

**POLIMERLAR KIMYOSI VA FIZIKASI INSTITUTI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

POLIMERLAR KIMYOSI VA FIZIKASI INSTITUTI

JUMARTOVA ULBOZOR UBAYDULLAYEVNA

**CHIZIQLI VA TARMOQLANGAN TUZILISHLI AKRIL
MONOMERLARI (SO)POLIMERLARINING SINTEZI**

02.00.06 – Yuqori molekulyar birikmalar

**KIMYO FANLARI BO‘YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Toshkent – 2025

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Jumartova Ulbozor Ubaydullayevna

Chiziqli va tarmoqlangan tuzilishli akril monomerlari
(so)polimerlarining sintezi 3

Жумартова Улбозор Убайдуллаевна

Синтез (со)полимеров акриловых мономеров линейного и
разветвленного строения. 21

Zhumartova Ulbozor Ubaydullaevna

Synthesis of (co)polymers of acrylic monomers of linear and branched
structure..... 41

E‘lon qilingan ishlar ro‘yxati

Список опубликованных работ
List of published works..... 44

**POLIMERLAR KIMYOSI VA FIZIKASI INSTITUTI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

POLIMERLAR KIMYOSI VA FIZIKASI INSTITUTI

JUMARTOVA ULBOZOR UBAYDULLAYEVNA

**CHIZIQLI VA TARMOQLANGAN TUZILISHLI AKRIL
MONOMERLARI (SO)POLIMERLARINING SINTEZI**

02.00.06 – Yuqori molekulyar birikmalar

**KIMYO FANLARI BO‘YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Toshkent – 2025

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2024.I.PhD/K725 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya Polimerlar kimyosi va fizikasi institutida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezюме)) ilmiy kengashning veb-sahifasida (polchemphys.uz) va «ZiyoNet» axborot-ta'lim portalida (www.ziyo.net.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Bozorov Nurad Ismatovich
kimyo fanlari doktori, katta ilmiy xodim

Rasmiy opponentlar:

Rafikov Adxam Salimovich
kimyo fanlari doktori, professor

Karimov Aminjon
kimyo fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot:

Abu Rayhon Beruniy nomidagi Urganch davlat universiteti

Dissertatsiya himoyasi Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti huzuridagi DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 raqamli ilmiy kengashning 2025 yil 10 06 soat 14⁰⁰ da 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. (46 raqami bilan ro'yxatga olingan) (Manzil: 100128, Toshkent shahri, Abdulla Qodiriy ko'chasi, 7^b - uy. Tel. (+99871)241-85-94).

Dissertatsiya avtoreferati 2025 yil «28» 05 kuni tarqatildi.

(2025- yil «28» 05 dagi № 2 raqamli reyestr bayonnomasi.)



C. Rashidova
C. Sh. Rashidova
ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash raisi, k.f.d., professor, akademik

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

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

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Bugungi kunda dunyoda radikal polimerlanish usullaridan foydalangan holda sanoat ahamiyatiga ega polimerlarni sintez qilish muhim vazifalardan biridir. Suvda eriydigan polimerlarni sintez qilish uchun akrilamid va akril kislota kabi akril monomerlardan foydalanish alohida qiziqish uyg'otadi. Ushbu xususiyatlarga oksidlovchi-qaytaruvchi initsiirlovchi tizimlar yordamida erishiladi, bu esa polimerlanish jarayonini past haroratlarda amalga oshirishga imkon beradi.

Hozirgi vaqtda jahonda ma'lum bir tuzilishga va molekulyar massaga ega (so)polimerlarni sintez qilish, shuningdek, ularni zamonaviy tadqiqot usullaridan foydalangan holda fizik-kimyoviy tahlil qilish bo'yicha ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda. Shu nuqtai nazardan, akril monomerlari va ularning sopolimerlari asosida yuqori eruvchanlikka ega chiziqli polimerlarni olish, yuqori samarali materiallarning yangi turlarini, shu jumladan, nanostrukturali materiallarni ishlab chiqish dolzarb vazifalardan hisoblanadi.

Respublikamizda mahalliy xomashyo manbalaridan foydalangan holda import o'rnini bosuvchi mahsulotlarni ishlab chiqarish va ularni amaliyotga tatbiq etish bo'yicha muhim natijalarga erishilmoqda. "Yangi O'zbekistonning 2022-2026-yillardagi taraqqiyot strategiyasi"¹ da milliy iqtisodiyotning barqarorligini ta'minlash va sanoatning yalpi ichki mahsulotdagi ulushini oshirish bo'yicha vazifalar belgilab qo'yilgan. Shu nuqtai nazardan, akril monomerlari asosida chiziqli va tarmoqlangan tuzilishli (so)polimerlarni sintez qilish, shuningdek, yangi import o'rnini bosuvchi mahsulotlarni olish uchun makromolekulalar tuzilishini boshqarish usullarini ishlab chiqish muhim ilmiy va amaliy ahamiyat kasb etadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019- yil 3-apreldagi PQ-4265-sonli "Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi Farmoni, 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"gi qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning Respublika fan va texnologiyalarini rivojlanishi ustuvor yo'nalishlariga mosligi. Mazkur tadqiqot Respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. "Kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar" ustuvor yo'nalishiga muvofiq bajarilgan.

Muammoni o'rganilganlik darajasi. Dunyoning qator yetakchi ilmiy markazlarida klassik va zamonaviy psevdjonli radikal polimerlanish usullaridan foydalangan holda akril monomerlarining polimerlanish bosqichida uch o'lchamli tuzilmalarini yaratish va ular asosida yuqori darajada bo'kuvchan gidrogellar olish bo'yicha ilmiy izlanishlar jadallik bilan olib borilmoqda. Chop etilgan nashrlarning ko'pchiligi asosan konsentrlangan suvli eritmalarda izotermik usulda oksidlovchi-qaytaruvchi initsiator tizimlari ishtirokida akrilamidning polimerlanishi bo'yicha

¹ O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-sonli "2022-2026-yillarga mo'ljallangan yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi Farmoni.

eksperimental tadqiqotlar o'tkazishga bag'ishlangan bo'lib, ushbu sohadagi ilmiy yo'nalishlarni rivojlanishiga A.A. Lipin, A.V. Shibashov, A.G. Lipin, N.F.G. Wittenberg, C. Preusser, H. Kattner, M. Stach, Lacik I., R.A. Hutchinson, M. Buback, G.I. Sackmann va bir qator ilmiy maktablar hissa qo'shishgan. Organik kislotalarning suvli eritmalarida akril monomerlarini xitozan zanjirlariga radiatsion payvandlash orqali gibril gidrogellar sintez qilish va ularni amaliyotda superabsorbentlar sifatida qo'llash bo'yicha hamda poliakrilatlar va boshqa sintetik polimerlarning kompozitlari asosida elektroformlash usuli orqali nanoto'qimali gidrogellar olish bo'yicha olib borilgan ilmiy yo'nalishlarni rivojlantirishga A.Ye. Mochalova, Ye.K. Fomina, E.K. Tkachuk, L.A. Smirnova, C. Bhavsar, M. Momin, S. Gharat, Y. Liu, J. Wang, D. Cheng, R. Casasola, L.W. Honaker, E. Ranjbari, A. Mohanty va bir qator ilmiy maktablar hissa qo'shib kelmoqda.

Respublikamizda mazkur yo'nalish rivojiga akademik S.Sh. Rashidova, professorlar N.R. Voxidova, M.G'. Muxamediyev, V.O. Kudyshkin, k.f.n. R.Yu. Milusheva va boshqalar o'z ilmiy izlanishlari bilan akril monomerlari asosida (so)polimerlar sintez qilish va ularning fizik-kimyoviy hamda amaliy xossalari o'rganish bo'yicha o'z hissalarini qo'shgan.

Ushbu izlanishlarga qadar adabiyotlarda oson va kam bosqichli usullar qo'llangan holda akril monomerlari asosida chiziqli va tarmoqlangan tuzilishli sopolimerlarni sintez qilishning ilg'or usullarini ishlab chiqish bilan bog'liq bir qator ilmiy tadqiqot ishlari yetarlicha olib borilmagan. Bu o'z navbatida ushbu yo'nalishda chuqur va amaliy ishlarni amalga oshirish, suvda eruvchan akril polimerlarni, xususan, yuqori molekulyar massali poliakrilamidni sintez qilish, hamda suvda yaxshi eruvchanligini saqlab qolgan holda molekulyar xususiyatlarni boshqarishning samarali usullarini o'rnatish muammosiga tegishli. Shuningdek, hozirgi kunga qadar suvda eruvchan poliakrilamidga asoslangan murakkab nanotuzilishli tizimlarni olish va ularning tuzilishini o'rganishga qaratilgan tadqiqotlar yaratish istiqbollari yuzaga keltiradi.

Tadqiqotning dissertatsiya bajarilgan ilmiy-tadqiqot muassasasining ilmiy-tadqiqot ishi rejaları bilan bog'liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti O'zbekiston-Belarus IL-4821091571 "Polisaxaridlar va poliakrilatlar asosida gibril polimer superabsorbentlarini olishning yangi usullari" (2022-2024 yy.) va FZ-4721055613 "Yuqori molekulyar tizimlar asosida nanotolalar hosil bo'lishining asosiy jihatlari: shartlar, strukturaning shakllanishi, xususiyatlari" (2022-2027 yy.) mavzusidagi fundamental loyihalar doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi radikal polimerlanishni qo'llash bilan akril monomerlari asosida chiziqli va tarmoqlangan tuzilishli (so)polimerlarni sintez qilish, ularning fizik-kimyoviy xossalari o'rganish hamda amalda qo'llash imkoniyatlarini aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

radikalli polimerlanish asosida suvli eritmada chiziqli akrilamid polimerlarini sintez qilish, sintez jarayoniga turli omillarning ta'sirini tahlil qilish;

akrilamidning xitozan bilan payvand sopolimerlanishi va sopolimerlarning molekulyar massasiga xitozanning ta'sirini aniqlash;

akril kislota va xitozanning uch o'ldamli sopolimerlarini sintez qilish, sopolimerlanish jarayonining kinetikasini tadqiq etish;

elektrospinning usuli bilan poliakrilamid asosida nanotolalarni olish imkoniyatlarini o'rganish;

pilot laboratoriyada akrilamidga asoslangan flokulyantlar sintezi uchun maqbul sharoitlarni ishlab chiqish.

Tadqiqotning obyekti akrilamid, akril kislota, xitozan (*Bombyx Mori* va krab qobig'i xitozani) va ulardan olingan makromolekulyar ob'ektlar hisoblanadi.

Tadqiqotning predmeti akrilamidning radikal polimerlanish mexanizmini o'rganish, chiziqli va tarmoqlangan tuzilishli (so)polimerlarini sintez qilish, ularning fizik va kimyoviy xossalarini o'rganishdan iborat.

Tadqiqotning usullari. Tadqiqotlarni olib borishda zamonaviy atom kuchlanishli mikroskop (AKM), IQ-Furye va UB-spektroskopiya, rentgenostrukturaviy tahlil, yorug'lik nurlarining dinamik tarqalishi (DLS) fizik-kimyoviy tahlil usullari, analitik titrlash va viskozimetrik usullardan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

oksidlovchi-qaytaruvchi initsiatorlar ishtirokida akrilamidning radikalli polimerlanishining asosiy qonuniyatlari o'rganilgan va suvda eruvchan poliakrilamidni olish jarayonida pH muhiti va eritmaning zichligi muhim rol o'ynashi isbotlangan;

akrilamid xitozan payvand sopolimerlanishining molekulyar massasiga zanjirning o'sish zonasida akril monomerleri konsentratsiyasining oshishi ta'siri ko'rsatilgan;

molekulyar dinamika usullaridan foydalangan holda xitozan ishtirokida akrilamidning radikalli sopolimerlanish mexanizmi nazariy tahlil qilingan bo'lib, o'rganilgan sharoitlarda nafaqat, xitozandagi gidroksil, balki amino- guruhlarida hosil bo'lgan faol markazlarga ham akrilamid zvenolarining ma'lum ketma-ketlikda birikishi isbotlangan;

ilk bor sintez qilingan poliakrilamid va texnik ugleroddan foydalanib, polimerli tizimlar olingan va ular asosida nanotolalar shakllantirilgan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

o'tkazilgan tadqiqotlar "Navoiyazot" AJda ishlab chiqarilgan monomerning suvli eritmasidan yuqori molekulyar massali poliakrilamidni olishning shart-sharoitlarini belgilashga imkon bergan;

suvda yaxshi eruvchan polimerlarni sintezini ta'minlaydigan eng muhim ko'rsatkichlar sifatida eritmaning pH qiymati va zichligini nazorat qilish mumkinligi isbotlangan;

sintez qilingan poliakrilamid sanoat oqava suvlarini tozalashda noionli flokulyant sifatida qo'llanilishi mumkin.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi. Akril monomerlarining chiziqli va tarmoqlangan (so)polimerlarini sintez qilish va fizik-kimyoviy xossalarini o'rganish bo'yicha tajriba natijalari zamonaviy usullardan foydalangan holda isbotlangan. Olingan ilmiy va amaliy natijalar Respublika va xalqaro ilmiy anjumanlarda muhokama qilingan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati shundaki, olib borilgan tadqiqotlar akril monomerlarining xitozan bilan gomopolimerlanishi va sopolimerlanish jarayonlarining mexanizmlarini belgilashga va ularni boshqarishning samarali usullarini ishlab chiqishga imkon berdi. Shuningdek, xitozanning poliakrilamid sinteziga ta'siri aniqlandi va sintez qilingan gomo- va sopolimerlarning xususiyatlari tadqiq etildi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati shundaki, olingan fundamental natijalar “Navoiyazot” AJda ishlab chiqarilgan akrilamidning suvli eritmasidan chiziqli va yuqori molekulyar massali noionli poliakrilamidni olish uchun sharoit yaratish imkonini berdi. Eritmaning pH va zichligini boshqarish orqali polimerning suvda yuqori eruvchanligiga erishish mumkin ekan. Poliakrilamid asosida uglerod nanozarralari bo‘lgan nanotizimlar olindi va elektrospinning usuli bilan murakkab tizimlar asosida nanotolalarni olish imkoniyatlari ko‘rsatildi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. Chiziqli va tarmoqlangan tuzilishli akril monomerleri (so)polimerlarining sintezi bo‘yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

“Navoiyazot” AJda ishlab chiqarilgan akrilamidning suvli eritmasi asosida flokulyant ishlab chiqarish texnologiyasi ishlab chiqilgan (“Navoiyazot” AJ ning 29 sentabr 2023-yilda KS va MHP ishlab chiqarishning 701- sexida yangi turdagi mahsulotlar ishlab chiqarishni tashkil etish bo‘yicha texnik yig‘ilish bayoni). Natijada, yuqori molekulyar massali, suvda yuqori eruvchanlikka ega poliakrilamid sintez qilishga erishilgan.

Olingan tadqiqot natijalaridan “Yuqori molekulali birikmalar va plastmassalar texnologiyasi” kafedra 60710100-Kimyoviy texnologiya (yuqori molekulali birikmalar) yo‘nalishida “Yuqori molekulali birikmalar kimyosi va fizikasi” va “Monomerlarni sintez qilish usullari” fanlarini o‘qitish jarayonida fan dasturi va sillabuslar ishlab chiqishda foydalanilgan (Toshkent kimyo-texnologiya institutining 2024 yil 2 dekabrda 1/04-3103-son ma’lumotnomasi). Natijada, talabalarning fan bo‘yicha bilim va ko‘nikmalarini shakllantirishga erishilgan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Tadqiqot natijalari jami 10 ta, jumladan, 6 ta xalqaro va 4 ta Respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma’ruza qilinib, muhokamadan o‘tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e‘lon qilinishi. Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha jami 15 ta ilmiy ish chop etilgan, bulardan O‘zbekiston Respublikasi Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etishga tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 5 ta maqola, jumladan, 3 ta Respublika va 2 ta xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilish va hajmi. Dissertatsiya kirish, uchta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiya hajmi 101 betni tashkil etadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati asoslangan, tadqiqotning maqsad va vazifalari, ob'ekti va predmeti belgilangan, O'zbekiston Respublikasida fan va texnologiyalarni rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlariga mosligi ko'rsatilgan, uning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ishonchliligi asoslangan, nazariy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, tadqiqot natijalarining amaliyotga joriy etish istiqbollari bo'yicha xulosa qilingan hamda nashr etilgan ilmiy ishlar va dissertatsiya tuzilishi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“Akril monomerlarining (so)polimerlarini sintez qilishga yangicha yondashuvlar va ularning amaliy ahamiyati”** nomli birinchi bobida akril monomerlarining radikal polimerlanishi, akril monomerlarining tabiiy polisaxaridlar bilan sopolimerlanish muammosining zamonaviy holati, shuningdek, akril monomerlariga asoslangan polimer mahsulotlari bo'yicha adabiyotlarni ko'rib chiqib, tahlil qilishga asoslangan. Bundan tashqari, flokulyantlarni, shuningdek, nanotolalarni olish muammosiga alohida e'tibor qaratilgan.

