

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ
DSc02/30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ХАҚҚУЛОВ ЖАХОНГИР МАРДОНОВИЧ

**ЭЛЕКТРОЛИЗ УСУЛИДА БИМОЙИЛ ПОЛИМЕР
ҚОПЛАМАЛАРНИ ШАКЛЛАНТИРИЛИШИ**

01.04.06-Полимерлар физикаси

**ФИЗИКА - МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2021

**Физика-математика фанлари бўйича фалсафа (PhD) доктори
диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
физико-математическим наукам
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on physical –
mathematical sciences**

Хаққулов Жаҳонгир Мардонович

Электролиз усулида биомойил полимер
қопламаларни шакллантирилиши 3

Хаққулов Жаҳонгир Мардонович

Формирование биосовместимых полимерных
покрытий методом электролиза..... 19

Khakkulov Jakhongir Mardonovich

Formation of biocompatible polymer
coatings by electrolysis method 35

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works 38

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ
DSc02/30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ХАҚҚУЛОВ ЖАХОНГИР МАРДОНОВИЧ

**ЭЛЕКТРОЛИЗ УСУЛИДА БИМОЙИЛ ПОЛИМЕР
ҚОПЛАМАЛАРНИ ШАКЛЛАНТИРИЛИШИ**

01.04.06-Полимерлар физикаси

**ФИЗИКА - МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2021

Физика-математика фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2021.2.PhD/FM247 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (polchemphys.uz) ҳамда «ZiyoNET» Ахборот таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар: **Холмунинов Абдулфатто Ахатович**
физика-математика фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар: **Инағамов Собит Якубжанович**
техника фанлари доктори, профессор

Нургалиев Илнар Накипович
физика-математика фанлари доктори

Етакчи ташкилот: **Наманган давлат университети**

Диссертация ҳимояси Полимерлар кимёси ва физикаси институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc 02/30.12.2019. К/FM/Т.36.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «__» _____ соат ____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7^б. Тел: (+99871) 241-85-94; факс: (+99871) 241-26-61, e-mail: polymer@academy.uz).

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

Диссертация автореферати 2021 йил «__» ____ кун тарқатилди.
(2021 йил «__» ____ даги ____ рақамли реестр баённомаси).

С.Ш. Рашидова

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

М.М. Усманова

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш котиби, к.ф.н., катта илмий ходим.

С.С. Негматов

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

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда биополимерларнинг электр майдондаги хусусиятларини ўрганишга, айниқса макроионлар сифатида электрокимёвий тикланиши асосида функционал – фаол қопламалар шакллантиришга алоҳида эътибор берилмоқда. Бу борада турли шаклли ва рельефли электрод-имплантатлар юзасида маълум мақсадларга мўлжалланган биомойил сирт фаол полимер қопламалар олиниши, уларнинг структура ва хоссалари ҳамда амалиётда қўллаш имкониятларини аниқлаш полимерлар физикасининг долзарб вазифалардан ҳисобланади.

Бугунги кунда жаҳонда сирт-фаол қопламаларни электролиз усулида, яъни турли шаклдаги электрод сиртида ионоген полимерларни (макроионлар) эритмалардан электрокимёвий тикланиши йўли билан олинишига катта эътибор берилмоқда. Бу борада, макроионлар тикланадиган электрод сифатида тиббиёт имплантатлари олинганда, шаклланган қопламаларнинг биомойил, биофаол ҳамда зарарсиз бўлиши ва шу мақсадли илмий изланишларни амалга ошириш муҳим аҳамият касб этади.

Мамлакатимизда илмий ва инновация ютуқларини амалиётга жорий этишнинг самарали механизмларини яратишга доир тадқиқотларга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Жумладан, маҳаллий полимерлар асосида сирт-фаол хоссага эга биомойил қопламаларни олиниши замонавий полимерлар физикаси ва материалшунослигининг истиқболли илмий тадқиқот йўналишларидан биридир. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида мамлакатимиз илм-фанини ривожлантириш ҳамда фундаментал тадқиқот натижаларини амалиётга тадбиқ қилиш вазифалари белгилаб берилган. Бу борада хусусий биофаол ионоген биополимерларни электрокимёвий тикланиши асосида имплантатлар сиртида биомойил композит қопламалар шакллантиришнинг электролиз усулининг имкониятларини аниқлаш катта илмий ва амалий қизиқиш уйғотади. Бунда электролиз учун махсус кимёвий қайта ишлашни тақозо этмайдиган маҳаллий биополимерлардан хитозан ва фиброинни танланиши, электрокимёвий тикланиш жараёнини самарали бошқаришга йўналтирилган принцинал илмий-амалий тадқиқот натижаларини олиниши муҳим аҳамиятга эга.

Ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги фармони, 2018 йил 17 январдаги ПҚ-3479-сонли «Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хом ашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сонли “Ўзбекистон Республикаси кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги, 2021 йил 19 мартлаги ПҚ-5032-сонли “Физика соҳасидаги таълим сифатини ошириш ва илмий тадқиқотларни ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги

Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига мослиги. Ушбу диссертация иши Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларни ривожлантиришнинг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муоммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг кўпгина мамлакатларида биополимерларни тиббиёт соҳасида қўллаш ва уларни амалиётда фойдаланиш бўйича илмий изланишлар жадаллик билан олиб борилмоқда. Чоп этилган ишларнинг кўпчилиги асосан биополимер хитозанни антибактериал фаоллигини ўрганишга доир тадқиқодларга бағишланган. Ҳозирги вақтда шу соҳани илмий ривожлантиришга R. Muzzarelli, С.А. Шоминой, А.Н. Choi, Ch.Sh. Gao, ва бир қатор илмий мактаблар катта ҳисса қўшишган. Бу борада хитозан гидроксипатит биорезорбциясининг оширилиши, остеоинтеграцияни фаоллаштириш учун қўлланилиши, гидроксипатит-хитозан композити биомойилликка ва юқори антибактериал фаолликка эга эканлиги ва шу каби бошқа хоссаларини аниқлаш соҳасида R. Murugan, R. Ramakrishna, Н. Dong, О.М. Mugeiren, М.А. Baseer, R.R. Vaena, S. Rizzo, L. Manzo ва бошқа олимларнинг илмий тадқиқот ишларини таъкидлаб ўтиш зарур.

Республикамизда мазкур йўналишнинг ривожланишига С.Ш. Рашидова, А.А. Холмуминов ва бошқалар ўзларини изланишлари билан маҳаллий хитозан ва фиброин биополимерларининг молекуляр тавсифлари, биомойиллиги, биофаоллиги, бактерицидлиги каби муҳим хоссаларини намоён қилиш принциплари ва хусусиятларини кўрсатиб бериш билан ҳиссаларини қўшишган.

Ушбу изланишларга қадар биополимерлар, айниқса хитозан ва фиброин асосида электрод сиртида қопламалар ҳосил қилиш бўйича жиддий илмий наشرлар деярли мавжуд эмас эди. Мазкур ишда электролиз усулида титан пластинка ва тиш имплантатлари сиртида биополимерлар асосида биомойил биофаол композит қопламалар шакллантириш бўйича принципиал тадқиқотлар амалга оширилди, бундай қопламаларнинг олиниши стоматология ва ортопедия соҳасида биофаол қопламалар сифатида амалиётда қўлланилиши истиқболларини яратади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасаси илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий тадқиқот ишлар режасининг “КЎА -10-001 Биофаол қават қопловчи қурилма ва технологияларни такомиллаштириш” (2016-2017 йй); Ф-А-2018-033 “Табиий ипак ва пахта чиқиндиларидан нанотолали, наноғовакли материаллар олишнинг электроспиннинг усулини такомиллаштириш” (2018-2020 йй) мавзусидаги илмий-амалий лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади электролиз усулида биомойил полимер қопламаларни металл сиртида шакллантиришнинг физик принциплари ва тавсифларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

биополимерлар хитозан ва фиброиннинг молекуляр тавсифлари ҳамда полиэлектродит хоссаларини аниқлаш.

