

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.FM/К/Т.36.01  
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ТОШКЕНТ ТЎҚИМАЧИЛИК ВА ЕНГИЛ САНОАТ ИНСТИТУТИ**

**КАРИМОВ САРДОРБЕК ХОЖИБОЕВИЧ**

**КОЛЛАГЕН ВА ФИБРОИННИНГ АКРИЛ МОНОМЕРЛАРИ БИЛАН  
ПАЙВАНД СОПОЛИМЕРЛАНИШИ**

**02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар**

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

**Тошкент – 2017**

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси  
автореферати мундарижаси  
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по  
химическим наукам  
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on  
Chemical science**

Каримов Сардорбек Хожибоевич Коллаген ва фиброиннинг акрил мономерлари билан пайванд сополимерланиши.....	3
Каримов Сардорбек Хожибоевич Привитая сополимеризация акриловых мономеров с коллагеном и фиброином .....	21
Karimov Sardorbek Khojiboyevich Graft copolymerization of acryl monomers with collagen and fibroin .....	39
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	42

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.FM/К/Т.36.01  
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ТОШКЕНТ ТЎҚИМАЧИЛИК ВА ЕНГИЛ САНОАТ ИНСТИТУТИ**

**КАРИМОВ САРДОРБЕК ХОЖИБОЕВИЧ**

**КОЛЛАГЕН ВА ФИБРОИННИНГ АКРИЛ МОНОМЕРЛАРИ БИЛАН  
ПАЙВАНД СОПОЛИМЕРЛАНИШИ**

**02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар**

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

**Тошкент – 2017**

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.2.PhD/К29 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасининг (polchemphys.uz) ҳамда «Ziyonet» ахборот-таълим порталида [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz) манзилларида жойлаштирилган.

**Илмий раҳбар:**

**Рафиков Адхам Салимович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Расмий оппонентлар:**

**Акбаров Хамдам Икрамович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Кудышкин Валентин Олегович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Етакчи ташкилот:**

**Тошкент кимё-технология институти**

Диссертация ҳимояси Полимерлар кимёси ва физикаси институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.27.06.2017.FM/К/Т.36.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2017 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ «\_\_\_» соатидаги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7<sup>б</sup>. Тел: (+99871) 241-85-94; факс: (+99871) 241-26-61, e-mail: [polymer@academy.uz](mailto:polymer@academy.uz)).

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

Диссертация автореферати 2017 йил «\_\_\_» \_\_\_ куни тарқатилди.  
(2017 йил «\_\_\_» \_\_\_ даги \_\_\_ рақамли реестр баённомаси).

**С.Ш. Рашидова**

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

**Н.Р. Вохидова**

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

**В.О. Кудышкин**

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

## **КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Ҳозирги кунда дунёда алоҳида полимерларнинг хусусиятлари сақланиб қолган ёки уларнинг хоссаларини олдиндан билиш мумкин бўлган янги хусусиятли полимер материаллар олиш бўйича гомоген ёки гетероген муҳитда функционал-фаол мономерларни полимерлар билан, шунингдек, гетероген фазада толалар ва тўлдирувчилар юзасида биргаликда полимерланишига оид илмий изланишлар тобора кенгайиб бормоқда. Изланишлар оловбардошлик, гидрофоблик, лиофоблик ва бошқа махсус хоссаларга эга бўлган тўқимачилик материаллари олиш имконини беради.

Мамлакатимиз мустақилликка эришгандан кейинги ўтган йиллар мобайнида тўқимачилик ва енгил саноатнинг ривожланишига, толали хомашёни тайёр маҳсулот ҳолатигача комплекс қайта ишлашга алоҳида эътибор берилмоқда. Жумладан, ноорганик ва органик антипиренлар, гидрофоб моддалар билан тўқимачилик матоларига якуний ишлов бериш орқали оловбардош ва гидрофоб материаллар олишга эришилган. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегиясида принципал жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш, шу асосда ички ва ташқи бозорда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлаш вазифалари белгиланган. Бу борада маҳаллий табиий полимерлар юзасида полимер антипиренлар, акрил мономерларини пайвандлаш орқали юқори молекуляр бирикмалар олиш, махсус хоссали тўқимачилик материалларини яратишга йўналтирилган илмий ва амалий тадқиқотларни амалга ошириш алоҳида аҳамият касб этади.

Жаҳонда олиб борилаётган тадқиқотларнинг кўрсатишича, пайванд сополимерланишнинг услубиятлари, қонуниятлари ва жараёнлар механизми массада, эритмада, суспензияда ёки эмульсияда амалга ошириладиган радикал ёки ионли полимерланиш жараёнларидан фарқ қилади. Сополимерлаш инициатор ёки катализаторнинг бирон-бир полимер билан, толалар ёки тўлдирувчиларнинг юзасидаги молекулалари билан кимёвий ёки адсорбцион ўзаро таъсир этишидан бошланади. Бундай ўзаро таъсир натижасида пайвандланган полимер занжирларининг кейинги ўсишини таъминлайдиган радикал ёки ион характерга эга бўлган фаол марказлар вужудга келади. Функционал-фаол мономерларнинг табиий полимерлар билан пайванд сополимерларини ҳосил бўлиш шароитларини аниқлаш, тадқиқ этаётган системалардаги полимерланиш жараёнларининг кинетик параметрларини, механизмини, сополимерларнинг физик-кимёвий ва механик хоссаларини ўрганиш, полимер композицияларнинг ўзига хос бўлган хусусиятларини ҳисобга олган ҳолда полимерлашнинг бундай услубини амалий қўллаш соҳаларини аниқлаш юқори молекуляр бирикмалар кимёси ва технологиясининг долзарб муаммоларидан ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ-1442-сон «2011-2015 йилларда Ўзбекистон Республикаси саноатини

ривожлантириш устувор йўналишлари тўғрисида»ги ва 2016 йил 21 декабрдаги ПҚ-2687-сон «2017-2019 йилларда тўқимачилик ва тикув-трикотаж саноатини янада ривожлантириш чоралари дастури тўғрисида»ги қарорлари, 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси» Фармони ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

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

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Сўнгги йилларда коллаген структураларнинг морфологиясини, физик-кимёвий ва механик хоссаларини тадқиқ этишга катта эътибор қаратилмоқда. Шу жумладан, Wallace D.G., Holmes D.F., Graham H.K., Parry D.A. коллагеннинг морфологиясини, Ottani V., Reiser K., Paul R.G., Церетели Г.И., Wu J.J., Васильев М.П., Жукова Т.В., Tang K., Беркхаут Х.Й. ва бошқалар физик, кимёвий ва амалий хоссаларини тадқиқ этишган. Коллаген билан кутбли функционал гуруҳли синтетик полимерларнинг мойиллиги яхши эканлиги аниқланган.

Gao Ya-feng, Karmakar N.C., Mostafa Kh.M., Dong Yan-mao, Pimpon V., Мельник Н.Л., Wang Li-Qun, Yang Yang, Liu Yinghai, Kolya H., Thakur V.K., Okieimen F.E., Eromosele I.C., Vasile Cornelia, Teramoto Y., Ekebafе L.O., Mishra Anuradha, Озерин А.Н., Махолова А.Е., Fares Mohammad, Семчиков Ю.Д., Андрианова З.Б., Смирнова Л.А. ва бошқалар томонидан акрил ва винил мономерларининг крахмал, целлюлоза, хитозан, коллаген, табиий ипак фиброини билан пайванд сополимерланиши қонуниятлари ва сополимерлар хоссаларини ўрганишга доир тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Ўзбекистонда мономерларни табиий полимерлар билан пайванд сополимерланиши бўйича илмий изланишлар акад. М.А.Асқаров, акад. С.Ш.Рашидова ҳамда уларнинг шогирдлари томонидан олиб борилмоқда.

Тадқиқотчиларнинг асосий диққати коллагеннинг ўзига хос ноёб хоссаларидан фойдаланиш ва у асосида композицион материаллар олишга қаратилган. Табиий ипак фиброинининг пайванд сополимерланиш жараёнлари етарлича тадқиқот қилинмаган. Шу муносабат билан мазкур ишда акрил мономерларнинг коллаген ва фиброин билан пайванд сополимерланиш жараёнларини тадқиқ этиш ва натижалардан толали материаллар ишлаб чиқишда самарали фойдаланиш вазифаси қўйилган.

**Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг Ф-7-02 «Функционал-актив мономерларнинг толалар ва тўлдирувчилар юзасида пайванд сополимерланиши» (2012-2016 йй.)

мавзусидаги фундаментал лойиҳаси ва А-12-9 «Табиий ва синтетик пайванд сополимерлар асосида толали материаллар олиш» (2015-2017 йй.) мавзусидаги амалий лойиҳаси доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** акрил мономерларининг оксил макромолекулалари билан пайванд сополимерланиш услуби, кинетик параметрлари, схемасини, сополимерларнинг физик-кимёвий, механик ва амалий хоссаларини аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

полимер, инициатор, мономернинг гомоген ва гетероген жараёнларда ўзаро таъсирлашуви орқали пайванд сополимерланишни иницирлаш услубларини ишлаб чиқиш;

акрил мономерларининг коллаген ва фиброин билан пайванд сополимерланишининг кинетик параметрларини аниқлаш;

системадаги иницирлаш ва ўсиш марказларнинг табиатини, полимер занжирини иницирлаш ва ўсиш тезликларини аниқлаш;

ҳосил бўлаётган полимер зажирларнинг молекуляр характеристикаларини, пайвандланиш даражаси ва самарадорлигини, структураси ва хоссаларини аниқлаш;

сополимерларнинг ва улар асосидаги тўқимачилик материалларининг физик-кимёвий ва механик хусусиятларини аниқлаш;

толалар юзасида пайванд сополимерланиш жараёнларидан амалда фойдаланиш имкониятларини аниқлаш.

**Тадқиқотнинг объекти.** Табиий полимерлар – коллаген, табиий ипак фиброини; мономерлар – акрил кислотаси, метакрил кислотасининг эфирлари, акрилонитрил; радикал полимерланиш инициаторлари – калий персульфат, азоизомой кислотанинг динитрил эфири; тўқимачилик материаллари, эритувчилар.

**Тадқиқотнинг предмети.** Акрил мономерларининг табиий полимерлар билан ва тўқимачилик материаллари юзасида радикал инициаторлар иштирокида пайванд сополимерланиш жараёнлари, сополимерлар ва улар асосидаги материалларнинг хоссалари.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Тадқиқот жараёнида дилатометрик, вискозиметрик, ПМР ва ИҚ–спектроскопия, дифференциал-термик анализ, дифференциал сканировловчи калориметрия ва физик-механик усуллардан фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

инициаторнинг оксил макромолекуласида пептид ва аминогурӯҳлар билан таъсирлашуви натижасида акрил мономерларини пайвандланиш жараёнлари схемаси ишлаб чиқилган;

коллаген ва фиброинни акрил мономерлари билан пайванд сополимерланиш реакцияларининг кинетик тартиблари ва активланиш энергияси одатдаги радикал полимерланишдан фарқ қилиши аниқланган;

пайвандланиш даражасини, сополимерланиш тезлиги, синтез қилинган полимерлар ва улар асосидаги материалларнинг тузилиши ҳамда физик-

кимёвий хоссаларини бошқариш параметрлари аниқланган;

ишлов берувчи моддаларни тўқимачилик матоси молекулаларига пайвандланиши махсус хоссаларни яхшилаш омили эканлиги аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

функционал-фаол мономерларни эритмадан гомоген муҳитда ва тўқимачилик матоси юзасида олдиндан физик адсорбциялаш орқали гетероген муҳитда коллаген ва фиброин билан пайванд сополимерланишни иницирлаш услуби ишлаб чиқилган;

шаклини йўқотмайдиган ва оловга чидамли материаллар олиш учун табиий ва синтетик пайванд сополимерлардан амалда фойдаланишнинг имкониятлари ва афзалликлари кўрсатиб берилган;

тўқимачилик материалларини оловдан ҳимоялаш учун ишлов берилмайдиган янги композиция ишлаб чиқилган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги.** Илмий натижалар ва хулосаларнинг асосланганлиги изланишларнинг замонавий физик-кимёвий тадқиқот услубларини қўллаш асосида, Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институтининг «TezUZ» сертификатлаш марказининг экспериментал базасида, ЎзР ФАнинг илмий лабораторияларида ва ЎзР ИИВнинг Ёнғин хавфсизлиги Олий техник мактаби лабораториясида амалга оширилганлиги билан тасдиқланади.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Натижаларининг илмий аҳамияти синтез қилинган сополимер тузилиши, хоссалари ва пайвандланаётган мономер табиати ўртасидаги ўзаро боғланиши аниқланган. Материалларнинг эгилувчан-пишиқлиги ва физик-кимёвий хоссалари табиий полимер ва функционал-фаол мономернинг миқдорий нисбати ва синтез шарт-шароитларини бошқариш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти таркибида коллаген, акрил эмульсияси, бор кислотаси ва калий персульфат бўлган тўқимачилик материалларини оловдан ҳимояловчи ишлов бериш учун зарур бўлган композиция олинганлиги билан изоҳланади. Термик ишлов жараёнида компонентларнинг ўзаро бир-бирига кимёвий боғланиши натижасида ҳўллаб ишлов беришга чидамли, ёниши эса қийин кечадиган тўқимачилик материали вужудга келади.

