

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.ФМ/К/Т.03.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ҲАЗРАТҚУЛОВА СЕВАРА МУСИНОВНА

**ТАБИИЙ ОКСИКИСЛОТАЛАР N-АЛМАШГАН
АКРИЛАМИДЛАРИНИ РАДИКАЛ ПОЛИМЕРЛАНИШИ**

02.00.06 – Юқоримолекуляр бирикмалар

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

Тошкент – 2017

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Ҳазраткулова Севара Мусиновна

Табиий оксикислоталар N-алмашган акриламидларини радикал полимерланиши..... 3

Ҳазраткулова Севара Мусиновна

Радикальная полимеризация N-замещённых акриламидов природных оксикислот..... 21

Khazratkulova Sevara

Natural hydroxyacids N-substituted of acrylamides radical polymerization 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works..... 42

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.FM/К/Т.03.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ҲАЗРАТҚУЛОВА СЕВАРА МУСИНОВНА

**ТАБИИЙ ОКСИКИСЛОТАЛАР N-АЛМАШГАН
АКРИЛАМИДЛАРИНИ РАДИКАЛ ПОЛИМЕРЛАНИШИ**

**02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар
(кимё фанлари)**

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

Тошкент – 2017

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.1.PhD/К2 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати икки уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (polchemphys.uz) ва «ZiyoNet» Ахборот таълим порталида (www.ziyo.net.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Рафиқов Адхам Салимович
кимё фанлари доктори, профессор

Кудышкин Валентин Олегович
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Тошкент фармацевтика институти

Диссертация ҳимояси Полимерлар кимёси ва физикаси институти ҳузуридаги DSc.27.06.2017.FM/К/Т.03.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2017 йил «__» ____ соатдаги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7^б. Тел.: (+99871) 241-85-94; факс: (+99871) 241-26-61, e-mail: polymer@academy.uz)

Диссертация билан Полимерлар кимёси ва физикаси институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (__ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7^б. Тел.: (+99871) 241-85-94).

Диссертация автореферати 2017 йил «__» _____ куни тарқатилди.
(2017 йил «__» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

С.Ш.Рашидова

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

Н.Р.Вахидова

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш котиби, к.ф.д.

В.О.Кудышкин

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

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда дунёда, ташқи таъсирларга сезгир, керакли физик-кимёвий хоссаларга эга янги стимул - сезгир полимерларга бўлган талаб тобора ортиб бормоқда. «Қишлоқ хўжалигида кенг қўлланиладиган ушбу полимерлар асосида олинган гидрогеллар ва стимуляторларнинг 10% ини стимул-сезгир полимерлар ташкил этади¹». Шунинг учун ҳам маҳаллий хомашёлар асосидаги тиббиётда, фармацевтикада, биотехнологияда ва қишлоқ хўжалигида қўлланиладиган стимул - сезгир полимерларни синтез қилиш муҳим аҳамият касб этади.

Мустақилликка эришгандан кейин мамлакатимизда кимё саноати ва қишлоқ хўжалигини ривожланишига катта имкониятлар яратилиб, натижада замонавий талабларга тўлиқ жавоб берадиган, экологик тоза ҳолда ишлаб чиқарилган акрил кислотаси асосида янги турдаги стимул-сезгир гидрогелларни олишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Мазкур йўналиш бўйича ишлаб чиқаришни модернизация ва диверсификация қилишни рағбатлантириш ҳамда қўллаб-қувватлаш бўйича амалга оширилган чоратadbирлар янги турдаги кимёвий маҳсулотлар, жумладан ўсимликларни ўстирувчи янги стимуляторлар ишлаб чиқаришнинг ўсишини таъминламоқда.

Жаҳон миқёсида маҳсус хоссали полимер материаллар синтез қилиш, жумладан, таркибида, турли хил стимул-сезгир хоссага эга бўлган функционал гуруҳлар тутувчи полимерлар олишнинг янги усулларини ишлаб чиқаришга алоҳида эътибор қаратилиб, бу борада амалга оширилаётган илмий изланишларда оксикислоталар ва турли мономерлар асосида юқори сифатли полимерлар олиш усулини яратиш долзарб вазифалардан бири ҳисобланади. Маҳаллий хом ашёлар асосида стимул-сезгир полимерлар олиш усулларини ишлаб чиқиш бўйича илмий-тадқиқот ишларида: табиий оксикислоталар асосида янги мономерлар синтез қилиш ва уларни идентификациялаш; акриламидо N-метилен гликол ва акриламидо N-метилен сут кислотаси асосидаги полимерларнинг ҳосил бўлиш кинетикаси ва механизмини аниқлаш; уларни рН ва термосезгир хоссаларининг турли омилларга сезувчанлигини аниқлаш ва бошқариш; биологик фаол моддаларни ажратиб олиш ва тозалаш; стимул-сезгир хоссаларга эга бўлган сувда эрувчан ва бўкувчан функционал полимерлар асосида самарали биологик фаол моддалар олиш каби масалалар долзарб ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2015 йил 4 мартдаги ПФ-4707-сон «2015–2019 йилларда ишлаб чиқаришни таркибий ўзгартириш, модернизация ва диверсификация қилишни таъминлаш бўйича чоратadbирлар дастури тўғрисида»ги Фармони ва Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 2015 йил 22 январдаги 8-сон «Саноатда ишлаб чиқариш харажатларини қисқартиришга ва маҳсулот таннархини

¹Agular M.R., Roman J.S., editors. Smart polymers and their applications. Oxford: Elsevier Ltd.; 2014. 552pp.

пасайтиришга доир қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида»ги қарори ва Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2016 йил 24 октябрдаги ПҚ-2640-сон «Ўсимликларни химоя қилиш ва қишлоқ хўжалигига агрокимёвий хизматларини кўрсатиш тизимини такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Сўнги йилларда стимул-сезгир полимерларни радикал полимерланиш ёрдамида, тайёр полимерларни модификациялаш орқали олинишига ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилинишига катта эътибор қаратилиб келинмоқда. Шу жумладан, бир қатор хориж олимлари Хохлов А.Р., Кабанов А.В., Agular M.R., Roman J.S., Roy D, Cambre J.N., Sumerlin B.S., Huayu Tian, Zhaohui Tang Igor Yu Galaev, Во Matiassonлар стимул-сезгир полимерларни бошқариладиган радикал полимерланиш орқали олиниши, уларни биоинженерия ва биотехнологияларда қўлланиши устида кенг қамровли тадқиқотлар олиб бормоқдалар. Юртимизнинг бир қатор етакчи олимлари Асқаров М.А., Рашидова С.Ш., Негматов С.С., Мусаев У.Н., Бабаев Т.М., Магруппов Ф., Джалилов А.Т., Кудишкин В.О. ва уларнинг шогирдлари томонидан табиий ва синтетик функционал полимер ва композициялар олинган ҳамда иқтисодиётнинг турли жабҳаларида қўлланилган.

Бироқ таркибида оксикислоталар тутувчи полиакриламидларни олиш жараёнининг кинетикаси ва механизми бўйича, уларнинг физик-кимёвий хоссалари ҳамда биологик фаоллигига оид тадқиқотлар олиб борилмаган. Табиий оксикислоталарни N-алмашган акриламидларининг радикал полимерланиши орқали бир вақтнинг ўзида ҳам карбоксил, ҳам амид гуруҳлар тутувчи стимул-сезгир хоссага эга бўлган янги турдаги сувда эрувчан ва бўкувчан полимерларни олиш, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш саноат учун импорт ўрнини босувчи рақобатбардош янги функционал полимерлар ҳамда узок таъсир этувчи биологик фаол моддаларни олишга шароит яратади.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг Ф-7-56 «Комбинирланган таъсирга эга стимул-сезгир полимер гел композициялар яратишнинг илмий асослари» (2012-2016 йй.); ОТ-3-Ф-151 «Полимерлар биологик фаол бирикмалар ташувчиси, ингибиторлар. Дитерпеноидларнинг таъсир механизми» (2007-2011 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади оксикислоталар асосидаги мономерларни радикал полимерланиши орқали стимул-сезгир полимерлар яратиш ҳамда уларнинг ўзига хос хусусиятларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

табiiй оксикислоталар асосида янги мономерлар: акриламидо-N-метилен гликол ва акриламидо-N-метилен сут кислотаси синтези ва идентификацияси;

олинган мономерларнинг радикал полимерланишини тадқиқ қилиш ва янги сувда эрувчан ҳамда бўкувчан стимул-сезгир полимерлар олишнинг мақбул шароитларини аниқлаш;

акриламидо-N-метилен сут ва акриламидо-N-метилен гликол кислотасининг N,N-диэтилакриламид ва N-винилпирролидон билан сополимерланишини тадқиқ қилиш;

табiiй оксикислоталар акриламидлари асосида олинган полимерлар ва сополимерларнинг физик-кимёвий хоссаларини таҳлил қилиш ва стимул-сезгир хоссаларини аниқлаш;

олинган полимерлар қўлланилишининг истиқболли соҳаларини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти. Табiiй оксикислоталар, акриламид, полиакриламид, оксикислоталар полимерлари ва сополимерлари.

Тадқиқотнинг предмети. Органик синтез, радикал полимерланиш, полимерларнинг кимёвий ўзгаришлари, физик-кимёвий хоссалар, биологик фаоллик.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқотлар жараёнида ИҚ- ва ПМР-спектроскопия, элемент анализ, потенциометрия каби замонавий физик-кимёвий тажрибавий тадқиқот усуллари қўлланилган.

Диссертация тадқиқотининг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор табiiй оксикислоталар асосида N-алмашган ионоген функционал гуруҳли мономерлар синтез қилинган, рН- ва термосезгир, сувда эрувчан ва бўкувчан полимерлар олишнинг мақбул шароитлари аниқланган;

муҳит-рН ва эритманинг ион кучи каби омилларни мономерларнинг радикал полимерланишига таъсири тасдиқланган, реакция кинетикаси ҳамда механизми Кабанов ва Топчиевнинг ион жуфтлар назариясига мос келиши тасдиқланган, мономерларнинг радикал полимерланиш жараёнини бошқариш исботланган;

синтез қилинган мономерларни диэтилакриламид, N-винилпирролидон билан сополимерланиши орқали янги термосезгир полимерлар олинган ва уларнинг термосезгир хоссаларини сополимерлар таркибини ўзгартириш орқали бошқариш мумкинлиги асосланган;

полиакриламидо-N-метилен сут кислотаси ўсимликлар ўсишини стимулятори сифатида қўлланилиши буғдой уруғларини униш самарадорлигига, пояларини ривожланишига ва ҳосилдорлигига самарали таъсири аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

полиакриламидо N-метилен сут кислотаси синтезининг лаборатория тажриба регламенти ва корхона стандарти ишлаб чиқилди ва уларга асосан йириклашган тажриба намунаси олинди;

сут кислотаси тутувчи полимерни ўсимликлар ўсишининг стимулятори сифатида қўллаш имкониятлари аниқлаб берилди.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Табиий оксикислоталар асосида синтез қилинган стимул-сезгир полимерлар ҳосил бўлиши ва хоссаларини тадқиқ қилиш орқали олинган натижалар ИҚ-, ПМР-, спектроскопиялар ва элемент анализ, потенциометрия каби замонавий усуллар ёрдамида олинганлиги уларнинг ҳақиқий эканлигини исботлайди. Стимул-сезгир полимерлар олиниш кинетикалари ва физик-кимёвий хоссалари бўйича натижаларнинг замонавий компьютер технологияси ёрдамида ва статистика усуллари билан математик таҳлил қилинганлиги уларнинг ишончли эканлигини кўрсатади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти табиий оксикислоталар асосида мономерлар радикал полимерланиши кинетикасини ва олинган полимерни физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш орқали стимул-сезгир полимерлар олишнинг мақбул шароитларини аниқлаш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти сут кислотаси асосидаги юқори молекуляр бирикмалар олиш орқали стимул-сезгир полимерларга бўлган эҳтиёжини қондиришдан иборат. Гулистон давлат университетида олиб борилган тадқиқотлар саноат полимери полиакриламид асосида олинган оксикислоталар тутувчи модда ўсимликлар ўсишини стимулятор турларини кенгайтириш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Табиий оксикислоталар N-алмашган акриламидларнинг радикал полимерланиши бўйича олинган илмий натижалар асосида:

сут кислотаси асосида олинган полимерлар Қашқадарё вилояти Шаҳрисабз туманидаги «Тўхтаев Комил Тўхтаевич» фермер хўжалиги амалиётига татбиқ қилинган. (Қишлоқ ва сув хўжалиги вазирлигининг 2017 йил 18 январдаги 03/20-92 сон маълумотномаси). Натижада сут кислотаси асосида олинган полимер буғдой уруғларини унушини 70% дан 95% гача ва шўрланган тупроқларда ҳосил унумдорлигини 3-5% гача ошириш имконини берган;

оксикислоталар акриламидларнинг стимул-сезгир полимерларини радикал полимерланиш ёрдамида олиниши ҳамда полимерланиш жараёни Кабанов ва Топчиевлар назариясига мос келиши, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш, табиий ва синтетик функционал полимер олиш усулларида ОТ-3-Ф-151 рақамли «Полимерлар биологик фаол бирикмалар ташувчиси, ингибиторлар. Дитерпеноидларнинг таъсир механизми» (ЎЗМУ 2007-2011 йй.) илмий лойиҳада оксикислоталар асосида стимул сезгир

полимерларни доривор моддаларни мақсадли етказиб берадиган макромолекуляр терапевтик тизимлар олишга ва таъсир муддатини оширишга имкон берадиган тадқиқотларда фойдаланилган (Фан ва технологияларни ривожлантиришни муфовиқлаштириш қўмитасининг 2017 йил 18 январдаги ФТК-03-13/57-сон маълумотномаси). Илмий-тадқиқотлар натижасида янги стимул-сезгир полимерларнинг олиш шароитлари ва физик-кимёвий хусусиятлари аниқланган.

