

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.К.01.03
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ
БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

МАҲКАМОВ МУЗАФФАР АБДУҒАППОРОВИЧ

**КАРБОКСИЛ ГУРУҲЛИ ЯНГИ ФУНКЦИОНАЛ ПОЛИМЕРЛАРНИНГ
ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

**02.00.04-Физик кимё
02.00.06-Юқори молекуляр бирикмалар**

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

Тошкент – 2018

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)
Contents of the dissertation of doctor of science (DSc)

Махкамов Музаффар Абдуғаппорович

Карбоксил гуруҳли янги функционал полимерларнинг физик-химёвий хоссалари..... 3

Махкамов Музаффар Абдуғаппарович

Физико-химические свойства новых функциональных полимеров с карбоксильными группами..... 29

Mahkamov Muzaffar Abdugapparovich

Physico-chemical properties of new functional polymers with carboxyl groups 55

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 59

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.К.01.03
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ
БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

МАҲКАМОВ МУЗАФФАР АБДУГАППОРОВИЧ

**КАРБОКСИЛ ГУРУҲЛИ ЯНГИ ФУНКЦИОНАЛ ПОЛИМЕРЛАРНИНГ
ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

**02.00.04-Физик кимё
02.00.06-Юқори молекуляр бирикмалар**

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

Тошкент – 2018

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2017.1.DSc/K7 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (ik-kimyo.nuu.uz) ва «Ziynet» Ахборот таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Рафиков Адхам Салимович
кимё фанлари доктори, профессор

Аминов Собиржон Нигматович
кимё фанлари доктори, профессор

Исмоилов Равшан Исроилович
кимё фанлари доктори

Етакчи ташкилот:

Тошкент кимё технология институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.27.06.2017.K.01.03 рақамли Илмий кенгаш асосидаги бир марталик илмий кенгашнинг 2018 йил «__» _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871)227-12-24, факс: (+99824) 246-53-21; 246-02-24. E-mail:chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (__ рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (99871) 246-53-21; 246-02-24; e-mail:nauka@nuu.uz.

Диссертация автореферати 2018 йил «__» _____ куни тарқатилди.
(2018 йил «__» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

Х.Т.Шарипов

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

Д.А.Гафурова

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

Т.М.Бабаев

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

Кириш (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳонда иқтисодийнинг муҳим тармоқларидан ҳисобланган кимё саноати, қишлоқ хўжалиги ва фармацевтикада ишлатилаётган кимёвий маҳсулотларнинг асосий улуши полимерларга тегишли бўлиб, уларга бўлган эҳтиёж кун сайин ортмоқда. Айниқса, янги гидрофил хусусиятли функционал полимерларни синтез қилиш ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини текшириш бўйича кенг кўламли изланишлар олиб борилмоқда. Бундай полимерлар асосан тиббиётда, фармакологияда, биотехнологияда, қишлоқ хўжалигида, текстил саноатида, атроф-муҳит муҳофазасида қўлланилади.

Гидрофил хусусиятли юқори молекуляр бирикмалар орасида карбоксил гуруҳга эга полимерлар алоҳида ўрин тутди. Бугунги кунда карбоксил гуруҳли полимерларни ҳосил бўлиш кинетикаси ва механизмини аниқлаш, физик-кимёвий хоссаларини йўналтирилган равишда яхшилаш, органик ва ноорганик бирикмалар билан комплексларини олиш, биологик фаол бирикмаларни иммобилизациялаш, каталитик хоссага эга бўлган металл нанозаррачалари тутган полимер гидрогеллар, полимер композициялар ва стимул сезгир тизимлар яратиш ҳамда иқтисодийнинг истиқболли соҳаларига жорий қилиш бўйича илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Мамлакатимизда сўнгги вақтларда маҳаллий хомашёлар асосида янги турдаги функционал полимер материаллар яратиш ва уларни импорт қилинувчи маҳсулотлар ўрнига амалиётга жорий этиш муаммосини ечишга алоҳида эътибор қаратилган. Мазкур йўналишда турли ионитлар, доривор моддалар, гидрогеллар, криогеллар ва бошқа материаллар олишда муҳим натижалар қўлга киритилди. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ «маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш, принципиал жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш, шу асосда ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлаш» вазифалари белгилаб берилган. Бу борада карбоксил гуруҳга эга сувда эрувчан ва бўкувчан янги истиқболли функционал полимерлар ва полимер композициялар олиниши ва хоссаларининг физик-кимёсини тадқиқ қилиш ҳамда фойдаланиш соҳаларини аниқлаш, турли соҳаларда амалиётга тадбиқ этиш катта аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, 2017 йил 29 августдаги ПҚ-3246-сон «Кимё саноати ташкилотларининг экспорт-импорт фаолиятини такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сон «2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури тўғрисида», 2018 йил 17 январдаги ПҚ-3479 сон «Мамлакат иқтисодийи

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» фармони.

тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хом ашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида»ги қарорлари ва ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялари» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи². Карбоксил гуруҳ тутган функционал полимерлар синтези, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш ва амалиётга қўллаш соҳалари бўйича илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан: Weizmann Institute of Science (Исроил), University of Potsdam (Германия), Istanbul Technical University (Туркия), Institute of Physical Chemistry (Германия), Nagoya University (Япония), University of Chicago (АҚШ), Yale University (АҚШ), А.В.Топчиев номидаги нефткимёвий синтез институти (Россия), Москва Давлат университети (Россия), Полимер материаллар ва технологиялари институти (Қозоғистон), Кимё фанлари институти (Қозоғистон), Ўзбекистон Миллий университетида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Карбоксил гуруҳли янги функционал полимерларни синтез қилиш, уларнинг физик-кимёвий хоссалари бўйича олиб борилган илмий изланишлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: крахмални кимёвий модификациялаш орқали янги сувда эрувчан полимерлар синтез қилинган (Payame Noor University, Эрон; National Research Center, Миср; Tianjun university, Хитой; Nanjing university, Хитой); карбоксил гуруҳли полимерлар билан турли табиий тўлдирувчилар, яъни бентонит гилмоялари асосидаги полимер композициялар яратилган (Toyota Technological Institute, Япония; National Technical University of Athens, Греция; Sharda University, Хиндистон; Физик-кимёвий илмий тадқиқот институти, Россия); целлюлоза ва унинг ҳосилалари асосида карбоксил гуруҳли гидрофил полимерлар олинган (Полимерлар кимёси ва физикаси институти, Ўзбекистон; Биоорганик кимё институти, Ўзбекистон); карбоксил гуруҳ тутган пектин моддалар олинган ва уларни биологик фаол бирикмалар билан модификацияланган (Ўсимлик моддалар кимёси институти, Ўзбекистон).

Дунёда гидрофил функционал полимерларни синтез қилиш ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини текшириш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устивор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: рН ва термосезгир полимерлар олиниши ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш; нефть-газ кимёсида қўлланиладиган гидрогеллар олиш; реакцион қобилятли

²Диссертация мавзуси бўйича халқаро илмий тадқиқотларнинг шарҳи <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com>, <http://www.fundamental-research.ru>, <http://www.km.ru>, <http://www.dissercat.com> ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

функционал полимерлар ҳосил бўлишининг кинетикаси ва механизмини аниқлаш; тиббиётда ва қишлоқ хўжалигида фойдаланиладиган сувда эрувчан ёки бўкувчан полимерлар синтез қилиш; каталитик хоссага эга бўлган металл нанозаррачалари тутган полимер гидрогеллар синтези қилиш ва хоссаларини аниқлаш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Карбоксил гуруҳ тутган полиэлектродитларни физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш борасидаги дастлабки тадқиқотлар Н.Kuhn (АҚШ), А.Katzir-Katchalsky (Исроил) ва R.M.Fuoss (АҚШ) каби олимлар номи билан боғлиқ. Юқори молекуляр бирикмалар соҳасидаги йирик олим В.А.Кабанов (Россия) биринчилардан бўлиб карбоксил гуруҳлари тутган мономерларнинг сувли эритмаларда полимерланишини тизимли равишда ўрганган олимлардан биридир. У эритувчи табиатини нафақат карбоксил гуруҳ тутган мономерларнинг (со)полимерланиш тезлигига, шу билан бирга ҳосил бўлаётган (со)полимерларнинг тузилиши ва физик-кимёвий хоссаларига ҳам катта таъсир қилишини кўрсатиб берган.

Полиэлектродит эритмаларнинг физик-кимёвий хоссалари, жумладан улар эритмаларининг қовушқоқлиги ва ионланишини ўрганишда S.A. Rice (АҚШ) ва M. Nagasawa (Япония) каби олимларни ҳиссалари бекиёс. Полиэлектродитларни қуйимолекуляр ва юқори молекуляр бирикмалар билан комплекс ҳосил қилишини ўрганишга акад. Е.А.Бектуров (Қозоғистон) ва проф. С.Е.Кудайбергеновларнинг (Қозоғистон) қўшган ҳиссалари катта. Ўзбекистон олимлари томонидан ҳам турли синтетик ва сунъий полиэлектродитлар синтези ҳамда уларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш бўйича академиклар Х.У.Усмонов, К.С.Ахмедов, С.Ш.Рашидова, М.А.Асқаров, С.С.Негматов, А.С.Тураев, А.Т.Джалилов, Г.Р.Рахмонбердиев, профессорлар Т.М.Бабаев, Ф.А.Магруппов, А.А.Саримсоқов, Х.И.Акбаров, У.К.Ахмедов, М.Г.Мухамедиев, В.О.Кудишкинлар томонидан кўплаб илмий тадқиқотлар олиб борилган. Табиий биологик фаол бирикмалар асосида дунёда биринчилардан бўлиб тиббий-биологик фаол функционал полимерлар синтез қилган олим проф. У.Н.Мусаевни алоҳида таъкидлаб ўтиш жоиздир.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг Ф.3.6 «Сувда эрувчан ва гель ҳосил қилувчи янги стимул сезгир полифункционал полимерлар яратишнинг фундаментал асослари» (2002-2006 йй); ОТ.3.Ф.151. «Полимерлар биологик фаол бирикмаларни ташувчилари сифатида, ингибиторлар. Детерпеноидларнинг таъсир механизми» (2007-2011 йй); Ф-7-56 «Комбинирилган таъсирга эга стимул-сезгир композицион полимер геллар яратишнинг илмий асослари» (2012-2016 йй) мавзуларидаги фундаментал ва А-12-69 «Крахмалнинг сувда эрувчан ва гель ҳосил қилувчи ҳосилалари олишининг ресурстежамкор технологияларини ишлаб чиқиш» (2015-2017 йй) мавзусидаги амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади карбоксил гуруҳи тутган сувда эрувчан ва бўкувчан янги функционал полимерлар олиш ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

карбоксил гуруҳлар тутган сувда эрувчан ва бўкувчи янги функционал полимер ва полимер композициялар олинишининг физик-кимёси;

метакрилоилгликол кислотасининг сувли эритмаларда радикал полимерланиш кинетикасига ва ҳосил бўлаётган полимерларнинг физик-кимёвий хоссаларига муҳит таъсирини аниқлаш;

полиметакрилоилгликол кислотаси сувли эритмаларининг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш;

метакрилоилгликол кислотаси асосидаги сувда эрувчан ва бўкувчан полимерларнинг турли доривор моддалар билан таъсирлашуви кинетикаси ва термодинамикасини кўриб чиқиш;

крахмални қаттиқ фазада кимёвий модификациялаш орқали карбоксиметил крахмал олиш ва унинг сувли эритмаларини физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш;

бентонит гилмоялари иштирокида акрилкислотасини интеркаляцион полимерлаш орқали полимер композициялар олиш ва уларнинг тузилишини аниқлаш;

олинган полимер композицияларнинг турли қуйи молекуляр бирикмалар билан таъсирлашувини физик-кимёсини тадқиқ қилиш.

Тадқиқотнинг объекти метакрилоилгликол кислотаси, полиметакрилоилгликол кислотаси, жўхори крахмали, карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи, полиакрил кислотаси ва бентонит гилмояси асосидаги полимер композициялар, доривор ва бўёқ моддалар ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети карбоксил гуруҳлар тутган полимерларнинг физик-кимёвий хоссаларини уларнинг тузилиши ва олиниш шароитларига боғлиқлигини ҳамда қуйимолекуляр органик бирикмалар билан таъсирлашувининг физик-кимёвий параметрларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. УВ- ва ИҚ-спектроскопия, гравиметрия, рентген тузилиш таҳлили, оптик ва сканирловчи электрон микроскопия, эксклюзив суюқлик хроматографияси, потенциометрия, ультрацентрифугалаш, вискозиметрия, дилатометрия ва бошқа усуллар.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор янги мономер-метакрилоилгликол кислотасининг сувли эритмаларда радикал полимерланишида мономернинг полимерланиш тезлиги ҳамда ҳосил бўлаётган полимерларнинг физик-кимёвий хоссаларига эритма рН-қиймати ва ион кучи таъсир этиши исботланган;

полиметакрилоилгликол кислотаси сувли эритмаларининг гидродинамик хоссалари текширилиб, Марк-Кун-Хаувинк тенгламасидаги «К» ва « α » параметрлари, Кун сегменти ва макромолекулалар занжири учлари орасидаги масофанинг ўртача квадрат қийматлари аниқланган;

метакрилоилгликол кислотаси асосидаги турли чокловчи воситалар билан чокланган гидрогелларнинг сувли эритмаларда бўкиш жараёни текширилиб гелларнинг бўкиш даражаси ва тўрсимон тузилиш параметрларининг олиниш шароитига боғлиқлиги аниқланган;

каттиқ фазада крахмални кимёвий модификациялаш йўли билан карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи олиниб, унинг сувли эритмаларини физик-кимёвий хоссалари аниқланган;

акрил кислотаси ва маҳаллий «Навбахор» бентонит гилмоялари асосида “*in situ*” интеркаляцион полимерлаш усули билан чокланган тузилишга эга полимер композициялар олинган ва уларни қуйимолекуляр органик бирикмалар билан таъсирлашувини текшириш орқали композицияларнинг таркибига бентонит киритилмаган гелларга нисбатан юқорироқ сорбцион хоссаларга эга эканлиги исботланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

гликол кислотаси асосида янги карбоксил гуруҳи тутган сунъий функционал полимер-полиметакрилоилгликол кислотаси олишнинг мақбул шароитлари аниқланган;

карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи асосидаги комплекс қуюқлаштирувчилар ОАЖ«Bukhara Brilliant Silk» корхонасида пахта-ипак типига аралаш матоларига гул босишда синовдан ўтказилиб импорт қилинадиган маҳсулотларга нисбатан самарадор эканлиги аниқланган;

полиакрил кислотаси ва «Навбахор» бентонити асосида полимер композициялар олиниб, улар сорбентлар сифатида қўлланилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончилиги. Тадқиқот натижаларининг ишончилиги ишда қўлланилган физик-кимёвий усуллар ИҚ- ва УБ-спектроскопия, оптик ва сканирловчи микроскопия, рентген тузилиш анализи, потенциометрик титрлаш ҳамда моддаларни идентификациялашнинг кимёвий усуллари ёрдамидан фойдаланилгани билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти ионоген мономерларнинг радикал полимерланиш кинетикаси ҳақидаги фундаментал тасавурларни кенгайтирилганлиги, тўрсимон тузилишга эга полимерлар синтези борасидаги назарий тушунчаларни ривожлантирилганлиги, метакрилоилгликол кислотаси асосида олинган янги сувда эрувчан ва бўкувчан рН-сезгир, реакцион қобилиятли полимерлар яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузидан сувли эритмаларни қовушқоқлигини оширувчилар сифатида қўлланилиши ҳамда у асосидаги композициялар қуюқлаштирувчилар сифатида текстил саноатида матоларга гул босишда синовлардан ўтказилиб ишлаб чиқаришга жорий қилинганлигидадир.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Карбоксил гуруҳ тутган янги функционал полимерлар ва полимер композициялар олиш ҳамда уларнинг физик-кимёвий хоссалари бўйича олинган натижалар асосида:

полиметакрилоилгликол кислотаси Австриянинг Вена университетида «Гидрофил функционал полимерлар биосенсорлар сифатида» лойиҳасини бажаришда рН-сезгир полимерлар сифатида фойдаланилган (Австриянинг Вена университети 2017 йил 24 июлдаги маълумотномаси). Натижада янги сенсор материаллар ва микроорганизмларни боғловчи полимер тизимлар яратиш имконини берган;

полиакрил кислотаси ва бентонит гилмоёси асосида олинган полимер композицион материаллар «Farg'onaazot» АЖ амалиётга жорий этилган («Farg'onaazot» АЖ корхонасининг 2017 йил 15 мартдаги 37/1465-сон маълумотномаси). Натижада оқова сувлардаги ионлар (NH_4^+ , SO_4^{-2} , Cl^- ва бошқ.) миқдорини 15% гача камайтириш имконини берган;

карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи асосида икки турдаги янги композицион қуюқлаштирувчилар «Bukhara Brilliant Silk» ОАЖда амалиётга жорий этилган («O'zbekipaksanoat» уюшмасининг 2018 йил 29 январдаги ША-02-18/133-сон маълумотномаси). Натижада импорт қилинувчи аналогларга нисбатан ранг босишда ишлаб чиқилган қуюқлаштирувчиларнинг матодан ювилиши ўртача 30% га юқори бўлиш имконини берган;

махаллий хомашё асосида олинган карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи КА-11.004 рақамли «Альпек, экдинокс антигельминтик дори воситалари ва альбендозолнинг суспензион шаклини ишлаб чиқиш» мавзусидаги амалий лойиҳада албендозолнинг полимер комплекслари олишда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фан ва технологиялар агентлигининг 2017 йил 26 декабрдаги ФТА-02-11/1360-сон маълумотномаси). Натижада улар асосида таъсир муддати узайтирилган янги полимер дори шакллари яратиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Диссертация ишининг натижалари 14 та, жумладан 5 та халқаро ва 9 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 37 та илмий иш чоп этилган, шулардан биттаси монография, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 12 та мақола, жумладан 6 таси республика ва 6 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 200 бетни ташкил этади.

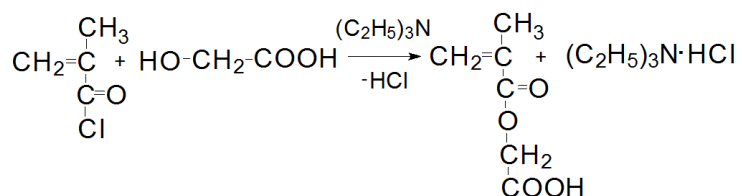
ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари тавсифланган, унинг объекти, предмети ва усуллари аниқланган, Ўзбекистон Республикасида фан ва технологиялар ривожининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатиб берилган, диссертация мавзуси бўйича халқаро илмий тадқиқотлар шарҳи, муаммонинг ўрганилганлик даражаси келтирилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, уларнинг ишончлилиги асосланган, натижаларни амалиётга жорий этиш бўйича қисқача маълумот берилган, ишнинг апробацияси натижалари, чоп этилган ишлар ва диссертация тузилиши тўғрисидаги маълумотлар келтирилган.

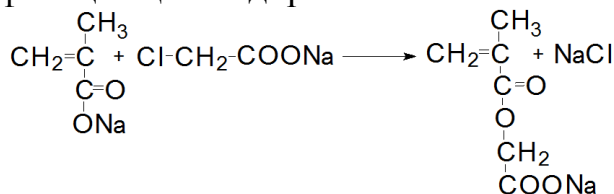
Диссертациянинг «**Карбоксил гуруҳли функционал полимерлар синтези ва хоссаларининг физик-кимёвий жиҳатлари**» деб номланган **биринчи бобида** диссертация мавзуси бўйича халқаро ва республикамиздаги илмий тадқиқотлар шарҳи келтирилиб, унда полиэлектrolитларнинг ва уларнинг турли комплексларини физик-кимёвий хоссалари кўриб чиқилган. Илмий-техника ва патент ахбороти ўрганилиб, керакли физик-кимёвий хоссаларга эга бўлган карбоксил гуруҳ тутган функционал полимерларни мақсадли синтез қилиш йўналишлари таҳлил қилинган. Карбоксил гуруҳли мономерларнинг (со)полимерланиш кинетикаси ва сополимерларнинг таркибини бошқариш кўриб чиқилган. Мавжуд назарий ва амалий натижалар таҳлили асосида вазифанинг қўйилиши тавсифланган, мавзунинг долзарблиги ва аҳамияти асосланган, саноатнинг турли соҳаларида қўллаш мақсадида карбоксил гуруҳли янги функционал полимерлар синтез қилиш зарурияти тўғрисида хулосалар чиқарилган.

