namoyon bo'ladi (7-rasm). Namunalarning $\gamma < 400 \text{ s}^{-1}$ sohadagi egri chiziqlarining sinishi mavjudligi, mikrozarachalardagi deformatsion o'zgarishlari bilan bog'liqdir. Bundan tashqari, $\gamma > 400 \text{ s}^{-1}$ sohada namunalar Nyuton suyuqliklari kabi harakat qiladi. Bunday holda, gidrogel namunalari (DD $\geq 90\%$) pastasimon ko'rinishga ega bo'ladi. Bu albatta, oqimdag deformatsiyalangan gidrogyel zarralarining bir-biriga yopishishi natijasidir.



7-rasm. 1) XT; 2) XZ (57%); 3) XZ (85%); 4) HZ (89%); 5) XZ (96%) mikrozarrachalar uchun tezlik gradiyentining (γ) siljish kuchlanishiga (σ) bog'liqligi.



8-rasm. XZ mikrozarrachalarini 2%li CH_3COOH da ($\gamma=730\text{s}^{-1}$) qovushqoqligining (η_{eff}) kesishuv oqimi vaqtiga (t) bog'liqligi 1) XT; 2) XZ (57%); 3) XZ (85%); 4) XZ (89%); 5) XZ (96%).

Kislotali muhitda XZ namunalari nafaqat bo'kadi, balki eriydi ham (8-rasm). Ushbu jarayonlar tabiatan kinetik bo'lib, sezilarli darajada DDga bog'liqdir. XZni kislotali muhitda erishi ko'p bosqichli bo'lib, bu intensiv bo'kish, mikrozarrachalarning deformatsion tartiblashuvi, makrozanjirlarning buzilmasdan parchalanishi va erishi, siljish oqimi ta'siri yo'nalishi bo'yicha makromolekulalarning deformatsion tartiblanishi bilan tushintirildi.

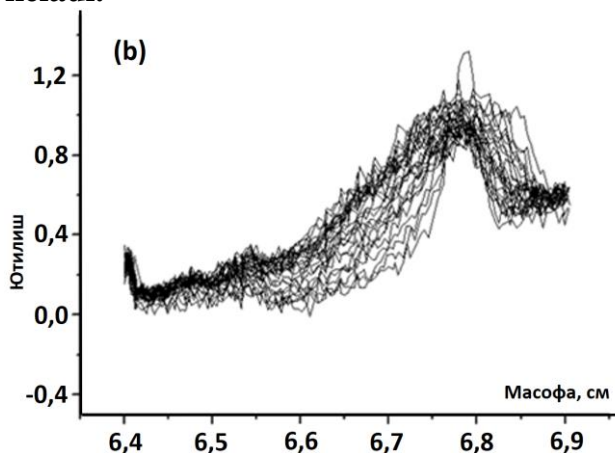
Dissertatsiyaning "Xitozan va Na-KMS asosida kompleks va plyonkalarini olish va ularning fizik-kimyoviy xossalari" nomli beshinchi bobida dastlab xitozanni flyurossent moddasi bilan modifikatsiya qilish tajribasi keltirilgan. Flyurossent xitozanini (XZ/FITS) olish uchun flyurossen-5-izotiosianat qo'llanildi. XZ/FITS 100/1 va 50/1 miqdoriy nisbatlarda olindi. Sintez qilingan flyurofor xitozan UB nurini yuqori darajada yutishi aniqlandi va natijada analitik ultrasentrifuga (AUS)ning UB-optik tizimida xitozanni ko'rinishini ta'minladi. Shu bilan birga, fluroizosianat xromofor guruhining kiritilgan miqdori xitozanni konformatsion va molekulyar massaviy ko'rsatkichlarini buzmasligi tajribalarda ko'rsatildi.

AUSda sun'iy qatlamlanish usuli bilan XZ va Na-KMS asosida IPK olish uchun OPTIMA XL-A AUS qo'llanildi. Buning uchun ta'sirlashadigan eritmalarning to'qnashish qatlamini hosil qiluvchi takomillashtirilgan maxsus kyuvetadan foydalanildi. XZ/Na-KMS IPK hosil qilishda variatsiyalangan tajriba shartlari 1-jadvalda ko'rsatilgan. Barcha tajribalar uchun AUSning UB detektor skanerlash ma'lumotlari olingan. 9-rasmda namuna sifatida 1-jadvaldagi "b" tajriba uchun UB-skaner diagrammasi keltirilgan. Ushbu jadvaldagi barcha tajriba sharoitlarida polimerlarning o'zaro ta'sirlashuvi kuzatildi, lekin turlicha tavsifdagi kompleks shakllanishi qayd qilindi. Ushbu holat polimerlarning molekulyar massasi, eritma konsentratsiyasi va pH qiymati turlicha bo'lganligi bilan izohlandi.

1-jadval. AUSda XZ va Na-KMS IPK hosil qilishning tajriba sharoitlari.

N	pH	Xitozan		Na-KMS	
		MM, 10 ³	Cer, %	MM, 10 ³	Cer, %
a	4,5	100	2,0	120	1,0
b	4,5	100	2,5	120	1,0
c	4,5	100	3,0	120	1,0
d	4,5	50	2,0	120	1,0
e	4,5	50	2,5	120	1,0
f	4,5	50	3,0	120	1,0
g	3,6	100	2,5	120	1,0
h	5,5	100	2,5	120	1,0

9-rasm. AUSda XZ/Na-KMS kompleksi shakllanishining UB signali. $\lambda=210$ nm. Rotorning aylanishi 3000 ayl/min. 1-jadvaldagi "b" tajriba sharoitiga to'g'ri keladi.



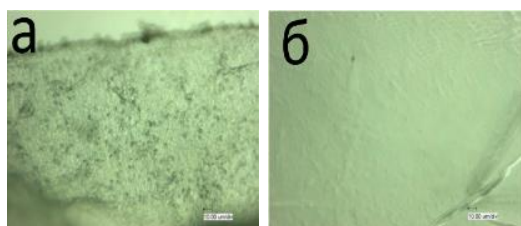
Polimer kompleksini shakllanishining kinetikasi UB signallarni vaqt birligida kengligining o'zgarishini baholash orqali amalga oshirildi va hosil bo'lgan plyonkaning sifat ko'rsatkichlari, xususan, plyonkaning qalinligi (PQ), plyonkaning shaffofligi (PSH), plyonkaning gomogenligi (PG), plyonkaning simmetriyasi (PS)

2-jadval. Analitik ultrasentrifugada XZ va Na-KMS IPKni shakllanishi ko'rsatkichlari.

№	Cxz, %	pH	C _{KMS} , %	PQ, mkm	PG	PS	PSH
MM(XZ)=50•10³ Da							
1	2.0	4.5	1,0	630	0,70	0,35	2.2
2	2.5	4.5	1,0	525	0,67	0,55	2.2
3	3.0	4.5	1,0	655	0,73	0,60	2.2
MM(XZ)=100•10³ Da							
4	2.0	4.5	1,0	470	0,66	0,64	2.3
5	2.5	4.5	1,0	565	0,87	0,80	2.3
6	3.0	4.5	1,0	650	0,76	0,74	2.3

UB signalining shaklini tahlil qilish orqali aniqlandi. Ushbu ko'rsatkichlar 2-jadvalda keltirilgan. Gomogenlik, simmetriya, shaffoflik va qalinligi bo'yicha eng yuqori sifat ko'rsatkichiga XZ eritmasi 2,5%, MM=100•10³ g/mol va Na-KMSning eritmasi 1%, MM=120•10³ g/mol va eritma muhiti pH 4,5 bo'lgan sharoitda erishilgan.

Qo'llanilgan uslubning samarasini aniqlash maqsadida polisaxaridlarni oddiy aralashtirish va yuqoridagi usulda olingan plyonkalar mikroskopik tahlil qilingan (10-rasm). Ko'rinib turibdiki, sun'iy qatlamlanish orqali olingan plyonka yuzasining birjinsliligi oddiy usul bilan olingan plyonkaga nisbatan yuqori darajada

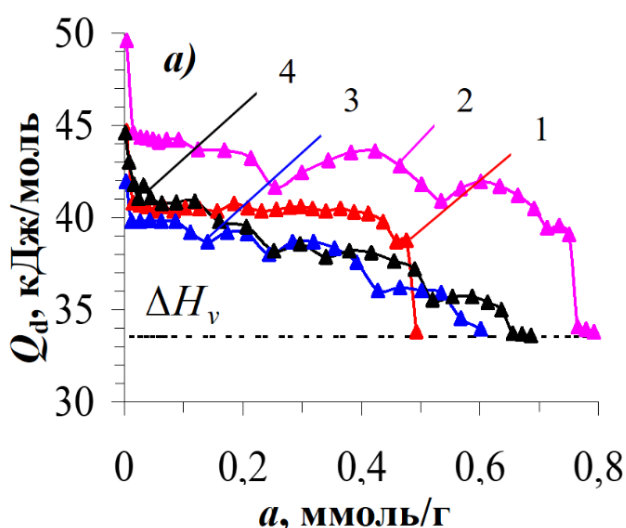


10-rasm. XZ/Na-KMS plyonkasining mikroskopik tasviri, a) eritmalarni aralashtirish yo'li bilan olingan; b) AUSda olingan (1-jadvaldagi «b» tajriba uchun).

XZ, Na-KMS va XZ/Na-KMS IPKning kumush ionlariga nisbatan sorbsion qobiliyati sifat va miqdoriy jihatdan baholandi. $C_{Ag^+}=20$ mg/ml va $C_{Ag^+}=40$ mg/ml eritmadan kumush ionlarini XZda yutilishi 13,10% va 48,26% ni, Na-KMSda $C_{Ag^+}=20$ mg/ml da Na-KMS Ag^+ 41,84% yutilish aniqlandi. XZ/Na-KMS IPKning sorbsion xususiyatlari yuqori ekanligi va kumush ionlari konsentratsiyasining o'rganilgan diapazonlarida (20,40 mg/ml) 54,66-56,44% ni tashkil qildi.

Mikroskopik tahlillardan aniqlandiki, XZ/Ag va Na-KMS/Ag namunalarining plyonkalarida sferik va kubik zarrachalar hosil bo'lib, kumush NZ hosil bo'lganligini va ular polimer matrisasi bo'ylab tarqalishi monodispers ekanligi aniqlandi.

XZ/Na-KMS IPK plyonkalarining organik moddalarga nisbatan sorbsion xususiyatlari vakuum-kalorimetrik usulda o'rganildi. Benzol va toluol sorbsiyasining differensial issiqlik, izoterma, entropiya va termokinetik qiymatlari aniqlandi.



11-rasm. Benzol adsorbsiyasining differensial issiqligi: (gorizontal shtrixli chiziq-benzolning kondensatsiyalanish issiqligi); 1-XZ, 2-XZ/Na-KMS (9:1), 3-XZ/Na-KMS (1:9), 4-XZ/Na-KMS (1:1).

0,3; 0,5; 0,6 va 0,7 mmol/g ni tashkil etdi. Shuningdek, XZ/Na-KMS=9:1 hajm.% namunasida toluolning adsorbsion qiymatlari yuqori ekanligi aniqlandi. Adsorbsion jarayonning bunday tabiatga ega bo'lishi IPKdagi polimerlarning funksional guruhlarning tabiatiga bog'liqligi bilan izohlandi va aromatik birikmalarning sorbsiyalanishida molekulararo gidrofob ta'sirlashish orqali amalga oshishi bilan tushuntirildi.

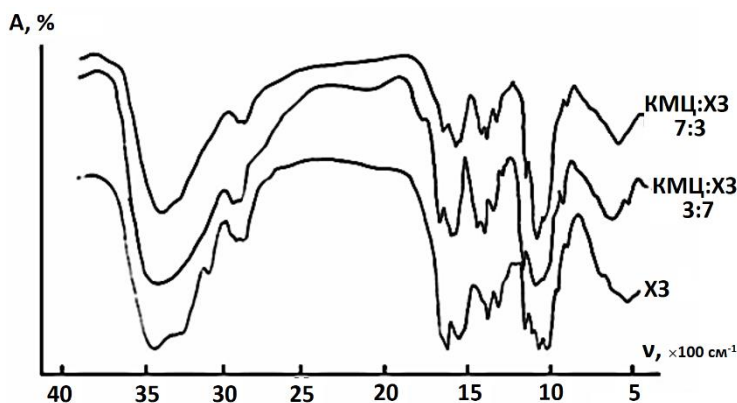
Dissertatsiyaning "**Dastlabki polimer matrisalar va IPKning spektral hamda mikroskopik tadqiqotlari**" nomli oltinchi bobida polikompleksni tashkil etuvchi alohida polisaxaridlarni va o'zaro ta'sirlashuvining identifikatsiyasi va qiyosiy tahlillari amalga oshirilgan.

XZ va XZ/Na-KMS IPKning 9:1,1:9,1:1 hajmiy nisbatlardagi plyonkalarida benzol va toluol molekularining entropiya, izoterma va issiqlik muvozanat vaqtining differensial issiqligi aniqlandi va organik moddalarning sorbsiyalanishi bilan izohlandi (11-rasm).

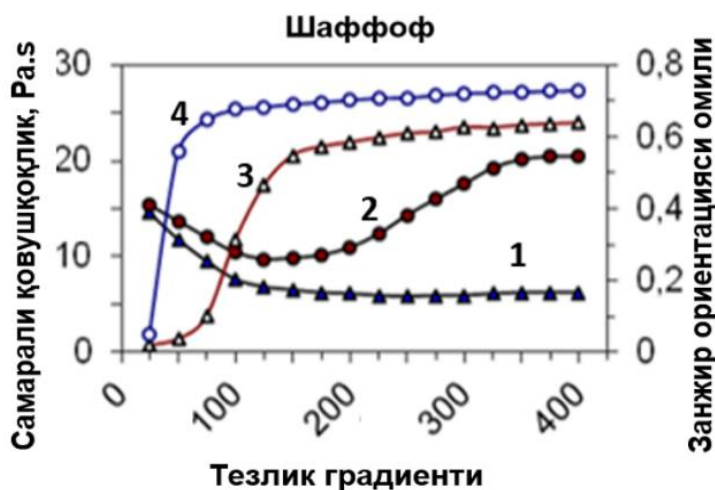
Sorbsiyalangan benzol miqdori XZda va 9:1, 1:9 va 1:1 hajm nisbatlaridagi XZ/Na-KMS IPKda mos ravishda 0,5; 0,8; 0,6 va 0,7 mmol/g ni tashkil qildi. XZ/Na-KMS=9:1 namunadagi benzolning adsorbsion qiymatlari boshqa namunalarga nisbatan yuqori ekanligi aniqlandi.

XZdagi va 9:1, 1:9, 1:1 nisbatdagi XZ/Na-KMS IPKda toluolning sorbsiyalangan miqdori mos ravishda

XZ namunalarining spektral YaMR-spektroskopik tadqiqotlari natijalari asosida makromolekulalarning magnitlanishi va harakatchanligining qiymati molekulyar og'irlikka bog'liqligi ko'rsatilgan.



12-rasm. XZ va turli tarkibdagi XZ/KMS tizimining IQ-spektri.



13-rasm. XZ eritmalari va uning Na-KMS (1:0,1) bilan aralashmalari uchun qovushqoqlik (1-XZ, 2-XZ/Na-KMS) va oriyentatsiyalashuvining ko'ndalang maydon tezlik gradiyentiga (3-XZ, 4-XZ/Na-KMS) bog'liqligi.

keyin $\gamma=200s^{-1}$ da platoga yetadi. Aralashma holatida $\gamma=200s^{-1}$ dan keyin samarali qovushqoqlikning ortishi kuzatiladi, bu XZ va Na-KMS molekulari o'rtasida samarali o'zaro ta'sir mavjudligini ko'rsatadi. Bunda zanjir oriyentatsiya koeffitsiyenti 0,6-0,7 ga yetadi. Bu esa, XZ va Na-KMS molekulari yuqori oriyentatsiyalangan holatda ekanligini bildiradi va o'z o'rnida polisaxaridlarning molekulari yuqori yo'naltirilgan holatga o'tkazilganda o'zaro samarali ta'sir qilishini bildiradi. Shu bilan birga, XZ va KMS eritmalari va aralashmalarining shaffofligi saqlanib qolishi polisaxarid molekulari o'rtasida taxminan 1-10 nm masshtabda tugunlar paydo bo'lishini ko'rsatadi, chunki ushbu masshtab qiymatidan yuqori struktura elementlari mavjud bo'lsa eritma loyqalikni namoyon qiladi.

IQ spektrlari orqali XZ, Na-KMS va ularning turli nisbatdagi aralashmalari tahlil qilindi (12-rasm). XZ:KMS pilyonkalari spektrlarida xitozanni yutish sohasi aniq ifodalangan bo'lib, bu dastlabki polimerdagi yutilishlarning yuqori intensivligi bilan bog'liqdir. XZ:KMS tizimining 2:8 va 7:3 nisbatlari uchun vodorod bog'lari bilan ta'sirlashgan OH-guruhlarining valent tebranishlari yutilish sohasini kichik tebranishlar sohasiga ($3420-3430\text{ cm}^{-1}$) biroz siljishi va intensivligining ortishi kuzatilgan. Ushbu o'zgarish, KMS va XZ molekulararo vodorod bog'lari hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi.

XZ/Na-KMS aralashmasida "polisaxarid-polisaxarid" o'zaro ta'sirini aniqlash uchun polarizasion-ultramikroskopik tadqiqotlar o'tkazilgan (13-rasm). Ko'rinib turibdiki, XZ eritmasining samarali qovushqoqligi dastlab siljish maydonining tezlik gradiyenti (γ) ortishi bilan kamayadi va

Dissertatsiyaning “***Bombyx mori* xitozanining termodinamik parametrlari. Xitozan va Na-karboksimetilsellyulozaning o‘zaro ta’sirlashuvini modellash** nomli yettinchi bobda dastlabki polimerlarning termodinamik barqarorligi va *Bombyx mori* xitozani eritmasining ionlanish jarayonidagi termodinamik parametrlari va XZ bilan Na-KMSning o‘zaro moyilligi modellashtirilib o‘rganilgan.