биополимерларнинг электр майдони таъсирида чўкиши ва пластинкада электрохимёвий тикланишини аниқлаш.

электролиз усулини биополимерларнинг электрохимёвий тикланиши асосида турли имплантатлар сиртида қопламалар шакллантириш учун такомиллаштириш.

имплантатлар сиртида қопламалар шакллантириш, структура ва хоссаларини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти - табиий ипак фиброин, хитозан *Bombyx mori* биополимерлари ва учкалций фосфат.

Тадқиқотнинг предмети. Электролиз усулида биомойил полимерлар асосида металл сиртида электрохимёвий тикланиши ва функционал фаол қопламалар шакллантириш принципларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқотлар ўтказишда такомиллаштирилган электролиз усули ҳамда ультрамикроскопия, вискозиметрия, реометрия, электрон микроскопия усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк маротаба макроионлар ва ионларнинг аралашмадан электрохимёвий тикланиш асосида қатламлар шакллантиришнинг принципиал имкониятлари ва оптимал шароитлари аниқланган;

илк маротаба хитозан ва фиброин макроионларининг электр майдонида силжиши, электрод сиртини қоплаши ва электрохимёвий тикланишини амалга оширишнинг физик параметрлари аниқланган;

илк маротаба биополимерларни электрохимёвий тикланишини самарали амалга ошириш ва назорат қилиш учун электролиз усули термик ва поляризацион-оптик назорат усуллари билан такомиллаштирилган;

маҳаллий ипак фиброини ва учкалций фосфат аралашмаси асосидаги биомойил қопламалар турли шаклли стоматологик титан имплантатлар юзасида шакллантирилди.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

макроион ва ионларнинг металл электродлар юзасида электрохимёвий тикланиши, хусусан стоматологик ва ортопедик имплантатлар учун электролиз қурилмаси йиғилиб такомиллаштирилган;

қурилма воситасида титан пластинка ва тиш имплантатлари юзасида учкалций фосфат иштирокида хитозан ва ипак фиброини асосида биофаол қопламалар ҳосил қилинган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Стандарт жиҳозланган ва махсус йиғилган лаборатория илмий тадқиқот қурилмалари ҳамда

асбобларидан фойдаланилган. Ўлчашлар усулларнинг талаб этиладиган ишончлилиқ доирасида амалга оширилган, натижалар статистик қайта ишланган, жадваллар ва графиклар тузилган ҳамда қиёсий таққослаш принципида муҳокама этилган. Олинган натижаларнинг тасдиғи сифатида республика ва ҳалқаро илмий конференцияларда муҳокамалар қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, фиброини ва хитозан биополимерларининг полиэлектрولит эритмаларини гидродинамик, реологик ва электрокимёвий тадқиқотлари асосида намуналарнинг молекуляр-массавий тавсифлари, оқимдаги структуравий ва фазавий ўзгаришлари, электрокимёвий тикланиши, олинган қопламаларнинг структура ва хоссалари аниқланган. Электролиз қурилмаси такомиллаштирилган ва имплантатлар сиртида биополимерларни электрокимёвий тикланиши асосида биомойил, биофаол қопламалар шакллантиришнинг принципиал имкониятлари ва оптимал шароитлари кўрсатиб берилган.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти фиброин ва учкальций фосфат аралашмасини электрокимёвий тикланиш принциплари турли “макроион-ион” тизимлардан функционал фаол қоплама композитларни ҳар хил рельефли электродлар, имплантатлар сиртида амалга оширишда ва технологияларини яратишда асос бўлиши билан изоҳланади. Ушбу натижалар бугунги кунда стоматология ва ортопедия соҳасида биофаол қопламали имплантатларга бўлган эҳтиёжини қондириш ва импорт қилинадиган анологларнинг ўрнини босиш имкониятини беради.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Электролиз усулида биомойил полимер қопламаларни шакллантириш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

фиброиннинг ионоген молекулаларини макроион сифатида электр майдонида ҳаракатланиш принциплари ва параметрлари А-4-13 рақамли “Электроспиннинг усулида фиброин, хитозан ва акрилонитрил сополимери асосида нанотолали нотўқима материаллар олиш технологиясини ишлаб чиқиш” мавзусидаги амалий лойиҳада қўлланилган (Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2020 йил 11 сентябрдаги № 89-03-3245 сон маълумотномаси). Натижада электроспиннинг усулида юқори кучланишли электр майдони таъсири остида фиброин эритмасидан нанотолалар олиш имконини берган;

ипак толаларнинг физикавий хоссаларини тадқиқ қилиш натижалари ОТ-Ф2-29 рақамли “Табиий толаларнинг физик хоссаларига ташқи факторларни таъсирини ўрганиш” мавзусидаги фундаментал лойиҳада қўлланилган (Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2021 йил 5 февралдаги № 89-03-674 сон маълумотномаси). Натижада улар асосида намликни ўлчовчи электрон қурилма яшаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Диссертация бўйича олинган асосий илмий натижалари 4 та халқаро ва 8 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 20 та илмий ишлар чоп этилган бўлиб, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестацияси комиссиясининг фалсафа докторлик (PhD) диссертацияларининг асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 6 та мақола, жумладан, 4 таси республика ва 2 та хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат бўлиб, умумий ҳажми 105 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати, тадқиқотнинг республика фан ва технологияларини ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мос келиши асосланган. Мавзуси бўйича чет элдаги илмий тадқиқотларнинг қисқача маълумоти ва муаммонинг ўрганилганлик даражаси келтирилган, тадқиқотнинг мақсад, вазифалари, объекти ва предмети кўрсатилган, натижаларнинг илмий янгилиги ва амалий аҳамияти баён қилинган, тадқиқот натижаларининг қўлланилиши, диссертация тузилиши ва нашр қилинган илмий ишлар тўғрисида маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Полимер қопламалар олишда электролиз усулининг имкониятлари ва физик асослари”** номли биринчи бобда электролиз усулида махсус метал пластинкалар, турли шаклли ва мақсадларга мўлжалланган имплантатлар кўринишидаги электродлар сиртида биополимер макроионлар ва ионларнинг тикланишига асосланган қоплама материаллар олишнинг электрохимёвий технологиясини ишлаб чиқишга йўналтирилган илмий тадқиқодлар нашр этилган замонавий адабиётлар таҳлил қилинган. Диссертация ишининг илмий тадқиқот вазифалари асосланган.

