

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени АБУ РАЙХАНА БЕРУНИ**

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
“ФАН ВА ТАРАККИЁТ”**

На правах рукописи

УДК 544.77.022.822:546.284-31:678.675

ЮНУСОВ ФУРКАТ УМАРОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ
ПОЛИКАПРОАМИДКРЕМНЕЗЕМНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

02.00.16 – Химия и технология композиционных материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ташкент – 2011

Работа выполнена в лаборатории «Гибридные нанокomпозиционные материалы»
Государственного унитарного предприятия «Фан ва тараккиёт»
Ташкентского государственного технического университета
имени Абу Райхана Беруни

Научный руководитель: доктор химических наук
Кабулов Баходир Джаббарович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Юсупбеков Ахмеджан Хакимович
доктор химических наук, профессор
Нарметова Гульнара Розыкуловна

Ведущая организация: Национальный университет Узбекистана

Защита диссертации состоится «___» «_____» 2011 г. в ___ часов
на заседании Специализированного совета Д.067.50.01 при Государственном
унитарном предприятии «Фан ва тараккиёт» при ТашГТУ им. Беруни по адресу:
100174, г. Ташкент, улица Мирзо Голиба, 7^а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного
унитарного предприятия «Фан ва тараккиёт» при ТашГТУ им. Беруни.
Тел.: (99871)- 2463928, 2460549, факс: (99871)-2271273,
e-mail: polycomft2005@rambler.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2011 г.

Отзывы, заверенные гербовой печатью, просим направлять в двух
экземплярах по адресу: 100174, г. Ташкент, ул Мирзо-Голиба, 7^а, ГУП «Фан ва
тараккиёт» при ТашГТУ им. Беруни, ученому секретарю.

**Ученый секретарь
специализированного совета
к.х.н., с.н.с.**

Бабаханова М.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. Успехи, достигнутые в области высокоэффективной жидкостной и тонкослойной хроматографии, стали возможными благодаря использованию в качестве сорбентов мелкодисперсных кремнеземов, химически модифицированных органическими соединениями различной функциональности. Однако, несмотря на большое разнообразие существующих сорбентов, при решении конкретных хроматографических задач часто возникают трудности при разделении близких по свойствам изомерных компонентов, обусловленные недостаточной их селективностью. К тому же, процесс получения таких сорбентов многостадийный и дорогостоящий. Поэтому поиск новых путей направленного синтеза функционализированных пористых кремнеземных сорбентов остается актуальной проблемой в настоящее время.

Степень изученности проблемы. Рациональным подходом для создания функционализированных кремнеземных сорбентов нового поколения является золь-гель процесс поликонденсации тетраэтоксисилана в присутствии полимеров. Несмотря на большое количество публикаций по созданию гибридных полимеркремнеземных материалов, сорбционные композитные материалы изучены недостаточно, хотя исследование золь-гель процесса и взаимных структурных превращений кремнезема и различных низко- и высокомолекулярных органических соединений представляет большой интерес с точки зрения создания гибридных полимеркремнеземных нанокompозиционных сорбционных материалов для хроматографии.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с научно-исследовательскими планами ГУП «Фан ва тараккиёт» при ТашГТУ по грантам Комитета по координации развития науки и технологий при Кабинете Министров РУз Ф-3-040 «Разработка научных основ создания эффективных нанокompозиционных материалов на основе выявленных закономерностей и механизмов формирования наноструктур в композитных системах» и К-14-009 «Разработка наноструктурированных композиционных эластомерных, полимерных, металлополимерных и гибридных материалов многофункционального назначения с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе местного и вторичного сырья».

Цель исследования: изучение «безводного» золь-гель процесса при одnoreакторном синтезе гибридного поликапроамидкремнеземного нанокompозиционного сорбционного материала на основе тетраэтоксисилана, поликапроамида и гидрохлорида L-лизина и исследование их свойств, а также установление закономерностей протекания золь-гель процесса в присутствии различных спиртов: этанола и глицерина.

Задачи исследования:

- изучение одnoreакторного «безводного» золь-гель процесса при

различных соотношениях исходных реагентов и добавляемых спиртов;

- синтез гибридных поликапроамидкремнеземных нанокпозиционных материалов различного состава;

- изучение свойств синтезированных гибридных поликапроамидкремнеземных нанокпозиционных материалов в зависимости от мольных соотношений исходных реагентов и добавляемых спиртов методами: оптической и сканирующей электронной микроскопии, азотной порометрии, термоокислительной деструкции, рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии и ПМР;

- рассмотрение коллоидно-химических аспектов формирования структуры гибридных поликапроамидкремнеземных нанокпозиционных материалов на основе результатов их анализа физическими и физико-химическими методами;

- выявление основных закономерностей протекания «безводного» золь-гель процесса при синтезе целевых материалов в зависимости от мольного соотношения исходных реагентов;

- исследование адгезии синтезированных гибридных материалов на поверхности стеклянной подложки;

- изучение возможности применения синтезированных гибридных поликапроамидкремнеземных нанокпозиционных материалов для хроматографического анализа

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является гибридный поликапроамидкремнеземный нанокпозиционный сорбционный материал на основе тетраэтоксисилана, поликапроамида, гидрохлорида L-лизина и добавляемых спиртов. Предметом исследования было изучение условий синтеза и свойства синтезированных поликапроамидкремнеземных нанокпозиционных материалов.

Методы исследования: электронная микроскопия, ИК-, ПМР-спектроскопия, азотная порометрия, рентгеноструктурный анализ, термический анализ, тонкослойная хроматография, оптическая денситометрия.

Гипотеза исследования заключается в научном обосновании выбора реагентов при формировании гибридного материала из реакционной смеси, состоящей из кремнеземного прекурсора ТЭОС, поликапроамида (ПКА) и низкомолекулярной добавки гидрохлорида L-лизина (ГХЛ), растворенных в муравьиной кислоте. Выбор ГХЛ в качестве добавки обоснован его способностью к привитой сополимеризации с ПКА. Привитые лизиновые производные (дендримеры), характеризуются наружными NH₂- группами, способными ковалентно или нековалентно связываться с карбонильными и кислотными функциональными группами полимерной матрицы с сохранением свойств этой матрицы. Таким образом, матрица приобретает новые свойства благодаря созданию на ее поверхности многочисленных активных функциональных групп, а полученный гибридный

поликапроамидкремнеземный наноконпозиционный материал полезным комплексом структурных и хроматографических характеристик.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования однореакторного «безводного» золь-гель процесса реакционных растворов на основе реагентов тетраэтоксисилана, поликапроамида и гидрохлорида L-лизина, муравьиной кислоты в качестве растворителя и катализатора, спиртов (этанол и глицерин) как порообразующих добавок;
- экспериментально установленные закономерности влияния состава и мольного соотношения исходных реагентов на золь-гель процесс формирования гибридных поликапроамидкремнеземных наноконпозиционных материалов;
- результаты изучения свойств синтезированных образцов гибридных поликапроамидкремнеземных наноконпозиционных материалов методами микроскопии, ИК спектроскопии, ПМР, азотной порометрии, термического и рентгеноструктурного анализов;
- коллоидно-химические аспекты и предполагаемые механизмы формирования структуры гибридных поликапроамидкремнеземных наноконпозиционных материалов, синтезированных при различных мольных соотношениях основных реагентов (тетраэтоксисилан, поликапроамид и гидрохлорид L-лизина) и добавляемых этанола и глицерина;
- установленные взаимосвязи морфологических, сорбционных, спектральных, термоокислительных и адгезионных свойств синтезированных гибридных поликапроамидкремнеземных наноконпозиционных материалов;
- возможность применения синтезированных гибридных поликапроамидкремнеземных наноконпозиционных моноконструктивных пластинок в планарной хроматографии;
- предлагаемый лабораторно-технологический регламент для синтеза пористого гибридного поликапроамидкремнеземного наноконпозиционного материала в виде моноконструктивного слоя на стеклянной подложке для планарной хроматографии.