Тадқиқот натижасиларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари, жумладан 1 та халқаро ва 5 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 10 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация комиссиясининг фалсафа докторлик (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган республика нашрларида 4 таси, жумладан 3 таси республика ва 1 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 бетни ташкил этган.

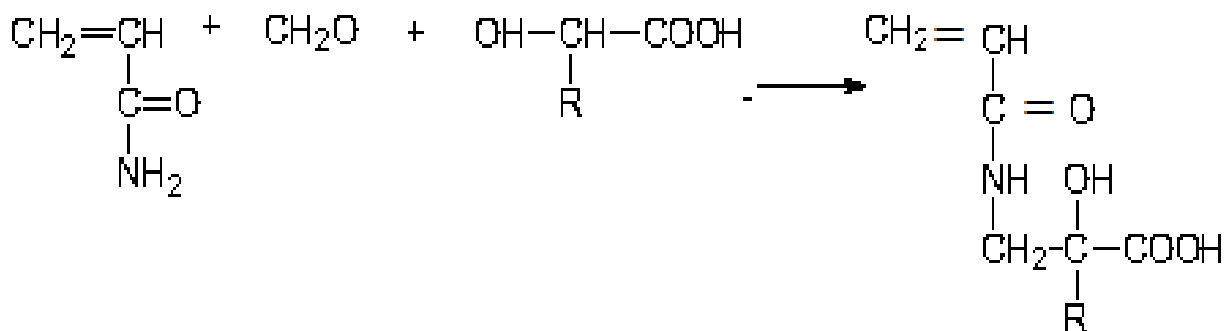
ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Стимул-сезгир полимерлар синтезининг ўзига хослиги ва хоссалари**» деб номланган биринчи бобида карбоксил гуруҳлар тутган мономерларнинг радикал (со)полимерланиши қиёсий тахлил қилинган ва уларнинг стимул – сезгир полимерлар сифатида биотехнологияда ва саноатда қўлланиши кўрсатилган.

Диссертациянинг «**Табиий оксикислоталар N-алмашган акриламидларнинг чизиқли ва чокланган полимерларини ҳосил қилиш қонуниятлари**» деб номланган иккинчи бобида табиий оксикислоталар асосида N-алмашган акриламидлар синтези келтирилган. Акриламидо-N-метилен - сут кислотаси (AA-N-МСК) ва акриламидо-N-метилен - гликол кислотаси (AA-N-МГК) синтези учун Манних реакциясидан фойдаланилган. Ушбу реакцияда акриламид формалдегид билан метилолакриламид ҳосил қилиб таъсирлашиши, кейинги маҳсулот табиий оксикислота билан бирикиши

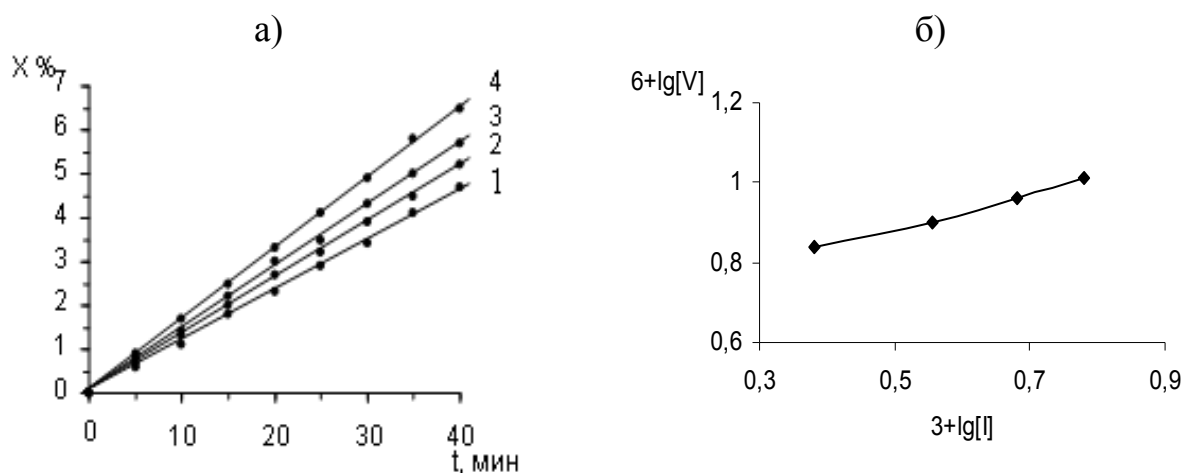
натижасида қуйидаги схема бўйича акриламидо-N- метилен-сут ва гликол кислоталари ҳосил бўлиши кўрсатилган:



АА-N-МСК қуюқ рангли суюқлик, АА-N-МГК рангсиз, қовушқоқ ўзига хос ҳидга эга бўлган суюқлик. Улар сув, спирт, эфир, диоксан ва бошқа кутбли эритувчиларда эрийди, кутбсиз эритувчиларда эримайди. Мономерлар унумининг бошланғич реагентларга боғлиқлиги ўрганилганда, эквимольяр нисбатларда унум (62%-75% гача) юқори бўлиши кўрсатилган. Бошланғич компонентлар бир вақтда киритилганда ва реакция аралашмани 60⁰С гача 3 соат давомида доимий аралаштириб туриш ва бир хил равишда қиздириш мономерлар олишнинг мақбул шароити ҳисобланди.

Таъсирлашаётган компонентларни мономерларнинг эквимольяр нисбатида аралаштирилди. Реакция, 5-10 соат давомида 40-45⁰С ҳароратда олиб борилган. Олинган мономерларнинг тузилиши ИК, ЯМР, ПМР, спектроскопия, кислоталик миқдорини аниқлаш, молекуляр рефракция, элемент анализи асосида исботланган.

Синтез қилинган мономерларнинг сувли эритмаларда радикал полимерланиш кинетикаси дилатометрик усулда радикал инициатор динитрил азо-изомой кислотасининг (ДАК) иштирокида олиб борилди.



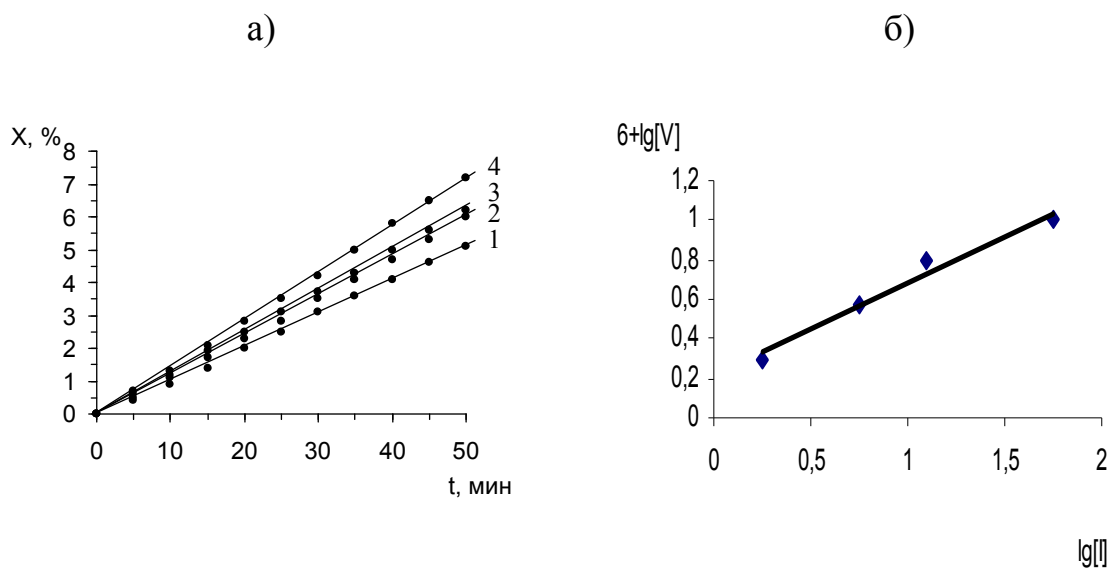
1–расм. ПАА-N-МСК ҳосил бўлиш унумининг реакция давомиёлигига (а) ва полимерланиш тезлигини инициатор концентрациясига боғлиқлиги (б). 1, 2, 3, 4- инициатор концентрацияси мутаносиб равишда 2,4; 3,6; 4,8; 6×10^{-3} ; моль/л. $[M]=0,6$ моль/л, $T=333K$.

1-расмда ПАА-N-МСК ҳосил бўлиши унумининг реакция давомийлигига (а) ва полимерланиш тезлигини инициатор концентрациясига боғлиқлиги (б) келтирилган ва берилган натижалар асосида реакциянинг инициатор бўйича тартиби 0,5 эканлиги аниқланган.

2-расмда берилган натижалар асосида реакциянинг мономер бўйича тартиби 1,37 эканлиги аниқланган. Натижалар оксикислоталар асосида олинган мономерлар полимерланиш тезлигининг умумий тенгламалари куйидагича кўринишга эга эканлигини кўрсатади:

$$\text{АА-N-МСК учун } V_n = K_m * [I]^{0,5} \times [M]^{1,37}$$

$$\text{АА-N-МГК учун } V_n = K_m * [I]^{0,5} \times [M]^{1,86}$$



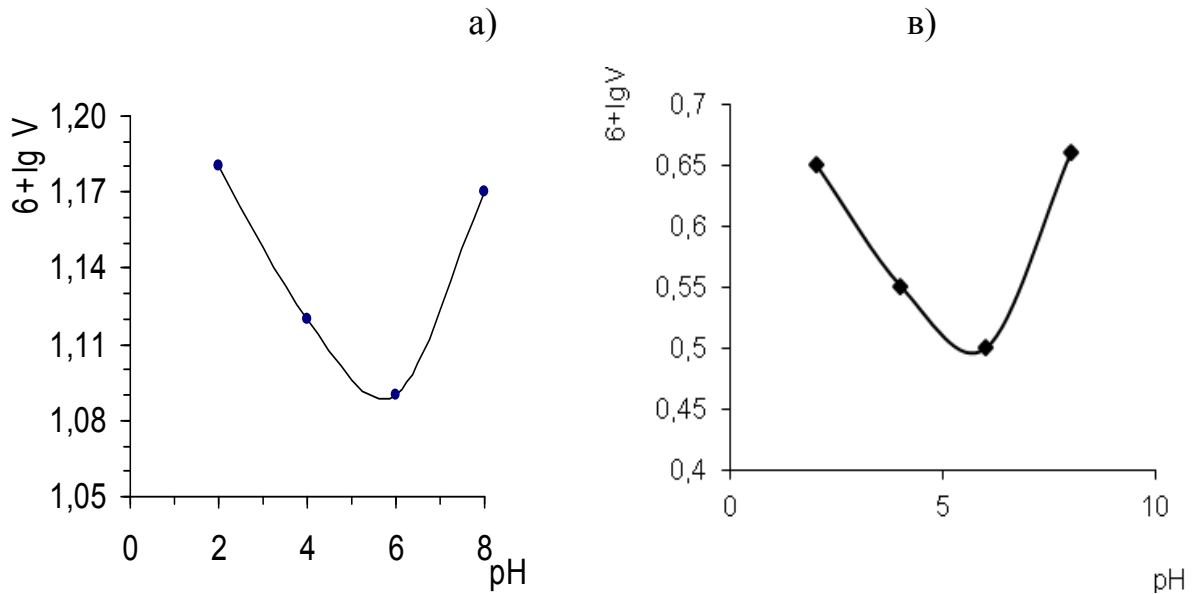
2-расм. ПАА-N-МСК ҳосил бўлиш унумининг реакция давомийлигига (а) ва полимерланиш тезлигини мономер концентрациясига боғлиқлиги (б).

1, 2, 3, 4- мономер концентрацияси мутаносиб равишда 0,36; 0,6; 0,84; 1,08 моль/л, ([I]=6×10⁻³ моль/л, T=333К).

Мономер ва инициатор бўйича реакция тартиби сувли эритмаларда АА-N-МСК ва АА-N-МГК лар полимерланиши акрил мономерларининг одатий радикал полимерланиш қонуниятларига бўйсунуши, мономерларнинг реакция қобилияти эса АА-N-МГК > АА-N-МСК қаторда боришини кўрсатади. Реакция тартибининг мономер бўйича қиймати сувли эритмаларда ўрганилаётган мономерлар ассоциацияланганлигидан далолат беради.