Dissertatsiyaning **“Tadqiqot ob'ektlari va usullari”** nomli ikkinchi bobida chiziqli va tarmoqlangan tuzilishli akril monomerlari (so)polimerlarini sintez qilish uchun kerakli xom ashyo va materiallar, qayta kristallash usuli bilan insiatorlarni tozalash, monomerlarni tanlash va ularni tozalash usullari, chiziqli va tarmoqlangan tuzilishli akril monomerlari (so)polimerlarining sintezi, akril monomerlarining (so)polimerlari tuzilishini va fizik-kimyoviy xossalarni aniqlash usullari bo'yicha ma'lumotlar bayon etilgan.

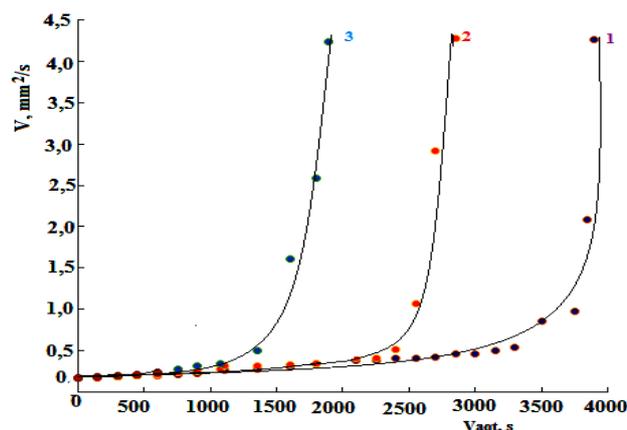
Dissertatsiyaning **“Akril monomerlarining radikal polimerlanishi asosida chiziqli va tarmoqlangan tuzilishli (so)polimerlar sintez qilish, ularning xossalari va amaliy ahamiyati”** nomli uchinchi bobida akrilamidning radikal polimerlanish qonuniyatlari, uning xitozan bilan payvand sopolimerlanishi, xitozan va akril monomerlarining mumkin bo'lgan o'zaro ta'sir mexanizmlari, shuningdek, poliakrilamidga asoslangan murakkab tizimlarni olish bo'yicha tadqiqotlar amalga oshirilgan. “Navoiyazot” AJ zavodining laboratoriyasi sharoitida monomerning texnik suvli eritmasidan poliakrilamidni sintez qilish va uni oqava suvlarni tozalash maqsadida noionli flokulyant sifatida qo'llash imkoniyatlari bo'yicha olingan natijalar hamda ulardan kelib chiqqan xulosalar taqdim etilgan.

Sintez azot atmosferasida oksidlovchi-qaytaruchi initsiatorlar ammoniy persulfat $((\text{NH}_4)_2\text{PS})$ va natriy tiosulfatlar (NaTS) dan foydalanib amalga oshirildi. Sintez jarayonida reaksiya aralashmaning kinematik qovushqoqligi kapillyarli viskozimetr yordamida kuzatib borildi.

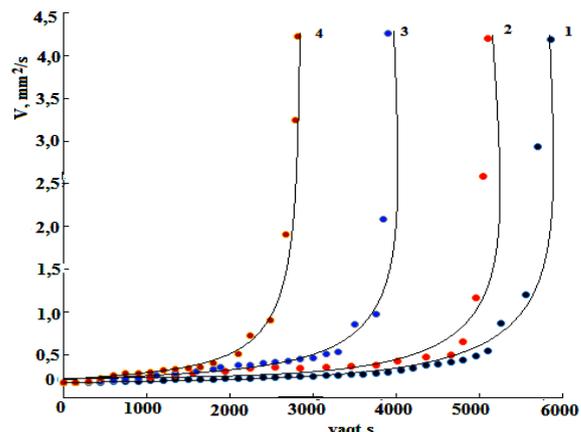
1-rasmda turli xil initsiator konsentratsiyalarida sintez vaqtiga bog'liq holda reaksiya aralashma qovushqoqligining o'zgarishlari keltirilgan bo'lib, o'zgarmas harorat va o'zgarmas monomer konsentratsiyasida initsiator miqdorining oshishi bilan reaksiyaning tezlashganligini ko'rish mumkin.

2-rasmda esa turli xil haroratlarda sintez vaqtiga bog'liq holda kinematik qovushqoqlikning o'zgarishlari keltirilgan bo'lib, konversiyaning dastlabki davrida sintez vaqtiga bog'liq holda qovushqoqlikning ortishi chiziqli emas. Bu holatlar

polimerlanish jarayoni klassik radikal polimerlanish qonuniyatlariga mos holda borishini isbotlaydi.



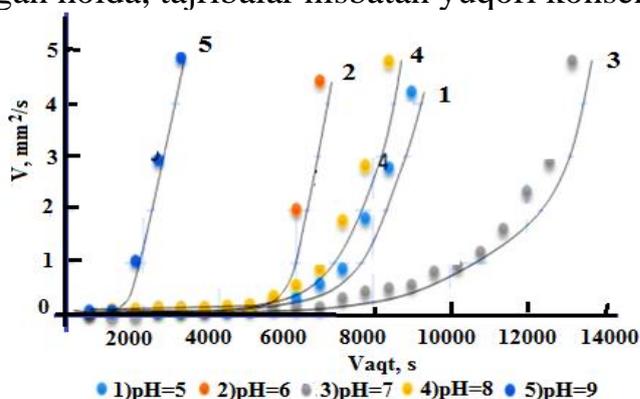
1-rasm. Turli xil initsiator konsen-ratsiyalarida sintez vaqtiga bog'liq holda reaksiya aralashma qovushqoqligining o'zgarishlari: $[(\text{NH}_4)_2\text{PS}]/[\text{NaTS}] = 1,0 \times 10^{-4}/2,0 \times 10^{-5}$ mol/l (1), $2,5 \times 10^{-4}/3,0 \times 10^{-5}$ mol/l (2), $5 \times 10^{-4}/5 \times 10^{-5}$ mol/l (3). $[\text{AA}] = 1,5$ mol/l, $T = 30^\circ\text{C}$.



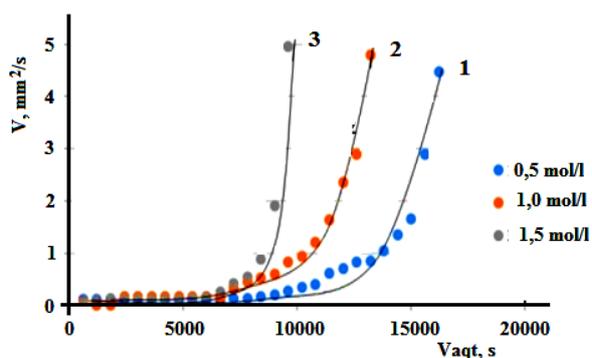
2-rasm. Turli xil haroratlarda sintez vaqtiga bog'liq holda reaksiya aralashmasi qovushqoqligining o'zgarishi. 20°C (1), 25°C (2), 30°C (3), 35°C (4), $[(\text{NH}_4)_2\text{PS}]/[\text{NaTS}] = 1,0 \times 10^{-4}/2,0 \times 10^{-5}$ mol/l, $[\text{AA}] = 1,5$ mol/l.

1- va 2-rasmlardan ko'rinib turibdiki, reaksiya aralashma qovushqoqligining oshishi sintez vaqtiga bog'liq holda chiziqli emas. Konversiya darajasi 20-25% ga yetganda, reaksiya aralashmaning qovushqoqligi keskin darajada oshganligini kuzatish mumkin. Ushbu holat, ehtimol, gel-effekt hosil bo'lishi tufayli polimerlanish tezligining oshishi bilan bog'liq.

Akril monomerlarining suvli eritmalarida radikal polimerlanishi uchun polimerlanish jarayonining tezligi va tuzilishiga ta'sir qiluvchi eng muhim ko'rsatkichlardan biri bu- muhitning pH qiymati hisoblanadi. Shundan kelib chiqqan holda, 3-rasmda turli xil pH qiymatlarida sintez vaqtiga bog'liq holda reaksiya muhit qovushqoqligining o'zgarishlari keltirilgan bo'lsa, 4-rasmda eritmaning pH o'zgarmaganda, turli xil monomer konsentratsiyalarida vaqtga bog'liq holdagi o'zgarishlari ko'rsatilgan. Polimerlanish jarayonlari initsiatorlarning kichik konsentratsiyalarida uzoq vaqt davom etishini e'tiborga olgan holda, tajribalar nisbatan yuqori konsentratsiyalarda amalga oshirildi.



3-rasm. Monomerning turli xil pH qiymatlarida sintez vaqtiga bog'liq reaksiya aralashma kinematik qovushqoqligining o'zgarishi: pH-5,2(1), pH-6,4 (2), pH-7,2 (3), pH-8,1(4), pH-8,96(5). $[\text{M}] = 1$ mol/l, $[(\text{NH}_4)_2\text{PS}/\text{NaTS}] = 1 \times 10^{-3}/1 \times 10^{-4}$ mol/l, $T = 30^\circ\text{C}$.



4-rasm. Reaksiyon aralashma kinematik qovushqoqligining turli xil monomer konsentratsiyalariga bog‘liq sintez vaqti bo‘yicha o‘zgarishlari: 0,5 mol/l(1), 1,0 mol/l (2), 1,5 mol/l (3), $[(\text{NH}_4)_2\text{PS}/\text{NaTS}] = 1 \cdot 10^{-3}/1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $[\text{pH}] = 7,2$, $T = 30^\circ\text{C}$.

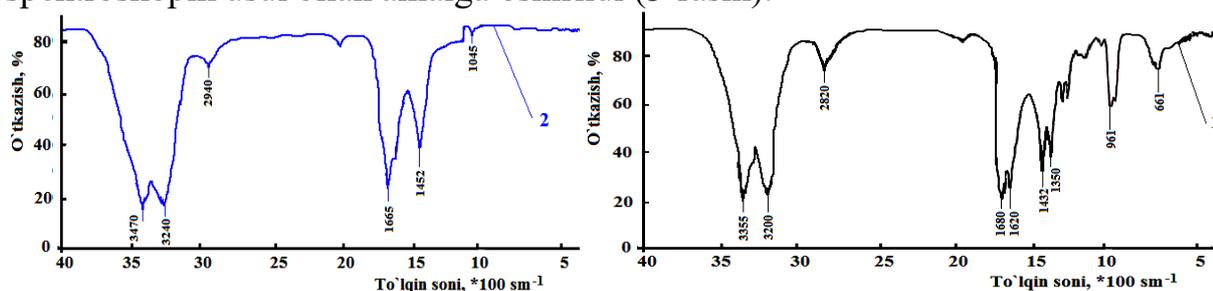
Yuqoridagi natijalardan ko‘rinib turibdiki, gel effektining boshlanishi reaksiyon muhitning pH darajasiga sezilarli darajada bog‘liq va bu bog‘liqlik monoton emas, balki murakkab xarakterga ega. Past pH va yuqori haroratlarda polimer zanjirlarini amid ko‘priklari $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-$ hosil qilish uchun o‘zaro bog‘lash mumkin.

Eritma muhiti pH darajasining oshishi bilan amid guruhlarining gidrolizi, so‘ngra ularning ionlanishi sodir bo‘ladi. Bu jarayon bir xil zaryadlangan manfiy ionlarning (monomerda ham, oxirgi radikalida ham) hosil bo‘lishi bilan birga keladi, bu ularning o‘zaro itarilishiga va shuning uchun polimerlanish tezligining kamayishiga olib keladi. Kuchli ishqoriy muhitda NH_4^+ ionlari nafaqat o‘zaro ta’sir qiluvchi tarkibiy qismlarning o‘zaro itarilishini (ekranlash effekti) ta’minlaydi, balki ularning o‘zaro ta’sirini osonlashtiradi, buning natijasida makromolekulalar zanjirining o‘shish reaksiyasi tezligi oshadi.

Polimerlanishning kinetik qonuniyatlari gravimetrik usul bilan hisoblangan natijalar asosida olingan. Polimerlanish reaksiyasining o‘rtacha tezligi sintez boshlanganidan yuqori konversiya darajasiga yetguncha vaqt oralig‘ida hisoblab chiqilgan. Polimerlanishning o‘rtacha tezligi haroratning oshishi bilan, shuningdek, radikal polimerlanishning klassik kinetik qonuniyatlariga mos keladigan initsiator va monomer konsentratsiyasining oshishi bilan ortadi.

Arrenius tenglamasi asosida polimerlanishning faollanish energiyasi (E) hisoblab chiqilgan bo‘lib, u 58 kJ/molni tashkil etdi. Bunday past qiymatlar ($(\text{NH}_4)_2\text{PS}/\text{NaTS}$ tizimidagi boshlang‘ich energiyaning kichik qiymatlari bilan bog‘liq. Tizimda ammoniy persulfatning mavjudligi initsiirlanish energiyasi qiymatlarini mos ravishda 50-84 kJ/mol gacha pasayishiga olib keladi va polimerlanish jarayoni faollashuvining umumiy energiyasi kamayadi. Bu holat sintezni $20-30^\circ\text{C}$ harorat oralig‘ida amalga oshirishga imkon beradi.

Sintez qilingan polimerlarning tuzilishini identifikatsiyalash IQ-Furye spektroskopik usul bilan amalga oshirildi (5-rasm).



5-rasm. Akriamid (1) va poiakrilamid (2) IQ-Furye spektr egrilari.

AA spektrida 3355, 3200, 1680 va 1350 cm^{-1} dagi yutilish sohalari birlamchi amid $-\text{CONH}_2$, $-\text{NH}$ uchun, $\text{C}=\text{O}$ va $\text{C}-\text{N}$ ga mos keladi. Bundan tashqari 2820 cm^{-1} mos ravishda $-\text{CH}$ va 1617 cm^{-1} deformatsion $-\text{NH}_2$ guruhlariga mos kelganligi aniqlandi. Akrilamid bilan solishtirganda, PAA spektrida vinil guruhiga xos bo'lgan 961 cm^{-1} dagi yutilish sohalari yo'qoladi. Birlamchi amid $-\text{CONH}_2$ va birlamchi amin $-\text{NH}_2$ guruhlarining yutilishi 3470 va 1665 cm^{-1} da, shuningdek, 1452 cm^{-1} da $\text{C}-\text{N}$ guruhlarining yutilish sohasi mavjud. 1040 - 400 cm^{-1} gacha PAA spektrida hech qanday yutilish sohalari kuzatilmaganligi, reaksiyaga kirishmagan monomerdan to'liq tozalanganligini isbotlaydi.

Bundan tashqari, PAA molekulyar massasiga sintez sharoitlarining ta'siri o'rganildi. 1-jadvalda turli pH qiymatlarida sintez qilingan PAA xarakteristik qovushqoqlik va MM qiymatlari keltirilgan bo'lib, PAA eritmasining xarakteristik qovushqoqligi 30°C da 1 N NaNO_3 suvli eritmasida aniqlangan.

1-jadval.

Turli xil pH da poliakrilamid molekulyar massasining o'zgarishlari. $[\text{M}]=1,0$ mol/l, $[(\text{NH}_4)_2\text{PS}]=1*10^{-3}$ mol/l, $[\text{NaTS}]=1*10^{-4}$ mol/l, $T = 30^\circ\text{C}$.

T/r	pH	d, g/ml	$[\eta]$, dl/g	$M, *10^5$
1	5,0	1,004	2,48	6,19
2	6,4	1,0035	2,94	8,02
3	7,2	1,003	3,54	10,6
4	8,1	1,002	2,75	7,24
5	9,0	1,001	1,85	3,97

1-jadvaldagi tadqiqot natijalari eritmaning pH qiymati neytral bo'lganda polimer MM sining yuqori qiymatga teng bo'lganligini ko'rsatadi.