**Тадқиқот натижаларини жорий қилиниши.** Маҳаллий хомашёлардан фойдаланган ҳолда функционал-фаол мономерларнинг табиий полимерлар билан пайванд сополимерланиши бўйича изланишларнинг илмий натижалари асосида:

тўқимачилик материалларини оловдан ҳимояловчи ишлов бериш учун композицияга Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтирога патенти олинган (№ IAP 0523430, 2016). Натижада композициянинг қўлланилиши материалнинг оловбардошлик хоссаларини ошириш имконини беради;

тўқимачилик материалларини оловдан ҳимояловчи ишлов учун композиция «Ўзбекенгилсаноат» АЖ корхонасида амалиётга жорий этилган



(«Ўзбекенгилсаноат» АЖ нинг 2017 йил 20 июлдаги ФЖ-12-2281-сон маълумотномаси). Натижада оловга чидамли материалнинг тажриба-саноат партиясини олиш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 6 та халқаро ва 3 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича 16 та илмий иш нашр этилган. Улар 1 та монография, 1 та ихтиро учун патент, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг диссертациялар асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 4 та илмий мақола бўлиб, шу жумладан, 3 таси республика ва 1 таси хорижий журналларда нашр этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, олти боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 бет.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

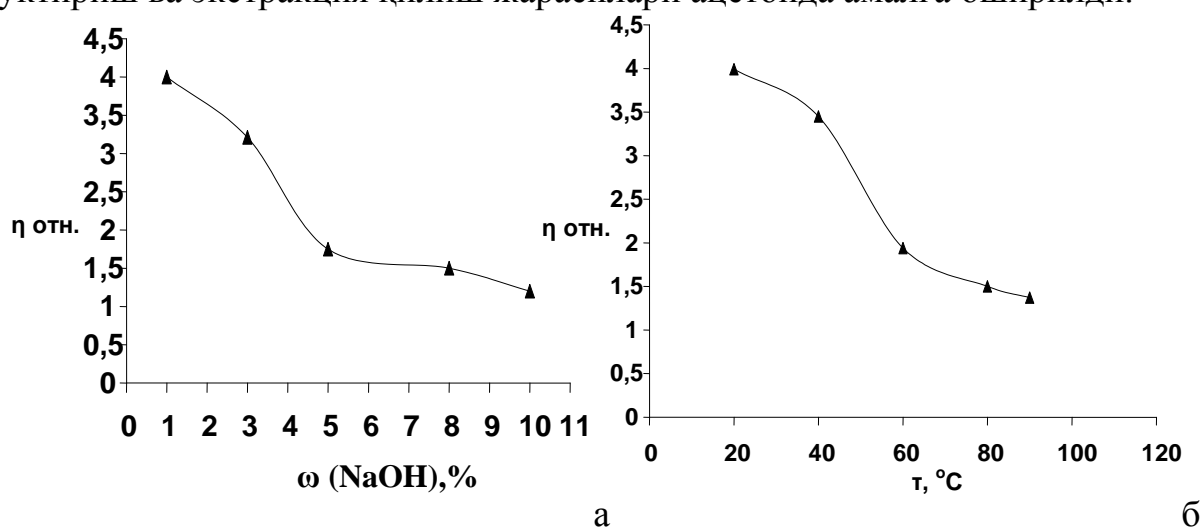
**Кириш** қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предмети тавсифланган, республика фан ва технологияларнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган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

Диссертациянинг «**Пайванд сополимерланиш бўйича илмий тадқиқотлар ҳолатининг таҳлили**» деб номланган биринчи бобида диссертация мавзуси билан боғлиқ бўлган, нашр этилган ишлар манбаалари бўйича илмий изланишлар ва таҳлил натижаларининг обзори берилган. I боб иккита параграфдан ташкил топган. Биринчи параграфда коллаген олиш ва унинг хоссалари бўйича илмий изланишлар кўриб чиқилган. Тадқиқотчилар томонидан хайвонлар терисидан колагенни ажратиш усуллари ишлаб чиқилган, унинг асосида турли материаллар олинган ва ўрганиб чиқилган. Иккинчи параграфда функционал-фаол мономерлар билан табиий полимерларнинг пайванд сополимерларини олиш ва уларнинг хусусиятлари кўриб чиқилган.

Диссертациянинг «**Сополимерланишнинг кинетик боғлиқликлари**» деб номланган иккинчи бобида коллаген олиш бўйича тадқиқотларнинг натижалари, акрил мономерларининг коллаген ва фиброин билан пайванд сополимерланишининг кинетик қонуниятлари баён этилган. Тери намуналарига NaOH эритмаси билан ишлов бериб, сўнгра сирка кислотаси билан нейтраллаб, коллагеннинг қовушқоқ эритмалари олинган. NaOH эритмасининг концентрациясига боғлиқ тарзда эрувчанликнинг температура–вақт режими ўзгаради. Коллаген эритмаси қовушқоқлигини ишқор концентрациясига ва

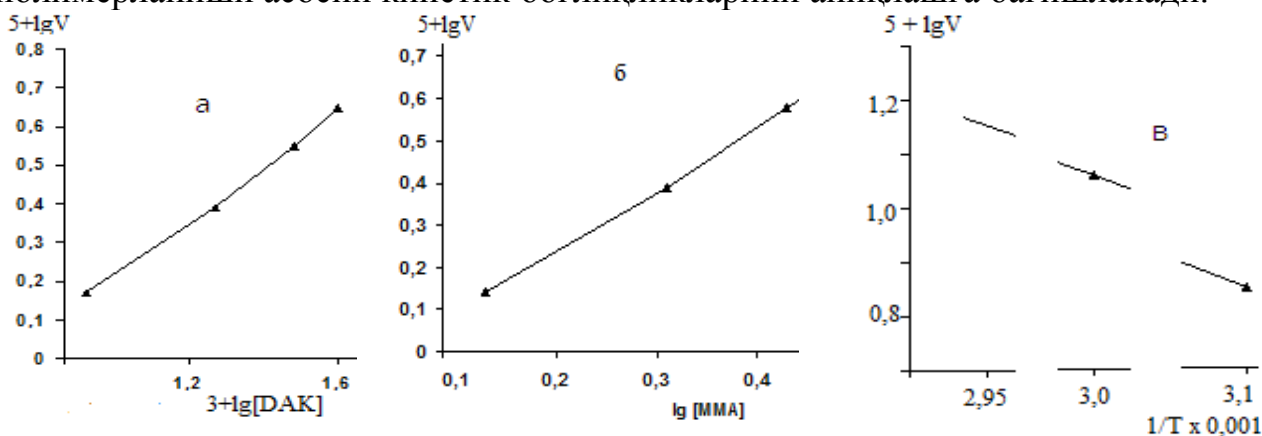
температурага боғлиқлиги тадқиқ қилинган (1-расм).

Ишқор концентрацияси 5% дан ва температура 60°C дан юқори бўлганда олинган эритма қовушқоқлиги кичик бўлиб, коллаген намунасининг мустақамлиги паст ва мўрт бўлар экан. Шу сабабли кейинчалик терилардан коллаген эритиб олиш ишқорнинг 3% ли эритмасида, 60°C дан паст бўлган температурада амалга оширилди. Электролитларни йўқотиш мақсадида коллаген эритмаси сирка кислотаси билан нейтраллангандан сўнг диализ қилинди. Коллагеннинг акрил мономерлари билан пайванд сополимерланиши калий персульфат (ПК) иштирокида сувда ва азоизомой кислотасининг динитрил эфири (ДАК) иштирокида органик эритмаларда амалга оширилди. Коллагеннинг полиакрил кислотаси (ПАК) билан пайванд сополимери этанолда эримайди. Шунинг учун сополимерни чўктириш ва гомополимерни экстракция қилиш этанолда, метакрил кислотаси эфирларининг сополимерларини чўктириш ва экстракция қилиш жараёнлари ацетонда амалга оширилди.



1-расм. Коллаген эритмаси нисбий қовушқоқлигининг NaOH концентрациясига (а) ва температурага (б) боғлиқлиги, эриш вақти – 1 соат.

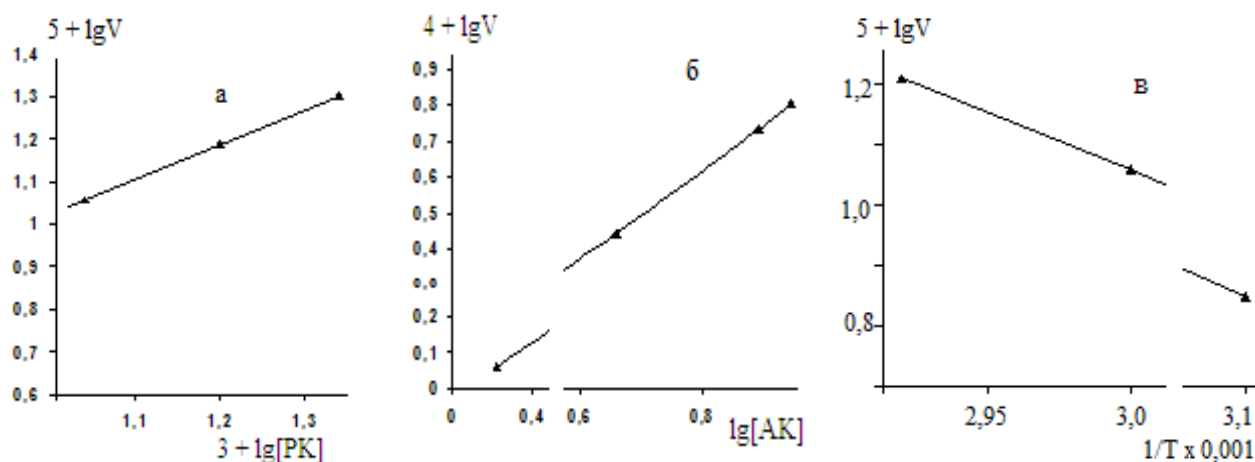
Кейинги изланишлар коллагеннинг акрил мономерлари билан пайванд полимерланиши асосий кинетик боғлиқликларини аниқлашга бағишланади.



2-расм. MMA билан коллаген пайванд сополимерланиши тезлигининг ДАК (а), MMA (б) концентрациясига ва температурага (в) боғлиқлиги.

Коллагеннинг пайванд сополимерланиш кинетикаси метилметакрилат (ММА) ва акрил кислотаси (АК) мисолида ўрганиб чиқилди. Сополимерланиш тезлигининг мономерлар концентрациясига ва инициатор концентрациясига боғлиқлиги, конверсиянинг кичик қийматларида, чизиқли характерга эга. Бу эса реакциялар тартибини аниқлашга имконият яратади (2- ва 3- расмлар). Логарифмик боғлиқликлар бўйича сополимерланиш тезлигининг мономер, инициатор бўйича тартиби ва активланиш энергияси ҳисоблаб чиқилган. Реакциялар тартибининг олинган қийматлари ДАК бўйича – 0,78 ва ПК бўйича – 0,86, полимер занжирларнинг биомолекуляр узилиш ҳолатлари учун қабул қилинган қийматдан фарқ қилади. Бундай ҳолат пайвандланган инициаторнинг битта молекуласидан юзага келувчи ва дарҳол умумий макромолекуляр тугун ҳосил қилувчи «қардош» ўсувчи занжирларнинг узилиши билан изоҳланади. Занжирларнинг «қардошлик» узилиши реакциянинг кинетик тартибини инициаторнинг концентрацияси бўйича 0,5 эмас 1 бўлишини юзага келтириши лозим. Биз кўриб чиқаётган ҳолда, реакция тартиби ПК ва ДАК концентрацияси коллаген билан ўзаро таъсирда иштирок этаётган инициаторнинг улуши билан мослашмоқда. Реакциянинг ММА бўйича тартиби – 1,4 ва АК бўйича – 1,2, радикал полимерланиш жараёнларига хос бўлган ҳолатдир.

Мономерлар бўйича реакция тартибининг юқорилашган қийматлари мономер молекулаларининг коллаген билан реакцияларида, жараённи иницирлашда ва занжирнинг ўсишида иштирок этаётганлигини кўрсатади.

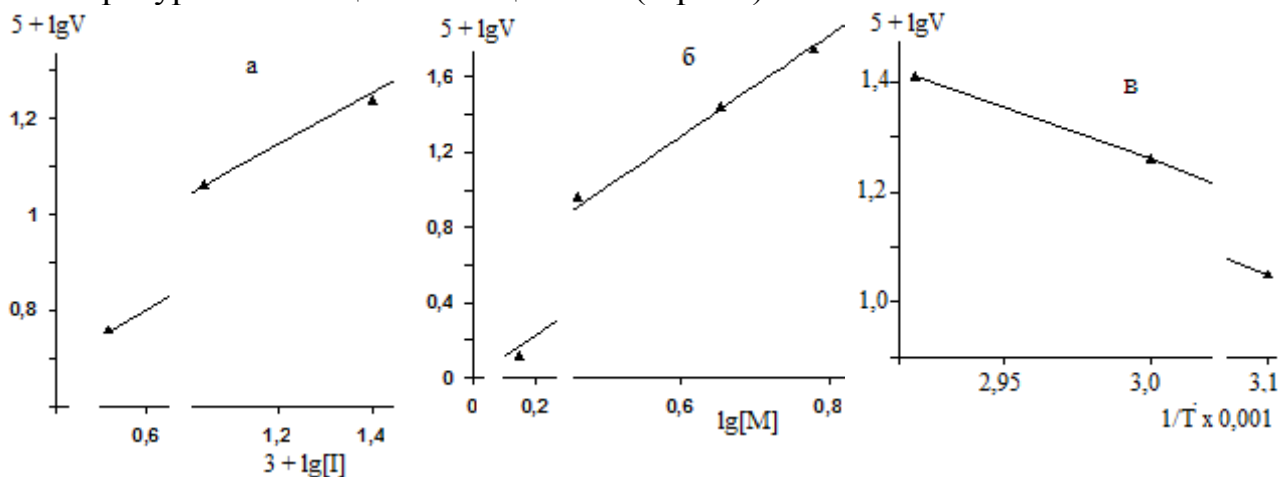


3-расм. АК билан коллаген пайванд сополимерланиши тезлигининг ПК (а), АК (б) концентрациясига ва температурага (в) боғлиқлиги.

Пайванд сополимерланиш реакциясининг температура коэффиценти 1,3–1,7 оралиғида жойлашган. Жараённинг умумий активланиш энергияси тезлик константаси логарифмининг температура тескари қийматига боғлиқлиги бўйича аниқланган:  $\lg \alpha = E/19,12$ . Умумий активланиш энергияси АК учун (38,2 кЖ/мол) ва ММА учун (45,4 кЖ/мол) мономерларнинг гомополимерланиш энергиясига нисбатан анчагина паст. Бу ҳолат шундан далолат берадики, пайванд сополимерланиш энергетик жиҳатдан афзалроқ шароитларда амалга ошар экан. Умумий активланиш энергияси қийматининг пастлиги инициаторнинг коллаген макромолекуласи билан ўзар таъсири натижасида

актив марказлар ҳосил бўлиши энергиясининг анчагина пастроқ эканлиги сабаблидир.

Коллагендан фарқли равишда АКнинг фиброин билан полимерланиш жараёни гетероген фазада амалга ошади. Аввало, ҳом ипак серициндан совун-содали эритмада ажратиб олинади. Сополимерланиш системасида фиброин толалари, АК ва ПК нинг сувдаги эритмаси мавжуд. АК нинг фиброин билан пайванд сополимерланиши тезлигининг АК, ПК концентрациясига ва температурага боғлиқлиги аниқланган (4-расм).



4-расм. АК нинг фиброин билан пайванд сополимерланиши тезлигининг ПК (а), АК (б) концентрациясига ва температурага (в) боғлиқлиги.