АА-N-МСК ва АА-N-МГК лар ионоген функционал гуруҳлар тутганлиги учун, мономерларнинг полимерланиш реакция тезлигига ионоген гуруҳлар диссоциацияланишини ўзгаришига олиб келувчи турли хил омилларнинг таъсири тадқиқ қилинди. 3-расмдан кўришиб турибдики, мономерларнинг полимерланиш тезлиги рН га боғлиқлиги экстремал кўринишга эга бўлади, бунда боғланиш нейтрал муҳитда минимум орқали

ўтади. КСІ қўшилиши билан, яъни эритманинг ион кучи ортиши билан мономерларнинг полимерланиш тезлиги ҳам ортар экан.



3-расм. AA-N-MCK(a) ва AA-N-MFK(b). полимерланиш тезлигининг эритма рН га боғлиқлиги ([AA-N-MCK]=0,38 моль/л ва [AA-N-MFK]=0,29 моль/л, [I]=6×10⁻³ моль/л, T=333К).

AA-N-MCK ва AA-N-MFK нинг полимерланиш реакцияси тезлигини рН муҳит ва эритманинг ион кучига боғлиқлигини тушунтириш учун $K_p/K_0^{0,5}$ қийматлари самарали ингибитор сифатида 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-N-оксил («ТЕМПО») ни қўллаб ингибирлаш орқали топилди. Олинган натижалар 1-жадвалга киритилди:

1-жадвал

AA-N-MCK ва AA-N-MFK нинг полимерланишида ингибирлаш тезлиги ва $K_p/K_0^{0,5}$ катталикларнинг қийматлари ([M]= 0,6 моль/л, [I]= 6×10⁻³ моль/л, T=333К)

Муҳит	$V \times 10^{-5}$, моль/л с		$V_{ин} \times 10^{-8}$, моль/л с		$K_p/K_0^{0,5}$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} с ^{0,5}		
	AA-N-MCK	AA-N-MFK	AA-N-MCK	AA-N-MFK	AA-N-MCK	AA-N-MFK	АГК
рН=2	2,2±0,3	4,1±0,6 2	1,3±0,1 9	2,5±0,3 8	0,5±0,07 5	0,41±0,06	2,58±0,3 9
Вода (рН=6)	1,1±0,1 6	1,8±0,2 8	1,2±0,1 8	2,0±0,3	0,2±0,03	0,23±0,03	1,11±0,1 7
рН=8	1,9±0,2 9	3,2±0,4 8	1,5±0,2 3	2,3±0,3 5	0,4±0,06	0,35±0,05	1,55±0,2 3
μ=0,2 (рН=6)	1,8±0,2 6	2,4±0,3 5	1,3±0,1 9	2,1±0,3	0,26±0,039	0,3±0,045	1,39±0,2 1

1-жадвалда таққослаш мақсадида акрилоилгликол кислотасининг (АГК) радикал полимерланишидаги $K_p/K_0^{0.5}$ қийматлари келтирилган. Кўришиб турибдики бу қийматлар биз ўрганаётган мономерниқига нисбатан бир мунча катта. Акрил мономерларининг реакцион қобилиятининг бундай кескин фарқланиши мономерлардаги ўриндошларнинг ҳаракатчанлигини турличалиги билан изоҳланади. Акриламидларда гликол кислота амид боғ (қаттиқ, ички айланишда юқори потенциал тўсиққа эга бўлган) билан боғланган бўлса, АГК да эса ўриндошлар мураккаб эфир боғи (осон айлинувчан) боғланган. Шунинг учун АГК ни полимерланишида фазовий қаршилиқлар АА-N-МГК га нисбатан бир мунча камроқ. Шу сабабли мураккаб эфир мономер амиддан фаолроқ бўлади. Ундан ташқари, кислород атомининг электроманфийлиги азот атоминикидан юқори бўлганлиги учун, кўшбоғ электрон булутларининг зичлиги эфир мономерда ўриндошга томон бирмунча юқорироқ силжиган бўлади. Бундай силжиш АГК ни реакцион қобилиятини ортишига ва кўшбоғнинг осон узилишига сабаб бўлади.

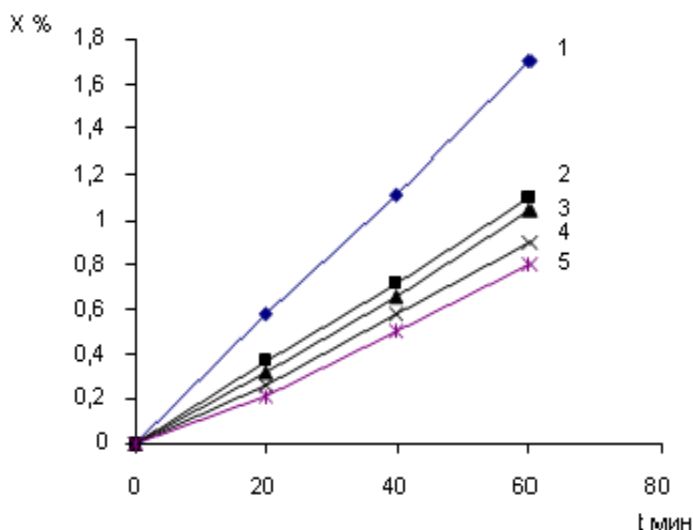
Хулоса қилиб айтганда, янги стимул-сезгир хусусиятга эга бўлган реакцион қобилиятли полимерлар олиш мақсадида илк бор акриламидо-N-метилен-сут ва гликол кислоталари полимерланиш кинетикаси ўрганилди. Радикал полимерланиш винил мономерларига хос одатий қонуниятга бўйсунуши, мономерларнинг реакцион қобилияти эса АГК>АА-N-МГК>АА-N-МСК қаторда бориши аниқланди. Фаолликнинг бу қатори ўриндошларнинг ҳаракатчанлиги билан тушунтирилади, иккинчидан винил ва ўриндош орасидаги боғнинг табиати турличалиги билан исботланади. Мономерларда ионоген гуруҳларнинг мавжудлиги рН муҳитнинг реакцион қобилиятга таъсири билан изоҳланади. Бунда радикал полимерланиш тезлиги кислотали ва ишқорий муҳитларда нейтрал муҳитга нисбатан баландроқ бўлади. Уларнинг сувли эритмасига нейтрал тузнинг киритилиши полимерланиш реакциясининг тезлигини ортишига олиб келади. Тезликнинг ортиши $K_p/K_0^{0.5}$ катталиқларнинг қийматини ўзгариши билан тушунтирилади ва ушбу мономерларнинг полимерланиши Кабанов ҳамда Топчиевнинг ион жуфтлари назариясига бўйсунушини кўрсатади.

Сувда эрувчан ва сувда бўкувчан стимул-сезгир полимерларнинг олиниш усулларида бири, ўрганилаётган мономерларнинг гидрофил мономерлар билан сополимерланишидир. Шу сабабдан акриламидо-N-метилен сут кислотасининг N-винилпирролидон (ВП) билан радикал сополимерланиши ўрганилди.

ВП ни АА-N-МСК сополимерланиш жараёнида мономернинг сополимерга ўтиш конверсияси 10% дан ошмади. Сополимер таркиби потенциометрик титрлаш усули орқали аниқланди. Олинган сополимернинг тузилиши ИҚ-спектроскопия ёрдамида исботланди.

4-расмда, сополимерланиш тезлигининг мономерларнинг бошланғич нисбатига боғлиқлиги келтирилган. Кўришиб турибдики, бошланғич мономерлар таркибида АА-N-МСК миқдори кўпайиши билан тезлик ортар

экан. ВПни фаоллиги АА-N-МСК нисбатан бирмунча камроқ экан. Сувли эритмада ўтказилган кинетик тадқиқотлар 20% ВП тутган системада мономер ҳамда инициатор бўйича реакция тартибини топишга имкон берди.

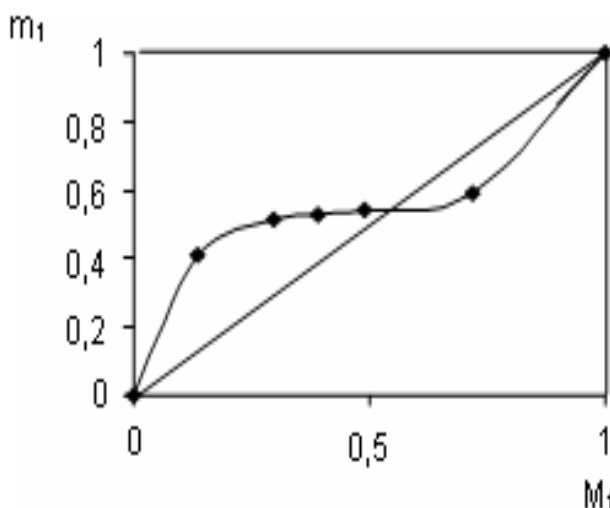


4-расм. АА-N-МСК ни N-ВП билан сополимерланиши кинетикаси. 1,2,3,4,5 - АА-N-МСК билан N-ВП нисбати мутаносиб равишда 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8 $[I]=1,13 \times 10^{-2}$ T=333K. $[M]=1,5$ моль/л.

Сувли эритмада АА-N-МСК ва N-ВП радикал сополимерланишнинг умумий тезлик тенгламаси қуйидагича эканлиги аниқланди:

$$V=K[I]^{0,5} \times [M]^{1,5}$$

Жараённинг радикал турдалиги фаолланиш энергияси орқали ҳам кўриниб турибди, $E=60,3$ кДж/моль.



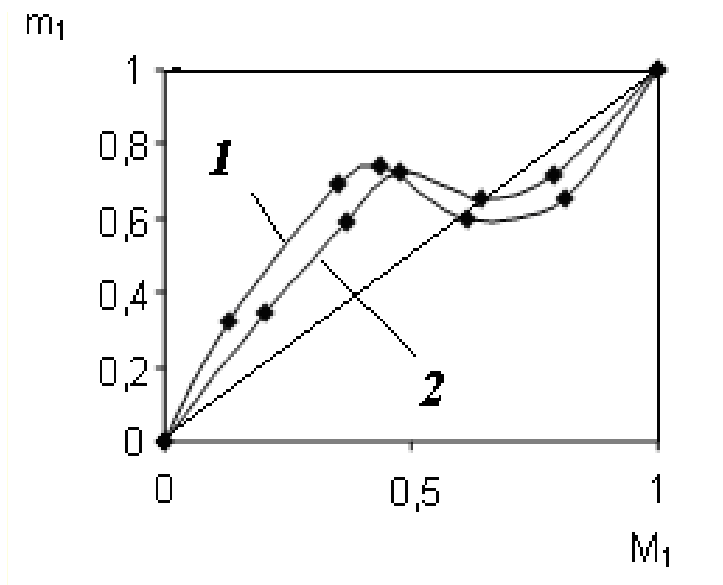
5-расм. АА-N-МСК - N-ВП системада сополимер таркибининг бошланғич мономер аралашмаси таркибига боғлиқлиги.

Сополимер таркибининг бошланғич мономер аралашмаси таркибига боғлиқлиги 5-расмда келтирилган. Кўриниб турибдики, сополимер аввал АА-*N*-МСК билан сўнгра винилпироллидон билан боймоқда. Мономерларнинг реакцион қобилиятини баҳолаш учун ўрганилаётган системанинг сополимерланиш константалари ҳисоблаб топилган. Қийматлар 2-жадвалга киритилган.

2-жадвалдан кўриниб турибдики, АА-*N*-МСКнинг нисбий реакцион қобилияти *N*-ВП никига нисбатан юқорироқ экан. Сополимерланиш константалари 1 дан кичик, демак олинган сополимерлар такрорий тузилишга эга бўлади.

Акриламидо-*N*-метилен гликол кислотасининг *N*-винилпирролидон ва акриламидлар билан сополимерланиши рН сезгир хоссали полимерларни ўрганиш мақсадида АА-*N*-МГК нинг *N*-ВП ва АА билан ДАК иштирокида сувли эритмаларда сополимерланиши ўрганилди.

6-расмда юқорида ўрганилаётган системалар учун сополимер таркибининг бошланғич мономерлар аралашмасига боғлиқлиги келтирилган. Ҳолат диаграммаси $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$ га мос келади. Турли усуллар билан аниқланган сополимерланиш константалари 2-жадвалда келтириб ўтилган. Кўриниб турибдики, АА-*N*-МГК мономер АА ва *N*-ВП га нисбатан фаолроқ экан. Бунинг сабаби оксикислоталар таркибидаги қўшбоғнинг фаоллигини ошириб берувчи карбоксил гуруҳнинг борлиги ҳисобланади.



6-расм. 1- АА-*N*-МГК нинг АА билан ва 2- АА-*N*-МГК нинг *N*-ВП билан сополимерланишида сополимер таркибининг бошланғич мономер аралашмалари таркибига боғлиқлиги. 1- АА-*N*-МГК ва АА; 2- АА-*N*-МГК ва *N*-ВП

Термо- ва рН-сезгир полимерлар олиш мақсадида *N,N*-ДЭАА нинг МАГК ва АА-*N*-МСК билан сополимерланиши ўрганилди. Ҳар икки ҳолатда ҳам

сополимер таркибининг бошлағич мономер аралашма таркибига боғлиқлиги азеотроп эгрини кесиб ўтадиган кўринишга эгаллиги аниқланган.