2-jadvalda monomerning turli xil konsentratsiyalarida PAA molekulyar massasining o'zgarishiga oid ma'lumotlar keltirilgan.

2-jadval.

Turli xil monomer konsentratsiyalarida sintez qilingan poliakrilamidning molekulyar massaviy qiymatlari. $\text{pH}=7,0$, $[(\text{NH}_4)_2\text{PS}]=1*10^{-3}$ mol/l, $[\text{NaTS}]=1*10^{-4}$ mol/l, $T=30^\circ\text{C}$.

T/r	$[\text{M}]$, mol/l	d, g/ml	$[\eta]$, dl/g	$M, *10^5$
1	0,5	1,000	2,33	5,63
2	1,0	1,003	3,54	10,6
3	1,5	1,005	3,91	12,3

Jadvaldagi ma'lumotlar tahlil qilinganda, monomerning turli xil konsentratsiyalarida PAA molekulyar massasining monomer konsentratsiyasiga mos ravishda oshib borganligiga guvoh bo'lish mumkin.

Jadvaldagi ma'lumotlarni tahlil qilinganda shuni ta'kidlash mumkinki, PAA molekulyar massasi monomer konsentratsiyasining oshishi bilan ortadi, bu radikal polimerlanishning klassik kinetik qonuniyatlariga mos keladi. Ushbu natijalar turli omillarning AA polimerlanish jarayoniga ta'sirini aniqlashga imkon berdi.

Molekulyar massaning eng katta qiymatlari neytral muhitda polimerlanish vaqtida sodir bo'ladir. Keyingi tadqiqotlar xitozanning akrilamid bilan payvand sopolimerlanish jarayoniga ta'sirini o'rganishga qaratilgan.

Akrilamidning xitozanga payvand sopolimerlanishi. Disertatsiya ishida xitozanning (XZ) AA polimerlash jarayoniga ta'siri o'rganildi. Tadqiqot ishida O'zR FA PKFda tut ipak qurti g'umbagidan olingan *Bombyx Mori* xitozanidan foydalanilgan. XZning molekulyar massasi 110 kDa va deatsetillanish darajasi 85%ni tashkil etadi. Sintez quyidagicha amalga oshirildi. Xitozan 0,1 M HCl da magnitli aralashtirgichda 6-8 soat davomida eritildi. Reaksiya aralashmasidagi XZ kontsentratsiyasi: 0,03-0,3 massa.% oralig'ida. Eritma kolbaga joylashtirildi va 30 daqiqa davomida gazsimon azot bilan inert muhit hosil qilindi, shundan so'ng eritmaga initsiatorlar va AA suvli eritmasi ketma-ket qo'shildi. Polimerlanish 25-30°C harorat oralig'ida, 120 daqiqadan 240 minutgacha amalga oshirildi va hosil bo'lgan reaksiya mahsuloti distillangan suv bilan eritildi va aseton-etanolning 2:1 nisbatli aralashmasida cho'ktrildi, cho'kma vakuum ostida doimiy massaga kelguncha quritildi.

3-jadvalda 25°C va 30°C XZ ning turli xil konsentratsiyalarida sintez qilingan PAA ning xarakteristik qovushqoqligini aniqlash natijalari keltirilgan.

3-jadval.

Keltirilgan qovushqoqlikning AA:XZ sopolimerlari konsentratsiyasiga bog'liqligi.

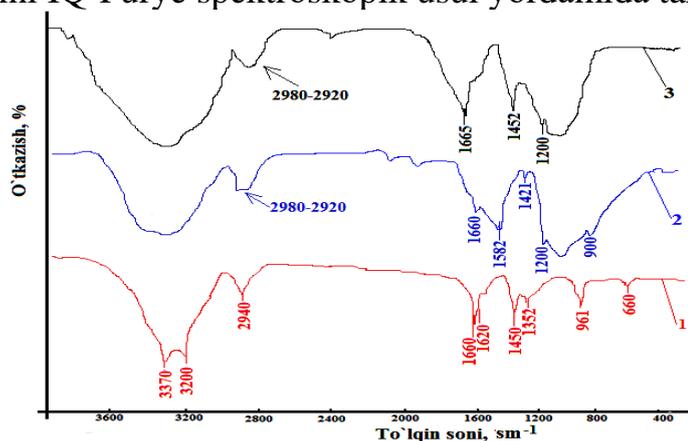
T/r	XZ, %	[η], dl/g.	XZ, %	[η], dl/g.
	25°C		30°C	
1	0	5,23	0	5,52
2	0,05	5,42	0,05	5,86
3	0,1	6,14	0,1	6,64
4	0,15	7,43	0,15	8,03
5	0,2	9,05	0,2	10,07
6	0,25	5,86	0,25	6,25

Olingan ma'lumotlarga ko'ra, XZ ishtirokida olingan PAAning xarakteristik qovushqoqligi, XZ qo'llamasdan sintez qilingan PAA xarakteristik qovushqoqligidan ancha yuqori bo'lganligiga guvoh bo'lish mumkin. Buning ustiga, XZ konsentratsiyasini 0,2% gacha ko'tarish bilan xarakteristik qovushqoqlik qiymatining deyarli ikki karra ortishi kuzatildi. Oz miqdordagi XZ qo'shilganda polimer MM oshishi qisman XZ ishtirokida reaksiyon aralashma qovushqoqligining oshishi bilan izohlanishi mumkin, bu esa tegishli ravishda zanjir uzilish konstantasining pasayishiga va sintez qilingan sopolimer molekulyar massasining oshishiga olib kelishi mumkin. Darhaqiqat, XZ makromolekulalarini eritishda reaksiyon aralashmaning qovushqoqligi 2-3 baravar oshadi. Biroq, radikal polimerlanishning ma'lum qonuniyatlariga asoslanib, reaksiyon muhit qovushqoqligining bunday o'sishi uzilish konstantasining qiymatlariga sezilarli darajada ta'sir ko'rsatishi mumkin emas deb ta'kidlash mumkin. Ushbu ta'sirni bir qator monomerlarning XZ ga payvand sopolimerlanishi uchun avval bir qator mualliflar tomonidan kuzatilgan va muvozanat dializ usuli bilan tasdiqlangan

payvand zanjirning o‘shish zonasida monomer konsentratsiyasining mahalliy o‘shishi nuqtai nazaridan tushuntirish ehtimoli ko‘proq.

XZ molekulasidagi gidroksil va amin guruhlarning vodorod atomlari yuqori harakatchanlikka ega, bu initsiirlovchi radikal bilan o‘zaro ta’sirga yordam beradi va XZ molekulasida monomerning qo‘sh bog‘i bilan o‘zaro ta’sir qila oladigan faol markaz hosil bo‘lishiga olib keladi, bu esa akrilamid bo‘g‘inlarining ketma-ketligini yon zanjirlar shaklida payvandlashni ta'minlaydi.

Ushbu taxminni isbotlash maqsadida sintez qilingan sopolimerlarning tuzilishini IQ-Furye spektroskopik usul yordamida tahlil qilindi (6-rasm).



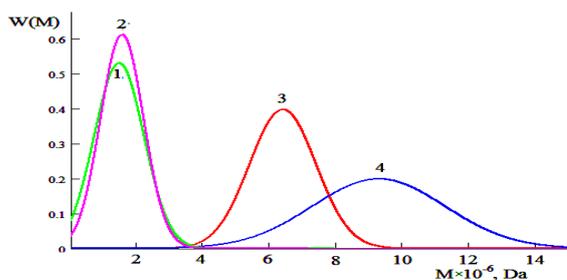
6-rasm. AA (1), XZ (2) va XZ-AA payvand sopolimerining (3) IQ-Furye spektrlari.

XZ spektrida esa $3600\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ oralig‘ida keng yutilish sohasini ko‘rish mumkin, bu -OH, -NH va molekularlararo vodorod bog‘lanishlarning valent tebranishlari bilan bog‘liq. $2920\text{--}2880\text{ cm}^{-1}$ oraliqdagi yutilish sohalari -CH guruhining valent tebranishlari uchun xos. 1660 cm^{-1} va 1582 cm^{-1} yutilish sohalari mos ravishda, amid-I va amid-II ga to‘g‘ri keladi. 1421 cm^{-1} da -CH₂ guruhining valent tebranishlariga, 1200 cm^{-1} - 900 cm^{-1} oraliqlardagi yutilish sohalari qo‘shimcha polisaxaridlar uchun xos bo‘lgan C-O-C, NH, C-C guruhlarining deformatsion tebranishlariga mos keladi.

XZ-AA payvand sopolimeri spektrida $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ oralig‘idagi yutilish sohalari OH va NH guruhlari uchun xarakterli hamda molekularlararo vodorod bog‘lanishlar uchun xos bo‘lib, bu xitozanga akrilamidning payvand sopolimerlanishi ham -N, ham -O bog‘larining almashinishidan sodir bo‘lganligini isbotlaydi. $2920\text{--}2880\text{ cm}^{-1}$ oraliqdagi yutilish sohalari -CH va -CH₂ guruhlarining valent tebranishlari uchun to‘g‘ri keladi. 1665 cm^{-1} amiddagi C=O guruhining deformatsion tebranishlariga, 1452 cm^{-1} dagi yutilish sohasi esa akrilamidning CN guruhlari deformatsion tebranishlari uchun to‘g‘ri keladi.

XZ bilan payvandlangan AA sopolimerlari va PAAning molekulyar massaviy taqsimlanishini ikki yoqlama yorug‘lik sinishi (DLS) usuli yordamida tadqiq etildi (7-rasm).

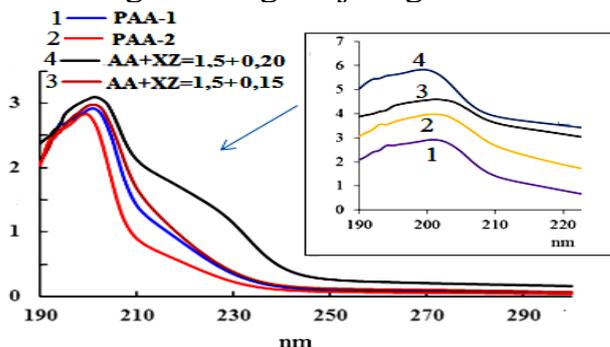
7-rasmda olingan ma'lumotlar xitozanning juda oz miqdordagi konsentratsiyasi ham PAA makromolekulasining diffuziyasiga sezilarli darajada ta’sir etishini tasdiqlaydi. Bu xitozan makromolekularining qattiqligi bilan bog‘liq bo‘lishi mumkin, chunki bu poliakrilamid makromolekularining konformatsion o‘tishlarini qiyinlashtiradi va bu zarracha gidrodinamik radiusining oshishiga olib keladi.



7-rasm. Poliakrilamid (1, 2) va xitozanga AA payvandlangan sopolimerlarning molekulyar massaviy taqsimoti egrilari. Xitozan konsentratsiyasi: 0,15% (3), 0,20% (4).

Diffuziya bo'yicha tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, xitozan bilan "payvandlash" polimerning diffuziya koeffitsientini sezilarli darajada kamaytirdi. Bu makromolekulalar hajmining oshishi va shunga mos ravishda ular harakatchanligining kamayishi bilan bog'liq. Shuningdek, gomopolimerga nisbatan makromolekulalar harakatchanligining pasayishi sopolimerlarning molekulyar massasining oshishi olib keladi.

UB- spektroskopik tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, XZ va PAAning payvand sopolimerlanishi natijasida yutilish chiziqlarining katta to'liqin uzunligi tomonga siljishi va ularning kengayishi kuzatiladi (8-rasm). Bu karbonil guruhidagi kislorod atomining bog'lanmagan elektron juftlari orbitalining energiyasi pasayishiga olib keladigan konyugat bog'lanishlar mavjudligi bilan bog'liq. Chunki bunda quyi erkin molekulyar orbitalning (QBMO) energiyasi kamayadi va shuning uchun $n-\pi^*$ o'tishining energiyasi kamayganligi sababli, bu esa yutilish chiziqlarining uzoq to'liqin uzunligi tomonga siljishiga olib keladi.



8-rasm. Poliakrilamid (1, 2) va xitozanga AA payvand sopolimerlarning UB-spektr egrilari. XZ konsentratsiyasi: 0,15% (3), 0,20% (4).

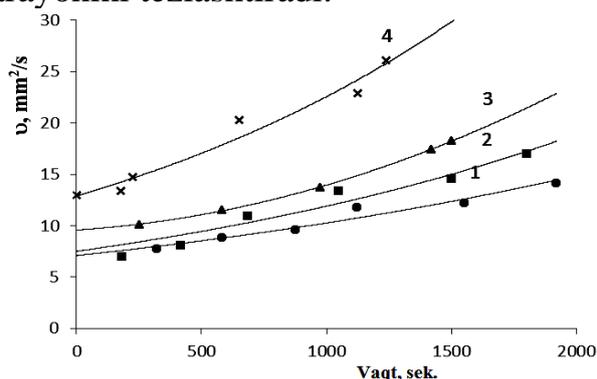
Xitozan bilan poliakrilamidning payvand sopolimerida C=O bog'lanishining elektron o'tishlari hamda azot va kislorod atomlarining bo'linmagan elektron juftlari ikkita turdagi $\pi-\pi^*$ va $n-\pi^*$ bog'lari bilan kuzatiladi, bu esa intensivligiga qarab farqlanadi. Bu, elektron o'tishlarining tanlash qoidalariga bog'liq. 190-230 nm to'liqin uzunligida elektronlarning $\pi-\pi^*$ o'tishlari bilan bog'liq yutilish chiziqlari kuzatiladi. Shuningdek, makromolekula zanjirida konyugatsion bog'lanishlarning ko'payishi bilan batoxromik siljish uzunroq to'liqin uzunligi tomonga qarab suriladi. 240-290 nm to'liqin uzunligidagi yutilish chizig'i azot va kislorod atomlarining bo'linmagan elektron juftlarining $n-\pi^*$ elektron o'tishlari bilan bog'liqligini anglatadi.

Shunday qilib, XZning akrilamidning radikal polimerlanishiga ta'siri aniqlandi. Reaksiya aralashmada oz miqdorda bo'lsa ham XZ mavjud bo'lishi suvda eruvchan makromolekulalarni olishda sopolimerning molekulyar massasini oshirishga yordam berar ekan. Ushbu ta'sir XZ ishtirokida akril monomerlari konsentratsiyasining lokal o'sishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin. Ushbu hodisa

amaliy maqsadlarda, xususan, noionli flokulyant bo'lgan yuqori molekulyar massali PAA hosil qilish uchun qo'llanilishi mumkin.

Akril kislotaning xitozanga payvand sopolimerlanishi. Tadqiqotlar, shuningdek, akril monomerlarning boshqa vakili- akril kislotaning (AK) payvand sopolimerlanish jarayoniga krab XZ ning o'xshash ta'sirini ko'rsatdi.

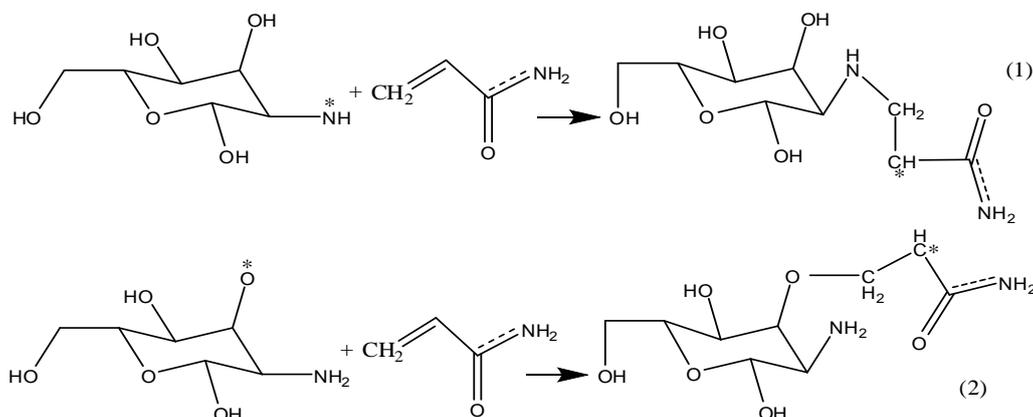
Krab XZ konsentratsiyasiga bog'liq holda reaksiyon muhit qovushqoqligining o'zgarishlari o'rganildi. 9-rasmda keltilgan natijalar shuni ko'rsatdiki, reaksiyon aralashmada krab XZ konsentratsiyasining oshishi bilan qovushqoqlikning oshishi va keyinchalik uch o'lchamli strukturaning shakllanishi sodir bo'ladi. Reaksiyon muhitda krab XZ konsentratsiyasini ko'payishi, qovushqoqlikning oshish jarayonini tezlashtiradi.