Научная новизна. Впервые осуществлен однореакторный «безводный» золь-гель процесс в реакционной системе, состоящей из тетраэтоксисилана, поликапроамида, гидрохлорида L-лизина и спиртов (этанола и глицерина), растворенных в муравьиной кислоте, и получен новый гибридный поликапроамидкремнеземный наноконструктивный материал с регулируемыми свойствами. Изучены и выявлены основные закономерности и особенности формирования пористой структуры гибридных наноконструктивов. Показана возможность регулирования пористой структуры и функциональных свойств путем включения спиртов различной химической природы в золь-гель процесс. Предложены вероятные механизмы формирования структуры наноконструктивных материалов. Изучены физико-химические и сорбционные характеристики (удельная поверхность, объем пор и диаметр

пор) синтезированных гибридных поликапроамидкремнеземных нанокпозиционных материалов и была введена в качестве дополнительного параметра поверхностная фрактальная размерность D .

Научная и практическая значимость результатов исследования. Выявлены возможности регулирования «безводного» золь-гель процесса варьированием мольного соотношения как исходных реагентов, так и добавляемых спиртов при синтезе гибридных поликапроамидкремнеземных нанокпозиционных материалов целевого назначения, а также применения полученных гибридных поликапроамидкремнеземных нанокпозиционных материалов в качестве сорбентов для высокоэффективной тонкослойной хроматографии.

Реализация результатов. Полученный монолитный гибридный поликапроамидкремнеземный нанокпозиционный сорбент в качестве неподвижной фазы успешно был применен при разделении тестовых смесей органических соединений в условиях высокоэффективной тонкослойной хроматографии в аналитическом центре химфака МГУ (Москва), НТЦ «Ленхром» (Санкт-Петербург), NTTS «КОМПОЗИТ» (Ташкент) и рекомендован как сорбент для разделения сложных смесей органических соединений на практике.

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены или представлены на: European polymer congress, Moscow-2005; International conference “Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05)”, Kyiv, Ukraine, - 2005; III International Conference on Times of Polymers (TOP) and Composites, Italy, - 2006; International Scientific Conference “Chemistry Engineering and Biotechnology”, - 2006, Tomsk, Russia; International Conference - Actual problems of polymer chemistry and physics, Tashkent, - 2006; 4th International Conference on Sol-gel materials, Poland, - 2006; XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Moscow, - 2007; Конференции NATO Advanced Research Workshop (ARW) Sol-Gel Approaches to Materials for Pollution Control, Ukraine, - 2007; III Всероссийской конференции «Аналитика России», Краснодар, - 2009; Республиканской межвузовской научно-технической конференции молодых ученых «Нанокпозиционные материалы», Ташкент, - 2009; Съезде аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности», Москва, -2010; Республиканской научно-технической конференции «Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав свойства и применения», Ташкент - 2010; Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», Краснодар, - 2010; International Symposium “Modern Problems of Surface Chemistry and Physics”, Ukraine, - 2010; Научном семинаре при специализированном совете Д 067.50.01, Ташкент, - 2011.

Опубликованность результатов. По материалам диссертации опубликовано 27 работ, из них 7 научных статей, 20 тезисов докладов в сборниках международных и республиканских научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 147 страницах компьютерного текста и состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы (из 163 наименований) и приложения, 18 таблиц, 20 рисунков. Акты испытаний, лабораторно-технологический регламент приведены в приложении.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, цель и поставленные задачи, степень изученности проблемы, научная новизна, практическая значимость проведенной работы, объект и предмет исследования, прикладная ценность полученных результатов, сведения об апробации и положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведены литературные данные по способам получения, структуре и свойствам известных нанокomпозиционных сорбентов. На основании анализа научных публикаций, приведенных в литературном обзоре, был сделан выбор синтеза гибридного поликапроамидкремнеземного нанокomпозиционного материала в одну стадию золь-гель методом *in situ* с последующим изучением свойств и возможности его использования в хроматографии в качестве неподвижной фазы.

Во второй главе дано обоснование по выбору объектов исследования, использованные реактивы, приводятся методики проведения синтеза гибридного поликапроамидкремнеземного нанокomпозитного материала, а также методики изучения физико-химических и хроматографических свойств полученных образцов и методики расчетов.

В третьей главе рассмотрены результаты исследований протекания «безводного» золь-гель процесса поликонденсации тетраэтоксисилана в присутствии поликапроамида и гидрохлорида L-лизина, а также влияние соотношения реагентов и добавляемых спиртов на время гелеобразования реакционных растворов. Приводятся результаты физических и физико-химических исследований.

В четвертой главе с точки зрения коллоидно-химических взаимодействий, происходящих в реакционных растворах при золь-гель процессе дается обсуждение результатов исследования структуры и свойств образцов гибридного поликапроамидкремнеземных нанокomпозиционных материалов, полученных различными физическими и физико-химическими методами,

В заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы.

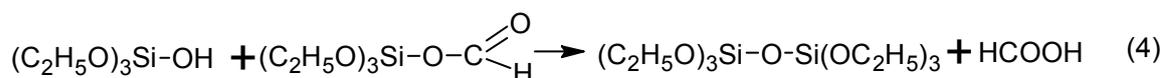
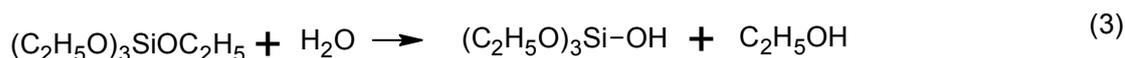
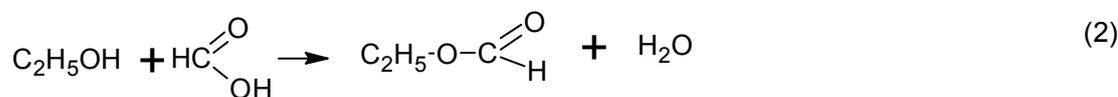
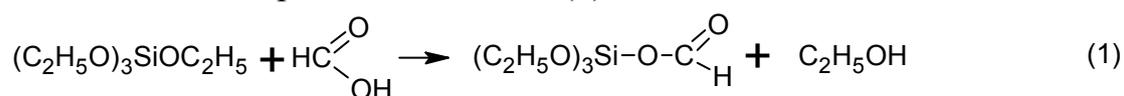
В приложении приведены акты испытаний, технические условия и лабораторно-технологический регламент.

Полученные экспериментальные результаты показали, что при однореакторном «безводном» золь-гель процессе в реакционной системе,

состоящей из тетраэтоксисилана (ТЭОС), поликапроамида (ПКА), гидрохлорида L-лизина (ГХЛ), муравьиной кислоты (используемой в качестве растворителя и катализатора), а также этанола и глицерина, введенных в процесс в качестве добавок, протекают сложные взаимодействия как физической, так и химической природы, включающих коллоидно-химические превращения, которые приводят к формированию гибридного поликапроамидкремнеземного нанокпозиционного материала. Знание закономерностей золь-гель процесса в этой сложной реакционной системе важно для регулирования свойств целевых материалов.

Важная роль в выбранной реакционной системе принадлежит муравьиной кислоте, которая служит не только растворителем ПКА и ГХЛ, но и способствует, наряду с ультразвуковым диспергированием (УЗД), их взаимодействию. Об этом свидетельствуют изменения, наблюдаемые при сравнении ИК спектров и дифрактограмм ПКА, ГХЛ и продукта их взаимодействия (ПКЛ). В ИК спектре ПКЛ отсутствуют полосы поглощения, характерные для ГХЛ, а дифрактограмма ПКЛ свидетельствует о более высокой кристалличности по сравнению с кристалличностью исходного ПКА. Это позволяет заключить, что ГХЛ в этих условиях полимеризуется, привязываясь к макромолекулярным цепочкам ПКА, образуя сополимер ПКЛ, что не противоречит известным литературным данным.

Муравьиная кислота активно реагирует также и с ТЭОС, способствуя его золь-гель превращениям, которым предшествуют химические взаимодействия с образованием промежуточных продуктов, вначале, поликонденсации ТЭОС с муравьиной кислотой (1), затем гидролиза ТЭОС под воздействием воды (3), высвобожденной при этерификации этанола (2) (образовавшегося в начальной стадии поликонденсации) и, наконец, реакций конденсации промежуточно образовавшихся силанов (4), которые ведут к образованию олигомерных силоксанов (4).