Сомономерларнинг нисбий фаоллик қийматлари (2-жадвал) АА-N-МСК ва МАГК ларнинг N,N-ДЭАА га нисбатан фаолигини кўрсатади.

2-жадвал

Сополимерланиш константалари ва оксикислоталар асосида синтез қилинган мономерларнинг гидрофил сомономерлар билан сополимерланишида радикал фаолигининг қийматлари

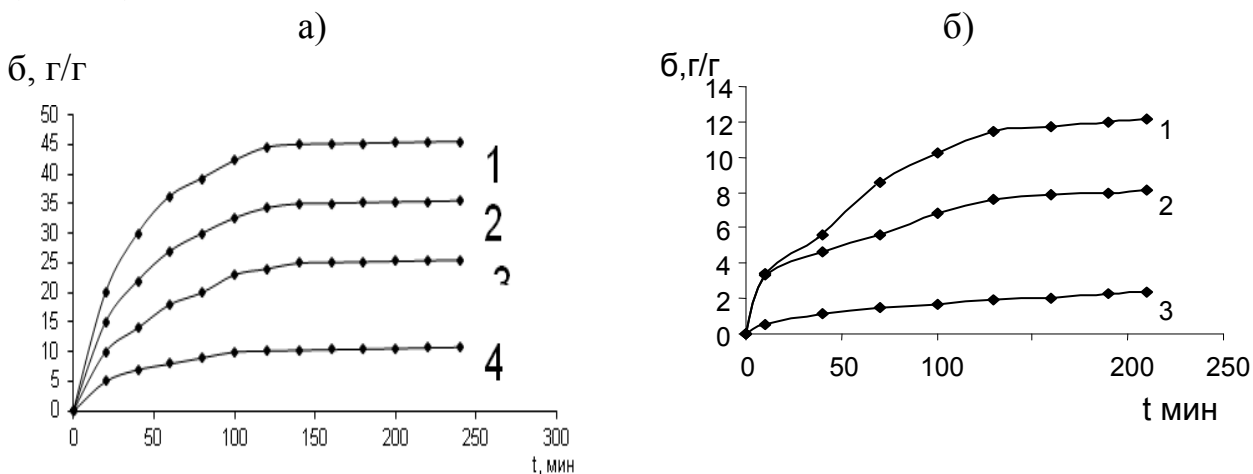
Сополимерлар		Метод	r_1	r_2	$1/r_1$	$1/r_2$	$r_1 \cdot r_2$
M_1 (r_1)	M_2 (r_2)						
АА-N-МСК	ВП	Келен-Тюдош	0,16	0,076	6,25	13,16	0,01216
		ЕБР	0,19	0,071	5,26	14,08	0,01349
АА-N-МГК	ВП	Келен-Тюдош	0,48	0,074	2,083	13,51	0,0355
		ЕБР	0,48	0,093	2,083	10,73	0,045
АА-N-МГК	АА	Келен-Тюдош	0,12	0,065	8,33	15,38	0,0078
		ЕБР	0,17	0,05	5,88	20	0,0085
АА-N-МСК	N,N-ДЭАА.	Келен-Тюдош	0,43	0,103	2,33	9,71	0,0443
		ЕБР	0,45	0,10	2,22	10	0,045
МАГК	N,N-ДЭАА.	Келен-Тюдош	0,877	0,286	1,14	3,49	0,251
		ЕБР	0,842	0,325	1,18	3,08	0,273

Диссертациянинг «**Табиий оксикислоталар N-алмашган акриламидлари полимерларининг физик – кимёвий хоссалари**» деб номланган учинчи бобида, табиий оксикислоталар асосида N-алмашган акриламидли полимерларни физик - кимёвий хоссаларини ўрганиш натижалари келтирилган.

ПАА-N-МСК ва ПАА-N-МГК сувда, метанол, этанол, ДМФА, ДМСО ва бошқа айрим кутбли эритувчиларда эришини, эфир, бензол ва углеводородларда эримаслигини тажрибалар кўрсатиб берди. ПАА-N-МСК ва ПАА- N-МГК сувли эритмасининг келтирилган қовушқоқлигини полимер концентрациясига боғлиқлиги полиэлектролитларга хос характерга эгаллигини кўриш мумкин. ПАА-N-МСК ва ПАА- N-МГК сувли эритмаларининг 0,001 молярли HCl эритмаси $\eta_{уд}/C$ нинг C га боғлиқлиги тўғри чизикли характерга эга экан, бу эса ионланиш жараёнида кузатилмаган ҳолда уларнинг

гидродинамик хоссаларини ўрганиш имконини беради. ПAA-N-МСК ва ПAA-N-МГК лар сувли эритмаларининг потенциометрик титрлаш маълумотларига кўра, улар $pK_0=4,0$ ва 3,8; қийматга тенг бўлган поликислоталар синфига тегишли эканлиги кўрсатилган. Полиакриламиднинг сут кислотаси билан модификацияси маҳсулотларида уларнинг сувли эритмаларини титрлаш жараёнида конформацион ўтиш кузатилади эркин энергия қиймати полимерда сут кислотасининг миқдори кўпайиши билан ортиб боради.

Сополимерларнинг термосезгир хоссаларини ўрганиш учун AA-N-МСК ни N,N – ДЭАА билан сополимерининг сувли эритмасини турли хароратлардаги қовушқоқлиги ўрганилди. Бунда температура ортиши билан полимер эритмаларининг қовушқоқлиги камайиши кузатилди, бу ҳолат аралашувнинг қуйи критик хароратига эга бўлган системаларига хосдир (АҚКХ).



7-расм. Турли рН-муҳитидаги полимер гелларнинг бўқиш кинетикаси. Т=298К. ПAA- N-МГК (а) 1, 2, 3, 4, - рН=9,15; 6,85; 3,15; 1,68; ПAA-N-МСК(б) 1, 2, 3 - рН=9,18; 6,85; 1,68 мос равишда.

Олинган гидрогелларнинг рН-сезгирлик хоссасини ўрганиш учун полимер гелларнинг (ПГ) сувли эритмаларда бўқиш кинетикаси ўрганилди. рН кўрсаткичини ортиши бўқиш даражасининг ортишига, эритма ион кучининг ортиши эса камайишига олиб келар экан (7-расм). Бунинг сабаби рН қиймати камайиши ва эритма ион кучининг ортиши ПГ учун ёмон эритувчилигини исботлайди. Бу макромолекуланинг ўралишига олиб келади ва ПГ ни бўқиш даражаси камаяди.

**Кислотали ва ишқорий муҳитда бўқиш даражаси ва константасига
хароратнинг таъсири**

рН муҳит	Т, К		b_{\max}		$K \cdot 10^{-3}$	
	АА- N- МГК	АА- N- МСК	АА- N- МГК	АА- N- МСК	ПАА- N- МГК	ПАА- N- МСК
1,68	298		12	8	4	4
	308		16	13,8	20	13
	318		9	4,5	8	2
12,45	298		37,5	12	20	6
	308		45,5	13,3	57	17
	318		31,5	8,2	21	8

3-жадвалда бўқиш константаларининг ҳар хил ҳароратларда кислотали ва ишқорий муҳитлардаги қийматлари берилган. Кўришиб турибдики, нафақат бўқиш даражаси, балки константасининг ҳароратга боғлиқлиги ҳам экстремал характерга эга экан.

Бундай экстремал кўриниш ўрганилаётган тизимларда иккита критик ҳароратнинг мавжудлигидан далолат беради.

Шу тариқа, полимер таркибида амид гуруҳлар билан бирга, карбоксил гуруҳларнинг мавжудлиги полимернинг ноёб хоссаларининг юзага келишига олиб келади: уларнинг эритмаларида аралашувнинг икки критик ҳароратлари кузатилади.

Диссертациянинг шу бобида полиакриламидо-N-метилен сут кислотасининг биологик фаоллиги бўйича олиб борилган тадқиқотлар келтирилган бўлиб, улар натижасида ўрганилаётган полимер ўсимликлар ўсишини бошқарувчи восита сифатида қўлланилиш имкониятларини кўрсатди. Бунда сут кислотасининг полимер шакли буғдой уруғларини унишини 70% дан 95% гача оширган. «Дўстлик» навли буғдой кўчатини 40% самаралироқ ўстиради.

Диссертациянинг «**Полимерларнинг кимёвий ўзгаришларини олиб бориш услублари**» деб номланган тўртинчи бобида қўлланилган реактивларнинг хоссалари, мономерларни радикал полимерланиши ва сополимерланиши ва тадқиқотлар услублари ёритилган.

ХУЛОСА

1. Илк бор табиий оксикислоталар асосида акриламидо-N-метилен гликол, акриламидо-N- гликол, акриламидо-N-метилен сут, акриламидо-N-сут кислоталари синтез қилинди. ИҚ-. ЯМР- спектроскопияларини таҳлил қилиш олинган мономерларнинг тузилишини исботлаш имконини беради.

2. Акриламидо-N-метилен гликол, акриламидо-N-метилен сут кислоталарининг сувли эритмадаги радикал полимерланиш кинетикаси тадқиқ қилинди ва ўхшаш маълум мономерлар полимерланиш кинетикаси билан таққосланди. Мономерлар полимерланишининг тезлиги, акрил мономерлар радикал полимерланишининг қонуниятларига бўйсунishi, оксикислотани мураккаб эфир орқали боғланган мономер, амид гуруҳлари орқали боғланган мономердан бирмунча фаолроқ эканлиги кўрсатилди. Олинган натижалар ва квант-кимёвий ҳисоблар мономерларнинг реакцион қобилиятлари орасидаги фарқ мономер винил гуруҳлари қўшбоғдаги ўриндошларнинг ҳаракатчанлигига боғлиқ эканлигини тушунтириш имконини беради.

3. Тадқиқ қилинаётган мономерлар полимерланиш тезлигини рН га боғлиқлиги экстремал кўринишга эгаллиги аниқланди. Тезликни кислотали ва ишқорий муҳитларда ортиши $K_p/K_o^{0.5}$ катталикларнинг қийматини ўзгариши билан тушунтирилди ва ушбу мономерларнинг полимерланиш жараёни Кабанов ҳамда Топчиевнинг ион жуфтлари назариясига бўйсунishi исботланди.

4. рН ва термосезгир полимерлар олиш мақсадида илк бор акриламидо-N-метилен гликол, акриламидо-N-метилен сут кислоталарининг N-винилпирролидон, акриламид, N,N-диэтилакриламид билан сополимерланиши амалга оширилди. Оксикислоталар асосида олинган сомономерлар фаоллиги бирикаётган мономерлар фаоллигидан бир мунча юқорироқ эканлиги тасдиқланди. Мономерларнинг бундай юқори реакцион фаоллиги улар таркибида карбоксил гуруҳлар борлиги билан тушунтирилади.

5. Табиий оксикислоталар асосидаги чизиқли ва чокланган полимер ҳамда сополимерлар сувли эритмаларининг қовушқоқлигига, бўкиш кинетикаси ва коллапсига муҳитнинг рНи ва ҳароратини таъсирини тадқиқ қилиш орқали уларда рН- ва термосезгир хоссалари мавжудлиги кўрсатилди. Полимерлар таркибида амид ва карбоксил гуруҳларнинг мавжудлиги уларда текширилган ҳарорат оралиғида аралашувнинг икки критик ҳароратидек ноёб хоссанинг пайдо бўлишига олиб келади.

6. Полиакриламидо-N-метилен сут кислотасини биологик фаоллиги устида олиб борилган тадқиқотлар ўсимликларни ўстирувчи стимуляторлар сифатида қўлланилиш имкониятларини кўрсатди. Бунда сут кислотасининг полимер шакли «Дўстлик» навли буғдой ниҳолларини унишини 15-20%га ва ўсишини 40% ошириш имконини беради. Сут кислотаси асосидаги сувда эрувчан полимер буғдой уруғини унишини кучайтирувчи восита сифатида Қашқадарё вилояти Шаҳрисабз туманида жорий қилинди. (Ўзбекистон Республикаси қишлоқ ва сув хўжалиги вазирлигининг 2017 йил 18 январдаги 03/20-92 сонли жорий қилинганлиги тўғрисидаги маълумотномаси). Ушбу полимернинг 10 гектар буғдой экилган ўртача шўрланган ерда қўлланилиши натижасида 1,6 млн сўм қийматдаги иқтисодий самарадорликка эришилади.