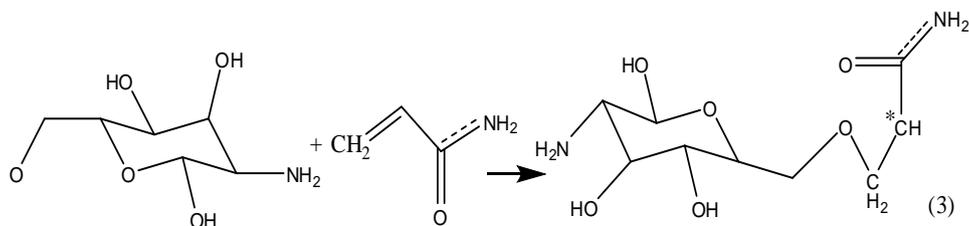


9-rasm. Krab XZning turli xil konsentratsiyalarida reaksiyon aralashma kinematik qovushqoqligining sintez vaqtiga bog'liqligi. Krab XZ= $1,77 \times 10^{-3}$ mol/l (1), $4,43 \times 10^{-3}$ mol/l (2), $8,87 \times 10^{-3}$ mol/l(3), $1,33 \times 10^{-2}$ mol/l (4). AK = $1,25$ mol/l, KPS= $6,5 \times 10^{-3}$ mol/l, T= 60°C .

Xitozan makromolekulasi akril monomerlari bilan payvand sopolimerlanish jarayonida faqat asosiy zanjir bo'lib qolmay, balki reaksiyon aralashmaning boshqa komponentlari bilan ham kimyoviy o'zaro ta'sirlarda, xususan, krab XZning funksional guruhlari (-NH₂, -OH) va AK karboksil guruhi o'rtasidagi yetarlicha kuchli o'zaro ta'sirlar mavjudligidan dalolat beradi. Ushbu o'zaro ta'sirlar AKning reaksiyon muhitida konsentratsiya gradientining paydo bo'lishiga olib keladi va zanjirning o'sish zonasida akril monomerlari molekularining yuqori konsentratsiyali maydoni hosil bo'ladi. Shubhasiz, bu hodisa AK va AA ning payvand sopolimerlanishiga xosdir va PAA bilan taqqoslaganda sopolimerlarning molekulyar massasi oshishining sabablaridan biri bo'lishi mumkin.

Xitozan va akril monomerlarning mumkin bo'lgan o'zaro ta'sir mexanizmlari. Ushbu bo'limda molekulyar dinamika va kvant-kimyoviy hisoblashlardan foydalangan holda XZ va AAning o'zaro ta'sirining radikal polimerlanish mexanizmi nazariy tahlil qilish maqsadida qo'llanildi.





Taqdim etilgan sxemada XZ bo'g'imining optimallashtirilgan geometrik tuzilishi NBO (NC) konsentratsiyalangan manfiy zaryad bilan ko'rsatilgan: N atomida ($NC(N) = -0,925$), O₃ atomida ($NC(O_3) = -0,781$) va O₅ atomida ($NC(O_5) = -0,791$). Kimyoviy reaksiya natijasida kamroq manfiy zaryadga ega atomdan mos vodorod atomining ajralishi osonroq bo'lib, XZ radikalini (RXZ) hosil qiladi. Shuning uchun quyidagi radikallar o'rganildi: RXZ(N) (-NH₂) guruhidan vodorod atomini ajralishi, reaksiya (1)); RXZ(O₃) - uchinchi kislorod atomining gidroksil guruhidan vodorod atomini ajratish natijasida hosil bo'lgan radikal (3-reaksiya); RXZ(O₅)- beshinchi kislorod atomining gidroksil guruhidan vodorod atomini ajratish natijasida hosil bo'lgan radikal (2-reaksiya). Geometriya optimallashtirishiga asoslangan tebranish chastotalarining tegishli hisob-kitoblariga ko'ra, RXZ(O₅) ning Gibbsning erkin energiyasi 3,5 kJ/mol ni tashkil qiladi, bu RXZ(O₃) ga qaraganda pastroq va RXZN ga qaraganda 2,7 kJ/mol pastroq. Shunday qilib, RXZ(O₅) ko'rib chiqilgan radikallar orasida ko'proq termodinamik barqarorlikka ega va shuning uchun monomerni XZga payvandlashning eng yuqori ehtimoliy markazi vodorod atomining uglerod atomidagi 5-gidroksil guruhidan ajralishi natijasida hosil bo'lgan radikalidir.

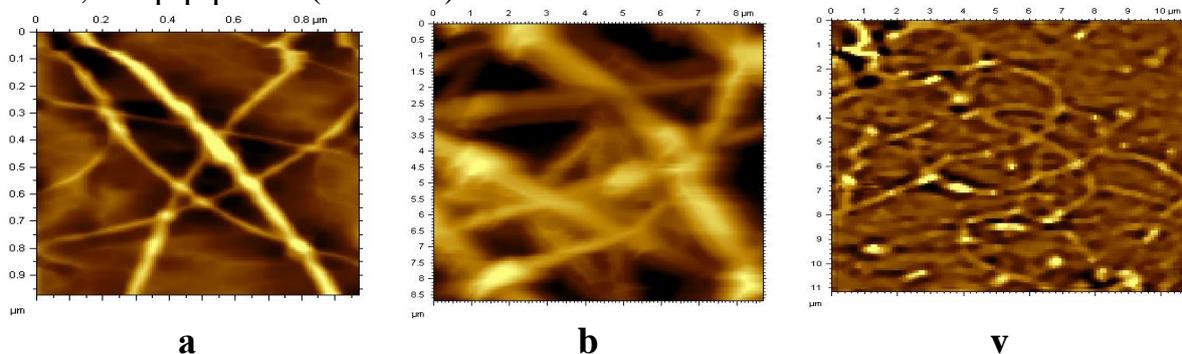
Poliakrilamid ishtirokida murakkab tizimlarni olish va ular asosida nanotolalarni shakllantirish. Nanotolalarni olish uchun PAA ni tanlash oqilona ko'rinadi, chunki turli xil tabiatli moddalarning keng doirasi bilan o'zaro ta'sir o'tkaza oladigan funksional guruhlari mavjudligi sababli, ushbu polimer nanotolalar tarkibiga organik va noorganik tabiatli birikmalarni, shuningdek, tola hosil qilishga moyil bo'lmagan boshqa polimerlarni jalb qilishga imkon beradi. Poliakril polimerlarini o'z ichiga olgan murakkab tizimlar asosida nanotolalarni shakllantirish bo'yicha bunday tadqiqotlar nafaqat ilmiy nuqtai nazardan, balki olingan materiallarning mumkin bo'lgan amaliy qo'llanilishi nuqtai nazaridan ham katta qiziqish uyg'otadi. Tajribalarni amalga oshirish uchun sanoatda ishlab chiqarilgan poliakrilamid "PRAESTOL-2500" ("Metakhim" MCHJ) va dissertatsiya tadqiqotlari asosida sintez qilingan PAA va texnik uglerodan (OMCARB P72 markali, "Omsktehuglerod" MCHJ) foydalanildi.

PAA eritmasi PAA:texnik uglerod kompozitlarini olish uchun ham foydalanilgan. Buning uchun polimerning suvli eritmasi texnik uglerod (PAA massasiga nisbatan 20-40 massa% bilan 30 daqiqa davomida ultratovushli dispergator ta'sirida aralashtirilgan. Texnik uglerodning 10-50 massa ulushini o'z ichiga olgan va ultratovush yordamida ishlov berilgan suvli PAA eritmasi xona haroratida bir oy davomida saqlanganda, texnik uglerodning cho'kishi kuzatilmagan, bu eritma barqarorligini saqlab qolganligini ko'rsatadi. Olingan barqaror eritmalardan plyonkalar quyildi, ular IQ- Furiye spektroskopiya va AKM usullari bilan tekshirildi.

PAA:texnik uglerod kompozitsiyalari plonkalarining spektrlarida aminoguruh yutilish chiziqlarining past chastotalar tomonga 1659 dan 1653 cm^{-1} gacha siljishi kuzatildi, kompozitsiyadagi texnik uglerod miqdoriining 40% gacha ko'payishi bilan birlamchi amid guruhining yutilish chiziqlari 3205 dan 3192 cm^{-1} gacha siljishi kuzatildi. Olingan natijalar PAA amid guruhining texnik uglerod yuzasida joylashgan kislorodli guruhlar bilan o'zaro ta'sir ko'rsatishini isbotlaydi.

PAA:texnik uglerod kompozit plyonkalarining AKM natijalari aralashadigan moddalar tarkibidagi o'zaro o'zgarishlarni ko'rsatdi. Texnik uglerodagi (200), (20-1), (002), (201), (20-2) va (202) tekisliklarda fazalararo masofa oshadi. $2\Theta=43.5^\circ$ dagi kristall refleks (400), (40-1), (401) tekisliklarga tegishli bo'lib, $2\Theta=36-47^\circ$ mintaqada bir qator reflekslarga bo'linadi. Bu texnik uglerod dastlabki tuzilishining buzilishini tasdiqlaydi.

PAA va uning texnik uglerod bilan kompozitsiyalaridan «NanoNC eS-robots» (NanoNC Co. Ltd firmasi, Korea) qurilmasida shakllantirilgan nanotolalari AKM usulida, tadqiq qilindi (10-rasm).



10-rasm. PAA asosidagi nanotolalarning AKM tasvirlari: a) $2,0\%$ PAA eritmasidan olingan nanotola; b) $0,7\%$ PRAESTOL eritmasidan olingan nanotola; v) va PAA : texnik uglerodli nanotola.

Nisbatan past molekulyar massali PAA asosida shakllantirilgan nanotolalar diametri $20-70 \text{ nm}$ gacha bo'lib, tor hajmli taqsimotiga ega. Yuqori molekulyar massali poliakrilamidning $0,7\%$ eritmasidan esa diametri 300 nm dan 2 mikrongacha bo'lgan keng hajm taqsimotiga ega nanotolalar shakllantirilgan bo'lib, ularning tarkibida o'lchamlari 100 nm dan mikrongacha noaniq shakldagi texnik uglerod zarralari mavjud.

Shunday qilib, PAA makromolekulalari stabilizator vazifasini bajaradigan texnik uglerodning barqaror kolloid eritmaları olindi. Tarkibida texnik uglerod nanozarralarini saqlagan poliakrilamid nanotolalari shakllantirildi. bu esa poliakrilamid asosida elektrospinning usuli bilan murakkab polimer tizimlarning nanotolalarini shakllantirish uchun tanlash istiqbolini ko'rsatadi.

“Navoiyazot” AJda olingan akrilamid eritmasidan noionli flokulyantlar olish. "Navoiyazot" AJda akrilamidning suvli eritmalaridan gomogen radikal polimerlanish usuli bilan gel va quruq kukun shaklida flokulyantlar ishlab chiqariladi. Biroq, olingan PAA ning eruvchanligi bilan bog'liq muammo mavjud. Polimerning yomon eruvchanligi, uning qo'llanilishini cheklaydi. Oldingi bo'limlarda keltirilgan tadqiqot natijalari laboratoriya sharoitida polimerlanish

sharoitlarini o‘rnatishga imkon berdi, buning natijasida yuqori molekulyar massali PAAning suvda eruvchan namunalari olinadi.

Keyingi tadqiqotlar "Navoiyazot" AJda ishlab chiqarilgan akrilamidning suvli eritmasidan suvda eriydigan flokulyantni olish imkoniyatini beradigan texnologiyani ishlab chiqishga qaratilgan. 4-jadvalda "Navoiyazot" AJ zavod laboratoriyasi sharoitida olingan poliakrilamid sintezining maqbul shartlari ko‘rsatilgan.

4-jadval.

Maqbul sintez sharoitlari

T/r	Ko‘rsatkichlarning nomlanishi	Laboratoriya sharoitida olingan maqbul ma'lumotlar
1	Monomer eritmasining zichligi*	1.08-1.09
2	Polimerlanishni o‘tkazishdan oldingi monomer eritmasining pH	8.3 – 8.6
3	Initsiirlanish	-
	Natriy tiosulfat konsentratsiyasi	$(0.5-1.0) \cdot 10^{-3}$ mol/l
	Ammoniy persulfat konsentratsiyasi	$(0.7-1.0) \cdot 10^{-3}$ mol/l
	Temir sulfat konsentratsiyasi **	-
4	Sintez harorati	25-30 ⁰ C
5	Induksion davr	5-15 minut
6	Haroratning oshishi	35 ⁰ C gacha
7	Sintez vaqti	Maksimal qovushqoqlikka erishilgunga qadar reaksiyon aralashmasining holatiga mos kelishi kerak

*Bu zichlikka monomer eritmasini distillangan suv bilan monomer eritmasi /suv = 1/0,2 hajm nisbatida suyultirish orqali erishiladi.

**"Navoiyazot" AJda flokulyant ishlab chiqarish bo‘yicha amaldagi texnologik reglament bo‘yicha polimerlanish jarayonini faollashtiruvchisi sifatida temir sulfatdan foydalanishni nazarda tutadi. Biroq, tadqiqotlar shuni ko‘rsatdiki, temir sulfatdan foydalanish polimerlanishning keskin tezlashishiga va polimerning uch o‘lchamli tuzilishini shakllantirishga olib keladi. Shu munosabat bilan biz flokulyantni olishda temir sulfatdan foydalanishni istisno qildik.

Taqdim etilgan sintez shartlari "Navoiyazot" AJda suvda yaxshi eruvchan, yuqori molekulyar massali PAA sintezini amalga oshirishga imkon berdi ("KS va MHP" ishlab chiqarish 701-sexida yangi turdagi mahsulotlarni olishni tashkil etish bo‘yicha texnik yig‘ilish bayonnomasi, "Navoiyazot" AJ boshqaruvi raisining birinchi o‘rinbosari vazifasini bajaruvchisi tomonidan tasdiqlangan).

XULOSA:

“Chiziqli va tarmoqlangan tuzilishli akril monomerleri (so)polimerlarining sintezi” mavzusida falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi bo‘yicha olib borilgan tadqiqotlar natijasida quyidagi xulosalar taqdim etildi:

1. Akrilamidning suvli eritmada gomogen radikal polimerlanishi bo‘yicha olib borilgan tadqiqotlar model tizimlar asosida suvda eruvchan poliakrilamid olishga imkon beruvchi sintez sharoitlarini aniqlashga imkon berdi. Natijada, konversiya darajasi 85,3% gacha bo‘lgan, chiziqli tuzilishli, yuqori molekulyar massali, suvda eruvchan polimerlar sintez qilindi. Polimerning tuzilishi va molekulyar massasiga harorat va pH muhitining sezilarli ta'sir ko'rsatishi aniqlandi, buning uchun sintez jarayonini 30°C gacha bo‘lgan haroratda va eritmaning muhitini pH= 7-9 oralig‘ida amalga oshirish masadga muvofiq bo‘ladi.

2. Xitozanga akrilamid va akril kislotaning payvand sopolimerlari sintez qilindi va polisaxaridning sopolimer molekulyar massasiga ta'siri o‘rganildi. Bunda tizimga 0 dan 0,2% gacha xitozan qo‘shilganda payvand sopolimerlarning molekulyar massasini $10,7 \times 10^6$ oshirishga erishildi va polimerning suvda yuqori eruvchanligi saqlandi. Ushbu effekt akril kislota va akrilamidning payvandlanishi uchun xos bo‘lib, ehtimol bu xitozan ishtirokida zanjirning o‘sish zonalarida akril monomerleri konsentratsiyasining oshishi bilan bog‘liq bo‘lishi mumkin.