Добавляемые в реакционную систему этанол и глицерин тоже реагируют с муравьиной кислотой, образуя соответствующие сложные эфиры и воду.

Кинетика реакций гидролиза и конденсации в значительной степени зависит от соотношения исходных реагентов, так как в каждом случае создается конкретная стереохимическая ситуация, с одной стороны, в отношении актов гидролиза ТЭОС и последующей конденсации промежуточных продуктов гидролиза и, с другой стороны, для образования центров зарождения первичных частиц кремнезема. Рост основных структурообразующих элементов, осуществляется за счет реакций поликонденсации поверхностных силанольных групп сталкивающихся частиц кремнезема.

Это хорошо видно на графике по времени гелеобразования в реакционном растворе, состоящем из ТЭОС и ПКА, взятых в различных мольных соотношениях (от 0,35 до 0,80 к молю ТЭОС) (рис.1) из которого следует, что с увеличением содержания ПКА процесс гелеобразования замедляется. Это можно объяснить экранирующим влиянием на столкновение частиц золя кремнезема макромолекулами ПКА, которые тормозят их конденсацию и формирование кремнеземной сетки.

Однако, если ТЭОС вводить в раствор смеси ПКА (при мольном соотношении 0,80 к молю ТЭОС) с ГХЛ (при мольном соотношении к молю ТЭОС 0,20) гелеобразование происходит за 27 минут. В этом случае, как показано выше, к моменту добавления ТЭОС в растворе муравьиной кислоты

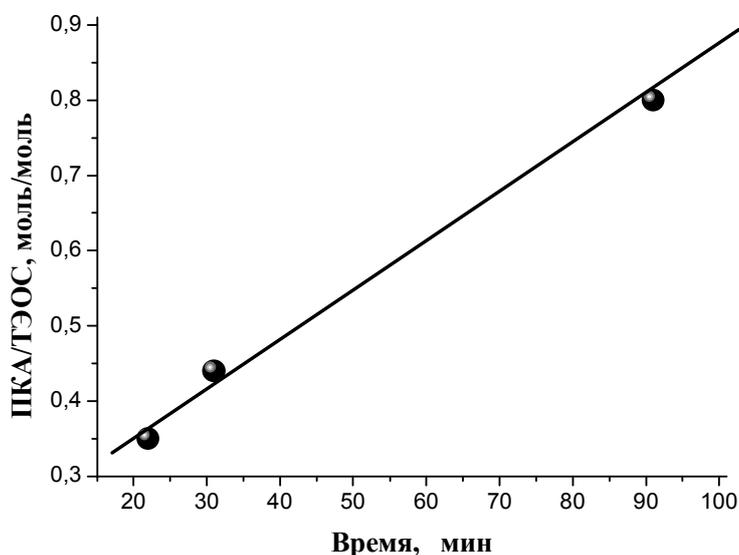
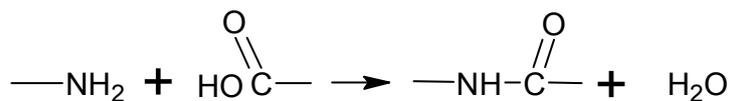


Рис.1. Зависимость времени потери текучести реакционного раствора от мольного соотношения ТЭОС:ПКА

вместо линейных макромолекул ПКА уже присутствует сополимер ПКЛ, имеющий, очевидно, компактную разветвленную структуру с аминогруппами на концах цепочек, сформированную в результате участия ГХЛ в процессе его сополимеризации с ПКА. Здесь следует заметить, что полимеризация ГХЛ протекает за счет взаимодействия ϵ - и α -аминогрупп

ГХЛ с карбоксильными группами с образованием –NH-CO- группировок и воды по реакции:



Наличием высвобождаемой в реакционном растворе воды и каталитическим воздействием концевых аминогрупп на концах разветвленных цепочек ПКЛ, можно объяснить процесс более быстрого образования кремнеземного геля.

Образующийся полимерный коллоидный раствор служит в дальнейших экспериментах дисперсионной средой для золь-гель превращений ТЭОС. Как показали результаты экспериментов, добавление этанола, глицерина или их смеси в эту дисперсионную среду весьма существенно влияет на протекание золь-гель процесса. При этом на время гелеобразования влияет не только природа, но и количество вводимого в реакционную систему спирта. Независимо от мольного соотношения исходных реагентов ТЭОС, ПКА, и ГХЛ повышение содержания спиртов в реакционных системах приводит к замедлению процесса гелеобразования (рис.2). Однако при одном и том же мольном соотношении исходных реагентов и при стехиометрически одинаковом количестве спиртовых ОН групп время гелеобразования различно. Так, если при одном и том же мольном соотношении ТЭОС:ПКА:ГХЛ 1:0,80:0,20 в присутствии этанола (при соотношении 12,60) гель образуется за 155 минут, а в присутствии глицерина (при соотношении 4,40) – за 3 минуты. В случае добавления их смеси при соотношении 0,13 к молю этанола гелеобразование наступает быстрее, чем в присутствии этанола, и гораздо медленнее, чем в присутствии глицерина и составляет 107 минут (рис.2). Из этого следует, что регулированием состава смеси спиртов можно оптимизировать длительность процесса гелеобразования.

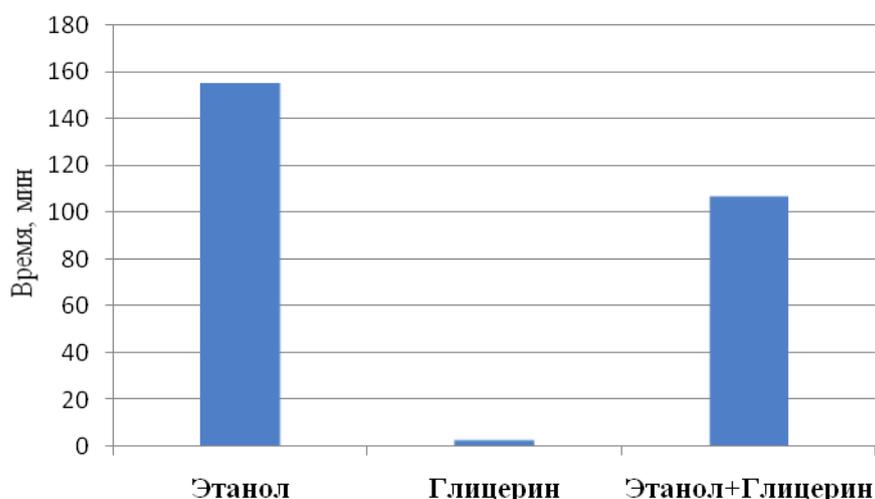


Рис.2. Гистограмма времени гелеобразования в зависимости от природы применяемых спиртов

Для выяснения химизма процессов, происходящих в рассматриваемых реакционных системах в присутствии спиртов и их смеси были изучены свойства образцов гибридных поликапроамидкремнеземных нанокпозиционных материалов, полученных при постоянном мольном соотношении исходных реагентов ТЭОС:ПКА:ГХЛ:Этанол 1:0,50:0,20:10,40 в отсутствии и присутствии глицерина.

Морфология образца, полученного в отсутствии глицерина, то есть в среде этанола, представляет сложную картину, показывающую наличие глобулярных структур с диаметром 10-15 мкм и разветвленных образований из агрегированных частиц диаметром ~ 125 нм (рис.3, а).

Присутствие глицерина приводит к формированию сетчатой структуры, состоящей из разветвленных цепочек агрегированных наночастиц кремнезема и имеющей поры канального типа (рис.3, б).