Диссертациянинг «**Янги карбоксил гуруҳли полимерлар синтезининг физик-кимёвий хусусиятлари**» деб номланган **иккинчи бобида** янги сунъий мономер-метакрилоилгликол кислотаси (МАГК) синтез қилиш усуллари; мономернинг сувли эритмаларда радикал полимерланиш кинетикаси натижалари; ҳосил бўлаётган полимернинг физик-кимёвий хоссаларига реакцион муҳит табиатининг таъсири; МАГК асосида турли чокловчи воситалар иштирокида чокланган полимерлар олиш кинетикаси; крахмални монохлорсирка кислотасининг натрийли тузи иштирокида қаттиқ фазада карбоксиметиллаш реакциясига турли омиллар таъсири; полиакрил кислотаси ва бентонит гилмоysi асосида полимер композициялар олиш натижалари келтирилган.

Метакрилоилгликол кислотасининг радикал полимерланиш кинетикасининг ўзига хос хусусиятлари. МАГК икки усулда синтез қилинган. Биринчи усулда МАГК синтези учун гликол кислотасини Шоттен-Бауман усулидан фойдаланиб метакрил кислотасининг хлорангидриди билан қуруқ 1,4-диоксан муҳитида ациллаш реакцияси олиб борилди, реакцияда ажралиб чиқаётган HCl акцептори сифатида мўл миқдорда олинган триэтанолламин ишлатилди:



Иккинчи усул метакрил кислотасини натрийли тузини хлорсирка кислотасининг натрийли тузи билан диметилформаид мухитида куйидаги схема бўйича этерификация қилишдир:



олинган маҳсулотни сўнгра кислотали шаклга ўтказилади.

Синтез қилинган мономернинг баъзи бир физик-кимёвий кўрсаткичлари 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал

МАГКнинг физик-кимёвий кўрсаткичлари

Формула	Мол. масса	T _{кайн} , К, 10 мм. сим. ус	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR, см ³ /г		Бром. сони		Кис. сони	
					Топ.	Ҳис.	Топ.	Ҳис.	Топ.	Ҳис.
C ₆ H ₈ O ₄	144	368-371	0,982	1,415	33,71	32,63	179,2	180	382	390

МАГКнинг кимёвий тузилиши унинг ИҚ-спектрини таҳлил қилиш, молекуляр рефракциясини ҳисоблаш, бром ва кислота сонларини аниқлаш ёрдамида идентификация қилинди.

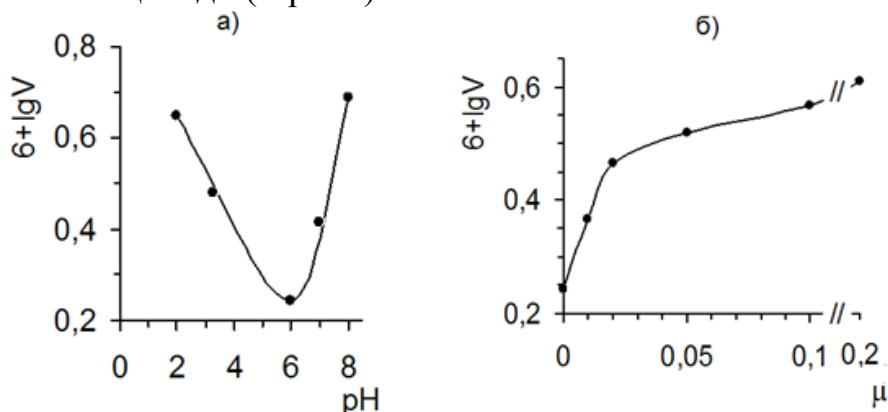
МАГКнинг сувли эритмада радикал полимерланиш кинетикаси азо-изомой кислотасининг динитрили (АИКД) инициатори иштирокида 333К да дилатометрик усулда ўрганилди. МАГКни инициаторнинг ва мономернинг турли концентрацияларида радикал полимерланиш кинетикасини ўрганиш асосида куйидаги кўринишга эга полимерланиш тезлигининг умумий тенгламаси олинди:

$$V_n = K_m [I]^{0,5} [M]^{1,2};$$

Олинган *m* ва *n* қийматлари шуни кўрсатадики, МАГК нинг сувли эритмаларда АИКД инициатори иштирокида полимерланиши акрил мономерларнинг эритмада полимерланишининг одатдаги радикал полимерланиш қонуниятларига бўйсунди. Мономер бўйича реакция тартибининг назарий бир қийматидан юқори эканлигини ушбу мономерни сувли эритмаларда карбон кислоталар учун хос бўлган ассоциатлар ҳосил қилиши билан тушунтирилади.

Маълумки, ионланувчи мономерларнинг сувли эритмаларда радикал полимерланиши ва сополимерланиши муҳит табиатини ўзгаришига жуда ҳам таъсирчан. МАГК ҳам ионоген функционал гуруҳ тутган бўлгани учун унинг радикал полимерланиш тезлигига ионоген гуруҳларни диссоциаланиш қобилиятини ўзгаришига сабабчи бўладиган омиллар, жумладан куйимолекуляр тузлар иштироки ва муҳит рН қийматини таъсирини ўрганиш талаб этилади. Шу мақсадда МАГКни муҳити турли рН қийматларга ва ион

кучига эга сувли эритмаларда радикал полимерланиш кинетикаси ўрганилди. Бунда кислотали ва ишқорий муҳитларда, ҳамда эритмага қуйимолекуляр туз (КСІ) киритилиши натижасида МАГКнинг полимерланиш тезлиги сезиларли даражада ортиши аниқланди (1-расм).



1-расм. МАГКнинг полимерланиш тезлигини эритма рН қиймати (а) ва ион кучига (б) боғлиқлиги. $[M]=0,35$ моль/л, $[I]=1,52 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T=333K$.

1.а-расмдан кўриниб турибдики, МАГК полимерланиш тезлигининг логарифмик қийматини эритма рНга боғлиқлиги экстремал характерга эга бўлиб, минимум нейтрал муҳитларда кузатилади. Эритмада ион кучининг ортиши ҳам мономернинг полимерланиш тезлигини ошишига олиб келади (1.б-расм). Ушбу ходисани сабабини аниқлаш учун МАГКни полимерланишини радикал реакцияларни самарали ингибитори 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксил («ТЕМПО») иштирокида ўрганилиб $K_p/K_o^{0,5}$ қиймати аниқланди. Олинган натижалар 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал

МАГКни муҳитнинг турли рН қийматларида ва КСІ иштирокида полимерланишида иницирланиш тезлиги ва $K_p/K_o^{0,5}$ катталиги қийматлари ($[M]=0,69$ моль/л, $[I]=4,6 \cdot 10^{-3}$ моль, $T=333K$)

Муҳит	$V \cdot 10^5$, моль/л·сек	$V_{ин} \cdot 10^8$, моль/л·сек	$K_p/K_o^{0,5}$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} ·сек ^{0,5}
рН=2	4,40	3,6	0,36
Сув (рН=6)	1,90	3,4	0,16
рН=8	4,63	3,5	0,39
$\mu=0,1$ (рН=6)	4,13	3,6	0,34

2-жадвалдан кўриниб турибдики, рН=2 ва рН=8, ҳамда реакцион эритмага КСІ қўшилиши иницирланиш тезлигини ўзгаришига олиб келмайди. Лекин ўрганилган шароитларда полимерланиш тезлиги ва $K_p/K_o^{0,5}$ қиймати бир-бирига мос равишда ўзгаради. Бу ўрганилган муҳитларда МАГКнинг полимерланиш реакцияси тезлиги ўзгариши $K_p/K_o^{0,5}$ қийматини ўзгариши ҳисобига бораётганини кўрсатади. Шунинг учун ҳам МАГКнинг радикал полимерланиши механизмини аниқлаш мақсадида мономерни фотохимёвий полимерланишини ўрганиш орқали полимер занжирларининг ўсиш ва узилиш константалари абсолют қийматлари аниқланди. МАГКнинг сувли эритмаларда фотохимёвий полимерланиши дилатометрик усулда, $\lambda=365$ нм нур узунлигидаги УБ-нурланиш таъсирида,

фотосенсибилизатор сифатида АИКД иштирокида ва 308К ҳароратда тадқиқ қилинди. МАГКнинг “айланувчи сектор” усули билан полимерланишини ўрганиш натижалари асосида K_p/K_o қийматлари аниқланди. $K_p/K_o^{0,5}$ ва K_p/K_o қийматларининг жамланмасидан фойдаланиб K_p ва K_o константаларининг абсолют қийматлари ҳисобланди, улар 3-жадвалда келтирилган.

3-жадвал

МАГКнинг полимерланишидаги элементар реакциялар тезлик константалари қийматлари ($[M]=0,694$ моль/л, $[I]=3,04 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T=308$ К, $\lambda=356$ нм, $P=T_{\text{ёп}}/T_{\text{қор}}=1$)

Муҳит	$V \cdot 10^5$	$V_{ин} \cdot 10^8$	$K_p/K_o^{0,5}$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} с ^{0,5}	τ , с.	$K_p/K_o \cdot 10^5$	$K_p \cdot 10^{-3}$	$K_o \cdot 10^{-8}$
	моль/л·с						
pH=2,5	1,11	1,61	0,13	0,88	1,51	1,21	0,80
pH=6	0,58	1,58	0,07	0,83	0,74	0,69	0,93
pH=8	1,18	1,60	0,14	0,87	1,59	1,31	0,83
$\mu=0,1$	1,04	1,60	0,13	0,87	1,40	1,16	0,83

3-жадвалдан кўришиб турибдики, иницирланиш тезлиги ва K_o катталиги қийматлари тадқиқ қилинган тизимларда амалда деярли ўзгармайди, занжир ўсиш тезлик константаси қиймати эса полимерланиш тезлигига мос равишда ўзгаради. Олинган натижалар асосида полимерланиш тезлигини муҳит ўзгариши билан ортиши ПМАГКнинг ионланган радикаларини тизимга киритилган ташқи ионлар билан электростатик таъсирлашувлари натижаси бўлиб, у полимер занжирининг ўсиш тезлигини ортишига олиб келади деган хулоса келиб чиқади. Шундай қилиб МАГКнинг радикал полимерланишида ионоген гуруҳнинг мономер кўшбоғидан узоқда бўлишига қарамай электростатик таъсирлашувлар мономер ва ўсаётган радикал иштирокидаги занжир ўсиши тезлигига жуда кучли таъсир кўрсатади.

Реакцион аралашма pH қиймати ва ион кучининг ҳосил бўлаётган полимерларнинг молекуляр массавий кўрсаткичларига таъсирини аниқлаш мақсадида турли шароитларда олинган полимер намуналарини эксклюзив суюқлик хроматографияси (ЭСХ) ёрдамида ўртача молекуляр массалари ва полидисперслик даражаси аниқланди. Полимерларнинг молекуляр массавий тавсифларини аниқлаш натижалари кинетик ўзгаришлар билан солиштирилган ҳолда 4-жадвалда келтирилган.

4-жадвал

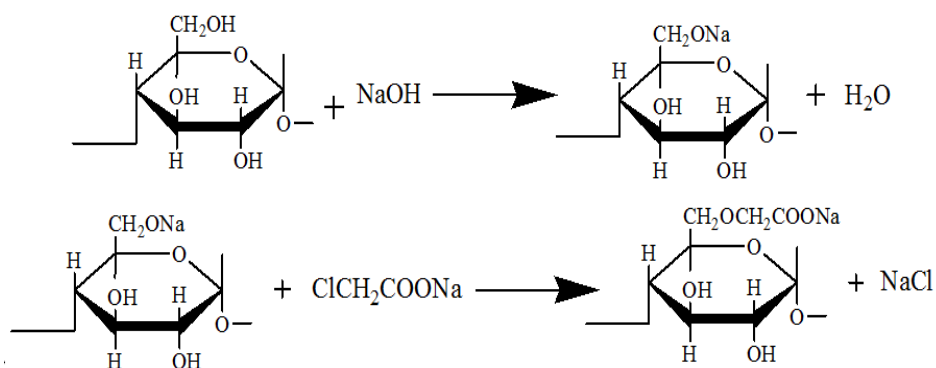
Муҳит pH қиймати ва эритма ион кучининг МАГКнинг полимерланиш тезлиги ва олинган полимерларнинг ўртача молекуляр массаси ва полидисперслик даражаси га таъсири

Полимерланиш шароити	$V \cdot 10^5$, моль/л·сек	$M_w \cdot 10^{-5}$	$M_n \cdot 10^{-5}$	M_w/M_n
Сув (pH=6)	1,90	2,93	1,64	1,79
pH=2	4,40	5,85	3,4	1,72
pH=8	4,63	5,58	3,16	1,76
$\mu=0,1$ (pH=6)	4,13	3,34	1,41	2,36

4-жадвалдан кўришиб турибдики, синтез қилинган полимерларнинг молекуляр массалари мономернинг полимерланиш тезлигига мос равишда

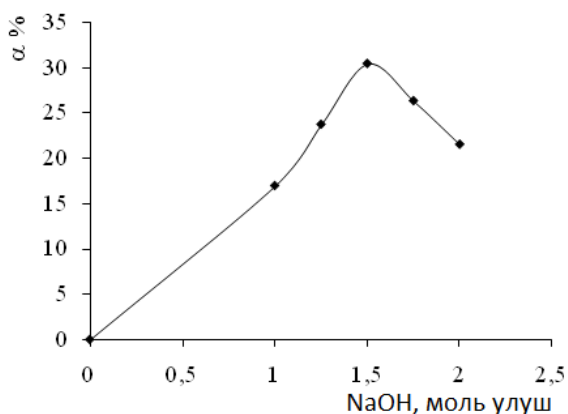
МАГК асосида ГМДАА ва А-N-ОЭАА иштирокида олинган ПГлар учун ҳам ўхшаш натижалар олинди. Тадқиқотлар МБАА иштирокида олинган ПГларнинг бўкиш даражаси ГМДАА ва А-N-ОЭАА иштирокида олинган ПГга нисбатан юқори эканлигини кўрсатди. Демак, ГМДАА ва А-N-ОЭАА структураларидаги кўшбоғларнинг бир-биридан узок бўлишига қарамай уларнинг гидрофоблиги ушбу ЧВ иштирокида олинган ПГларнинг бўкишини қийинлаштиради.

Карбоксиметилкрахмални натрийли тузини крахмални қаттиқ фазада кимёвий модификациялаш орқали синтези. Карбоксиметилкрахмални натрийли тузи (Na-КМК) олишнинг барча маълум усуллариининг мақсади маҳсулотнинг истеъмол сифатини, масалан, унинг сувда эрувчанлиги ва асосий маҳсулот улушини оширишдан иборат. Ушбу ишда жўхори КРни монохлорсирка кислотасининг натрийли тузи (Na-МХСК) билан NaOH иштирокида сувли эритмада ва қаттиқ фазада карбоксиметиллаш амалга оширилди:

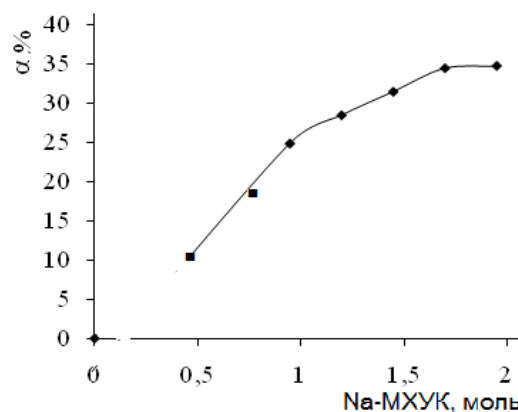


Ишда олинган Na-КМК намуналари оқ рангли кукунсимон кўринишда бўлиб, табиий КРдан фарқли равишда хона ҳароратида сувда яхши эриши билан бирга юқори ковушқоқликка эга бўлган бир жинсли эритмалар ҳосил қилади. Ўтказилган тадқиқотлар қаттиқ фазада олинган Na-КМКнинг алмашиниш даражаси (АД) сувли эритмада олинган намуналарникига нисбатан кам эканлигини кўрсатди. Шунга қарамай Na-КМК олиш учун қаттиқ фазада усул маъқул топилди, чунки саноат синовлари натижасида уларнинг технологик кўрсаткичларини текстил саноатида ишлатиш учун мос деб топилди. Қаттиқ фазада усул шунингдек бошқа усулларга нисбатан анча технологиклиги ва харажатлар камлиги билан фарқланади.

Ишда бошланғич реагентлар нисбатининг ва реакция давомийлиги каби турли омилларнинг Na-КМК намуналарининг АДга таъсири ўрганилди. Бошланғич аралашмадаги реагентлар нисбатини КРни карбоксиметиллаш реакциясига таъсирини ўрганиш мақсадида турли моль улушдаги КР:NaOH:Na-МХСК нисбатларда қатор тажрибалар ўтказилди (КР моль улуши полимернинг бир элементар звеноси учун ҳисобланган). 3-расмдан кўриниб турибдики, реакция аралашмадаги ишқорнинг концентрацияси 1,5 моль улушгача ортиши билан ҳосил бўлаётган Na-КМК нинг АД ортиб боради, сўнгра эса бирдан камаяди, бу ишқорнинг бошқа қўшимча реакцияларга сарфланиши билан изоҳланади.



3-расм. Реакцион аралашмадаги NaOH моль улушининг хосил бўлаётган Na-КМКнинг АДга таъсири. КР:Na-МХСК нисбати 1:1 моль улуш.



4-расм. Реакцион аралашмадаги Na-MXUK моль улушининг хосил бўлаётган Na-КМКнинг АДга таъсири. КР: NaOH нисбати 1:1,5 моль улуш.

КРни карбоксиметилланиш реакциясига Na-MXCK концентрацияси таъсирини ўрганиш шуни кўрсатдики, унинг ортиши билан Na-КМКнинг АД бошланғич аралашмадаги реагентлар КР:Na-MXUK:NaOH моль улуши нисбати 1:1,5:1,5 бўлгунича ошиши кузатилди, Na-MXCK концентрациясини янада ортиши эса намуналарнинг АДнинг сезиларли даражада ўсишига олиб келмайди (4-расм). Шунинг учун ҳам бошланғич реагентларнинг келтирилган нисбати Na-КМК олиш учун мақбул нисбат деб топилди. Тадқиқотлар шунингдек реакция давомийлигини 60 минутдан ортиши билан АДнинг сезиларли даражада ошишига олиб келмаслигини кўрсатди.

Шундай қилиб, КРни NaOH ва Na-MXUK иштирокида қаттиқ фазада кимёвий модификациялаш орқали Na-КМК синтез қилинди. Бошланғич реагентлар нисбатининг Na-КМК алмашиниш даражасига таъсири тадқиқ қилиниб бошланғич аралашмаларнинг мақбул нисбати топилди.

Полиакрил кислотаси ва бентонит гилмояси асосида чокланган полимер композициялар олиш. Чокланган полимерлар таркибига турли табиий моддалар киритиш йўли билан композицион геллар (КГ) олиш уларнинг физик-механик хоссаларини яхшилаш мумкин бўлган йўллардан бири ҳисобланади. КГ олишда истиқболли компонентлардан бири бўлиб гилмояли минераллар ҳисобланади. Полимер матрицасининг модификаторлари сифатида турли гилмоялардан фойдаланиш деформацион-мустаҳкамлик хусусиятини оширишдан тортиб белгиланган геометрик шаклга эга материаллар олиш каби комплекс вазифаларни ҳал қилишни, бу эса янги полимер композицион (ПК) материаллар турларини яратиш имконини беради. Минерал гилмоялар орасида композициялар олиш учун энг истиқболлиси бентонит гилмояси (БГ) ҳисобланади. Чунки БГ юқори гидрофилликка эга, зарари кам, экологик хавфсиз, яхши адсорбцион хусусиятга эга ва нисбатан арзон ҳамда кенг тарқалган модда ҳисобланади. Ишда КГ олишда полимер матрицанинг фаол тўлдирувчиси сифатида маҳаллий «Навбахор» маркали “ишқорий бентонит гилмояси”дан фойдаланилди. КГлар акрил кислотасини (АК) ЧВ (N,N-метилен-бис-акриламид) иштирокида БГнинг сувли суспензиясида «*in situ*» интеркаляцион полимерлаш усули билан олинди. Бунда чоклараро бўшлиғи БГ заррачалари

билан тўлган чокланган полиакрил кислотаси (ПАК) ҳосил бўлади. Ишда турли таркибга эга КГ олинди. БГнинг композициядаги масса улуши бошланғич АК ва БГ улушига нисбатан 1 дан 70% гачани ташкил қилди. Бунда бир жинслилиги юқори бўлган намуналар КГ таркибидаги БГ миқдори 50% гача бўлганда ҳосил бўлади.