7. Оксикислоталар акриламидларнинг стимул – сезгир полимерларини радикал полимерланиш ёрдамида олиниши ҳамда полимерланиш жараёни

Кабанов ва Топчиевлар назариясига мос келиши, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш, табиий ва синтетик функционал полимер олиш усулларида ОТ-З-Ф-151 рақамли «Полимерлар биологик фаол бирикмалар ташувчиси, ингибиторлар. Дитерпеноидларнинг таъсир механизми» (ЎзМУ, 2007-2011 йй.) илмий лойиҳада оксикислоталар асосида стимул сезгир полимерларни доривор моддаларни мақсадли етказиб берадиган макромолекуляр терапевтик тизимлар олишга ва таъсир муддатини оширишга имкон берадиган тадқиқотлардан фойдаланилган (Фан ва Технологияларини ривожлантиришни муфовиқлаштириш қўмитасининг 2017 йил 18 январдаги ФТК-03-13/57-сонли маълумотномаси). Илмий тадқиқотлар натижасида янги стимул-сезгир полимерлар яратилган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.27.06.2017. FM/К/Т.03.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ПРИ ИНСТИТУТЕ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

ХАЗРАТКУЛОВА СЕВАРА МУСИНОВНА

**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ЗАМЕЩЁННЫХ
АКРИЛАМИДОВ ПРИРОДНЫХ ОКСИКИСЛОТ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

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

Ташкент – 2017

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за №В2017.1.PhD/К2

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

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

Научный руководитель: **Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич**
доктор химических наук, профессор

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

Кудышкин Валентин Олегович
Доктор химических наук, профессор

Ведущая организация: **Ташкентский фармацевтический институт**

Защита диссертации состоится «___» _____ 2017 г. в «_____» часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.FM/К/Т.03.01 при Институте химии и физики полимеров (Адрес: 100128, г.Ташкент, ул.Абдулла Кадыри, 7^б, Тел.: (998-71)-241-85-94; факс: (998-71) 241-26-61; e-mail: polymer@academy.uz)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института химии и физики полимеров за №___ (100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Кадыри, 7^б, Тел.: (998-71)-241-85-94).

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2017 года.
(протокол рассылки № _____ от _____ 2017 года).

С.Ш. Рашидова

Председатель научного совета по присуждению
учёной степени, д.х.н., профессор, академик

Н.Р. Вахидова

Учёный секретарь научного совета по присуждению
учёной степени, д.х.н.

В.О. Кудышкин

Председатель научного семинара при научном совете
по присуждению учёной степени, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире всё больше возрастает потребность к новым стимул-чувствительным полимерам с необходимыми физико-химическими свойствами, которые восприимчивы к изменениям в окружающей среде. «10% гидрогелей и стимуляторов, широко применяемых в сельском хозяйстве и получаемых на основе этих полимеров, составляют стимул-чувствительные полимеры»¹. Поэтому синтез применяемых в медицине, фармации, биотехнологии и сельском хозяйстве стимул-чувствительных полимеров на основе местного сырья, имеет важное значение.

С обретением независимости в нашей стране были созданы большие возможности по развитию химической промышленности и сельского хозяйства, в результате чего уделяется большое внимание по получению новых стимул-чувствительных гидрогелей на основе экологически чистых акриловой кислоты. Проведенные мероприятия по данному направлению при стимулировании и поддержке модернизации и диверсификации производства обеспечивает рост производства новых видов химической продукции, в том числе стимуляторов роста растений.

В мире синтезу полимерных материалов с комплексом особых свойств, в том числе новых методов получения полимеров содержащих в своём составе различные стимул-чувствительные функциональные группы уделяется особое внимание, при этом в проводимых научных исследованиях одной из актуальных задач считается создание методов получения высококачественных полимеров на основе мономеров и оксикислот. При разработке методов получения стимул-чувствительных полимеров актуальными задачами считаются: синтез и идентификация новых мономеров на основе природных оксикислот, определение кинетики и механизма образования полимеров на основе акриламида N-метилена гликолевой, акриламида N-метилена молочной кислоты, выявление и регулирования их рН- и термочувствительных свойств и чувствительности к различным факторам, очистка, выделение и очистка биологически активных веществ, получение эффективных биологически активных веществ на основе водонабухающих и водорастворимых функциональных полимеров со стимул-чувствительными свойствами считаются актуальными.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в указе и постановлении Президента Республики Узбекистан № УП-4707 от 4 марта 2015 года «О программе мер по обеспечению структурных преобразований, модернизации и диверсификации производства на 2015-2019 годы» и постановления Кабинета Министров Республики Узбекистан № 8 от 22 января 2015 года «О дополнительных мерах по сокращению производственных затрат и снижению

¹ Agular M.R., Roman J.S., editors. Smart polymers and their applications. Oxford: Elsevier Ltd.; 2014. P-552.

себестоимости продукции в промышленности», постановлении Президента Республики Узбекистан № ПП-2640 от 24 октября 2016 года «О мерах по совершенствованию системы защиты растений и агрохимического обслуживания сельского хозяйства» а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

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

Степень изученности проблемы. В последнее время большое внимание уделяется получению стимул-чувствительных полимеров радикальной полимеризации или модификацией готовых полимеров и исследованию их физико-химических свойств. В том числе на ряду с зарубежными учёными Хохлов А.Р, Кабанов А.В., Agular M.R., Roman J.S., Roy D, Cambre J.N., Sumerlin B.S., Huayu Tian, Zhaohui Tang, Igor Yu Galaev, Bo Matiasson проведены широкие исследования по получению стимул – чувствительных полимеров методами регулируемой радикальной полимеризации и применению их в биотехнологии и биоинженерии. Ведущими учёными нашей страны М.А. Аскарлов, С.Ш. Рашидова, С.С. Негматов, У.Н. Мусаев, Г. Рахманбердиев, Т.М. Бабаев, Ф. Магрупповым, А.Т. Джалилов, А.С.Рафиков, В.О. Кудишкин и их учениками получены природные и синтетические функциональные полимеры, их композиции, применяемые в различных областях экономики.

Однако исследования по кинетике и механизму процесса получения полиакриламидов, содержащих в своём составе оксикислоты, их физико-химическим свойствам и биологической активности не проводились. Получение нового вида водорастворимых и водонабухающих стимул-чувствительных полимеров, содержащих одновременно в своём составе карбоксильные и амидные группы, путём радикальной полимеризации N-замещённых акриламидов природных оксикислот, исследование их физико-химических свойств, создаёт условия для получения новых импорт заменяющих и конкурентоспособных функциональных полимеров для промышленности, а также биологически активных веществ длительного действия.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного или научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ в Национальном университете Узбекистана по фундаментальным проектам на темы: Ф-7-56 «Научные основы создания стимул-чувствительных полимерных гелевых композиций комбинированного действия» (2012-2016 гг.); ОТ-З-Ф-151 «Полимеры как носители биологически

активных веществ, ингибиторы. Механизм действия дитерпеноидов» (2007-2011 гг.).

Целью исследования является создание стимул-чувствительных полимеров посредством радикальной полимеризацией мономеров на основе оксикислот и выявление особенностей их свойств.

Задачи исследования:

синтез и идентификация новых мономеров на основе природных оксикислот: акриламидо-N-метилена гликолевой и акриламидо-N-метилена молочной кислот;

определение оптимальных условий синтеза новых водорастворимых и водонабухающих стимул-чувствительных полимеров исследованием радикальной полимеризации полученных мономеров;

исследование сополимеризации акриламидо-N-метилена молочной и акриламидо-N-метилена гликолевой кислот с N, N- диэтилакриламидом и N-винилпирролидоном;

анализ физико-химических и выявление стимул-чувствительных свойств полимеров и сополимеров полученных на основе акриламидов природных оксикислот;

выявление перспективных областей применения полученных полимеров.

Объект исследования природные оксикислоты, акриламид, полиакриламид, полимеры и сополимеры оксикислот.

Предмет исследования органический синтез, радикальная полимеризация, физико-химические свойства, биологическая активность.

Методы исследования. В процессе исследования использовались современные физико-химические экспериментальные методы исследования, такие как ИК-, ПМР- спектроскопия, элементный анализ, потенциометрия.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

впервые синтезированы мономеры N-замещённого акриламидного ряда на основе оксикислот с ионогенными функциональными группами и определены оптимальные условия получения рН- и термочувствительных водорастворимых и водонабухающих полимеров;

подтверждено влияние различных факторов, таких как рН-среды, ионная сила раствора на радикальную полимеризацию мономеров, соответствие кинетики и механизма реакции теории Кабанова и Топчиева, доказана возможность регулирования процесса радикальной полимеризации мономеров;

путём сополимеризации синтезированных мономеров с диэтилакриламидом, N-винилпирролидоном получены новые термочувствительные полимеры и обоснована возможность регулирования их термочувствительных свойств изменением состава сополимеров;

выявлено положительное влияние на урожайность, рост стеблей и эффективность прорастания зёрен пшеницы полиакриламидо-N-метиленмолочной кислоты, используемой в качестве стимулятора роста растений.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан лабораторный регламент синтеза полиакриламидо N-метиленмолочной кислоты и стандарт организации, на их основе получена укрупненная партия опытного образца;

выявлена возможность использования в качестве стимулятора роста растений полимера содержащего молочную кислоту.

Достоверность результатов исследования истинность экспериментальных результатов по получению и исследованию физико-химических свойств стимул-чувствительных полимеров, синтезированных на основе природных оксикислот, доказана применением современных методов исследования, таких как ИК-, ПМР- спектроскопия, потенциометрия. Математический анализ с помощью современных компьютерных технологий и статистических методов, также показывает достоверность результатов по кинетике получения и физико-химическим свойствам стимул-чувствительных полимеров.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в нахождении оптимальных условий получения стимул-чувствительных полимеров, путём исследования кинетики радикальной полимеризации мономеров на основе природных оксикислот и физико-химических свойств полученных полимеров.

Практическая значимость результатов заключается в удовлетворении потребности в стимул-чувствительных полимерах, путём получения высокомолекулярных соединений на основе молочной кислоты. Исследования проведённые в Гулистанском государственном университете показали, что соединение, полученное на основе промышленного полимера полиакриламида содержащее в своём составе оксикислоту, позволило расширить виды стимуляторов роста растений.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов исследования радикальной полимеризация N-замещённых акриламидов природных оксикислот:

полимеры, полученные на основе молочной кислоты внедрены на фермерском хозяйстве «Тухтаев Комил Тухтаевич» Шахрисабзкого района Кашкадарьинской области (Справка Министерства сельского и водного хозяйства № 03/20-92 от 18 января 2017 года). Внедрение полученных результатов позволяет полимерным материалам на основе молочной кислоты, увеличить всхожесть семян пшеницы с 70% до 95%, повысить урожайность в засоленных землях на 3-5%;

получение радикальной полимеризацией стимул-чувствительных полимеров на основе акриламидов оксикислот, соответствие процесса полимеризации теории Кабанова и Топчиева и исследование их физико-

химических свойств, методы получения природных и синтетических функциональных полимеров использованы в фундаментальном проекте по теме ОТ-З-Ф-151 «Полимеры как носители биологически активных веществ, ингибиторы. Механизм действия дитерпеноидов» (НУУз, 2007-2011 гг.) для проведения исследований, позволяющих получать макромолекулярные терапевтические системы пролонгированного действия, целенаправленно доставляющие лекарственные вещества (справка ФТК-03-13/57 Комитета по координации развития науки и технологии от 18 января 2017 года). В результате проведённых научных исследований определены условия получения новых стимул – чувствительных полимеров и их физико-химические особенности.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены в том числе, на 1 международных и 5 республиканских научно-практических конференциях.

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 10 научных работ. Из них, 4 научных статей, в том числе 3 в республиканских и 1 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объём диссертации. Структура диссертации состоит из введения, четыре главы, заключения, списка использованной литературы, приложений. Объём диссертации составляет 120 страниц компьютерного текста.

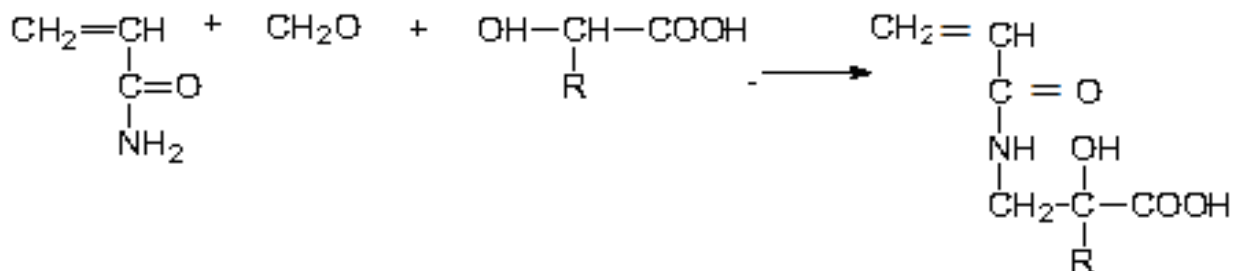
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием «**Особенности синтеза и свойства стимул-чувствительных полимеров**» изложен сравнительный анализ закономерностей радикальной полимеризации мономеров с карбоксильными группами и применения их в качестве стимул - чувствительных полимеров в биотехнологии и промышленности.