3. Eksperimental va nazariy tadqiqotlar asosida xitozanga akrilamidning payvand sopolimerlanish mexanizmi o‘rganilgan bo‘lib, nazariy hisob-kitoblar 5-uglerod atomidagi O-H bog‘ining yuqori harakatchanligini ko‘rsatdi. Shu bilan birga, yuqori ehtimollik bilan, vodorod atomi polisaxarid amino guruhidan ajralib chiqqanda hosil bo‘ladigan faol markazlarda ham akrilamid polimerlanishi mumkin. Bundan tashqari, IQ-spektrlarida $3100-3600 \text{ cm}^{-1}$ to‘lqin uzunligida keng yutilish sohaslarining paydo bo‘lishi, payvand sopolimerlanish ham $-\text{NH}_2$, ham $-\text{OH}$ guruhlarning almashinishidan yuzaga kelganligini isbotlaydi.

4. Poliakrilamid makromolekularida stabilizator sifatida xizmat qiluvchi texnik uglerodning barqaror kolloid eritmaları olindi. Poliakrilamidning amid guruhlari va texnik uglerod yuzasida joylashgan kislorod saqlovchi guruhlari o‘rtasida mumkin bo‘lgan o‘zaro ta'sir mexanizmlari aniqlandi. Tarkibida texnik uglerod nanozarralari bo‘lgan poliakrilamidnan nanotolalar shakllantirildi, bu esa poliakrilamidnan foydalanib, murakkab polimer tizimli nanotolalarini shakllantirish istiqbolni ochadi.

5. Olib borilgan tadqiqotlar, “Navoiyazot” AJda mavjud bo‘lgan texnologik qurilmalar va ishlab chiqarishning texnologik sxemasidan foydalangan holda, oqava suvlarni tozalash uchun amaliy foydalanish maqsadida texnik xususiyatlarga ega flokulyantni olish shartlarini ishlab chiqishga imkon berdi. Buning natijasida, flokulyant olish uchun laboratoriya reglamenti va standart loyihasi ishlab chiqildi.

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ

ЖУМАРТОВА УЛБОЗОР УБАЙДУЛЛАЕВНА

**СИНТЕЗ (СО)ПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ
ЛИНЕЙНОГО И РАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ**

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

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

Ташкент – 2025

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций под номером B2024.1.PhD/K721.

Диссертация выполнена в Институте химии и физики полимеров.

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

Научный руководитель: **Бозоров Нурад Исмаатович**
доктор химических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Рафиков Адхам Салимович**
доктор химических наук, профессор
Каримов Аминжон
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация: **Ургенчский государственный университет имени Абу Райхана Беруни**

Защита диссертации состоится «10» 06 2025 г. в 14⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.02/30.12.2019 K/FM/T.36.01 при Институте химии и физики полимеров: (Адрес: 100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Кадыри, 7-б. 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 № 46 (Адрес: 100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Кадыри, 7б, Тел. (99871) 241-85-94)

Автореферат диссертации разослан «28» 05 2025 года
(протокол рассылки № 2 от «28» 05 2025 года).



S. Sh. Rashidova **С.Ш. Рашидова**
Президент Научного совета по присуждению
ученых степеней, д.х.н., профессор, академик

M. M. Usmanova **М.М. Усманова**
Ученый секретарь научного совета по присуждению
ученых степеней, д.х.н., старший научный сотрудник

A. A. Ataxanov **А.А. Атаханов**
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
ученых степеней, д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире синтез полимеров, имеющих промышленное значение, с использованием методов радикальной полимеризации является важной задачей. Особый интерес представляет использование акриловых мономеров, таких как акриламид и акриловая кислота, для синтеза водорастворимых полимеров. Эти свойства достигаются при использовании окислительно-восстановительных иницирующих систем, что позволяет проводить процесс полимеризации при невысоких температурах.

В настоящее время в мире проводятся научные исследования по синтезу (со)полимеров с заданной структурой и молекулярной массой, а также их физико-химическому анализу с использованием современных методов исследования. В этом контексте получение линейных полимеров с высокой растворимостью на основе акриловых мономеров и их сополимеров, разработка новых типов материалов с высокими эксплуатационными характеристиками, включая нано структурированные материалы, являются актуальными задачами.

В нашей Республике достигнуты значительные результаты в разработке импортзамещающих материалов, с использованием местных сырьевых ресурсов и их применении на практике. В «Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы»¹ поставлены задачи по обеспечению устойчивости национальной экономики и увеличению доли промышленности в валовом внутреннем продукте. В этом контексте важное научное и практическое значение приобретает синтез (со)полимеров с линейной и разветвленной структурой на основе акриловых мономеров, а также разработка методов регулирования структуры макромолекул для создания новых импортзамещающих продуктов.

Диссертационное исследование направлено на реализацию мероприятий, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан от 3 апреля 2019 года № PQ-4265 "О мерах по дальнейшей реформе химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности", Постановлением Президента Республики Узбекистан от 12 августа 2020 года № PQ-4805 "О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки в области химии и биологии", а также других нормативно-правовых актов, направленных на развитие химической промышленности в стране.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологии в Республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики Узбекистан VII «Химическая технология и нанотехнология».

¹ Указ Президента Республики Узбекистан, от 28 января 2022 года УП-60 «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы»

Степень изученности проблемы. В ряде ведущих научных центров мира интенсивно ведутся научные исследования по созданию трёхмерных структур на стадии полимеризации акриловых мономеров с использованием классических и современных методов псевдоживой радикальной полимеризации, а также по получению на их основе высоко набухающих гидрогелей. Большинство опубликованных работ посвящены экспериментальным исследованиям полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах в изотермических условиях при участии окислительно-восстановительных систем. Существенный вклад в развитие данного научного направления внесли такие учёные, как А.А. Липин, А.В. Шибашов, А.Г. Липин, N.F.G. Wittenberg, C. Preusser, H. Kattner, M. Stach, Lacík I., R.A. Hutchinson, M. Buback, G.I. Sackmann и ряд научных школ. Также ведутся разработки по синтезу гибридных гидрогелей путём радиационной прививки акриловых мономеров на цепи хитозана в водных растворах органических кислот, с дальнейшим применением их в качестве суперабсорбентов. Наряду с этим разрабатываются методы получения наноструктурированных гидрогелей методом электроформирования на основе полиакрилатов и других синтетических полимерных композитов. Вклад в развитие этих направлений внесли А.Е. Мочалова, Е.К. Фомина, Е.К. Ткачук, Л.А. Смирнова, С. Bhavsar, M. Momin, S. Gharat, Y. Liu, J. Wang, D. Cheng, R. Casasola, L.W. Honaker, E. Ranjbari, A. Mohanty и другие научные школы.

В нашей республике развитию данного направления способствовали академик С.Ш. Рашидова, профессора Н.Р. Вахидова, М.Г. Мухамедиев, В.О. Кудышкин, кандидат химических наук Р.Ю. Милушева, которые внесли свой вклад в исследования по синтезу (со)полимеров на основе акриловых мономеров и изучению их физико-химических свойств.

До настоящих исследований в литературе недостаточно были представлены научные работы, направленные на разработку передовых методов синтеза линейных и разветвлённых сополимеров на основе акриловых мономеров с применением простых и малостадийных способов. Это, в свою очередь, обусловило необходимость проведения более глубоких и прикладных исследований, направленных на синтез водорастворимых акриловых полимеров, в частности высокомолекулярного полиакриламида, а также на установление эффективных способов управления молекулярными характеристиками при сохранении их хорошей растворимости в воде.

Связь темы диссертации с научно – исследовательскими работами научно – исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Исследования, выполненные в рамках диссертации, проводятся в Институте химии и физики полимеров АН РУз в рамках фундаментальных проектов: Узбекистан-Беларусь (2022-2024 гг) "Новые методы получения гибридных полимерных суперабсорбентов на основе полисахаридов и полиакрилатов" (ИЛ-4821091571) и ФЗ-4721055613 "Основные аспекты формирования нановолокон на основе высокомолекулярных систем: условия, формирование структуры, характеристики" (2022-2027 гг).

Цель исследования: синтез линейных и разветвленных (со)полимеров на основе акриловых мономеров с использованием радикальной полимеризации, изучение их физико-химических свойств и определение возможностей их применения на практике.

Задачи исследования:

синтез линейных полимеров акриламида в водных растворах на основе радикальной полимеризации, выявление влияния различных факторов на процесс синтеза;

привитая сополимеризация акриламида с хитозаном и определение влияния хитозана на молекулярную массу сополимера;

синтез трехмерных сополимеров хитозана и акриловой кислоты, исследование кинетики процесса сополимеризации;

изучение возможности получения нановолокон на основе полиакриламида методом электроспиннинга;

разработка оптимальных условий для синтеза флокулянта на основе акриламида в пилотной лаборатории.

Объектами исследования является акриламид, акриловая кислота, хитозан (хитозан *Bombux mori* и из панциря крабов), а также макромолекулярные объекты, полученные на их основе.

Предметом исследования является изучение механизмов радикальной полимеризации акриламида, синтез (со)полимеров линейной и разветвленной структуры, исследование их физических и химических свойств.

Методы исследования: Исследования проводились с использованием современных методов физико-химического анализа, таких как атомно-силовой микроскоп (АСМ), ИК-Фурье и УФ-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, динамическое рассеяние света (ДРС), аналитические и вискозиметрические методы.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

изучены основные закономерности радикальной полимеризации акриламида в присутствии окислительно-восстановительных инициаторов и доказано, что рН среды и плотность раствора играет важную роль в процессе получения водорастворимого полиакриламида;

осуществлена привитая сополимеризация акриламида с хитозаном, установлено влияние хитозана на молекулярную массу сополимера, одной из причин которого, вероятно является локальное увеличение концентрации акрилового мономера в зоне роста цепи;

теоретически проанализирован механизм радикальной сополимеризации акриламида в присутствии хитозана с применением методов молекулярной динамики, доказано, что в изученных условиях прививка последовательностей звеньев акриламида происходит как на гидроксильные, так и на аминокгруппы хитозана;

впервые были получены полимерные композиции на основе синтезированного полиакриламида и технического углерода и на их основе сформированы нановолокна.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

проведенные исследования позволили установить условия получения высокомолекулярного водорастворимого полиакриламида из водного раствора мономера, производимого на АО "Navoiyazot";

доказано, что наиболее важными параметрами синтеза, обеспечивающими синтез хорошо растворимых полимеров является контроль pH раствора и его плотности;

полученный полиакриламид может быть использован в качестве неионного флокулянта для очистки сточных вод на промышленных объектах.

Достоверность результатов исследования. Экспериментальные результаты синтеза линейных и разветвленных (со)полимеров акриловых мономеров и их физико-химические свойства доказаны с использованием современных методов исследования. Полученных научных и прикладных результатов работы обсуждены на республиканских и международных научных конференциях.

Научная и практическая значимость результатов исследования:

Научная значимость исследования заключается в том, что проведенные исследования позволили установить механизмы процессов полимеризации гомополимеризации и сополимеризации акриловых мономеров с хитозаном и разработать эффективные методы их управления. Также установлено влияние хитозана на синтез полиакриламида и исследованы свойства синтезированных гомо- и сополимеров.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что полученные фундаментальные результаты позволили установить условия получения линейного и высокомолекулярного неионного полиакриламида из водного раствора акриламида, производимого на АО "Navoiyazot". Управление pH и плотностью раствора позволяет достичь высокой растворимости полиакриламида в воде. На основе полиакриламида были получены наносистемы с углеродными наночастицами и показана возможность получения нановолокон на основе сложных систем методом электроспиннинга.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов по синтезу (со)полимеров акриловых мономеров линейной и разветвленной структуры:

Была разработана технология производства флокулянта из водного раствора акриламида, производимого на АО "Navoiyazot" (протокол 29 сентября 2023 года технического совещания АО "Navoiyazot" по организации производства нового типа продукции в 701- цехе) и внедрени в практику на предприятии. В результате удалось синтезировать полиакриламид с высокой молекулярной массой и хорошей растворимостью в воде.

Разработана научная программа и силлабус в кафедре технологии высокомолекулярных соединений и пластмасс, разработала учебные программы и планы по курсам "Химия и физика высокомолекулярных

соединений" и "Методы синтеза мономеров", (Справка Ташкентского химико-технологического института № 1/04-3103 от 2 декабря 2024 года). В результате удалось сформировать у студентов знания и навыки по данной научной дисциплине.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были представлены и обсуждены в общей 10, в том числе, на 6 международных и 4 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 15 научных работ, из них 5 научных статей, опубликованных в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени доктора философии (PhD), в том числе 3 в республиканских и 2 в зарубежных журналах.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 101 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и необходимость выбранной темы, поставлены цели и задачи исследования, определены объект и предмет исследования, приведена информация о соответствии работы приоритетным направлениям науки и технологий в Республике Узбекистан. Описана научная новизна и практическая значимость работы, подтверждена достоверность полученных результатов, раскрыты теоретическое и практическое значения исследования. Также приведены данные о внедрении научных работ и структуре диссертации.

Первая глава диссертации **"Новые подходы к синтезу (со)полимеров акриловых мономеров, и их практическая значимость"** посвящена современному состоянию проблемы радикальной полимеризации акриловых мономеров, их сополимеризации с природными полисахаридами, а также обзору литературы по полимерным материалам на основе акриловых мономеров. Особое внимание уделено проблеме получения флокулянтов, а также нановолокон.

Во второй главе диссертации **«Объекты и методы исследования»** приведены необходимые сведения о сырье, материалах и вспомогательных веществах для синтеза линейных и разветвленных (со)полимеров акриловых мономеров, Описаны методики подготовки реагентов, а также методы синтеза линейных и разветвленных (со)полимеров, анализа их структуры и физико-химических свойств.

В третьей главе диссертации **"Синтез линейных и разветвленных (со)полимеров акриловых мономеров на основе радикальной полимеризации, их свойства и практическая значимость"** описаны закономерности радикальной полимеризации акриламида, его привитой

сополимеризации с хитозаном, механизмы возможных взаимодействий акриловых мономеров с хитозаном, а также получение сложных систем на основе полиакриламида. Представлены результаты, полученные в заводских лабораторных условиях АО "Navoiyazot" по возможности синтеза полиакриламида из технического водного раствора мономера и его применения в качестве неионного флокулянта для очистки сточных вод, а также выводы из них.

Синтез был проведен с использованием окислительно-восстановительного инициатора персульфата аммония (ПСА) и тиосульфата натрия (ТСН) в качестве соинициатора в атмосфере азота. В ходе синтеза осуществлялся мониторинг кинематической вязкости реакционной смеси с помощью капиллярного вискозиметра.

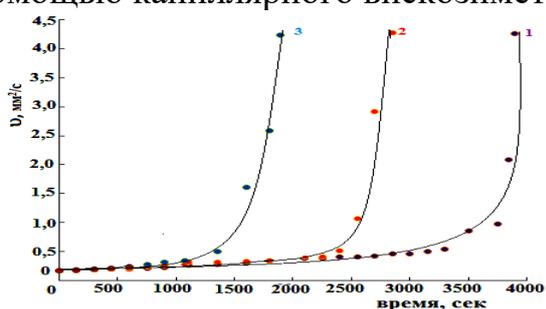


Рис. 1. Изменение вязкости реакционной смеси в зависимости от времени синтеза при различных концентрациях инициаторов: $[\text{ПСА}]/[\text{ТСН}] = 1,0 \times 10^{-4}/2,0 \times 10^{-5}$ моль/л (1), $2,5 \times 10^{-4}/3,0 \times 10^{-5}$ моль/л (2), $5 \times 10^{-4}/5 \times 10^{-5}$ моль/л (3). $[\text{AA}] = 1,5$ моль/л, $T = 30^\circ\text{C}$.

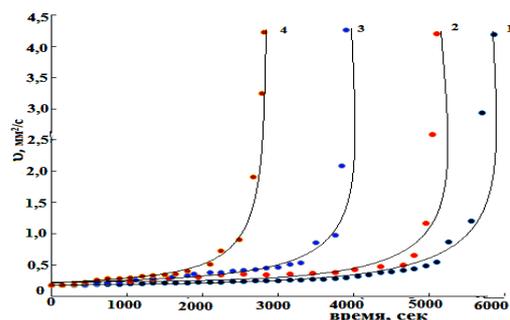


Рис. 2. Изменения вязкости реакционной смеси в зависимости от времени синтеза при различных температурах: 20°C (1), 25°C (2), 30°C (3), 35°C (4), $[\text{ПСА}]/[\text{ТСН}] = 1,0 \times 10^{-4}/2,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $[\text{AA}] = 1,5$ моль/л.