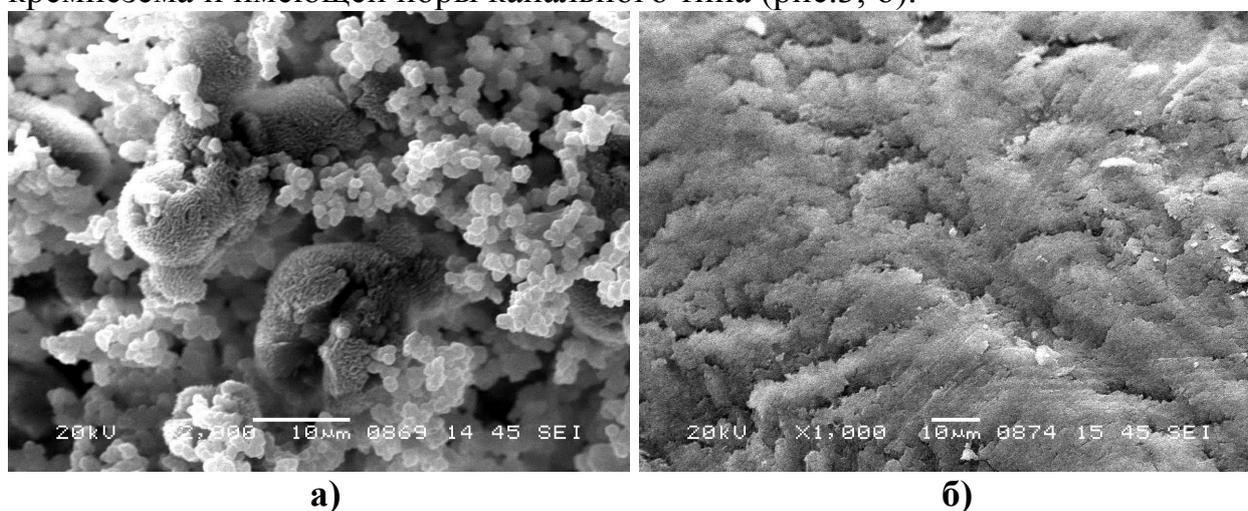


Рис. 3. Микроизображения СЭМ поверхности гибридных материалов, полученных в присутствии этанола (а) и в присутствии глицерина (б)

Различия проявляются также и в структурных характеристиках этих образцов, определенных методом азотной порометрии и приведенных в таблице 1. По константе S , вычисляемой из уравнения БЭТ, можно определить природу поверхности, которая отражает степень взаимодействия молекул азота с поверхностью адсорбента и зависит от природы поверхности. Низкое значение константы $S=17,01$, найденное для гибридного материала, полученного в присутствии этанола (табл. 1), свидетельствует об адсорбции N_2 на низкоэнергетической поровой поверхности, что связано с взаимодействием азота с углеводородными цепочками ПКЛ. Для гибридных материалов, полученных в присутствии глицерина значения найденных констант S находятся выше 50, а это свидетельствует о наличии на поверхности пор полярных NH_2 групп. Таким образом, в гибридных материалах на основе ТЭОС, ПКА, ГХЛ присутствие в

реакционной среде этанола или глицерина позволяет сформировать поровую поверхность обладающей различной полярностью.

Таблица 1

**Структурные характеристики образцов, полученных из
реакционных растворов при мольном соотношении исходных
ТЭОС:ПКА:ГХЛ:Этанол 1:0,50:0,20:10,40 в присутствии этанола и смеси
этанола и глицерина**

Содержание глицерина к 1 молю ТЭОС моль	Удельная поверхность, $S_{уд}$ м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	Константа, С	Поверхностная фрактальная размерность, D	
					до кальцинирования	после кальцинирования
-	4,71	0,015	12,53	17,01	2,4180	2,9566
0,80	70,80	0,15	8,69	52,38	2,4087	2,6880
1,30	146,57	0,30	8,18	56,76	2,4981	2,6199

Эффективность пористых гибридных материалов, предназначенных для сорбционных целей, в частности для хроматографии, зависит от их пористой структуры и наличия функциональных групп. При этом важным параметром, характеризующим пористую структуру, является поверхностная фрактальная размерность D. Синтезированные гибридные поликапроамидкремнеземные нанокпозиционные материалы можно рассматривать как мультифракталы, то есть как совокупность фрактальных структур, объединяющих фракталы полимерной матрицы, кремнеземного каркаса, агрегатов кремнезема и т.д. При этом величина фрактальной размерности зависит от степени агрегации и взаимопроникновения отдельных фрактальных кластеров кремнезема в полимерную матрицу. Чем сильнее степень агрегации частиц кремнезема, тем выше значения D. Следовательно, процессы агрегации при золь-гель превращениях ТЭОС в растворе полимера оказывают существенное влияние на свойства конечного продукта. В свою очередь, фрактальная размерность полимера является структурным показателем, характеризующим уровень молекулярной подвижности, основным фактором которого является подвижность участков цепи между точками их топологической фиксации (зацеплениями, кластерами, узлами сшивки). Эти участки обладают свойствами самоподобия и поэтому имеют фрактальную размерность. При взаимодействии с частицами кремнезема макромолекулы ПКА теряют свою подвижность, но оказывают влияние на фрактальные свойства образовавшегося поликапроамидкремнеземного материала. Помимо этого,

фрактальная размерность зависит и от условий проведения золь-гель процесса, в частности, от присутствия спиртов различной химической природы.

Из приведенных данных в таблице 1 видно, что значения поверхностной фрактальной размерности находятся внутри пределов $2 < D < 3$, что соответствует поверхностной фрактальной размерности и характеризует синтезированные образцы как материалы с разветвленной пористой структурой. При соотношении глицерина 0,80 к молю ТЭОС, значение D близко к значению D гибридного материала, полученного без глицерина. Увеличение соотношения глицерина до 1,30 к молю ТЭОС приводит к более высокому значению D . Поверхностная фрактальная размерность, определенная для остатков, полученных после кальцинирования образцов гибридных поликапроамидкремнеземных нанокпозиционных материалов, практически соответствуют каркасу кремнеземной фазы. Из приведенных данных видно, что увеличение содержания глицерина приводит к снижению значения D кремнеземного каркаса от 2,6878 до 2,6199, в то время как кремнеземный каркас гибрида, полученного без глицерина, имеет значение $D=2,9566$, что близко к предельному значению 3. Это указывает на то, что увеличение глицерина способствует снижению агрегирования частиц кремнезема и свидетельствуют о том, что формирование структуры кремнеземной фазы происходит по различным механизмам даже при одном и том же составе исходных реагентов. На это указывают также результаты, полученные при термоокислительной деструкции упомянутых образцов. Как известно, кривые ДТА позволяют получить достаточно объективную оценку влияния, как кремнезема, так и любых других добавок на процесс окисления полимера, входящего в состав нанокпозиционного материала. Процесс термоокисления полимера на кривых ДТА наблюдается при первом температурном переходе, где наиболее высокая скорость разложения определяется температурой экзотермического пика. Результаты термического анализа показали, что, несмотря на один и тот же состав исходных реагентов, отсутствие или присутствие глицерина в различных количествах отражается на температурах экзотермических пиков. Значения энергии активации термоокислительной деструкции для экзотермических пиков (табл.2) были найдены как расчетным путем согласно классическому уравнению Аррениуса при разности температур $T_2 - T_1 = 5^0$ К, так и графическим методом из наклона прямой в аррениусовских координатах (в скобках).

Из приведенных данных видно, что экзотермический пик окисления полимера, присутствующего в гибридных поликапроамидкремнеземных нанокпозиционных материалах, проявляется при различных температурах, а значение энергии активации снижается в зависимости от содержания глицерина в исходном реакционном растворе. Такое снижение энергии активации может происходить из-за различий в структуре кремнеземного каркаса, зависящего от механизма его формирования при золь-гель