Ionlanish jarayonida eritmadagi XZning konformatsion holati termodinamik parametrlarining o‘zgarishi orqali o‘rganildi. Tajribalar XZning 0,1 N HCl dagi konsentratsiyasi 0,1% bo‘lgan eritmasida (DD=95%) o‘tkazildi. pH qiymatlari turlicha bo‘lgan ionlanish darjasi α va haroratlarda T o‘lchandi va pK qiymati $pK = pH - \lg[\alpha/(1-\alpha)]$ formulasi yordamida hisoblandi. Olingan ma’lumotlarga asosan pK ning α bilan turli T dagi bog‘liqligi shakllantirildi. XZ eritmasini ionlash jarayonida zanjir konformatsiyasidagi o‘zgarishlarini tavsiflovchi ΔG_{konf} Gibbs energiyasi hisoblab chiqildi. Xitozan makromolekulasini ionlanishdagi konformatsion o‘zgarishidagi Gibbs energiyasi ΔG_{konf} 1,48-1,51 kJ/mol oralig‘ida aniqlandi. ΔG_{konf} ning harorat ortishi bilan ko‘tarilishi konformatsion o‘zgarishda termodinamik muvozanatga erishish uchun issiqlik sarf etilishi bilan izohlanadi. Konformatsion o‘zgarishlarda entropiya qiymati $\Delta S_{konf} = -1,0$ J/mol·K va entalpiya $\Delta H_{konf} = 1,48$ kJ/mol ekanligi aniqlandi. Ushbu qiymatlar XZ molekulari qattiq zanjirli birikmalar guruhiga kirishini va uning eritmadagi konformatsion o‘zgarishlari unchalik katta emasligini, biroq termodinamik sharoitlar o‘zgartirilsa XZ konformatsiyasi o‘zgarishi aniqlandi.

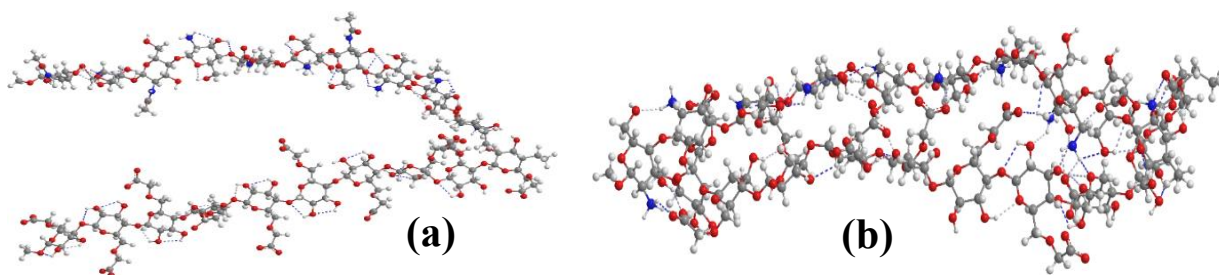
Xitozanning Na-KMS bilan o‘zaro ta’sirining nazariy tadqiqotlarida XZning deasetillanish darajasiga bog‘liq ravishda aminoguruhlar zaryadining taqsimlanishini, zanjir uzunligi turlicha bo‘lgan XZdagi asetamid va aminoguruhlarining Na-KMS bilan o‘zaro ta’sirida va ularning o‘zaro barqaror interpolimer kompleks xosil bo‘lishida guruhlarining reaksiya qobiliyati o‘rganildi.

Kompyuter tajribalarini o‘tkazish uchun xitin va XZ tuzilmalarining modellari yaratildi va hisob-kitoblar quyidagi modellar yordamida amalga oshirildi: 1) xitin va XZning funksional guruhlari; 2) XZning monomer zvenosi; 3) xitinning monomer zvenosi; 4) KMS ning monomer zvenosi; 5) protonlangan XZ va uning xitin bilan dimeri; 6) XZni turlicha uzunlikdagi va deasetillanish darajasidagi sopolimerlari.

Chegaraviy molekulyar orbitallar (MO), yuqori band qilingan MO (YUBMO) va pastki vakant MO (PVMO)lar molekulaning reaksiya qobiliyatini va kinetik barqarorligini baholashga imkon beradi. YUBMO tizimning elektronni berish qobiliyatini, PVMO esa elektronni qabul qilish qobiliyatini baholaydi.

Yuqoridagilar asosida XZ monomer birligining elektron tuzilishi hisoblab chiqildi. Modillardagi reaksiya qobiliyatga ega atomlar va funksional guruhlar aniqlandi va elektrostatik to‘qnashuv natijasida komplekslar ham hosil bo‘lishi aniqlandi. Hisoblash natijalari shuni ko‘rsatdiki, XZ zanjirida asetamid guruhlari sonining ko‘payishi bilan KMS va XZning molekulyar zanjirlari o‘rtasida aniq o‘zaro ta’sir mavjud emas, biroq neytral sharoitda Na-KMS va XZ o‘rtasida faqat zaif Van-der-Vaals ta’sirlashuv kuchlari hamda vodorod bog‘lari ham hosil bo‘lishi ko‘rsatildi.

Hisob-kitoblar XZ zanjirida faqat protonlangan aminoguruhlar mavjud bo'lganda o'zaro ta'sir energiyasining eng past qiymatini ko'rsatdi - 8,907736 kJ/mol, bu XZni barqaror kompleksini xosil qilish uchun yetarli. Kislotali muhit ortishi va XZ zanjirida musbat zaryadlangan aminoguruhlarini ortishi bilan o'zaro ta'sir natijasida asetamid guruhlari va protonlanmagan aminoguruhlarini o'z ichiga olgan zanjirlar bilan ham barqaror polielektrolit kompleksi hosil bo'lishi mumkin (14-rasm). KMS va XZ o'rtasidagi asosiy o'zaro ta'sir kuchsiz Van-der-Vaals ta'sirlashuvidan kuchli elektrostatik ta'sirga o'zgarib, ikki polimerning zanjirlarini ixcham tuzilishga bog'laydi (14-rasm). Molekulyar dinamikani simulyatsiyasi orqali aniqlangan ushbu mexanizmi XZ/KMS IPK shakllantirishning eksperimental natijalarga mos keladi.



14-rasm. 5 ta asetamid guruhini o'z ichiga olgan (a) hamda faqat protonlangan aminoguruh tarkibli (b) 10 ta xitozan birligiga ega zanjirining 10 ta birlikka ega Na-KMS bilan o'zaro ta'sirlashuvi.

Dissertatsiyaning “Xitozan va metilsellyuloza asosida nanostrukturali kompozitsiyalarni tayyorlash va xossalarini o'rganish” nomli sakkizinchi bobida elektrospinning usulida *Bombyx mori* xitozani asosida nanotolalar olish bo'yicha tajribalar hamda XZ bilan stabillashgan kumush nanozarralarini olishga, shuningdek

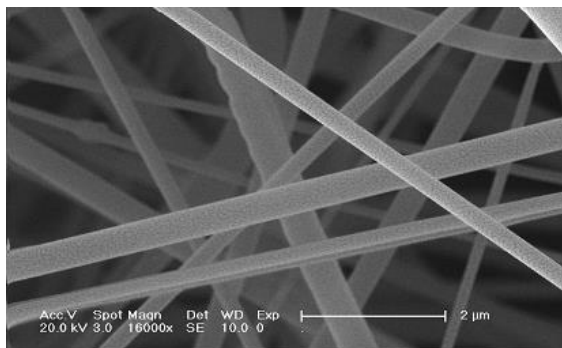
3-jadval. Xitozanning molekulyar massasini nanotolalar diametriga ta'siri.

№	Kuchlanish, kV	Elektrodlar orasidagi masofa, sm	XZ-5	XZ-4	XZ-3	XZ-2
			MM, kDa			
			25,06	48,0	61,6	103,0
			NTlarning o'rtacha diametri, nm.			
1	15	15	230	256	280	320
2	20	15	196	223	256	286
3	30	15	158	164	186	210
4	40	15	120	142	156	186

metisellyuloza-kumush gibrid nanokompozitsiyasini olish va unga eritmaning pH muhitini ta'siriga doir tajribalar keltirilgan.

Dastlab, elektrospinning usuli bilan XZ nanotolalarini olish jarayonida eritmalarining nanotola bo'lib shakllanishida namunalarning molekulyar massaviy qiymatlarini ta'siri o'rganildi (3-jadval). XZ uchun nanotola eritmalarini shakllantirish uchun uch turdagi erituvchilar: sirka kislotasi (SK), chumoli kislotasi

(ChK) va uchftorsirka kislota (UFSK) ishlatilgan. Elektrosinning jarayonining texnik shartlari ham muqobillashtirilgan (3-jadval). XZ namunalarining SK va ChKdagi eritmalari elektrosinning uchun ishlatilganda elektr tokining yuqori kuchlanishi qo'llanilganda ham nanotola oqimi shakllanmadi. Faqat UFSK erituvchi sifatida ishlatilgan namunalarda saqlash yuzasida XZ tolalari to'plangan.



15-rasm. Nanotolaning mikroskopik tasviri. Namuna XZ-5, eritma konsentratsiyasi 10% (UFSK), 20 kV elektrodlar orasidagi masofa 15 sm.

O'ta qisqa zanjirlar bo'lsa makromolekulalar yetarli darajada cho'zila olmaydi va tola shakllanishiga ulgurmaydi. Juda uzun zanjirlarda esa makromolekulalar bir-biriga aralashib qoladi, bu esa ularning bir xil cho'zilishiga to'sqinlik qiladi va shuning uchun bir xil yuqori sifatli nanotolalar hosil bo'lmaydi. XZ-5 (MM-25, kDa) namunasining eritmasini turli konsentratsiyalarda elektrosinning qilishda, 10% lik eritma va 20 kV oqim kuchlanishida submikron o'lchamdagi, qisqa va shoxlangan tolalarsiz yuqori sifatli nanotolalarni olish uchun eng mos deb topildi. Tolaning o'rtacha diametri 196 nm va taqsimlanish diametri 120-230 nm. Ushbu sharoitda olingan, tarkibi morfologiyasi bo'yicha eng birjinsli bo'lgan nanotolaning mikroskopik tasviri 15-rasmda keltirilgan.

Xitozan bilan stabillashgan kumush nanozarrachalarini olish.

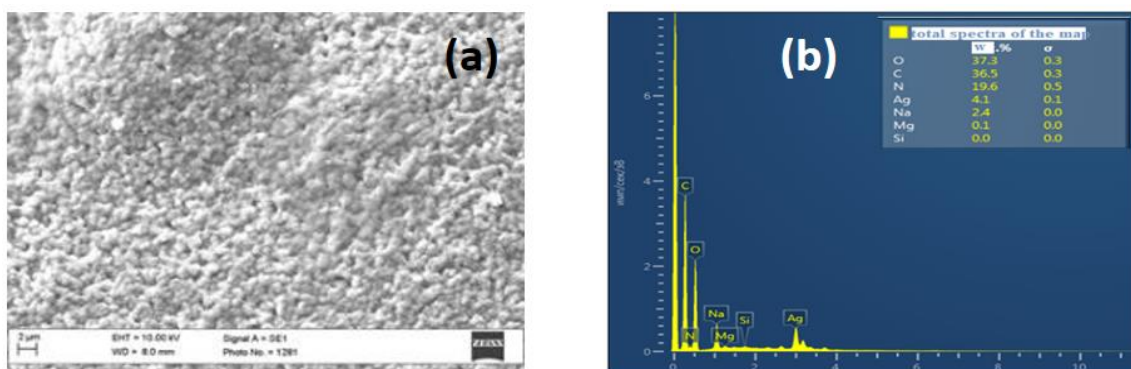
Ma'lumki, olingan metall nanozarrachalar o'lchamlari bo'yicha qisqa taqsimlanishga ega bo'lmasa va muhitda turli vositalar bilan barqarorlashtirilmasa nanozarrachalar tez oksidlanadi va aglomeratsiyaga uchraydi, bu esa ulardan foydalanishni qiyinlashtiradi. Shu munosabat bilan, biologik faol va toksik bo'lmagan dori vositalarini yaratishda qo'llash mumkin bo'lgan AgNZ larini barqarorlashtirish uchun *Bombyx Mori* xitozani qo'llanildi.

Kumush ionlarini alifatik alkanol ishtirokida qaytarish quyidagicha amalga oshirildi: kumush nitratning 5×10^{-3} M eritmalari 0,1n NaOH yordamida pH qiymati 6 dan 11 gacha bo'lgan holda tayyorlangan. Keyin AgNO_3 eritmasining hisoblangan miqdori qayta oqim kondensatori bilan jihozlangan reaktorga qo'shildi va $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3/\text{Ag}^+=10:1$ molyar modulida qaytaruvchi propanol-2 ning qaynash nuqtasida eritma 1 soat davomida intensiv aralashtirildi. Eritmalarning rangining o'zgarishi kumush nanozarrachalarning "ex situ" sharoitida, ya'ni barqarorlashtiruvchi vosita bo'lmaganda hosil bo'lishini ko'rsatdi.

Zarrachalarning gidrodinamik radiusi va ularning tarqalishi nurni dinamik sochish usuli yordamida o‘lchandi. O‘lchov natijalari shuni ko‘rsatdiki, pH=6 da kumush ionlari tez qaytariladi va zarrachalarning 86 foizi 225 nm tashkil etdi. Eritmada AgNZning taqsimlanishi unimodal bo‘ldi. E‘tiborlisi shundaki, muhitning pH ortishi bilan zarrachalarning polidispersligi ortadi, garchi shu bilan birga ularning eritmalardagi ulushi 70 dan 92,5% gacha oshadi.

Reaksiyon muhitda 23-52-62 mikron o‘lchamdagi nanozarrachalarning mavjudligi pH=8,5-11 da kumush ionlari va qaytaruvchi vosita o‘rtasidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi tezlashganligini va faol ning “ex situ” sharoitida aglomeratsiyalanishiga yordam berishini ko‘rsatadi. AgNZ ning shakllanganligi UB-spektroskopiya, mikroskopiya va rentgen fazali tahlil usullar bilan identifikatsiya qilindi.

Kumush nanozarrachalarning “in situ” sharoitida shakllanishi . Xitozan bilan stabillashgan AgNZ yuqoridagi “ex situ” tartibida XZ ishtirokida olindi va XZ/Ag namunasidan olingan plynkalar elektron skanerlash mikroskopi va rentgen fazali tahlili yordamida tekshirildi. Tanlangan sintez sharoitlarida polimer matrisasida bir tekis taqsimlangan monodispers XZ/Ag ning sharsimon nanozarrachalari hosil bo‘lgan.



16-rasm. Xitozan ishtirokida olingan AgNZlarining mikrofotosurati (a) va EDS spektri (b).

16-rasmdagi energodispers rentgen spektri (EDS) va mikrosurat, xitozan ishtirokida sintez qilingan namunada 4,1% Ag nanozarralari mavjudligini (16(b)-rasm) hamda polimer matrisasida AgNZ bir tekis taqsimlangan xitozan/AgNZning sharsimon nanozarrachalari hosil bo‘lganligini tasdiqlaydi (16(a)-rasm) va XZ bilan barqarorlashtirilganini bildiradi. Rentgen nurlari difraksiyasi spektrida ham AgNZ va polimer matrisa-xitozan uchun kuzatilgan reflekslar mavjud bo‘lib , bu “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS) №04-0783 ma‘lumotlar bazasiga mos keladi.

AgNZ barqarorlashtirish vodorod bog‘larining paydo bo‘lishi bilan boshlanadi va molekulyar darajada koordinasion bog‘larning shakllanishi AgNZ/XZ kompozitsiyani yanada barqaror va funksional qilish uchun yordam beradi.

Metilsellyuloza-kumush gibrid nanokompozitlarining gidrodinamik parametrlariga pH ning ta'siri va ularning mikroblarga qarshi xususiyatlari.

AgNZ hosil bo'lish jarayoniga pH ning ta'sirini o'rganish uchun polimer matrisa sifatida suvda eruvchan sellyuloza hosilasi - metilsellyulozadan foydalanildi.

AgNZ sintezi kumush ionlarini nitratli tuzidan natriy borgidrid bilan qaytarish usuli bilan 40°C da, tuz konsentratsiyasi $[Ag^+]=1.05 \times 10^{-3}$ mol/l, qaytaruvchi $[NaBH_4]=5.25 \times 10^{-4}$ mol/l bo'lganda, eritmani 5 ml/min hajm tezlikda aralashtirib, NaOH yordamida pH o'zgartirilib amalga oshirilgan. AgNZ olish stabilizator ishtirokisiz va polimer matrisa sifatida MSdan foydalanib MS-AgNZ kompoziti olindi va hosil bo'lish jarayoniga pH ning ta'siri o'rganildi. Reaksiyon muhitning pH 5,3 dan 11 gacha o'zgartirilgan sharoitdagi MS va MS-AgNZning o'rtacha kristallit kattaligi Debay-Sherrer formulasi yordamida kristallitlarning tekisliklararo masofalari hamda MS va MS-AgNZ ning o'rtacha kristallit kattaligi hisoblab chiqilgan (4-jadval) va ularning o'lchamlari aniqlangan.