На рис. 1 показано изменение вязкости реакционной смеси в зависимости от времени синтеза при различных концентрациях инициаторов. С увеличением количества инициатора при постоянной температуре и концентрации мономера вязкость реакционной смеси возрастает быстрее. Такой результат связан с увеличением скорости радикальной полимеризации с ростом концентрации инициатора, что соответствует классическими закономерностям радикальной полимеризации. На рис.2 показаны изменения кинематической вязкости в зависимости от времени синтеза при различных температурах. Здесь также наблюдается более быстрое увеличение вязкости реакционной смеси с ростом температуры. Такие результаты соответствуют классическими закономерностям радикальной полимеризации.

Как видно из рисунков 1 и 2, закономерности увеличения вязкости реакционной смеси от времени синтеза нелинейные. При достижении степени конверсии 20-25%, можно наблюдать резкое увеличение вязкости реакционной смеси. Данное явление, вероятно, связано с увеличением скорости полимеризации, обусловленное возникновением гель-эффекта при данной конверсии.

Для радикальной полимеризации акриловых мономеров в водных растворах важным параметром, влияющим на скорость процесса и структуру

полимеров является значение рН среды. На рис. 3 показаны изменения вязкости реакционной смеси в зависимости от времени синтеза при различных значениях рН, на рис.4- аналогичные зависимости при разных концентрациях мономеров при постоянном рН раствора. Учитывая, что процессы полимеризации при малых концентрациях инициаторов продолжают длительное время, эксперименты проводились при относительно высоких концентрациях.

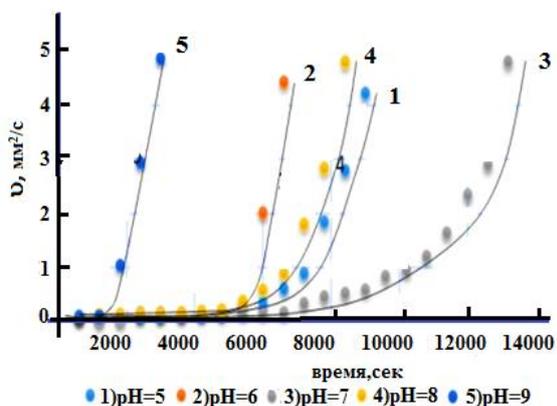


Рис. 3. Изменение кинематической вязкости реакционной смеси в зависимости от времени синтеза при различных значениях рН: рН = 5,2 (1), рН = 6,4 (2), рН = 7,2 (3), рН = 8,1 (4), рН = 8,96 (5). $[M] = 1$ моль/л, $[ПСА/ТСН] = 1 \times 10^{-3}/1 \times 10^{-4}$ моль/л, $T = 30^{\circ}C$.

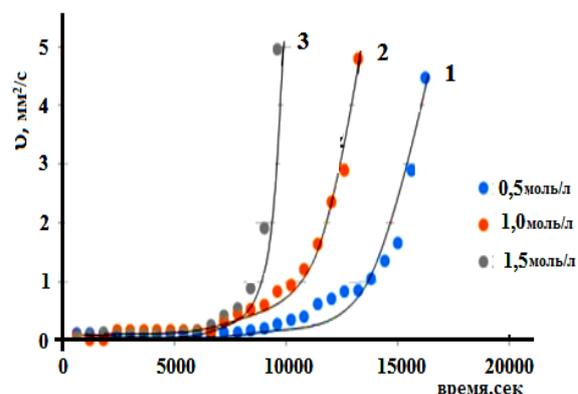


Рис. 4. Изменение кинематической вязкости реакционной смеси в зависимости от времени синтеза при различных концентрациях мономера: 0,5 моль/л (1), 1,0 моль/л (2), 1,5 моль/л (3), $[ПСА/ТСН] = 1 \times 10^{-3}/1 \times 10^{-4}$ моль/л, $[рН] = 7,2$, $T = 30^{\circ}C$.

Из приведенных результатов видно, что наступление гель-эффекта существенно зависит от рН реакционной среды, причем эта зависимость не монотонна, а имеет сложный характер. При низких рН и высоких температурах возможно сшивание полимерных цепей с образованием имидных мостиков $-C(O)-NH-C(O)-$. С повышением рН среды раствора происходит гидролиз амидных групп с последующей их ионизацией. Этот процесс сопровождается образованием одинаково заряженных отрицательных ионов (как на мономере, так и на концевом радикале), что приводит к их взаимному отталкиванию и, следовательно, уменьшению скорости полимеризации. В сильно щелочных средах ионы NH_4^+ не только нивелируют взаимное отталкивание взаимодействующих компонентов (эффект экранирования), но и облегчают их взаимодействие, вследствие которого увеличивается скорость реакции роста цепи макромолекул.

Кинетические закономерности полимеризации получены на основе результатов, полученных методом гравиметрии. Средняя скорость реакции полимеризации была рассчитана в интервале времени от начала синтеза до достижения высокой степени конверсии. Средняя скорость полимеризации увеличивается с повышением температуры, а также с увеличением

концентраций инициатора и мономера, что соответствует классическим кинетическим закономерностям радикальной полимеризации.

На основе уравнения Аррениуса была рассчитана энергия активации полимеризации (E), которая составила 58 кДж/моль. Такие низкие значения связаны с малыми величинами энергии инициирования в системе ПСК/ПСН. Наличие в системе ПСН приводит к тому, что значения энергии инициирования снижаются до 50-84 кДж/моль, соответственно, уменьшается и суммарная энергия активации полимеризации. Это позволяет проводить синтез при достаточно низких температурах 20-30⁰С.

Синтезированные полимеры были идентифицированы методом ИК-Фурье спектроскопии.

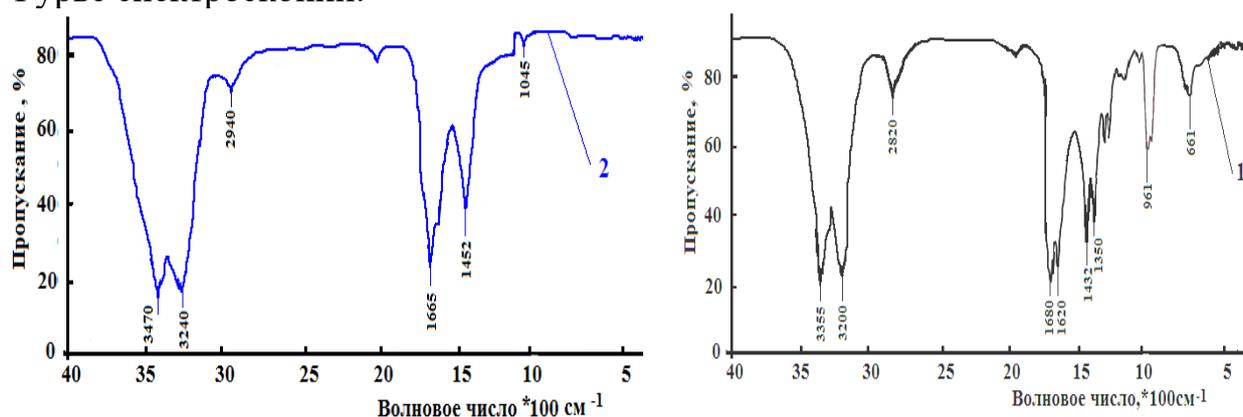


Рис. 5. Спектры ИК-Фурье для акриламида (1) и полиакриламида (2).

В спектре АА полосы поглощения 3355, 3200, 1680 и 1350 см⁻¹ обусловлены наличием функциональных групп, соответствующих первичным амидам -СО-NH₂, -NH, С=О и С-N. Также в спектре наблюдаются полосы поглощения в 2820 см⁻¹, соответствующие наличию -СН - групп, а при 1617 см⁻¹ - полосы поглощения деформационных колебаний групп -NH₂. В отличие от акриламида, в спектре ПАА отсутствуют полосы поглощения, характерные для винильной группы в 961 см⁻¹. Полосы поглощения первичного амида -СО-NH₂ и первичной аминогруппы -NH₂ наблюдается в областях 3470 и 1665 см⁻¹, а также в области 1452 см⁻¹ для группы С-N. В диапазоне от 1040 до 400 см⁻¹ в спектре РАА не наблюдается полос поглощения, что подтверждает полное отсутствие мономера, не вступившего в реакцию.

Изучено влияние условий синтеза на молекулярную массу ПАА. В таблице 1 приведены характеристики вязкости и значения молекулярной массы ПАА, синтезированного при различных значениях рН, а также характеристики вязкости раствора РАА в 1 N растворе NaNO₃ при 30⁰С.

Таблица 1.

Изменение молекулярной массы полиакриламида при различных значениях рН: $[M] = 1,0$ моль/л, $[ПСА] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ТСН] = 1 \times 10^{-4}$ моль/л, $T = 30^\circ\text{C}$.

№	рН	d, г/мл	$[\eta]$, дл/г	$M, * 10^5$
1	5,0	1,004	2,48	6,19
2	6,4	1,0035	2,94	8,02
3	7,2	1,003	3,54	10,6
4	8,1	1,002	2,75	7,24
5	9,0	1,001	1,85	3,97

Как видно из табл. 1, при нейтральном рН раствора молекулярная масса полимера достигает наибольшего значения.

В табл.2 приведены данные о влиянии концентрации мономера на молекулярную массу ПАА.

Таблица 2.

Молекулярная масса ПАА, синтезированного при различных концентрациях мономера. рН = 7,0, $[ПСА] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ТСН] = 1 \times 10^{-4}$ моль/л, $T = 30^\circ\text{C}$.

№	$[M]$, моль/л	d, г/мл	$[\eta]$, дл/г	$M, * 10^5$
1	0,5	1,000	2,33	5,63
2	1,0	1,003	3,54	10,6
3	1,5	1,005	3,91	12,3

При анализе данных из таблицы можно отметить, что молекулярная масса ПАА увеличивается с увеличением концентрации мономера, что соответствует классическим кинетическим закономерностям радикальной полимеризации. Приведенные результаты позволили установить влияние различных факторов на процесс полимеризации АА. Наибольшие значения ММ имеют место при проведении полимеризации в нейтральной среде. Дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния хитозана на процесс его привитой сополимеризации с акриламидом.

Привитая сополимеризация акриламида на хитозан. В диссертационной работе изучено влияние хитозана (ХЗ) на процесс полимеризации акриламида (АА). В исследовании использовался хитозан, полученный из куколок шелкопряда *Bombyx mori*, ИХФП АН РУз. Молекулярная масса ХЗ 110 кДа, степень дезацетилирования- 85%. Синтез осуществляли следующим образом. Хитозан растворяли в 0,1 М HCl при перемешивании на магнитной мешалке в течение 6-8 часов. Диапазон концентраций хитозана в реакционной смеси составлял: 0,03-0,3 масс.%. Раствор помещали в колбу и продували газобразным азотом в течение 30 мин для удаления кислорода, после этого в раствор последовательно добавляли инициаторы и водный раствор АА. Полимеризацию проводили в интервале

температур 25-30⁰С, от 120 мин до 240 мин и образовавшийся продукт реакции растворяли дистиллированной водой и осаждали в смешанный раствор ацетон-этанол (2:1 об.), осадок сушили до постоянной массы под вакуумом.

В таблице 3 приведены результаты определения характеристической вязкости ПАА, синтезированного при различных концентрациях ХЗ при температурах 25⁰С (а) и 30⁰С (б). Полученные данные показывают, что характеристическая вязкость полученного ПАА значительно выше, чем у полимера, синтезированного в отсутствие ХЗ. Так, при повышении концентрации ХЗ до 0,2% наблюдается почти двукратное увеличение характеристической вязкости по сравнению с исходной. Увеличение ММ полимера при добавлении небольших количеств ХЗ частично может быть объяснено увеличением вязкости реакционной смеси в присутствии ХЗ, что соответствующим образом может привести к снижению константы обрыва цепи и увеличению молекулярной массы синтезированного сополимера. Действительно, при растворении макромолекул ХЗ наблюдается увеличение вязкости реакционной смеси в 2-3 раза. Однако, исходя из известных закономерностей радикальной полимеризации, можно утверждать, что такое увеличение вязкости реакционной среды не может существенно повлиять на величины константы обрыва. Более вероятной представляется объяснение этого эффекта с позиций локального увеличения концентрации мономера в зоне роста привитой цепи, наблюдаемое ранее рядом авторов для привитой сополимеризации ряда мономеров на ХЗ и подтверждаемое методом равновесного диализа.

Таблица 3.

Зависимость характеристической вязкости АА:ХЗ сополимеров от концентрации полисахарида.

№	ХЗ, %	[η], дл/г.	ХЗ, %	[η], дл/г.
	25 ⁰ С		30 ⁰ С	
1	0	5,23	0	5,52
2	0,05	5,42	0,05	5,86
3	0,1	6,14	0,1	6,64
4	0,15	7,43	0,15	8,03
5	0,2	9,05	0,2	10,07
6	0,25	5,86	0,25	6,25

В молекуле ХЗ атомы водорода гидроксильных и аминогрупп обладают высокой подвижностью, что способствует взаимодействию с иницирующим радикалом и приводит к образованию активного центра на молекуле ХЗ, способного взаимодействовать с двойной связью мономера, что обеспечивает прививку последовательностей звеньев акриламида в виде боковых цепей.

Факт образования сополимеров подтвержден методом ИК-Фурье спектроскопии рис. 6.

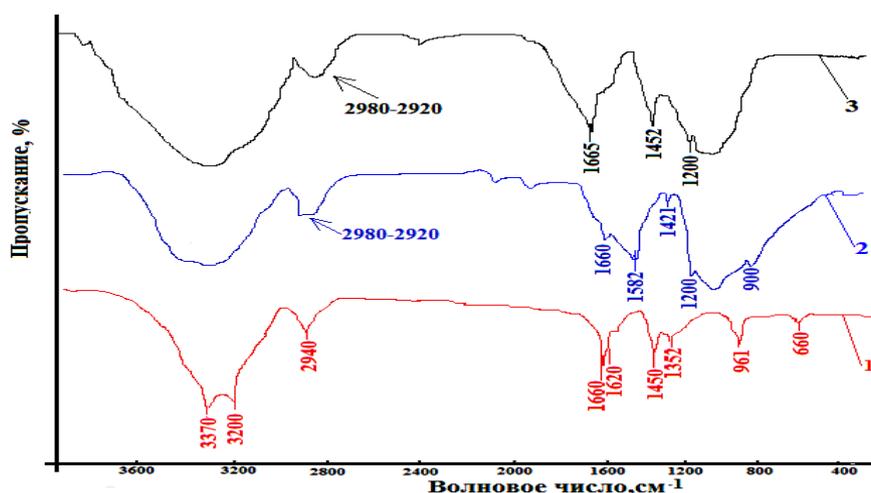


Рис. 6. ИК-Фурье спектры акриламида (1), X3 (2) и сополимера X3-AA (3).

В спектре X3 можно наблюдать широкую полосу поглощения с максимумом в области $3600\text{--}3150\text{ см}^{-1}$, что связано с валентными колебаниями -OH , -NH и характеризует образование водородных связей между молекулами. Поглощения в области $2920\text{--}2880\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям -CH группы. Поглощения в области 1660 см^{-1} и 1582 см^{-1} относятся к амид I и амид II, соответственно. Также наблюдаются полосы поглощения в области 1421 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям CH_2 , и в области 1200 см^{-1} - 900 см^{-1} , которые относятся к деформационным колебаниям C-O-C , NH и C-C групп, характерных для полисахаридов.

В спектре сополимера X3-AA наблюдаются полосы поглощения в области $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, которые свидетельствуют о наличии -OH и -NH групп, а также для водородных связей между молекулами. Полосы поглощения в области $2920\text{--}2880\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям -CH и -CH_2 групп. Полосы поглощения в области 1665 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям карбонильной (C=O) группы в амиде, а при 1452 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям CN групп акриламида.

Молекулярное массовое распределение ПАА и привитых сополимеров AA:X3 исследовали методом динамического светорассеяния (DLS), рис.7.