Таблица 2

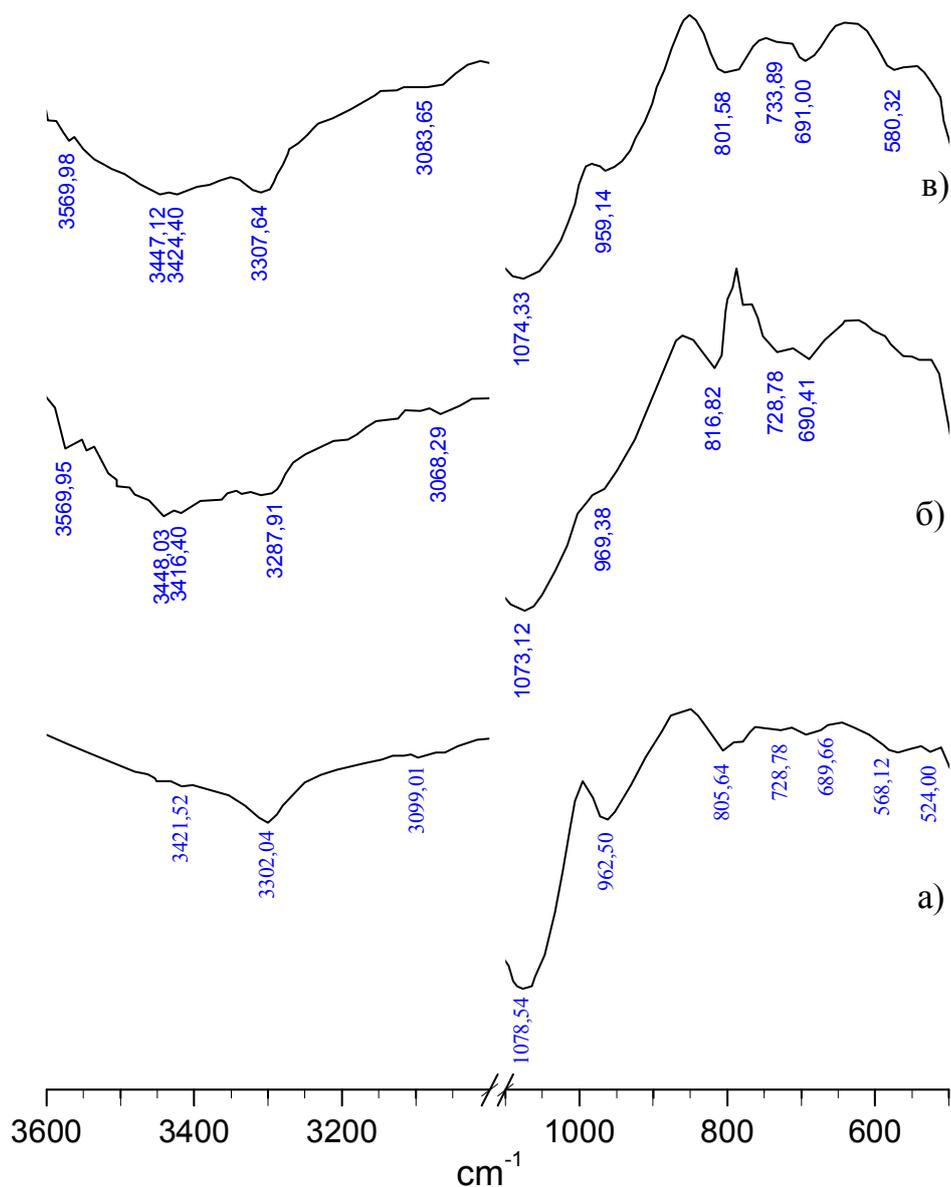
Энергия активации термоокислительной деструкции образцов гибридных поликапроамидкремнеземных нанокompозитных материалов, полученных при одинаковом составе основных исходных реагентов и различном содержании глицерина

Содержание глицерина на моль ТЭОС	Температура экзотермического пика, °С	Энергия активации E_a , кДж/моль
-	345	90,83 (87,68)
0,80	366	85,39 (68,44)
1,30	349	63,62 (66,48)

превращениях ТЭОС (показанного выше, при обсуждении структурных характеристик), а также от взаимодействия, происходящего между кремнеземной и полимерной фазами, которое хорошо прослеживается для характерных полос поглощения при рассмотрении ИК-спектров в области частот 3300 и 3400 см^{-1} . Для гибридного материала, полученного в присутствии этанола (рис. 4, а) наблюдается полоса средней интенсивности при 3302 см^{-1} , отнесенная к валентным колебаниям связанных NH групп пептидных группировок ПКА и полосы поглощения при 1078, 805, 568 и 462 см^{-1} , характеризующие наличие силоксановых Si-O-Si групп. Полоса поглощения в области 960 см^{-1} , характерная для Si-OH групп, выражена очень слабо. Преобладание гидрофобных силоксановых групп кремнеземной сетки наряду с метиленовыми цепочками полимерной фазы приводит к формированию низкоэнергетической поровой поверхности и, вследствие этого, слабой адсорбции молекул азота и, следовательно низкому значению удельной поверхности, что хорошо согласуется с приведенными выше значениями константы С уравнения БЭТ для этого образца.

На ИК спектрах образцов (рис. 4, б и в), полученных в присутствии глицерина, наблюдаются значительное снижение интенсивности полос поглощения для связанных NH групп в области 3300 см^{-1} и хорошо заметна полоса поглощения с двумя пиками при 3416 и 3448 см^{-1} для образца (б) и при 3424 и 3447 см^{-1} для образца (в), которые характерны для свободных NH_2 групп. Эти группы придают гидрофильность поверхности пор образца и более высокую энергию взаимодействия с молекулами азота, благодаря которым значительно увеличивается удельная поверхность и соответственно растет значение константы С.

Обращает на себя внимание наличие в ИК спектре образца (а) полосы поглощения при 568 см^{-1} , которая отсутствует в спектрах двух других образцов (б, в). Эта полоса поглощения характеризует наличие скелетных



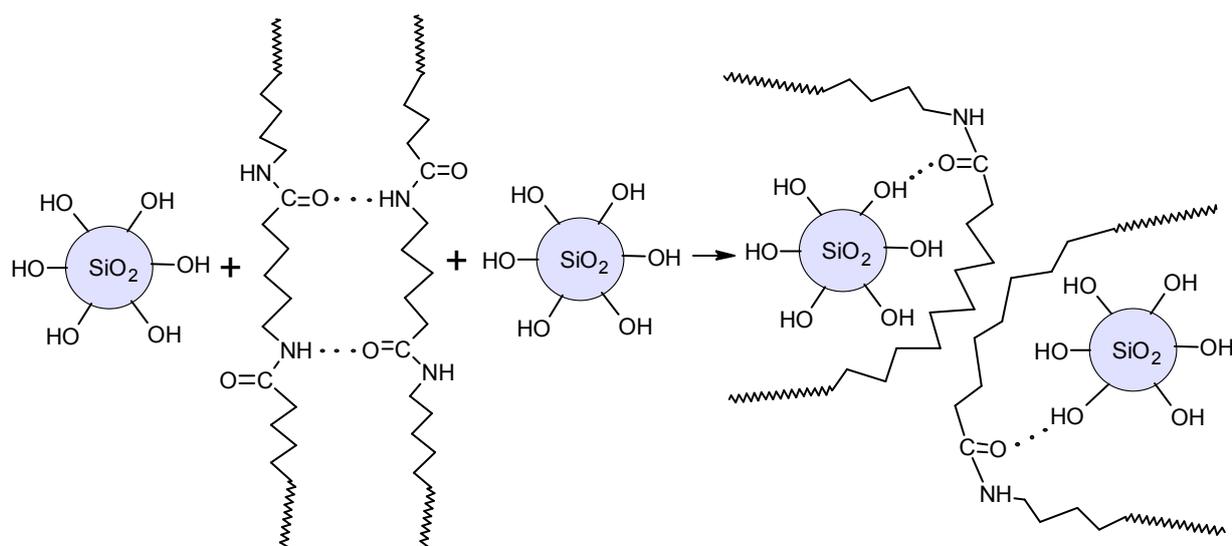
а) – в отсутствии глицерина; б) - в присутствии 0,80 моля глицерина;
 в) – в присутствии 1,30 моля глицерина

Рис.4. Фрагменты ИК-спектров гибридных поликапроамидкремнеземных нанокomпозиционных материалов

колебаний циклических силоксановых тетрамеров, указывающих на их формирование при частичном изолировании олигомеров полиэтоксисилоксана, образующегося при поликонденсации продуктов гидролиза и конденсации ТЭОС. Очевидно, этим можно объяснить наблюдаемую на рисунке 3 (а) специфическую морфологию образца с агрегатами разветвленной прерывистой структуры. Отсутствие полосы при 568 см^{-1} в ИК спектрах (б) и (в) образцов указывает на то, что в присутствии глицерина такого изолирования для золь-гель превращений ТЭОС не

Это хорошо заметно при сравнении дифрактограмм ПКА с дифрактограммами соответствующих гибридных поликапроамидкремнеземных нанокomпозиционных материалов (рис.5).