Диссертациянинг «**Олинган полимерларнинг физик-кимёвий хоссалари**» номли **учинчи боб**ида синтез қилинган сувда эрувчи ва бўкувчи полимерларнинг физик-кимёвий хоссалари ҳамда ПАК ва БГ асосида олинган КГларнинг тузилишини физикавий тадқиқот усуллари ёрдамида ўрганиш натижалари келтирилган.

Полиметакрилоилгликол кислотасининг физик-кимёвий хоссалари. Полиэлектролитлар сувли эритмаларининг муҳим гидродинамик тавсифи уларни қовушқоқлиги ҳисобланади, чунки у нафақат қуйимолекуляр бирикмалар қовушқоқлигидан, шунингдек полиэлектролит хоссаларини намоён қилмайдиган полимерлар қовушқоқлигидан ҳам фарқ қилади. Бундай аномаль боғлиқлик полиэлектролитлар учун хос бўлиб “полиэлектролит бўкиш” эффекти билан тушунтирилади. Тажрибалар натижасида ПМАГКни НСІ нинг 0,002 М эритмасида $\eta_{уд}/C$ ни С боғлиқлиги ноэлектролитлар учун хос бўлган тўғри чизиқли кўринишга эга эканлиги аниқланди. Кислотали муҳитда эгри чизиқнинг аномал кўринишининг йўқолиши карбоксил гуруҳнинг ионланиши йўқолиши билан боғлиқ. Шунинг учун ҳам кейинги тадқиқотларда ПМАГКнинг характеристик қовушқоқлигини аниқлаш НСІ нинг 0,002 молярли сувли эритмасида олиб борилди.

ПМАГКнинг молекуляр массаси ва макромолекулаларининг параметрларини аниқлаш мақсадида полимерни фракциялаш амалга оширилди, уларнинг характеристик қовушқоқлиги аниқланди ва ультрацентрифугалаш усули билан молекуляр массаси ҳисобланди, натижалар 5-жадвалда келтирилган.

5-жадвал

ПМАГКни фракциялаш натижалари ва 0,002 моляр НСІ эритмасидаги гидродинамик параметрлари

№ Фр.	Фр. масса улуши, %	$[\eta]$, дл/г	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	$M_{S\eta} \cdot 10^5$	$(h_{\theta}^2)^{1/2}$, Å
1	7,08	1,21	6,04	3,96	964
2	10,02	1,11	5,32	3,14	858
3	11,40	0,86	4,90	2,44	757
4	26,81	0,78	4,42	1,99	683
5	22,34	0,71	3,86	1,55	603
6	9,12	0,60	3,04	1,00	483
7	7,25	0,44	2,62	0,68	400
8	5,98	0,29	1,68	0,28	258

ПМАГК эритмаларининг қовушқоқлиги ва седиментациясини ўрганиш натижалари асосида унинг ўртача молекуляр массасини ҳисоблашнинг қуйидаги асосий тенгламалари келтириб чиқарилди:

$$[\eta] = 11,40 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,54}; S_0 = 1,23 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,48}; \left(h_0^- \right)^{1/2} = 1,53 \cdot M^{0,50}$$

Тадқиқ қилинган ПМАГК намунаси учун молекуляр массавий тақсимланишнинг дифференциал ва интеграл эгрлари тузилди, у унимодал характерга эгаллиги ва полидисперслик даражаси $\frac{M_w}{M_n} = 1,51$ қийматга тенг эканлиги аниқланди.

ПМАГК эритмаларини потенциометрик титрлаш усули билан уларнинг физик-кимёвий хоссалари тадқиқ қилинди, чунки ушбу усул полиэлектрولитларни эритмадаги ион мувозанатини тавсифловчи тўғридан-тўғри усул ҳисобланади. Титрлаш натижалари асосида Гендерсон-Хасселбах тенгламасидан фойдаланиб ПМАГК учун pK_0 қиймати 4,4 тенг эканлиги аниқланди. Тадқиқотлар яна шуни кўрсатдики, ПМАГК макромолекулаларини ионланишида уларда конформацион ўтиш содир бўлар экан. ПМАГК эритмаларини потенциометрик титрлаш натижалари асосида протонлар ионланишининг эркин энтальпияси ($\Delta G_{\text{хар}}$), протонларнинг ионланиш реакциясида эркин энтальпиянинг умумий ўзгариши (ΔG_{α}), протонларнинг ионланиш энергиясига электростатик ($\Delta G_{\text{эл}}$) ва конформацион эркин энтальпияларнинг ($\Delta G_{\text{конф}}$) қўшган ҳиссалари ҳисобланди. Уларнинг қийматлари 6-жадвалда келтирилган.

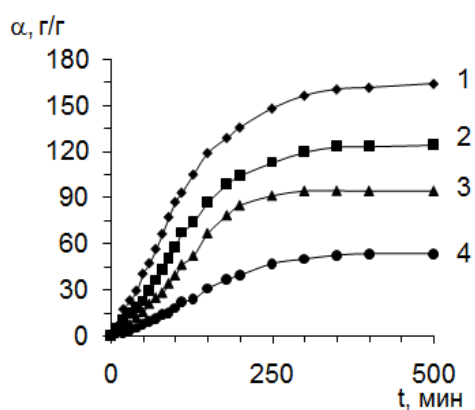
6-жадвал

ПМАГК сувли эритмасини потенциометрик титрлаш натижасида аниқланган $\Delta G_{\text{хар}}$, $\Delta G_{\text{эл}}$, $\Delta G_{\text{конф}}$ ва ΔG_{α} қийматлари

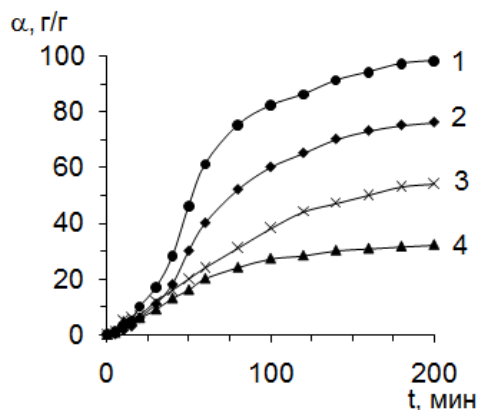
Полимер	$\Delta G_{\text{конф}}$, Ж/моль	$\Delta G_{\text{эл}}$, Ж/моль	$\Delta G_{\text{хар}}$, Ж/моль	ΔG_{α} , Ж/моль
ПМАГК	200	665	12382	13249

Олинган натижалар ПМАГК асосий занжиридаги звеноларда метил гуруҳи мавжудлиги сабабли сувли эритмаларда метакрил кислотаси каби гидрофоб таъсирлашувлар ҳисобига турғунлашган ўралган конформация ҳосил бўлишидан далолат беради.

Метакрилоилгликол кислотаси асосидаги гидрогелларнинг сувли эритмаларда бўқиши ва коллапси. Гидрогелларнинг асосий тавсифларидан бири бу уларнинг сувни ютиш даражаси ва тезлиги ҳисобланади. ПГ сувни ютиши эритма табиати ва муҳити билан кучли боғлиқ. Шунинг учун ҳам муҳитнинг геллар бўқишининг кинетик тавсифларига таъсирини тадқиқ қилиш маълум илмий ва амалий қизиқиш туғдиради. Шунингдек гидрогелларнинг ушбу хусусиятидан фармацевтика ва парфюмерия каби соҳаларда сув тутувчи мазлар, кремлар ва маскалар олишда кенг фойдаланилади. Ушбу ишда МАГК асосидаги гидрогелларнинг бўқиш кинетикасига сувли эритманинг рН қиймати ва ион кучи каби турли омилларнинг таъсири ўрганилди. 5 ва 6-расмларда МАГК асосида турли ЧВ иштирокида олинган ПГларнинг дистилланган сувда бўқиш кинетикаси келтирилган.



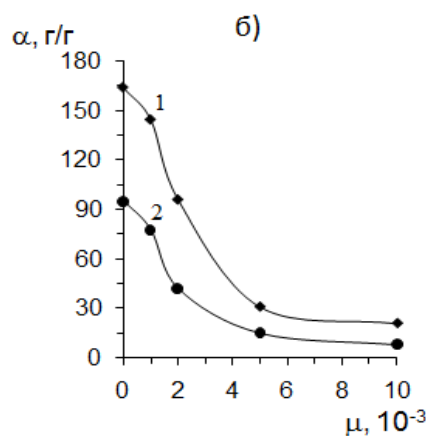
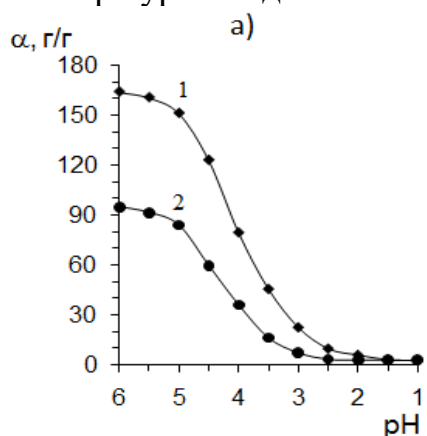
5-расм. МАГК асосидаги МБАА иштирокида олинган ПГларнинг сувда бўқиш кинетикаси. 1, 2, 3, 4-МБАА концентрацияси мос равишда 0,935; 1,84; 2,81; 4,69 моль%.



6-расм. МАГК асосидаги А-Н-ОЭАА иштирокида олинган ПГларнинг сувда бўқиш кинетикаси. 1, 2, 3, 4- А-Н-ОЭАА концентрацияси мос равишда 0,935; 1,84; 2,81; 4,69 моль%.

5- ва 6-расмлардан кўришиб турибдики, гидрогелларнинг бўқиш даражаси ПГ олишда ишлатилган ЧВ концентрациясига кучли боғлиқ. Шунингдек ишлатилган ЧВ табиатига қараб олинган ПГ турлича бўқиш қобилиятини намоён қилиши аниқланди.

Эритма рН ва ион кучини сувда мувозанатли бўқиб турган ПГларнинг ҳолатига таъсири ўрганилди.



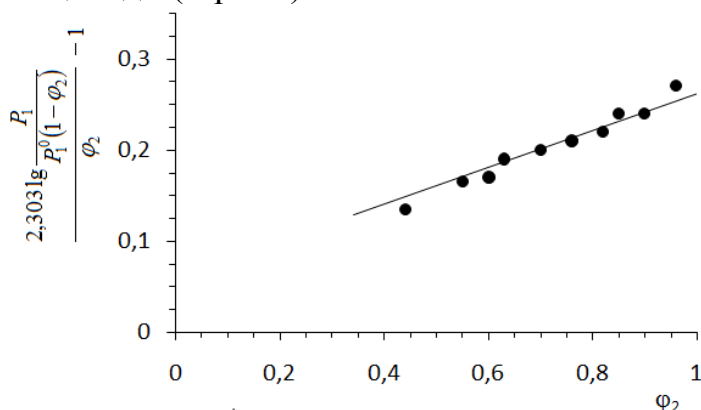
7-расм. МАГК асосидаги ва МБАА иштирокида олинган гидрогелларнинг мувозанатли бўқиш даражасига муҳит рН қиймати (а) ва ион кучининг (б) таъсири.

1, 2 - ЧВ концентрацияси мос равишда 3; 5 масс. %.

7-расмдан кўришиб турибдики, МАГК асосидаги ПГнинг мувозанатли бўқиш даражаси эритма рН қиймати пастлаши билан, айниқса рН=4,5-3 оралиғида кескин камайиб кетади. Бу ҳолат “геллар коллапси” деб номланиб, биринчи тур фазавий ўтиш билан боғлиқ бўлиб, бўққан гелнинг ҳажми бирдан камайиши билан содир бўлади, яъни гелни ютилган сувни “сиқиб” чиқариши кузатилади. Эритма рН муҳити ўзгариши билан бундай хусусиятни намоён қилувчи геллар рН-сезгир ПГ деб номланади. Худди шундай ҳолат мувозанатли бўққан ПГларни турли ион кучига эга эритмаларга туширилганда ҳам содир бўлади.

Метакрилоилгликол кислотаси асосидаги гидрогелларнинг чок тузилишининг тавсифи. Чокланган полимерларнинг эритувчи билан таъсирлашув характери, хусусан унинг ички қисмига эритувчи

молекулаларининг кириши, бўкиш даражаси ҳамда бошқа физик-кимёвий ва механик хоссалари чокнинг уч ўлчамли тузилиш параметри ва албатта Флори-Хаггингс назариясида Флори –Хаггинг константаси (χ_1) номи билан аталувчи полимер макромолекуласи ва эритувчи молекуласи орасидаги ўзаро мойиллик билан белгиланади. Шунинг учун ишда МАГК асосидаги МБАА билан чокланган полимерлар учун χ_1 қиймати топилди. Унинг қиймати ПГнинг эритувчи буғларини сорбция қилишига асосланган А.Тагер усули билан аниқланди. Полимер томонидан сув буғларини сорбцияси P/P_s нинг турли қийматларида сорбцион қурилма ёрдамида Мак-Бен тарозисидан фойдаланилиб, вакуумда 10^{-3} мм.сим.уст. амалга оширилди. Сорбция изотермаси асосида $\left[2.303 \lg \frac{P_1}{P_1^0(1-\varphi_2)} \right] / \varphi_2 - 1$ ни φ_2 (φ_2 – полимернинг ҳажмий улуши) боғлиқлик графигидан фойдаланиб полимер учун χ_1 қиймати аниқланди (8-расм)



8-расм. МАГК асосидаги геллар учун $\left[2.303 \lg \frac{P_1}{P_1^0(1-\varphi_2)} \right] / \varphi_2 - 1$ нинг φ_2 га боғлиқлиги

Олинган натижалар асосида χ_1 параметрининг қиймати, тадқиқ қилинаётган МАГК асосидаги ПГ намуналари учун 0,320 тенг эканлиги аниқланди. Бу ушбу полимер учун сув “яхши” эритувчи эканлигини кўрсатади ва МАГК асосидаги сийрак чокланган полимерларнинг чокланганлик параметрларини ҳисоблашда топилган χ_1 катталиги қийматидан фойдаланиш мумкин.

7-жадвал

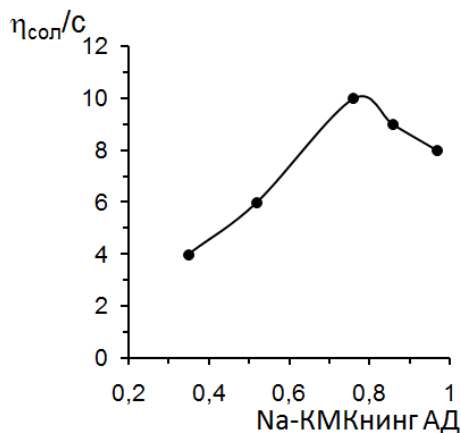
МАГК асосидаги ПГ учун α , φ_2 ва чок тузилишининг баъзи бир параметрларини геллар олишда бошланғич аралашма таркибидаги мономер ($[M_0]$) ва ЧВ (МБАА) концентрациясига боғлиқлиги

$[M_0]$ моль/л	ЧВ, моль %	α , г/г	φ_2 г/см ³	$n_c^* \cdot 10^6$, моль/см ³	\bar{M}_c
0,77	0,935	164	0,0056	1,785	616247
	1,837	125	0,0073	2,824	389518
	2,811	95	0,0096	4,499	244447
	4,691	55	0,0166	11,465	95941
1,15	0,935	111	0,0089	4,086	269161
	1,837	82	0,0111	5,780	190284
	2,811	66	0,0138	8,375	131336
	4,691	47	0,0194	15,034	73166

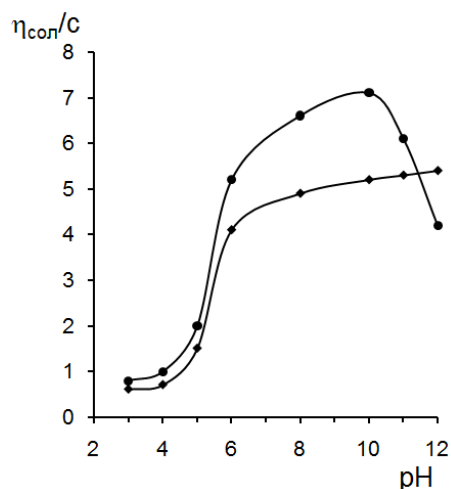
МАГК асосида олинган ПГ чок тузилиш параметрларини тавсифлаш учун уларнинг қуйидаги кўрсаткичлари ҳисобланди: мувозанатли бўкиш

даражаси (α), зичлиги (ρ), бўккан гелдаги полимернинг ҳажмий улуши (φ_2), ҳажм бирлигидаги фаол занжирларларнинг моллари сони (n_c^*) ва уларнинг ўртача арифметик молекуляр массаси (\overline{M}_c), ҳамда ушбу барча катталикларни ЧВ табиати ва геллар олиш шароитига боғлиқлиги. 7-жадвалда МАГК асосидаги ва МБАА билан чокланган ПГларнинг чок тузилиш параметрларини аниқлаш натижалари келтирилган. Чок тузилишининг параметрлари шунингдек ГМДАА ва А-Н-ОЭАА иштирокида олинган ПГ учун ҳам ҳисобланган.

Карбоксиметилкрахмал натрийли тузининг сувли эритмалардаги реологик хоссалари. Na-КМК сувли эритмасининг қовушқоқлигини ўрганиш катта амалий аҳамиятга эга. Чунки Na-КМК текстил, қоғоз саноатида қуюқлаштирувчи ва эмульгатор, нефт-газ казиб олиш саноатида бурғулаш эритмаси компоненти сифатида кенг қўлланилади. Шунинг учун ишда КРни қаттиқ фазада модификациялаб олинган Na-КМКнинг сувли эритмаларини қовушқоқлиги ўрганилди. Бунда эритмада Na-КМК концентрациясининг камайиши билан унинг келтирилган қовушқоқлигининг ортиши кузатилди, бу полиэлектрولитлар учун хос хусусиятдир. Эритмага қуйимолекуляр туз (NaCl) қўшилиши уларнинг келтирилган қовушқоқлигини камайишига олиб келади. Na-КМКни АД ва келтирилган қовушқоқлиги орасидаги боғлиқлик максимум орқали ўтувчи эгри чизик кўринишига эга эканлиги аниқланди (9-расм).



9-расм. Na-КМК эритмасининг келтирилган қовушқоқлигини алмашиниш даражасига боғлиқлиги. Эритмада Na-КМК концентрацияси 0,8%.

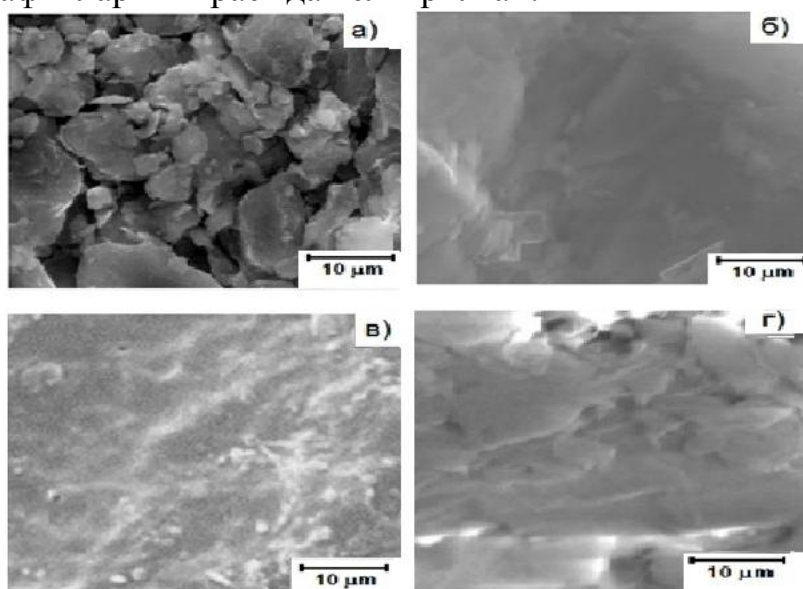


10-расм. Na-КМК эритмасини келтирилган қовушқоқлигини муҳит рН қийматига боғлиқлиги. Эритмада Na-КМК концентрацияси 0,2%. 1- Na-КМК сувли эритмаси. 2-Na-КМК сув-тузли эритмаси (эритмада NaCl концентрацияси 0,1 моль/л).