Реакция тартибининг олинган АК бўйича – 1,8 ва ПК бўйича – 0,95 қийматлари радикал полимерланишдан фарқ қилади. АК нинг фиброин билан пайванд сополимерланиши реакцияси тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги чизиғига кўра умумий активланиш энергияси – 54,5 кЖ/мол ни ташкил этиб, у оддий радикал полимерланишдагидан паст экан. Бу ҳолда, активланиш энергиясининг қиймати коллаген билан пайванд сополимерланишдагидан юқори. Демак, акрил мономернинг коллагенга пайванд полимерланиши, яъни гомоген жараёнда, энергетик жиҳатдан авзолроқ шароитларда амалга ошар экан.

Диссертациянинг «**Пайванд сополимерланиш жараёнлари схемаси тадқиқотлари**» деб номланган учинчи бобида коллаген, табиий ипак фиброини, ПК, АК, ММА, АНларнинг ИҚ ва ПМР-спектрлари таҳлил қилинди. Мономерлардаги  $C=C$  ва  $C=O$  боғларнинг, акрилонитрилнинг  $C\equiv N$ , эфирларнинг  $C-O$ , полимерлар ва мономерларнинг  $C-N$ , бирламчи ва иккиламчи аминогрухларнинг  $N-H$  ва  $O-H$  боғларининг валент ва деформацион (симметрик ва асимметрик) тебранишларининг ютилиш чизиқлари юқори аниқликда топилди.

Коллагеннинг ИҚ-спектрларида 1549 и 1656  $cm^{-1}$  ( $\delta_{N-H}$ ), иккиламчи аминогрухлар учун 1549  $cm^{-1}$  да, бирламчи аминогрухлар учун – 1656  $cm^{-1}$ , 2929, 3070 ва 3356  $cm^{-1}$  ( $\nu_{N-H}$ ,  $\nu_{O-H}$ ,  $\nu_{-CH_2-}$  даги ютилиш чизиқлари аниқланган.  $\delta_{-CH_2-}$  ютилиш чизиқлари 1403 ва 1452  $cm^{-1}$  да,  $\nu_{C-N}$  эса, 1241 ва 1082  $cm^{-1}$  да аниқланган. Фиброиннинг ИҚ-спектрларида, 2926–3444  $cm^{-1}$  ( $\nu_{N-H}$ ,  $\nu_{O-H}$ ), 1541

ва  $1640\text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{N-H}}$ ) да,  $1401\text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{-\text{CH}_2-}$ ),  $1229$  ва  $1161\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-N}}$ ),  $632\text{--}697\text{ см}^{-1}$  (пептид гуруҳининг скелети) да ютилиш чизиклари аниқланган.

Текширувдан ўтказилган мономерларда,  $1620\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ ,  $1703\text{--}1732\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C=O}$  АК ва ММА)  $2240\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$  АН) соҳалардаги кўшбоғларнинг характеристик валент тебранишлари аниқланади.

ПК спектрларда  $1059\text{ см}^{-1}$  даги кучли ютилишлар чизиғи  $\text{S=O}$  симметрик валент тебранишларга тегишли бўлади. Эҳтимол,  $2136\text{--}2570\text{ см}^{-1}$  соҳадаги чизиклар гуруҳи, кумулирланмаган кўшбоғлар  $\text{O=S=O}$  га тегишлидир, лекин  $558\text{--}690\text{ см}^{-1}$  соҳаларда  $\text{SO}_4^{2-}$  ионига тегишли бўлади.  $1262\text{--}1295\text{ см}^{-1}$  даги дуплет, эҳтимол, пероксид  $-\text{O}-\text{O}-$  боғларининг тебранишлари натижасида юзага келади.

Коллагеннинг ПК билан ўзаро таъсирлашув маҳсулотида, пептид гуруҳга тегишли (1-жадвал) янги сигналнинг пайдо бўлиши кузатилади. Кутилганидек, ПК  $\text{O}-\text{O}$  боғлари сигналнинг интенсивлиги сезиларли камаяди. Бир вақтда, коллагенни  $\text{C}-\text{N}$  ва  $\text{C}-\text{H}$  боғларининг ютилиш чизиклари интенсивлиги ҳам камаяди, пептид гуруҳнинг  $\text{N}-\text{H}$  ютилиш чизиғи силжийди.

Аниқланган ўзгаришлар пайванд сополимерланиш актив марказларининг ҳосил бўлишида пептид гуруҳининг ёки  $\text{CH}$  гуруҳ протонининг иштирок этаётганлигини исботлайди.

Бундан ташқари, ютилиш чизиғи интенсивлигининг камайиши ва силжиши кўринишидаги энг катта ўзгаришлар, бирламчи аминогуруҳга эмас, балки пептид гуруҳининг азот ва водород атомлари ўртасидаги боғларга тегишлидир.

1-жадвал

### Коллагеннинг ПК билан ўзаро таъсиридаги ИҚ-спектрлар ютилиш чизиклари ҳолати ва интенсивлигининг ўзгаришлари

Ютилиш чизиғи, $\text{см}^{-1}$	Тебраниш тури	Атомлар, боғлар	Аниқланган ўзгаришлар
524		$\text{NCO}$	янги ютилиш чизиғининг пайдо бўлиши
1241	валент	$\text{C}-\text{N}$	интенсивлик камайиши
1262	валент	$\text{O}-\text{O}$	интенсивлик камайиши
1334	симметрик деформацион	$\text{CH}$	интенсивлик камайиши
1567	деформацияон	$\text{NH}$	интенсивлик камайиши, силжиш
1637	деформацион	$\text{NH}$	силжиш
2997	валент	$\text{NH}$	силжиш

Фиброиннинг ПК билан ўзаро таъсири тадқиқотлари натижалари, юқоридаги тизимнинг натижаларидан фарқ қилади (2-жадвал).

Бу ерда, шунингдек, ПК боғлари валент тебранишларининг ютилиш чизиклари жадаллиги анча камаяди. Пероксогуруҳ боғлари тебранишларининг ютилиш чизиғи йўқолиб кетади. Интенсивлик ва ютилиш соҳасининг ўзгаришлари, фиброиннинг боғлари учун ҳам кузатилади. Фиброиннинг бирламчи аминогуруҳи ютилиш чизиклари силжийди, пептид гуруҳнинг

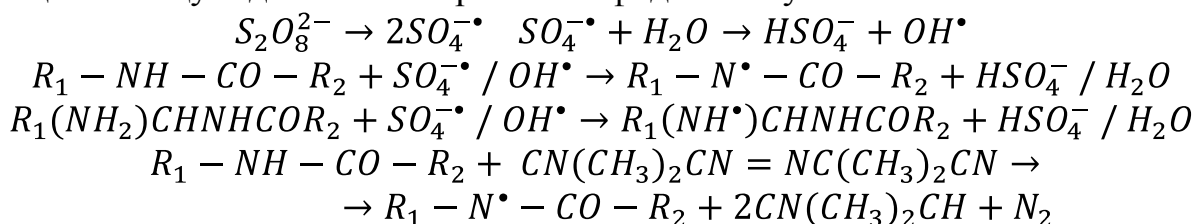
тебранишлари эса деярли ўзгармайди. Эҳтимол, фиброиннинг ПК билан ўзаро таъсирида, асосан фиброин таркибидаги лизин ва аргининнинг бирламчи аминогуруҳлари реакцияга киришиши мумкин.

2-жадвал

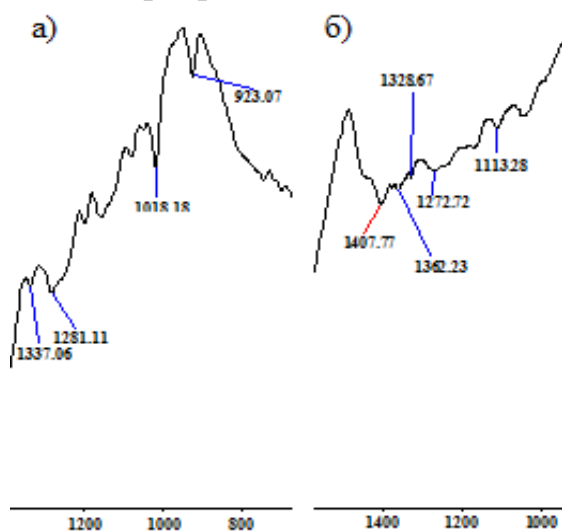
**Фиброиннинг ПК билан ўзаро таъсиридаги ИҚ-спектрлар ютилиш чизиқлари ҳолати ва интенсивлигининг ўзгаришлари**

Ютилиш чизиғи, см <sup>-1</sup>	Тебраниш тури	Атомлар, боғлар	Аниқланган ўзгаришлар
450–707		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	чизиқлар сонининг кўпайиши
1262	валент	O–O	интенсивлик камайиши
1350	симметрик деформацион	CH	интенсивлик камайиши
1563	деформацион	NH <sub>2</sub>	силжиш

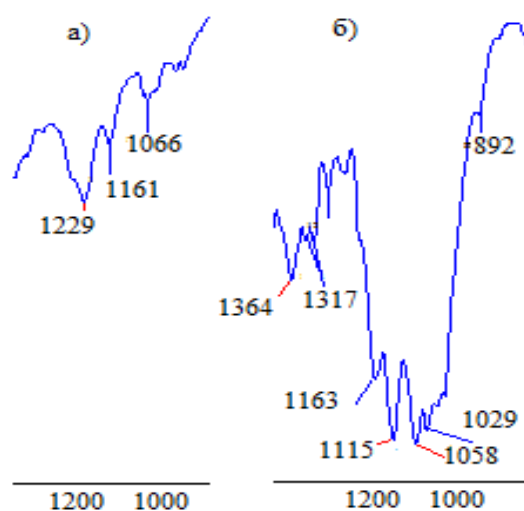
Адабиёт манбаларининг таҳлили ва спектроскопик изланишларнинг натижалари бўйича, табиий полимерларнинг макромолекулаларини радикал инициаторлар билан ўзаро таъсиридаги актив марказларнинг ҳосил бўлиш реакциясини қуйидаги схемалар билан ифодалаш мумкин:



Пайвандланган занжирларнинг актив марказлари табиати ва уларнинг ўсиш ва узилиш реакцияларини аниқлаш учун сополимерларнинг ИҚ-спектрлари ва полимерлар, мономерлар ва пайвандланган сополимерларнинг ПМР-спектрлари тадқиқ қилинди.



5-расм. Коллагеннинг ММА (а) ва АК (б) билан ИҚ-спектридаги С–N боғлар валент тебранишларининг ютилиш чизиқлари.

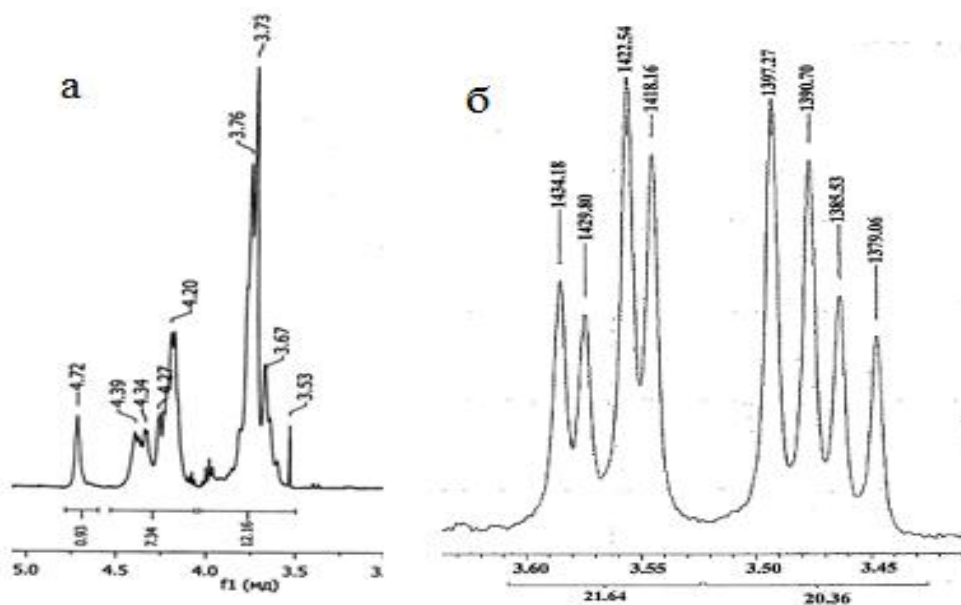


6-расм. Фиброиннинг ММА (а) ва АК (б) билан ИҚ-спектридаги С–N боғлар валент тебранишларининг ютилиш чизиқлари.

Сополимерларда, 1113, 1273, 1329, 1362  $\text{см}^{-1}$  (коллаген–АК) ва 953, 1019, 1281, 1337  $\text{см}^{-1}$  (коллаген–ММА) да, эҳтимол янги  $\nu_{\text{C-N}}$  боғларнинг (5-расм) валент тебранишларига тегишли бўлган янги ютилиш чизиқлари пайдо бўлади. Фиброин сополимерларининг спектрларида, янги ютилиш чизиқлари 1720–1731  $\text{см}^{-1}$  (C=O) да пайдо бўлади, C–N боғлар валент тебранишларининг ютилиш чизиқлари 1226–1374  $\text{см}^{-1}$  соҳасида пайдо бўлади (6-расм). Энди, табиий полимерлар ва сополимерларнинг ПМР-спектрларини таҳлил қиламиз. Коллаген молекуласида, 0,85 м.д. ( $\text{CH}_3-$ ), 1,32 м.д. ( $-\text{NH}-$ ), 1,83 м.д. ( $-\text{NH}_2$ ), 1,55 м.д. и 1,67 м.д. ( $-\text{CH}_2-$ ), 1,95 м.д., 2,23 м.д. и 2,50 м.д. ( $\text{NHCO}$ ), 2,60 м.д. ( $\text{CH}_2-$ ), 3,56–4,52 м.д. ( $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $=\text{CH}-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ) кимёвий силжишлар аниқланган.

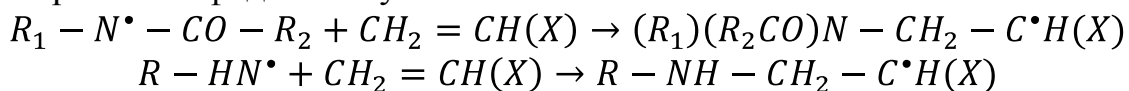
Коллагеннинг АК ва ММА билан сополимерлари ПМР-спектрларида мономерлар винил гуруҳи протонлари сигналлари,  $-\text{NH}-$  пептид гуруҳ протонлари сигналлари интенсивлигининг камайиши кузатилади. Коллагеннинг АК билан сополимерида 3,45–3,71 м.д., ММА билан сополимерида 3,40–3,71 соҳаларда, ПАК ёки ПММАга тегишли бўлган кимёвий силжишлар пайдо бўлади.

2,74 м.д. ва 2,70 м.д. даги янги сигналлар, эҳтимол  $-\text{CH}_2-\text{NC}_2$  протонга тегишли бўлиши мумкин, бу эса ПАК ёки ПММА нинг пептид гуруҳи азоти атомига бириктирилганлигини кўрсатади (7-расм).