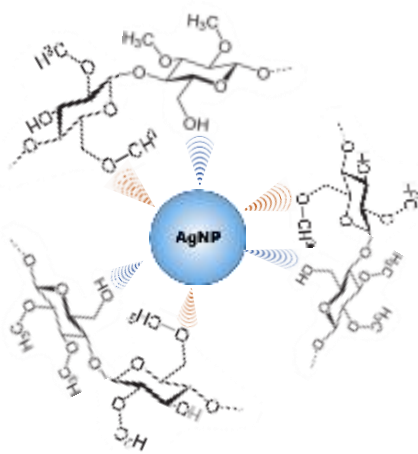
MS kristallitlarining o'lchami 2,9 dan 5,3 nm ($D_{o'rtacha}=4nm$) bo'lishi va MS-Ag nanokompoziti uchun kristallit diametri 15,3 dan 52,4 nm gacha ($D_{o'rtacha}=21nm$)ga o'zgarib turishi aniqlandi (4-jadval). Natijalar polimer eritmalarida metilsellyuloza kristallitlarining aglomeratsiyasi sodir bo'lishini ko'rsatadi.

4-jadval. pH=6,5 da olingan metilsellyuloza va gibrid nanokompozit MS-Ag kristallitlarining ayrim parametrlari.

MS					
N _o	2θ	d, Å	β, °	D, nm	D _{o'rt.} , nm
1	8,99	10,05	1,577	5,28	4
2	19,86	4,46	2,934	2,87	
MS- Ag					
N _o	2θ	d, Å	β, °	D, nm	D _{o'rt.} , nm
1	27,06	3,29	0,56	15,3	21
2	28,59	3,11	0,36	23,5	
3	35,80	2,50	0,26	33,5	
4	43,98	2,15	0,30	29,6	
5	45,70	1,98	0,54	16,6	
6	64,51	1,48	0,25	38,1	
7	77,84	1,25	0,21	48,6	
8	82,08	1,19	0,20	52,4	

AgNZ sintezida pHning qiymatiga bog'liq ravishda o'lchamlari boshqariladigan va polimer matritsasi bo'ylab taqsimlanadigan NZ xosil bo'lishi aniqlandi. Olingan MS-AgNZ 40°C da 96 soat davomida agregativ barqarorligi aniqlandi. MS AgNZni oksidlanish va aglomeratsiyadan samarali barqarorlashtirishi aniqlandi. Olingan gibrid kompozitlar UB, IQ-spektroskopiya, rentgenfazali tahlil, (differensial) termogravimetriya usullari bilan tekshirilgan. JCPDS №04-0783ma'lumotlar

bazasiga mos keladigan kumush NZlarning mavjudligi rentgen tekshiruvlari orqali tasdiqlangan..



17-rasm. MS va Ag NZ o`zaro ta`sirlashuvi.

MS-AgNZ barqarorlashishi o`zaro Van-der-Vaals kuchlari va gidrofob o`zaro ta`sirlar bilan asoslanadigan fizik ta`sirlar, koordinasion bog`lar, elektrostatik ta`sirlashishi hamda vodorod bog`larni hosil bo`lishi bilan tushintiriladi (17-rasm).

MS-AgNZ kompozisiya eritmaları gramm-musbat va gramm-manfiy *Streptococcus salivarius*, *Staphylococcus saprophyticus*, *Streptococcus mitis* va *Proteus vulgaris* patogenlarni o`sisini va rivojlanishini $20,0 \pm 0,4$ mm gacha bo`lgan ingibirlash zonasini tashkil qilgan holda samarali ravishda to`xtatishi aniqlandi.

XULOSA

“Ayrim polisaxaridlar va ular asosidagi polikomplekslarning fizik-kimyoviy xossalari” mavzusida fan doktori (DSc) ilmiy darajasini olish uchun dissertatsiya ishi yuzasidan olib borilgan tadqiqotlar asosida quyidagi xulosalar taqdim etildi:

1. Deasetillanish darajasi 30 dan 95% gacha bo`lgan va o`lchamlari o`rtacha 100 mkm bo`lgan *Bombyx mori* xitozanini dispers namunalari olindi va DD 30 dan 78% gacha bo`lgan xitozan namunalari kolloid-dispers tizimlarni, DD=95% bo`lgan namuna esa suvda molekulyar-dispers tizimlarni hosil qilishi ko`rsatilib erish jarayonini DD bog`liqligi aniqlandi.

2. Ilk bor *Bombyx mori* xitozani uchun molekulyar massasini eritma qovushqoqligiga bog`liqligi qonuniyati aniqlandi. *Bombyx mori* xitozani uchun asetatli buferda Mark-Kun-Xauvink munosabatining ko`rsatkichlari $K_{\eta} = 11,4 \cdot 10^{-3}$ va $a = 0,84$, Uels-Van Xold ko`rsatkichi $R = k_s / [\eta]$ 0,35-0,55 diapazonda ekanligi aniqlandi. *Bombyx mori* xitozani makromolekulasi qattiq zanjirli, qisman egiluvchanligi bo`lgan konformatsiyaga ega ekanligi tasdiqlandi.

3. Na-KMS uchun $C \geq 3$ g/dl da va Na-KMS:XZ uchun $C \geq 2,5$ g/dl da gel hosil bo`lishining chegara konsentratsiya qiymatlari aniqlandi. Na-KMS, XZ va Na-KMS:XZ uchun faollashuv energiyalari (E_a) qiymatlari mos ravishda 18,28; 44,3; 22,92 kJ/mol ekanligi aniqlandi va buning asosida XZ va KMS orasida molekulyar darajada ta`sirlashish borligi isbotlandi. Mazkur tizim uchun molekulalararo ta`sirlashish va o`zaro moyillik mavjudligi oqimda tizimning oriyentatsiyalanishi 0,6-0,7 gacha ko`tarilishi bilan ham tasdiqlandi.

4. Ilk bor xitozan-fluroizosianat sintez qilindi, bu gidrodinamik va boshqa tadqiqotlar uchun analitik ultrasentrifuganing UB-optik tizimida xitozanning ko`rinishini ta`minladi. Shu bilan birga, fluroizosianat xromofor guruhining qo`llanilgan miqdori xitozanni molekulyar massaviy va konformatsion tavsiflarini

buzmasligi ko'rsatildi. Flyurofor xitozan, xitozanni sifat va miqdoriy jihatdan identifikatsiya qilish uchun foydalanilish tavsiya etiladi.

5. Ilk bor analitik ultrasentrifugada sun'iy qatlamlanish usuli orqali *Bombyx mori* xitozani va Na-KMS asosida strukturalangan IPK plyonkalari olindi. Real vaqt rejimida kompleks hosil bo'lish jarayoni baholandi va plyonkaning qalinligi, gomogenligi, simmetriyasi, shaffofligi hamda jarayon kinetikasi aniqlandi. XZni MM 100 kDA, konsentratsiyasi 2,5%, Na-KMSni MM 120 kDA, konsentratsiyasi 1% va pH=4,5 bo'lganda optimal sharoit ekanligi aniqlanib, IPK plyonkasi eng yuqori gomogenlikka, simmetriyaga, shaffoflikka va kichik qalinlikka ega ekanligi aniqlandi. Xitozan/Na-KMS strukturalangan plyonkasini hosil bo'lishida polimerlarning MMga, komponentlarning konsentratsiyasiga, muhitning pHga bog'liqligi qonuniyati aniqlandi. Ushbu usuldan foydalanib boshqa polimer-polimer tizimlar uchun ham plyonka olishda qo'llash tavsiya etiladi.

6. Xitozanning ionlanish vaqtida konformatsion o'zgarishi mavjudligi termodinamik parametrlarni o'zgarishi, Gibbs energiyasi ΔG_{konf} 1,48-1,51 kJ/mol oralig'ida farqlanishi bilan aniqlandi. ΔG_{konf} ning harorat ortishi bilan ko'tarilishi konformatsion o'zgarishda termodinamik muvozanatga erishish uchun issiqlik sarf etilishi bilan izohlandi. Xitozan va Na-KMS IPKda komponentlarning o'zaro moyilligi zamonaviy nazariy modellar yordamida aniqlandi va polimerlar orasidagi o'zaro ta'sirlashuv parametrlari aniqlandi. XZni Na-KMS bilan ta'sirlashishda o'zaro moyillikni ta'minlab beradigan omil – amin guruhining protonlanganlik darajasi ekanligi aniqlandi va uning miqdori polimer kompleksning tuzilishini o'zgartirishi qonuniyati aniqlandi.

7. Na-KMS va XZ/Na-KMS IPKning Ag^+ ni sorbsiyalash xususiyatining sifat va miqdoriy mikrotahlili o'tkazildi. Ko'rsatilgan, komponentlar nisbati 90:10 bo'lgan IPKning sorbsion xususiyatlari, kumush ionlari uchun dastlabki polimerlarga nisbatan yuqori sorbsiya qobiliyatiga ega ekanligi (54,66-56,44%) aniqlandi. Kumush zarrachalarining XZ/Na-KMS IPK plyonkasida monodispers taqsimlanganligi kumush NZ hosil bo'lganligi bilan izohlandi. Shuningdek, XZ/Na-KMS IPKning turli nisbatdagi namunalarda benzol va toluolning adsorbsiyasini tadqiq etish natijasida 9:1 nisbatdagi namunalarda benzol va toluolning sorbsiyalanish qiymatlari 0,7 mmol/g va 0,4 mmol/g bo'lib adsorbsion qiymatlari boshqa namunalarga nisbatan yuqori ekanligi va shu bilan birga adsorbatda bitta metil guruhini paydo bo'lishi bilan sorbsiya qiymatining o'zgarishi XZ/Na-KMS IPKning adsorbatlardagi kichik tuzilmaviy o'zgarishlariga ham sezuvchan ekanligi aniqlandi. Ushbu xossaga ega namunalarni zarur hollarda va tegishli sharoitlarda benzol va toluoldan tozalashda adsorbent sifatida ishlatish tavsiya etiladi.

8. Ilk bor *Bombyx mori* xitozani molekulyar massasini elektrospinningda nanotolalar morfologiyasiga ta'siri ko'rsatildi. Xitozanning yuqori molekulyar massasi tolalarning o'rtacha diametrining proporsional o'sishiga olib kelishi aniqlandi. Tanlangan sharoitda o'rtacha diametri 196 nm, tarqalish diametri 120-230 nm bo'lgan yuqori sifatli, tarmoqlanmagan tolalar olindi. Mazkur tajribalar orqali xitozandan olingan nanotolalar o'lchami uning molekulyar massasiga

bog‘liqligi qonuniyati aniqlandi, shuningdek, endilikda xitozandan nanotola olishda keltirilgan sharoitlardan foydalanish tavsiya etiladi.

9. Xitozan va metilsellyuloza bilan stabillashgan kumush nanozarrachalari sintez qilindi. Xitozan va metilsellyuloza bilan kumush nanozarrachalarini stabillashda kumush NZlari o‘lchamlarini va barqarorligini pHga bog‘liq ravishda o‘zgarishi qonuniyati aniqlandi. Metisellyuloza bilan stabillashgan AgNZlari 96 soat davomida agregativ barqaror ekanligi aniqlandi. Shuningdek, MS bilan stabillashgan AgNZlari gramm-musbat va gramm-manfiy patogenlarni o‘sishi va rivojlanishini samarali to‘xtatishi tibbiyot uchun toksik bo‘lmagan va biodegradatsiyalanuvchi nanokompozisiya yaratish uchun asos bo‘lishi mumkin.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02.30.2019.К/ФМ/Т.36.01 ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ ХИМИИ
И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ**

НАМАНГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

КОДИРХОНОВ МУРОДХОН РАШИДХОНОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ
ПОЛИСАХАРИДОВ И ПОЛИКОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

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

Ташкент - 2024

Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии Республики Узбекистан за номером B2018.2.DSc/K49.

Диссертационная работа выполнена в Наманганском государственном университете

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (polchemphys.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziynet.uz).

Научный руководитель: Рашидова Сайёра Шарафовна
доктор химических наук, профессор, академик АН РУз

Официальные оппоненты: Кудышкин Валентин Олегович
доктор химических наук, профессор

Каримов Аминжон Каримович
доктор химических наук, профессор

Боймирзаев Азамат Солиевич
доктор химических наук, профессор


Ведущая организация: Национальный университет Узбекистана

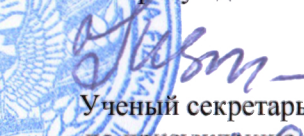
Защита диссертации состоится «21» июня 2024 г. в 14⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.2017.K/FM/T.36.01 при Институте химии и физики полимеров по адресу: 100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Кадыри, 7^о. Тел. (99871) 241-85-94; факс: (99871) 241-26-61, e-mail: polymer@academy.uz.

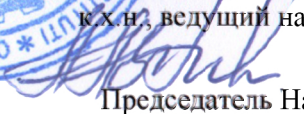
С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института химии и физики полимеров за № 42 (Адрес: 100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Кадыри 7^о, Тел. (99871) 241-85-94)

Автореферат диссертации разослан «6» июня 2024 года.
(протокол рассылки № 1 от 6.06 2024 года).




Н.Р.Ашуров
и.о. председателя Научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.т.н., профессор


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


А.А. Атаханов
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. В мире, особое внимание уделяется выявлению возобновляемых источников биологически активных, биоразлагаемых полимеров, имеющих фундаментальное и практическое значение, а также производству продуктов на их основе. Современная наука о полимерах при разработке химических превращений макромолекул и методов их изучения главным образом опирается на результаты физико-химических исследований, что является основой создания полимерных материалов с заданными свойствами. В связи с этим, исследования, направленные на изучение взаимосвязи строения и свойств полисахаридов и получение материалов на их основе является актуальной задачей современной химии.

В настоящее время, в мире, в связи с быстрым расширением сфер применения полисахаридов, комплексные и систематические исследования реализуются во многих научных центрах мира. В связи со сложностью химической структуры биополимеров проблемы определения структуры и свойств полисахаридов, выделенных из различного сырья, а также создания новых материалов на их основе представляют собой важную научно-практическую задачу, требующую обширных исследований.

В нашей республике особое внимание уделяется вопросам развития полимерной промышленности и науки основанных на использование местных ресурсов. В Стратегии¹ действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан и Концепции² развития науки до 2030 года определены задачи по эффективному использованию местных сырьевых ресурсов для развития национальной экономики. На-карбоксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, хитозан и их производные, являются перспективным сырьем для Узбекистана, поэтому их изучение и модификация на молекулярном уровне, создание на их основе наноматериалов с эффективными свойствами являются важными факторами в этом направлении. Определение свойств указанных полисахаридов в растворах, взаимосвязи их строением, создание полимерных комплексов на их основе а а также разработка новых подходов к оценке качества их свойств является одной из важнейших задач для нашей страны.

Данное диссертационное исследование, в определенной степени, служит выполнению задач, указанных в Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», ПП-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям «химия» и «биология»», в Указе УП-158 от 11 сентября 2023 года «О стратегии

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 28-января 2022 г. № УП-60 «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022 — 2026 годы»

² Указ Президента Республики Узбекистан, от 29 октября 2020 г. № УП-6097 «Об утверждении концепции развития науки до 2030 года»

«Узбекистан-2030»», а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики Узбекистан VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации. Фундаментальные и практические аспекты определения молекулярных характеристик полисахаридов, их модификации и создания наноматериалов, в том числе полимерных комплексов, исследования их физико-химических свойств считаются основными направлениями полимерной науки и материаловедения и реализуется в ведущих научных и образовательных учреждениях мира, в частности в "Reversible Associations in Structural and Molecular Biology" Boston University (США), Biomolecular interaction technologies center (БИТС), National Centre for Macromolecular Hydrodynamics, University of Nottingham (Англия), Max Planck Institute of Colloids and Interfaces (Германия), Physical Chemistry of Macromolecules University of Murcia (Испания), L'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Швейцария), Pusan National University (Южная Корея), Universidad de La Frontera (Чили), Bharathiar University (Индия), University of Technology, Shandong Academy of Sciences (Китай), Institute of Polymer Chemistry, Johannes Kepler University (Австрия), Centro de Biomateriales, Universidad de La Habana, Ave (Куба), Московском государственном университете, Институте высокомолекулярных соединений (Россия), Институте химических наук имени Е.А.Бектурова (Казахстан), Институте химии и физики полимеров АН РУз (Узбекистан).

В результате научных исследований, проведенных в мире, по изучению особенностей молекулярно-массовых характеристик полисахаридов методами молекулярной гидродинамики и изучению поведения макромолекул в потоке, установлению совместимости полимер-полимерных систем, получению ИПК и оценке их характеристик достигнуты определенные результаты. В их числе: разработаны фундаментальные и методические вопросы определения молекулярной массы и конформации полисахаридов (Институт высокомолекулярных соединений, Россия и Ноттингемский университет, Англия); разработкой динамических и механических свойств полисахаридов реологическими методами и концентрированными растворами занимаются в Pusan National University (Южная Корея), Klemson University и Illinois University (США); разработаны теоретический и экспериментальный аспекты получения и оценки качества пленок путем формирования интерполимерного комплекса на основе полимеров в аналитической ультрацентрифуге L'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Швейцария); получена композиция наночастиц серебра с полисахаридами, улучшены ее антимикробные свойства и обеспечена экологическая стабильность (Universidad de La Frontera, Чили); получены и охарактеризованы наночастицы серебра, функционализированные хитозаном, препараты использованы в медицине (Bharathiar University,

Индия); определены морфология и структура наночастиц серебра, стабилизированных полисахаридом (Universitas Syiah Kuala, Индонезия).

В мире широко проводятся научные исследования по изучению хитозана, на молекулярном уровне и созданию на его основе новых материалов для различных нужд. Однако, поскольку хитозан имеет сложное химическое строение и состав, единого стандарта для определения его молекулярной массы до сих пор не разработано.

Выявление новых свойств проявляемых при организации комплекса полисахаридов, которые не присуще компонентам, является предпосылкой для создания ИПК на их основе. Поэтому очень важно создавать необходимые условия и контролировать взаимодействия полимерных компонентов при формировании комплекса. Анализ тенденций мировой науки и производства показывает, что хитозан является наиболее активным и перспективным полисахаридом для комплексообразования.