Во второй главе диссертации под названием «**Закономерности получения линейных и сшитых полимеров N-замещённых акриламидов с карбоксильными группами**» при синтезе акриламидо-N-метилена-молочной кислоты (AA-N-ММК) и акриламидо-N-метилена-гликолевой кислоты (AA-N-МГК) нами использована реакция Манниха. Показано, что происходит взаимодействие акриламида с формальдегидом с образованием

метилолакриламида, последний взаимодействует с природной оксикислотой и в результате выделения воды, образуется акриламидо-N метилен –молочная и гликолевая кислоты АА-N-ММК по следующей схеме:



АА-N-ММК представляет собой густоватую цветную жидкость, АА-N-МГК бесцветную, вязкую жидкость с характерным запахом. Синтезированные кислоты растворяются в воде, спирте, эфире, диоксане и др., но не растворяются в неполярных растворителях. При изучении зависимости выхода мономеров от соотношения исходных реагентов установлено, что наибольший выход (до 62%-75%) мономеров наблюдается при эквимольных соотношения исходных компонентов. Наиболее приемлемым условием синтеза мономеров является одновременная загрузка исходных компонентов и нагревание реакционной смеси при 60 °С в течение 3 часов, при постоянном перемешивании.

Реагирующие компоненты смешивали при эквимольном соотношении мономеров. Реакцию проводили в течении 5-10 часов при температуре 40-45°С. Затем реакционную смесь подкисляли хлористоводородной кислотой и оставляли охлаждаться в холодильнике. Строение полученных мономеров доказано методами ИК-, ПМР-спектроскопии, элементным анализом, определением кислотного числа и молекулярной рефракции.

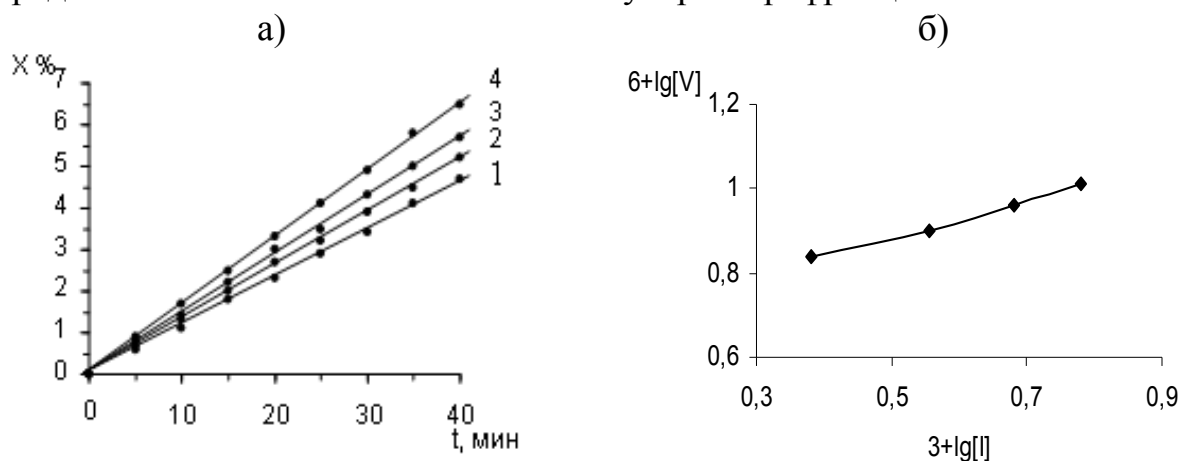


Рис.1. Зависимость выхода ПАА-N-ММК от продолжительности реакции (а) и скорости полимеризации от концентрации инициатора (б) 1, 2, 3, 4- концентрация инициатора 2,4; 3,6; 4,8; 6×10⁻³ моль/л, соответственно. [M]=0,6 моль/л, T=333K

Кинетику полимеризации АА-N-ММК и АА-N-МГК в водных растворах, изучали дилатометрическим методом в присутствии радикального инициатора динитрил-азо-изомасляной кислоты (ДАК).

На рис.1 приведена зависимость выхода ПАА-N-ММК от продолжительности реакции (а) и скорости полимеризации от концентрации инициатора (б) и на основе полученных результатов определен порядок реакции по инициатору величина которого составляет 0,5.

Порядок реакции полимеризации по мономеру, найденный на основании данных рис. 2. составляет для АА-N-ММК 1,37.

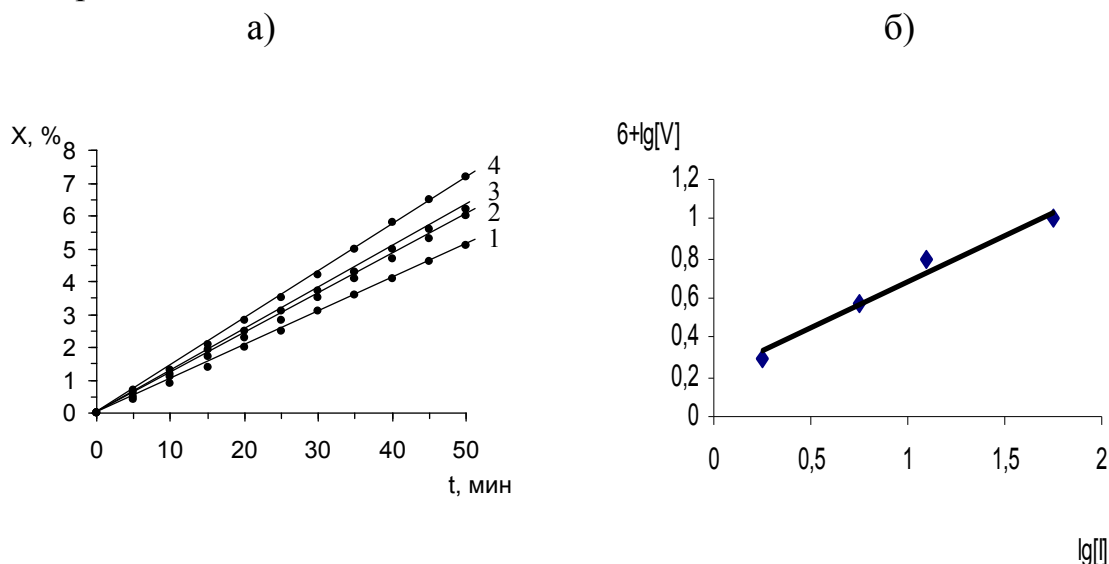


Рис. 2. Зависимость выхода ПАА-N-ММК от продолжительности реакции при различной концентрации мономера (а) и скорости полимеризации от концентрации мономера (б). 1,2,3,4-концентрация мономера 0,36; 0,6; 0,84; 1,08 моль/л, соответственно. ($[I]=6 \times 10^{-3}$ моль/л, $T=333K$)

На основании полученных данных были выведены следующие общие уравнения скорости полимеризации:

$$\text{для АА-N-ММК } V_n = K_m * [I]^{0,5} \times [M]^{1,37}$$

$$\text{для АА-N-МГК } V_n = K_m * [I]^{0,5} \times [M]^{1,86}$$

Полученных значения порядка реакции по мономеру и инициатору показывают, что полимеризация АА-N-ММК и АА-N-МГК в водных растворах в присутствии ДАК, в качестве инициатора, подчиняется обычным закономерностям радикальной полимеризации акриламидных мономеров в растворе, а реакционная способность мономеров изменяется в ряду АА-N-МГК > АА-N-ММК. Такой ряд активности обусловлен увеличением объема заместителя у винильной группы мономера. Некоторое завышение порядка реакции по мономеру свидетельствует об ассоциированности этих мономеров в водных растворах.

Поскольку АА-N-ММК и АА-N-МГК имеют ионогенные функциональные группы, возникает необходимость изучения влияния на

скорость реакции полимеризации мономеров различных факторов, изменяющих диссоциирующую способность ионогенных групп. Как видно из рис.3, скорость полимеризации мономеров в зависимости от рН среды имеет экстремальный характер, минимум которого наблюдается практически в нейтральных средах. При этом установлено, что с увеличением ионной силы (μ) раствора (добавление KCl), скорость полимеризации мономеров также возрастает.

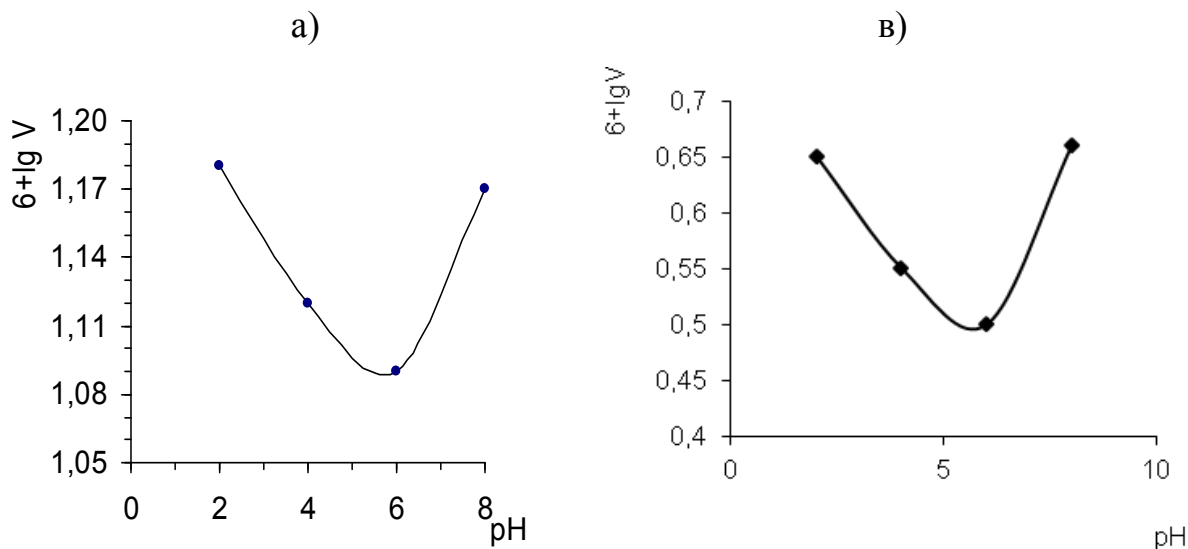


Рис.3. Зависимость скорости полимеризации AA-N-MMK(а) и AA-N-MГК(в) от рН среды раствора. [AA-N-MMK]=0,38 моль/л и [AA-N-MГК]=0,29 моль/л, [I]= 6×10^{-3} моль/л, T=333К.

Для выявления причин изменения скорости полимеризации AA-N-MMK и AA-N-MГК в зависимости от рН и ионной силы раствора определяли значения величин $K_p/K_0^{0,5}$, методом ингибирования используя в качестве эффективного ингибитора иминоксильное соединение-2,2,6,6-тетраметилпиперидил-N-оксил («ТЕМПО»). Полученные данные приведены в табл.1.

Таблица 1
Значения скорости иницирования и величины $K_p/K_0^{0,5}$ при полимеризации AA-N-MMK и AA-N-MГК ([M]= 0,6 моль/л, [I]= 6×10^{-3} моль/л, T=333К)

Среда	$V \times 10^{-5}$, моль/л с		$V_{ин} \times 10^{-8}$, моль/л с		$K_p/K_0^{0,5}$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} с ^{0,5}		
	AA-N-MMK	AA-N-MГК	AA-N-MMK	AA-N-MГК	AA-N-MMK	AA-N-MГК	АГК
рН=2	2,2±0,3	4,1±0,62	1,3±0,19	2,5±0,38	0,5±0,075	0,41±0,06	2,58±0,39
Вода (рН=6)	1,1±0,16	1,8±0,28	1,2±0,18	2,0±0,3	0,2±0,03	0,23±0,03	1,11±0,17
рН=8	1,9±0,29	3,2±0,48	1,5±0,23	2,3±0,35	0,4±0,06	0,35±0,05	1,55±0,23
$\mu=0,2$ (рН=6)	1,8±0,26	2,4±0,35	1,3±0,19	2,1±0,3	0,26±0,039	0,3±0,045	1,39±0,21

В таблице 1 для сравнения приведены значения $K_p/K_0^{0,5}$, полученные при радикальной полимеризации акрилоилгликолевой кислоты (АГК) в тех же условиях. Видно, что эти значения намного выше, чем для изучаемых нами мономеров. Такое большое различие в реакционной способности этих акриловых мономеров, скорее всего, обусловлено различной степенью подвижности заместителей в мономере. В акриламидах гликолевая кислота связана амидной (жесткой, имеющей высокий потенциальный барьер для внутреннего вращения) связью, а в АГК заместитель связан сложноэфирной (легко вращающейся) связью. Поэтому стерические затруднения при полимеризации АГК, намного меньше, чем у АА-N-МГК и следовательно, активность сложноэфирного мономера намного выше чем у амидного. Кроме того, электроотрицательность атома кислорода выше, чем у атома азота, поэтому плотность электронов двойной связи мономера сложного эфира будет в большей степени сдвинута в сторону заместителя. Такой сдвиг естественно, приводит к возрастанию реакционной способности АГК из-за более легкого разрыва двойной связи.