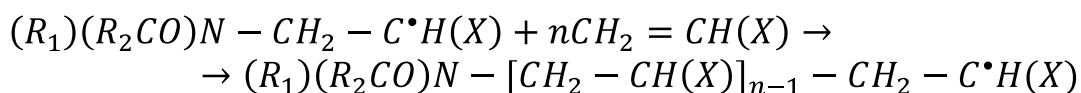


7-расм. Фиброин (а) ва коллаген (б) га пайвандланган ПАК нинг кимёвий силжишлари сигналлари.

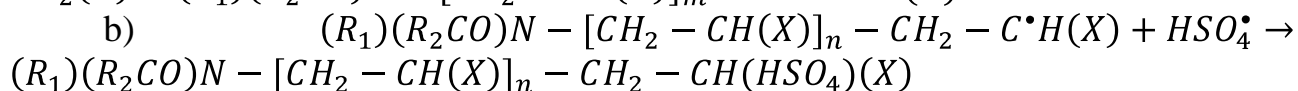
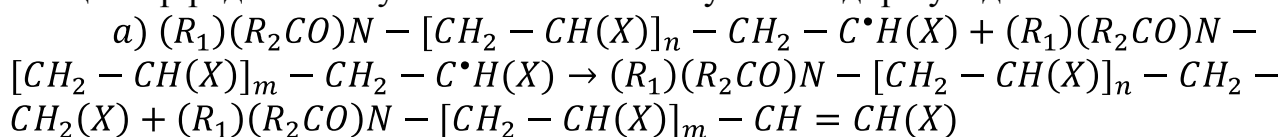
Тадқиқотлар натижалари асосида, функционал-актив мономерларнинг табиий полимерларга пайванд сополимерланиш реакциясини қуйидаги схемалар билан ифодалаш мумкин:



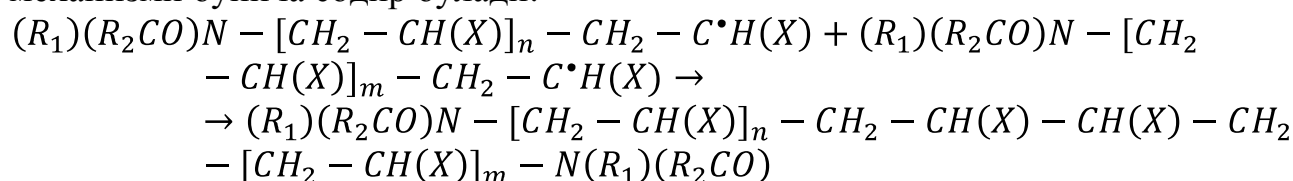
Пайвандланган полимер занжирларнинг ўсиши:



Конверсиянинг кичик даражаларида, эрувчи сополимер ҳосил бўлади. Бу ҳолда, занжирнинг узилиши, диспропорция механизми ёки занжирни инициатор радикалига узатиш механизми бўйича содир бўлади:



Конверсиянинг етарлича чуқур даражадаларида тўрсимон эримайдиган полимерлар ҳосил бўлади. Бу ҳолда, занжирнинг узилиши, рекомбинация механизми бўйича содир бўлади:



Тақдим этилган схемаларда, табиий полимерларга пайванд сополимерланиш жараёнининг энг эҳтимолий реакциялари тасвирланган. Коллаген ва фиброиннинг оксил макромолекулаларига синтетик полимерлар азот атомлари бўйича пайвандланади.

Диссертациянинг «Сополимерларнинг молекуляр характеристикалари ва тузилишлари» деб номланган тўртинчи бобда пайвандланиш параметрларининг инициатор ва мономер концентрациясига боғлиқлиги тадқиқ этилган (3, 4-жадваллар).

3-жадвал

Акрил мономерларнинг коллагенга пайвандланиш кўрсаткичлари ва пайвандланган занжирлар ўртача молекуляр массасининг инициатор ва мономер концентрациясига боғлиқлиги.  $T=60^{\circ}C$ , вақт – 4 соат

Моно-мер	Мономер концен-трацияси, моль/л	Инициатор концен-трацияси, моль/л·10 <sup>2</sup>	Поли-мерла-ниш унуми, %	Пай-ванд-ланиш даража-си, %	Пай-ванд-ланиш самара-дор-лиги, %	Поли-мерла-ниш ўртача даража-си	Пайванд ланган занжир-ларнинг ўртача ММ
АК	2,19	0,38	22,7	13,1	72	65	4700
	2,19	1,12	59,0	35,4	75	59	4200
	2,19	1,87	95,7	52,8	69	57	4100
	1,39	1,12	55,8	22,1	79	35	2500
	3,47	1,12	67,4	43,6	52	105	7500
ММА	2,03	0,55	17,5	6,1	48	33	3300
	2,03	1,65	49,0	17,4	49	30	3000
	2,03	2,75	72,3	21,5	41	27	2700
	1,0	1,65	46,8	10,7	64	14	1400
	3,0	1,65	58,2	24,3	39	53	5300



3-жадвалдаги маълумотларга кўра, коллагенга пайвандланган АК ва ММА сополимерларининг молекуляр параметрлари, инициатор ва мономерлар концентрацияси ўзгаришига мувофиқ равишда ўзгармоқда. Инициаторнинг концентрацияси пайвандланиш даражасига, мономернинг концентрацияси эса – пайвандланган занжирларнинг молекуляр массасига сезиларли таъсир кўрсатмоқда.

Олинган натижаларни фиброин сополимерлари билан солиштирганда (4-жадвал), қуйидаги фарқларни кўриш мумкин. Агарда, коллагеннинг сополимерлари учун инициаторнинг концентрацияси пайвандланиш самарадролигига деярли таъсир кўрсатмаса, фиброиннинг сополимерларида эса, инициаторнинг концентрацияси ортиши билан, пайвандланиш самарадорлиги бир қанча ортиши кузатилади. Бунга, инициатор молекулаларининг полимернинг юзаси билан кўшимча адсорбцион ўзаро таъсири кўмак беради.

Инициаторнинг бир хил концентрациясида иницирлаш марказларининг сони ўзгармайди ва мономерлар концентрацияси ортиши билан, ҳар бир фаол марказга бирлашувчи молекулалар сони ортиб боради. Албатта, бу пайвандланган занжирларнинг полимерланиш даражаси ва молекуляр массасининг пропорционал ортишига олиб келади.

Инициатор концентрациясининг ортиши билан, полимерланиш даражаси ва унга кўра синтетик полимер пайвандланган занжирларининг молекуляр массаси қонуний равишда камаяди.

4-жадвал

Акрил мономерларнинг фиброинга пайвандланиш кўрсаткичлари ва пайвандланган занжирлар ўртача молекуляр массасининг инициатор ва мономер концентрациясига боғлиқлиги.  $T=60^{\circ}\text{C}$ , вақт – 4 соат

Моно-мер	Мономер концен-трация-си, моль/л	Инициатор концен-трацияси, моль/л $\cdot 10^2$	Поли-мерла-ниш унуми, %	Пай-ванд-ланиш даража-си, %	Пай-ванд-ланиш самара-дор-лиги, %	Поли-мерла-ниш ўртача даража-си	Пайванд ланган занжир-ларнинг ўртача ММ
АК	1,39	0,37	40,2	12,2	30,3	75	5400
	1,39	0,74	69,9	26,3	37,6	65	4700
	1,39	1,11	95,1	42,9	45,1	60	4300
	0,69	0,74	64,6	13,9	43,0	30	2200
	2,08	0,74	71,3	34,5	32,3	100	7200
ММА	1,0	0,37	52,8	11,3	21,4	71	7100
	1,0	0,74	77,4	19,6	25,3	52	5200
	1,0	1,11	91,5	28,2	30,8	42	4200
	0,5	0,74	66,8	10,7	32,0	23	2300
	1,5	0,74	79,6	25,3	21,9	80	8000

Сополимерларнинг тузилиши, кўпроқ, инициатор концентрациясига боғлиқ бўлади. Конверсиянинг етарлича катта даражаларида, инициатор

концентрациясининг ошиши билан, полимер гел-фракциясининг улуши ортиб боради.

Диссертациянинг «Синтез қилинган сополимерлар ва улар асосидаги материалларнинг хоссалари ва қўлланилиши» деб номланган бешинчи боби сополимерлар ва улар асосидаги тўқимачилик материалларининг физик-кимёвий, механик ва амалий хоссаларини, уларнинг молекуляр характеристикалари ва тузилишларини ҳисобга олган ҳолда аниқлаш бўйича тадқиқотларга бағишланган. Зичлик, эрувчанлик, термобарқарорликнинг сополимер таркибига боғлиқлиги аниқланган. Пайвандланиш даражаси ва тўрсимон тузилиш зичлигининг ортиши билан, сополимернинг зичлиги ва термобарқарорлиги ортади.

Функционал-фаол мономерларнинг тўқимачилик матолари юзаларида полимерлаштирилиши, янги материаллар олиш учун хизмат қилади. Коллаген-полиакрил композиция асосида шаклсақловчи тўқимачилик буюмлари деталларини тайёрлаш учун пардали материал олинган. Материал бир қатор хоссаларга эга: шаклнинг юқори чидамлилиги ва механик мустаҳкамлиги; коллаген, полиакрилат ва асос толаларининг пайвандланиши сабабли хўл ишловларга чидамлилиги; компонентларнинг пластик массаси таркиби ва уларни қоплаш кетма-кетлигини ўзгартириб, материалнинг эластик-мустаҳкамлик хусусиятларини ўзгартириш имконияти; композицияни тайёрлаш соддалиги ва локал қоплаш имконияти мавжудлиги.

Тадқиқот натижаларини амалда қўллашнинг бошқа йўналиши бу – пайвандланган сополимерлар асосида оловга бардошли тўқимачилик материални яратиш. Тўқимачилик материалларига оловдан ҳимояловчи ишлов бериш учун композиция яратилди (5-жадвал). Композиция таркибига акрил эмулсияси, коллаген эритмаси, борат кислотаси, калий персулфатини киритиш; материални сув-дисперсия эритмасида шимдириш, ишлов берилган материални қуритиш ва термофиксация қилиш орқали мақсадга эришилади.

5-жадвал

Тўқимачилик материаллари намуналарининг оловбардошлик хоссалари.

№	Намуна ўлчами, мм·мм	Намуна массаси, m; г		Масса камайиши, %	Олов таъсир этиш вақти, с	Алангаланмиш вақти, с	Изоҳ
		Синовдан олдин	Синовдан кейин				
1	2,8·10	2,35	2,1	11	10	3	Чўғланди
2	2,8·10	2,4	2,2	8	10	-	Ёнмади
3	2,8·10	2,6	2,5	4	10	-	Ёнмади
4	2,8·10	2,75	2,6	5	10	-	Ёнмади
5	2,8·10	2,9	2,7	7	10	-	Ёнмади

Материал толаларига моддаларни мустаҳкам боғлаш учун композиция куйидаги массалар (%) нисбатидаги компонентлардан иборат: акрил эмулсия – 10-15, борат кислотаси – 3-5, коллаген эритмаси – 12-18, ПК – 1,020-0,025, сув – қолгани.

Маълумотлар таҳлили шуни кўрсатмоқдаки, санаб ўтилган компонентларнинг биргаликда қўлланилиши, махсус мақсадларга мўлжалланган тўқимачилик материалларининг оловга бардошлилигини оширишга имкон беради.

Кўрсатиб ўтилган асосий кўрсаткичларнинг ўзгариши билан бир вақтда, материалларнинг бошқа физик-кимёвий кўрсаткичлари ҳам яхшиланади.

Диссертациянинг «Тадқиқотлар услуги» деб номланган олтинчи бобида тадқиқот объекти характеристикалари, пайванд сополимерланишни ўтказиш услуги ҳамда сополимерлар ва улар асосидаги материалларнинг физик-кимёвий ва механик хоссаларини тадқиқ қилиш услуги.

## ХУЛОСА

1. Акрил мономерларни тери коллагени ва табиий ипак фиброини билан сополимерланишида актив марказлар табиий полимер функционал гуруҳларининг радикал полимерланиш инициатори билан ўзаро таъсири ҳамда адсорбцияси натижасида ҳосил бўлади. Барча текширилган моддалар ва уларнинг ўзаро таъсири маҳсулотлари ИҚ- ва ПМР-спектрлари таҳлили бўйича, инициатор оксил молекулаларининг пептид ва аминогуруҳлари билан эркин электронни ҳосил қилган ҳолда таъсирлашуви таклиф қилинди.

2. Пайванд сополимерланишни иницирлаш ва полимер занжирларининг ўсиши янги С–N боғларни ҳосил бўлиши билан мономер молекуласи макромолекуланинг актив марказига бирикиши натижасида амалга ошади. ПК ва ДАК иштирокида актив марказлар ҳосил бўлиши, иницирлаш ва полимер занжирларнинг ўсиш ва узилиш реакциялари схемалари таклиф этилган.

3. Юзада боғланган инициаторлар тезроқ парчаланади, улар учун парчаланишнинг активланиш энергияси, ўхшаш шароитларда оддий термопарчаланишга қараганда 30-50 кЖ/молга пастроқ бўлади. Инициатор концентрациясининг ортиши билан, полимерланиш унуми, пайвандланиш даражаси сезиларли ортади, бунда, пайвандланган занжирларнинг полимерланиш даражаси ва молекуляр массаси ҳам анча пасаяди. Мономерлар концентрациясининг ортиши билан эса, полимерланиш унумининг бироз ортиши, пайвандланиш самарадорлиги деярли ўзгармаслиги, пайвандланган занжирларнинг полимерланиш даражаси ва молекуляр массаси ортишига эришилган.

4. Сополимерларнинг тузилиши кўпроқ инициаторнинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Реакция унумининг етарли даражаларида, инициатор концентрациясининг ортиши билан полимер гел-фракцияси улуши ҳам ошади. Пайвандланган занжирларнинг молекуляр массаси ортиши билан, кейинчалик

тўрсимон тузилишни ҳосил қиладиган ўсувчи занжирларнинг рекомбинацияси эҳтимоли ҳам ошиб бориши асосланган.

5. Сополимерларнинг эрувчанлиги, зичлиги, термобарқарорлиги, пайвандланиш даражасига мос равишда ўзгаради. Пайвандланиш даражасининг ва бевосита тикилган тузилма тўрлари зичлигининг ортиши, сополимернинг зичлиги ва термобарқарорлигини ҳам ортишига олиб келиши аниқлаган.