9-расмдан кўришиб турибдики, АДнинг қиймати 0,8 бўлгунича ортиши билан Na-КМК эритмаларининг ҳам келтирилган қовушқоқлиги кўтарилиб бориши, АДнинг янада ортиши билан эса унинг кескин камайиши кузатилади. Na-КМК эритмаларининг келтирилган қовушқоқлигига эритма рН қийматини таъсирини ўрганиш шуни кўрсатдики, рН=10 гача қовушқоқлик ортиши кузатилади (10-расм), сўнгра унинг бирданига камайиб

кетиши кузатилди. Олинган натижалар Na-КМК эритмасининг энг юкори даражадаги қовушқоқлиги ишқорий муҳитда, рН=8-10 оралиғида ҳосил бўлишини кўрсатади.

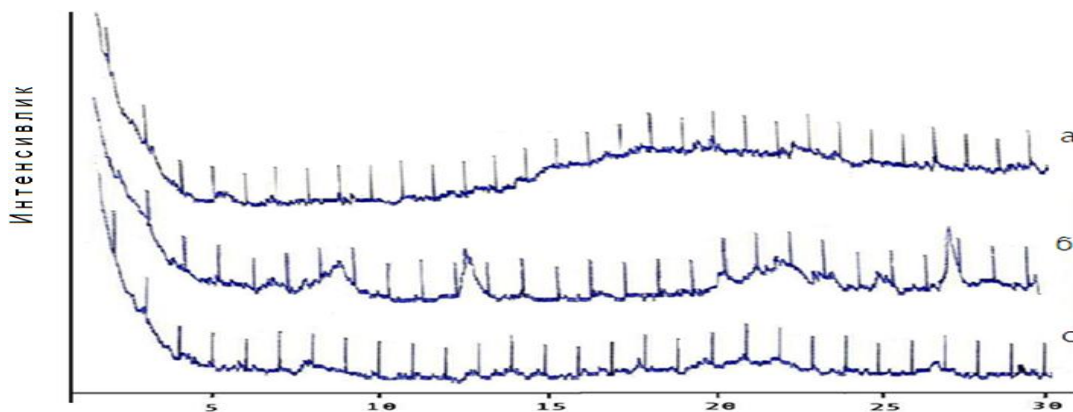
Полиакрил кислотаси ва бентонит гилмояси асосидаги полимер композицияларнинг тузилишини физик-кимёвий усуллар билан тадқиқ қилиш. Физикавий тадқиқот усулларидадан фойдаланиб ПАК ва БГ асосидаги КГнинг тузилиши тадқиқ қилинди. КГ, ПГ ва БГ намуналари оптик ва электрон сканирловчи микроскопия (СЭМ) ҳамда рентген тузилиш анализи ёрдамида тадқиқ қилинди. Намуналарнинг СЭМ анализи EVO MA 10 (Carl Zeiss, Германия) микроскопида олиб борилиб, намуналарнинг устки тузилишининг микрофотографиялари 11-расмда келтирилган.



11-расм. БГ (а), ПАК асосидаги ПГ (б), таркибида 10% (в) ва 50% (г) БГ мавжуд ПКларнинг СЭМ ёрдамида олинган микрофотографиялари.

11-расмдан кўриниб турибдики, БГнинг тадқиқ қилинган намуналарининг СЭМ микрофотографияларидан гилмоянинг қатламли тузилишга эга эканлиги яхши фарқланади. 10% БГ тутган ПКнинг СЭМ микрофотографиясида минералга хос қатламли тузилиши мавжуд эмаслиги кузатилади, ПКнинг устмолекуляр тузилиши ҳам гилмояниқидан фарқли равишда бир жинсли кўринишга эга. 50% БГ тутган ПКнинг СЭМ микрофотографияси ҳам минералниқидан анча фарқ қилади, лекин унинг устмолекуляр тузилиши 10% БК тутган ПКга нисбатан анча турли жинсли. Шу билан биргаликда иккала расмда ҳам БГнинг микроструктураси парчаланганлиги, яъни минералдаги қаватлар парчаланиши кузатилади.

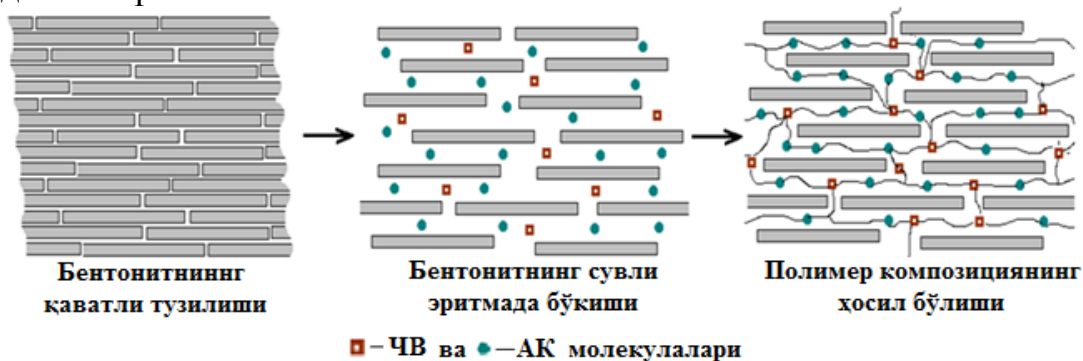
Маълумки, кристалл тузилишга эга кимёвий бирикмаларда содир бўлаётган ўзгаришларни рентгенографик усул ёрдамида аниқлаш мумкин. Шунинг учун ишда БГ, КГ ва ПАК асосидаги ПГ намуналарини рентген фазовий таҳлили амалга оширилди, олинган дифрактограммалар 12-расмда келтирилган.



12-расм. ПАК асосидаги ПГ (а), БГ (б) ва таркибида масса улушининг 50% БГ бўлган ПК (с) дифрактограммалари.

12-расмдан кўришиб турибдики, бентонит (12.б-расм) дифрактограммасида 20-22, 8-9, и 12-13° хуудларда кристаллар учун хос рефлекслар мавжуд, улар монтмориллонит қаватлари (пакет) орасидаги юқори тартибли тузилиши учун мосдир. ПАК асосидаги ПГнинг дифрактограммаси (12.а-расм) аморф полимерлар учун хос кўринишга эга бўлиб, унда кристалл хуудлар учун хос бўлган характерли чўққилар кузатилмайди. КГ намунасининг дифрактограммасида ҳам кристалл хуудлар учун хос бўлган чўққилар мавжуд эмас, буни ПК ҳосил бўлиш жараёнида минералнинг қаватли тузилишини парчаланиши билан тушунтириш мумкин.

Олинган натижалар ва адабиётлар таҳлили асосида КГнинг ҳосил бўлишининг эҳтимолий механизми таклиф қилинди, унинг схемаси 13-расмда келтирилган.



13-расм. ПАК ва БГ асосидаги ЧВ иштирокида олинган КГ ҳосил бўлиш схемаси.

Диссертациянинг «**Олинган полимер ва полимер композицияларнинг қуймолекуляр бирикмалар билан таъсирлашувининг физик-кимёси**» деб номланган **тўртинчи бобида** турли органик моддаларни полимерлар ва ПГ билан сувли эритмаларда боғланишини тадқиқ қилиш натижалари келтирилган.

Баъзи бир доривор моддаларнинг метакрилоилгликол кислотаси асосидаги сувда эрувчан полимерлар билан таъсирлашуви. Табиий моддаларни модификация қилиш орқали олинган полимерлар турли органик доривор моддаларни (ОДМ) иммобилизация қилиш учун жуда яхши объектлар ҳисобланади, чунки улар синтетик полимерлардан фарқли равишда биопарчаланувчанлик хоссасига эга. Шунинг учун ҳам ишда баъзи

бир ОДМларни МАГК асосидаги сувда эрувчи ва бўкувчи полимерлар билан таъсирлашуви тадқиқ қилинди. ОДМ сифатида тубазид (гидразид изоникотин кислотасининг гидразида) ва N-бензил-N-(2-бензил-4-хлорфеноксиптил)-N,N-диэтиламмоний хлорид (ТМК-9) каби антибактериал, гипотензив таъсирга эга доривор препарат –апрессин, ҳамда модел бирикма сифатида лупинин- худудий анестезия хоссага эга алколоиддан фойдаланилди. ОДМларнинг МАГК асосидаги сувда эрувчан полимерлар билан таъсирлашуви вискозиметрия ва потенциометрик титрлаш усуллари ёрдамида тадқиқ қилинди. Тадқиқотлар шуни кўрсатдики, юқорида келтирилган барча ОДМлар ПМАКга имобилизация қилиниши мумкин. Келтирилган ОДМларнинг ПМАК билан боғланиш даражаси аниқланди. МАГК асосидаги ПГлардан ОДМларнинг турли муҳитларда десорбция бўлиши ўрганилиб улар асосида ОДМни полимердан ажралиб чиқишини эритма муҳитини ўзгартириш орқали бошқариш имкони бўлган макромолекуляр терапевтик тизимлар яратиш мумкинлиги кўрсатиб берилди.

Полимер композицияларнинг бўёқлар билан таъсирлашув термодинамикаси. Ишда ПАК ва БГ асосида олинган КГ нинг органик бирикмалар ва бўёқ моддаларини сорбентлари сифатида ишлатилиши мумкинлигини аниқлаш учун метилен кўки (МК) ва кристалл бинафшасини (КБ) сувли эритмалардан композициялар томонидан сорбцияси ўрганилди. Сорбцион хоссаларини солиштириш учун шунингдек полиакриламид (ПАА) ва ПАК асосидаги ПГларнинг ҳам ушбу бўёқ моддаларини сорбция қилиши ўрганилди. Тадқиқотлар КГнинг сорбцион хоссалари ПГ лар ва БГ нисбатан юқори эканлигини кўрсатди. МКни КГ ва ПАК ва ПАА асосидаги ПГ намуналари томонидан сорбция қилинишининг термодинамик параметрлари қийматлари аниқланди, натижалар 8-жадвалда келтирилган.

8-жадвал

МК ни КГ, ҳамда ПАК ва ПАА асосидаги ПГ намуналари томонидан сорбциясининг термодинамик параметрлари

Полимер материал	T, K	$1/\Gamma_{\infty}$ г/моль ⁻¹	K, л/моль ⁻¹	$-\Delta G$ Дж/моль	$-\Delta H$ Дж/моль	$-\Delta S$ Дж/моль
ПАК асосидаги ПГ	298	512	807	16567	28999	42
	303	421	928	17197		39
	308	388	1090	17891		36
ПАА асосидаги ПГ	298	550	689	16183	23348	24
	303	452	751	16669		22
	308	394	1007	17686		18
ПАК асосидаги ПГ (БГ миқдори 66 масс.%)	298	268	1390	17904	36669	63
	303	228	1568	18532		60
	308	197	1955	19401		56
ПАА асосидаги ПГ (БГ миқдори 66 масс.%)	298	326	1157	17458	31992	49
	303	292	1290	18028		46
	308	241	1740	19094		42

8-жадвалдан кўриниб турибдики, МК сорбцияси жараёни ўз-ўзича, тизим эркин энергияси, энтальпияси ва энтропияси ўзгаришининг камайиши

билан боради. $1/\Gamma_{\infty}$ ҳарорат ортиши билан камайиши жараён кимёвий сорбция ҳисобига боришини кўрсатади.

9-жадвалда КБ сувли эритмалардан КГ, ПГ ва БГ намуналари томонидан сорбциясини ўрганиш натижалари келтирилган.

9-жадвал

Тадқиқ қилинган адсорбентлар томонидан КБни сувли эритмалардан сорбцияси натижасида олинган Γ_{∞} ва К қийматлари

Адсорбент	Γ_{∞} г/моль ⁻¹ *10 ⁻³	К, л/моль ⁻¹
ПАК асосидаги ПГ	300	210
БГ	370	274
КГ (БГ миқдори 30%)	700	1200
КГ (БГ миқдори 50%)	950	1482
КГ (БГ миқдори 70%)	1400	2152

Олинган натижалардан кўришиб турибдики, Γ_{∞} ва К нинг энг юқори қийматлари КБ ни композицион материаллар томонидан сорбциясида кузатилади.

Шундай қилиб, ушбу тадқиқотни бажаришда аниқландики, КГ уларни олишда ишлатилган бошланғич компонентларга нисбатан анча юқори сорбцион қобилиятга эга экан. Бу олинган КГ органик моддаларни ва бўёқ моддаларни сувли эритмалардан ажратиб олишда самарали сорбентлар сифатида фойдаланиш мумкинлигини кўрсатади.

Диссертациянинг «**Тажриба қисм**» деб номланган **бешинчи бобда** фойдаланилган реактивларнинг кўрсаткичлари, мономер, полимер ва полимер композицияларнинг синтез усуллари, экспериментларни ва ҳисобларни амалга ошириш услублари келтирилган.

ХУЛОСАЛАР

1. Илк бор янги мономер-метакрилоилгликол кислотасининг сувли эритмаларда радикал полимерланиш кинетикаси ўрганилди. Кислотали ва ишқорий муҳитларда, ҳамда қуйимолекуляр тузлар иштирокида ҳосил бўлаётган полимерларнинг ўртача молекуляр массаси, мономернинг радикал полимерланиш тезлиги ортиши K_p қийматининг ўзгариши ҳисобига бориши аниқланди. Натижада мономернинг полимерланиш тезлиги, ҳосил бўлаётган полимерларнинг ўртача молекуляр массаси ва молекуляр-массавий тақсимланишини бошқариш имконияти пайдо бўлди.

2. Турли чокловчи воситалар иштирокида метакрилоилгликол кислотаси асосидаги гидрогелларнинг ҳосил бўлиш жараёни физик-кимёсини тадқиқ қилиш полимерланиш шароитларини ўзгартириш орқали чокланган полимерларнинг асосий хусусиятларини бошқариш имконини беради.

3. Метакрилоилгликол кислотаси асосида олинган гидрогелларнинг бўкиш тезлиги ва даражаси, чокли тузилиш параметрларини чокловчи воситанинг табиати ва концентрациясини ўзгартириш орқали ҳамда гелларнинг муҳит рН қийматини камайтириш ва ион кучини орттириш билан коллапс хоссасини бошқариш мумкин.

4. Полиметакрилоилгликол кислотасининг гидродинамик хоссаларини тадқиқ қилиб характеристик қовушқоқлик, седиментация коэффиценти ва занжир учлари орасидаги ўртача квадратик масофанинг полимер молекуляр массасига боғлиқлиги қуйидаги кўринишга эга бўлиши аниқланди:

$$[\eta] = 11,40 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,54}; S_0 = 1,23 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,48}; \left(h_0^2 \right)^{1/2} = 1,53 \cdot M^{0,50}.$$

5. Метакрилоилгликол кислотаси асосидаги сувда эрувчан ва сувда бўкувчан полимерларни тубазид, апрессин, лупинин ва N-бензил-N-(2-бензил-4-хлорфеноксизтил)-N,N-диэтиламмоний хлорид билан таъсирлашуви текширилди ва боғланиш даражаси ҳисобланди. Тубазид ва апрессиннинг полимер комплекслардан ажралиб чиқишини муҳит рН қийматига боғлиқлиги ушбу гидрогелларни таъсир муддати узайтирилган рН-сезгир терапевтик тизимлар сифатида ишлатилиши мумкинлиги кўрсатиб берилди.

6. Крахмални монохлорсирка кислотаси билан қаттиқ фазада кимёвий модификациялаш ёрдамида карбоксиметилкрахмални натрийли тузи олиш мумкинлиги ва алмашиниш даражаси 20%дан юқори бўлган полимерлар табиий крахмалдан фарқли равишда сувда яхши эриши кўрсатилди. Турли омилларнинг ҳосил бўлаётган маҳсулотнинг алмашиниш даражасига таъсири орқали крахмалнинг алмашиниш даражасини кенг ораликда ўзгартириш имконияти яратилди.

7. Акрил кислотасини интеркаляцияон «*in situ*» усули билан полимерлаб таркибига «Навбаҳор» маркали бентонит гилмоёси киритилган чокланган полимер композициялар олиниб уларнинг тузилишини физикавий тадқиқот усуллар билан анализ қилиш орқали композицияларнинг ҳосил бўлиши механизми тавсия қилинди.

8. Полиакрил кислотаси ва бентонит гилмояси асосидаги полимер композицияларни сувли эритмадан бўёқларни сорбцияси тадқиқ қилинди. Бунда полимер композицияларнинг сорбцион қобилияти полимер геллар ва бентонитга нисбатан анча юқори эканлиги, бу эса ушбу композицияларни оқова сувлардан турли бўёқларни ажратиш олиш учун сорбентлар сифатида таклиф қилиш имконини берди.

9. Олиб борилган тадқиқотлар полиметакрилоилгликол кислотаси асосидаги сувда эрувчан ва бўқувчан полимерларни рН-сезгир тизимлар ва доривор моддаларни пролонгаторлари сифатида, карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузини пахта-ипак матоларга гул босишда, полиакрил кислотаси ва бентонит гилмояси асосидаги полимер композициялар турли қуйимолекуляр бирикмаларни юқори самарадор сорбентлари сифатида тавсия қилинди.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ НА ОСНОВЕ УЧЕНОГО СОВЕТА
DSc.27.06.2017.К.01.03 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

МАХКАМОВ МУЗАФФАР АБДУГАППАРОВИЧ

**Физико-химические свойства новых функциональных
полимеров с карбоксильными группами**

**02.00.04 – Физическая химия
02.00.06 – Высокомолекулярные соединения**

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

Ташкент – 2018

Тема докторской диссертации зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за В2017.1.DSc/K7

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (ik-kimyo.nuu.uz) и Информационно-образовательном портале "ZiyoNet" (www.ziynet.uz).

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

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

Аминов Собиржон Нигматович
доктор химических наук, профессор

Исмоилов Равшан Исроилович
доктор химических наук

Ведущая организация: **Ташкентский химико-технологический институт**

Защита диссертации состоится "___" _____ 2018 г. в ___ часов на заседании разового научного совета на основе Научного совета DSc 27.06.2017.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская 4. Тел.: (99871)227-12-24, факс: (99824) 246-53-21; 246-02-24. E-mail: chem0102@mail.ru).

С докторской диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за №___). Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (99871)246-07-88, 277-12-24; факс: (99871) 246-53-21; 246-02-24; e-mail:nauka@nuu.uz.

Автореферат диссертации разослан "___" _____ 2018 года.
(протокол рассылки № _____ от "___" _____ 2018 года).

Х.Т.Шарипов

Председатель разового научного совета
по присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор

Д.А.Гафурова

Ученый секретарь разового научного
совета по присуждению учёных
степеней, д.х.н.

Т.М.Бабаев

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире весомая доля химических продуктов в считающихся важнейшими экономическими отраслями химической промышленности, сельском хозяйстве и фармацевтике принадлежит полимерам, потребность в которых возрастает с каждым днем. Особенно широко исследования ведутся по синтезу и исследованию физико-химических свойств новых функциональных полимеров с гидрофильными свойствами. Подобные полимеры в основном применяются в медицине, фармакологии, биотехнологии, сельском хозяйстве, текстильной промышленности и защите окружающей среды.

Среди высокомолекулярных соединений с гидрофильными свойствами особое место принадлежит полимерам, содержащим карбоксильные группы. На сегодняшний день ведутся научные исследования по выявлению кинетики и механизма образования полимеров, содержащих карбоксильные группы, направленному улучшению их физико-химических свойств, получению комплексов с органическими и неорганическими веществами, иммобилизации биологически активных соединений, создание гидрогелей, содержащих наночастицы металлов с каталитически активными свойствами, полимерных композиций и стимул-чувствительных полимерных систем, а также внедрению их в перспективные отрасли экономики.