Кристалличность ПКА (2) обусловлена наличием водородных связей между $\text{O}=\text{C}$ и $-\text{NH}$ группами пептидных группировок двух макромолекулярных цепочек. Когда формируется золь кремнезема в кислой среде (благоприятной для образования водородных связей) пептидные группировки поворачиваются к поверхности частиц кремнезема и образуют водородные связи между $\text{C}=\text{O}$ и $\text{Si}-\text{OH}$ группами по схеме:



В результате такого взаимодействия происходит подавление кристалличности, которое наблюдается на дифрактограмме образца 3, и даже приводит к полной аморфизации образца 4 (рис.5).

Итак, результаты проведенных исследований показали, что «безводный» золь-гель процесс в реакционной системе, состоящей из ТЭОС, ПКА, ГХЛ и спиртов в среде муравьиной кислоты, приводит к формированию гибридных поликапроамидкремнеземных нанокomпозиционных материалов, пористая структура и функциональные свойства которых зависят от природы и количества спиртов, вводимых в процесс, что указывает на различные механизмы протекания золь-гель процесса. Полученные результаты позволяют предположить, что в полимерной дисперсионной среде образуются домены, состоящие из сополимера ПКЛ, в которой происходит золь-гель процесс превращения кремнеземного прекурсора – тетраэтоксисилана, который в свою очередь, в присутствии этанола формируется в виде ассоциатов. Молекулы этанола распределяются вокруг этих ассоциатов посредством гидрофобного взаимодействия по этоксильным – OC_2H_5 группировкам, а домены из полимерной дисперсионной среды, благодаря водородным связям с OH группами молекул этанола, формируют поверхностный слой по типу флоккул вокруг ассоциатов ТЭОС. Под поверхностью этого слоя протекает негидролитическая поликонденсация

ТЭОС, катализируемая муравьиной кислотой по известной схеме реакций (см. стр. 8), где и происходит коарцевация флокул. В этих условиях происходит самоконденсация силанольных $\equiv\text{Si-OH}$ групп, приводящая к образованию силоксановых группировок, которые придают гидрофобные свойства, а также низкие значения удельной поверхности и объема пор конечному продукту.

Иной механизм формирования гибридного поликапроамидкремнеземного материала наблюдается, когда в золь-гель процесс включается глицерин, содержащий в своей молекуле три спиртовые гидроксильные группы. В этом случае, в полимерной дисперсионной среде возникает разветвленная структура, состоящая из полимерных доменов, связанных между собой молекулами глицерина посредством водородных связей. Введенный в эту среду ТЭОС распределяется вдоль метиленовых цепочек полимера посредством гидрофобного взаимодействия, возникающего между метиленовыми $-\text{CH}_2-$ группами полимера и $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-}$ группами молекулы ТЭОС, которые беспрепятственно подвергаются гидролитической поликонденсации под действием воды, высвобождаемой в реакционном растворе при взаимодействии спиртов с муравьиной кислотой. Сформировавшийся в результате специфического взаимодействия между полимерной и кремнеземной фазами целевой продукт, характеризуется наличием гидрофильных $\equiv\text{Si-OH}$, $-\text{NH-CO-}$ и $-\text{NH}_2$ групп и пористой структурой с достаточно высоким значением удельной поверхности.

Наличие указанных функциональных групп обеспечивает селективное адсорбционное взаимодействие между поверхностным монолитным слоем сформированного поликапроамидкремнеземного нанокмпозиционного материала и силанольными группами поверхности стеклянной подложки, что приводит к хорошему адгезионному сцеплению.

Полученные результаты показали, что более оптимальным является процесс, протекающий по второму механизму, то есть в присутствии глицерина, который позволяет получать пористый поликапроамидкремнеземный нанокмпозиционный материал, пригодный для хроматографических целей. В связи с этим, разработка лабораторного технологического регламента синтеза монолитного мезопористого поликапроамидкремнеземного нанокмпозиционного материала проводилась исходя из мольного соотношения реагентов ТЭОС:ПКА:ГХЛ:Этанол:Глицерин = 1:0,50:0,20:10,40:1,30. Предварительные испытания по разделению смесей органических соединений на приготовленных стеклянных пластинах с монолитным слоем целевого нанокмпозиционного материала показали положительный эффект.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые выполнен «безводный» золь-гель процесс в реакционной системе, состоящей из ТЭОС, ПКА, ГХЛ и спиртов (этанола и глицерина), растворенных в муравьиной кислоте, служащей одновременно катализатором, и синтезирован новый гибридный поликапроамидкремнеземный нанокompозитный материал с регулируемыми свойствами.

2. Установлено, что время гелеобразования в реакционных растворах зависит как от состава реагирующих компонентов, так и от количества и соотношения добавляемых этанола и глицерина, что позволяет регулировать продолжительность золь-гель процесса.

3. Показано, что морфология и структурные параметры синтезированных гибридных поликапроамидкремнеземных нанокompозитных материалов зависят как от химической природы, так и от количества и соотношения, включаемых в золь-гель процесс спиртов: этанол способствует формированию низкопористого гидрофобного материала, а смесь этанола с глицерином приводит к образованию мезопористого материала, содержащего на поверхности пор аминогруппы. Предложены механизмы формирования этих структур.

4. Методами ИК-спектроскопии, ПМР и рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии, азотной порометрии и термического анализа показано возможность химического взаимодействия ПКА с ГХЛ в среде муравьиной кислоты с образованием сополимера ПКЛ, содержащего разветвленные цепочки с концевыми аминогруппами. При этом физико-химическими методами установлено, что в изучаемой реакционной системе происходит сложный комплекс коллоидно-химических процессов, которые приводят к формированию гибридного поликапроамидкремнеземного нанокompозитного материала.

5. Установлено, что даже при одном и том же мольном соотношении реагентов ТЭОС:ПКА:ГХЛ, но при различных количествах и соотношениях добавляемого этанола и глицерина, формируются различающиеся по поровой структуре, поверхностной фрактальной размерности D , а также по химической природе, нанокompозитные материалы и показана возможность регулирования свойств гибридных поликапроамидкремнеземных нанокompозиционных материалов путем варьирования составом и соотношениями исходных реагентов и добавляемых спиртов. Выявлена хорошая адгезия синтезированных гибридных поликапроамидкремнеземных нанокompозиционных материалов к поверхности стеклянной подложки.

6. Показана возможность применения гибридного поликапроамидкремнеземного нанокompозиционного материала для хроматографического разделения органических соединений в варианте ВЭТСХ и предложен лабораторный технологический регламент для синтеза

мезопористого гибридного поликапроамидкремнеземного нанокompозитного материала в виде монолитных пленочных слоев на поверхности стеклянных пластинок.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Kabulov B.D, Akhundjanov K.A., Ruzimuradov O.N., Shakarova D.Sh., Yunusov F.U., Negmatov S.S., Shpigun O.A. Nanocomposite polymer-silica sorbents for chromatography // European polymer congress 2005. Moscow 2005. - P.144.
2. Kabulov B.D., Akhundjanov K.A., Ruzimuradov O.N., Shakarova D.Sh., Yunusov F.U., Negmatov S.S. Physical-chemical methods of investigation in analysis of polymer-silica nanosorbents // International conference "Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05)". 12-18 September - Kyiv, Ukraine, - 2005. - P. 203.
3. Kabulov B.D., Akhundjanov K.A., Yunusov F.Y., Shpigun O.A., Negmatov S.S. Fractal models of clusters based on hybrid nanocompositional polymer-silica sorbents for chromatography // III-International conference on times of polymer (TOP) & composites, Book of abstracts, Ischia, Italy, - 2006. – P.111.
4. Кабулов Б.Д., Ахунджанов К.А., Юнусов Ф.У., Шпигун О.А., Негматов С.С. Применение фрактальной теории гелеобразования в золь-гель процессе синтеза нанокompозиционных полимеркремнеземных сорбентов для хроматографии // X международная конференция «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии» 24-28 апреля, Москва-Клязма, - 2006. – С.262.
5. Кабулов Б.Д., Ахунджанов К.А., Юнусов Ф.У., Шпигун О.А., Негматов С.С. Сорбционно-структурные корреляции результатов хроматографического изучения гибридного поликапроамидкремнеземного сорбента // X международная конференция «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии» 24-28 апреля Москва-Клязма, - 2006. – С.263.
6. Kabulov B.D., Akhundjanov K.A., Ruzimuradov O.N., Shakarova D.Sh., Yunusov F.Y., Negmatov S.S. The sol-gel preparation of nanocomposites polymer-silica sorbents for chromatography // 4th International Conference on Sol-Gel "Research, Technology, Applications", 18-22 June, Kliczkow Castle, Poland, - 2006 - P.50.
7. Кабулов Б.Д., Ахунджанов К.А., Юнусов Ф.У., Шакарова Д.Ш., Негматов С.С. Фрактальная теория гелеобразования и ее приложение к синтезу нанокompозиционных гибридных полимеркремнеземных