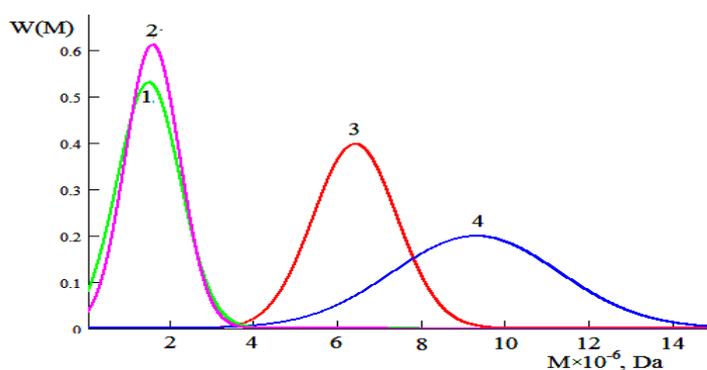


Рис 7. Молекулярно-массовое распределение полиакриламида (1, 2) и сополимеров AA:X3 (3, 4). Концентрация хитозана: 0,15% (3), 0,20% (4).

Данные, полученные на рисунке 7 подтверждают существенное влияние ХЗ на диффузию макромолекул. Это может быть связано с жесткостью макромолекул хитозана, что затрудняет конформационные переходы макромолекул привитого сополимера и приводит к увеличению гидродинамического радиуса частиц. Исследования диффузии показали, что сополимеризация с хитозаном существенно снижает коэффициент диффузии полимера. Это связано с увеличением объема макромолекул и, соответственно, с уменьшением их подвижности. Также к уменьшению подвижности приводит увеличение молекулярной массы сополимеров по сравнению с гомополимерами.

УФ-спектроскопические исследования показали, что в результате привитой сополимеризации ПАА и ХЗ наблюдается сдвиг полос поглощения в сторону больших длин волн и их расширение, рис.8.

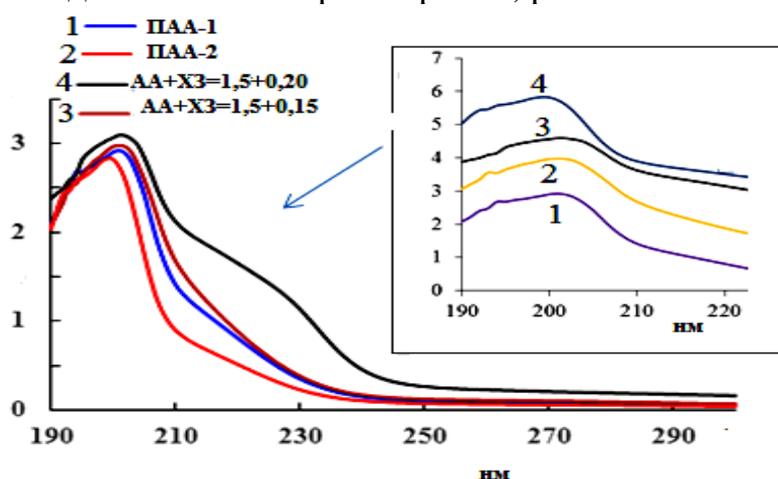


Рис 8. УФ-спектры полиакриламида (1, 2) и сополимеров АА с ХЗ (3, 4).
 Концентрация ХЗ: 0,15% (3), 0,20% (4).

Это связано с наличием сопряженных связей из-за которых энергия орбитали невязывающих электронных пар атома кислорода карбонильной группы уменьшается. Поскольку энергия нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) и энергия перехода $n - \pi^*$ уменьшаются, то это приводит к смещению полос поглощения в длинноволновую область.

У привитого сополимера хитозана с полиакриламидом наблюдаются электронные переходы $C=O$ сопряженных связей и неподелённых пар электронов атома азота и кислорода двумя видами сопряжения $\pi-\pi^*$ и $n-\pi^*$ которые отличаются по интенсивности. Это обусловлено правилами отбора электронных переходов. В области 190-230 нм длин волн наблюдается полосы поглощения, связанные с $\pi-\pi^*$ переходами электронов. Также с увеличением количества сопряженных связей в цепи макромолекул происходит bathochromic сдвиг в сторону более длинных волн. Полоса поглощения при 240-290 нм связана с $n-\pi^*$ электронными переходами неподелённых пар электронов атома азота и кислорода.

Таким образом, установлено влияние ХЗ на процесс полимеризации АА. Присутствие ХЗ способствует повышению молекулярной массы сополимера

при получении водорастворимых макромолекул. Данный эффект может быть связан с локальным увеличением концентрации акриловых мономеров в присутствии ХЗ. Это явление может быть использовано для практических целей, в частности, для получения высокомолекулярного ПАА, являющегося неионогенным флокулянтom.

Сополимеризация акриловой кислоты с хитозаном. Исследования также показали аналогичное влияние ХЗ на процесс привитой сополимеризации другого представителя акриловых мономеров - акриловой кислоты (АК).

Изучено изменение вязкости реакционной среды в зависимости от концентрации ХЗ. Результаты, представленные на рис. 9, показывают, что с увеличением концентрации хитозана в реакционной смеси происходит повышение вязкости и последующее формирование трёхмерной структуры. Увеличение концентрации хитозана в реакции ускоряет процесс увеличения вязкости.

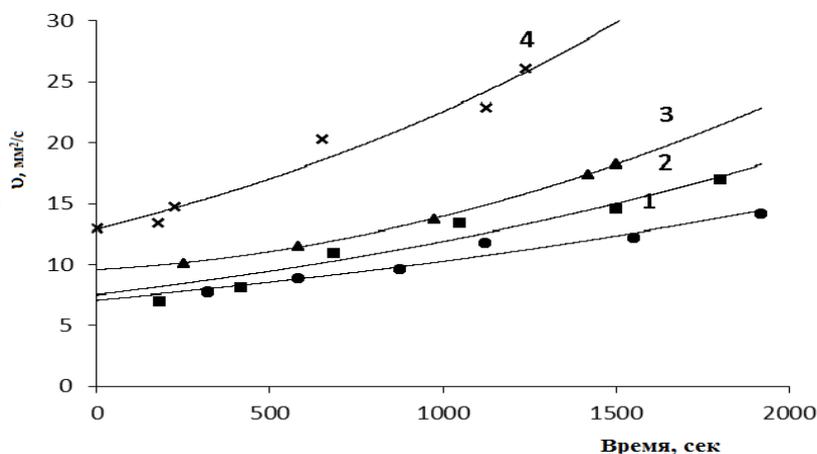
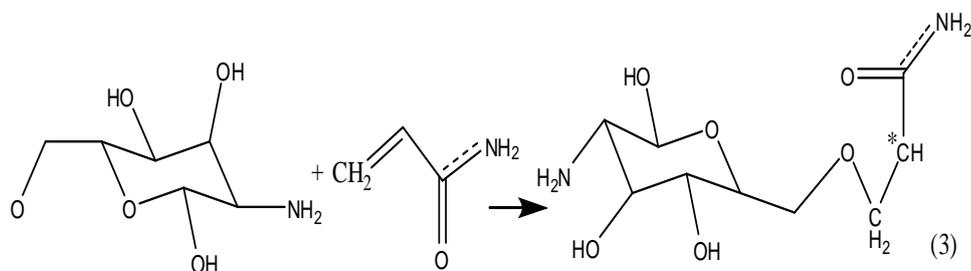
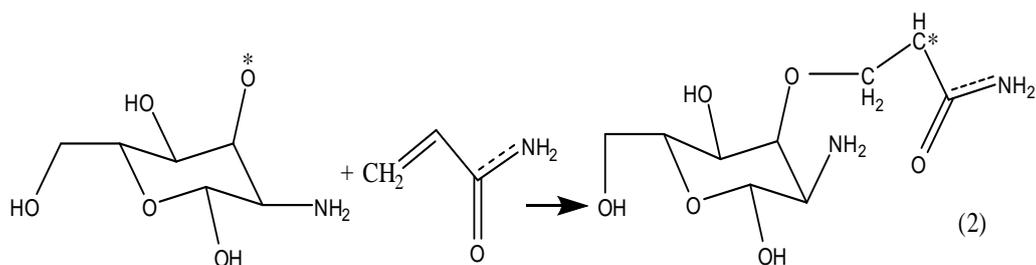
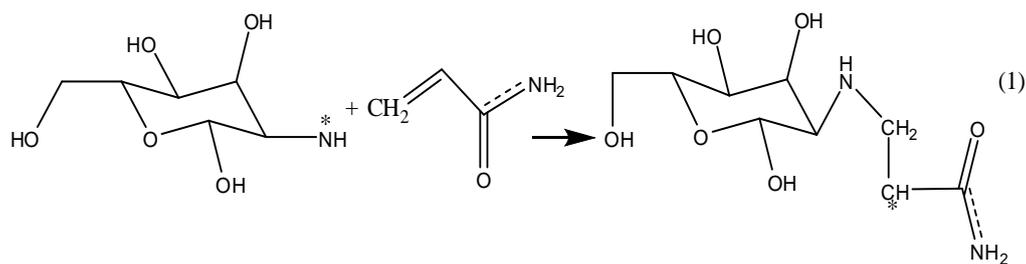


Рис. 9. Зависимость кинематической вязкости реакционной смеси от времени синтеза при различных концентрациях ХЗ. $[ХЗ] = 1,77 \times 10^{-3}$ моль/л (1), $4,43 \times 10^{-3}$ моль/л (2), $8,87 \times 10^{-3}$ моль/л (3), $1,33 \times 10^{-2}$ моль/л (4). $[АК] = 1,25$ моль/л, $[ПСК] = 6,5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 60^{\circ}C$.

Роль макромолекул ХЗ в процессе привитой сополимеризации с акриловыми мономерами заключается не только в том, что он является цепью-основой для привики на него последовательностей звеньев акрилового мономера, но и участвует в химических взаимодействиях с другими компонентами реакционной смеси, в частности, взаимодействий между функциональными группами ХЗ ($-NH_2$, $-OH$) и карбоксильной группой АК. Эти взаимодействия приводят к образованию концентрационных градиентов в реакционной среде АК с формированием зоны высокой концентрации молекул акрилового мономера в зоне роста цепи. Очевидно, подобное явление характерно как для привитой сополимеризации АК, так и АА и может являться одной из причин увеличения молекулярной массы сополимеров по сравнению с ПАА.

Возможные механизмы взаимодействия хитозана и акриловых мономеров. В этом разделе с использованием молекулярной динамики и

квантово-химических расчетов исследовалось взаимодействие ХЗ и АА с целью теоретического анализа механизма радикальной полимеризации.



На представленной схеме показана оптимизированная геометрическая структура связи ХЗ с концентрацией отрицательного заряда на атомах: атоме азота ($NC(N) = -0,925$), атоме кислорода O3 ($NC(O3) = -0,781$) и атоме кислорода O5 ($NC(O5) = -0,791$). В результате химической реакции с атома с меньшим отрицательным зарядом, соответствующего водородному атому, происходит отрыв, вследствие которого образуется радикал ХЗ (RX3). Поэтому были показаны теоретические возможности формирования следующих радикалов: RX3(N) — радикал, образующийся вследствие отрыва атома водорода от аминогруппы (реакция 1); RX3(O3) — радикал, образующийся в результате отрыва водородного атома от гидроксильной группы третьего атома кислорода (реакция 3); RX3(O5) — радикал, образующийся в результате отрыва водородного атома от гидроксильной группы пятого атома кислорода (реакция 2). Согласно расчетам частот колебаний, основанных на оптимизации геометрии, свободная энергия Гиббса для RX3(O5) составляет 3,5 кДж/моль, что ниже, чем для RX3(O3), и на 2,7 кДж/моль ниже, чем для RX3(N). Таким образом, RX3(O5) обладает большей термодинамической стабильностью среди рассмотренных радикалов и, следовательно, наиболее вероятным центром прививки мономера к ХЗ является радикал, образующийся вследствие отрыва атома водорода от гидроксильной группы 5 атома углерода.

Получение сложных систем на основе полиакриламида и нановолокон на их основе. Выбор ПАА для получения на его основе нановолокон представляется обоснованным, поскольку благодаря наличию функциональных групп, способных взаимодействовать с широким кругом веществ различной природы, эти полимеры позволяют вовлекать в состав нановолокон соединения как органической, так и неорганической природы, а также другие полимеры, которые сами по себе не склонны к формированию волокон. Подобные исследования формирования нановолокон на основе сложных систем, включающих в своем составе полиакриловые полимеры представляет большой интерес не только в научном плане, но и в плане возможных практических приложений получаемых материалов. Для проведения экспериментов использовали промышленно выпускающийся полиакриламид ПРАЭСТОЛ-2500 (ООО "Метакхим"), водный раствор полиакриламида (конц. акриламида $\leq 10\%$), pH 4,6 АО Navoiyazot, Узбекистан, технический углерод (марка OMCARB P72, ООО «Омсктехуглерод»).

Растворы ПАА использованы для получения композиций ПАА:технический углерод. Для этого, водный раствор полимера смешивали с техническим углеродом (20-40 масс% по отношению к массе ПАА). Раствор подвергали ультразвуковому воздействию в течение 30 минут. Предварительные эксперименты по изучению стабильности растворов ПАА с диспергированной сажей показали, что после обработки ультразвуком водный раствор ПАА содержащий диспергированные частицы технического углерода в количестве 10-50 мас% от массы ПАА, сохраняет стабильность и не наблюдается выпадения технического углерода в осадок в течение месяца при хранении при комнатной температуре. Из полученных стабильных растворов были отлиты пленки, которые были подвергнуты исследованиям методом ИК - Фурье спектроскопии и РСА.

В спектрах пленок композиций ПАА:технический углерод наблюдается смещение полосы поглощения аминогруппы в сторону более низких частот, от 1659 до 1653 см^{-1} , полосы поглощения первичных амидов от 3205 до 3192 см^{-1} при увеличении содержания технического углерода в композиции до 40%. Полученные результаты могут свидетельствовать о взаимодействии амидной группы ПАА с кислородсодержащими группами, находящимися на поверхности технического углерода.

Результаты РСА композитных пленок ПАА:технический углерод показали взаимные изменения в структуре смешиваемых веществ. В техническом углероде наблюдается увеличение межплоскостного расстояния в плоскостях (200), (20-1), (002), (201), (20-2) и (202), которые относятся к фазе карбона. Кристаллический рефлекс при $2\theta=43.5^\circ$, который включает в себя кристаллические рефлексы относящиеся к плоскостям (400), (40-1), (401) расщепляется на ряд рефлексов в области $2\theta=36-47^\circ$. Что возможно свидетельствует о разрушении исходной структуры технического углерода.

Эксперименты по формированию нановолокон на основе ПАА проводили на приборе «NanoNC eS-robots» (NanoNC Co. Ltd, Korea), рис.10.

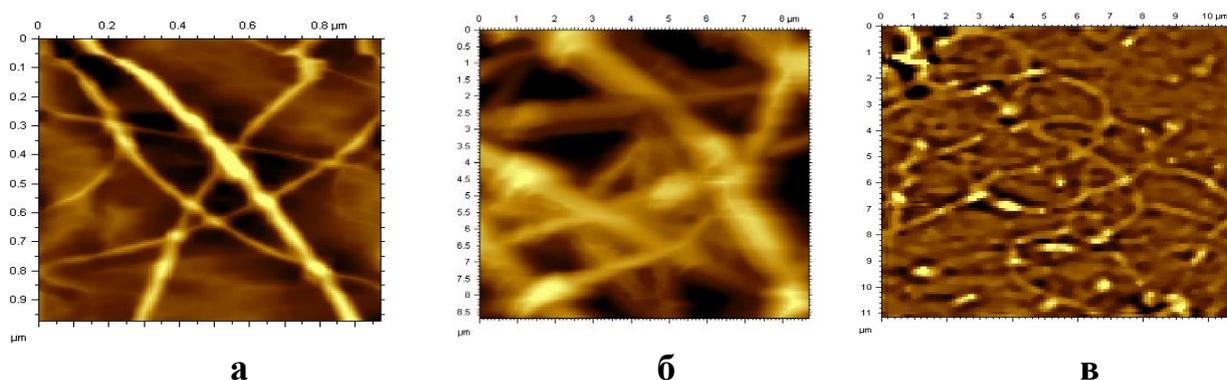


Рис. 10. Изображения нановолокон на основе ПАА, полученные методом АСМ: а) Наночастицы, полученные из 2,0% раствора ПАА. б) Наночастицы, полученные из 0,7% раствора ПРАЭСТОЛ-2500; в) Наночастицы ПАА с техническим углеродом.