Таким образом, из представленных выше данных следует, что с целью получения новых реакционноспособных полимеров со стимул - чувствительными свойствами, впервые изучена кинетика радикальной полимеризации акриламидо- N-метилена- молочной и гликолевой кислот. Установлено, что процесс их радикальной полимеризации подчиняется обычным закономерностям, наблюдаемым для виниловых мономеров, а реакционная способность мономеров изменяется в ряду АГК>АА-N-МГК>АА-N-ММК. Такой ряд активности обусловлен во первых, возрастанием объема заместителя у винильной группы мономера, во вторых, различием природы связи между винильной группой и заместителем. Наличие в мономере ионогенных групп приводит к тому, что природа реакционной среды оказывает существенное влияние на реакционную способность этих мономеров. При этом скорость их радикальной полимеризации в кислой и щелочной средах выше, чем в нейтральной. Добавление нейтральной соли в их водный раствор также приводит к возрастанию скорости полимеризации. Наблюдаемые эффекты увеличения скорости радикальной полимеризации обусловлены возрастанием значения $K_p/K_0^{0,5}$, что свидетельствует об изменении реакционной способности мономеров в соответствующих средах и подчинению процесса полимеризации этих мономеров теории ионных пар Кабанова и Топчиева.

Одним из методов получения водорастворимых и водонабухающих стимул - чувствительных полимеров является сополимеризация исследуемых мономеров с гидрофильными сомономерами. В связи с этим была изучена сополимеризация синтезированных мономеров с различными гидрофильными сомономерами.

Сополимеризацию ВП с АА-N-ММК проводили методом химического инициирования, где в качестве инициатора использовали ДАК. Процесс

проводили в запаянных ампулах при 60⁰С предварительно дегазированных перед началом реакции. При изучении реакции сополимеризации глубина конверсии мономеров в сополимерах не превышала 10%. Состав сополимеров определяли на основании данных потенциометрического титрования. Строение полученных сополимеров доказывали ИК- спектроскопический методом.

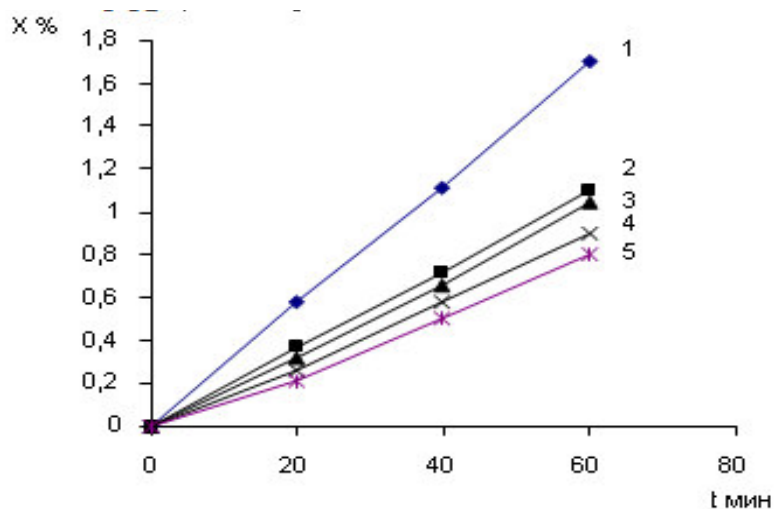


Рис.4. Зависимость выхода сополимера АА-Н-МК с N-ВП от продолжительности реакции при различных соотношениях мономеров. 1,2,3,4,5- соотношение мономеров АА-Н-МК с N-ВП 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8 [I]=1,13×10⁻² Т=333К. [M]=1,5 моль/л

На рис. 4 представлена зависимость скорости сополимеризации в изучаемой системе от исходного соотношения мономеров. Видно, что скорость сополимеризации возрастает с увеличением содержания АА-Н-МК в исходной мономерной смеси. Следовательно, винилпирролидон является менее активным мономером, чем акриламид молочной кислоты. Кинетические измерения, проведённые в водном растворе для состава сополимера, наблюдаемого при содержании в исходной смеси 20 моль% винилпирролидона, позволили определить порядок реакции по мономеру и инициатору и установить общее уравнение скорости радикальной сополимеризации АА-Н-МК с N-ВП в водном растворе, которое имеет следующий вид:

$$V=K[I]^{0,5} \times [M]^{1,5}$$

О радикальном характере процесса свидетельствует и величина энергии активации процесса, значение которой равно 60,3 кДж/моль.

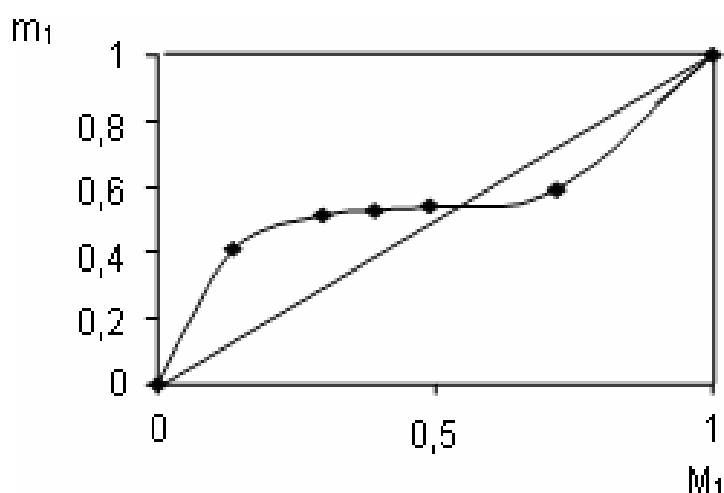


Рис.5. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси для системы AA-N-MMK - N-ВП

Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси, для изучаемой системы, представлена на рис.5.

С целью получения полимеров с рН-чувствительными свойствами изучена сополимеризация AA-N-МГК с N-ВП и AA, в присутствии ДАК, в водных растворах.

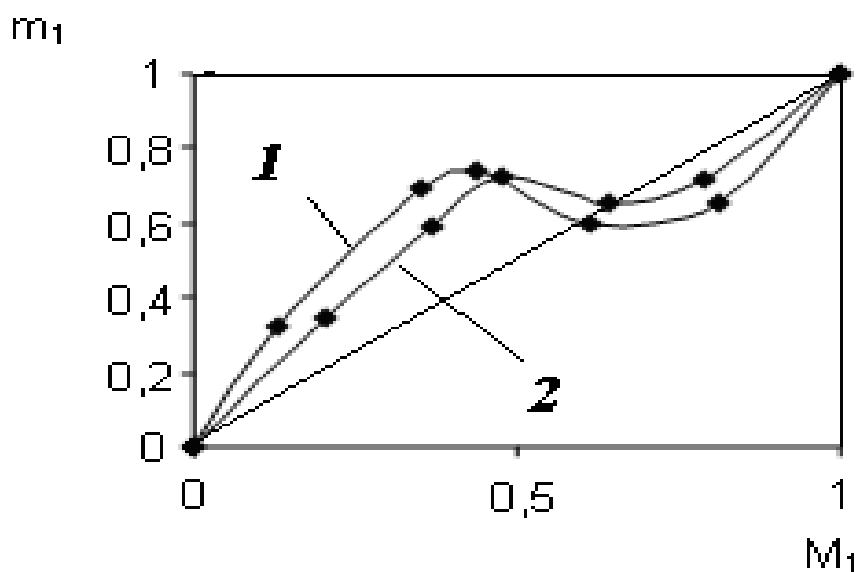


Рис.6. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси при сополимеризации 1- AA-N-МГК с AA и 2- AA-N-МГК с N-ВП

На рис. 6 представлена зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров для вышеуказанных изучаемых систем. Вид диаграммы состояния состава сополимеров соответствует случаю $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$.

Таблица 2

Значения констант сополимеризации и относительной активности радикалов к мономерам при сополимеризации синтезированных мономеров, на основе оксикислот с гидрофильными сомономерами

Сополимеры		Метод	r_1	r_2	$1/r_1$	$1/r_2$	$r_1 \cdot r_2$
M_1 (r_1)	M_2 (r_2)						
AA-N- ММК	ВП	Келена- Тюдоша	0,16	0,076	6,25	13,16	0,01216
		ЕБР	0,19	0,071	5,26	14,08	0,01349
AA-N- МГК	ВП	Келена- Тюдоша	0,48	0,074	2,083	13,51	0,0355
		ЕБР	0,48	0,093	2,083	10,73	0,045
AA-N- МГК	AA	Келена- Тюдоша	0,12	0,065	8,33	15,38	0,0078
		ЕБР	0,17	0,05	5,88	20	0,0085
AA-N- ММК	N,N- ДЭАА.	Келена- Тюдоша	0,43	0,103	2,33	9,71	0,0443
		ЕБР	0,45	0,10	2,22	10	0,045

Видно, что сополимеры сначала обогащены AA-N-ММК, а затем винилпирролидоном. Для оценки реакционной способности мономеров были рассчитаны константы сополимеризации для изучаемой системы. Их значения приведены в табл. 2.

Как видно из табл.2, относительная реакционная способность AA-N-ММК больше, чем у N-ВП. Значение констант сополимеризации меньше единицы, следовательно, полученные сополимеры имеют чередованную структуру.

Значения констант сополимеризации рассчитанные различными методами, представлены в таблице 2. Видно, что AA-N-МГК является более активным мономером, чем AA и N-ВП. Причиной более высокой активности мономеров на основе оксикислот является, по-видимому, наличие карбоксильных групп, увеличивающих реакционную способность двойной связи мономера.

С целью получения полимеров с термо- и рН-чувствительными свойствами изучена сополимеризация N,N-ДЭАА с AA-N-ММК. Сополимеризацию проводили в водных растворах, в присутствии ДАК в качестве инициатора. Состав сополимеров определяли потенциометрическим титрованием.

Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси, имеет S-образный характер, пересекая азеотропную кривую.

Полученные значения констант относительных активностей сомономеров (табл.2) показывают, что AA-N-МК является более активным мономером, по сравнению с N,N-ДЭАА.

Таким образом сополимеризацией мономеров на основе оксикислот с различными гидрофильными сомономерами, получены сополимеры содержащие амидные и карбоксильные группы в боковой цепи, которые могут обладать как рН- так и термочувствительными свойствами.

В третьей главе диссертации под названием «Физико-химические свойства и области возможные применения полимеров на основе N-замещённых акриламидов природных оксикислот» приведены результаты изучения физико-химических свойств полимеров на основе N-замещённых акриламидов природных оксикислот.

Исследования показали, что ПAA-N-ММК, ПAA-N-МГК растворяются в воде, метаноле, этаноле, ДМФА, ДМСО и некоторых других полярных растворителях, не растворяются в эфирах, бензоле и в углеводородах. Зависимость приведенной вязкости водных растворов ПAA-N-ММК, ПAA-N-МГК от концентрации полимера имеет аномальный вид, характерный для растворов полиэлектролитов. Выявлено, что в 0,001 молярном растворе HCl зависимость $\eta_{уд}/C$ от C для водных растворов ПAA-N-ММК, ПAA-N-МГК имеет прямолинейный характер, что позволяет изучить гидродинамические свойства в условиях подавления ионизации. На основе данных потенциометрического титрования водных растворов ПAA-N-ММК и ПAA-N-МГК, показано, что они относятся к классу поликислот со значениями pK_0 равными 4,0 и 3,8.

Для выявления термочувствительных свойств сополимеров была изучена вязкость водных растворов сополимеров AA-N-ММК с N,N – ДЭАА различного состава при различных температурах. При этом с увеличением температуры вязкость этих растворов уменьшается, что характерно для систем с нижней критической температурой смешения (НКТС).

С целью исследования рН-чувствительных свойств полученных в работе гидрогелей была изучена кинетика набухания ПГ в водных растворах. Увеличение рН-среды приводит к росту (рис.7), а ионной силы раствора к уменьшению степени набухания ПГ.

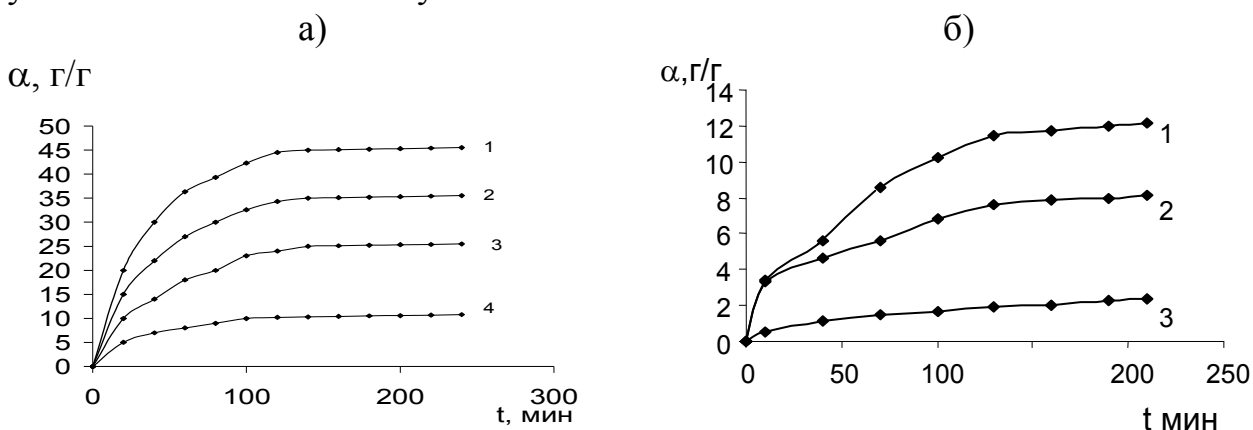


Рис.7. Зависимость степени набухания от времени при различных значениях рН-среды. (Т=298К. ПAA- N-МГК (а) 1, 2, 3, 4, - рН=9,15; 6,85; 3,15; 1,68; ПAA-N-ММК(б) 1, 2, 3 - рН=9,18; 6,85; 1,68 соответственно).