Диссертациянинг **“Тадқиқот объектлари ва усуллари”** номли иккинчи бобда илмий изланишлар олиб бориш ва уларни ташкил этиш учун зарур бўлган объектлар ва усуллар ҳақида асосий маълумотлар и тавсифлар берилган. Алоҳида эътибор хитозан ва фиброин биополимерларининг олиниши, эритмаларини тайёрланишига қаратилган, уларнинг молекуляр массавий тавсифларини аниқлашнинг гидродинамик (вискозиметрия) усули, ноньютон оқимини тадқиқот қилишнинг реологик усули, электр майдонида макроионларни силжиши, электрод сиртида электрохимёвий тикланиши ва қопламалар ҳосил қилишининг электролиз усули ҳамда шакллантирилган қопламаларнинг структураси ва физик-химёвий хоссаларини тадқиқот қилиш принциплари баён этилган.

Диссертациянинг **“Биополимер макроионларнинг электр майдонида силжиши ва тикланиши”** номли учинчи бобда биополимерлар, жумладан,

хитозан ва фиброинни макроионлар сифатида электр майдони таъсирида эритмаларда силжиши ва электрокимёвий тикланиши хусусиятлари ҳамда унинг асосида микроқопламалар шакллантириш натижалари муҳокама қилинган. Биополимерларнинг молекуляр тавсифларини, полиэлектrolит эритмаларининг оқимида структуравий ва фазавий ўзгаришлари гидродинамик, реологик ва поляризация-оптик усулларда тадқиқот қилинган. Электролиз усулини имкониятлари ва уни макроионларни туз ионлари билан электрокимёвий тикланишини самарали амалга ошириш учун такомиллаштириш ҳамда қопламаларнинг структуравий тавсифларини тадқиқот натижалари баён этилган.

Тадқиқотлар ўтказиш учун полидисперслиги 1,25 ва деацетилланиш даражаси 0,75 бўлган кукунсимон аморф *Bombux mori* хитозани (ХЗ) ҳамда ипак пилласини серицин ва ёғ-мумлардан ювиб ажратиб олинган фиброин (ФБ) толасини 50% CaCl₂ да эритиб, диализ қилиб чўктирилган ва қуритилган кукунсимон аморф намунаси танланган. Намуналарнинг молекуляр тавсифларни аниқлаш суюлтирилган (C = 0,25 г/дл) эритмалари тайёрланган ва вискозиметрия усулида тадқиқотлар ўтказилган. Хитозанни 2% CH₃COOH да ва фиброинни HCOOH:H₂O (1:1) даги эритмалари суюлтириб борилганда (C → 0) Хаггинс $\eta_{\text{сол}}/C = [\eta] + k[\eta]^2C$ қонунидан оғиш, яъни полиэлектrolитларга хос концентрацион аномалия кузатилган. Бу эффект ушбу биополимерларни градиентли оқимда макроион сифатида намоён қилишини кўрсатган.

Аномал эффект хитозанни эритмаларини тайёрлаш орқали бартараф этилган. Ўлчашлар асосида ($\eta_{\text{сол}}/C$) ни C га боғланиш графиги тузилган ва C → 0 га экстраполяция қилиб тавсифли қовушоқлик $[\eta]$ миқдори топилган (1-жадвал). Марк-Кунн-Хаувинк тенгламаси ХЗ учун $M_n = ([\eta]/4,97 \cdot 10^{-5})^{1/0,77}$ ва ФБ учун $M_n = ([\eta]/1,23 \cdot 10^{-5})^{1/0,91}$ эканлигидан фойдаланиб молекуляр массалар (M_n) ҳисобланган.

1-жадвал.

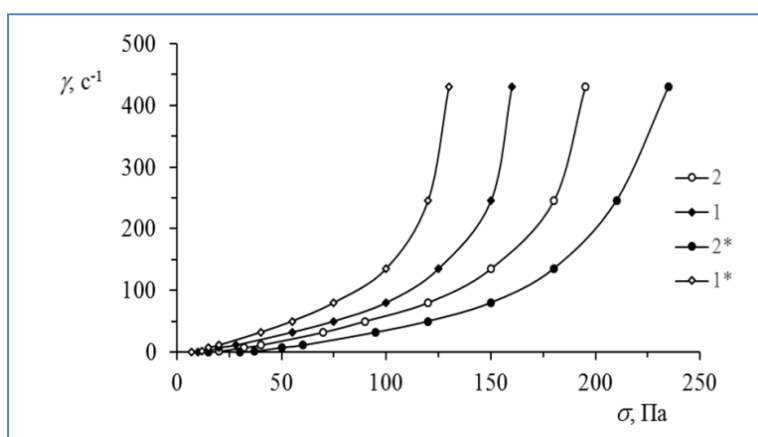
Намуналарнинг молекуляр тавсифлари, ионогенлиги ва электрокимёвий эквиваленти

Намуна	$[\eta], \text{дл} / \text{г}$	M_n	M_o	N	Ионоген гуруҳи		Электрокимёвий эквиваленти, k , мг/Кл
					формуласи	сони	
ХЗ	2,0	130000	161	807	NH ₂	680	0,16
ФБ	1,2	295000	345	782	NH ₂	885	0,16
					COOH	885	0,46

Шунингдек, элементар звенолар массалари (M_o) ва сони (n), яъни полимерланиш даражаси (ПД) топилган. ХЗ элементар звеносида NH₂ - амин гуруҳи, ФБ элементар звеносида NH₂ ва COOH - карбоксил гуруҳ борлиги инобатга олиб, ХЗ да 680 та ва ФБ да 885 та амин ва 885 та карбоксил

гуруҳлар мавжудлиги аниқланган. Макромолекулада бунча ионоген гуруҳларни бўлиши, уни полиэлектролитда макроион деб қарашга асос бўлади.

Оқимда, яъни градиентли майдонда макроионларнинг силжишини ўрганиш бўйича тадқиқотлар “конус-сирт” ячейкали реометр курилмасида ўтказилди. Бунда Дебай критерияси $C[\eta] \leq 0,5$ бўйича ХЗ ни 2% $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}$ ва ФБ ни $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) даги суюлтирилган, концентрацияси $C = 0,25$ г/дл бўлган эритмалари қўлланилди. 25 °С ва 50 °С да ўтказилган реологик тадқиқотлар натижалари 1 - расмда келтирилган. Силжиш тезлигининг (γ) силжиш кучланишига (σ) боғланиш графиги эгри чизиқли бўлиб, ноньютон оқимга хосдир. Унда ҳароратни ошиши билан эгри чизиқларни силжиш кучланишининг кичик миқдорлари соҳасига силжиши, силжиш тезлигини ошиши, яъни макроионларни миграциясини жадаллашиши кузатилган.