6. Пайвандланган сополимерлар асосидаги тўқимачилик матоларининг физик-кимёвий хоссалари пайвандланаётган полимернинг табиатига, айниқса, унинг масса улушига боғлиқ бўлади. Барча материалларнинг қалинлиги ва юза зичлиги, синтетик полимернинг пайвандланиш даражаси ортиши билан қонуний ва пропорционал равишда ортади. Материалларнинг эластиклик-деформация хоссалари, ҳам тикиш даражаси, ҳам мономерларнинг табиати билан бошқарилиши таклиф этилган.

7. Пайванд сополимерланиш жараёнларининг амалий тадбиқи учун, инициаторни эритмадан дастлабки адсорбцияси усулини қўллаш тавсия этилади. Бу ҳолда, пайвандланиш самарадорлиги, мономер ва инициаторни бир вақтда киритилишига қараганда икки баравар кўпроқ бўлади. Функционал-фаол мономерларни толалар юзасидаги пайванд сополимерларини оловга чидамли, гидрофоб ва лиофоб тўқимачилик материаллари ишлаб чиқариш учун муваффақиятли қўллаш мумкин.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.27.06.2017.ФМ/К/Т.36.01 ПО  
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ  
ПРИ ИНСТИТУТЕ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ**

---

**ТАШКЕНТСКИЙ ИНСТИТУТ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**КАРИМОВ САРДОРБЕК ХОЖИБОЕВИЧ**

**ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С  
КОЛЛАГЕНОМ И ФИБРОИНОМ**

**02.00.06 – Высокомолекулярные соединения**

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

**Ташкент – 2017**

**Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за B2017.2.PhD/K29**

Диссертация выполнена в Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (polchemphys.uz) и информационно-образовательном портале «Ziyonet» ([www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)).

<b>Научный руководитель:</b>	<b>Рафиков Адхам Салимович</b> доктор химических наук, профессор
<b>Официальные оппоненты:</b>	<b>Акбаров Хамдам Икрамович</b> доктор химических наук, профессор  <b>Кудышкин Валентин Олегович</b> доктор химических наук, профессор
<b>Ведущая организация:</b>	<b>Ташкентский химико-технологический институт</b>

Защита диссертации состоится « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г. в « \_\_\_\_\_ » часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.FM/K/T.36.01 при Институте химии и физики полимеров (Адрес: 100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Кадыри, 7<sup>б</sup>, Тел: (99871) 241-85-94; факс: (99871) 241-26-61; e-mail: [polymer@academy.uz](mailto:polymer@academy.uz))

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре Института химии и физики полимеров за № \_\_\_ (Адрес: 100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Кадыри, 7<sup>б</sup>, Тел: (99871) 241-85-94;

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 года.  
(протокол рассылки № \_\_\_ от \_\_\_\_\_ 2017 года).

**С.Ш. Рашидова**

Председатель научного совета по присуждению  
ученых степеней, д.х.н., профессор, академик

**Н.Р. Вохидова**

Учёный секретарь научного совета по присуждению  
ученых степеней, д.х.н.

**В.О. Кудышкин**

Председатель научного семинара при научном совете  
по присуждению ученых степеней, д.х.н., профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В настоящее время во всем мире расширяются исследования совместной полимеризации функционально-активных мономеров с полимерами в гомогенной или гетерогенной среде, на поверхности волокон и наполнителей в гетерогенной фазе для получения новых полимерных материалов, в которых сохраняются свойства отдельных полимеров и появляются новые, прогнозируемые свойства. Исследования позволяют получить огнестойкие, гидрофобные, лиофобные и другие текстильные материалы со специальными свойствами.

За годы независимости нашей страны особое внимание уделяется развитию текстильной и легкой промышленности, комплексной переработке волокнистого сырья до готового изделия. В том числе, достигнуто получение огнестойких и гидрофобных материалов в результате заключительной обработки текстильных полотен неорганическими и органическими антипиреними, гидрофобными веществами. Задачи освоения принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение конкурентоспособности национальных товаров на внутреннем и внешнем рынке указаны в стратегии Действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан. В этом аспекте проведение научных и практических исследований, направленных на получение высокомолекулярных соединений, разработку текстильных материалов со специальными свойствами путем прививки полимерных антипиренов, акриловых мономеров на поверхности местных природных полимеров приобретает особую значимость.

Как показали научные исследования в мире, методика проведения, закономерности и механизм процессов привитой сополимеризации отличаются от процессов радикальной или ионной полимеризации в массе, растворе, суспензии или эмульсии. Сополимеризация начинается с химического или адсорбционного взаимодействия инициатора или катализатора с каким-либо полимером, с поверхностными молекулами волокон и наполнителей. В результате такого взаимодействия образуются активные центры радикального или ионного характера, которые обеспечивают дальнейший рост привитых полимерных цепей. Определение условий получения привитых сополимеров природных полимеров с функционально-активными мономерами, исследование механизма, кинетических параметров процессов полимеризации в исследуемых системах, физико-химических и механических свойств сополимеров, определение областей практической реализации такого метода полимеризации с учетом специфических свойств полимерных композиций является актуальной проблемой химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-1442 от 15 декабря 2010 года «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011-2015 годах» и ПП-

2687 от 21 декабря 2016 года «О программе мер по дальнейшему развитию текстильной и швейно-трикотажной промышленности на 2017-2019 годы», в Указе УП-4947 от 7-февраля 2017 года «Стратегия Действий по пяти основным направлениям развития Республики Узбекистан на 2017-2021 годы», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

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

**Степень изученности проблемы.** Большое внимание уделяется исследованию морфологии коллагеновых структур, физико-химических и механических свойств коллагена. В том числе, Wallace D.G., Holmes D.F., Graham H.K., Parry D.A. исследовали морфологию, Ottani V., Reiser K, Paul R.G., Церетели Г.И., Wu J.J., Васильев М.П., Жукова Т.В., Tang K., Беркхаут Х.Й. и другие физические, химические и прикладные свойства коллагена. Определена хорошая совместимость коллагена со синтетическими полимерами с полярными функциональными группами.

Исследования закономерностей привитой сополимеризации акриловых и виниловых мономеров к крахмалу, целлюлозе, хитозану, коллагену, фиброину натурального шелка и свойств привитых сополимеров проводят Gao Ya-feng, Karmakar N.C., Mostafa Kh.M., Dong Yan-mao, Pimpon V., Мельник Н.Л., Wang Li-Qun, Yang Yang, Liu Yinghai, Kolya H., Thakur V.K., Okieimen F.E., Eromosele I.C., Vasile Cornelia, Teramoto Y., Ekebafе L.O., Mishra Anuradha, Озерин А.Н., Махолова А.Е., Fares Mohammad, Семчиков Ю.Д., Андрианова З.Б., Смирнова Л.А. и другие исследователи.

В Узбекистане исследования привитой сополимеризации мономеров с природными полимерами проводят акад. М.А.Аскарлов, акад. С.Ш.Рашидова, а также их ученики.

Основное внимание исследователей уделяется реализации уникальных свойств коллагена и получению композиционных материалов на его основе. Не достаточно исследованы процессы привитой сополимеризации фиброина натурального шелка. В связи с этим в данной работе поставлена задача исследования процессов привитой сополимеризации акриловых мономеров с коллагеном, фиброином и эффективного использования их для разработки волокнистых материалов.

**Связь диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ фундаментальных и прикладных проектов Ташкентского института текстильной и легкой промышленности по темам Ф-7-02 «Привитая сополимеризация функционально-активных мономеров на поверхности волокон и наполнителей» (2012-2016 гг.) и А-12-9 «Получение волокнистых материалов на основе натуральных и синтетических привитых сополимеров» (2015-2017 гг.).



**Целью исследования** является определение способа, кинетических параметров, схемы привитой сополимеризации акриловых мономеров с белковыми макромолекулами, физико-химических, механических и прикладных свойств сополимеров.

**Задачи исследования:**

разработка способа инициирования привитой сополимеризации при взаимодействии полимера, инициатора, мономера в гомогенном и гетерогенном процессах;

определение кинетических параметров привитой сополимеризации акриловых мономеров с коллагеном и фиброином;

установление природы иницирующих радикалов и радикалов роста в системе;

определение молекулярных характеристик, степени и эффективности прививки, структуры и свойств образующихся полимерных цепей;

определение физико-химических и механических свойств сополимеров и текстильных материалов на их основе;

выявление возможностей практического использования процессов полимеризации на поверхности волокон.

**Объект исследований:** природные полимеры – коллаген, фиброин натурального шелка; мономеры – акриловая кислота, эфиры метакриловой кислоты, акрилонитрил; инициаторы радикальной полимеризации – персульфат калия, динитриловый эфир азоизмасляной кислоты; текстильные материалы, растворители.

**Предмет исследований** – процессы привитой сополимеризации акриловых мономеров с природными полимерами, на поверхности текстильных материалов с участием радикальных инициаторов, свойства сополимеров и материалов на их основе.

**Методы исследований.** В исследованиях использованы методы дилатометрии, вискозиметрии, ПМР- и ИК- спектроскопии, дифференциально-термического анализа, дифференциально-сканирующей калориметрии и физико-механические методы.

**Научная новизна диссертационного исследования** заключается в следующем:

разработана схема процессов прививки акриловых мономеров при взаимодействии инициатора с пептидной и аминогруппой белковых макромолекул;

установлены кинетические порядки реакций и энергии активации привитой сополимеризации акриловых мономеров с коллагеном и фиброином, значения которых отличаются от значений при обычной радикальной полимеризации;

выявлены параметры регулирования степени и эффективности прививки, скорости сополимеризации, структуры и физико-химических свойств синтезированных полимеров и материалов на их основе;

установлена прививка модифицирующих веществ к молекулам текстильного материала, как фактор улучшения их специальных свойств.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

разработан способ инициирования привитой сополимеризации функционально-активных мономеров из раствора с коллагеном в гомогенной среде и на поверхности текстильного полотна путем предварительной физической адсорбции;

показаны возможность и преимущества практического использования природных и синтетических привитых сополимеров для получения формоустойчивого и огнестойкого материала;

разработана новая композиция для огнезащитной обработки текстильных материалов.

**Достоверность результатов исследований.** Обоснованность научных положений, выводы подтверждаются, так как они установлены на основе применения современных физико-химических методов исследований с применением экспериментальной базы сертификационного центра «ТехUz» ТИТЛП, научных лабораторий институтов АН РУз и Высшей технической школы пожарной безопасности МВД РУз.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследования: установлена взаимосвязь между структурой полученных сополимеров и природой прививаемого мономера. Упруго-прочностные и физико-химические свойства материалов регулируется количественным соотношением природного полимера и функционально-активного мономера, условиями синтеза.

Практическая значимость результатов исследования заключается в получении композиции для огнезащитной обработки текстильных материалов содержащий коллаген, акриловую эмульсию, борную кислоту и персульфат калия. В процессе термообработки происходят химические взаимодействия между компонентами, образуется сравнительно устойчивый к мокрым обработкам, трудногорючий текстильный материал.

**Внедрение результатов исследования.** На основе научных результатов исследования привитой сополимеризации функционально-активных мономеров с природными полимерами с использованием местного сырья:

получен патент агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан на изобретение по разработке композиции для огнезащитной обработки текстильных материалов (№ IAP 05234, 2016). В результате, применение композиции позволяет улучшить огнезащитные свойства материала;

композиция для огнезащитной обработки текстильных материалов внедрена в практику предприятия АО «Узбекенгилсаноат» (справка ФЖ-12-2281 АО «Узбекенгилсаноат» от 20 июля 2017 года). В результате получена опытно-промышленная партия огнестойкого текстильного материала.

**Апробация результатов исследования.** Результаты данного исследования были обсуждены, в том числе на 6 международных и 3

республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 16 научных работ. Из них 1 монография, 1 патент на изобретение, 4 научных статей, в том числе 3 в республиканских и 1 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Объём диссертации составляет 120 страниц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

В первой главе диссертации **«Обзор состояния исследований по привитой сополимеризации»** приведен обзор научных исследований и результаты анализов по источникам опубликованных работ, связанных с темой диссертации. Глава 1 состоит из двух параграфов. В первом параграфе рассмотрены исследования по получению и свойств коллагена. Распространенный в животном мире белковый полимер – коллаген привлекает все большее внимание исследователей. Разработаны методы выделения коллагена из шкуры животных и получены на его основе и исследованы различные материалы. Во втором параграфе обсуждены получение и свойства привитых сополимеров функционально-активных мономеров с природными полимерами.

Во второй главе диссертации **«Кинетические зависимости сополимеризации»** приведены результаты исследований по получению коллагена, кинетические закономерности привитой сополимеризации акриловых мономеров с коллагеном и фиброином. Путем щелочной отработки раствором NaOH образца шкуры с последующей нейтрализацией уксусной кислотой получены вязкие растворы коллагена. В зависимости от концентрации раствора NaOH изменяется степень и температурно–временные режимы растворения. Исследована зависимость вязкости раствора коллагена от концентрации щелочи и температуры растворения (рис. 1).

Образцы коллагена, полученные при концентрации щелочи более 5% и температуры более 60<sup>0</sup>C имеют низкую вязкость раствора, оказались механически не прочными и хрупкими. Поэтому в дальнейшем растворение коллагена шкуры осуществляли 3%-ным раствором щелочи, при температуре

ниже  $60^{\circ}\text{C}$ . С целью удаления электролитов произведен диализ раствора коллагена после нейтрализации уксусной кислотой. Произведена привитая сополимеризация коллагена с акриловыми мономерами в воде и органических растворителях в присутствии персульфата калия (ПК) и динитрилазоизомасляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора.

Привитой сополимер коллагена с полиакриловой кислотой (ПАК) не растворяется в этаноле. Поэтому осаждение и экстракция гомополимера произведена в этаноле. Процессы осаждения и экстракции сополимеров эфиров метакриловой кислоты произведены в ацетоне.

Дальнейшие исследования посвящаются установлению основных кинетических параметров привитой сополимеризации коллагена с акриловыми мономерами. Кинетика сополимеризации коллагена исследована на примере ММА и АК.