Степень изученности проблемы. Во многих странах мира развиваются исследования по определению свойств полисахаридов в растворах, их молекулярно-массовых характеристик, получению ИПК на основе хитозана и других полисахаридов. Следует отметить работы таких зарубежных ученых, как Helmut Coelfen (Германия), Steven Harding (Англия), Christine Wandrey (Швейцария), Georgios Staikos (США), Eishun Tsuchida (Япония), Riccardo Muzzarelli (Италия), Hua-Cai Ge (Китай), В. Хуторянский (Англия), Александр Бочек (Россия), Е.А. Бектуров, С.Е. Кудейбергенов (Казахстан) и др. При изучении полисахаридов реологическими методами были проведены исследования по определению особенностей его структуры, изменения текучести и характера его взаимодействия с другими веществами. В связи с этим обширные исследования проводятся такими научными группами ученых, как Osvaldo Compañella (США), Maria G. Miguel (Португалия), Владимир Изумрудов (Россия), Kajal K. Mali (Индия). Ученые Roberto Berlini (Италия), Saranya Sugumar (Индия), Jinhwan Yoon (Южная Корея), Carlos Salas (Чили), Mary Ann White (Канада) получали наноматериалы с использованием хитозана в качестве матрицы и использовали его в качестве биологического препарата.

Развитие изучаемой области в Узбекистане в соответствии с мировыми тенденциями осуществляется благодаря научной школе академика С.Ш. Рашидовой и ведущими учеными как профессоров М.Г. Мухамедиев, Г.И. Мухамедов, А.А. Саримсаков, Х.И. Акбаров, С.И. Инагамов, Н.Р. Вохидова и другие. Несмотря на это в Узбекистане имеется необходимость комплексного подхода к изучению полисахаридов местного значения таких как хитозан *Bombyx mori* (ХЗ), Na-карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ), метилцеллюлоза (МЦ) и их производных. Определение особенностей молекулярной структуры хитозана, а также получение ИПК на основе хитозана и создание наноматериалов на его основе являются вопросами, требующими углубленного исследования в Узбекистане. В частности, не проводились комплексные фундаментальные исследования по таким вопросам, как определение молекулярно-массовых характеристик и конформации хитозана,

разработка усовершенствованных методов получения комплексов хитозана с другими полисахаридами местного происхождения, определение структурных изменений хитозана под влиянием различных факторов и создания методов получения нанокомпозитов на основе хитозана с контролируемыми параметрами и свойствами. Это является основными факторами развития полимерной промышленности и науки в Узбекистане.

Связь темы диссертационного исследования с научно-исследовательскими планами высшего образовательного учреждения, в котором выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с научно-исследовательским планом Наманганского государственного университета и фундаментального проекта Ф-7-19 «Молекулярная масса и конформационные характеристики полисахаридов из местного сырья и влияние на состав, структуру и свойства их поликомплексы» (2012-2016).

Целью исследования является выявление термодинамических и структурных особенностей полисахаридов, получение биоактивных соединений на их основе с включением в полимерную матрицу металлических наночастиц, а также поиск оригинальных методов синтеза поликомплексов методом искусственного наслаивания в аналитической ультрацентрифуге.

Задачи исследования:

изучение особенностей молекулярно-массовых характеристик образцов Na-карбоксиметилцеллюлозы и хитозана методами молекулярной гидродинамики и изучение поведения макромолекул в потоке растворов методом реологии;

определение термодинамических параметров конформации хитозана при ионизации и проведение реологических исследований по установлению совместимости полимер-полимерных систем;

исследование поведения растворов полисахаридов, сорбционных, структурных и морфологических характеристик поликомплекса хитозан/Na-КМЦ различными физико-химическими методами;

установление влияния различных факторов на взаимодействие макромолекул и изучение особенностей получения поликомплексов хитозана методом искусственного наслаивания в аналитической ультрацентрифуге и оценка их характеристик;

изучение влияния молекулярной массы ХЗ на свойства формирования нановолокон при электроспиннинге и выявление роли хитозана и метилцеллюлозы в качестве стабилизатора металлических наночастиц.

Объектом исследования являются хитозан *Bombyx mori* полученный из отходов производства натурального шелка, Na-карбоксиметилцеллюлоза и метилцеллюлоза полученная из хлопковой целлюлозы, поликомплексы на их основе, серебросодержащие полимерные матрицы, нановолокна хитозана.

Предметами исследования является получение полимерных комплексов на основе Na-КМЦ и хитозана, а также оценка их характеристик методом искусственного наслаивания в аналитической ультрацентрифуге. Изучение

молекулярно-массовых характеристик и физико-химических свойств полимерных комплексов. Получение производных полисахаридов и выявление корреляции «синтез-структура-свойства».

Методы исследования. В диссертации применены классические и современные методы исследования полимеров: седиментация, вискозиметрия, реология, термогравиметрия, потенциометрия, электроспиннинг, УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопия, электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, поляризационная ультрамикроскопия, а также математическое моделирование.

Научная новизна работы заключается в следующем:

впервые показана возможность получения структурированной пленки полимерных комплексов методом синтетического наслаивания в аналитической ультрацентрифуге и определены параметры комплексообразования такие как: толщина, гомогенность, симметричность, прозрачность и кинетика комплексообразования. Доказаны структурные особенности полученной в аналитической ультрацентрифуге пленок по сравнению с пленками полученными традиционными методами;

установлены оптимальные условия получения ИПК и выявлены термодинамические и кинетические особенности взаимодействия полисахаридов, обусловленные химическим строением, конформацией макромолекул, совместимостью и ионизационным равновесием ионогенных групп;

впервые выявлена закономерность изменения гидродинамических свойств растворов хитозана *Bombyx mori* в зависимости от молекулярно-массовых характеристик;

установлены особенности влияния молекулярной массы полимеров и их соотношений в комплексе, а также других параметров взаимодействия на эффективность комплексообразования, проанализированы гидродинамические свойства, проявляющиеся на основе реологических исследований, определена степень ориентации цепей изучаемых полисахаридов и их комплексов. Для системы ХЗ/Na-КМЦ определена пороговая концентрация перехода из геля в раствор;

впервые вакуумно-калориметрическим методом качественно и количественно выявлены сорбционные свойства пленок ИПК ХЗ/Na-КМЦ при варьировании соотношений компонентов и установлена зависимость сорбционных свойств пленок ИПК ХЗ/Na-КМЦ от структуры ароматических соединений;

впервые в полимерную цепь хитозана введен флюороизоцианат, который обеспечивала видимость хитозана в УФ-спектре аналитической ультрацентрифуги для гидродинамических и других исследований и при этом молекулярно-массовые и конформационные характеристики хитозана не искажаются при наличии хромофорной группы флюороизоцианата;

доказана взаимосвязь молекулярно-массовых характеристик хитозана с морфологией полученных нановолокон в электроспиннинге, а также

определены оптимальные условия получения высококачественных нановолокон;

впервые определены рН-зависимые свойства и антибактериальные свойства стабилизации наночастиц серебра в виде матрицы хитозана и метилцеллюлозы;

Практические результаты исследований заключаются в следующем:

получены образцы хитозана *Bombyx mori* однородные по составу, с определёнными размерами и молекулярно-массовыми характеристиками;

для местных полисахаридов внедрен новый метод получения и анализа формирования структурированного полимерного комплекса в режиме реального времени с использованием аналитической ультрацентрифуги;

установлен оптимальный состав ИПК ХЗ/Na-КМЦ, позволяющий создавать биоактивные, биоразлагаемые и нетоксичные полимерные препараты из местных источников сырья;

определены оптимальные условия получения ИПК ХЗ/Na-КМЦ по концентрации раствора, молекулярной массе, рН и соотношению компонентов;

доказаны сорбционные свойства ИПК ХЗ/Na-КМЦ по отношению к ионам серебра и органическим веществам;

доказана возможность получения гибридных композиций метилцеллюлозы с наночастицами серебра, обладающих бактерицидными свойствами в отношении патогенных микроорганизмов.

Степень достоверности проведенных исследований. Полученные результаты и выводы подтверждены классическими и современными химическими, физическими, физико-химическими и математическими методами исследований и сопоставлением выявленных закономерностей с результатами исследований аналогичных объектов, полученными в мировой практике.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в определении закономерностей изменения гидродинамических свойств растворов хитозана *Bombyx mori* в зависимости от молекулярно-массовых характеристик, определении пороговой концентрации перехода из раствора в гель для системы ХЗ/Na-КМЦ, установлении зависимости текучести ХЗ от степени деацетилирования (СД). Также, установлена взаимосвязь молекулярной массы, концентрации компонентов и рН среды при формировании структурированного ИПК ХЗ/Na-КМЦ.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что разработан эффективный метод искусственного наслаивания для получения и оценки ИПК на основе Na-КМЦ и ХЗ, показана возможность использования данного метода для различных пар полимеров, получены нанокомпозиты серебра стабилизированные полисахаридами с биологической активностью и контролируемыми размерами наночастиц, синтезирован хитозан с высокими флюорофорным свойством. Получены нановолокна с

регулируемыми размерами, показана способность ИПК ХЗ/Na-КМЦ сорбировать бензол и толуол.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов исследований физико-химических свойств некоторых полисахаридов и их поликомплексов:

данные по получению ИПК ХЗ/Na-КМЦ, факторы, влияющие на формирование полимерных комплексов полисахаридами включены в курс «Высокомолекулярные соединения», преподаваемый в Наманганском государственном университете по программе бакалавриата 6053010-«Химия» (справка 89-09-2142 от 22 мая 2019 года Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан). В результате студенты приобрели дополнительные знания о новых методах получения ИПК на основе полисахаридов и оценке их свойств;

данные об изменении реологических свойств раствора Na-КМЦ при повышенном солевом и высокотемпературном режиме возникающим в процессе бурения нефти приняты к использованию в практике (Справка №05-17-1-773 от 25 сентября 2019 года АО «Узбекнефтегаз»). В результате было установлено соответствие реологических свойств раствора Na-КМЦ с условиями производства;

результаты по определению характеристик полисахаридов по молекулярной массе, конформации и реологическим свойствам, связанные с текучестью растворов средней концентрации, были использованы для установления влияния функциональных групп производных полисахаридов на гидродинамические характеристики и для определения взаимосвязи между значениями молекулярной массы и вязкости в фундаментальном проекте FA-F6-T097 «Получение модифицированных полисахаридов и их биологическая функция для производство новых лекарств для целевых организмов» (Справка №4/1255-2576 от 26 сентября 2019 года Академии наук Республики Узбекистан). В результате определены гидродинамические свойства, конформационные и молекулярно-массовые характеристики сульфатнатриевой целлюлозы;

способ получения и изучения структурных интерполимерных комплексов на основе ХЗ *Bombyx Morri* и Na-КМЦ в аналитической ультрацентрифуге был использован в научном проекте «Биоразлагаемые полимеры» для определения оптимальных условий взаимодействия полисахарид-полисахаридных систем и оценки процесса. (Справка от 3 июня 2023 г Институт Макс-Планка “Коллоиды и поверхности”, Германия). В результате появилась возможность оценить процесс образования полимерных комплексов при взаимодействии полисахаридов в режиме реального времени;

молекулярно-массовые и конформационные характеристики ХЗ *Bombyx Mori*, концентрационный порог фазового перехода гель-раствор и результаты определения оптимального растворителя хитозана, определение рН растворителя были использованы при определении молекулярной массы хитозана методом хроматографии при реализации международного Узбекско-

Китайского проекта «Синтез и характеристика новых биоразлагаемых полисахаридов для использования в биомедицине» (Справка №01-21366 от 15 апреля 2024 года хокимията Наманганской области). В результате был определен растворитель с достаточной ионной силой для определения гидродинамических и молекулярно-массовых характеристик хитозана;

влияние рН среды на формирование наночастиц серебра, условия и параметры получения наночастиц, стабилизированных метилцеллюлозой были использованы в научном проекте “Preparation and characterization of cation exchange membranes” (Справка от 10 января 2024 года Пак-Австрийского института прикладных технологий). В результате были определены характеристики катионообменных мембран и получены наноматериалы с контролируемыми размерами наночастиц на основе полимеров.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на 6-ти международных и 10-ти республиканских научно-практических конференциях.

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 41 научных работы, из них 18 научных статей, в том числе, 7 в республиканских и 11 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций (DSc).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения, списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 200 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, определено соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты, обоснована их достоверность, раскрыты теоретическая и практическая значимость полученных результатов и внедрение их в практику, приведены сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Перспективные полисахариды: источники, получения и свойства**» представлен обобщенный обзор исследований перспективных полисахаридов и интерполимерных комплексов на их основе, особенностей их структуры и свойств. Излагаются результаты способа получения наноматериалов на основе хитозана и производных целлюлозы. Определены научные задачи диссертации, связанные с получением комплексов на основе хитозана *Bombux mori*, изучением физико-химических и эксплуатационных свойств, исследуемых ИПК.

Вторая глава диссертации «**Объекты и методы исследования**» состоит из сведений об исследованных полисахаридах и классических и современных методах получения ХЗ, метилцеллюлозы, Na-КМЦ и поликомплексов на их

основе, а также о способах исследования, применяемых для характеристики свойств синтезированных комплексов.

В третьей главе диссертации “Молекулярно-массовые характеристики и гидродинамические свойства хитозана *Bombyx mori* и Na-карбоксиметилцеллюлозы” описаны результаты получения образцов ХЗ *Bombyx mori* и Na-КМЦ требуемой для фундаментальных исследований чистоты. Определены молекулярно-массовые и конформационные характеристики ХЗ *Bombyx mori*.

Гидродинамическая и конформационная характеристика хитозана . Было получено 9 фракций образцов ХЗ с молекулярной массой от 46 до 98 кДа.

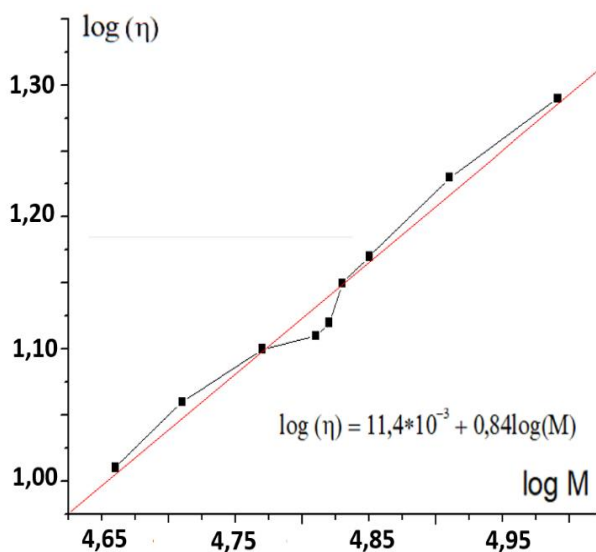


Рис.1. Логарифмическая зависимость молекулярной массы и характеристической вязкости хитозана *Bombyx Mori* в ацетатном буфере (pH=4,5).

Гидродинамическую характеристику и конформацию ХЗ определяли с помощью соотношения $[\eta]=K_{\eta}M^a$ Марка-Куна-Хаувинка (МКХ). Показатель степени a в уравнении МКХ был получен с использованием логарифмической зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы (ММ) (рис. 1). Показатель a , определенный для раствора ХЗ в ацетатном буфере (pH=4,5) составляет $0,84 \pm 0,02$, который соответствует макромолекулам с протяженной жесткой структурой, не достигающей сверхжесткого стержня. Это значение согласуется со значениями $0,96 \pm 0,10$, $0,90 \pm 0,20$ и $0,87 \pm 0,18$, полученными для ХЗ в различных условиях другими авторами.

Конформация ХЗ определена в 0,2М ацетатном буфере (pH=4,5) с использованием последних достижений в области анализа молекулярно-массовых зависимостей, характеристической вязкости и коэффициента седиментации полимеров. На основе данных седиментационного исследования определён показатель конформации R в отношении Уэльсе–Ван Холде $R=k_s/[\eta]$. R в диапазоне 0,35–0,55 аналогичны найденным ранее значениям 0,26–0,73 соответствующим протяженным структурам, не достигающим предела для стержня (0,15). По данным седиментации для исследуемых образцов ХЗ рассчитаны значения $\log [s]/M_L$ и $\log k_s \cdot M_L$, которые составили соответственно 0.85, $0,95 \cdot 10^{12}$ и 1.10, $1,3 \cdot 5 \cdot 10^{-11}$.

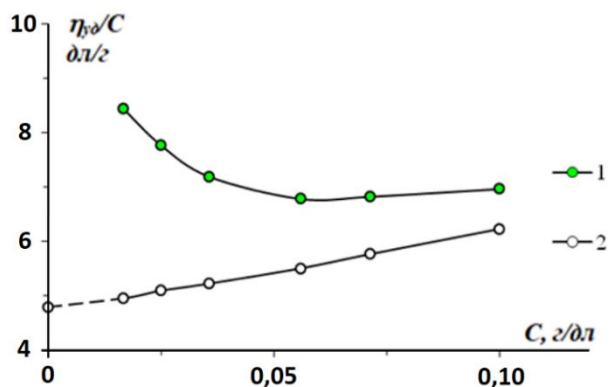


Рис.2. Зависимость приведенной вязкости ($\eta_{уд}/C$) от концентрации (C) для водных растворов Na-КМЦ (1) и Na-КМЦ+2% NaCl (2).