В последние годы в нашей стране особое внимание уделяется решению проблемы разработки функциональных полимерных материалов на основе местного сырья и внедрению их в практику в качестве замены импортируемых продуктов. В данном направлении достигнуты значительные результаты по получению различных ионитов, лекарственных веществ, гидрогелей, криогелей и других материалов. В Стратегии действия по дальнейшему развитию Республики Узбекистан¹ намечены задачи по «производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, освоению выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечению на этой основе конкурентоспособности отечественных товаров на внешних и внутренних рынках». В связи с этим огромное значение придаётся исследованиям физико-химии получения и свойств новых перспективных водорастворимых и водонабухающих функциональных полимеров и полимерных композиций с карбоксильными группами, определению их сферы применения и внедрению в практику.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года №УП-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и Постановлениями Президента Республики Узбекистан от 29 августа 2017 года № ПП-3246 «О мерах по совершенствованию экспортно-импортных деятельности

¹Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

организаций химической промышленности», от 23 августа 2017 года № ПП-3236 «О программе развития химической промышленности на 2017-2021 годы», от 17 января 2018 года № ПП-3479 «О мерах по стабильному обеспечению отраслей экономики страны востребованными видами продукции и сырья», а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

Соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологии республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики: VII. Химические технологии и нанотехнологии.

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации². Научные исследования в областях синтеза функциональных полимеров с карбоксильными группами, определения их физико-химических свойств и сферы практического применения осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе: Weizmann Institute of Science (Израиль), University of Potsdam (Германия), Istanbul Technical University (Турция), Institute of Physical Chemistry (Германия), Nagoya University (Япония), University of Chicago (США), Yale University (США), Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева (Россия), Московский Государственный университет (Россия), Институт полимерных материалов и технологий (Казахстан), Институт химических наук (Казахстан), Национальный университет Узбекистана (Узбекистан).

В результате научных изысканий в области синтеза новых функциональных полимеров с карбоксильными группами, их физико-химических свойств получен ряд нижеприведенных научных результатов, в том числе: синтезированы новые водорастворимые полимеры химической модификацией крахмала (Payame Noor University, Иран; National Research Center, Египет; Tianjun University, Китай; Nanjing University, Китай); созданы полимерные композиции на основе карбоксильных полимеров с природными наполнителями, то есть с бентонитовыми глинами (Toyota Technological Institute, Япония; National Technical University of Athens, Греция; Sharda University, Индия; Физико-химический научно-исследовательский институт, Россия); получены гидрофильные полимеры с карбоксильными группами на основе целлюлозы и его производных (Институт химии и физики полимеров, Узбекистан; Институт биоорганической химии Узбекистан); получены пектиновые вещества с карбоксильными группами и модифицированы биологически активными соединениями (Институт химии растительных веществ, Узбекистан).

В мире по синтезу и изучению физико-химических свойств гидрофильных функциональных полимеров проводятся исследования по ряду приоритетных направлений, в том числе: получение и определение физико-химических свойств рН- и термочувствительных полимеров; получения

²Обзор международных научных исследований по теме диссертации проведен на основе <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com>, <http://www.fundamental-research.ru>, <http://www.km.ru>, <http://www.dissercat.com> и других источников.

гидрогелей, применяемых в химии нефти и газа; выявление механизма и кинетики образования реакционноспособных функциональных полимеров; синтез водорастворимых и водонабухающих полимеров, применяемых в медицине и сельском хозяйстве; синтез полимерных гидрогелей, содержащих металлические наночастицы с каталитическими свойствами и определение их свойств.

Степень изученности проблемы. Первые исследования физико-химических свойств полиэлектролитов с карбоксильными группами связаны с именами таких ученых как Н.Kuhn (США), А.Katzir-Katchalsky (Израиль) и R.M.Fuoss (США). Крупный ученый в области высокомолекулярных соединений В.А.Кабанов (Россия) был одним из первых, который систематически исследовал полимеризацию мономеров с карбоксильными группами в водных растворах. Он показал значительное влияние природы растворителя не только на скорость (со)полимеризации карбоксилсодержащих мономеров, но и структуру и физико-химические свойства образующихся (со)полимеров.

Неоценимый вклад в изучении физико-химических свойств растворов полиэлектролитов, в том числе по изучению их вязкости и ионизации в растворах внесли S.A.Rice (США) и M. Nagasawa (Япония). Большой вклад в области изучения комплексообразования полиэлектролитов как с низкомолекулярными, так и высокомолекулярными соединениями внесли акад. Е.А.Бектуров и проф. С.Е.Кудайбергенов (Казахстан). Узбекскими учеными также были проведены многочисленные исследования в области синтеза различных синтетических и искусственных полиэлектролитов, а также изучению их физико-химических свойств. К ним можно отнести академиков Х.У.Усмонова, К.С.Ахмедова, С.Ш.Рашидову, М.А.Асқарова, С.С.Негматова, А.С.Тураева, А.Т.Джалилова, Г.Р.Рахмонбердиева, профессоров Т.М.Бабаева, Ф.А.Магруппова, А.А.Саримсакова, Х.И.Акбарова, У.К.Ахмедова, М.Г.Мухамедиева, В.О.Кудишкина и других ученых. Нужно особо отметить проф. У.Н.Мусаева, ученого который одним из первых в мире на основе природных биологически активных соединений синтезировал функциональные полимеры медико-биологического назначения.

Связь темы диссертации с планом научно-исследовательских работ высшего учебного заведения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека по темам фундаментальных проектов Ф.3.6 «Фундаментальные основы создания новых водорастворимых и гелеобразующих стимул-чувствительных полифункциональных полимеров» (2002-2006 гг), ОТ.3.Ф.151. «Полимеры в качестве носителей биологически активных соединений, ингибиторы. Механизм действия детерпеноидов» (2007-2011 гг), Ф-7-56 «Научные основы создания стимул - чувствительных полимерных гелевых композиций комбинированного действия» (2012-2016 гг) и по теме прикладного проекта А-12-69 «Разработка ресурсосберегающих

технологий получения водорастворимых и гелеобразующих производных крахмала» (2015-2017 гг).

Целью исследования является получение водорастворимых и водонабухающих новых функциональных полимеров содержащие карбоксильные группы и определение их физико-химических свойств.

Задачи исследования:

физико-химия получения новых водорастворимых и водонабухающих функциональных полимеров и полимерных композиций, содержащих карбоксильные группы;

выявление влияния природы среды на кинетику полимеризации метакрилоилгликолевой кислоты в водных растворах и физико-химические свойства образующихся полимеров;

исследование физико-химических свойств водных растворов полиметакрилоилгликолевой кислоты;

рассмотрение кинетики и термодинамики взаимодействия водорастворимых и водонабухающих полимеров на основе метакрилоилгликолевой кислоты с различными лекарственными веществами;

получение карбоксиметилкрахмала химической модификацией крахмала в твердой фазе и исследование физико-химических свойств его водных растворов;

получение полимерных композиций полимеризацией акриловой кислоты в присутствии бентонитовой глины интеркаляционной полимеризацией и выявление их строения;

исследование физико-химии взаимодействия полученных полимерных композиций с различными низкомолекулярными веществами.

Объектами исследования являются метакрилоилгликолевая кислота, полиметакрилоилгликолевая кислота, кукурузный крахмал, натриевая соль карбоксиметилкрахмала, полимерные композиции на основе полиакриловой кислоты и бентонитовой глины, лекарственные и красящие вещества.

Предметом исследования являются установление взаимосвязи между физико-химическими свойствами полимеров, содержащих карбоксильные группы, с их структурой, условиями их получения, а также определение физико-химических параметров их взаимодействия с различными низкомолекулярными органическими соединениями.

Методы исследования. УФ- и ИК-спектроскопия, гравиметрия, рентгеноструктурный анализ, оптическая и сканирующая электронная микроскопия, эксклюзионная жидкостная хроматография, потенциометрия, ультрацентрифугирование, вискозиметрия, дилатометрия и другие методы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые доказано влияние значения рН-среды и ионной силы раствора на скорость полимеризации и физико-химические свойства образующихся полимеров при полимеризации нового мономера-метакрилоилгликолевой кислоты в водных растворах;

определены параметры «К» и «α» в уравнении Марка-Куна-Хаувинка, сегмент Куна и среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекул исследованием гидродинамических свойств полиметакрилоилгликолевой кислоты;

определена зависимость степени набухания и параметров сетки от условий получения исследованием процесса набухания гидрогелей на основе метакрилоилгликолевой кислоты, сшитых различными сшивающими агентами;

определены физико-химические свойства водных растворов натриевой соли карбоксиметилкрахмала полученного химической модификацией крахмала твердофазным методом;

получены сшитые композиционные полимеры на основе акриловой кислоты и бентонита марки «Навбахор» методом “*in situ*” интеркаляционной полимеризацией и исследованием их взаимодействия с низкомолекулярными органическими соединениями, доказаны более высокие сорбционные характеристики композиций по сравнению с гелями полученными без добавки бентонита.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

найжены оптимальные условия получения нового искусственного функционального полимера, содержащего карбоксильные группы-полиметакрилоилгликолевой кислоты;

комплексные загустители на основе натриевой соли карбоксиметилкрахмала испытаны в качестве загустки при печатании смешанных тканей типа хлопок-шёлк на предприятии ООО “Bukhara Brilliant Silk” и выявлено их большая эффективность по сравнению с импортируемой продукцией;

получены полимерные композиции на основе полиакриловой кислоты и бентонита «Навбахор» и применены в качестве сорбентов.

Достоверность полученных результатов исследований обосновывается применением таких физико-химических методов как ИК- и УБ-спектроскопия, оптическая и сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, потенциометрическое титрование, а также химическими методами идентификации веществ.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в расширении фундаментальных представлений о кинетике радикальной полимеризации ионогенных мономеров, в развитии теоретических представлений о синтезе полимеров сетчатой структуры, в создании на основе метакрилоилгликолевой кислоты новых водорастворимых и водонабухающих рН-чувствительных, реакционноспособных полимеров.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что натриевая соль карбоксиметилкрахмала может использоваться в качестве загустителя водных растворов и композиции на её основе прошли испытания в текстильной промышленности в качестве загусток при цветном печатании тканей и внедрены для использования в производстве.

Внедрение результатов исследований. На основании полученных результатов по созданию новых функциональных полимеров и полимерных композиций, содержащих карбоксильные группы, а также исследованию их физико-химических свойств:

полиметакрилоилгликолевая кислота была использована в качестве рН-чувствительного полимера при выполнении проекта «Гидрофильные функциональные полимеры в качестве биосенсоров» в Венском университете Австрии (справка Венского университета Австрии от 24 июля 2017 года). В результате разработаны сенсорные материалы и полимерные системы, позволяющие связывать микроорганизмы;

композиционные полимерные материалы на основе полиакриловой кислоты и бентонитовой глины внедрены в практику АО «Farg'onaazot» (справка АО «Farg'onaazot» № 37/1465 от 15 марта 2017 года). В результате удалось уменьшить количества ионов (NH_4^+ , SO_4^{-2} , Cl и др.) в сточных водах на 15%;

новые композиционные загустки двух видов на основе натриевой соли карбоксиметилкрахмала внедрены в ООО «BukharaBrilliantSilk» (справка ассоциации «O'zbekipaksanoat» № ША-02-18/133 от 29 января 2018 года). В результате на 30% увеличилась смываемость использованного для печатания разработанного загустителя из тканей по сравнению с импортируемыми аналогами;

натриевая соль карбоксиметилкрахмала, синтезированная на основе местного сырья, была использована для получения полимерного комплекса альбендазола при выполнении прикладного проекта КА-11.004 по теме «Производство антигельминтных лекарственных препаратов альпек, эждинокс и суспензионной формы альбендазола (справка Агентства науки и технологии Республики Узбекистан № ФТА-02-11/1360 от 26 декабря 2017 года). В результате на их основе появилось возможность создания новых лекарственных форм пролонгированного действия.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования доложены и обсуждены на 14, в том числе 5 международных и 9 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 37 научных работ, в том числе одна монография, 12 научных статей, в том числе 6 в республиканских и 6 зарубежных журналах, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

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

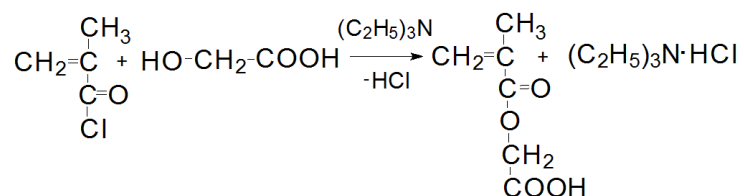
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, выявлены объект, предмет и методы исследования, определено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, приведены обзор международных научных исследований по теме диссертации, степень изученности проблемы, изложены научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены краткие сведения о внедрении результатов, представлены результаты апробации работы, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

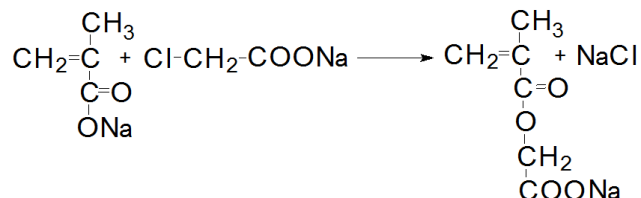
В первой главе диссертации «**Физико-химические аспекты синтеза и свойств функциональных полимеров с карбоксильными группами**» приводится обзор международных и отечественных научных исследований по теме диссертации, в котором рассмотрены физико-химические свойства полиэлектролитов и их различных комплексов. Изучением данных научно-технической и патентной информации проанализированы тенденции целенаправленного синтеза функциональных полимеров, содержащих карбоксильные группы, с необходимыми физико-химическими свойствами. Рассмотрена кинетика (со)полимеризации карбоксилсодержащих мономеров и методы регулирования состава сополимеров. На основе анализа имеющихся теоретических и экспериментальных данных сформулирована постановка задачи, обоснованы актуальность и значимость темы, приведено заключение о необходимости синтеза новых функциональных полимеров с карбоксильными группами с целью применения их в различных областях производства.

Во второй главе диссертации «**Физико-химические особенности синтеза новых полимеров с карбоксильными группами**» приведены методики синтеза нового искусственного мономера метакрилоилгликолевой кислоты (МАГК); результаты изучения кинетики радикальной полимеризации мономера в водных растворах; влияние природы реакционной среды на физико-химические характеристики образующихся полимеров; кинетика образования сшитых полимеров на основе МАГК в присутствии различных сшивающих агентов; влияние различных факторов на реакцию карбоксиметилирования кукурузного крахмала натриевой солью монохлоруксусной кислотой твердофазным методом; получения полимерных композиций на основе полиакриловой кислоты и бентонитовой глины.

Особенности кинетики радикальной полимеризации метакрилоилгликолевой кислоты. МАГК синтезировали двумя методами. В первом методе синтез МАГК проводили ацилированием гликолевой кислоты хлорангидридом метакриловой кислоты методом Шоттена-Баумана в среде сухого 1,4-диоксана при использовании избыточного количества триэтиламина в качестве акцептора выделяющегося HCl:



Второй метод заключается в этерификации натриевой соли метакриловой кислоты натриевой солью хлоруксусной кислоты в среде диметилформаида по схеме:



с последующим переводом его в кислотную форму.

Некоторые физико-химические показатели синтезированного мономера представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические показатели МАГК

Формула	Мол. масса	Т _{кип} , К, 10 мм.рт.ст	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR, см ³ /г		Бром.число		Кис.число	
					Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.
C ₆ H ₈ O ₄	144	368-371	0,982	1,415	33,71	32,63	179,2	180	382	390

Химическое строение МАГК идентифицировали анализом её ИК-спектра, расчетом молекулярной рефракции, определением бромного и кислотного чисел.

Кинетику радикальной полимеризации МАГК в водном растворе изучали под действием инициатора динитрила-азо-изомасляной кислоты (ДАК) при температуре 333К дилатометрическим методом. На основании изучения кинетики радикальной полимеризации МАГК при различных концентрациях инициатора и мономера получено следующее общее уравнение скорости полимеризации:

$$V_n = K_m [I]^{0,5} [M]^{1,2};$$

Полученные значения *m* и *n* показывают, что полимеризация МАГК в водных растворах в присутствии ДАК подчиняется обычным закономерностям радикальной полимеризации акриловых мономеров в растворе. Отличие порядка по мономеру от теоретического единицы при полимеризации МАГК объясняется ассоциированностью данного мономера в водном растворе, характерной для карбоновых кислот.

Как известно, ионизирующиеся мономеры при радикальной полимеризации и сополимеризации в водных растворах очень чувствительны к изменению природы среды. Поскольку МАГК также имеет ионогенную функциональную группу, то возникает необходимость изучения влияния на скорость её полимеризации различных факторов, таких как наличие низкомолекулярных солей и значения рН среды, изменяющих диссоциирующую способность ионогенных групп. С этой целью была изучена кинетика радикальной полимеризации МАГК в водных растворах при различных значениях рН-

среды и ионной силы раствора. При этом было установлено, что в кислых и щелочных средах, а также введение низкомолекулярной соли (КСІ) в раствор приводит к заметному возрастанию скорости полимеризации МАГК (рис.1.).

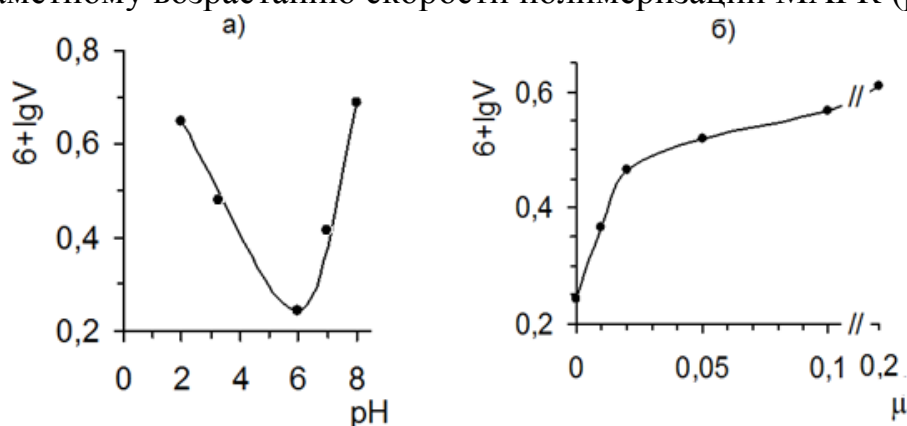


Рис.1. Зависимость скорости полимеризации МАГК от значения рН среды (а) и ионной силы (б) раствора. $[M]=0,35$ моль/л, $[I]=1,52 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T=333K$.

Как видно из рис.1.а зависимость логарифмической скорости полимеризации МАГК от значения рН среды раствора имеет экстремальный характер, минимум которого наблюдается при нейтральных средах. Увеличение ионной силы раствора также приводит к повышению скорости полимеризации мономера (рис.1.б). Для выяснения причины данного явления было определено значение $K_p/K_o^{0,5}$ изучением полимеризация МАГК в присутствии эффективного ингибитора радикальных реакций 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксида («ТЕМПО»). Полученные данные приведены в табл.2.

Таблица 2

Значения скорости иницирования и величины $K_p/K_o^{0,5}$ полимеризации МАГК при различных значениях рН-среды и в присутствии КСІ ($[M]=0,69$ моль/л, $[I]=4,6 \times 10^{-3}$ моль, $T=333K$)

Среда	$V \cdot 10^5$, моль/л·сек	$V_{ин} \cdot 10^8$, моль/л·сек	$K_p/K_o^{0,5}$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} ·сек ^{0,5}
рН=2	4,40	3,6	0,36
Вода (рН=6)	1,90	3,4	0,16
рН=8	4,63	3,5	0,39
$\mu=0,1$ (рН=6)	4,13	3,6	0,34

Из табл.2 видно, что при значениях рН 2 и 8, а также добавление КСІ в реакционный раствор не приводят к изменению скорости иницирования. Однако, в изученных условиях скорость полимеризации и значение $K_p/K_o^{0,5}$ изменяются симбатно. Это указывает на то, что изменение скорости реакции полимеризации МАГК в изученных средах происходит за счет изменения отношения $K_p/K_o^{0,5}$. Поэтому с целью уточнения механизма радикальной полимеризации МАГК определены абсолютные значения констант скоростей роста и обрыва полимерных цепей изучением фотохимической полимеризации мономера. Фотохимическую полимеризацию МАГК в водных растворах исследовали dilatометрическим методом под действием УФ-облучения при длине волны $\lambda=365$ нм в присутствии ДАК в качестве

фотосенсибилизатора при температуре 308К. На основе результатов, полученных при изучении полимеризации МАГК методом «вращающего сектора», определены значения K_p/K_o . Из совокупности значений $K_p/K_o^{0,5}$ и K_p/K_o были рассчитаны абсолютные значения K_p и K_o , которые приведены в табл.3.