1-расм. Силжиш тезлигини (γ) силжиш кучланишига (σ) боғланиши

1- ХЗ + 2% $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}$ (25 °С) 1* - ХЗ + 2% $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}$ (50 °С)
 2* - ФБ + $\text{HCOOH} : \text{H}_2\text{O}$ (1:1) (25 °С) 2- ФБ + $\text{HCOOH} : \text{H}_2\text{O}$ (1:1) (50 °С)

Электр кучлари таъсирида суюқликдаги ионлар ва макроионларни кутблар (электродлар) томон силжиши, уларнинг мусбат ва манфий валентлигига (z_i), радиуслари (r_i) ўлчамига, заряди (q_i) ва зарядлар сонига (n_i), электр майдон кучланганлигига (E), ҳароратига (T) ва қовушоқлигига (η) боғлиқдир. Ионларни, шунингдек, макроионларни электр майдонида силжиш тезланиши электр кучининг ($F_{эл}$) ишқаланиш кучига ($F_{ишқ}$) тенглашгунича давом этади, яъни $F_{эл} \approx F_{ишқ}$. Ушбу кучлар қуйидагича ифодаланади:

$$\text{Электр кучи} \quad F_{эл} = z_i e E \quad (1)$$

$$\text{Стокс кучи} \quad F_{ишқ} = 6\pi\eta r_i u_i \quad (2)$$

бу ерда e – электрон заряди; η – муҳит қовушоқлиги; u_i - ион ҳаракатланиши (силжиши) тезлиги.

$$\text{Бундан} \quad 6\pi\eta r_i u_i = z_i e E \quad (3)$$

Ушбу (3) тенгликни иккала томонини E/F га бўлсак ҳамда мусбат ва манфий зарядлар сони тенг бўлганда $E = I$ бўлишини инобатга олсак, унда u_i/E нисбат u_i деб олинади. Натижада қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$6\pi\eta r_i (u_i F) = z_i e F \quad (4)$$

бу ерда F – Фарадей сони; $u_i F$ - кўпайтма электр майдонида ионларнинг ҳаракатчанлигини, яъни силжишини (λ_i) ифодалайди:

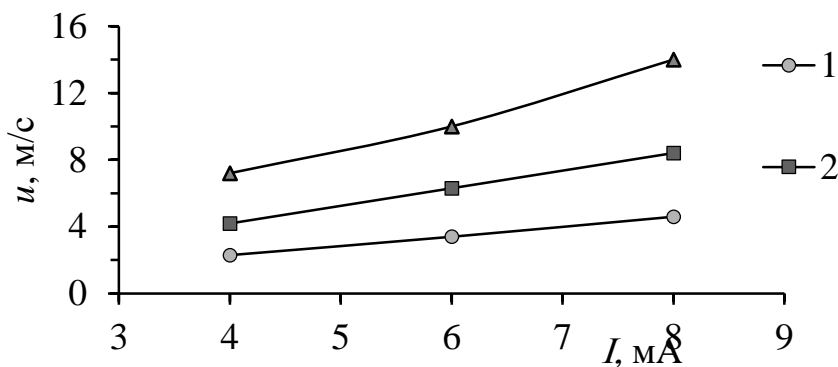
$$\lambda_i = (z_i e F) / 6\pi\eta r_i \quad (5)$$

Ушбу (5) ифода ионларнинг силжишини (λ_i) муҳит қовушоқлиги (η) ва ионлар радиусига (r_i) тескари пропорционал эканлигини кўрсатади. Электр майдонида ионлар силжишида уларнинг радиусларини ўзгармаслигини инобатга олсак, унда ионларнинг силжиши қовушоқликни функциясига айланади.

Бунга биноан фиброин макроионларининг электр майдонида силжишини, яъни ҳаракатланиш тезлигини (u) ток кучи (I) ва эритманинг қовушоқлигига (η) боғлиқлиги (6) формуласи бўйича ҳисобланди ва таҳлил қилинди:

$$u_x = q / 6\pi\eta R_i \quad (6)$$

бу ерда $q = It$; R_i - макроион радиуси $\langle R^2 \rangle^{0.5} = 1/6 \langle h^2_{zv} \rangle^{1/2}$ ва унда $\langle h^2 \rangle = NA^2$ ифода асосида аниқланди. N - сегментлар сони, A - сегмент узунлиги, h - макромолекула учлари орасидаги масофа. Фиброин макроионлари учун $N = 10$, $A = 106$ нм деб олинди ва ҳисоблаш натижалари 4-расмда келтирилган.



2-расм. Турли қовушоқликли (η) эритмаларда фиброин макроионларининг ҳаракатланиш тезлигини (u) электр токига (I) боғлиқлиги: 1 – 30 Па.с; 2 – 17 Па.с; 3 – 10 Па.с.

Электр майдонида ток кучини ошиши макроионларнинг ҳаракатланишини тезлашишига ва аксинча қовушоқликнинг ошиб бориши макроионлар силжиш тезлигини чизикли тарзда пасайишига олиб келиши аниқланган. Бунинг асосида фиброин эритмасининг турли концентрацияларида макроионларнинг электр майдони таъсирида силжиши ва ҳаракатланиш тезлиги кўрсатиб берилган.

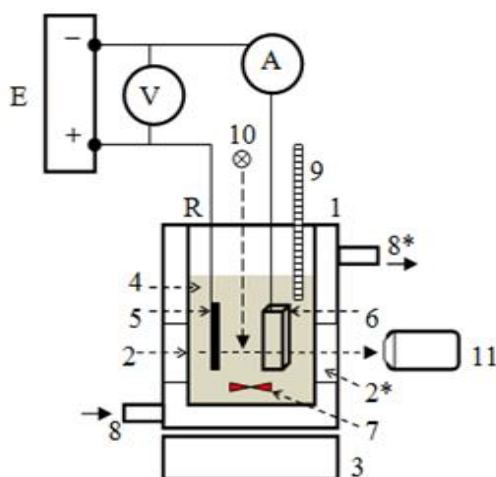
Хитозан ва фиброин полиэлектролит эритмаларидан макроионларини ионлар сингари электрод сиртида электрокимёвий тикланиши Фарадейнинг электролиз қонунига ($m=kIt$) биноан тадқиқот қилинган. Тикланиш электроди сифатида мис ва титан пластинкалар қўлланилди. Электролиз жараёнини оптимал шароитини аниқлаш бўйича тадқиқотлар электрокимёвий тикланишни ток кучининг $I = 4 - 8$ мА диапазонида самарали рўй бериши кўрсатган. Тадқиқотлар ўтказишда электродларнинг электролиздан олдинги (m_1) ва кейинги (m_2) массалари аналитик тарозиди $\pm 0,0001$ г аниқликда ўлчанган. Сўнг улар орасидаги фарқлар $\Delta m = m_2 - m_1$ аниқланган. Натижалар 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал

Макроионларнинг электродлар сиртида тикланиш натижалари

Намуна	Мис пластинка -электрод			Титан пластика - электрод		
	1 мА	4 мА	8 мА	1 мА	4 мА	8 мА
ХЗ массаси, Δm , г	-	0,091	0,102	-	0,082	0,098
ФБ массаси, Δm , г	-	0,092	0,105	-	0,084	0,102

Электрокимёвий тикланиш жараёнига ҳароратни таъсирини ўрганиш ва электрод сиртида биополимер қоплама шаклланишини визуал кузатиш мақсадида электролиз қурилмаси ячейкаси термостат ва ультрамикроскоп билан такомиллаштирилган. Унинг принципиал чизмаси 3-расмда келтирилган.



3-расм. Такомиллаштирилган электролиз қурилмасининг принципиал чизмаси

R – электролиз ячейкаси (шиша резервуар):

- 1 - термостатловчи қобик;
- 2, 2* - кварц шиша туйниклар;
- 3 – магнитли аралаштиргич;
- 4 – полиэлектролит эритма;
- 5 – оксидланиш электроди (графит);
- 6 – тикланиш электроди (титан, имплантат);
- 7 – аралаштигич таёқча;
- 8, 8* - термостатга уланиш найчаси;
- 9 – термометр.

Визуал кузатиш тизими:

- 11 – монохроматор;
- 12 – ультрамикроскоп.