- материалов // International Scientific Conference “Chemistry Engineering and Biotechnology”. September 11-16, Tomsk, Russia, - 2006. - P.63-65.
8. Кабулов Б.Д., Ахунджанов К.А., Юнусов Ф.У., Шпигун О.А. Методология синтеза наногибридных полимер-кремнеземных композиционных материалов с регулируемой фрактальной структурой // International conference “Actual problems of polymer chemistry and physics”, 17-18 October Tashkent, - 2006.-P. 66-68.
 9. Кабулов Б.Д., Ахунджанов А.К., Юнусов Ф.У., Шпигун О.А., Негматов С.С. Фрактальная структура наноконпозиционных полимеркремнеземных сорбентов для хроматографии // Журнал физической химии. РАН, - Москва, Россия, 2007. - №3.- С. 1-3.
 10. Kabulov B.D., Akhundjanov K.A., Shakarova D.Sh., Yunusov F.U., Shpigun O.A. Preparation of nanocomposite hybrid materials with controlled fractal structure // Sol-gel approaches to materials for pollution control, water purification and soil remediation. - Kyiv, Pushcha-Voditsa, Ukraine, 2007. – P.26.
 11. Кабулов Б.Д., Шакарова Д.Ш., Ахунджанов К.А., Юнусов Ф.У., Шпигун О.А., Негматов С.С. Золь-гель процесс получения функционализированных наноконпозитных пористых материалов с регулируемой фрактальной структурой // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 2007. – С.799.
 12. Kabulov B.D., Akhundzhanov K.A. Yunusov F.U., Shpigun O.A., Negmatov S.S. The fractal structure of nanocomposition polymer-silica sorbents for chromatography // Russian Journal of Physical Chemistry A. – Moscow, Russia, 2007, Vol. 81, - № 3. - P. 354-356.
 13. Кабулов Б.Д., Ахунджанов К.А. Шакарова Д.Ш., Залялиева С.В., Юнусов Ф.У., Менлядиев М.Р., Шпигун О.Ю., Красиков В.Д. Возможности золь-гель технологии для получения монолитных наноконпозиционных слоев для ВЭТСХ // Хроматография и хромото-масс-спектрометрия, Всероссийский симпозиум. - Москва, 2008. – С.142.
 14. Кабулов Б.Д., Ахунджанов К.А. Шакарова Д.Ш., Залялиева С.В., Юнусов Ф.У., Менлядиев М.Р., Шпигун О.Ю., Негматов С.С. Влияния условий золь-гель процесса на структуру и хромотографические свойства наногибридных функционализированных композиционных сорбентов // Хроматография и хромото-масс-спектрометрия, Всероссийский симпозиум. - Москва, 2008. – С.161.
 15. Кабулов Б.Д., Залялиева С.В., Менлядиев М.Р., Юнусов Ф.У., Акбаров Х.И., Шпигун О.А., Негматов С.С. Применение золь-гель процесса при получении монолитных наногибридных композиционных полимеркремнеземных материалов // Композиционные материалы: структура, свойства и применение: Материалы Респ. научно-технической конф. 27-28 июня, - Ташкент, 2008.- С. 132-133.

16. Кабулов Б.Д., Юнусов Ф.У., Залялиева С.В., Ахунджанов К.А., Шпигун О.А., Негматов С.С. Возможные области применения наногибридных полимеркремнезёмных композитов, полученных по золь-гель технологии // Композиционные материалы. – Ташкент, 2009. -№1. – С. 4-6.
17. Кабулов Б.Д., Юнусов Ф.У., Залялиева С.В., Ахунджанов К.А., Шпигун О.А., Негматов С.С. Золь-гель процесс получения монолитной наногибридной поликапроамидкремнезёмной композиционной пленки // Композиционные материалы. - Ташкент, 2009. -№1. – С. 6-9.
18. Юнусов Ф.У., Залялиева С.В., Ахунджанов К.А., Кабулов Б.Д. Оптимизация золь-гель синтеза наногибридного поликапроамидкремнезёмного композиционного материала // Наноконпозиционные материалы: Материалы Респ. межвузовской научно-технической конф. молодых ученых, 16-17 апреля – Ташкент, 2009.- С. 30-31.
19. Кабулов Б.Д., Юнусов Ф.У., Залялиева С.В., Ахунджанов К.А., Красиков В.Д., Шпигун О.А., Негматов С.С. Фрактальная структура и размерность дисперсного наногибридного функционализированного композиционного материала с полимеркремнезёмной матрицей // Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии», 6-10 июля, - Самара, 2009. – С.108-109.
20. Кабулов Б.Д., Юнусов Ф.У., Залялиева С.В., Ахунджанов К.А., Красиков В.Д., Шпигун О.А., Негматов С.С. Исследования ИК-спектроскопией наногибридного поликапроамидкремнезёмного композиционного материала // III Всероссийская конференция «Аналитика России» 27 сентября – 2 октября, - Краснодар, 2009. – С.240.
21. Кабулов Б.Д., Юнусов Ф.У., Залялиева С.В., Ахунджанов К.А., Шпигун О.А., Негматов С.С. Оценка физических характеристик наногибридного поликапроамидкремнезёмного композиционного материала // Композиционные материалы. - Ташкент, 2010. -№2. – С. 4-5.
22. Кабулов Б.Д., Юнусов Ф.У., Залялиева С.В., Ахунджанов К.А., Шпигун О.А., Негматов С.С. Гидролиз кремнезёмного прекурсора без добавления воды при золь-гель синтезе наногибридного поликапроамидкремнезёмного композита // Композиционные материалы. - Ташкент, 2010. -№2. – С. 14-16.
23. Кабулов Б.Д., Юнусов Ф.У., Залялиева С.В., Ахунджанов К.А., Шпигун О.А., Негматов С.С. Исследование кинетики гелеобразования в процессе гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана в присутствии поликапроамида и гидрохлорида L-лизина // Композиционные материалы. - Ташкент, 2010. -№2. – С. 16-18.

24. Кабулов Б.Д., Залялиева С.В., Юнусов Ф.У., Ахунджанов К.А., Шпигун О.А., Негматов С.С. Исследование наногибридного поликапроамидкремнеземного композиционного материала методами ИК-спектроскопии и дериватографии // Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применения: Материалы Респ. научно-технической конф. 15-16 апреля – Ташкент, 2010.- С. 287-288.
25. Кабулов Б.Д., Залялиева С.В., Юнусов Ф.У., Ахунджанов К.А., Красиков В.Д., Шпигун О.А. Характеристики наногибридного поликапроамидкремнеземного композиционного материала, полученные физическими методами анализа // Аналитическая химия – новые методы и возможности: Съезд аналитиков России. Тез. докл. 26-29 апреля, - Москва, 2010. – С.136.
26. Kabulov B.D., Zalyalieva S.V., Akhundjanov K.A., Yunusov F.U., Shpigun O.A. Hybrid polyamidsilica material prepared by sol-gel method // International Symposium devoted the 80th anniversary of Academician O.O.Chuiko “Modern Problems of Surface Chemistry and Physics” Kyiv, Ukraine, 18-21 May, - 2010. - P.306
27. Кабулов Б.Д., Негматов С.С. Залялиева С.В., Юнусов Ф.У., Ахунджанов К.А., Красиков В.Д. Монолитный полиамидкремнеземный гибридный композиционный материал для планарной хроматографии // Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез. Материалы Всероссийской конференции. - 26 сентября – 1 октября Краснодар, 2010. - С.39.