Таблица 3

Значения констант скоростей элементарных реакций при полимеризации МАГК ($[M]=0,694$ моль/л, $[I]=3,04 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T=308$ К, $\lambda=356$ нм, $P=T_{oc}/T_{заг}=1$.)

Среда	$V \cdot 10^5$	$V_{ин} \cdot 10^8$	$K_p/K_o^{0,5}$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} с ^{0,5}	τ , с.	$K_p/K_o \cdot 10^5$	$K_p \cdot 10^{-3}$	$K_o \cdot 10^{-8}$
	моль/л·с					л/моль·с	
pH=2,5	1,11	1,61	0,13	0,88	1,51	1,21	0,80
pH=6	0,58	1,58	0,07	0,83	0,74	0,69	0,93
pH=8	1,18	1,60	0,14	0,87	1,59	1,31	0,83
$\mu=0,1$	1,04	1,60	0,13	0,87	1,40	1,16	0,83

Из данных, приведенных в табл.3, видно, что скорость иницирования и величина K_o в изученных системах практически не изменяются, а значение константы скорости роста цепей изменяется симбатно со скоростью полимеризации. Из полученных данных можно заключить, что возрастание скорости полимеризации при изменении природы среды является результатом электростатических взаимодействий ионизованных радикалов поли-МАГК и включенных в систему посторонних ионов, приводящих к увеличению скорости роста полимерной цепи. Таким образом, электростатические взаимодействия при радикальной полимеризации МАГК оказывают весьма существенное влияние на скорость роста цепи с участием мономера и растущего радикала несмотря на удаленность ионогенной группы от двойной связи мономера.

С целью определения влияния pH-среды и ионной силы реакционной смеси на молекулярные массовые характеристики образующихся полимеров были определены средние молекулярные массы и степень полидисперсности образцов полимеров, полученных в различных условиях, с помощью эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ). Полученные результаты по определению молекулярно-массовых характеристик полимеров были сопоставлены с кинетическими измерениями, которые приведены в табл.4.

Таблица 4

Влияние pH-среды и ионной силы раствора на скорость полимеризации МАГК, среднюю молекулярную массу и степень полидисперсности образующихся полимеров

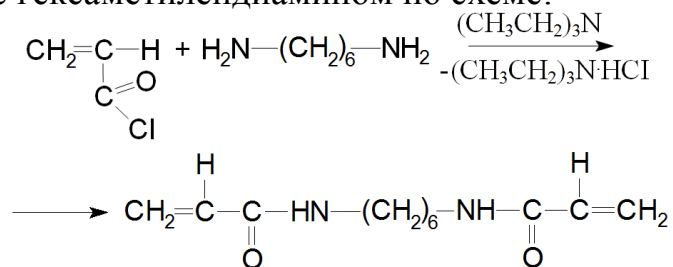
Условие полимеризации	$V \cdot 10^5$, моль/л·сек	$M_w \cdot 10^{-5}$	$M_n \cdot 10^{-5}$	M_w/M_n
Вода (pH=6)	1,90	2,93	1,64	1,79
pH=2	4,40	5,85	3,4	1,72
pH=8	4,63	5,58	3,16	1,76
$\mu=0,1$ (pH=6)	4,13	3,34	1,41	2,36

Как видно из табл.4 молекулярные массы синтезированных полимеров изменяются симбатно со скоростью полимеризации мономера. С увеличением скорости полимеризации МАГК средняя молекулярная масса

образующихся полимеров также увеличивается. Также видно, что степень полидисперсности образцов ПМАГК, полученных в воде и при значениях pH 2 и 8 практически имеют одинаковые значения. Степень полидисперсности полимеров, синтезированных в присутствии низкомолекулярной соли, имеет более высокое значение, из чего следует, что макромолекулы ПМАГК, полученные при данных условиях, имеют более разнородную длину цепи.

Таким образом, исследована кинетика радикальной полимеризации МАГК в водных растворах. Показано, что на её скорость полимеризации существенное влияние оказывают pH среды и ионная сила раствора. Это в свою очередь показывает возможность регулирования скорости полимеризации МАГК и средние молекулярные массы образующихся полимеров изменением природы водного раствора.

Кинетика полимеризации метакрилоилглицолевой кислоты в присутствии сшивающих агентов и получение сшитых гелеобразующих полимеров. В работе для получения полимерных гелей (ПГ) на основе МАГК использовали метод химически инициированной полимеризации в присутствии сшивающего агента (СА), который является наиболее эффективным и часто используется для получения гидрогелей. ПГ получены в присутствии таких СА как N,N-метилден-бис-акриламид (МБАА), акрилоил-(N-оксиэтил)-акриламид (А-N-ОЭАА) и N,N-гексаметилендиакриламид (ГМДАА). ГМДАА был синтезирован взаимодействием хлорангирида акриловой кислоты с гексаметилендиамином по схеме:



Исследование трехмерной полимеризации МАГК в присутствии МБАА в качестве СА показало (рис.2), что увеличение концентрации СА в исходной реакционной смеси сопровождается ростом общего выхода полимера и гелевых фракций, а также снижением степени набухания полученных ПГ.

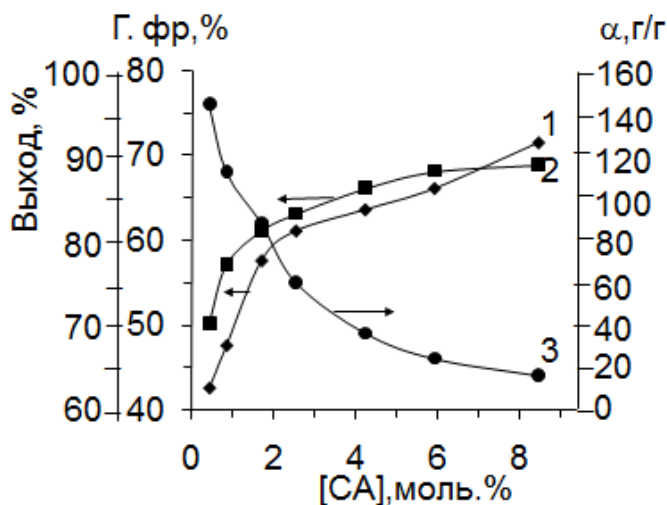
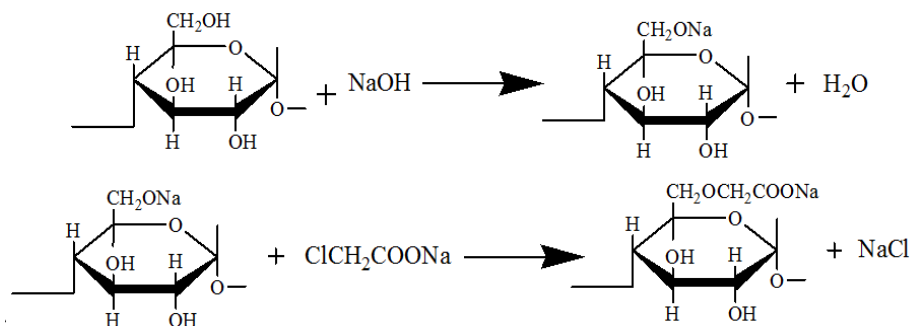


Рис.2. Влияние концентрации МБАА на общий выход полимера (1), гелевые фракции (2) и степень равновесного набухания (3) ПГ на основе МАГК. [МАГК]=0,77 моль/л, [ДАК]=3·10⁻³ моль/л, T=343 К, τ=10 час.

При получении ПГ на основе МАГК с использованием ГМДАА и А-N-ОЭАА были получены аналогичные результаты. Исследования показали, что степень набухания ПГ, полученных в присутствии МБАА, намного выше по сравнению с ПГ, полученных в присутствии ГМДАА и А-N-ОЭАА. Следовательно, несмотря на удаленность двойных связей друг от друга в структуре ГМДАА и А-N-ОЭАА их гидрофобность затрудняет набухаемость гидрогелей, полученных с использованием данных СА.

Синтез натриевой соли карбоксиметилкрахмала химической модификацией крахмала твердофазным методом. Все известные методы синтеза Na-КМК ставят целью улучшение потребительских свойств продукта, например его растворимости в воде и повышения содержания основного вещества. В данной работе проводили карбоксиметилирование кукурузного КР натриевой солью монохлоруксусной кислоты (Na-МХУК) в присутствии NaOH в водном растворе и твердофазным методом:



Полученные в работе образцы Na-КМК представляют собой порошки белого цвета, в отличие от нативного КР они хорошо растворимы в воде при комнатной температуре с образованием однородных прозрачных высоковязких растворов. Проведенные исследования показали, что степень замещения (СЗ) Na-КМК полученных в твердой фазе меньше по сравнению с образцами, синтезированными в водном растворе. Несмотря на это было отдано предпочтение получению Na-КМК твердофазным методом, так как промышленные испытания показали, что их технологические показатели вполне соответствуют для применения в текстильной промышленности. Твердофазный метод также является более технологичным и расходы на производство намного ниже по сравнению с другими методами их получения.

В работе изучено влияние различных факторов, таких как соотношение исходных реагентов и продолжительность времени реакции на СЗ образцов Na-КМК. С целью изучения влияния соотношения исходных реагентов на реакцию карбоксиметилирования КР была проведена серия экспериментов с различным соотношением мольных долей КР:NaOH:Na-МХУК (мольную долю КР рассчитывали для одного элементарного звена полимера). Как видно из рис.3, увеличение концентрации щелочи в реакционной смеси до 1,5 моля СЗ образующегося Na-МХУК постепенно увеличивается, после чего наблюдается её уменьшение, что объясняется расходом щелочи на другие побочные реакции.

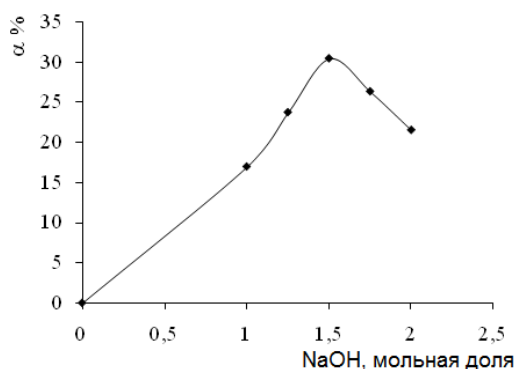


Рис.3. Влияние мольной доли NaOH в реакционной смеси на СЗ образующегося Na-КМК. Соотношение КР:Na-МХУК в дольных долях равно 1:1.

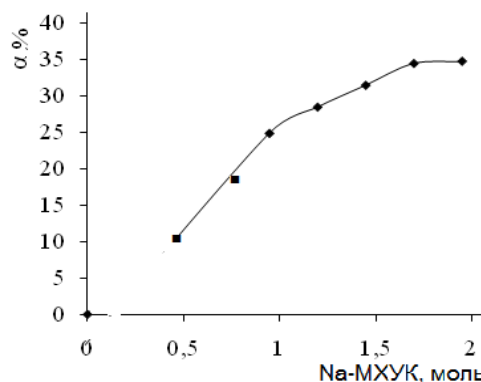


Рис.4. Влияние мольной доли Na-МХУК на СЗ образующегося Na-КМК. Соотношение КР: NaOH в мольных долях равно 1:1,5.

Изучение влияние концентрации Na-МХУК на реакцию карбоксиметилирования КР показало, что её увеличение приводит к возрастанию СЗ до соотношения КР:Na-МХУК:NaOH в исходной реакционной смеси 1:1,5:1,5 в мольных долях и дальнейшее увеличение концентрации Na-МХУК не приводит к более заметному повышению СЗ образцов Na-КМК (рис.4). Данное соотношение исходных реагентов было найдено оптимальным для получения Na-КМК. Исследования также показали, что увеличение времени проведения реакции более 60 минут не приводит к заметному повышению СЗ.

Таким образом, химической модификацией КР в присутствии NaOH и Na-МХУК твердофазным методом синтезирована Na-КМК. Исследовано влияние соотношения исходных реагентов на степень замещения Na-КМК и найден оптимальный состав исходных реагентов.

Получение сшитых полимерных композиций на основе полиакриловой кислоты и бентонитовой глины. Получение композиционных гелей (КГ) на основе сшитых полимеров введением в их состав различных природных веществ является одним из возможных путей улучшения их физико-механических свойств. Одним их перспективных компонентов для создания КГ являются глинистые минералы. Использование в качестве модификаторов полимерной матрицы различных видов глин позволяет решить комплекс поставленных задач от повышения деформационно-прочностных характеристик до получения материалов с заданной геометрической формой, что приводит к созданию целого ассортимента новых полимерных композиционных (ПК) материалов. Среди минеральных глин для получения композиций наиболее перспективным является бентонитовая глина (БГ), так как она обладает высокой гидрофильностью, низкой токсичностью, экологически безопасна, обладает хорошей адсорбционной способностью и является сравнительно дешевым и доступным веществом. В работе для получения КГ в качестве активного наполнителя полимерной матрицы была использована «щелочная бентонитовая глина» местного производства марки «Навбахор». КГ были получены методом интеркаляционной полимеризации «*in situ*» акриловой кислоты (АК) в присутствии СА (N,N-метилен-бис-

акриламид) в водной суспензии БГ. При этом образуется сшитая полиакриловая кислота (ПАК), межсеточное пространство которой заполнено частицами БГ. В работе были получены КГ различного состава. Массовый процент БГ в составе композиции варьировался от 1 до 70% от массы исходной смеси АК и БГ. При этом самые однородные БГ образуются при получении КГ, в составе которых масса БГ достигает до 50%.

В третьей главе «Физико-химические свойства полученных полимеров» приводятся результаты изучения физико-химических свойств синтезированных водорастворимых и водонабухающих полимеров, а также структуры полученных КГ на основе ПАК и БГ физическими методами исследования.

Физико-химические свойства полиметакрилоилгликолевой кислоты. Важной характеристикой гидродинамического поведения водных растворов полиэлектролитов является их вязкость, так как они заметно отличаются не только от вязкости низкомолекулярных электролитов, но и вязкости полимеров, не проявляющих полиэлектролитные свойства. Такая аномальная зависимость характерна для полиэлектролитов и объясняется эффектом «полиэлектролитного набухания». В результате экспериментов установлено, что в 0,002 М растворе HCl зависимость $\eta_{уд}/C$ от C для водных растворов ПМАГК представляет собой прямую, что характерно для полимерных неэлектролитов. Отсутствие аномального хода кривой обусловлено подавлением ионизации карбоксильных групп в кислой среде. Поэтому в дальнейшем исследования характеристической вязкости растворов ПМАГК проводили в 0,002 М водном растворе HCl.

С целью определения молекулярной массы и параметров макромолекул ПАГК было проведено фракционирование полимера, определена его характеристическая вязкость и методом ультрацентрифугирования рассчитаны их средние молекулярные массы, результаты которых приведены в табл.5.

Таблица 5

Результаты фракционирования и гидродинамические характеристики ПМАГК в 0,002 Н растворе HCl

№ Фракций	Масс. доля фракций.%	$[\eta]$, дл/г	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	$M_{Sn} \cdot 10^5$	$(h_0^2)^{1/2}, \text{Å}$
1	7,08	1,21	6,04	3,96	964
2	10,02	1,11	5,32	3,14	858
3	11,40	0,86	4,90	2,44	757
4	26,81	0,78	4,42	1,99	683
5	22,34	0,71	3,86	1,55	603
6	9,12	0,60	3,04	1,00	483
7	7,25	0,44	2,62	0,68	400
8	5,98	0,29	1,68	0,28	258

На основе полученных данных по изучению вязкости и седиментации растворов ПМАГК выведены следующие основные уравнения для расчета его молекулярной массы:

$$[\eta] = 11,40 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,54}; S_0 = 1,23 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,48}; \left(\frac{-}{h_{\theta}^2} \right)^{1/2} = 1,53 \cdot M^{0,50}$$

Построены дифференциальные и интегральные кривые молекулярно-массового распределения для исследованного образца ПМАГК, которое имеет унимодальный характер при степени полидисперстности, равной $\frac{M_w}{M_n} = 1,51$.

Проведено исследование физико-химических свойств растворов ПМАГК методом потенциометрического титрования, так как данный метод является прямым методом, характеризующим ионное равновесие в растворах полиэлектролитов. На основе результатов титрования по уравнению Гендерсона-Хасселбаха было определено значения рК₀ для ПМАГК, которое равно 4,4. Исследования также показали, что при ионизации в макромолекулах ПМАГК происходит конформационный переход. На основе результатов потенциометрического титрования растворов ПМАГК рассчитаны свободная энтальпия ионизации ($\Delta G_{\text{хар}}$) протонов, общее изменение свободной энтальпии (ΔG_{α}) реакции ионизации протонов и вклад электростатических ($\Delta G_{\text{эл}}$) и конформационных свободных энтальпий ($\Delta G_{\text{конф}}$) в энергию реакции ионизации протонов, значения которых приведены в табл.6.

Таблица 6

Значения $\Delta G_{\text{хар}}$, $\Delta G_{\text{эл}}$, $\Delta G_{\text{конф}}$ и ΔG_{α} определенные на основе данных потенциометрического титрования водного раствора ПМАГК

Полимер	$\Delta G_{\text{конф}}$, Дж/моль	$\Delta G_{\text{эл}}$, Дж/моль	$\Delta G_{\text{хар}}$, Дж/моль	ΔG_{α} , Дж/моль
ПМАГК	200	665	12382	13249

Полученные данные свидетельствуют, что наличие метильной группы в основной цепи звеньев ПМАГК приводит к образованию компактных конформаций в водных растворах, которые стабилизированы гидрофобными взаимодействиями подобно как у метакриловой кислоты.

Набухание и коллапс полимерных гелей на основе метакрилоилгликолевой кислоты в водных растворах. Одной из основных характеристик гидрогелей является степень и скорость поглощения ими воды. При этом водопоглощение ПГ сильно зависит от природы и среды раствора, поэтому исследование влияния среды на кинетические характеристики набухания гелей вызывает определенный научный и практический интерес. К тому же эта способность гидрогелей широко используется в фармацевтике и парфюмерии при получении различных водоудерживающих мазей, кремов и масок. В данной работе было изучено влияние различных факторов, таких как значение рН-среды и ионной силы водного раствора на кинетику набухания гидрогелей на основе МАГК. На рис.5 и 6 представлены кинетические кривые набухания ПГ, полученных на основе МАГК в присутствии различных СА в дистиллированной воде.

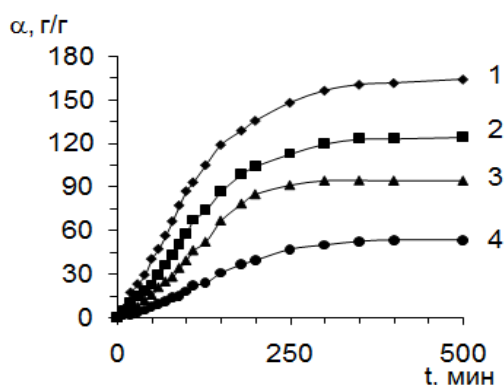


Рис.5. Кинетика набухания ПГ на основе МАГК в присутствии МБАА в воде. 1, 2, 3, 4-концентрация МБАА соответственно 0,935; 1,84; 2,81; 4,69 моль%.

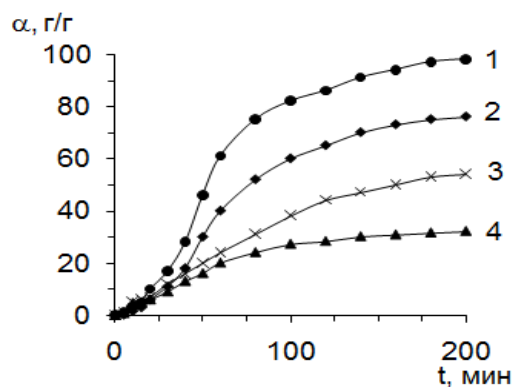


Рис.6. Кинетика набухания ПГ на основе МАГК в присутствии А-Н-ОЭАА в воде. 1, 2, 3, 4-концентрация А-Н-ОЭАА соответственно 0,935; 1,84; 2,81; 4,69 моль%.