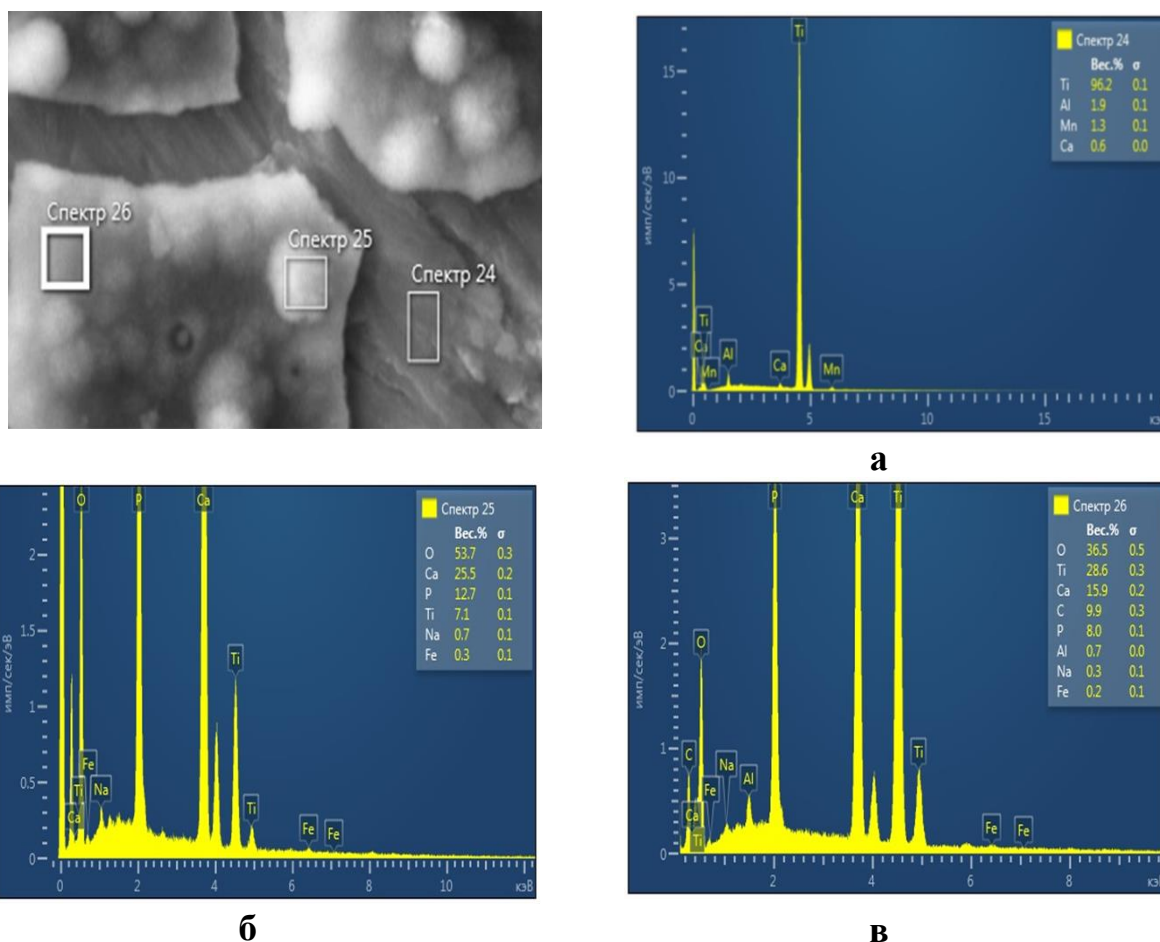
Электр тизими:

- E – доимий ток манбаи;
V – вольтметр;
A – миллиамперметр.

Бунда ячейкадаги (R) полиэлектролит эритмага (4) оксидлаш электроди графит таёқча (5) ва тикланиш метал электроди (6) параллел тарзда оралиғи 1 см этиб вертикаль жойлаштирилган. Ячейка қобиғига (1) найчалар (8 ва 8*) орқали термостатловчи сув юбориб турилган ва эритманинг ҳарорати

термометр (9) ёрдамида назорат қилинган. Вертикаль тарзда эритмага тушган монохроматик нур (10) ёритган электрод сирти горизонталь тарзда ўрнатилган микроскоп (11) орқали кузатилган. Бу ультрамикроскоп принципида электрод сирти қалинлигини 10^{-7}м - 10^{-3}м диапазонидаги қопламалар ҳосил бўлишини тадқиқот қилиш имкониятини берган.

Ушбу такомиллаштирилган қурилмада дастлаб ХЗ нинг 2% CH_3COOH даги турли концентрацияли эритмалари ($C = 0,04 \div 0,5$ г/дл) учун, сўнг унинг учкальций фосфат (УКФ) тузи ионлари билан 1:10 нисбатдаги аралашмалари учун электрохимёвий тикланиш амалга оширилган. Ток кучининг $I = 2 \div 8$ мА диапазонидаги турли миқдорларида электролиз жараёнини $t = 1-16$ соат давомида ўтказилган ва қалинлиги 0,1–15 мкм бўлган қопламалар шакллантиришга эришилган. Эритмада ионлар ва макроионларни электрод томон силжишини жадаллаштириш ва электролиз жараёнини тезлаштириш учун тажрибалар $50\text{ }^\circ\text{C}$ да олиб борилган ва натижада электрохимёвий тикланиш жараёнини 2 бароборга тезлаштириш кузатилган.



4-расм. Титан пластинка сиртидаги қопламанинг ZIESS SEM тасвирлари: а - 24-спектр; б - 25-спектр; в - 26-спектр

Бундай натижалардан бири ток кучи 4 мА ва электролиз вақти 8 соат бўлганда, титан пластинка сиртида ХЗ макроионлари ва УКФ ионларининг

50 °C да электрохимёвий тикланиб ҳосил қилган қопламасининг ZEISS SIGMA SEM 500 тасвирлари 4-расмда келтирилган. Тавсирда, белгиланган 3 та тавсифли, яъни титан пластика (спектр 24), УКФ (спектр 25) ҳамда ХЗ ва УКФ аралашмасига (спектр 26) тегишли соҳалар AZtec дастури воситасида спектрал таҳлил қилинган. Натижалар 4, а, б, с – расмда нисбий импульс қувватининг (имп/сек/эВ) берилган қувват (эВ)га боғлиқлик спектрлари кўринишида тавсирланган. Бундай спектраль таҳлилий натижалар қопламада асосан хитозан ва учкальций фосфатнинг электрохимёвий тикланганлигини кўрсатади. Бундай кўрсаткичлар қопламада асосан хитозан ва учкальций фосфатнинг электрохимёвий тикланганлигини кўрсатади. Бу натижалар композицион қоплама шаклланганлиги тасдиқлайди, улар қоплама хитозаннинг биомойиллиги ва биофаоллилиги ҳисобига физик-химёвий ва биотиббий хоссаларни ярқин намоён қилиши мумкин.

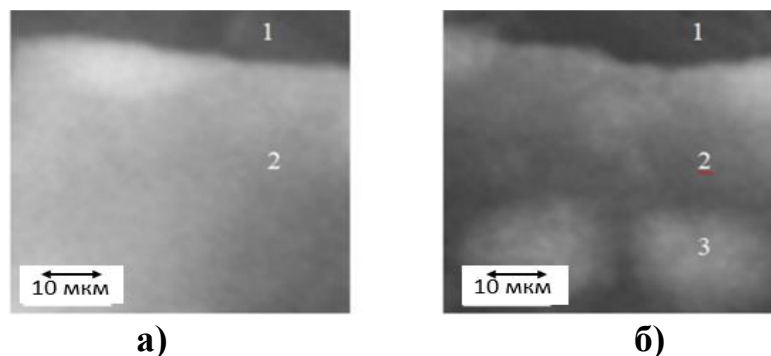
Шундай қилиб, такомиллаштирилган электролиз қурилмасида биомойил макроионлар ва ионларни биргаликда электрохимёвий тикланиши асосида композицион қопламалар шакллантириш имкониятларини кўрсатиб берилган.