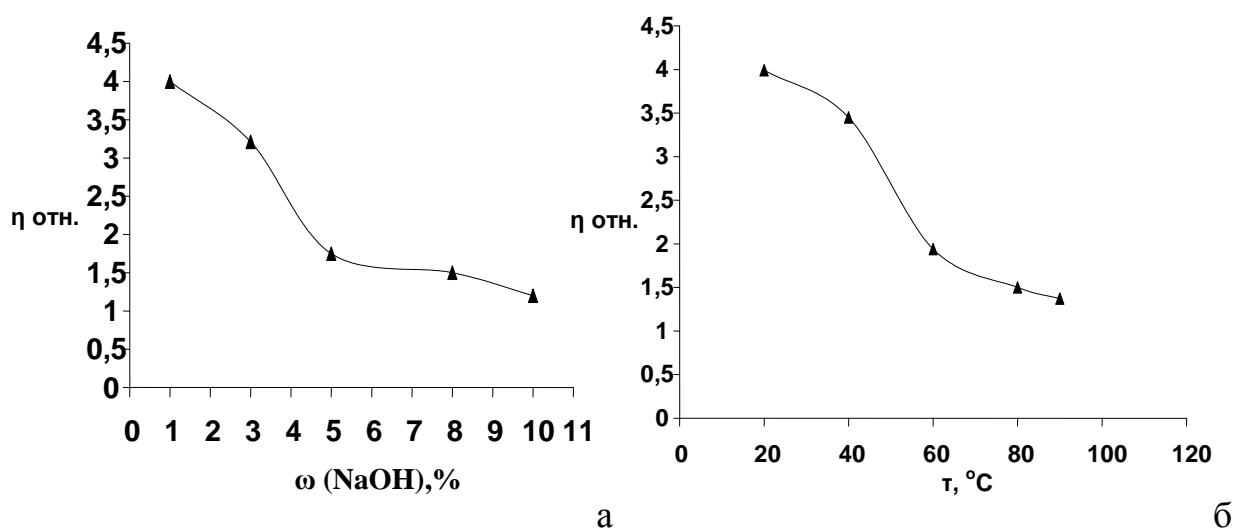


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости раствора коллагена от концентрации NaOH (а) и температуры (б), время растворения – 1 час.

Зависимость конверсии при сополимеризации как от концентрации мономеров, так и от концентрации инициатора при малых значениях конверсии имеет линейный характер. Это дает возможность определения порядков реакций (рис. 2, 3).

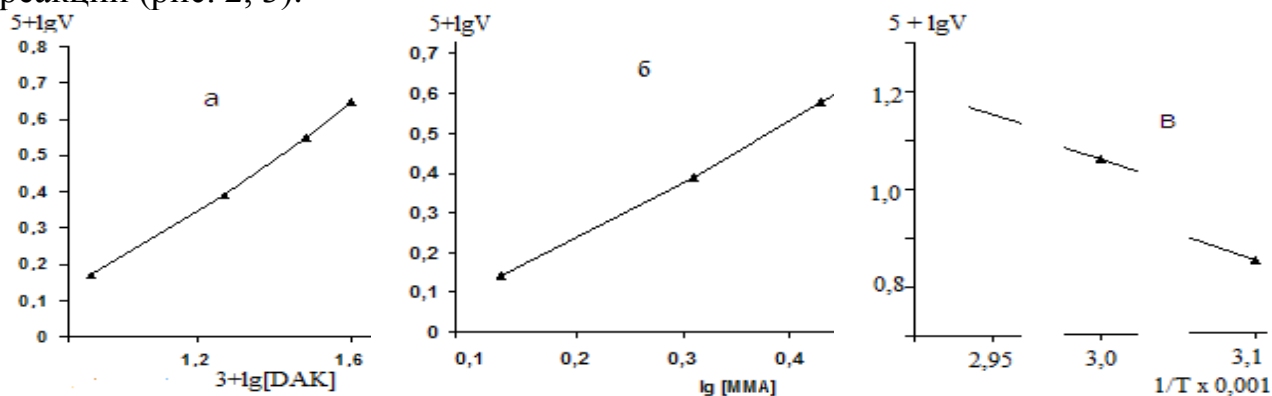


Рис. 2. Зависимость скорости привитой сополимеризации ММА с коллагеном от концентрации ДАК (а), ММА (б) и температуры (в).

По логарифмическим зависимостям скорости сополимеризации от концентрации мономера, инициатора и температуры рассчитаны порядки реакций по компонентам и энергия активации процесса.

Полученные значения порядков реакций сополимеризации по ДАК – 0,78 и ПК – 0,86 отличаются для принятого значения в случае бимолекулярного обрыва полимерных цепей. Такое явление объясняется следствием «родственного» обрыва растущих цепей, возникающих из одной молекулы привитого инициатора и образующих сразу же общий макромолекулярный клубок. «Родственный» обрыв цепей должен обуславливать кинетический порядок реакции по концентрации инициатора 1, а не 0,5. В нашем случае порядок реакции по концентрации ПК и ДАК согласуется с долей участвующего во взаимодействии с коллагеном инициатора. Порядок реакции по ММА – 1,4 и АК – 1,2 характерен для процессов радикальной полимеризации. Завышенное значение порядков реакций по мономерам указывает на участие молекул мономера в реакциях с коллагеном в актах инициирования и роста цепи.

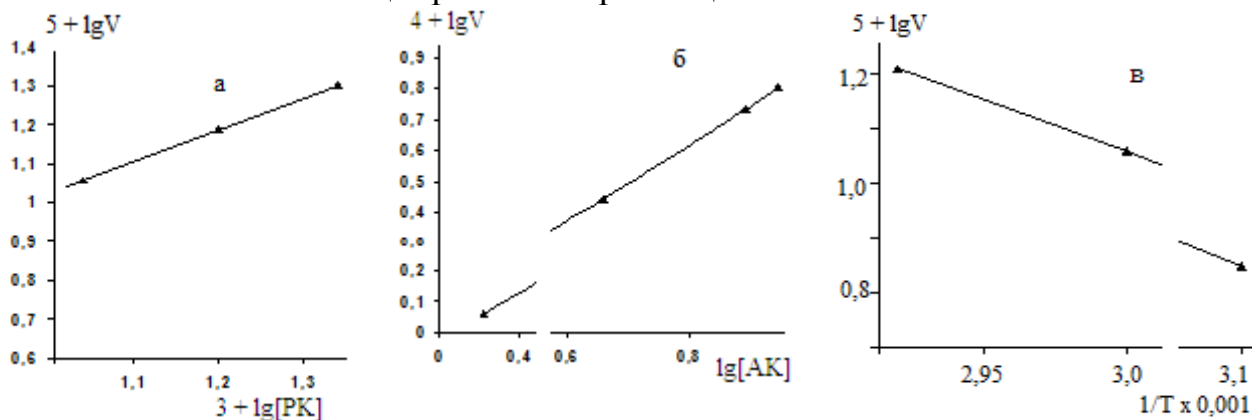


Рис. 3. Зависимость скорости привитой сополимеризации АК с коллагеном от концентрации ПК (а), АК (б) и температуры (в).

Температурный коэффициент реакции привитой сополимеризации находится в пределах 1,3-1,7. Общая энергия активации процесса найдена по зависимости логарифма константы скорости от обратного значения температуры, тангенс угла наклона которой равен  $\text{tg} \alpha = E / 19,12$ .

Общая энергия активации привитой сополимеризации АК с коллагеном (38,2 кДж/моль) и ММА с коллагеном (45,4 кДж/моль) значительно ниже, чем энергии активации гомополимеризации самих мономеров. Это свидетельствует о том, что привитая сополимеризация осуществляется в энергетически более выгодных условиях. Низкое значение общей энергии активации при привитой сополимеризации обусловлено более низкой энергией активации образования активных центров в результате взаимодействия инициатора с макромолекулой коллагена.

В отличие от коллагена процесс сополимеризации АК с фиброином происходит в гетерогенной фазе. Предварительно шелк-сырец освобождают от серицина путем обработки в мыльно-содовом растворе. В сополимеризую-

щейся системе присутствуют волокна фиброина, АК и ПК в водном растворе. Определена зависимость скорости привитой сополимеризации АК к фиброину от концентрации АК, ПК и температуры (рис. 4).

Полученные значения порядков реакций по АК – 1,8 и по ПК – 0,95, отличаются от значений в случае радикальной полимеризации. Общая энергия активации привитой сополимеризации АК с фиброином, найденная по кривой зависимости скорости реакции от температуры – 54,5 кДж/моль оказалось заниженной, чем при обычной радикальной полимеризации.

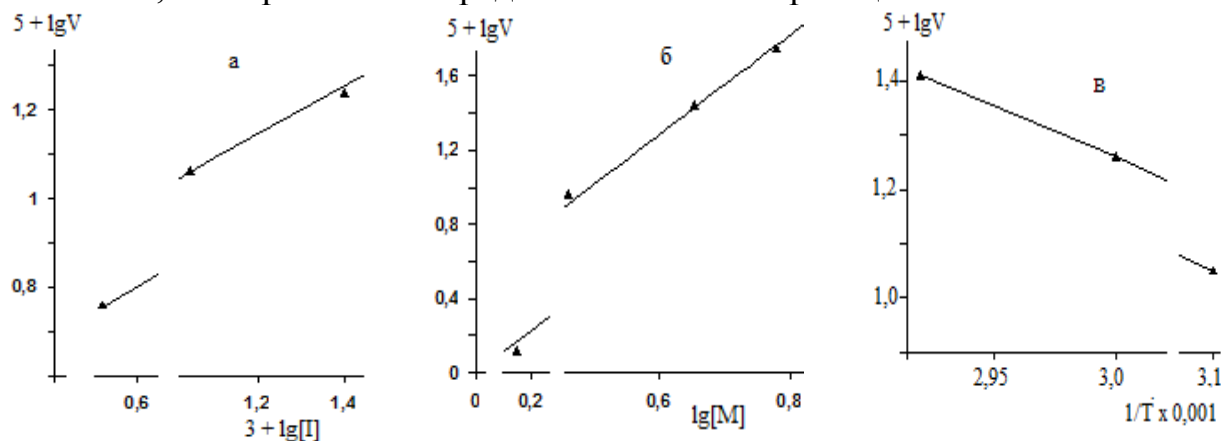


Рис. 4. Зависимость скорости привитой сополимеризации АК с фиброином от концентрации ПК (а), АК (б) и температуры (в).

Значение энергии активации в этом случае выше, чем в случае привитой сополимеризации к коллагену. Видимо, гомогенный процесс, каким является привитая сополимеризация акрилового мономера к коллагену, происходит в энергетически более выгодных условиях.

В третьей главе диссертации «Схемы процессов привитой сополимеризации» обсуждены результаты исследований.

Анализированы ИК и ПМР-спектры коллагена, фиброина натурального шелка, ПК, АК, ММА, АН. Наиболее точно определены полосы поглощений валентных и деформационных (симметричных и асимметричных) колебаний  $C=C$ ,  $C=O$  и  $C\equiv N$  связей мономеров,  $C-O$  связей эфиров,  $C-N$  связей полимеров и мономеров,  $N-H$  связей первичных и вторичных аминогрупп и  $O-H$  связей.

В ИК-спектрах коллагена обнаружены полосы поглощений при 1549 и 1656  $cm^{-1}$  ( $\delta_{N-H}$ ), для вторичных аминогрупп при 1549  $cm^{-1}$ , а для первичных аминогрупп – при 1656  $cm^{-1}$ , при 2929, 3070 и 3356  $cm^{-1}$  ( $\nu_{N-H}$ ,  $\nu_{O-H}$ ,  $\nu_{-CH_2-}$ ). Полоса поглощения  $\delta_{-CH_2-}$  обнаружена при 1403 и 1452  $cm^{-1}$ , а  $\nu_{C-N}$  при 1241 и 1082  $cm^{-1}$ .

В ИК-спектрах фиброина обнаружены полосы поглощений при 2926-3444  $cm^{-1}$  ( $\nu_{N-H}$ ,  $\nu_{O-H}$ ), при 1541 и 1640  $cm^{-1}$  ( $\delta_{N-H}$ ), при 1401  $cm^{-1}$  ( $\delta_{-CH_2-}$ ), при 1229 и 1161  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C-N}$ ), 632-697  $cm^{-1}$  (скелет пептидной группы).

В исследованных мономерах обнаруживаются характеристические полосы поглощений валентных колебаний двойных С=C связей в области 1620-1660 см<sup>-1</sup>, в области 1703-1732 см<sup>-1</sup> (С=О АК и ММА), при 2240 см<sup>-1</sup> (С≡N АН).

В спектрах ПК сильная полоса поглощений при 1059 см<sup>-1</sup> относится к симметричным валентным колебаниям S=O. Группа полос в областях 2136-2570 см<sup>-1</sup> вероятно, относятся к некумулятивным двойным связям O=S=O, а в областях 558-690 см<sup>-1</sup> – иону SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Дуплет при 1262-1295 см<sup>-1</sup>, скорее всего появляется в результате колебаний -O-O- связей персульфата.

В продукте взаимодействия коллагена с ПК наблюдается появление нового сигнала, отнесенной полосе пептидной группы (табл. 1). Как и ожидалось, значительно уменьшается интенсивность O-O связей ПК. Одновременно уменьшается интенсивность полос поглощений C-N и C-H связей коллагена, смещается полоса поглощений N-H пептидной группы.

Таблица 1

Изменения положения и интенсивности полос поглощений ИК-спектров при взаимодействии коллагена с ПК

Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	Вид колебания	Атомы, связи	Обнаруженные изменения
524		NCO	появление новой полосы поглощения
1241	валентные	C-N	уменьшение интенсивности
1262	валентные	O-O	уменьшение интенсивности
1334	симметричные деформационные	CH	уменьшение интенсивности
1567	деформационные	NH	уменьшение интенсивности, смещение
1637	деформационные	NH	смещение
2997	валентные	NH	смещение

Обнаруженные изменения свидетельствуют об участии в образовании активных центров привитой сополимеризации протона пептидной группы или СН группы. Причем, наибольшие изменения в виде уменьшения интенсивности и смещения относятся к связям между атомами азота и водорода пептидной группы, а не первичной аминоруппы.

Результаты исследований взаимодействия фиброина с ПК несколько отличаются от результатов предыдущей системы (табл. 2).

Здесь также значительно уменьшается интенсивность полос поглощений валентных колебаний связей ПК. Полоса поглощений колебаний связей пероксогруппы исчезает. Изменение интенсивности и области поглощения наблюдается и для связей фиброина. Смещается полоса поглощений первичной аминогруппы фиброина, а колебания пептидной группы практически не изменяются. Вероятно, при взаимодействии фиброина с ПК в реакцию

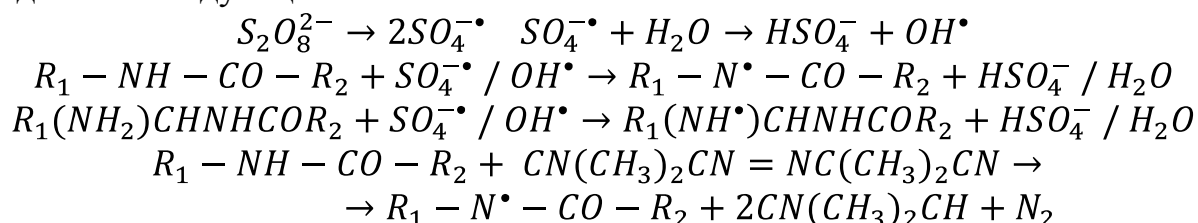
вступают, преимущественно, первичные аминокруппы лизина и аргинина в составе фиброина.