Из рис.5 и 6 видно, что степень набухания гидрогелей сильно зависит от концентрации СА, использованного при получении ПГ. Также было обнаружено, что в зависимости от природы СА полученные ПГ проявляют различную набухающую способность.

Изучено влияние рН-среды и ионной силы раствора на набухающее поведение ПГ, равновесно набухших в воде.

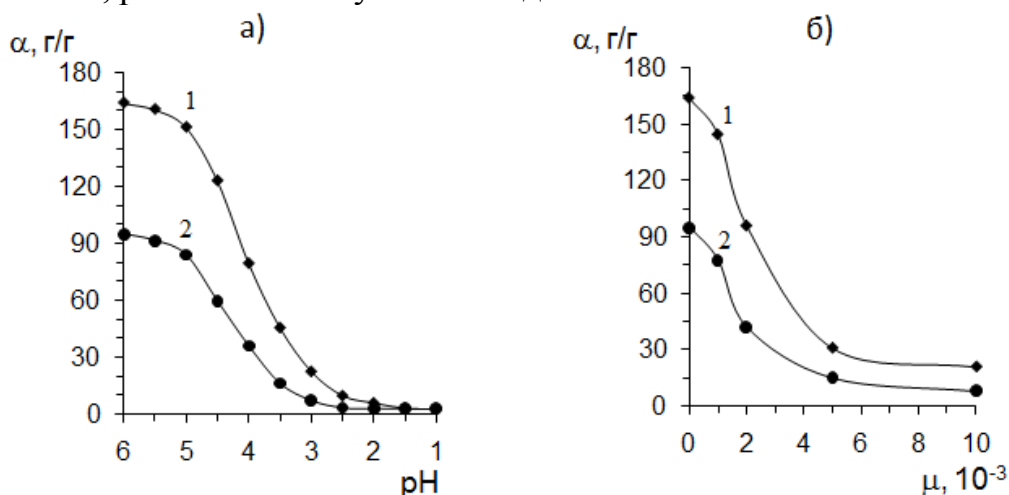


Рис.7. Влияние рН-среды (а) и ионной силы (б) раствора на степень равновесного набухания гидрогелей на основе МАГК, полученных в присутствии МБАА. 1, 2-концентрация СА 3; 5 масс % соответственно.

Из рис.7. видно, что в ПГ на основе МАГК, по мере снижения значения рН-среды растворителя особенно в интервале рН=4,5-3 происходит довольно резкое уменьшение степени равновесного набухания. Это явление называемое «коллапсом гелей», связано с фазовым переходом первого рода, сопровождающимся резким уменьшением объема набухшего полимера, где образец геля «выталкивает» поглощенную воду. ПГ, проявляющие такие свойства, называют рН-чувствительными. Точно такое явление происходит при погружении ПГ и в растворы с различной ионной силой.

Характеристики параметров сетчатой структуры гидрогелей на основе полиметакрилоилгликолевой кислоты. Характер взаимодействия сшитых полимеров с растворителем, в частности, его проницаемость для

молекул растворителя, степень набухания, а также другие его физико-химические и механические свойства во многом определяются параметрами трехмерной полимерной сетки и конечно сродством макромолекул полимера к молекулам растворителя, в теории Флори–Хаггинса называемого константой Флори-Хаггинса (χ_1). Поэтому в работе было определено значение χ_1 для полимеров на основе МАГК, сшитых МБАА методом А.Тагер, который основан на сорбции паров растворителя ПГ. Сорбция паров воды полимером проводилась при различных значениях P/P_s с помощью сорбционной установки, используя весы Мак-Бена, при вакууме 10^{-3} мм. рт. ст. На основании изотермы сорбции были определены значения χ_1 для полимеров (рис.8) из зависимости $\left[2.303 \lg \frac{P_1}{P_1^0(1-\varphi_2)}\right] / \varphi_2 - 1$ от φ_2 (φ_2 - объемная доля полимера в набухшем геле).

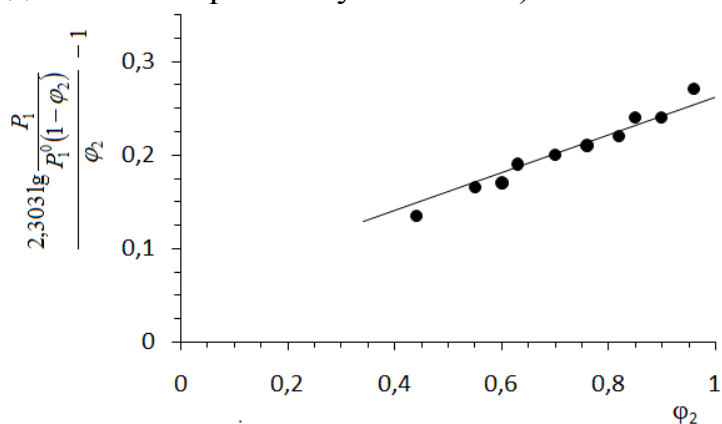


Рис.8. Зависимость $\left[2.303 \lg \frac{P_1}{P_1^0(1-\varphi_2)}\right] / \varphi_2 - 1$ от φ_2 для гидрогелей на основе МАГК.

На основании полученных данных рассчитано значение параметра χ_1 , которое для исследуемых образцов ПГ на основе МАГК равно к 0,320. Это показывает, что для данного полимера вода является «хорошим» растворителем и параметры редкосшитых сетчатых полимеров на основе МАГК можно рассчитывать при помощи найденного значения χ_1 .

Таблица 7.

Зависимость α , φ_2 и некоторых параметров сетчатой структуры ПГ на основе МАГК от концентрации мономера ($[M_0]$) и СА (МБАА) в исходной реакционной смеси при синтезе гелей

$[M_0]$ моль/л	СА моль %	α г/г	φ_2 г/см ³	$n_c^* \cdot 10^6$ моль/см ³	\bar{M}_c
0,77	0,935	164	0,0056	1,785	616247
	1,837	125	0,0073	2,824	389518
	2,811	95	0,0096	4,499	244447
	4,691	55	0,0166	11,465	95941
1,15	0,935	111	0,0089	4,086	269161
	1,837	82	0,0111	5,780	190284
	2,811	66	0,0138	8,375	131336
	4,691	47	0,0194	15,034	73166

Для характеристики параметров сетчатой структуры ПГ на основе МАГК были рассчитаны следующие их показатели: степень равновесного набухания (α), плотность (ρ), объемная доля полимера в равновесно

набувшем геле (φ_2), число молей активных цепей в единице объема (n_c^*) и их среднечисловая молекулярная масса (\overline{M}_c), а также связь всех этих величин с природой СА и условиями получения гидрогелей. В табл.7 приведены результаты определения параметров сетчатой структуры ПГ на основе МАГК, сшитой МБАА.

Параметры сетчатой структуры были рассчитаны и для ПГ, полученных при использовании ГМДАА и А-N-ОЭАА.

Реологические свойства водных растворов натриевой соли карбоксиметилкрахмала. Изучение вязкости водных растворов Na-КМК имеет большое практическое значение, так как она нашла широкое применение в качестве загустителя и эмульгатора в бумажной, текстильной, компонента буровых растворов в нефтегазодобывающей промышленности. Поэтому в работе была изучена вязкость водных растворов Na-КМК, полученной методом твердофазной модификацией КР. При этом было обнаружено, что с уменьшением концентрации Na-КМК их приведенная вязкость увеличивается, что характерно для полиэлектролитов. Добавление низкомолекулярной соли (NaCl) в раствор приводит к уменьшению их приведенной вязкости. Установлено, что зависимость приведенной вязкости от СЗ образцов Na-КМК имеет вид кривой, проходящей через максимум (рис.9).

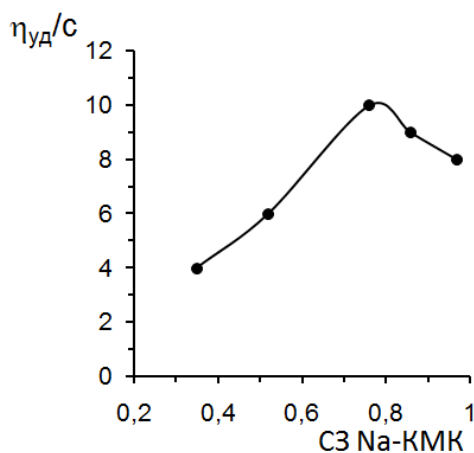


Рис.9. Зависимость приведенной вязкости раствора Na-КМК от СЗ. Концентрация Na-КМК в растворе 0,8%

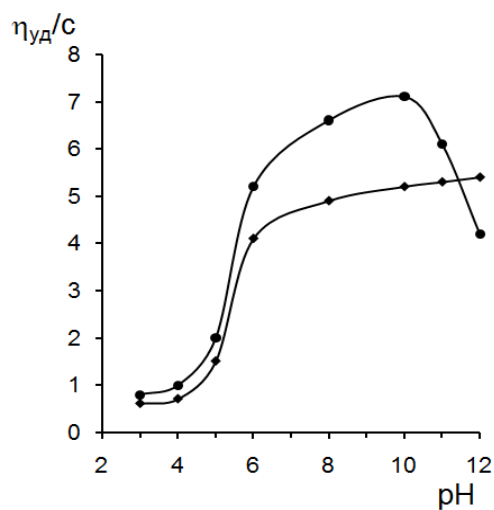


Рис.10. Зависимость приведенной вязкости 0,2% раствора Na-КМК от значения pH-среды раствора. СЗ Na-КМК равна 0,52. 1-водный раствор Na-КМК. 2-водно-солевой раствор Na-КМК (концентрация NaCl в растворе 0,1 моль/л).

Как видно из рис.9, с увеличением значения СЗ до 0,8 приведенная вязкость растворов Na-КМК также возрастает, которая с дальнейшим увеличением СЗ наблюдается резкое её уменьшение. Изучение влияние pH-среды на приведенную вязкость растворов Na-КМК показало, что до pH=10 наблюдается увеличение вязкости (рис.10), которая потом резко уменьшается. Полученные данные показывают, что самые вязкие растворы Na-КМК образуются в щелочных средах в интервале значений pH=8-10.

Исследование структуры полимерных композиций на основе полиакриловой кислоты и бентонитовой глины физико-химическими методами. С использованием физических методов исследований изучена структура КГ на основе ПАК и БГ. Образцы КГ, ПГ и БГ были исследованы с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также рентгеноструктурным анализом. СЭМ-анализ образцов проводили на микроскопе EVO MA 10 (Carl Zeiss, Германия), микрофотографии надмолекулярных структур образцов приведены на рис.11.

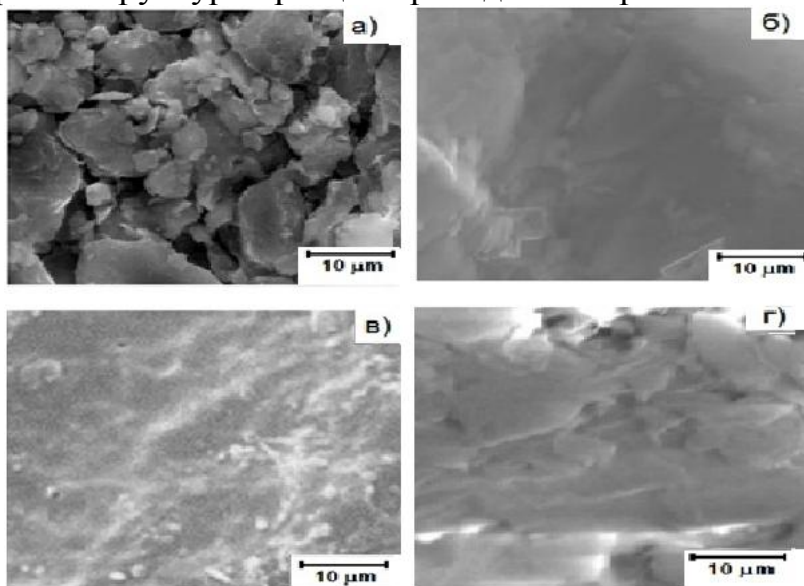


Рис.11. СЭМ микрофотографии образцов БГ (а), ПГ на основе ПАК (б), ПК с содержанием БГ 10% (в) и 50% (г) от массы ПК.

Из рис.11 видно, что на СЭМ микрофотографиях исследованных образцах БГ хорошо различается пластинчатая структура глины. На СЭМ микрофотографии ПК с содержанием 10% БГ наблюдается отсутствие пластинчатых структур свойственный минералу, а надмолекулярная структура ПК в отличие от глины имеет более однородную структуру. СЭМ микрофотографии ПК с содержанием 50% БГ также заметно отличается от снимков минерала, хотя их надмолекулярная структура более разнородная по сравнению с ПГ с содержанием 10% БГ. При этом на обоих снимках явно наблюдается разрушение макроструктуры БГ, т.е. разрушение пакетов в минерале.

Как известно изменения, происходящие в химических веществах, обладающих кристаллической структурой, можно определить рентгенографическим методом. Поэтому в работе проведен рентгенофазовый анализ образцов БГ, КГ и ПГ на основе ПАК, дифрактограммы которых приведены на рис.12.

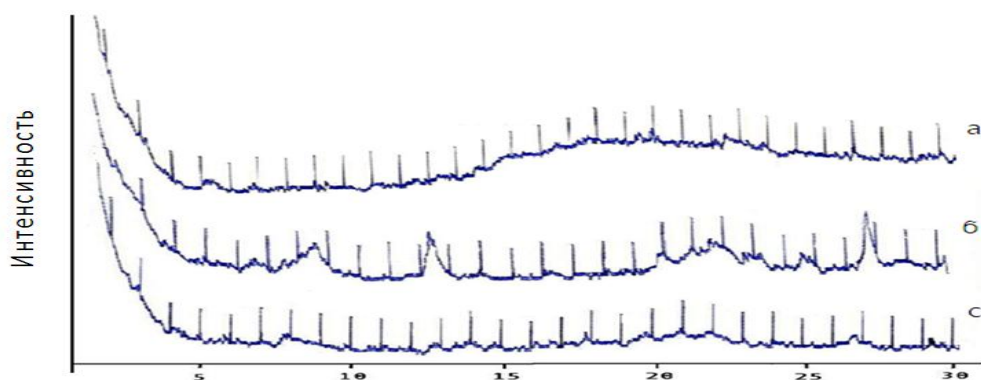


Рис.12. Дифрактограммы образцов образцов ПГ на основе ПАК (а), БГ (б) и ПК с содержанием БГ 50% (с) от массы ПК.

Как видно из рис. 12, в дифрактограмме бентонита (рис.12.б) явно видны кристаллические рефлексы при 20-22, 8-9 и 12-13°, которые соответствуют высокоупорядоченной структуре в расположении между слоями (пакетами) монтмориллонита. Дифрактограмма сухого ПГ на основе ПАК (рис.12.а) соответствует аморфному полимеру, в ней не наблюдаются пики, характерные для кристаллических участков. На дифрактограмме КГ также отсутствуют пики, соответствующие кристаллическим участкам между пакетами монтмориллонита, что можно объяснить разрушением слоистой структуры минерала в процессе образования ПК.

На основе полученных данных и анализа литературы был предложен возможный механизм образования КГ, который можно представить схемой, приведенной на рис.13:

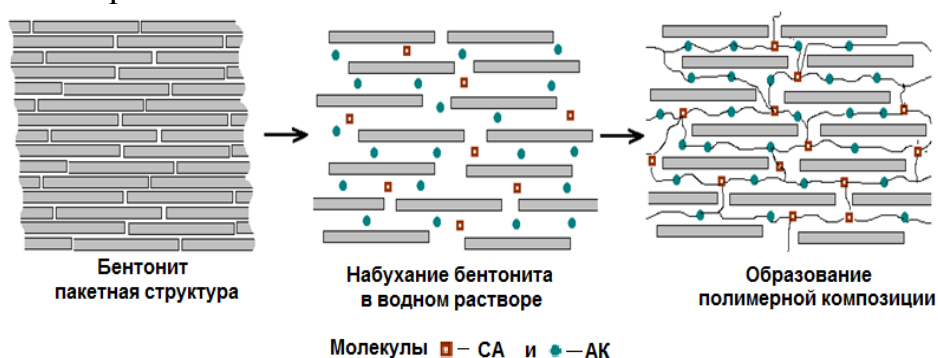


Рис.13. Схема образования КГ на основе ПАК и БГ при использовании СА.

В четвертой главе «Физико-химия взаимодействия полученных полимеров и полимерных композиций с низкомолекулярными соединениями» приводятся результаты исследования связывания различных органических соединений полимерами и ПК из водных растворов.

Взаимодействие некоторых лекарственных веществ с водорастворимыми и водонабухающими полимерами на основе метакрилоилгликолевой кислоты. Полимеры, полученные модификацией природных соединений, являются прекрасными объектами для иммобилизации различных лекарственных органических соединений (ЛОС) так как они в отличие от синтетических полимеров обладают биodeградируемостью. В связи с этим в работе было исследовано взаимодействие некоторых ЛОС с водорастворимыми и водонабухающими

полимерами на основе МАГК. В качестве ЛОС были использованы антибактериальные соединения тубазид (гидразид изоникотиновой кислоты), N-бензил-N-(2-бензил-4-хлорфеноксиэтил)-N,N-диэтиламмоний хлорид (ТМК-9), лекарственный препарат гипотензивного действия-апрессин, а также в качестве модельного соединения лупинин – алкалоид, обладающий местноанестезирующими свойствами. Взаимодействие данных ЛОС с водорастворимыми полимерами на основе МАГК было исследовано методами вискозиметрии и потенциометрического титрования. Исследования показали, что все вышеприведенные ЛОС могут быть иммобилизованы на ПМАГК. Определена степень связывания данных ЛОС с ПМАГК. Изучено десорбция ЛОС из ПГ на основе МАГК при различных средах и показана возможность получения на их основе макромолекулярных терапевтических систем, позволяющих регулировать выделение ЛОС из полимера изменением среды раствора.

Термодинамика взаимодействия полимерных композиций с красителями. Для определения возможности применения полученных в работе КГ на основе ПАК и БГ в качестве сорбентов органических соединений и красителей была исследована сорбция метиленового синего (МС) и кристаллического фиолетового (КФ) из водных растворов композициями. Для сравнения сорбционных характеристик была также изучена сорбция данных красителей и ПГ на основе полиакриламида (ПАА) и ПАК, а также БГ. Исследования показали, что сорбционная способность КГ намного выше по сравнению с ПГ и БГ. Определены значения термодинамических параметров процесса сорбции МС образцами КГ и ПГ на основе ПАК и ПАА, которые приведены в табл.8.

Таблица 8

Термодинамические параметры сорбции МС образцами КГ и ПГ на основе ПАК и ПАА

Полимерный материал	T, К	$1/\Gamma_{\infty}$ г/моль ⁻¹	K, л/моль ⁻¹	-ΔG Дж/моль	-ΔH Дж/моль	-ΔS Дж/моль
ПГ на основе ПАК	298	512	807	16567	28999	42
	303	421	928	17197		39
	308	388	1090	17891		36
ПГ на основе ПАА	298	550	689	16183	23348	24
	303	452	751	16669		22
	308	394	1007.5	17686		18
ПК на основе ПАК (сод. БГ 66 масс.%)	298	268	1390	17904	36669	63
	303	228	1568	18532		60
	308	197	1955	19401		56
ПК на основе ПАА (сод. БГ 66 масс.%)	298	326	1157	17458	31992	49
	303	292	1290	18028		46
	308	241	1740	19094		42

Как видно из табл.8, процесс сорбции МС сорбентами протекает самопроизвольно, с уменьшением изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии системы. Возрастание значения $1/\Gamma_{\infty}$ с увеличением температуры свидетельствует о протекании процесса за счёт химической сорбции.

В табл.9 приведены результаты, полученные при изучении сорбции КФ из водных растворов образцами КГ, ПГ и БГ.