Путем фракционного растворения в воде получены пять образцов Na-КМЦ со степенью замещения $\gamma \approx 0,8$, что обеспечивало его полное растворение и проведение гидродинамических исследований. Поскольку для водных растворов Na-КМЦ характерен полиэлектролитный эффект, этот эффект подавляли добавлением 2% NaCl (рис.2). Природу Na-КМЦ в разбавленных растворах изучали по закону Хаггинса. Характеристическую вязкость $[\eta]=6,45$ дл/г определяли из зависимости $\eta_{уд}/C$ от C . Молекулярную массу Na-КМЦ рассчитывали по уравнению МКХ $[\eta] \approx 2,33 \cdot 10^{-4} M_n^{1,28}$ для водного раствора. Молекулярная масса фракций находилась в диапазоне 61-127 кДа.

Образование дисперсных систем хитозана и изучение текучести.

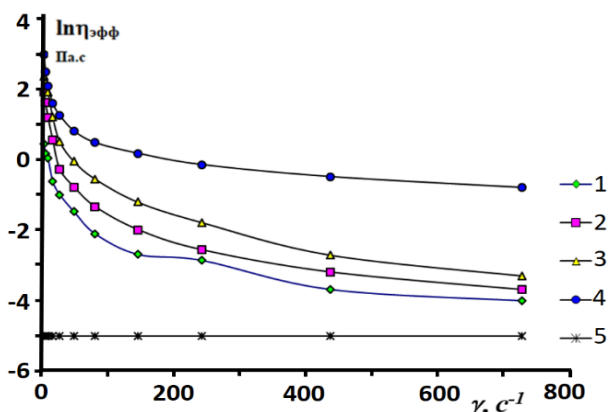


Рис.3. Зависимость эффективной вязкости ($\ln \eta_{эфф.}$) от градиента скорости (γ) сдвигового потока для образцов дисперсных систем ХЗ с различной СДА в воде: 1) СДА=30%; 2) СДА=62 %; 3) СДА=78%; 4) СДА=95%; 5) ХТ.

M_L - масса единицы длины ХЗ равной 160 г/моль.

Введя эти значения в калибровочную диаграмму «Зона конформаций» для биополимеров, была определена конформация образцов ХЗ и показано, что она типична для жесткого стержня, но близка к границе гибкого состояния. Конформация хитозана, определенная этим методом, подтверждается и показателями отношения МКХ, рассчитанными по вязкости K_η ($11,4 \cdot 10^{-3}$) и a (0,84).

Для получения молекулярно-дисперсную систему хитозана в воде использовали образец со СДА>95% и размерами дисперсных частиц 80-120 мкм. Поведение дисперсных систем ХЗ исследовали в сдвиговом потоке, генерированном в приборе «Реотест-2». На основе полученных результатов построена реограмма в виде зависимости эффективной вязкости ($\ln \eta_{эфф.}$) от градиента скорости (γ) сдвигового потока для проведения сравнительного анализа образцов по СДА (рис.3). Видно, что для образцов ХЗ (1-4) в отличие частиц хитина (5) характерно неньютоновское поведение в воде. Такое поведение, прежде всего, связано с набуханием, частичным растворением (1-3) и полным растворением образца ХЗ (4) и

сохранением формы частиц ХТ (5) при деформационном воздействии сдвигового потока. Причем, повышение СДА ХЗ способствует увеличению эффективной вязкости ($\ln \eta_{\text{эфф.}}$), что возможно из-за гелеобразования и растворения ХЗ. При таких условиях характер взаимодействия между частицами ХЗ определяет поведение дисперсных систем в потоке. Поэтому очень важно определение энергии активации вязкого течения в сдвиговом потоке, что и сделано в данной работе.

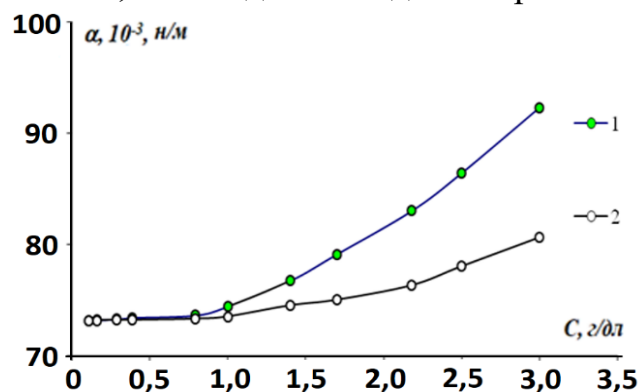


Рис.4. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения (α) от концентрации (C) для водных растворов Na-КМЦ (1) и Na-КМЦ+2% NaCl (2).

На примере раствора Na-КМЦ исследована особенность проявления поверхностного натяжения на примере раствора Na-КМЦ при наличии и отсутствии полиэлектролитного эффекта методом Ребиндера.

Поверхностное натяжение имеет большое значение для образования устойчивой струи полимеров при формовании волокон или пленок. В случае полиэлектролитов, где взаимодействие макромолекулярных цепей усложнено их ионогенными группами, поверхностное натяжение

различным образом влияет на образование струи и превращение его в материалы. Как видно из рис.4, при разбавлении умеренно концентрированного раствора (1-3 г/дл) наблюдается полиэлектролитный эффект, причем α коэффициент для раствора Na-КМЦ интенсивно снижается (кривая 1), чем при отсутствии данного эффекта (кривая 2). В области разбавленного раствора ($C < 1$ /дл) уменьшение величины α не заметно и наблюдается наложение кривых.

Полученные результаты показывают, что поверхностное натяжение сравнительно высокое при наличии полиэлектролитного эффекта в области умеренно-концентрированных растворов. Можно сказать, что добавление низкомолекулярной соли в раствор Na-КМЦ положительно влияет на граничное взаимодействие при комплексообразовании за счет полимер-полимерного взаимодействия.

В четвертой главе диссертации «**Поведение концентрированных растворов хитозана *Bombyx mori* и Na-карбоксиметилцеллюлозы. Реологические исследования**» изучены физико-химические свойства растворов ХЗ и Na-КМЦ в умеренно-концентрированном диапазоне концентраций. Это связано с тем, что в большинстве случаев на практике полисахариды используются в виде умеренно-концентрированных растворов. Также реологические исследования дают важную информацию о взаимодействии ХЗ и Na-КМЦ на молекулярном уровне.

Полученные результаты показали, что при повышении концентрации раствора Na-КМЦ выше $C \geq 3$ г/дл и смеси ХЗ/Na-КМЦ (10:90 объем,%) более $C \geq 2,5$ г/дл относительная вязкость систем сильно увеличивается и прекращается их самостоятельное течение. Это свидетельствует, что в системе ХЗ/Na-КМЦ (10:90 объем,%), происходит гелеобразование из-за возникновения межмолекулярного взаимодействия, элементами которого является узлы, т.е. точки взаимодействия разнозаряженных полисахаридов.

Это, в свою очередь является предпосылкой возможности получения пленки образованной ХЗ и Na-КМЦ. Причем необходимо отметить, что частота образовавшихся узлов зависит от условий, в частности рН среды. Течение таких гелей возможно при механическом воздействии, например, при сдвиге или повышении температуры.

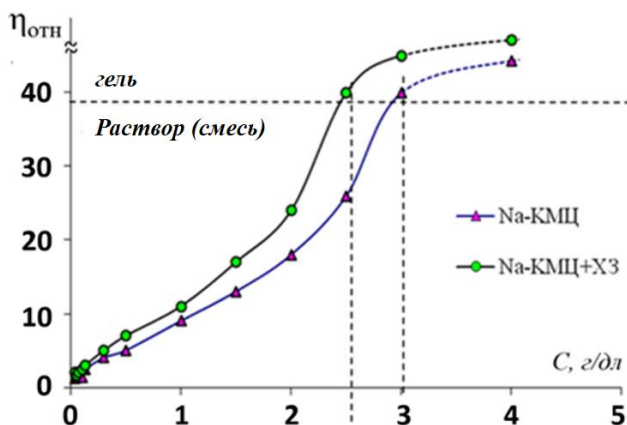


Рис.5. Зависимость относительной вязкости ($\eta_{отн}$) от концентрации (C) для раствора Na-КМЦ и смеси ХЗ/Na-КМЦ (10:90).

В случае присутствия различных компонентов в одной системе, реологические свойства, т.е. изучение текучести в зависимости от внешнего воздействия представляет большой интерес для объяснения меж- и внутримолекулярных взаимодействий, и структурных изменений.

Анализ течения геля Na-КМЦ был проведен изучением текучести как функция эффективной вязкости ($\ln \eta_{eff}$) от градиента скорости (γ), при различных температурах и было замечено, что значения эффективной вязкости монотонно уменьшается с увеличением градиента скорости потока. Обнаруженное снижение зависимости показывает, что повышение температуры способствует разрушению межмолекулярных связей, т.е. гели переходят в текучее состояние не только под воздействием сдвига, но и под воздействием тепла, которое сравнительно интенсивнее разрушает структуры гелей Na-КМЦ и обеспечивает динамичного течения. Значение энергии активации $E_a = 18,28$ кДж/моль, рассчитанное для Na-КМЦ соответствует энергии межмолекулярных водородных связей (3-30 кДж/моль) и показывает разрыв межмолекулярных водородных связей Na-КМЦ в сдвиговом потоке.

В результате изучения **реологических свойств геля хитозана** было установлено, что вязкость хитозана со СДА 78% интенсивно снижается с повышением температуры. Такая ситуация также связана с относительно высокой растворимостью данного образца в кислой среде. Повышение температуры приводит к нарушению взаимодействия макромолекул ХЗ. Энергия активации, определенная для образца ХЗ со СДА 78% была $E_a = 44,3$ кДж/моль. Также было изучено влияние СДА на текучесть растворов ХЗ в образцах со СДА 30 и 62%. Было обнаружено, что энергия активации

увеличивается с увеличением СДА, которое объясняется усилением межмолекулярного взаимодействия с увеличением количества протонированных аминных групп.

Анализ поведения геля ХЗ/Na-КМЦ в потоке проведенны смешиванием 5%-ных гелей ХЗ и Na-КМЦ в объемно-процентном соотношении 10:90 соответственно. Реологические анализы проводили при температурах 25, 40, 55, 70°C. При этом особое внимание уделено изменению структурно-фазового состояния гелей (рис. 6).

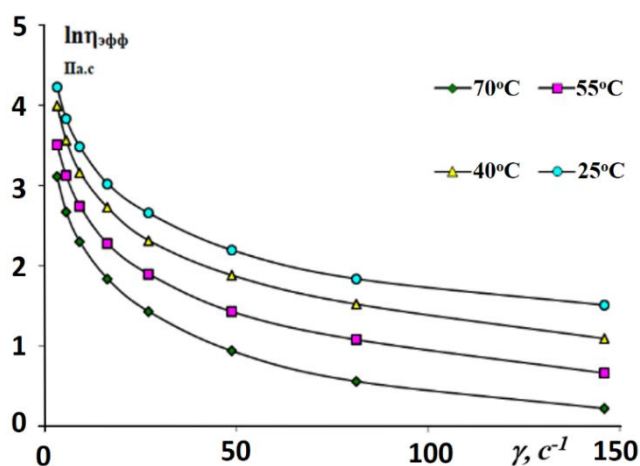


Рис.6. Зависимость логарифм эффективной вязкости ($\ln \eta_{\text{эфф}}$) от градиента скорости (γ) для гелей ХЗ/Na-КМЦ (10:90 объем, %) при температурах: 25°C, 40°C, 55°C и 70°C.

Эти результаты указывают на термомеханическое разрушение структуры геля в сдвиговом потоке. Реология геля ХЗ/Na-КМЦ в сдвиговом потоке показывает, что под воздействием градиента напряжения и нагрева, установленного в диапазоне 25-70°C, структура меняет ориентацию на уровне макромолекул и гель переходит в жидкое состояние. Энергия активации ХЗ/Na-КМЦ составляет $E_a=24,93$ кДж/моль, который указывает на структурные изменения в молекулярном уровне. Несмотря на переход

гелей в жидкое состояние под действием сдвигового поля, разделения фаз не происходит. Тот факт, что значение энергии активации системы ХЗ/Na-КМЦ является средним по сравнению с ХЗ и Na-КМЦ, свидетельствует о наличии связи между макромолекулами ХЗ и Na-КМЦ, что также отражается на реологических свойствах геля.

Реологические свойства микрочастиц хитозана. Хитозан в виде порошка и микрочастиц является очень удобной формой для приготовления растворов и использования их на практике. Поскольку гидрогель ХЗ очень чувствителен к воздействию внешних полей, особенно к деформационным воздействиям течения, его изучали в водных средах и растворах. Для этого исследования получен хитин (ХТ) и образцы ХЗ со СДА 57, 85, 89 и 96% со средним размером частиц 250 микрон. Изменение размеров хитина и микрочастиц ХЗ в результате набухания определяли методом оптической микроскопии. Сравнительное исследование данных о микрочастицах при сдвиговом течении, показало, что образцы характеризуются природой неньютоновских жидкостей, что особенно проявляется для образцов с большими СДА при высоких сдвиговых напряжениях (γ) (рис.7). Наличие кривых излома образцов на участке $\gamma < 400$ с⁻¹, связано с деформационными изменениями микрочастиц. Кроме того, при условии $\gamma > 400$ с⁻¹ образцы ведут

себя как ньютоновские жидкости. В этом случае образцы гидрогеля (СДА >90%) будут иметь пастообразный вид. Это, конечно же, результат деформации частиц гидрогеля в потоке, слипающихся друг с другом.

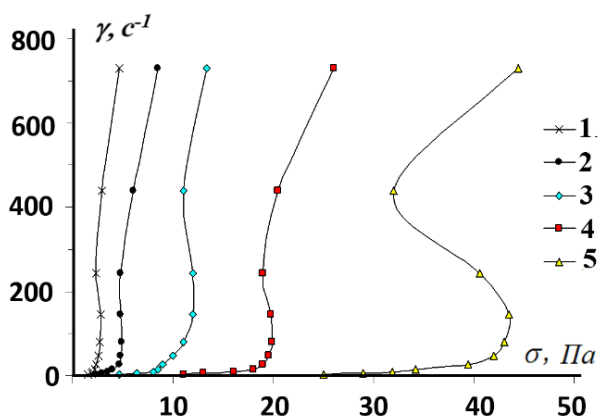


Рис.7. Зависимость градиента скорости (γ) от напряжения сдвига (σ) для микрочастиц: 1) ХТ; 2) ХЗ (57%); 3) ХЗ (85%); 4) ХЗ (89%); 5) ХЗ (96%).

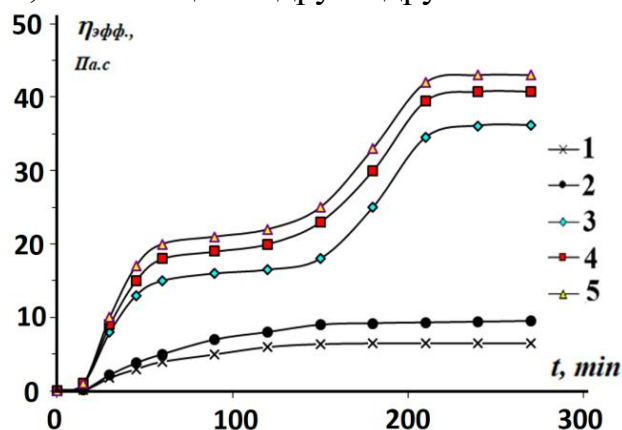


Рис.8. Зависимость эффективной вязкости ($\eta_{эфф}$) от времени (t) воздействия сдвигового потока ($\gamma=730 \text{ c}^{-1}$) для образцов микрочастиц в CH_3COOH (2%): 1) ХТ; 2) ХЗ (57%); 3) ХЗ (85%); 4) ХЗ (89%); 5) ХЗ (96%).

В кислой среде образцы ХЗ не только набухают, но и растворяются (рис.8). Эти процессы носят кинетический характер и существенно зависят от СДА. Растворение ХЗ в кислой среде многостадийное, что объясняется интенсивным набуханием, деформационным упорядочением микрочастиц, распад и растворение без деструкций цепей, деформационное упорядочение макромолекул по направлению воздействия сдвигового потока.

В пятой главе диссертации «Получение интерполимерного комплекса и пленок на основе хитозана и Na-КМЦ и их физико-химические свойства» представлен эксперименты по модификации ХЗ флуоресцентным веществом. Для получения флуоресцентного хитозана (ХЗ/ФИТЦ) использовали флуороцен-5-изотиоцианат. ХЗ/ФИТЦ были получены при количественном соотношении 100/1 и 50/1. Было обнаружено, что синтезированный флуорофорный хитозан обладает высокой степенью поглощения УФ-излучения и следовательно, обеспечил визуализацию хитозана в УФ-оптической системе аналитической ультрацентрифуги (АУЦ). В то же время в экспериментах было показано, что использованное количество флуорцена не нарушает конформационные и молекулярно-массовые характеристики хитозана. Далее, для получения ИПК на основе ХЗ и Na-КМЦ методом искусственного наслаивания был использован АУЦ ОРТИМА XL-А. Для этого использовалась специальная двухсекторная кювета обеспечивающая формирование слоев взаимодействующих растворов.

Варьируемые условия эксперимента для образования ИПК ХЗ/Na-КМЦ представлены в таблице 1. Для всех экспериментов были получены данные сканирования УФ-детекторов АУЦ. На рисунке 9, в качестве примера показана диаграмма УФ-сканирования для эксперимента “b” в таблице 1.

Хотя, во всех условиях эксперимента, представленных в этой таблице наблюдались полимерные взаимодействия, но отмечалось комплексообразование с разными характеристиками. Это объясняется различным влиянием молекулярной массы полимеров, концентраций растворов и значений рН на процесс комплексообразования.

Таблица 1. Экспериментальные условия пленкообразования между ХЗ и Na-КМЦ в АУЦ.