Из раствора ПАА с невысокой ММ формируются нановолокна с диаметрами от 20 нм до 70 нм с узким распределением размеров. Из 0.7 % раствора ПАА с высокой ММ образуются нановолокна с диаметрами от 300 нм до 2 микрон с более широким распределением размеров. При формовании нановолокон композиций ПАА:технический углерод образуются нановолокна с размерами от 300 нм до микрона, содержащие в своем составе вкрапления частиц технического углерода неопределённой формы с размерами от 100 нм до микрона.

Таким образом, получены стабильные коллоидные растворы технического углерода в которых в качестве стабилизаторов выступают макромолекулы ПАА. Сформованы нановолокна полиакриламида, содержащие в своем составе наночастицы технического углерода, что показало перспективу выбора полиакриламида для формирования на его основе нановолокон сложных полимерных систем методом электроспиннинга.

Получение неионогенных флокулянтов из раствора акриламида АО “Navoiyazot”. На АО “Navoiyazot” выпускается флокулянт в виде геля и сухого порошка методом гомогенной радикальной полимеризации акриламида в водных растворах. Однако, существует проблема, связанная с растворимостью получаемого ПАА. Плохая растворимость полимера, ограничивает его применение.

Результаты исследований, приведенные в предыдущих разделах позволили установить в лабораторных условиях режимы полимеризации при которых получают водорастворимые образцы высокомолекулярного ПАА. Дальнейшие исследования были направлены на разработку технологии, которая позволила бы получать водорастворимый флокулянт из водного раствора акриламида выпускаемого на АО “Navoiyazot”.

В таблице 4 показаны оптимальные условия синтеза полиакриламида, полученные в условиях заводской лаборатории АО «Navoiyazot».

Таблица 4.

Оптимальные условия синтеза.

№	Наименование параметра	Оптимальные данные, полученные в лабораторных условиях
1	Плотность мономерного раствора*	1.08-1.09
2	рН раствора мономера непосредственно перед проведением полимеризации	8.3 – 8.6
3	Инициирование	
	Концентрация тиосульфата натрия	$(0.5-1.0) \cdot 10^{-3}$ моль/л
	Концентрация персульфата аммония	$(0.7-1.0) \cdot 10^{-3}$ моль/л
	Концентрация Железного купороса**	-
4	Температура синтеза	25-30 ⁰ С
5	Индукционный период	5-15 мин
6	Повышение температуры	До 35 ⁰ С
7	Время синтеза	Должно соответствовать состоянию реакционной смеси до достижения ей максимальной вязкости

*Такая плотность достигается разбавлением раствора мономера дистиллированной водой в объемном соотношении мономерный раствор /вода = 1/0.2

**Действующим на АО «Navoiyazot» технологическим регламентом на производство флокулянта предусмотрено использование железного купороса в качестве активатора полимеризации. Однако, как показали исследования, применение железного купороса приводит к резкому ускорению полимеризации и формированию трехмерной структуры полимера. В связи с этим, мы исключили применение железного купороса при получении флокулянта.

Представленные условия синтеза позволили осуществить синтез хорошо растворимого, высокомолекулярного ПАА на АО Navoiyazot (Протокол Технического совещания по организации получения новых видов продукции в цехе 701 производства «КС и МХП», утвержден и.о. Первого заместителя Председателя правления АО «Navoiyazot» 29.09.23).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований, проведенных по теме «Синтез (со)полимеров акриловых мономеров линейного и разветвленного строения» были представлены следующие выводы:

1. Исследование гомогенной радикальной полимеризации акриламида в водном растворе позволило на модельных системах установить условия

синтеза, способствующие получению водорастворимого полиакриламида. В результате были синтезированы линейные, высокомолекулярные водорастворимые полимеры с конверсией до 85,3%. Установлено существенное влияние температуры и рН среды на структуру и молекулярную массу полимера. Для получения высокомолекулярного водорастворимого ПАА следует осуществлять синтез при температуре не выше 30⁰С и рН 7-9.

2. Были синтезированы сополимеры акриламида и акриловой кислоты с хитозаном, и исследовано влияние полисахарида на молекулярную массу сополимера. При добавлении хитозана в количестве от 0 до 0,2% было достигнуто увеличение молекулярной массы сополимеров до $10,7 \times 10^6$, при этом сохранялась высокая водорастворимость полимера. Этот эффект характерен как для прививки АК, так и АА и вероятно связан с локальным увеличением концентрации акриловых мономеров в зоне роста цепи в присутствии хитозана.

3. На основании экспериментальных и теоретических исследований установлены возможные механизмы привитой сополимеризации акриламида на ХЗ. Теоретические расчеты показали большую лабильность связи О-Н при 5 атоме углерода. Однако, с высокой долей вероятности возможна также полимеризация АА на активных центрах, образующихся при отрыве атома водорода от аминогруппы полисахарида. Кроме того, появление широких полос поглощения в диапазоне 3100-3600 см⁻¹ в ИК-спектрах подтверждает, что процесс сополимеризации осуществляется в результате замещения как –NH₂, так и –ОН групп.

4. Получены стабильные коллоидные растворы технического углерода в которых в качестве стабилизаторов выступают макромолекулы ПАА. Установлены возможные механизмы взаимодействия амидной группы ПАА с кислородсодержащими группами, находящимися на поверхности технического углерода. Сформованы нановолокна полиакриламида, содержащие в своем составе наночастицы технического углерода, что показало перспективу выбора полиакриламида для формирования на его основе нановолокон сложных полимерных систем методом электроспиннинга.

5. Проведенные исследования позволили разработать условия получения флокулянта с техническими характеристиками пригодными для его практического применения для очистки сточных вод с использованием технологического оборудования и технологической схемы производства, имеющейся на АО «Navoiyazot». В результате разработан лабораторный регламент и проект стандарта на флокулянт.

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

INSTITUTE OF POLYMER CHEMISTRY AND PHYSICS

JUMARTOVA ULBOZOR UBAYDULLAEVNA

**SYNTHESIS OF (CO)POLYMERS OF ACRYLIC MONOMERS OF
LINEAR AND BRANCHED STRUCTURE**

02.00.06 – High-molecular compounds

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

Tashkent – 2025

The theme of the doctor of philosophy (PhD) is registered at the Supreme Attestation Commission under the Ministry of higher education, science and innovation № B2024.1.PHD/K725.

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

The abstract of doctoral dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available on the website of the Research Council (polchemphys.uz) and the «Ziyonet» information and educational portal (www.ziyonet.uz)

Scientific supervisor: **Bozorov Nurad**
Doctor of Chemical Sciences, senior researcher

Official opponents: **Rafikov Adham**
Doctor of Chemical Sciences, professor

Karimov Aminjon
Doctor of Chemical Sciences, professor

Leading organization: **Urgench State University named after Abu Rayhan Biruni**

The defense of the dissertation will take place on «10» 06 of 2025 at «14⁰⁰» o'clock, at a meeting of Scientific council DSc.02.30.12.2019.K/FM/T.36.01 at the Institute of Polymer Chemistry and Physics (Address: 100128, Tashkent, Abdulla Kadiri str., 7⁶, Tel.: (998-71)-241-85-94; fax: (998-71) 241-26-61; e-mail: polymer@academy.uz).

The doctoral dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of Institute of Polymer Chemistry and Physics (registration number 46) (Address: 100128, Tashkent, Abdulla Kadiri str., 7⁶, Ph.: (998-71)-241-85-94).

The abstract of the dissertation is distributed on «28» of 05 2025 y.
(Protocol at the register № 2 dated «28» of «05» 2025 y).



S.Sh. Rashidova
Chairman of the Scientific Council for awarding scientific degrees, Doctor of chemical sciences, professor, academician

M.M. Usmanova
Scientific Secretary of the Scientific Council for the awarding scientific degrees, PhD in chemical sciences, senior researcher

A.A. Atakhanov
Chairman of the scientific seminar at the Scientific council for awarding scientific degrees, Doctor of technical sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the research work is to synthesize linear and branched (co)polymers based on acrylic monomers using radical polymerization methods, study their physicochemical properties, and identify their practical applications.

The object of research work includes acrylamide, acrylic acid, *Bombyx Mori* chitosan, crab chitosan, and various types of (co)polymers based on them.

The scientific novelty of dissertation research consists in the following:

the fundamental principles of the radical polymerization of acrylamide in the presence of redox initiators have been studied, and it has been proven that the pH environment and the density of the solution play a crucial role in the synthesis of water-soluble polyacrylamide;

the effect of increasing the concentration of acrylic monomers in the chain growth zone on the molecular weight of the graft copolymerization of acrylamide with chitosan has been demonstrated;

the radical copolymerization mechanism of acrylamide in the presence of chitosan has been theoretically analyzed using molecular dynamics methods, and it has been proven that, under the studied conditions, acrylamide units can sequentially bind not only to hydroxyl but also to amino group-based active centers in the chitosan structure;

for the first time, polymer-based systems were obtained using the synthesized polyacrylamide and technical carbon, and nanofibers were formed based on these systems.

Implementation of the research results: Based on the scientific results obtained from the synthesis of linear and branched (co)polymers of acrylic monomers:

A technology for the production of flocculants based on the aqueous solution of acrylamide produced by "Navoiyazot" JSC has been developed (according to the minutes of the technical meeting held on September 29, 2023, in Production Workshop 701 of "Navoiyazot" JSC regarding the establishment of new product lines for KS and MHP production). As a result, high molecular weight, highly water-soluble polyacrylamide has been successfully synthesized.

The research findings have been used in the development of course programs and syllabi for the subjects "Chemistry and Physics of High-Molecular Compounds" and "Methods of Monomer Synthesis" in the academic field of 60710100 - Chemical Technology (High-Molecular Compounds) at the Department of Technology of High-Molecular Compounds, Tashkent Chemical-Technological Institute (Reference No. 1/04-3103 dated December 2, 2024, from the Tashkent Chemical-Technological Institute). As a result, students' knowledge and practical skills in the subject area have been effectively enhanced.

The outline of the thesis. The structure of the dissertation consists of an introduction, three chapters, a conclusion, a list of references, and appendices. The volume of the dissertation is 101 pages.

E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I bo'lim (I часть; part I)

1. Kudyshkin V.O., Abrarova Z.M., Bozorov N.I., Zhumartova U.U., Usmanova M.M., Ashurov N.S., Rashidova S.S. Features of Synthesis of Graft Copolymers of Chitosan and Acrylic Acid // Polymer Science. -Series B. 2024. – PP. 1-8. DOI: 10.1134/S1560090424600165. (Scopus, IF=0,99).

2. Жумартова У.У., Аббарова З.М., Бозоров Н.И., Кудышкин В.О., Рашидова С.Ш. Регулирование структуро образования полиакриловой кислоты в радикальной полимеризации // Доклады Академии Наук РУз. 2021. №4, -С. 34-38. (02.00.00; №8).

3. Жумартова У.У., Бозоров Н.И., Кудышкин В.О., Рашидова С.Ш. Effect of *Bombyx Mori* chitosan on the synthesis of high molecular mass polyacrylamide // Universum: химия и биология. 2022. 7(97). ч. 3. –С. 19-22. (02.00.00; №2).

4. Кудышкин В.О., Бозоров Н.И., Ашуров Н.Ш., Жумартова У.У., Рашидова С.Ш. Полиакриламид в качестве базового объекта для получения нановолокон // Доклады Академии наук РУз. 2023. №3, -С.102-109. (02.00.00; №8).

5. Кудышкин В.О., Аббарова З.М., Бозоров Н.И., Жумартова У.У., Усманова М.М., Рашидова С.Ш. Особенности синтеза привитых сополимеров хитозана и акриламида // Композиционные материалы. 2024. №4, - С. 16-22. (02.00.00; №4).

II bo'lim (II часть; part II)

6. Жумартова У.У., Аббарова З.М. Влияние хитозана на синтез полиакриловой кислоты трехмерной структуры / “XXI-аср Интеллектуал ёшлар асри” Республика илмий ва илмий-назарий анжумани. 2021. 24-апрель. -Б. 170-172.

7. Кудышкин В.О., Бозоров Н.И., Жумартова У.У. *Bombyx Mori* хитозани таъсирида полиакриламиднинг молекуляр массасини бошқариш имкониятлари / “Ўзбекистон олимлари ва ёшларнинг инновацион илмий-амалий татқиқотлар” мавзусидаги конференция материаллари. -Тошкент. 2021. 21-қисм. 31-август. -Б. 7-8.

8. Кудышкин В.О., Бозоров Н.И., Жумартова У.У. *Bombyx Mori* хитозани асосида полиакриламид олиш / “Современные проблемы науки о полимерах” Узб-Каз. Симпозиум. Тезисы докл. -Ташкент. 2022. -С. 79-80.

9. Кудышкин В.О., Бозоров Н.И., Жумартова У.У. Possibilities of obtaining polyacrylamide based on *Bombyx Mori* chitosan / “Международная научная конференции молодых ученых Наука и инновации”. Сб. науч. трудов. Ташкент. 2022. -С. 180-181.

10. Жумартова У.У., Абрарова З.М., Бозоров Н.И., Кудышкин, В.О., Рашидова С.Ш. Особенности синтеза привитых сополимеров хитозана и акриловых мономеров / Международная научно-практическая конф. матер. “Беларусь-Узбекистан: Формирование рынка инновационной продукции”. Минск БНТУ, 14-15 март, 2023. -С.116-118.

11. Жумартова У.У. Кудышкин В.О., Бозоров Н.И., Ашууров Н.Ш., Рашидова С.Ш. Полиакриламид в качестве базового объекта для получения нановолокон / Межд. научно-практическая конф. матер. “Фундаментальные и практические аспекты функциональных полимеров” -Ташкент, 2023. -С. 357-360.

12. Жумартова У.У., Кудышкин В.О., Абрарова З.М., Бозоров Н.И., Усмонова М.М., Рашидова С.Ш. Синтез привитых сополимеров хитозана и акриловой кислоты трихмерной структуры / Международная научно-практическая конф. матер. “Фундаментальные и практические аспекты функциональных полимеров”. -Ташкент. 17-18 март, 2023. -С. 730-732.

13. Абрарова З.М., Бозоров Н.И., Жумартова У.У., Усмонова М.М., Кудышкин В.О., Рашидова С.Ш. Синтез гидролелей хитозана и акриловой кислоты / Межд. конф. “Фундаментальные и практические аспекты исследований хитина и его производных” Ташкент. 2-3 августа, 2023. -С. 42-45.

14. Кудышкин В.О., Абрарова З.М., Бозоров Н.И., Жумартова У.У., Усмонова М.М., Рашидова С.Ш., Особенности синтеза привитых сополимеров хитозана и акриловой кислоты / “Казахско-Ўзбекского симпозиум Современные проблемы наука о полимерах”. Алматы. 2023. -С. 28-29.

15. Кудышкин В.О., Абрарова З.М., Бозоров Н.И., Жумартова У.У., Усманова М.М., Рашидова С.Ш., Фомина Е.К., Климовцова И.А., Гринюк Е.В. Синтез гибридных полимерных суперабсорбентов на основе полисахаридов и полиакрилатов / “Свиридовские чтения. Матер. X межд. конф. по химии химическому образованию”. Минск. Беларусь, 9–12 апрель, 2024. – С. 227-230.

Avtoreferat “O‘zbekiston Polimerlar jurnali” tahririyatida tahrirdan o‘tkazilib,
o‘zbek, rus va ingliz tillaridagi matnlar o‘zaro muvofiqlashtirildi.



№ 10-3279

Bosishga ruxsat etildi: 27.05.2025.
Bichimi: 60x84 ^{1/16} «Times New Roman»
garniturada raqamli bosma usulda bosildi.
Shartli bosma tabog‘i 2,9. Adadi 100. Buyurtma: № 95
Tel: (99) 832 99 79; (77) 300 99 09
Guvohnoma reestr № 10-3279
«IMPRESS MEDIA» MChJ bosmaxonasida chop etildi.
Manzil: Toshkent sh., Yakkasaroy tumani, Qushbegi ko‘chasi, 6-uy.