Таблица 2

Изменения положения и интенсивности полос поглощений ИК-спектров при взаимодействии фиброина с ПК

Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	вид колебания	Атомы, связи	Обнаруженные изменения
450-707		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	увеличение числа полос
1262	валентные	O-O	уменьшение интенсивности
1350	симметричные деформационные	CH	уменьшение интенсивности
1563	деформационные	NH <sub>2</sub>	Смещение

По анализу литературных источников и результатов спектроскопических исследований реакцию образования активных центров при взаимодействии макромолекул природных полимеров с радикальными инициаторами можно представить следующими схемами:



Для уточнения природы активных центров и определения реакций роста и обрыва привитых цепей исследованы ИК- спектры привитых сополимеров и ПМР-спектры исходных полимеров, мономеров и привитых сополимеров.

В сополимерах появляются новые полосы поглощений при 1113, 1273, 1329, 1362 см<sup>-1</sup> (коллаген-АК) и 953, 1019, 1281, 1337 см<sup>-1</sup> (коллаген-ММА), которые, вероятно, относятся к валентным колебаниям новых ν<sub>C-N</sub> связей (рис. 5). В спектрах сополимеров фиброина появляется новая полоса поглощения при 1720-1731 см<sup>-1</sup> (C=O), появляются полосы поглощений валентных колебаний C-N связей в области 1226-1374 см<sup>-1</sup> (рис. 6).

Теперь анализируем ПМР-спектры природных полимеров и их сополимеров с акриловыми мономерами. В молекуле коллагена обнаружены химические сдвиги при 0,85 м.д. (CH<sub>3</sub>-), 1,32 м.д. (-NH-), 1,83 м.д. (-NH<sub>2</sub>), 1,55 м.д. и 1,67 м.д. (-CH<sub>2</sub>-), 1,95 м.д., 2,23 м.д. и 2,50 м.д. (NHCO), 2,60 м.д. (CH<sub>2</sub>-), 3,56-4,52 м.д. (-CH<sub>2</sub>-OH, =CH-OH, -COOH). В ПМР-спектрах сополимеров коллагена с АК и ММА наблюдается уменьшение интенсивности сигналов протонов виниловых групп мономеров, сигнала протонов -NH- пептидной группы.

В сополимере коллагена с АК в областях 3,45-3,71 м.д., в сополимере коллагена с ММА в областях 3,40-3,71 м.д. появляются интенсивные химические сдвиги, отнесенные к протонам ПАК или ПММА. Новые сигналы при 2,74 и 2,70 м.д., скорее всего относятся к протону -CH<sub>2</sub>-NC<sub>2</sub>, что



свидетельствует о прививке ПАК или ПММА к атому азота пептидной группы (рис. 7).

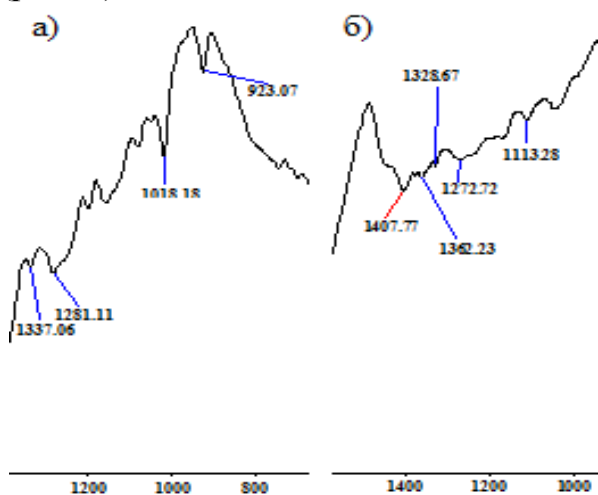


Рис. 5. Полосы поглощений валентных колебаний С–N связей в ИК-спектрах коллагена с ММА (а) и АК (б).

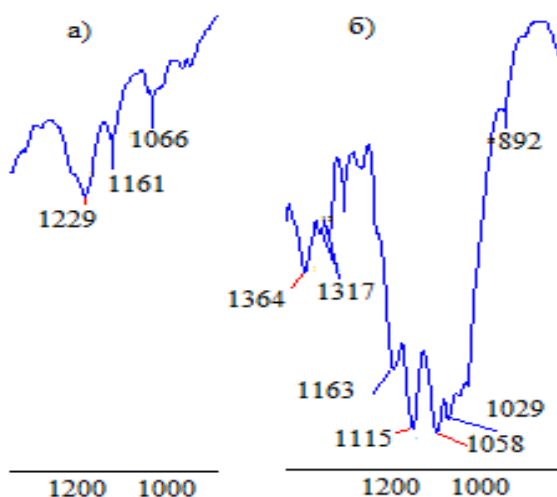


Рис. 6. Полосы поглощений валентных колебаний С–N связей в ИК-спектрах сополимеров фиброина с АК (а), ММА (б).

В ПМР-спектрах фиброина обнаружены сигналы химических сдвигов при 0,86 и 1,19 м.д. (-CH₂- и -CH-), 3,0-4,5 м.д. (-ОН и CONH₂), 6,47 и 6,86 м.д. (CONHC). В ПМР-спектрах сополимеров фиброина с ПАК и ПММА обнаружено появление новых сигналов в области 3,5-5,0 м.д., которые относятся к протонам АК и ММА.

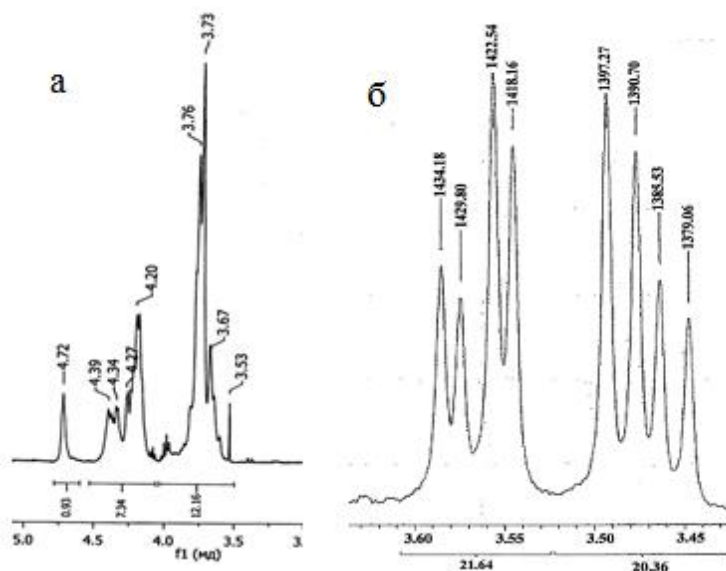
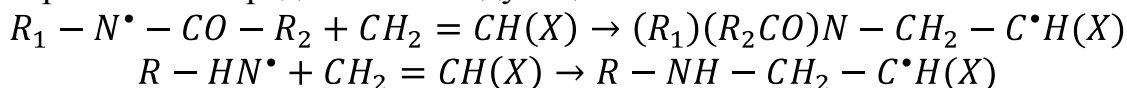
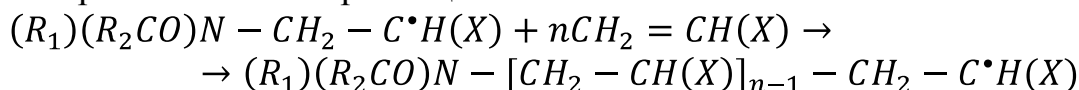


Рис. 7. Сигналы химических сдвигов ПАК, привитых к фиброину (а) и коллагену (б).

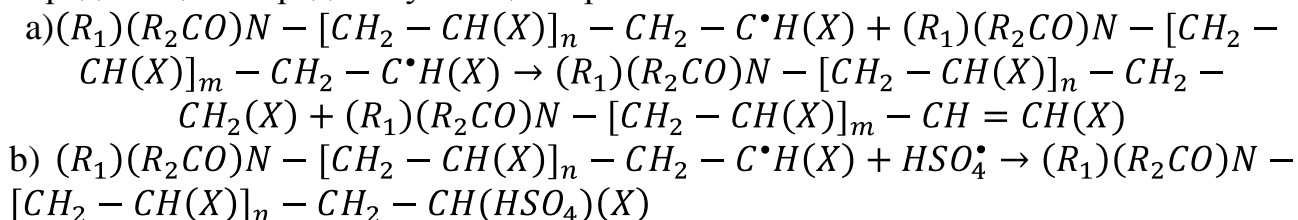
На основании результатов исследований реакцию инициирования привитой сополимеризации функционально-активных мономеров к природным полимерам можно представить следующими схемами:



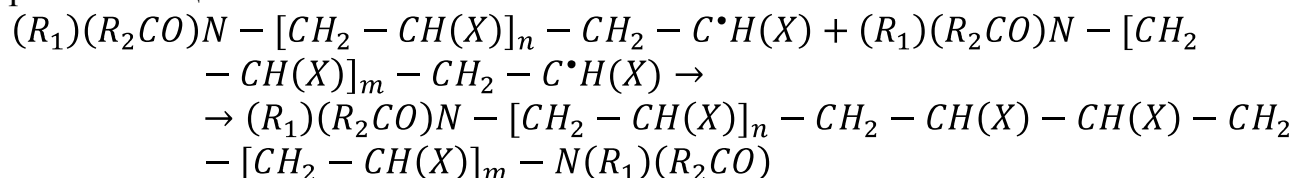
Рост привитых полимерных цепей:



При малых степенях конверсии образуется растворимый сополимер. В этом случае обрыв цепи происходит по механизму диспропорционирования или передачи цепи к радикалу инициатора:



При достаточно глубоких степенях конверсии образуются сетчатые не растворимые полимеры. В этом случае обрыв цепи происходит по механизму рекомбинации:



В представленных схемах изображены наиболее вероятные реакции процесса привитой сополимеризации к природным полимерам. К белковым макромолекулам коллагена и фиброина синтетические полимеры прививаются по атому азота.

В четвертой главе диссертации «Молекулярные характеристики и строение сополимеров» исследована зависимость параметров прививки от концентрации инициатора и мономера (табл. 3, 4).

Таблица 3

Зависимость степени и эффективности прививки акриловых мономеров к коллагену и средней молекулярной массы привитых цепей от концентрации инициатора и мономера. T=60<sup>0</sup>C, время – 4 часа

Мономер	Концентрация мономера, моль/л	Концентрация инициатора, моль/л·10 <sup>2</sup>	Степень превращения, %	Степень прививки, %	Эффективность прививки, %	Средняя степень полимеризации	Средняя ММ привитых цепей
АК	2,19	0,38	22,7	13,1	72	65	4700
	2,19	1,12	59,0	35,4	75	59	4200
	2,19	1,87	95,7	52,8	69	57	4100
	1,39	1,12	55,8	22,1	79	35	2500
	3,47	1,12	67,4	43,6	52	105	7500
ММА	2,03	0,55	17,5	6,1	48	33	3300
	2,03	1,65	49,0	17,4	49	30	3000
	2,03	2,75	72,3	21,5	41	27	2700
	1,0	1,65	46,8	10,7	64	14	1400
	3,0	1,65	58,2	24,3	39	53	5300

По данным таблицы 3, молекулярные параметры привитых сополимеров АК и ММА с коллагеном закономерно изменяются с изменением концентрации инициаторов и мономеров. Существенное влияние на степень прививки оказывает концентрация инициатора, а на молекулярную массу привитых цепей – концентрация мономера.

При сравнении полученных показателей с привитыми сополимерами фиброина (табл. 4), можно заметить некоторые расхождения. Если для привитых сополимеров коллагена концентрация инициатора почти не влияет на значение эффективности прививки, тогда как, в случае привитых сополимеров фиброина с увеличением концентрации инициатора наблюдается некоторое возрастание эффективности прививки.

Этому способствует дополнительное адсорбционное взаимодействие молекул инициатора с поверхностью полимера. С увеличением концентрации инициатора закономерно уменьшается степень полимеризации и соответственно молекулярная масса привитых цепей синтетического полимера.

Таблица 4

Зависимость степени и эффективности прививки мономеров к фиброину и средней молекулярной массы привитых цепей от концентрации инициатора и мономера.  $T=60^{\circ}\text{C}$ , время – 4 часа

Мономер	Концентрация мономера, моль/л	Концентрация инициатора, моль/л $10^2$	Степень превращения, %	Степень прививки, %	Эффективность прививки, %	Средняя степень полимеризации	Средняя ММ привитых цепей
АК	1,39	0,37	40,2	12,2	30,3	75	5400
	1,39	0,74	69,9	26,3	37,6	65	4700
	1,39	1,11	95,1	42,9	45,1	60	4300
	0,69	0,74	64,6	13,9	43,0	30	2200
	2,08	0,74	71,3	34,5	32,3	100	7200
ММА	1,0	0,37	52,8	11,3	21,4	71	7100
	1,0	0,74	77,4	19,6	25,3	52	5200
	1,0	1,11	91,5	28,2	30,8	42	4200
	0,5	0,74	66,8	10,7	32,0	23	2300
	1,5	0,74	79,6	25,3	21,9	80	8000

При одинаковой концентрации инициатора количество активных центров инициирования привитой сополимеризации не изменяется и с увеличением концентрации мономеров возрастает число молекул, присоединяющихся каждому активному центру. Естественно это приводит к пропорциональному увеличению степени полимеризации и молекулярной массы привитых цепей.

Структура сополимеров в большей степени зависит от концентрации инициатора. При достаточно высоких степенях превращения с увеличением концентрации инициатора возрастает доля гелевой фракции полимера.

В пятой главе диссертации «Свойства и применение синтезированных сополимеров и материалов на их основе» посвящается исследованиям по

определению физико-химических, механических и прикладных свойств синтезированных сополимеров и текстильных материалов на их основе с учетом молекулярных характеристик и их структуры. Определена зависимость плотности, растворимости, термостабильности от состава сополимера. С увеличением степени прививки и соответственно частоты сеток сшитого строения повышается плотность и термоустойчивость сополимера.

Сополимеризация функционально-активных мономеров на поверхности текстильных полотен служит для получения новых материалов. На основе коллаген-полиакриловой композиции получен пленочный материал для изготовления формованных деталей текстильных изделий. Материал имеет ряд достоинств: повышенная формоустойчивость и механическая прочность; устойчивость к мокрым обработкам из-за прививки коллагена, полиакрилата и волокон основы; возможность варьирования упруго-прочностными свойствами материала, изменяя состав пластической массы и последовательность нанесения компонентов; простота изготовления и возможность локального нанесения композиции.