№	рН	Хитозан		Na-КМЦ	
		ММ, 10 ³	С _{р-р} , %	ММ, 10 ³	С _{р-р} , %
a	4,5	100	2.0	120	1.0
b	4,5	100	2,5	120	1.0
c	4,5	100	3.0	120	1.0
d	4,5	50	2.0	120	1.0
e	4,5	50	2,5	120	1.0
f	4,5	50	3.0	120	1.0
g	3.6	100	2,5	120	1.0
h	5,5	100	2,5	120	1.0

Рис.9. УФ снимок комплексообразования ХЗ/Na-КМЦ в АУЦ. $\lambda=210$ нм. Вращение ротора 3000 об/мин. ММ (КМЦ)=120000, С=1%, рН=4,5; ММ (ХЗ)=100000; С-2,5%.

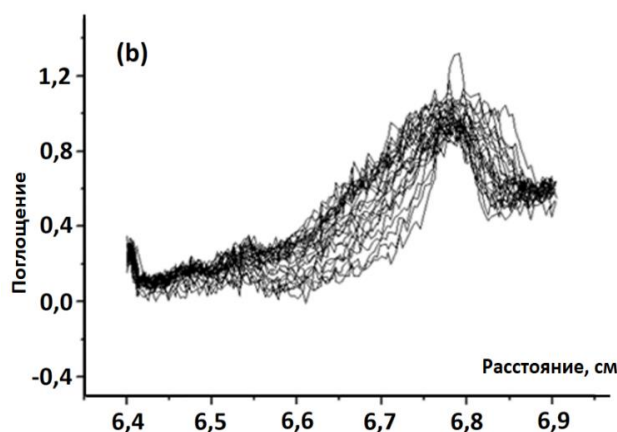


Таблица 2. Параметры формирования пленок из ХЗ и Na-КМЦ в аналитической ультрацентрифуге.

№	С _{хз} , %	рН	С _{кмц} , %	ТП, мкм	ГП	СП	ПП
ММ(ХЗ)=50•10³ Да							
1	2.0	4,5	1.0	630	0,70	0,35	2.2
2	2,5	4,5	1.0	525	0,67	0,55	2.2
3	3.0	4,5	1.0	655	0,73	0,60	2.2
ММ(ХЗ)=100•10³ Да							
4	2.0	4,5	1.0	470	0,66	0,64	2.3
5	2,5	4,5	1.0	565	0,87	0,80	2.3
6	3.0	4,5	1.0	650	0,76	0,74	2.3

Кинетику образования полимерного комплекса осуществляли путем оценки изменения ширины УФ-сигналов в единицу времени, а также показателей качества формируемой пленки, в частности, толщины пленки (ТП), прозрачности пленки (ПП), гомогенности пленки (ГП), симметричности пленки (СП) путем анализа формы УФ-сигнала. Эти показатели представлены в

таблице 2. Наивысший показатель качества по симметрии, прозрачности и толщине было достигнуто при условиях когда раствор ХЗ 2,5%, ММ=100•10³ г/моль и раствор Na-КМЦ 1%, ММ=120•10³ г/моль и рН среды раствора 4,5. Для определения эффективности примененного метода было проведено

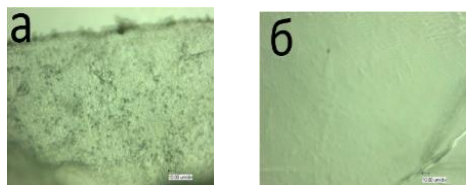


Рис.10. Микроскопическое изображение пленки ХЗ/Na-КМЦ, полученные путем смешивания растворов (а) и в АУЦ (б) (соответствует эксперименту "b" в табл. 1).

сравнительное микроскопическое изучение образцов пленки, полученных простым смешиванием и вышеотмеченным методом (рис. 10).

Видно, что однородность поверхности пленки, полученной искусственным наслаиванием является более высокой, чем у пленки, полученной простым способом.

Сорбционную способность ИПК ХЗ/Na-КМЦ по отношению к ионам серебра оценивали на качественном и количественном уровнях в сравнении с его компонентами Na-КМЦ и ХЗ. Сорбция хитозаном ионов серебра из раствора с концентрацией $C_{Ag^+}=20$ мг/мл и $C_{Ag^+}=40$ мг/мл соответственно составила 13,10% и 48,26%, сорбция Ag^+ в Na-КМЦ при $C_{Ag^+}=20$ мг/мл составила 41,84%. Сорбционные свойства ИПК ХЗ/Na-КМЦ в изученных диапазонах концентрации ионов серебра (20,40 мг/мл) оказалась выше и составила 54,66-56,44%.

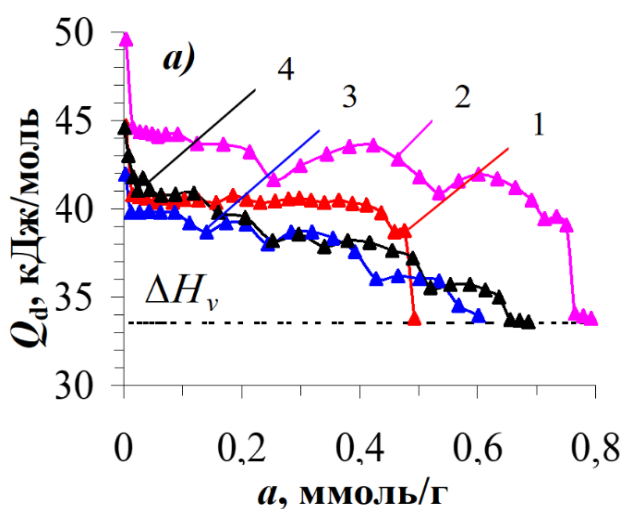


Рис.11. Дифференциальная теплота адсорбции бензола: (горизонтальная пунктирная линия-теплота конденсации бензола); 1-ХЗ, 2-ХЗ/Na-КМЦ (9:1), 3-ХЗ/Na-КМЦ (1:9), 4-ХЗ/Na-КМЦ (1:1).

толуола на ХЗ и ИПК ХЗ/Na-КМЦ. Изучением полученной дифференциальной теплоты адсорбции, изотермы и времени теплового равновесия молекул бензола и толуола на пленках ХЗ и ИПК ХЗ/Na-КМЦ с различными соотношениями (9:1,1:9,1:1), пояснены характер сорбции. В качестве примера приводятся данные по бензолу (рис. 11). Количество сорбированного бензола в ХЗ, полученное для трех соотношений ХЗ/Na-КМЦ (9:1, 1:9 и 1:1) составило 0,5; 0,8; 0,6; и 0,7 ммоль/г, соответственно. Было обнаружено, что значения адсорбции бензола в ИПК ХЗ/Na-КМЦ (9:1) выше относительно других образцов.

Сорбированное количество толуола в ХЗ и ИПК ХЗ/Na-КМЦ при соотношениях 9:1,1:9,1:1 составило соответственно 0,3; 0,5; 0,6 и 0,7 ммоль/г. Также установлено, что значения адсорбции толуола высокие в образце ХЗ/Na-КМЦ (9:1). Характер процесса адсорбции объяснили природой

В результате микроскопических наблюдений установлено, что в пленках образцов ХЗ/Ag и Na-КМЦ/Ag образуются частицы сферической и кубической формы, что указывает на образование наночастиц серебра (AgНЧ). На микрофотографиях наблюдалась монодисперсное распределение AgНЧ по полимерной матрице.

Сорбционные свойства пленок ИПК ХЗ/Na-КМЦ по отношению к органическим веществам исследованы вакуумно-калориметрическим методом. Определены значения дифференциальной теплоты, изотермы, значения энтропии и термокинетики сорбции бензола и

функциональных групп полимеров, а также существованием межмолекулярных гидрофобных взаимодействий между ароматическими соединениями и полисахаридами ИПК.

В шестой главе диссертации “Спектральные и микроскопические исследования ИПК и исходных полимерных матриц” проведена идентификация и сравнительный анализ индивидуальных полисахаридов и их взаимодействия в ИПК ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопическими методами. По результатам ЯМР-спектроскопии образцов ХЗ показано, что значение намагниченности и подвижность макромолекул сильно зависят от молекулярной массы.

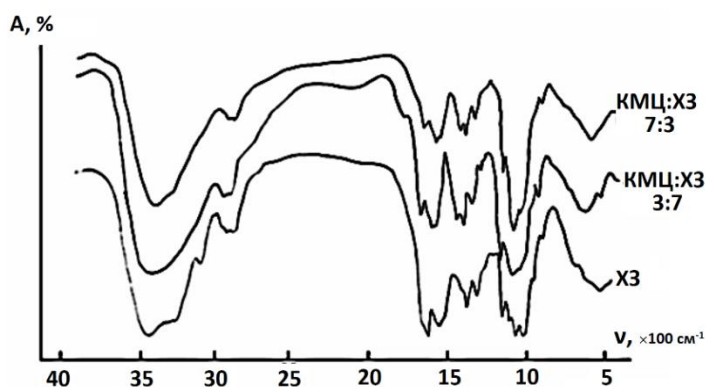


Рис.12. ИК-спектры образцов ХЗ и системы КМЦ:ХЗ разного состава.

Проанализирован ИК-спектр ХЗ, Na-КМЦ и их комплексов в различных соотношениях (рис.12). В спектрах пленок ХЗ:Na-КМЦ четко выражена область поглощения ХЗ, что связано с высокой интенсивностью поглощения в исходном полимере.

Для системы ХЗ:КМЦ (2:8 и 7:3) наблюдается некоторый сдвиг полосы поглощения валентных колебаний ОН - групп, включенных в водородные связи, в сторону меньших волновых чисел ($3420-3430\text{ см}^{-1}$), что, возможно, связано с образованием межмолекулярной водородной связи между ХЗ и КМЦ. Одновременно происходит возрастание интенсивности этой полосы поглощения, что является дополнительным свидетельством в пользу такого предположения.

Для системы ХЗ:КМЦ (2:8 и 7:3) наблюдается некоторый

Поляризационно-ультрамикроскопическое исследование проведены для выявления взаимодействия «полисахарид-полисахарид» для смеси ХЗ/Na-КМЦ при продольном течении (рис.13). Видно, что эффективная вязкость раствора ХЗ с ростом градиента скорости (γ) сдвигового поля сначала снижается, а затем выходит на плато при $\gamma=200\text{ с}^{-1}$.

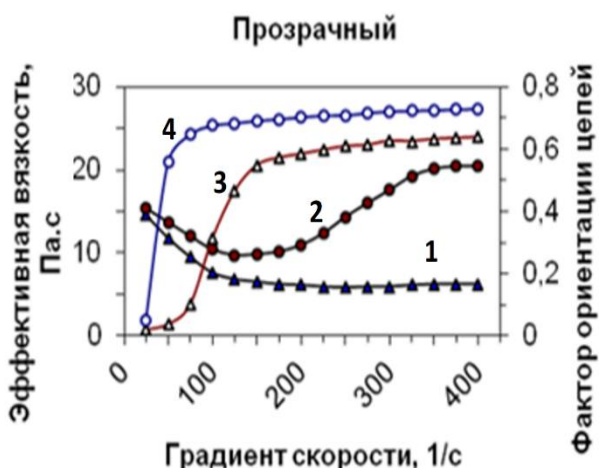


Рис.13. Зависимость вязкости (1-ХЗ, 2-ХЗ/Na-КМЦ) и фактора ориентации (3-ХЗ, 4-ХЗ/Na-КМЦ) от градиента скорости продольного поля для растворов хитозана и его смесей с Na-КМЦ (1:0,1).

В случае смеси наблюдается рост эффективной вязкости после $\gamma=200\text{ с}^{-1}$, что свидетельствует о наличии эффективного взаимодействия между

молекулами ХЗ и Na-КМЦ. При этом фактор ориентации цепей достигает 0,6-0,7, что свидетельствует о нахождении молекул ХЗ и Na-КМЦ в высокоориентированном состоянии. При этом прозрачность растворов и смесей ХЗ и Na-КМЦ фактически сохраняется, что свидетельствует об образовании узлов между молекулами полисахаридов в масштабе около 1-10 нм, при более высоком значении этой размерности узлов, растворы проявляют мутность.

В седмой главе диссертации **“Термодинамические параметры хитозана *Bombux mori*. Моделирование взаимодействия хитозана и Na-карбоксиметилцеллюлозы”** изучена термостабильность исходных полимеров и термодинамические параметры растворов хитозана *Bombux mori* при их ионизации.

Исследовано изменение термодинамических параметров конформационного состояния молекул хитозана в растворах при ионизации. Эксперименты проводили в растворе ХЗ (СДА=95%), с концентрацией 0,1 г/дл в 0,1n HCl. *pH* измеряли при различных степенях ионизации (α) и температуры (*T*). Значение константы ионизации (*pK*) от α при различных *T* рассчитывали по формуле $pK = pH - \lg[\alpha/(1-\alpha)]$ и на основе полученных данных построили зависимость *pK* от α для различной *T*, по которой находили величины разности израсходованной энергии на достижение термодинамического равновесия. Рассчитывали энергию Гиббса $\Delta G_{конф}$, характеризующую изменения конформации цепей при ионизации раствора хитозана и она оказалась в пределах от 1,77 - 1,83 кДж/моль. Значение $\Delta G_{конф}$ увеличивается с ростом *T*, что объясняется расходом тепла на достижение термодинамического равновесия при конформационном изменении цепей.

Рассчитанные значения термодинамических параметров $\Delta S_{конф} = - 1,0$ Дж/моль·К и $\Delta H_{конф} = 1,48$ кДж/моль свидетельствует, что молекулы хитозана относятся к группе жесткоцепных соединений и их конформационные изменения в растворе незначительно. Обнаружены изменения конформаций жесткоцепного ХЗ при регулировании термодинамических условий, что свидетельствует о воздействии ионизации на физическое состояние макромолекулярной системы.

В теоретических исследованиях взаимодействия ХЗ с Na-КМЦ установлено зарядовое распределение аминогрупп в цепях ХЗ различной длины в зависимости от степени деацетилирования, реакционная способность ацетамидной и аминогрупп в составе ХЗ при образовании ими стабильного интерполимерного комплекса.

Для проведения компьютерных экспериментов были построены и исследованы модели структур хитина и ХЗ, расчет проводили по следующим моделям: 1) функциональные группы хитина и хитозана; 2) мономерное звено хитозана; 3) мономерное звено хитина; 4) мономерное звено КМЦ 5) протонированный хитозан и его димер с хитином; 6) сополимеры хитозана с различной длиной звеньев и степени деацетилирования.

Граничные молекулярные орбитали (МО), верхняя занятая МО (ВЗМО) и нижняя вакантная МО (НВМО), позволяют оценить реакционную способность и кинетическую устойчивость молекулы. ВЗМО связана со способностью системы отдать электрон, а НВМО – со способностью принять электрон. На основании вышеизложенного проводили расчет электронной структуры мономерного звена ХЗ, определены реакционноспособные атомы и функциональные группы в структуре. Как показали результаты расчетов, при увеличении количества ацетамидных групп в цепи ХЗ, не происходит очевидного взаимодействия между молекулярными цепями КМЦ и ХЗ, т.е.,

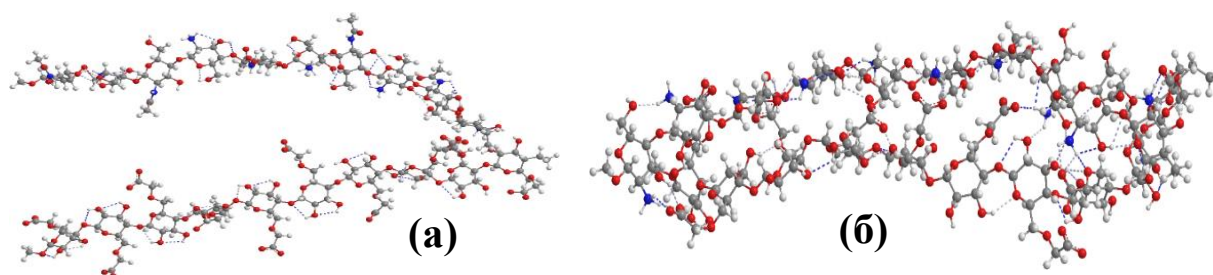


Рис.14. Взаимодействие цепочки из 10 звеньев хитозана, содержащей 5 ацетамидных групп (а) и только протонированные аминокетамидные группы (б) с цепочкой из 10 звеньев Na-КМЦ.

это указывает на то, что полиэлектролитный комплекс не может образовываться в нейтральных условиях. Это можно объяснить тем, что существует только слабое Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие между КМЦ и ХЗ в нейтральных условиях, которые характерны для цепей в растворе независимо от их взаимодействия. Также образуются внутримолекулярные водородные связи. Расчеты показали наименьшее значение энергии взаимодействия $-8,907$ кДж/моль, для комплекса ХЗ, в структуре цепи которого только протонированные аминокетамидные группы.

По мере повышения кислотности и увеличения положительно заряженных аминокетамидных групп в цепи ХЗ происходило взаимодействие с образованием устойчивого ИПК, как для цепочек, содержащих и ацетамидные группы, так и непротонированные аминокетамидные группы (рис.14).

Основное взаимодействие между КМЦ и ХЗ изменилось со слабого Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия к сильному электростатическому взаимодействию, связывающему цепи двух полимеров в компактную структуру (рис.14). Этот механизм образования полиэлектролитного комплекса, согласуется с экспериментальными данными.

В восьмой главе диссертации **“Получение и исследование свойств наноструктурированных композиций на основе хитозана и метилцеллюлозы”** представлены эксперименты по получению нановолокон на основе хитозана *Bombux mori* методом электроспиннинга, получению ХЗ стабилизированных наночастиц серебра и гибридной наноконпозиции метилцеллюлоза-серебро и влиянию рН раствора на формирование композиций. Первоначально изучено влияние молекулярно-массовых

характеристик *X3 Bombyx mori* на формирование и размеров нановолокны методом электроспиннинга.