Диссертацияни **“Макроион-ион аралашмасидан биомойил қопламалар шакллантирилиши”** номли тўртинчи бобида фиброин (ФБ) биополимери ва учкальций фосфат ($\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$) тузини $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{O}(1:1)$ эритувчисида тайёрланган эритма ва аралашмаларидан макроионлар ва ионларни турли шакли ва рельефли электродлар (имплантатлар) сиртида электрохимёвий тикланиш хусусиятлари, композит микроқопламалар шакллантиришнинг оптимал шароитлари, структураси, морфологик ва физик-химёвий тавсифларини аниқлаш бўйича тадқиқотлар натижалари муҳокама этилган.

ФБ - $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{O}(1:1)$ эритмасидан ($C = 0,25$ г/дл) макроионларни электрохимёвий тикланиш асосида микроқопламалар шакллантиришни 25–50 °C диапазолида амалга ошириш учун доимий ток кучи 2 – 8 мА интервалида бўлиши ҳамда электролиз жараёнини 0,5–10 соат давом эттириш кераклиги аниқланган. Ушбу эритмага учкальций фосфат қўшилганда компонентлар нисбатининг маълум бир диапазолида макроионлар ва ионларни биргаликда электрохимёвий тикланиши кузатилган.

Қоплама намунасини 50 °C ли ФБ: $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3(1:10)$ аралашмасидан 4 мА ток кучи таъсирида 4 соат давомида шакллантирилиши ультрамикроскопик кузатилганда, электрод сиртини биополимер қатлами тўлиқ қоплашига электролиз жараёнинг дастлабки 30 мин да амалга ошиши ва 60 мин дан кейин қоплама микро қалинликка эришиши аниқланган.

Қиёсий кузатувлар ФБ: $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$ нисбати $1 \geq 10$ да қоплама деярли бир хил текис ва нисбат $1 < 10$ бўлганда электрод сиртидаги қопламада таркиби кўпроқ туз ионларидан иборат қисмлар пайдо бўлишини кўрсатган. Бундай фарқларни титан пластинка сиртида ФБ: $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$ нисбати 1:10 ва 1:20 бўлганда яққол намоён бўлишини ифодаловчи SEM тасвирлар 5-расмда келтирилган.



5-расм. Титан пластинка сиртдаги қопламаларнинг SEM тасвирлари:
 а - ФБ:Са₂(РО₄)₃ (1:10); б - ФБ:Са₂(РО₄)₃ (1:20);

1 – титан пластинка –электрод; 2 – макроионларни ионлар билан биргаликда тикланган қопламаси; 3 – қопламнинг нисбатан катта миқдорларда трикальций фосфат ионларининг тикланиши ташкил этган қисми

қопламалар таркибий элементлари 3-жадвалда келтирилган ва ушбу натижалар ZIESS (SEM) электрон микроскопик тасвирларни AZtec дастури

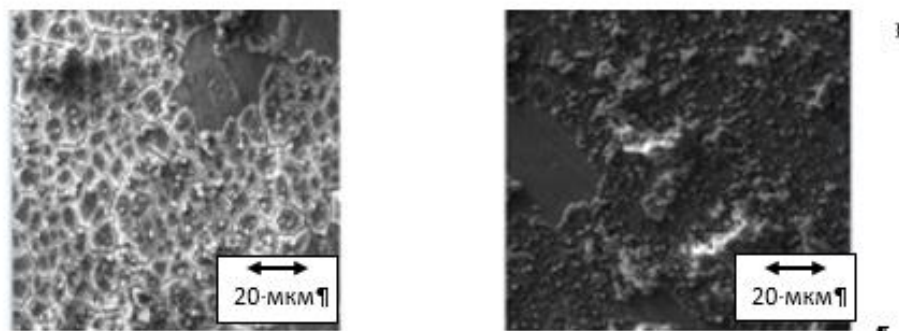
3-жадвал

ФБ ва Са₂(РО₄)₃ асосидаги қопламанинг элемент таркиби

Элемент	ФБ:Са ₂ (РО ₄) ₃ (1:10)	ФБ:Са ₂ (РО ₄) ₃ (1:20)
	Қопламада элементлар миқдори, %	
С	11,12	4,25
О	36,44	33,59
Н	6,22	2,35
Р	8,04	12,71
Са	15,85	25,52
Ti	21,58	21,58
Жами	100,00	100,00

воситасида спектрал таҳлили асосида аниқланган. Ушбу натижалар қопламада фиброин матрица ва учкальций ионлари тўлдирувчи сифатида иштирок этган ҳамда титан сиртида композит қоплама материал шаклланганлигини кўрсатган.

ФБ толалари HCl кислотасида гидролиз қилинганда 5 -10 мкм ли фиброин (ФБ_м) микрозаррачалар ҳосил бўлган. Микрозаррачаларни юқори даражада кристалл тузилишга эга бўлганлиги уларни электролизда қўлланадиган HCOOH:H₂O (1:1) эритувчида, ҳатто ҳарорат 50 °C бўлганда ҳам эримаслигини кўрсатган. Бу ҳолат HCOOH:H₂O (1:1) эритувчисида тайёрланган ФБ_м:Са₂(РО₄)₃ (1≥15) суспензиясидан электролиз усулида микрозаррачали композит қоплама шакллантириш имконини берган. Бунинг моҳиятини аниқлаш мақсадида ФБ:Са₂(РО₄)₃ (1≥15) эритмаси ва ФБ_{мз}:Са₂(РО₄)₃ (1≥15) суспензиясини қиёсий таққослаш тадқиқотлари ўтказилган. Бунда ток кучи 4 мА ва ҳарорат 50 °C ташкил этган ҳамда электролиз 4 соат давом этган. Ясси титан пластинкаси сиртида шаклланган композит қоплама SEM тасвирлари 6-расмда келтирилган.

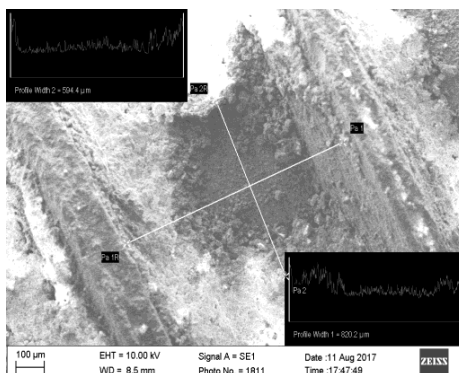


6-расм. Композит қопламалар SEM тасвирлари:

а -ФБ:Ca₂(PO₄)₃ (1≥15); б –ФБ_{мз}:Ca₂(PO₄)₃ (1≥15)

Бунда ҳар икки намунанинг морфологияси композитларга хос, аммо уларда фарқлар мавжуд. ФБ:Ca₂(PO₄)₃ (1≥15) суспензиядан шакллантирилган композитда кулранг қисмлар ФБ га ва оқиш рангли қисмлар Ca₂(PO₄)₃ га тегишли бўлиб, бундай фарқланиш макроионлар ва ионларни электр майдонидаги мобиллиги ва электрокимёвий тикланиши билан боғлиқдир. ФБ:Ca₂(PO₄)₃ (1≥15) ни электрокимёвий тикланиши натижасида сиртда микрозаррачали композит шакллантириш имконини берган. Таҷрибалар макроионлар ва ионларни электрокимёвий тикланишида электродларнинг сиртини рельефи, яъни микро- ва миллиметрли ўлчамли ғадир-будирликларни бўлиши муҳим роль ўйнашини кўрсатган. Чунки микроўлчамли ғадир-будирликлар электролиз туфайли қоплама шакллантирилишида тўлиб силлиқланиши мумкин ва бунинг натижасида қоплама сиртга янада мустаҳкам боғланиб жойлашишини кўрсатган.