Другим направлением практической реализации работы является разработка огнестойкого текстильного материала на основе привитых сополимеров. Разработан состав для огнезащитной обработки текстильных материалов. Задача достигается включением в состав композиции для огнезащитной обработки текстильных материалов акриловой эмульсии, коллагенового раствора, борной кислоты, персульфата калия; пропиткой материала в водно-дисперсной композиции, сушкой и термофиксацией обработанного материала. С целью закрепления веществ на волокнах материала, композиция для придания огнезащитных свойств текстильным материалам содержит компоненты в следующем соотношении, масс. %: акриловую эмульсию – 10-15, борную кислоту – 3-5, коллагеновый раствор – 12-18, ПК – 0,020-0,025, воду – остальное.

Таблица 5

Результаты испытания образцов текстильных материалов на огнестойкость.

№	Размеры образца, мм·мм	Масса образца; т; г		Потеря массы, %	Время воздействия горения, с	Время воспламенения, с	Примечание
		До испытания	После испытания				
1	2,8·10	2,35	2,1	11	10	3	Тлеет
2	2,8·10	2,4	2,2	8	10	-	Не горит
3	2,8·10	2,6	2,5	4	10	-	Не горит
4	2,8·10	2,75	2,6	5	10	-	Не горит
5	2,8·10	2,9	2,7	7	10	-	Не горит

Анализ данных (табл.5) показывает, что совместное использование перечисленных компонентов позволяет увеличить огнестойкость текстильных материалов для специального назначения. Одновременно с изменением указанных основных показателей соответственно улучшаются и другие физико-механические показатели материалов.

В шестой главе диссертации приводится **методика исследований:** характеристика объектов исследования, методика проведения привитой сополимеризации и методика исследований физико-химических и механических свойств сополимеров и материалов на их основе.

## ВЫВОД

1. При сополимеризации акриловых мономеров с коллагеном и фиброином натурального шелка активные центры образуются в результате химического взаимодействия функциональных групп природных полимеров с инициатором радикальной полимеризации, и адсорбции. По анализу ИК- и ПРМ- спектров всех исследованных веществ и продуктов их взаимодействия предложено взаимодействие инициатора с пептидными и аминокетильными группами белковых макромолекул с образованием свободного электрона в макромолекуле природного полимера.

2. Иницирование привитой сополимеризации и рост привитых полимерных цепей осуществляется в результате присоединения молекулы мономера к активному центру макромолекулы с образованием новых С – N связей. Предложены схемы реакций образования активных центров, иницирования, роста и обрыва привитых полимерных цепей с участием ПК и ДАК.

3. Закреплённые на поверхности инициаторы распадаются заметно быстрее, причём для них энергия активации распада на 30-50 кДж/моль ниже, чем обычного термораспада в аналогичных условиях. С увеличением концентрации инициатора существенно возрастает общая степень превращения и степень прививки, при этом уменьшается степень полимеризации и молекулярная масса привитых цепей. С увеличением же концентрации мономеров незначительно возрастает степень превращения, эффективность прививки почти не изменяется, увеличивается степень прививки, степень полимеризации и молекулярная масса привитых цепей.

4. Структура сополимеров в большей степени зависит от концентрации инициатора. При достаточно высоких степенях превращения с увеличением концентрации инициатора возрастает доля гелевой фракции полимера. С увеличением молекулярной массы привитых цепей вероятность рекомбинации растущих цепей с последующим образованием сетчатой структуры возрастает.

5. Растворимость, плотность, термоустойчивость привитых сополимеров определяются степенью превращения, сшивки основного полимера макромолекулами прививаемого полимера. Увеличение степени прививки и

соответственно частоты сеток сшитого строения приводит к повышению плотности и термоустойчивости сополимера.

6. Физико-механические свойства текстильных полотен на основе привитых сополимеров зависят от природы прививаемого полимера, но в большей степени от его массовой доли. Толщина и поверхностная плотность всех материалов закономерно и пропорционально увеличиваются с увеличением степени прививки синтетического полимера. Упруго-прочностные свойства материалов регулируются как степенью сшивки, так и природой мономеров.

7. Для практической реализации процессов привитой сополимеризации рекомендуется использование метода предварительной адсорбции инициатора из раствора. Эффективность прививки в этом случае примерно в два раза больше, чем при одновременном внесении мономера и инициатора. Привитую сополимеризацию функционально-активных мономеров на поверхности волокон можно успешно использовать для разработки огнестойких, гидрофобных и лиофобных текстильных материалов на основе природных и химических волокнистых материалов.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREE  
DSc.27.06.2017.FM/K/T.36.01 AT INSTITUTE OF  
POLYMER CHEMISTRY AND PHYSICS**

**TASHKENT INSTITUTE OF TEXTILE AND LIGHT INDUSTRY**

**KARIMOV SARDORBЕК KHOJIBOYEVICH**

**GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACRYLIC MONOMERS WITH  
COLLAGEN AND FIBROIN**

**02.00.06 – High molecular compounds**

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

**Tashkent – 2017**

**The theme of doctor of philosophy (PhD) of chemical science dissertation was registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number B2017.2.PhD/K29**

The dissertation was carried out at the Tashkent institute of textile and light industry.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is placed on the website of the Scientific Council (polchemphys.uz) and on the website of «ZiyoNET» information-education portal ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz).)

<b>Scientific supervisor:</b>	<b>Rafikov Adham Salimovich</b> doctor of chemical sciences, professor
<b>Official opponents:</b>	<b>Akbarov Hamdam Ikramovich</b> doctor of chemical sciences, professor
	<b>Kudyshkin Valentin Olegovich</b> doctor of chemical sciences, professor
<b>Leading organization:</b>	<b>Tashkent chemical technological institute</b>

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

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centre of Institute of Polymer Chemistry and Physics (registration number \_\_\_\_\_) (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiri str., 7<sup>b</sup>, Ph.: (998-71)-241-85-94;)

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

**S.Sh. Rashidova**  
Chairman of scientific council for awarding  
of scientific degrees, doctor of chemical  
sciences, professor, academician

**N.R. Vohidova**  
Scientific secretary of scientific council  
on award of scientific degrees,  
doctor of chemical science

**V.O. Kudyshkin**  
Chairman of Seminar under Scientific  
council for awarding the scientific degrees,  
doctor of chemical sciences, professor



## **INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) dissertation)**

**The aim of research work:** is the development of regularities and mechanism of copolymerization of acrylic monomers with protein macromolecules, determination of the character of the interaction of the initiator, monomer and the resulting macromolecules with polymers, the determination of the areas of practical realization of such a polymerization method, taking into account the specific properties of polymer compositions.

**The object of the research work:** Natural polymers - collagen, fibroin of natural silk; Monomers - acrylic acid, meth acrylic acid esters, acrylonitrile; Initiators of radical polymerization – potassium per sulfate, dinnertime ester of azoisobutyric acid; Textile materials, solvents.

### **Scientific novelty of the research work:**

The mechanism of graft copolymerization of acrylic monomers with protein macromolecules has been developed. The atoms of macromolecules of the natural polymer, initiator and monomer participating in the formation of active centers and polymerization are established by PMR and IR spectroscopic methods;

The main kinetic regularities of graft copolymerization of acrylic monomers with natural polymers have been determined;

Parameters for regulating the degree of grafting, the rate of copolymerization, the structure and physic-chemical, mechanical properties of synthesized polymers and materials based on them; A new composition for the flame retardant treatment of textile materials has been developed.

**Implementation of the research results.** A method for initiating the graft copolymerization of functional-active monomers from a solution with collagen in a homogeneous medium and on the surface of a textile web is developed by preliminary physical adsorption. The possibility and advantages of the practical use of natural and synthetic graft copolymers to produce a form-stable and fire-resistant material are shown.

The validity of the scientific provisions and conclusions are confirmed, since they are established on the basis of the application of modern physical and chemical research methods using the experimental base of the «TexUz» certification center TITLI, scientific laboratories of the institutes of the Academy of Sciences of Uzbekistan and the Higher Technical School of Fire Safety of the Ministry of Internal Affairs of the Republic of Uzbekistan.

The scientific significance of the results of the study is that a relationship has been established between the structure of the copolymers obtained and the nature of the grafted monomer. Elastic-strength and physicochemical properties of materials are regulated by the quantitative ratio of natural polymer and functional-active monomer, the conditions of synthesis.

A composition for flame retardant treatment of textile materials containing collagen, acrylic emulsion, boric acid and potassium per sulfate was obtained. In the process of heat treatment, chemical interactions occur between the components, and a relatively resistant to wet treatments, a hardly-combustible textile material is formed.

On the basis of scientific results of the study of graft copolymerization of functional-active monomers with natural polymers: Patent for invention of RUz No. IAP 05234 «Composition for flame retardant treatment of textile materials» (30.06.2016, bulletin No.6); A composition for the flame retardant treatment of textiles was introduced into the practice of the «Shams» PC, where an experimental industrial lot of fire-resistant textile material was obtained (act of the PC «Shams» No. FJ-12-2281 from 20.07.2017).

The resulting collagen-containing materials were used in the development of a new technology for the form-stable processing of clothing parts. A scientific fundamental project on the topic F-7-02 «Graft copolymerization of functionally active monomers on the surface of fibers and fillers» (2012-2016, certificate of the Ministry of Health of the Republic of Uzbekistan)

**The structure and volume of the thesis.** The thesis consists of an introduction, six chapters, a conclusion, a list of used literature, an appendix. The volume of the thesis is 120 pages.

## ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

### Список опубликованных работ

#### List of published works

#### I бўлим (I часть; I part)

1. Каримов С.Х., Рафиқов А.С. Привитая сополимеризация акриловых мономеров с коллагеном // Монография. Lap Lambert Academic Publishing. Германия. –2014. –80 с.;

2. Каримов С.Х., Рафиқов А.С. Кинетические закономерности привитой сополимеризации акриловой кислоты с коллагеном // Узбекский химический журнал. –Ташкент. –2011. –№2. –С. 22–25. (02.00.00, №6);

3. Каримов С.Х., Рафиқов А.С., Аскарлов М.А. Механизм привитой сополимеризации акриловых мономеров с белковыми макромолекулами // Узбекский химический журнал. –Ташкент. –2011. –№3. –С. 14–18 (02.00.00, №6);

4. Каримов С.Х., Алимханова С.Ш., Рафиқов А.С., Аскарлов М.А. Коллаген – полиакриловая армированная пленка // Композиционные материалы. – Ташкент. –2012. –№3. –С. 43–47. (02.00.00, №4);

5. Karimov S.Kh., Raphikov A.S., Ibragimov A.T., Askarov M.A. A Reinforced Film of Graft Copolymers of Collagen and Acrylates // International Polymer Science and Technology. –United Kingdom –2015. – Vol. 42 Issue 8. – pt/47–/T49. (№ 40. Research Gate. IF=0,05 );

6. Каримов С.Х., Рафиқов А.С., Усмонов М.Х., Набиев Н.Д. Композиция для огнезащитной обработки текстильных материалов // Патент № IAP 05234 (Ўзбекистон). 04.05.2016 г., бюллетень №6, 30.06.2016 г.

#### II бўлим (II часть; II part)

7. Каримов С.Х., Абдурахманов У.Н., Рафиқов А.С., Аскарлов М.А. Привитая сополимеризация акриловых мономеров с коллагеном // Химический журнал Казахстана – № 2 (33) – 2011 Алматы – С.113–118

8. Каримов С.Х., Алимханова С.Ш., Рафиқов А.С. Механизм привитой сополимеризации акриловой кислоты с коллагеном // «Наука о полимерах: вклад в инновационное развитие экономики» Международная конференция – Ташкент. 2011. С.187–189

9. Каримов С.Х., Алимханова С.Ш., Мамадалиева К.М., Аскарлов М.А. Коллагенсодержащая антипиреновая композиция для огнезащитной обработки тканей // Меж. науч.–тех. конф. «Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья». Ташкент. 5–7 мая 2011. С. 254–256

10. Каримов С.Х., Абдурахманов У.Н., Абдувохидов Д.А., Рафиқов А.С. Коллагенсодержащий композиционный материал // Меж. науч.–тех. конф. «Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья». Ташкент. 5–7 мая 2011. С. 256–258

11. Каримов С.Х., Рафиков А.С., Набиев Н.Д., Гарибян И.И., Ибрагимов А.Т. Огнезащитные композиции для обработки текстильных материалов // Меж. науч.–тех. конф. «Новое в технике и технологии текстильной и лёгкой промышленности». Витебский государственный технологический университет. Сборник научных статей, 2013. С. 239

12. Каримов С.Х., Тахиров Р.Ш., Абдувохидов Д.А., Абдурахманов У.Н., Рафиков А.С. Получение коллагена и его привитая сополимеризация с акриловыми мономерами // Меж. науч.–тех. конф. «Новое в технике и технологии текстильной и лёгкой промышленности». Витебский государственный технологический университет. Сборник научных статей, 2013. С.240

13. Каримов С.Х., Абдурахманов У.Н., Рафиков А.С. Привитые сополимеры коллагена и фиброина с акриловыми мономерами // Мат. меж. науч.–тех. конф. «Ресурсо – и энергосберегающие, экологические безвредные композиционные материалы». Ташкент. 2013. «Фан ва тараққиёт» С. 89

14. Каримов С.Х., Гарибян И.И., Йулдошева О.М., Абдусаматова Д.О. Физико–химические свойства привитых сополимеров коллагена с акриловыми мономерами // Меж. науч.–тех. конф. «Новое в технике и технологии в текстильной и легкой промышленности», 25–26 ноября 2015 г. Витебск, учреждение образования. Белоруссия. С. 271–273

15. Каримов С.Х., Рахманова С.Р., Аскарлов М.А. Табиий толаларга акрил мономерларнинг пайванд сополимерланиши // “Техника ва технологияларни модернизациялаш шароитида иқтидорли ёшларнинг инновацион ғоялари ва ишланмалари” Илмий–амалий анжуман 27–28 май. Т–2015 й. 61–64 б.

16. Каримов С.Х., Рафиков А.С. Механизм образования активных центров привитой сополимеризации акриловых, виниловых мономеров с природными полимерами // “Техника ва тех–нол. модер–ш шар. иқтид. ёшларнинг иннов. ғоялари ва ишлан.” Ил.–амал. конф. 2016 й. 207 б.

Автореферат «Тўқимачилик муаммолари» илмий журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилди.

Босишга рухсат этилди: 22.09.2017 йил.  
Бичими 60x84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>, «Times New Roman»  
гарнитурда рақамли босма усулида босилди.  
Шартли босма табағи: 2,75 Адади 70. Буюртма № \_\_.  
Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институти босмаҳонаси.  
Босмаҳона манзили: 100100, Тошкент ш., Шохжаҳон-5