Три вида растворителей уксусная кислота (УК), муравьиная кислота (МК) и трифторуксусная кислота (ТФУК) были использованы для получения формовочных растворов для ХЗ. Так же были варьированы технические условия, режимы и параметры процесса электроспиннинга (табл.3).

Таблица 3. Влияние молекулярной массы хитозана на диаметр нановолокон.

№	Напряжение, кВ	Меж-Электродное расстояние, см	XЗ-5	XЗ-4	XЗ-3	XЗ-2
			ММ, кДа			
			25,0	48,0	61,6	103,0
			Средний диаметр НВ, нм			
1	15	15	230	256	280	320
2	20	15	196	223	256	286
3	30	15	158	164	186	210
4	40	15	120	142	156	186

Выявлена зависимость между диаметром нановолокон и молекулярной массы образцов ХЗ (табл.3). С повышением молекулярной массы наблюдалось увеличение среднего диаметра формируемых нановолокон. Это вероятно связано со способностью к большему вытягиванию макромолекул, что приводит к межмолекулярному связыванию, что обеспечивает формирование стабильной струи

для эффективного электроформования, которая является основополагающим фактором в этом процессе. В случае более коротких цепей макромолекулы неспособны к более сильному вытягиванию и в результате образуется

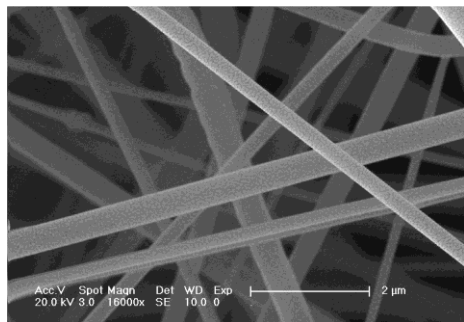


Рис.15. Микрофотография нановолокны образца ХЗ-5 при $C_{p-p}=7\%$ (в ТФУК); $E=30$ кВ, 150 мм.

электрораспыление вместо электроформования, подобного в нашем случае с образцом ХЗ-1. А в случае очень длинных цепей макромолекулы запутываются между с собой, что препятствует их равномерному вытягиванию, и таким образом, не формируются однородные качественные нановолокна. Для электроспиннинга ХЗ из всех использованных растворителей ТФУК была найдена самой эффективной среди опробованных растворителей. При электроспиннинге раствора образца ХЗ-5 (ММ-25,0 кДа) при 10% и напряжение тока 20 кВ были найдены самыми подходящими для получения качественных нановолокон в субмикронном размере, без коротких нитей и разветвленных нановолокон со средним диаметром волокон равных 196 нм и с диаметром распределения 120-230 нм. Микрофотография наиболее однородного нановолокна представлена на рис.15.

Получение хитозанстабилизированных наночастиц серебра.

Восстановление ионов серебра в присутствии алифатического алканолола проводили при рН от 6 до 11. Расчетное количество 5×10^{-3} М раствора $AgNO_3$ титровали восстановителем в мольном модуле $CH_3-CH(OH)-CH_3/Ag^+=10:1$, раствор интенсивно перемешивали при температуре кипения пропанола-2 в

течение 1 часа. Изменение цвета растворов свидетельствовал об образовании наночастиц серебра в условиях «ex situ», то есть в отсутствие стабилизирующего агента.

Гидродинамический радиус частиц и их распределение измеряли методом динамического светорассеяния. Результаты показали, что при рН=6 ионы серебра быстро восстанавливаются и размер 86% частиц равен 225 нм, распределение НЧ в растворе имели унимодальный характер. Отметим, что с повышением рН среды увеличивается полидисперсность частиц, хотя при этом в растворах повышается их процентная доля от 70 до 92,5%.

Присутствие в реакционной среде наночастиц с размерами 23-52-62 микрона, свидетельствует о том, что при рН=8,5-11 ускоряется окислительно-восстановительная реакция между ионами серебра и восстановительным агентом и способствует агломерацию активных НЧ Ag. Образование наночастиц идентифицировано УФ-спектроскопическим, микроскопическим и рентгенофазным методами.

Получены стабилизированные НЧ серебра в условиях “in situ” в присутствии ХЗ при рН=6. Полученные пленки образца ХЗ/Ag были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

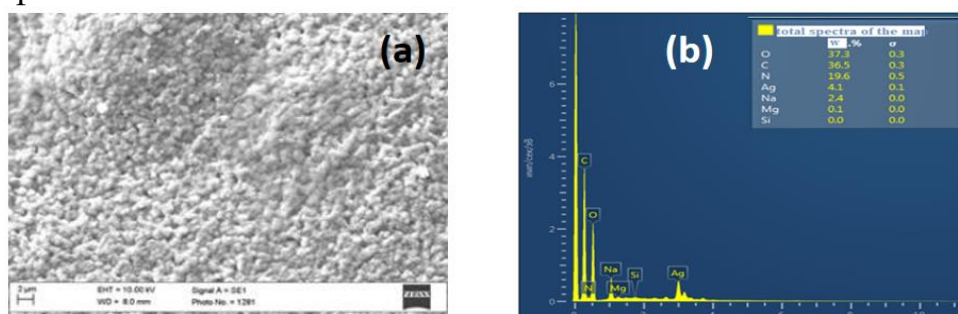


Рис. 16. Микрофотография (а) и ЭДС-спектр (b) НЧAg, полученного в присутствии хитозана.

Как видно из рис.16, в выбранных условиях синтеза формировались монодисперсные сферические наночастицы НЧ ХЗ/Ag, которые равномерно распределены на полимерной матрице, что указывает на их стабилизацию. Энергодисперсионный рентгеновский спектр (рис.16, b) подтверждает наличие 4,1% НЧ Ag в образце, синтезированном в присутствии хитозана. Спектр содержит отражения, наблюдаемые как для НЧ Ag, так и для полимерной матрицы-хитозана, что согласуется с базой данных “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS) №04-0783.

Влияние рН среды на гидродинамические параметры гибридных нанокompозитов метилцеллюлоза-серебро и их антимикробные свойства.

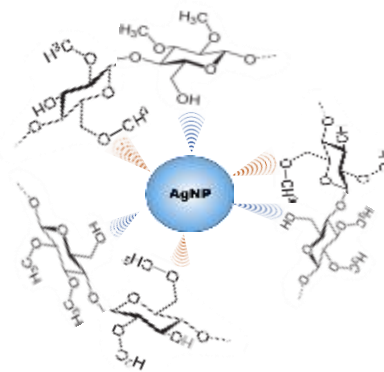
С целью изучения влияния рН на процесс формирования наночастиц серебра, в качестве полимерной матрицы использовали водорастворимое производное целлюлозы–метилцеллюлозу. Синтез НЧ Ag осуществляли методом химического восстановления ионов серебра ($1,05 \times 10^{-3}$ моль/л) с NaBH_4 ($5,25 \times 10^{-4}$ моль/л) при 40°C , рН раствора регулировали с помощью NaOH .

Синтез НЧAg осуществляли как в присутствии, так и в отсутствии стабилизатора - метилцеллюлозы. Межплоскостные расстояния кристаллов и средний размер МЦ и МЦ-Ag рассчитывали по формуле Дебая-Шеррера (табл.4), где pH реакционной среды варьировали от 5,3 до 11. Результаты свидетельствуют, что в растворах полимера имеет место агломерация кристаллитов метилцеллюлозы.

Таблица 4. Некоторые параметры кристаллитов метилцеллюлозы и гибридного нанокompозита МЦ-Ag, полученного при pH=6.5.

МЦ					
№	2 θ	d, Å	β , °	D, nm	D _{ср} , nm
1	8,99	10,05	1,57	5,28	4
2	19,86	4,46	2,93	2,87	
МЦ-Ag					
№	2 θ	d, Å	β , °	D, nm	D _{ср} , nm
1	27,06	3,29	0,56	15,3	21
2	28,59	3,11	0,36	23,5	
3	35,80	2,50	0,26	33,5	
4	43,98	2,15	0,30	29,6	
5	45,70	1,98	0,54	16,6	
6	64,51	1,48	0,25	38,1	
7	77,84	1,25	0,21	48,6	
8	82,08	1,19	0,20	52,4	

Рис.17. Схема взаимодействия МЦ и НЧ Ag.



Обнаружено, что НЧ полученные при значениях pH 6,5 являются агрегативно стабильными в течение 96 ч. Полученные гибридные композиты идентифицированы УФ-, ИК-Фурье спектроскопическими, РФА, ТГ, ДТГ анализами. Наличие НЧ серебра, соответствующие с JCPDS №04-0783

подтверждено РФА методом. Термический анализ показывал, что введение в макромолекулу МЦ НЧ серебра способствует к повышению их термостабильности.

Стабилизация наночастиц серебра метилцеллюлозой, обусловлена несколькими типами взаимодействий между МЦ и НЧ Ag, в частности физическими взаимодействиями, основанными на силах Ван-дер-Ваальса и гидрофобных взаимодействиях, координационными связями, образуемыми электронными парами атомов кислорода метилцеллюлозы с атомами серебра (рис.17) и локальным зарядом на поверхности наночастиц серебра, который обуславливает электростатическое взаимодействие с противоположно заряженными группами МЦ, а гидроксильная группа в МЦ потенциально образует водородные связи с поверхностью наночастиц серебра.

Растворы полимер стабилизированных наночастиц эффективно подавляли рост и развития грамположительных и грамотрицательных патогенов - *Streptococcus salivarius*, *Staphylococcus saprophyticus*, *Streptococcus mitis* и *Proteus vulgaris*, образуя зону ингибирования до 20,0±0,4 мм. Растворы МЦ-Ag представляют интерес в создании нетоксичных, биоразлагаемых и новых препаратов для медицинской практики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

на основе проведенных исследований по диссертационной работе на соискание ученой степени доктора наук (DSc) на тему: «Физико-химические свойства некоторых полисахаридов и поликомплексов на их основе» сформулированы следующие выводы:

1. Получены порошкообразные частицы образцов хитозана, характеризующиеся различными степенями деацетилирования (30-95%) и размерности (10-100 мкм). Выявлено, что образцы хитозана со СДА от 30 до 78 % образуют коллоидно-дисперсные системы, а образец со СДА=95,7% образует молекулярно-дисперсные системы. Установлена закономерность изменения процесса растворения от СДА ХЗ.

2. Впервые для ХЗ *Bombyx mori* на основе гидродинамических исследований разбавленных растворов хитозана определена закономерность изменения вязкости от молекулярной массы ХЗ *Bombyx mori*. Определены показатели соотношения Марка-Куна-Хаувинка $K\eta=11,4\cdot 10^{-3}$ и $a=0,84$ в ацетатном буфере, а также показатель конформации в отношении Уэльса-Ван Холде в диапазоне 0,35-0,55. Эти значения соответствует протяженным структурам, но не достигают предела для стержня.

3. Определены пороговые значения концентрации гелеобразование для Na-КМЦ ($C\geq 3$ г/дл) и для Na-КМЦ:ХЗ ($C\geq 2,5$ г/дл). Доказано существование на молекулярном уровне взаимодействия между Na-КМЦ и ХЗ, а также значения энергии активации E_a вязкого течения для гелей Na-КМЦ, ХЗ, ХЗ/Na-КМЦ (90:10) соответствующие 18,28; 44,3; 22,92 кДж/моль. Определена закономерность изменения параметров текучести и энергии в зависимости от СДА ХЗ. Утверждение существования межмолекулярного взаимодействия и совместимости доказано выявлением повышения фактора ориентации до 0,6-0,7 переходом системы ХЗ/Na-КМЦ в высокоориентированное состояние при течении.

4. Впервые синтезирован хитозан-флюороизоцианат, который обеспечивает видимость хитозана в УФ-оптической системе аналитической ультрацентрифуги для гидродинамических и других исследований и при этом молекулярно-массовые и конформационные характеристики хитозана не искажаются при наличии определенного количества хромофорной группы флюороизоцианата. Рекомендуется использование флюоросцентного хитозана для количественной и качественной идентификации хитозана.

5. Впервые получена структурированная пленка ИПК на основе ХЗ *Bombyx mori* и Na-КМЦ методом синтетического наслаивания в аналитической ультрацентрифуге. В режиме реального времени оценены параметры комплексообразования такие как; толщина, гомогенность, симметричность, прозрачность и кинетика процесса. При получении ИПК ХЗ/Na-КМЦ, когда ММ ХЗ 100 кДА, концентрация раствора 2,5%, ММ Na-КМЦ 120 кДА, концентрация раствора 1% и рН среды 4,5 формируется пленка с наибольшей гомогенностью, симметричностью, прозрачностью и наименьшей тонкости.

Установлена взаимосвязь структуры пленки ИПК и молекулярной массы, pH, концентрации компонентов. Рекомендуется использование метода синтетического наслаивания при получении и изучении пленок для различных полимер-полимерных пар.

6. Установлено изменение конформации ХЗ *Bombyx mori* при ионизации раствора вследствие изменения энергии Гиббса $\Delta G_{\text{конф}}$ в диапазоне 1,48 -1,51 кДж/моль в зависимости от степени ионизации. $\Delta G_{\text{конф}}$ увеличивается с ростом температуры, которое свидетельствует о расходе тепла на достижение термодинамического равновесия при ионизации Хитозана. Определены параметры совместимости хитозана и Na-КМЦ с помощью теоретических моделей и рассчитаны параметры взаимодействия между полимерами и показана возможность совместимости изучаемых полимеров. Выявлено, что основополагающим фактором, обеспечивающую совместимость ХЗ с Na-КМЦ является степень протонирования аминогруппы и установлена закономерность изменения структуры ИПК от количества в цепи этой группы.

7. Проведен качественный и количественный микроанализ сорбционной способности ХЗ, Na-КМЦ и ИПК ХЗ/Na-КМЦ по отношению к Ag^+ . Показано, что ИПК с соотношением компонентов 90:10 об.%, имеет наиболее высокую сорбционную ёмкость по отношению к ионам серебра по сравнению с исходными полимерами и составляет 54,66-56,44% в исследуемых интервалах концентрации Ag^+ . Также в результате исследования адсорбции бензола и толуола в образцах с разными соотношениями компонентов ИПК значения сорбции бензола и толуола в образцах с соотношением 9:1 были выше чем у других и составили 0,7 ммол/г и 0,4 ммол/г. При этом показана чувствительность ИПК ХЗ/Na-КМЦ к малым структурным изменениям адсорбатов. Рекомендуется использование данного ИПК в качестве адсорбента бензола и толуола.

8. Впервые показано влияние молекулярной массы ХЗ *Bombyx mori* на морфологию формирующих нановолокон методом электроспиннинга. Выявлено, что повышение молекулярной массы ХЗ приводит к пропорциональному увеличению диаметра волокон. Установлены оптимальные параметры получения качественных неразветвленных волокон и получены нановолокна со средним диаметром 196 нм и распределением по диаметру 120-230 нм.

9. Синтезированы стабилизированные хитозаном и метилцеллюлозой НЧ серебра. Выявлены закономерности изменения размера и распределения НЧ серебра стабилизированных хитозаном и метилцеллюлозой в зависимости от pH. Обнаружено, что полученные НЧА_g стабилизированные метилцеллюлозой являются агрегативно стабильным в течение 96 ч. Также определена эффективность стабилизированных НЧА_g в подавлении роста и развития грамположительных и грамотрицательных патогенов, что является предпосылкой в создании нетоксичных, биоразлагаемых наноконпозиций для медицины.

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

NAMANGAN STATE UNIVERSITY

KODIRKHONOV MURODKHON RASHIDKHONOVICH

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SOME POLYSACCHARIDES
AND POLYCOMPLEXES BASED ON THEM**

02.00.06 – High molecular compounds

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

Tashkent-2024

The theme of doctor of sciences (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2018.2.DSc/K49.

The dissertation was carried out at the Namangan state university.

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

Scientific supervisor: **Rashidova Sayora Sharafovna**
doctor of chemical sciences, professor, academician

Official opponents: **Kudishkin Valentin Olegovich**
doctor of chemical sciences, professor

Karimov Aminjon Ikromovich
doctor of chemical sciences, professor

Boymirzayev Azamat Slolievich
doctor of chemical sciences, professor

Lead organization: **National University of Uzbekistan**

The defense of the dissertation will take place on 21st June 2024 at 14⁰⁰ hours at a meeting of the Scientific Council DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 at the Institute of Polymer Chemistry and Physics (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiri str., 7^b. Ph: (+99871) 241-85-94; fax: (+99871) 241-26-61, e-mail: polymer@academy.uz).

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centre of the Institute of Polymer Chemistry and Physics (registration number 42 (Address 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiri str., 7^b. Ph: (+99871) 241-85-94).

The abstract of the dissertation has been distributed on 6 June 2024 year.
(Protocol at the register № 1 dated 6 June 2024 year).



[Signature]
N.R. Ashurov
Deputy Chairman Scientific council for
awarding the scientific degrees, doctor of
technical sciences, professor

[Signature]
M.M. Usmanova
Scientific Secretary of Scientific council
for award of scientific degrees,
candidate of chemical sciences, senior researcher

[Signature]
A.A. Atakhanov
Chairman of Scientific seminar under
Scientific council for awarding the scientific degrees,
doctor of technical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of doctoral dissertation)

The aim of the research is to determine the thermodynamic and structural properties of local polysaccharides, to obtain bioactive compounds based on them by introducing metal nanoparticles as a polymer matrix, and to search for original methods of synthesizing polycomplexes through artificial layering in an analytical ultracentrifuge.

The object of the study: Na-carboxymethylcellulose obtained from cotton cellulose, *Bombyx mori* Chitosan obtained from natural silk production waste, polycomplexes based on them, polymer matrices containing silver, chitosan nanofibers.