**Кимё фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Юнусов Фуркат
Умаровичнинг 02.00.16 – «Композицион материаллар кимёси ва
технологияси» ихтисослиги бўйича «Гибридли поликапроамидкремнезем
нанокомпозицион материалларнинг олиниш ва хоссалари» мавзусидаги
диссертациясининг**

РЕЗЮМЕСИ

Таянч (энг мухим) сўзлар: золь-гель жараён, кремнезем, поликапроамид, нанокомпозит, хроматография.

Тадқиқот объектлари: тетраэтоксисилан, поликапроамид ва гидрохлорид L-лизин асосида олинган. гибридли поликапроамидкремнезем нанокомпозицион материали.

Ишнинг мақсади: тетраэтоксисилан, поликапроамид ва гидрохлорид L-лизин асосида гибридли поликапроамидкремнезем нанокомпозицион материалларни бир реакторли «сувсиз» золь-гель процесс усулида олиниш ва уларнинг хоссаларини урганиш.

Тадқиқот методлари: рентгенструктура, оптик ва электрон микроскопия, азот сирт юза, термик, ИҚ ва ПМР – спектроскопия, хроматография анализ усуллари.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: биринчи марта бир реакторли “сувсиз” золь-гель жараёни жорий этилди ва янги гибридли поликапроамидкремнезем нанокөмпозицияли материал олинди. Нанокөмпозитларни структура ҳосил қилиш жараёнида асосий қонуниятлари ўрганилган ва келтириб чиқарилган. Золь-гель жараёнига турли қимёвий табиатга эга бўлган спиртларни (этанол, глицерин), хатто асосий бошланғич реагентларнинг таркиби бир хил бўлганда ҳам, уларни қўшиш билан функционал хоссаларини ва ғоваксимон тузилишини бошқариш мумкинлиги кўрсатилган. Гибридли поликапроамидкремнезем нанокөмпозицияли материалларни структура ҳосил қилиш механизми кўрсатилган.

Амалий аҳамияти: бошланғич реагентлар қаби, қўлланилиши мақсадга мувофиқ бўлган гибридли поликапроамидкремнезем нанокөмпозицияли материалларни синтез утқазиб жараёнида, қўшилаётган спиртларни нисбатини ўзгартириш билан “сувсиз” золь-гель жараёнини бошқариш мумкинлиги ифода этилиб, олинган гибридли поликапроамидкремнезем нанокөмпозицияли материалларни юқори самарали юпқа қатламли хроматографияда сорбентлар сифатида қўлланиши мумкинлиги кўрсатилган.

Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: синтез қилинган гибридли поликапроамидкремнезем нанокөмпозицион материаллар юқори самарали юпқа қатламли хроматография шароитида органик бирикмалар асосидаги тест аралашмасини ажратиш бўйича МДУ (Москва) қимё факултетининг аналитика марказида, “Ленхром” (Санкт-Петербург) ИТМ ва NTTS “Композит” илмий-техникавий марказларида муҳоқомадан ўтган ҳамда амалиётда таҳлил қилинаётган мураккаб аралашмаларни ажратишда қўлланиши мумкинлигини намоён этди.

Қўлланиш (қойдаланиш) соҳаси: аналитика лабораторияларида, илмий-текшириш институтларида, тиббиёт муассасаларида, санитария эпидемиология станцияларида, фармакологияда, озиқ - овқат саноатида ва бошқалар.

РЕЗЮМЕ

диссертации Юнусова Фурката Умаровича на тему: «Получение и свойства гибридных поликапроамидкремнеземных нанокөмпозиционных материалов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.16 – Химия и технология композиционных материалов

Ключевые слова: золь-гель процесс, кремнезем, поликапроамид, гибрид, нанокөмпозиционный материал, хроматография.

Объекты исследования: гибридный поликапроамидкремнеземный нанокпозиционный материал на основе тетраэтоксисилана, поликапроамида и гидрохлорида L-лизина.

Цель работы: изучение однореакторного «безводного» золь-гель процесса синтеза гибридных поликапроамидкремнеземных нанокпозиционных материалов на основе тетраэтоксисилана, поликапроамида и гидрохлорида L-лизина, исследование их свойств, а также установление закономерностей протекания золь-гель процесса в присутствии спиртов: этанола и глицерина.

Методы исследования: оптическая и электронная микроскопия, ИК- и ПМР – спектроскопия, азотная порометрия, рентгеноструктурный, термический, хроматографический.

Полученные результаты и их новизна: впервые осуществлен однореакторный «безводный» золь-гель процесс и получен новый гибридный поликапроамидкремнеземный нанокпозиционный материал. Выявлены основные закономерности и особенности процесса формирования структуры нанокпозиционных материалов. Показана возможность регулирования пористой структуры и функциональных свойств путем добавления спиртов различной химической природы (этанола и глицерина) в золь-гель процесс. Предложены механизмы формирования структуры гибридных поликапроамидкремнеземных нанокпозиционных материалов.

Практическая значимость: заключается в выявлении возможности регулирования «безводного» золь-гель процесса варьированием соотношения как исходных реагентов, так и добавляемых спиртов при синтезе гибридных поликапроамидкремнеземных нанокпозиционных материалов целевого назначения, а также их применения в качестве сорбентов для высокоэффективной тонкослойной хроматографии.

Степень внедрения и экономическая эффективность: синтезированный гибридный поликапроамидкремнеземный нанокпозиционный материал был апробирован при разделении тестовых и сложных смесей органических соединений в условиях тонкослойной хроматографии в Аналитическом центре химфака МГУ (Москва), научно - технических центрах «Ленхром» (Санкт-Петербург) и NTTS «КОМПОЗИТ» (Ташкент) и рекомендован в качестве сорбента для разделения органических смесей на практике.

Область применения: аналитические лаборатории научно-исследовательских институтов, медицинских учреждений, санэпидстанций, фармакологической, пищевой промышленности и др.

RESUME

**Thesis of Yunusov Furqat Umarovich on the scientific degree competition of the candidate of chemical science an specialty
02.00.16 – Chemistry and technology of composite materials on the theme:
“Preparation and properties of hybrid polycaproadidsilica nanocomposite materials”**

Key words: sol-gel process, silica gel, polycaproadamide, hybrid, nanocomposite, chromatography.

Subject of the research: hybrid polycaproadidsilica nanocomposite materials based on tetraethoxysilane, polycaproadamide and L-lysine hydrochloride.

Purpose of work: one-pot preparation of hybrid polycaproadidsilica nanocomposite materials based on tetraethoxysilane, polycaproadamide and L-lysine hydrochloride using “nonaqueous” sol-gel process.

Method of research: optic and electron microscopic, infrared spectroscopy, proton magnetic resonance, nitrogen porosimetry, X-ray, thermal analysis and chromatographic methods.

The results obtained and their novelty: new hybrid polycaproadidsilica nanocomposite materials base on tetraethoxysilane, polycaproadamide and L-lysine hydrochloride were prepared by one-pot “nonaqueous” sol-gel process. The principal regularities and features in forming of the nanocomposites structure were revealed. The possibility to control the porous structure and functionality was shown by adding alcohols in sol-gel process. The mechanism for structure formation was proposed.

Practical value: consists in possibility to control “nonaqueous” sol-gel process by variation both ratio of basic reagent and added alcohols during synthesis of hybrid polycaproadidsilica nanocomposite materials and the possibility to use obtained hybrid polycaproadidsilica nanocomposite materials in high performance thin-layer chromatography

Degree of embed and economic effectivity: synthesized hybrid polycaproadidsilica nanocomposite materials was approbated at separation of test and complex mixtures of organic compounds in conditions of high performance thin-layer chromatography at the Analytical centre of chemical faculty MSU (Moscow), Scientific-technical centers "Lenchrom" (Sankt-Peterburg), NTTS “Kompozit” (Tashkent) was recommended as sorbent for separation of organic mixtures in practice, that allows to recommend the obtained sorbent for practical application in laboratories of chromatographic methods of the analysis.

Field of application: analytical laboratories of research institutes, medical institutions, medical unit, pharmacological, food-processing industry and etc.

Соискатель