Таблица 9

Значения Γ_{∞} и K , полученные при изучении сорбции КФ из водных растворов исследованными адсорбентами

Адсорбент	Γ_{∞} г/моль ⁻¹ *10 ⁻³	K , л/моль ⁻¹
ПГ на основе ПАК	300	210
БГ	370	274
КГ (содерж. БГ 30%)	700	1200
КГ (содерж. БГ 50%)	950	1482
КГ (содерж. БГ 70%)	1400	2152

Как видно из полученных данных наибольшие значения Γ_{∞} и K наблюдаются при сорбции КФ композиционными материалами. При этом, чем больше содержание БГ в композиции, тем выше их сорбционные свойства.

Таким образом, было установлено, что КГ обладают более высокой сорбционной емкостью по сравнению с компонентами, которые их образуют. Показана возможность использования полученных КГ в качестве эффективных сорбентов при извлечении органических веществ и красителей из водных растворов.

В пятой главе названной «**Экспериментальная часть**» представлены характеристики использованных реактивов, методы синтеза мономеров, полимеров и полимерных композиций, методики проведения экспериментов и расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые исследована кинетика радикальной полимеризации нового мономера - метакрилоилгликолевой кислоты в водных растворах. Установлено, что в кислых и щелочных средах, а также в присутствии низкомолекулярного электролита увеличивается средняя молекулярная масса образующихся полимеров и возрастает скорость радикальной полимеризации изучаемого мономера, обусловленная изменением значения K_p . В результате появилась возможность регулировать скорость полимеризации мономера, среднюю молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение образующихся полимеров.

2. Исследование физико-химии процесса образования гидрогелей на основе метакрилоилгликолевой кислоты в присутствии различных сшивающих агентов даёт возможность изменением условий полимеризации регулировать основные характеристики сшитых полимеров.

3. Скорость и степень набухания, параметры сетчатой структуры полученных гидрогелей на основе метакрилоилгликолевой кислоты можно регулировать изменением природы и концентрации сшивающего агента, а возможность проявления коллапса полимерных гелей - уменьшением значения рН-среды и увеличением ионной силы раствора.

4. Исследованением гидродинамических характеристик полиметакрилоилгликолевой кислоты установлены зависимости характеристической вязкости, константы седиментации и среднеквадратичного расстояния между концами цепи от молекулярной массы полимера, которые имеют следующий вид: $[\eta] = 11,40 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,54}$,

$$S_0 = 1,23 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,48} \cdot \left(\frac{-}{h_\theta^2} \right)^{1/2} = 1,53 \cdot M^{0,50}.$$

5. Исследовано взаимодействие водорастворимых полимеров и гидрогелей на основе метакрилоилгликолевой кислот с тубазидом, апрессином, лупинином и N-бензил-N-(2-бензил-4-хлорфеноксиптил)-N,N-диэтиламмоний хлоридом и рассчитана степень их связывания. Десорбцией тубазидом и апрессина из полимерных комплексов при различных значениях рН-среды показана возможность использования этих гидрогелей в качестве рН-чувствительных терапевтических систем пролонгированного действия.

6. Показана возможность получения натриевой соли карбоксиметилкрахмала химической модификацией крахмала монохлоруксусной кислотой в твердой фазе и хорошая растворимость в воде в отличие от нативного крахмала полимеров со степенью замещения более 20%. Исследованием влияния различных факторов на степень замещения образующегося продукта установлена возможность регулирования степени замещения крахмала в широких пределах.

7. Изучением структуры полимерных композиций физическими методами исследования предложен возможный механизм образования сшитых полимерных композиций, полученных полимеризацией акриловой

кислоты методом «*in siti*» с включением в их состав частиц бентонитовой глины марки «Навбахор».

8. Исследована сорбция красителей полимерными композициями на основе полиакриловой кислоты и бентонитовой глины из водных растворов. При этом установлено, что сорбционная способность полимерных композиций намного выше, чем у полимерных гелей и бентонита, что позволило рекомендовать данные композиции в качестве сорбентов, извлекающих различные красители из сточных вод.

9. Проведенные исследования позволили рекомендовать водорастворимые и водонабухающие полимеры на основе полиметакрилоилгликолевой кислоты в качестве рН-чувствительных систем и пролонгаторов лекарственных веществ, натриевую соль карбоксиметилкрахмала - для печатания тканей типа хлопок-шелк, а полимерные композиции на основе полиакриловой кислоты и бентонитовой глины - в качестве сорбентов различных низкомолекулярных соединений.

**ONCE-ONLY SCIENTIFIC COUNCIL DSc. 27.06.2017.K.01.03
ON THE ADMISSION OF SCIENTIST DEGREES AT THE NATIONAL
UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

MAKHKAMOV MUZAFFAR

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NEW FUNCTIONAL
POLYMERS WITH CARBOXYL GROUPS**

**02.00.04 – Physical chemistry
02.00.06 – High-molecular compounds**

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

Tashkent – 2018

The title of the doctoral dissertation (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number of B2017.1.DSc/K7.

Doctoral dissertation was performed at the National university of Uzbekistan.

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

Scientific consultant:

Mukhamediev Mukhtarjan

Doctor of chemical sciences, professor

Official opponents:

Rafikov Adham

Doctor of chemical sciences, professor

Aminov Sobirjon

Doctor of chemical sciences, professor

Ismoilov Ravshan

Doctor of of chemical sciences

Leading organization:

Chemico Tecnological Institute of Tashkent

Defense of the dissertation will on «_____» _____ 2018 at _____ at a meeting of once-only scientific council on the based of scientific council number DSc.27.06.2017.K.01.03.at the National University of Uzbekistan. (Address: 100174, , 4, University str. Tashkent. Tel.: (99871) 227-12-24; fax: (99824) 246-53-21, 246-02-24; E-mail: nauka@nuu.uz).

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan (registration number_____) (Address: 100174, Tashkent, 4 University str. Ph.: (99871)-227-12-24; fax: (99871)246-53-21, (99871)246-02-24)

The abstract is sent out " __ " _____ 2018.
(mailing list № _____ from " __ " _____ 2018).

Kh.Sharipov

The Chairman of once-only Scientific Council on award of scientific degrees Doctor of chemical sciences, professor

D.Gafurova

The Scientific secretary of once-only Scientific Council on award of scientific degrees Doctor of chemical sciences

T.Babaev

Chairman of scientific seminar at the once-only Scientific Council on award of scientific degrees Doctor of chemical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of doctoral dissertation)

The aim of the research work is investigation study the physico-chemical properties of new water-soluble and water-swelling functional polymeric materials containing carboxyl groups.

The object of research work are the physico-chemical properties of the new polymers, radical polymerization, chemical modification of starch, swelling of crosslinked polymers, polymer compositions, interaction of polymers and polymer compositions with low molecular weight compounds.

Scientific novelty of the research work are as follows:

the new monomer-methacryloylglycolic acid was synthesized for the first time and on it's basis water-soluble and water-swelling functional polymers with carboxyl groups were obtained;

the polymerization of methacryloylglycolic acid in aqueous solutions has been studied and it has been revealed that the rate of it's polymerization and the physico-chemical properties of the obtained polymers are significantly depended on by the change of pH of the medium and the ionic strength of the solution;

the hydrodynamic properties of polymethacryloylglycolic acid were investigated by various methods and the parameters "K" and " α " in Mark-Kuhn-Hauwink equation, the Kuhn segment, and the mean square distance between the ends of macromolecules were determined;

the study of the process of swelling of hydrogels obtained on the base of on methacryloylglycolic acid by crosslinked with various crosslinking agents shows the dependence of the degree of their swelling from different parameters;

the sodium salt of carboxymethyl starch was obtained by chemical modification of corn starch by a solid-phase method and the physico-chemical properties of it's aqueous solutions were studied;

the areas of application of the obtained product were determined;

crosslinked composite polymers based on acrylic acid and bentonite of the Navbakhor brand have been obtained by the "in-situ" method of intercalation polymerization and the possibility of their using as effective sorbents has been demonstrated.

Implementation of the research results. Based on the obtained results on the creation of new functional polymers and polymer compositions containing carboxyl groups, as well as the study of their physico-chemical properties:

polymethacryloylglycolic acid was used as pH-sensitive polymer in the implementation of the project «Hydrophilic functional polymers as biosensors» in the Vienna University of Austria (reference of the University of Vienna Austria July 24, 2017). As a result, sensory materials and polymer systems have been elaborated that allow to bind microorganisms;

composition polymeric materials based on polyacrylic acid and bentonite clay were put into practice at JSC «Farg'onaaazot» (reference №37/1465 JSC «Farg'onaaazot» dated March 15, 2017). As a result it was possible to reduce the amount of ions (NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , etc.) in sawage by 15%;

new composite thickeners of two types based on carboxymethyl starch sodium salt were introduced into Bukhara Brilliant Silk LLC (reference O'zbekipaksanoat association certificate № ShA-02-18/133 dated January 29, 2018). As a result the washability of the used fabric thickener used for printing increased by 30% in comparison with the imported analogues;

the sodium salt of carboxymethyl starch, synthesized on the basis of local raw materials, was used to produce the albendazole polymer complex when performing the applied project KA-11.004 by theme «Production of anthelmintic drugs alpek, ecdinox and suspension form of albendazole» (reference № FTA-02-11 / 1360 of the Agency of Science and Technologies of the Republic of Uzbekistan dated December 26, 2017). As a result on their base, it became possible to create new dosage forms of prolonged action.

Structure and volume of the dissertation. Dissertation consists from introduction, five chapters, conclusions, list of used literature and application. The volume of dissertation is 200 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Мухамедиев М.Г., Махкамов М.А., Мухамедов Г.И. Синтез и физико-химические свойства стимул-чувствительных полимеров на основе производных акриловых кислот. Монография. –Ташкент: «Университет», 2017. -168 с.

2. Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г., Сапаров С.Ю. Полимерные комплексы некоторых лекарственных веществ с гелями на основе полиакрилоилгликолевой кислоты // Universum: химия и биология. Россия, 2016. -№12(30). –С. 32-35 (02.00.00. №2).

3. Махкамов М.А. Сополимеризация акрилоилгликолевой кислоты с N-винилпирролидоном// Universum: химия и биология. Россия, 2017. -№ 4(34). –С. 28-31 (02.00.00. №2).

4. Mahkamov M.A., Muxkamediev M.G. Polymeric Compositions on the Base of Acrylic Acid and Bentonite Clay// American Journal of Polymer science. USA, 2017, -№2, Vol.7. –P. 38-43 (02.00.00. №4).

5. Махкамов М.А. Определение молекулярной массы и некоторых параметров макромолекул полиакрилоилгликолевой кислоты методами ультрацентрифугирования и вискозиметрии// Научный вестник СамДУ. Самарканд, 2017. -№3 (103/2), -С.22-28(02.00.00. №9).

6. Махкамов М.А., Боймирзаев А.С., Мухамедиев М.Г., Мухамедов Г.И. Особенности полимеризации метакрилоилгликолевой кислоты в водных растворах// Узбекский химический журнал. Ташкент, 2013. -№6, -С.33-36(02.00.00. №6).

7. Махкамов М.А., Гулямова И.Б., Мухамедиев М.Г., Мухамедов Г.И. К регулированию сетчатой структуры полимерных гелей на основе акриловых мономеров оксикислот// Узбекский химический журнал. Ташкент, 2013. -№5, -С.20-23 (02.00.00. №6).

8. Махкамов М.А. рН-чувствительные полимеры: свойства и применение// Вестник НУУЗ. Ташкент, 2010. -№4, -С.19-24 (02.00.00. №12).

9. Махкамов М.А. Получение и сорбционные свойства полимерных композиций на основе акриловых полимеров и бентонитовой глины// Вестник НУУЗ. Ташкент, 2016. -№3/1, -С. 277-280 (02.00.00. №12).

10. Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г. Композиционные гели полиакриловой кислоты с бентонитовой глиной и их свойства// Universum: химия и биология. Россия, 2016. -№ 11(29). –С.24-28 (02.00.00. №2).

11. Махкамов М.А. Влияние среды водного раствора на полимеризацию акрилоилгликолевой кислоты и молекулярную массу образующихся полимеров. Universum: химия и биология. Россия, 2017. -№ 3(33). –С.26-28 (02.00.00. №2).

12. Махкамов М.А., Гулямова И.Б., Тураев Ж.И., Дустмуродов И.А., Хазраткулова С.М., Мухамедиев М.Г. Полимерные композиции на основе полиакриловой кислоты и бентонита//Композиционные материалы. Ташкент, 2011. -№3, -С.50-54 (02.00.00. №4).

13. Сапаров С.Ю., Махкамов М.А., Ихтиярова Г.А., Абдуллаева Н.Н., Сидиков А.С. Синтез и свойства карбоксиметилкрахмала//Химическая промышленность. Россия, 2017. -Т.94, -№6. -С.286-290 (02.00.00. №21).

II бўлим (II часть; II part)

14. Mahkamov M.A., Mukhamediev M.G., Otakuzieva G.R., Boymirzaev A.S. Obtaining and the Sorption Properties of Gel Compositions on the Basis of Acrylic Monomers and Bentonite Clay// Journal of Chemistry and Biochemistry. USA, 2013. - №1, Vol.1, -P. 7-14.

15. Mahkamov M.A., Mukhamediev M.G. Polymeric Compositions on the Basis of Polymeric Acid and Bentonite// Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences. Chemical series. Georgia, 2016. -№4, Vol. 42, -P.467-473.

16. Махкамов М.А., Малышев М.С, Мирзохидов Х.А., Мухамедиев М.Г. Исследование сорбции лекарственных веществ гидрогелями на основе акрилоилгликолевой кислоты// Сорбционные и хроматографические процессы. Россия, 2012. -Т.12. -Вып.1, -С.133-138.

17. Mahkamov M.A., Mukhamediev M.G. Polymeric Compositions on the Basis of Acrylic Acid and Bentonite: Obtaining and Physical-Chemical Properties// 2nd International turkic world confarence on chemical sciences and technologies. Book of abstracts, Volume II. Skopje, Macedonia. 26-30 October, 2016. -P.254.

18. Mukhamediev M.G., Khazratkulova S.M., Gulamova I.B., Mahkamov M.A., Lieberzeit Peter. Synthesis of polymers based on the lactic and citric acid// 11-th International Symposium on Polyelectrolytes. Abstract book. Moscow, Russia. June 27-30, 2016. -P.171.

19. Мухамедиев М.Г., Махкамов М.А., Мухамедов Г.И. Гидрогелевые сорбенты на основе гликолевой кислоты// Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии» с международным участием, посвященная памяти проф. М.С. Вигдергауза. Тезисы докладов. Самара, Россия. 24-30 мая, 2015. -С.182.

20. Mukhamediev M.G., Gulamova I.B., Mahkamov M.A. Stimulus – sensitive polymers on the base of polyacrylamide and natural oxyacids// 8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures» (MAM-17). Book of Abstracts. Sochi, Russia. 6-10 June, 2017. -P.108.

21. Мухамедиев М.Г., Махкамов М.А., Гуламова И.Б., Хазраткулова С.М. Особенности радикальной полимеризации акриловых производных природных оксикислот// VII Всероссийская Каргинская конференция "Полимеры-2017". Сборник тезисов. Москва, Россия. 13-17 июня, 2017. -С.47

22. Абдуллаева Н.Н., Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г., Дустмуродов Э.А., Мухамедов Г.И., Стрижевская А.А. Композиционные гели на основе полиакриламида и бентонитовой глины// Материалы республиканской научно– технической конференции «Ингредиенты из местного и вторичного сырья для получения новых композиционных материалов». Ташкент.10-11 апреля, 2014. -С.137-139.

23. Гуламова И.Б., Махкамов М.А. Полимерные композиции на основе акриловой кислоты и бентонита// Материалы международной научно-технической конференции «Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья». Ташкент. 5-7 мая, 2011. -С.306-307.

24. Абдуллаева Н.Н., Жабборова В.Б., Номозова М.З., Камолова Н.И., Хайдарова С.Р., Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г. Изучение сорбции метиленового синего из водных растворов нанокomпозиционными полимерными гелями// Материалы Республиканской научно-практической конференции: «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» (к 100-летию со дня рождения академика К.С.Ахмедова). Ташкент. 24-25 ноября, 2014. -С.50-51.

25. Абдуллаева Н.Н., Жабборова В.Б., Мардиев Т., Камолова Н.И., Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г., Мухамедов Г.И. Получение полимерных нанокomпозиционных гелей на основе виниловых мономеров и бентонитовой глины// Материалы Республиканской научно-практической конференции: «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» (к 100-летию со дня рождения академика К.С.Ахмедова). Ташкент. 24-25 ноября, 2014. -С.43-44.

26. Махкамов М.А., Камолова Н., Йулдошева Л. Сгушающие композиции на основе производных крахмала// Ўзбекистонда полимерли композицион материаллар фани ва ишлаб чиқарилишининг истиқболлари. Республика илмий анжумани материаллари. Наманган. 5-6 май, 2015. -С.185-187.

24. Махкамов М.А., Абдуллаева Н., Номозова М., Юлдашева Л.А. Композиционные материалы на основе акриламида и бентонитовой глины// Ўзбекистонда полимерли композицион материаллар фани ва ишлаб чиқарилишининг истиқболлари. Республика илмий анжумани материаллари. Наманган. 5-6 май, 2015. -С.187-189.

28. Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г., Дустмуродов И., Сафаров С., Ахмедова Д.Х., Толипова Д.Ф., Абдуллаева Н. Сорбционные свойства гелевых композиций на основе акриловых мономеров и бентонитовой глины// Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки о полимерах». Сборник тезисов докладов. Ташкент. 5-7 ноября, 2013. -С.51-53.

29. Хазраткулова С.М., Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г. Синтез и физико-химические свойства акриламид N-метилен-гликолевой кислоты// Конференция «Актуальные проблемы химии природных соединений». Сборник тезисов. Ташкент. 18-19 марта, 2009. -С.194.

30. Хазраткулова С.М., Махкамов М.А., Синтез и радикальная полимеризация акриламид-N-метилена-молочной кислоты// Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов. Санкт-Петербург, Россия. 2011. -С.119-121.

31. Мухамедиев М.Г., Махкамов М.А., Хазраткулова С.М. Новые функциональные акриловые полимеры с реакционноспособными группами// Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов. Санкт-Петербург, Россия. 2011, -С. 99-102.

32. Махкамов М.А., Гулямова И.Б., Тураев Ж.И., Дустмуродов И.А., Хазраткулова С.М., Мухамедиев М.Г. Полимерные композиции на основе полиакриловой кислоты и бентонита и их физико-химические свойства// Международная научно-практическая конференция “Наука о полимерах: вклад в инновационное развитие экономики”. Сборник тезисов докладов. Ташкент. 08-10 ноября, 2011. -С.246-248.

33. Саидов Т.Т., Гуламова И.Б., Махкамов М.А. Композиционные гидрогели на основе акриловой кислоты и бентонитовой глины и их набухание в водных растворах// Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки о полимерах». Сборник тезисов. Ташкент, 2010, -С.26-27.

34. Боймирзаев А., Махкамов М., Мухамедиев М.Г. Особенности полимеризации метакрилоилгликолевой кислоты в водных растворах// 8-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах”. Тезисы докладов. Санкт-Петербург, Россия. 12-15 ноября, 2012, -С.51.

35. Махкамов М.А., Гулямова И.Б., Дустмуродов Э.А., Мухамедиев М.Г. Получение и свойства композиций на основе полиакриламида и бентонитовой глины// 8-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах”. Тезисы докладов. Санкт-Петербург, Россия. 12-15 ноября, 2012, -С.97.

36. Mahkamov M.A., Muxkamediev M.G. Polymeric compositions on the basis of polymeric acid and bentonite// Modern researches and Prospects of their Use in Chemistry, Chemical Engineering and Related Fields. International Scientific Conference. Ureki, Georgia. September 21-23, 2016. P.165.

37. Дустмуродов И.О., Абдуллаева Н., Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г. Полимерные композиционные гидрогели на основе акриловых полимеров и бентонитовой глины// Актуальные проблемы химической технологии. Материалы республиканской научно-практической конференции. Бухара. 8-9 апреля, 2014. -С.295-296.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари»журнали таҳририятида таҳрирдан
ўтказилди. (28.09.2018)

Босишга рухсат этилди 18.10.2018. Ҳажми 4 босма табоқ.
Бичими 60 x 84 1/16. Адади 80. Буюртма 189.
М.Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий Университети
босмахонасида чоп этилди.