Research methods. Classical and modern methods of studying polymers were used in the research: analytical ultracentrifugation, sedimentation, viscometry, rheology, thermogravimetry, potentiometry, electrospinning, UV-, IR- and NMR-spectroscopy, electron microscopy, X-ray structural analysis, polarization-ultramicroscopy, as well as thermodynamic calculations and mathematical modeling methods.

Scientific novelty of the research:

for the first time, the possibility of obtaining a structured film of polymer complexes has been demonstrated using the method of synthetic layering in an analytical ultracentrifuge and the parameters of complexation were determined as: thickness, homogeneity, symmetry, transparency and complexation kinetics. The structured nature of the films obtained in an analytical ultracentrifuge was proven in comparison with films obtained by traditional methods;

the optimal conditions for obtaining IPC were established and the thermodynamic and kinetic features of the interaction were identified, determined by the chemical structure of the polymers, the conformation and ability of their macromolecules to associate, the accessibility and ionization equilibrium of ionogenic groups;

a pattern of changes in the hydrodynamic properties of *Bombyx mori* chitosan solutions was revealed depending on molecular weight characteristics;

the features of the manifested hydrodynamic behavior of solutions were analyzed and the features of the influence of the molecular weight of polymers and their ratios in the complex, as well as other interaction parameters on the efficiency of complexation, were established;

Using the vacuum-calorimetric method, the features of the sorption properties of IPC Chitosan/Na-CMC films were qualitatively and quantitatively revealed when varying the ratios of components, and the dependence of the sorption properties of IPC Chitosan/Na-KMC film membranes on the structure of aromatic compounds was established;

fluoroisocyanate was introduced into the polymer chain of chitosan, which ensured the visibility of chitosan in the UV spectrum of an analytical ultracentrifuge for hydrodynamic and other studies, and at the same time the molecular weight and

conformational characteristics of chitosan were not distorted in the presence of the chromophore group of fluroisocyanate;

the relationship between the molecular weight characteristics of chitosan and the morphology of the resulting nanofibers in electrospinning has been proven, and the optimal conditions for the production of high-quality nanofibers have been determined;

for the first time, the pH-dependent properties and antibacterial properties of stabilization of silver nanoparticles in the form of a matrix of chitosan and methylcellulose were determined;

for the Chitosan/Na-CMC system, the threshold concentration for the transition from gel to solution was determined, the hydrodynamic properties manifested on the basis of rheological studies were analyzed, and the degree of orientation of the chains of the studied polysaccharides and their complexes was determined;

Implementation of research results. Based on the results of research on the physicochemical properties of some polysaccharides and polycomplexes based on them are introduced:

Data on the production of IPC Chitosan/Na-CMC, factors influencing the formation of polymer complexes by polysaccharides are included in the course “High molecular compounds” taught at Namangan State University under the bachelor’s program 6053010-“Chemistry” (certificate 89-09-2142 dated May 22, 2019 Ministry of Higher and Secondary Special Education of the Republic of Uzbekistan). As a result, students acquired additional knowledge about new methods for obtaining IPC based on polysaccharides and assessing their properties.

Accepted for use in practice are data on changes in the rheological properties of Na-CMC solution under increased salt and high temperature conditions arising during oil drilling (Reference No. 05-17-1-773 dated September 25, 2019, Uzbekneftegaz JSC). As a result, the correspondence of the rheological properties of the Na-CMC solution with the production conditions was determined.

Results for determining the characteristics of polysaccharides by molecular weight, conformation and rheological properties associated with the fluidity of solutions of average concentration Was used to establish the influence of functional groups of polysaccharide derivatives on hydrodynamic characteristics and to determine the relationship between the values of molecular weight and viscosity in a fundamental project FA-F6-T097 “Obtaining modified polysaccharides and their biological function for the production of new drugs for target organisms” (Reference No. 4/1255-2576 dated September 26, 2019 of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan). As a result, the hydrodynamic properties, conformational and molecular weight characteristics of sodium sulfate cellulose were determined.

The method of obtaining and studying structural interpolymer complexes based on Bombyx Morri chitosanium and Na-CMC in an analytical ultracentrifuge was used in the scientific project “Biodegradable Polymers” to determine the optimal conditions for the interaction of polysaccharide-polysaccharide systems and evaluate the process. (Certificate dated June 3, 2023, Max-Planck Institute for Colloids and Surfaces, Germany). As a result, it became possible to evaluate the

process of formation of polymer complexes as a result of the interaction of polysaccharides in real time.

The molecular weight and conformational characteristics of Bombyx Morri chitosan, the concentration threshold of the gel-solution phase transition and the results of determining the optimal solvent of chitosan, determination of the pH of the solvent were used to determine the molecular weight of chitosan by chromatography during the implementation of the international Uzbek-Chinese project “Synthesis and Characterization of New Biodegradable Polysaccharides” for use in biomedicine” (Certificate No. 01-21366 dated April 15, 2024 from the Namangan region khokimiyat). As a result, a solvent with sufficient ionic strength was identified to determine the hydrodynamic and molecular weight characteristics of chitosan.

The influence of the pH of the environment on the formation of silver nanoparticles, the conditions and parameters for the production of nanoparticles stabilized by methylcellulose were used in the scientific project “Preparation and characterization of cation exchange membranes” (Reference from the Pak-Austrian Institute of Applied Technology). As a result, the characteristics of cation exchange membranes were determined and nanomaterials with controlled sizes of polymer-based nanoparticles were obtained.

The structure and volume of the thesis. The thesis consists of an introduction, five chapters, conclusion, list of used literature and an attachment. The volume of the thesis is 200 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS
I бўлим (I часть; part I)

1. М.Р.Кодирхонов, Р.Ю.Милушева, А.А.Холмуминов. Исследование структуры и свойств поликомплексов полисахаридов из местных сырьё// Химический журнал Казахстана, 2015, №2 (50), –С.144-148. (№23 Scientific Journal Impact Factor, №25 Directory of Open Access Journals, №35 CrossRef).

2. М.Р.Кодирхонов, А.А.Холмуминов, О.Б.Авазова, Р.Ю.Милушева. Изменение термодинамических параметров конформации хитозана при ионизации// Химический журнал Казахстана, 2015, №2(50). –С. 206-210. (№23 Scientific Journal Impact Factor, №25 Directory of Open Access Journals, №35 CrossRef).

3. М.Р.Кодирхонов. Поведение частиц образцов хитозана в потоке// Химические волокна, 2015. №4. –С. 31-34. (Scopus, IF=0,8).

4. M.R.Kodirkhonov. Flow Behavior of Chitosan Particls// Fibre Chemistry, 2016, №47(4), -pp. 251-252. (Scopus, IF=0,8).

5. Д.М.Саттарова, М.Р.Кодирхонов. Влияния различных условий на электроспиннинг хитозана и на морфологию образующихся волокон// «Universum: химия и биология», 2018, № 3(45). (02.00.00 №1).

6. M.R.Kodirkhonov. Obtaining and characterization of the chitosan/carboxymethyl cellulose interpolymer membrane by synthetic boundary method in analytical ultracentrifuge// Journal of Critical Reviews, 2020, №7(16), -pp. 2749-2757. (Scopus (2019) IF 0,3; №35 CrossRef, №41 SCImago).

7. M.R.Kodirkhonov. Obtaining the Fluorescent Chitosan for Investigations in the Analytical Ultracentrifuge// Advances in Biological Chemistry, 2019, Vol.9, No.1, -pp. 23-30. (№8 Chemical Abstracts, №26 Academic Journals Database, №35 CrossRef).

8. М.Р.Кодирхонов, Н.Ж.Абдуллаев, Д.М.Саттарова. Структурные и некоторые физико-химические характеристики хитозана *Bombyx mori* и его модификации// Композиционные материалы, 2019, №2 –С. 28-31. (02.00.00 №4).

9. Д.М.Саттарова, М.Р.Кодирхонов, С.Ш.Рашидова. Электроформование нановолокон хитозана *Bombyx mori* для потенциального применения в качестве ранозаживляющих повязок// Фармацевтический журнал, 2019, №2, –С. 84-88. (02.00.00 №2).

10. Н.Ж.Абдуллаев, М.Р.Кодирхонов, О.А.Абдуллажанов. Хитозан ва Na-карбоксометилселлюлоза асосидаги композицион плёнканинг сорбцион хоссалари// Научный вестник НамГУ, 2019, №2. –С. 26-32. (02.00.00 №18).

11. М.Р.Кодирхонов, Н.Ж.Абдуллаев, Д.М.Саттарова. Поляризационно-микроскопическое исследование вязкого течения хитозана и его модификацию с Na-КМЦ// Композиционные материалы, 2020, №1. –С. 17-18. (02.00.00 №4).

12. М.Р.Кодирхонов, Т.С.Сайпиев С.Ш.Рашидова. Na-карбоксиметилцеллюлоза эритмасининг юқори ҳарорат ва юқори тузли шароитдаги реологияси// Научный вестник ФарГУ, 2020. №1. –С. 30-34. (02.00.00 №17).

13. Д.М.Сатторова, М.Р.Кодирхонов, Т.С.Сатторов, С.Ш.Рашидова. Тиббиётда қўлланиладиган о-карбоксиметилхитозан Bombyx Mori нанотолаларини олиш истиқболлари// Научный вестник НамГУ, 2020, №10, – С. 102-108. (02.00.00 №18).

14. N.J.Abdullayev, M.R.Kodirxonov. Adsorption of Toluene on Film Membranes of Chitosan/Na-CMC// Advances in Biological Chemistry, 2021, Vol.11, -pp. 296-301. (№8 Chemical Abstracts, №26 Academic Journals Database, №35 CrossRef).

15. Н.Абдуллаев, О.Эргашев. Адсорбция бензола на хитозановой пленке //«Universum: химия и биология», 2021, № 10(88), –С. 89-91. (02.00.00 №1).

16. N.Abdullayev, M.Kodirxonov, O.Ergashev. Absorption of Ag⁺ Ions on Polymer Membranes Based on Chitosan and Na-Carboxymethylcellulose//AIP Conference Proceedings, 2022, 2432, -pp.050065-1 - 050065-5. (Scopus, IF=0.7).

17. M.R.Kodirxonov, N.R.Vokhidova, S.Sh.Rashidova, X.Nie, J.M.Kadir Khanov. Hybrid nanocomposites of methylcellulose: physico-chemical and antimicrobial properties//Cellulose chemistry and technology, 2023, N.1-2 (57). –С.155-165. (Scopus, IF=1.7).

18. М.Р.Кодирхонов, И.Н.Нургалиев, Н.Р.Вохидова. Моделирование реакционной способности хитозана и Na-карбоксиметилцеллюлозы для образования интерполимерного комплекса //Научный вестник Наманганского государственного университета, 2023, №11, –С. 103-112 с. (02.00.00 №18).

II бўлим; II часть; II part

19. М.Р.Кодирхонов. Перспективные полисахариды и поликомплексы на их основе// Монография. - Наманган.2016. -192 стр. (ISBN-9783343-4785-1-0).

20. Э.У.Уринов, М.Р.Кодирхонов, Н.Семенова, Н.А.Воропаева, С.Ш.Рашидова. Молекулярные и конформационные характеристики лимонного пектина//Химия природных соединений, Спец. Вып.1998.– С. 38 с.

21. М.Р.Кодирхонов, Л.Н.Семенова, Н.Л.Воропаева, С.Пулатова, И.Н.Рубан, С.Ш.Рашидова. О молекулярных-массах пектиновых веществ//Химия природных соединений, 2000. Спец.выпуск. – С 32.

22. M.R.Kodirxonov, E.Goernitz. Hydrodynamic and molecular weight characterization of some derivatives of starch// The Scientific Reports of NamSU, 2005, N2, -pp.182.

23. М.Р.Кодирхонов, Д.М. Иминова, З.М.Муминова. Седиментационное и диффузионное исследование полимерной смеси хитозан поливинил капролактан//Научный вестник НамГУ, 2009, №1, -С.41-43.

24. M.R.Kodirxonov, E.Goernitz. Some of physico-chemical properties of solution of the starch//Proceeding of the scientific conference of the participants of

training course in Shanghai university in the field of engineering. –China, 2006. -P. 22.

25. М.Р.Кодирхонов, Х.Коелфен, С.Ш.Рашидова. Получения структурированного полиэлектролитного комплекса методом искусственного наслаивания в аналитической ультрацентрифуге//Республиканская научно-практическая конференция “Актуальные проблемы химии, физики и технологии полимеров”. –Ташкент, ИХФП АН РУз, 2009. -С.168-170.

26. М.Р.Кодирхонов, Т.С.Сайпиев А.А.Холмуминов, А.А.Саримсақов, С.Ш.Рашидова. Карбоксиметилцеллюлоза эритмасининг турли хил тузли эритмаларидаги реологик хоссалари//Международная конференция “Наука о полимерах: вклад в инновационное развития экономики”. –Ташкент, 2011, –С.199 б.

27. D.M.Iminova, M.R.Kodirkhonov, M.Deng. Influence of solvent and molecular weight to electrospinning of chitosan//“Экологически безопасные полимеры для агропромышленного комплекса”. –Ташкент, 2012, -38 б.

28. М.Р.Кодирхонов, А.А.Холмуминов, О.Б.Авазова, Р.Ю.Милушева, С.Ш.Рашидова. Поведение смесей карбоксиметилцеллюлозы и хитозана в сильном гидродинамическом поле//Республиканская конференция “Экологически безопасные полимеры для агропромышленного комплекса”. –Ташкент, 2012, -С.40.

29. М.Р.Кодирхонов, Н.Ж.Абдуллаев, Н.А.Убайдуллаева. Хитозан ва На-КМЦ ни ўзаро комплекс хосил қилишини потенциометрик тахлили//Научный вестник НамГУ, 2013, №1, -С.45-48.

30. Р.Ю.Милушева, М.Р.Кодирхонов, С.М.Югай, С.Ш.Рашидова. Синтез хитозана *Bombyx mori* различных молекулярно-массовых характеристик//X-международный симпозиум по ХПС. -Бухара, 2013, -С.21-23.

31. М.Р.Кодирхонов, А.А.Холмуминов, О.Б.Авазова. Упруго-вязкое течение гидрогелей полиэлектролитов//Международная научно-практическая конференция “Актуальные проблемы науки о полимерах”. – Ташкент, 2013, -С. 115-116.

32. М.Р.Кодирхонов, Р.Ю.Милушева, С.М. Югай, С.Ш.Рашидова. Синтез хитозана *Bombyx mori* различных молекулярно-массовых характеристик// Международная научно-практическая конференция “Актуальные проблемы науки о полимерах”. – Ташкент, 2013, -С. 1124-125.

33. М.Р.Кодирхонов, Н.Ж.Абдуллаев. Хитин ва хитозаннинг олиниш услублари ва хом ашёлари манбаси//Иқтидорли ёшларнинг Илмий Ахбороти Наманган вилояти “Ителлект” минтақавий тадқиқотлар маркази, 2014, №1, -С3.

34. М.Р.Кодирхонов, Н.Ж.Абдуллаев, Х.А.Ахунова, И.Г.Мехмонов, Т.Сайпиев. Полимер эритмаларининг реологик кўрсаткичларини таснифлашда қўллаш истиқболлари//4-Международная научно-практическая конференция по проблемам и перспективам классификации и сертификации товаров по химическому составу. - Андижан, 2015, -С.148-150.

35. M.R.Kodirkhonov, R.Yu.Milusheva, S.M.Yugay, S.Sh.Rashidova. Synthesis of chitosan *Bombyx mori* of different molecular-mass

characteristics//XII-Международная конференция “Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана”. – Россия, 2014, -С.158-160.

36. М.Р.Кодирхонов, Н.Ж.Абдуллаев, Р.Нажмиддинов, А.Расулов, М.Муродов, Т.Сайпиев, Р.Дехконов. Эритманинг ионланиш даражасини хитозан конформациясига таъсири//Республиканская научная конференция “Перспективы науки и производства полимерных композиционных материалов в Узбекистане”. - Наманган, 2015, -С.189.

37. М.Р.Кодирхонов. Поведение частиц образцов Хитозана в потоке// Международная научная конференция «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» - Россия, 2015. –С.170 с.

38. M.R.Kodirxonov, N.J.Abdullayev. The features of determination molecular weight parameters of Na-carboxymethylcellulose// International conference “Scientific research of the SCO countries: Synergy and integration”. - China, 2019, -P. 200-207.

39. М.Р.Кодирхонов, Н.Ж.Абдуллаев. Хитозан плёнкаларини хосил қилишда қўлланиладиган эритувчиларнинг таъсири//Uzakademia. Научно-методический журнал, 2020. №1, -С.260-264.

40. М.Р.Кодирхонов, Н.Ж.Абдуллаев. Хитозан ва Na-КМЦ асосида плёнка мембраналар олиш ва уларнинг физик-кимёвий хоссалари//Международная научно-практическая онлайн-конференция “Инновационные решения актуальных проблем в области высокомолекулярных металлоорганических соединений”. – Ташкент, 2021, - С.144-145.

41. D.M.Sattarova, M.R Kodirxonov, S.Sh. Rashidova. Studying chitosan Bombyx mori electrospinning conditions.//Международная конференция “Фундаментальные и прикладные аспекты исследований хитина и его производных”. – Ташкент, 2023, -С 68-74.

Avtoreferat "NamDU Ilmiy Axborotnomasi" jurnal taxririya-tida taxrirdan o`tkazilib, o`zbek, rus va ingliz tillaridagi matnlar o`zaro muvofiq-lashtirildi.

Bosmaxona litsenziyasi:



9338

Bichimi: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» garniturası.
Raqamli bosma usulda bosildi.
Shartli bosma tabog‘i: 4. Adadi 100 dona. Buyurtma № 30/24.

Guvohnoma № 851684.
«Tipograff» MCHJ bosmaxonasida chop etilgan.
Bosmaxona manzili: 100011, Toshkent sh., Beruniy ko‘chasi, 83-uy.