Шу мақсадларда электрод сифатида стоматолоик ёки ортопедик “штифт” лар, яъни резбали имплантатлар қўлланса, резбалар оралари ва қирраларида қоплама қалинлиги, таркиби ва морфологияси турлича бўлиши мумкин. Бундай натижа резбали тиш имплантати сиртида ФБ:Ca₂(PO₄)₃ (1:10) аралашмасидан биополимер қопламаларни 4 мА ток кучи таъсирида 40 °С ҳароратда 4 соат давомида шакллантиришда яққол намоён бўлиши кузатилган (7-расм).



7-расм. Биополимер қопламали резбали титан тиш имплантати сиртининг SEM тасвири

Сирти ФБ:Ca₂(PO₄)₃ билан қопланган резбали имплантатларни гайкалар, резина ва пластикларга “шуруп” сифатида бураб киритилганда қопламани сақланиб қолиши кузатилди. ФБ:Ca₂(PO₄)₃ таркибнинг биомойил,

биофаоллиги, у билан қопланган резбали имплантатларни биомойил, биофаол материал сифатида стоматология ва ортопедия соҳасида қўллаш имкониятини беради. Фиброиннинг молекуляр дисперс тизимини, яъни полимер эритмаларини тайёрлашда кенг қўлланадиган 2,5 М LiCl-ДМФА эритувчисида 50 °С да 5 соат ушлаб турилганда қопламада структуравий ўзгаришлар рўй бермаган. Шунингдек, Сокслет аппаратида 48 соат давомида сув ва этанол муҳитида қайнатилганда (80-100 °С) намунада физик ва физик-кимёвий ўзгаришлар деярли кузатилмаган. Намунанинг дастлабки массаси (m_0) ва ювилгандан кейинги массаси (m_1) ўртадаги фарқ $\Delta m = m_0 - m_1 = 0,00012$ г ташкил этган. Бу ҳолат қопламали имплантатни биомойил материал ёки восита сифатида амалий қўллашда, стерелизация қилишда жиддий муаммолар келтириб чиқармаслигини кўрсатади.

Қопламали имплантатга табиий экстремаль шароитнинг кескин таъсири аниқлаш ҳам муҳим ҳисобланади. Бундай тажрибалар қопламали имплантат намунани 1 ой давомида, июль ойида қуёш нури таъсири остида ушлаб туриш ва параллел тарзда яна шундай бир намунани музлатгичда 0 °С дан паст ҳароратда 1 ой давомида сақлаб туриш асосида ўтказилди. Шунингдек, қопламали имплантат намуналар хона шароитида 1 йилдан ортиқ муддатда ушлаб турилганда ҳам қопламада жиддий физик ўзгаришлар рўй бермаганлиги аниқланди.

ХУЛОСА

«Электролиз усулида биомойил полимер қопламаларни шакллантирилиши» мавзусида фалсафа доктори (PhD) диссертацияси бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосалар тақдим этилди:

1. Ипак фиброинни 2,5 М LiCl-ДМФА да ва хитозанни 2 % CH_3COOH даги полиэлектролит эритмаларининг гидродинамик, реологик ва потенциометрик тадқиқотлари ўтказилиб, молекуляр массалари ($M_{\text{ФБ}}=295000$, $M_{\text{ХЗ}}=130000$), оқим чегаравий кучланишлари $(\sigma_{\text{очк}})_{\text{ФБ}} = 20\text{-}30$ Па ва $(\sigma_{\text{очк}})_{\text{ХЗ}} = 10\text{-}15$ Па ҳамда ионоген гуруҳларининг электрокимёвий эквиваленти (амин $k = 0,62$ mg/Kl, карбоксил $k = 0,46$ mg/Kl) аниқланган.

2. Биополимерларнинг электрокимёвий тикланиши асосида имплантатлар сиртида биомойил қопламалар ҳосил қилиш учун электролиз қурилмаси термостат ва ультрамикроскоп билан такомиллаштирилган ҳамда турли қалинликда қопламалар шакллантириш жараёни назорат қилинган.

3. Такومиллаштирилган электролиз қурилмасида 50 °С да биополимер концентрацияси 0,04 – 0,5 г/дл диапазонда, ток кучини 2 – 8 мА интервалида ва электролиз вақтини 1 – 16 соат оралиғида амалга оширган ҳолда 0,5 - 15 мкм бўлган биомойил ва биофаол қопламалар шакллантириш имкониятлари кўрсатиб берилган ҳамда жараённинг оптимал параметрлари аниқланган.

4. Тадқиқотлар натижасида фиброин ва учкальций фосфат асосида резбали титан имплантатлар сиртида турли қалинликда биомойил қопламалар ва композит қопламалар шакллантирилган ҳамда турли муҳитлар ва ташқи физик-кимёвий таъсирлар остида ўзининг барқарорлигини сақлаб қолиши аниқланган.

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

ХАҚҚУЛОВ ЖАХОНГИР МАРДОНОВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА**

01.04.06 – Физика полимеров

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК**

Ташкент-2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № В2021.2.PhD/FM247

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекском, русском, английском (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (polchemphys.uz) и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» (www.ziyo.net.uz).

Научный руководитель: **Холмунинов Абдулфатто Ахатович**
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Инагамов Собит Якубжанович**
доктор технических наук, профессор

Нургалиев Илнар Накипович
доктор физико-математических наук

Ведущая организация: **Наманганский государственный университет**

Защита диссертации состоится «__» _____ 2021 года в ____ часов на заседании Научного совета DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 при Институте химии и физики полимеров по адресу: 100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Қадыри, 7^б. Тел: (+99871) 241-85-94; факс: (+99871) 241-26-61, e-mail: polymer@academy.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института химии и физики полимеров зарегистрирован ____ номером). (Адрес: 100128, город Ташкент, улица Абдулла Қадыри, 7^б. Тел: (+99871) 241-85-94).

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2021 года.
(протокол рассылки №__ «__» _____ 2021 года).

С.Ш. Рашидова

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

М.М. Усманова

Секретарь научного совета
по присуждению учёных степеней,
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник

С.С. Негматов

Председатель научного семинара
при научном совете
по присуждению учёных степеней,
д.т.н., профессор, академик

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора (PhD) философии)

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день особое внимание уделяется изучению поведения биополимеров в электрическом поле, особенно, формированию функционально-активных покрытий на основе электрохимического восстановления макроионов. В этом аспекте получение биосовместимых поверхностно-активных полимерных покрытий различного назначения на поверхности электрод-имплантатов различной формы и рельефа, определение их структуры и свойств, а также возможности практического применения являются актуальной задачей физики полимеров.