Причиной наблюдаемых эффектов является то, что с понижением значения рН-среды и увеличением ионной силы раствора вода становится «плохим» растворителем для ПГ. Это приводит к сворачиванию макромолекул и уменьшению степени набухания ПГ.

Таблица 3

Влияние температуры на степень набухания и на константу набухания в кислой и щелочной среде

рН среды	Т, К		α_{\max}		$K \cdot 10^{-3}$	
	АА- N-МГК	АА- N-ММК	АА- N-МГК	АА- N-ММК	ПАА- N-МГК	ПАА- N-ММК
1,68	298		12	8	4	4
	308		16	13,8	20	13
	318		9	4,5	8	2
12,45	298		37,5	12	20	6
	308		45,5	13,3	57	17
	318		31,5	8,2	21	8

В табл. 3 приведены значения констант набухания исследуемого полимера при различных температурах в кислой и щелочной среде. Видно, что экстремальный характер имеет не только зависимость степени набухания, но и зависимость константы скорости набухания от температуры. Такой ход кривых свидетельствует о наличии двух критических температур смещения в наблюдаемом интервале температур.

Таким образом, наличие в составе полимеров как амидных, так и карбоксильных групп приводит к появлению уникального свойства у полимера; появлению в небольшом интервале температур двух критических температур смещения.

В данной главе диссертации так же приведены результаты исследования биологической активности полиакриламида-N-метилена молочной кислоты и в их итоге показана возможность использования изучаемого полимера в качестве стимулятора роста растений. При этом, полимерная форма молочной кислоты увеличивает прорастание семян пшеницы с 70% до 95 %. На 40% эффективнее увеличивается рост саженцев пшеницы марки «Дўстлик».

В четвёртой главе диссертации под названием «**Методы получения мономеров и полимеров**» приведены свойства использованных реактивов, методика радикальной полимеризации и сополимеризации мономеров, и методика исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые на основе природных оксикислот синтезированы акриламидо-N-метилен гликолевая, акриламидо-N- гликолевая, акриламидо-N-метилен молочная, акриламидо-N- молочная кислоты. Анализ ИК-, ЯМР-, хроматомасс спектров позволяет доказать структуру полученных мономеров.

2. Исследована кинетика радикальной полимеризации акриламидо-N-метилен гликолевой, акриламидо-N-метилен молочной кислот в водном растворе и сравнена с кинетикой полимеризации известных мономеров. Показано, что скорость радикальной полимеризации исследуемых мономеров в водном растворе подчиняется обычным закономерностям радикальной полимеризации акриловых мономеров в растворе, а акриловый мономер, где заместитель связан с винильной группой сложноэфирной связью намного активнее мономера, где присоединение осуществляется за счёт амидной связи. Полученные результаты и кванто-химические расчёты позволяют объяснить отличие в реакционной способности этих мономеров различной подвижностью заместителя у двойной связи винильной группы мономера.

3. Выявлен экстремальный характер зависимости скорости полимеризации исследуемых мономеров от pH среды. Возрастание скорости в кислой и щелочной среде объясняется изменением значения $K_p/K_o^{0,5}$ и доказывает подчинение процесса полимеризации этих мономеров теории ионных пар Кабанова и Топчиева.

4. С целью получения pH- и термочувствительных гидрофильных полимеров впервые осуществлена сополимеризация акриламидо-N-метилен гликолевой, акриламидо-N-метилен молочной кислот с N-винилпирролидоном, акриламидом, N,N-диэтилакриламидом. Подтверждена большая активность сомономеров на основе оксикислот по сравнению с присоединяемыми мономерами. Такая высокая реакционная способность этих мономеров объясняется наличием в их составе карбоксильных групп.

5. Исследованием влияния pH и температуры среды на вязкость водных растворов, кинетики набухания и коллапса линейных и сшитых полимеров и сополимеров, на основе природных оксикислот показано наличие у них pH- и термочувствительных свойств. Наличие в составе полимеров как амидных, так и карбоксильных групп приводит к появлению у них уникального свойства: наличие в небольшом интервале температур двух критических температур смешения.

6. Проведённые биологические испытания полиакриламидо-N-метилен молочной кислоты выявили возможность её использования в качестве стимулятора роста растений. При этом показано, что полимерная форма молочной кислоты на 40% позволяет увеличить рост саженцев, на 15-20% всхожесть семян пшеницы сорта «Дуслик». Водорастворимый полимер на основе молочной кислоты внедрён в фермерском хозяйстве Шахризьябского района Кашкадарьинской области в качестве стимулятора роста семян

пшеницы (справка о внедрении от 18 января 2017 года № 03/20-92 Министерства сельского и водного хозяйства РУз). При использовании его на 10 гектарах средnezасолённой земли засеянной пшеницей может быть достигнут экономический эффект 1,6 млн. сум.

7. Получение радикальной полимеризацией стимул - чувствительных полимеров на основе акриламидов оксикислот соответствие процесса полимеризации теории Кабанова и Топчиева и исследование их физико-химических свойств, методы получения природных и синтетических функциональных полимеров использованы в фундаментальном проекте по теме ОТ-З-Ф-151 «Полимеры как носители биологически активных веществ, ингибиторы. Механизм действия дитерпеноидов» (НУУз, 2007-2011 гг.) для проведения исследований, позволяющих получать макромолекулярные терапевтические системы пролонгированного действия, целенаправленно доставляющие лекарственные вещества (справка ФТК-03-13/57 Комитета по координации развития науки и технологии от 18 января 2017 года). В результате проведённых научных исследований созданы новые стимул – чувствительные полимеры.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.27.06.2017. FM/K/T.03.01
AT INSTITUTE OF POLYMER CHEMISTRY AND PHYSICS**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

KHAZRATKULOVA SEVARA MUSINOVNA

**NATURAL HYDROXYACIDS N-SUBSTITUTED ACRYLAMIDES
RADICAL POLYMERIZATION**

02.00.06 – High-molecular compounds

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

Tashkent – 2017

Subject of dissertation of the doctor of philosophy (PhD) is registered at the Supreme Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan №B2017.1.PhD/K2.

The dissertation was carried out at the National University of Uzbekistan.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is placed on the website of the Scientific Council (polchemphys.uz) and on the website of “ZiyoNET” information-educational portal (www.ziynet.uz.)

Scientific supervisor: **Mukhamediev Mukhtarjan Ganievich**
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Official opponents: **Rafikov Adham Salimovich**
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Kudyshkin Valentin Olegovich
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Leading organization: **Tashkent Pharmaceutical Institute**

The defense of the dissertation will take place on «__» _____ 2017 at «__» o'clock at a meeting of Scientific council DSc.27.06.2017.FM/K/T.03.01 at the Institute of Polymer Chemistry and Physics (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiri str., 7^o, Ph.: (998-71)-241-85-94; fax: (998-71) 241-26-61; e-mail: polymer@academy.uz)

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

The abstract of the dissertation sent out on «__» _____ 2017
(mailing report № _____ as of «__» _____ 2017)

S.Sh. Rashidova
Chairman of scientific council for
awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science
Professor, Academician

N.R.Vahidova
Scientific secretary of scientific council
on award of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science

V.O.Kudyshkin
Chairman of scientific Seminar under Scientific
council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Science, Professor

INTRODUCTION (abstract of doctoral dissertation)

The aim of research work is to provide a stimulus - sensitive polymers by radical polymerization of monomers based on hydroxyacids and to determine the characteristics of their properties.

The object of the research work is the natural hydroxyacids, acrylamide, polyacrylamide, polymers and copolymers of hydroxyacids.

Scientific novelty of the research work:

for the first synthesized new monomers of a N-substituted acrylamide series based on hydroxy acids with ionic functional groups and developed the optimal conditions for obtaining pH - and temperature-sensitive water-soluble and water-swelling polymers.

the influence of various factors such as pH -media, ionic strength of the solution to radical polymerization and proven compliance kinetics and mechanism of the reaction Kabanova and Topchieva theory, the ability to control the radical polymerization of monomers of the process there have been confirmed;

by co-polymerization obtained of monomers from diethylacrylamide, N-vinylpyrrolidone obtained new temperature-sensitive polymers and the possibility of regulating their temperature-sensitive properties of the change in the composition of the copolymers;

it showed a positive effect on yield, growth of stems and efficiency of germination of wheat grains polyacrylamide methylene-N-lactic acid used as a plant growth promoter.

Implementation of the research results. On the basis of the research results of radical polymerization of N- substituted natural hydroxy acids:

the lactic acid-based polymers obtained are implemented in the farm «Tukhtaev Komil Tuhtaevich» in Shahrizabz district of Kashkadarya region (certificate No. 03/20-92 of the Ministry of Agriculture and Water Resources, from January 18, 2017 year). Implementation of the results in practice allows to increase the germination of wheat seeds from 70% to 95%, increase yields in saline lands by 3-5%;

obtaining a stimulus-sensitive polymers of acrylamides hydroxy acids with the help of radical polymerization, correspondence a polymerization process of Kabanov- Topchiev theory and investigation it physical – chemical properties, obtaining methods of the natural and synthetic functional polymers were used at performing of the fundamental OT-Z-F-151 project on the topic «The polymers as a carriers of a biological active substances, an inhibitors. An action mechanism of the diterpenoids» (NUUZ, 2007-2011 years) for research allowing to obtaining macromolecular therapeutic systems with prolonged action, specifically delivering drugs (Committed on coordination of development of science and technology the reference FTK-03-13/57, from January 18, 2017 year). The new stimulus-sensitive polymers in result of carried out research designed.

The structure and volume of the thesis. Structure of the dissertation consists of an introduction, four chapters, conclusion and bibliography. The volume of the dissertation is 120 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Хазраткулова С.М., Атаханов А.А., Мухамедиев М.Г., Махкамов М.А. Радиальная полимеризация акриламидо-N-метилена гликолевой кислоты // Вестник НУУз. -Ташкент, 2009. - №3. - С.113-118. (02.00.00, №12)

2. Хазраткулова С.М., Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г. Кинетика радикальной полимеризации акриламидо-N-метилена молочной кислоты в водных растворах // Узбекский химический журнал.-Ташкент, 2011. - С.50-52. (02.00.00, №6)

3. Хазраткулова С.М., Уринова Ш.Б., Мухамедиев М.Г. Сополимеризация акриламидо- N-метилена молочной кислоты с N-винилпирролидоном // Композиционные материалы. –Ташкент, 2016. - №4. –С.21-23. (02.00.00, №4);

4. Хазраткулова С.М., Мухамедиев М.Г., Махкамов М.А. Physic-chemical characteristics of polymers on the basis N-replaced acrilamides of natural oxacids //Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – Vienna, 2015. - № 9-10. - P.118-120. (02.00.00. 2015, №2)

II бўлим (II часть; II part)

5. S.M.Khazratkulova, M.G.Mukhamediev, I.B.Gulamova., M.A.Mahkamov., Peter Lieberzeit. Synthesis of polymers based on the lactic and citric acid. // Межд. науч.-техн. конф International Symposium on Polyelectrolytes – June 27-30 2016. – Москва, 2016. - pp-173.

6. Хазраткулова С.М., Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г. Радиальная полимеризация акриламидо-N-метилена молочной кислоты // Респ. науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы химии, физики и технологии полимеров». 9-10 ноябрь 2009. – Ташкент, 2009. - С.56-59.

7. Hazratkulova S.M., Mahkamov M.A., Muhamediev M.G., Gafurov D.R. Swelling and collapse of hydro gels on the base of (meth) acrilolcolyc acids.// Современные проблемы наук о полимерах Межд. науч.-техн. конф 15-17 апрель 2008. - Санкт-Петербург, 2008. - С. 38.

8. Хазраткулова С.М., Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г. Синтез и физико-химические свойства полимеров на основе акриламидо -N-метилена гликолевой кислоты.// Респ. науч.-техн. конф «Актуальные проблемы химии природных соединений». 18-19 март 2009. Ташкент, 2009. - С.194-195.

9. Хазраткулова С.М., Назаров Б.Б., Махкамов М.А. Радиальная полимеризация акриламидо-N-метилена молочной кислоты // Респ. науч.-техн. конф «Актуальные проблемы науки о полимерах» –Ташкент, 2010. С.10-11.

10. Хазраткулова С.М., Махкамов М.А., Гулямов И.Б., Тураев Ж.И., Дустмуродов И.А., Мухамедиев М.Г. Полимерные композиции на основе полиакриловой кислоты и бентонита и их физико-химические свойства// Вклад в инновационное развитие экономики. Межд. науч.-техн. конф о полимерах: 8-10 ноябрь, 2011 -Ташкент, 2011. – С 246-248.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали таҳририятида таҳрир қилинди.

Бичими $60 \times 84^{1/16}$. Ризограф босма усули. Times гарнитураси.
Шартли босма табағи: 2,75. Адади 100. Буюртма № 20.

«ЎзР Фанлар Академияси Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100170, Тошкент ш., Зиёлилар кўчаси, 13-уй.