Настоящее время ведущих научных центрах мира проводится научно-исследовательские работы, связанные с поверхностно-активных покрытий методом электролиза, т.е. путем электрохимического восстановления ионогенных полимеров на поверхности электродов различной формы. В этом очень важно получение биоактивных, биосовместимых и безопасных покрытий, когда выбираются медицинские имплантаты в качестве электрода восстановления макроионов.

В нашей страны особое внимание уделяется созданию эффективных механизмов практической реализации научных и инновационных достижений. В частности, получение биосовместимых покрытий с поверхностно-активными свойствами на основе местных полимеров является одним из перспективных научных направлений современной физики полимеров и материаловедения. Развитие научных исследований в стране, задачи реализации фундаментальных результатов на практике определены в «Стратегия действия» дальнейшего развития Республики Узбекистана. В этом аспекте большой научный и практический интерес представляет определение возможности формирования биосовместимого композиционного покрытия на основе электрохимического восстановления ионогенных биополимеров со собственной биоактивностью на поверхности имплантатов методом электролиза. При этом имеет важное значение выбор местных биополимеров хитозана и фиброина, не требующих специальные химические переработки для электролиза, определение принципиальных научно-практических результатов исследований для эффективного регулирования процесса электрохимического восстановления.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнения задач, поставленных Указом Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и Постановлениями Президента Республики Узбекистан №ПП-3479 от 17 января 2018 года «О мерах устойчивого обеспечения высоко востребованным продукциям и сырьевым ресурсам отраслей экономики страны», №ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по усиленному развитию химической промышленности в Республике Узбекистан», №ПП-5032 от 19 марта 2021 года «О мерах по

повышению качества образования и совершенствованию научных исследований в области физики» а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено по направлению VII. “Химические технологии и нанотехнологии” развития науки и технологии Республики.

Степень изученности проблемы. Во многих странах мира проводится интенсивные научные исследования по применению и практическому использованию биополимеров в области медицины. Множество опубликованных работ посвящено в основном исследованиям антибактериальной активности биополимера хитозана. В настоящее время для развития данной области большой вклад вносили научные школы R. Muzzarelli, С.А. Шоминой, А.Н. Choi, Ch.Sh. Gao и др. Следует особо подчеркнуть результатов исследований повышения гидроксипатитной биорезорбции хитозана, применения его для активации остеоинтеграции, определения биосовместимости и высокой антибактериальной активности композита гидроксипатит-хитозана, выявленных ведущими учеными R. Murugan, R. Ramakrishna, H. Dong, O.M. Mugeiren, M.A. Baseer, R.R. Vaena, S. Rizzo, L. Manzo и др.

В нашей республике вносили определенный научный вклад для развития данного направления С.Ш. Рашидова, А.А. Холмуминов и другие, которые результатами своих исследований определяли молекулярные характеристики местных биополимеров хитозана и фиброина, их биосовместимости, биоактивности, бактерицидности и тому подобным важным свойствам, их принципов и особенностей проявления.

До проведения данных исследований практически не были серьезных публикаций по формированию покрытий на поверхности электродов на основе биополимеров, особенно, хитозана и фиброина. В данной работе осуществлены принципиальные исследования методом электролиза по формированию биосовместимых биоактивных композиционных покрытий на основе биополимеров на поверхности титановых пластин и зубных имплантатов. Обоснованы перспективы получения данных покрытий в развитии областей стоматологии и ортопедии.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнена в рамках прикладного проекта молодых ученых КЕА -10-001 “Усовершенствование установки и технологии формирования биоактивных слоистых покрытий” (2016-2017 гг) и прикладного научно-технического проекта Ф-А-2018-033 “Усовершенствование метода электроспиннинга получения нановолокнистых нанопористых материалов из натурального шелка и отходов хлопка” (2018-2020 гг) в Национальном университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека.

Целью исследования состоит в определении физических принципов и характеристик формирования биосовместимых полимерных покрытий на поверхности металлов методом электролиза.

Задачи исследования:

определение молекулярных характеристик биополимеров хитозана и фиброина, также свойств их в качестве макроиона в полиэлектролитах;

определение осаждения и электрохимического восстановления биополимеров на поверхности электрода металлической пластинки под действием электрического поля;

усовершенствование метода электролиза для формирования покрытий биополимеров на поверхности электродов различной формы и рельефа;

определение особенностей формирования биополимерных покрытий на поверхности различных имплантатов, также структуры и свойств покрытий.

Объект исследования. Биополимеры фиброин натурального шелка, хитозан *Bombyx mori*, соли трикальций фосфата.

Предмет исследования состоит из определения принципов электрохимического восстановления и формирования функционально-активных покрытий на основе биосовместимых полимеров на поверхности металлов методом электролиза.

Методы исследования. Для проведения исследований использован усовершенствованный метод электролиза, также методы ультрамикроскопии, вискозиметрии, реометрии, электронной микроскопии и т.п.

Научная новизна исследования состоит из следующих:

впервые, определены принципиальные возможности и оптимальные условия формирования биополимерных покрытий путем электрохимического восстановления макроионов и ионов из смесей;

впервые, определены физические параметры смещения, покрытия поверхности электрода и электрохимического восстановления макроионов хитозана и фиброина в электрическом поле;

впервые, метод электролиза усовершенствован термостатическом и ультрамикроскопическом методами контроля для эффективного проведения электрохимического восстановления макроионов биополимеров;

осуществлено формирование биосовместимых покрытий на основе смесей фиброина шелка и трикальций фосфата на поверхности стоматологических титановых имплантатов различной формы.

Практические результаты исследования.

Собрана и усовершенствована установка электролиза для проведения электрохимического восстановления макроионов и ионов на поверхности металлических электродов, в частности, стоматологических и ортопедических имплантатов. Посредством данной установки сформированы биоактивные покрытия на основе хитозана и фиброина в присутствии трикальций фосфата на поверхности титановой платинки и зубных имплантатов.

Достоверность результатов исследования. Используются

стандартные и специально-собранные лабораторные установки, также приборы. Измерения осуществлены в рамках требуемых достоверностей методов, результаты статистически обработаны, составлены таблицы и графики, обсуждены по принципу сравнительного анализа. Результаты опубликованы в рейтинговых журналах, представлены в республиканских и международных конференциях.

Научная и практическая значимость исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в том, что на основе гидродинамических, реологических и электрохимических исследований полиэлектролитных растворов биополимеров хитозана и фиброина определены молекулярно-массовые характеристики данных образцов, структурные и фазовые превращения в потоке, электрохимические восстановления, структуры и свойства полученных покрытий. Усовершенствована установка электролиза и показана принципиальная возможность и оптимальные условия формирования биосовместимых, биоактивных покрытий на основе электрохимического восстановления биополимеров на поверхности имплантатов.

Практическая значимость результатов исследований основывается на возможности осуществления принципов электрохимического восстановления фиброина и его смеси с трикальций фосфатом для различных систем “макроион-ион” в виде композиционных покрытий на поверхности электродов различного рельефа и имплантатов, создания их технологии. Такие результаты на сегодняшний день востребованы в областях стоматологии и ортопедии для разработки имплантатов с биоактивными покрытиями и показывают возможности ими заменить импортных аналогов.

Внедрения результатов диссертационной работы. На основе полученных научных результатов по формированию биосовместимых покрытий методом электролиза осуществлены:

принципы и параметры перемещения ионогенные молекулы фиброина в виде макроионов в электрическом поле были использованы при выполнении практического проекта А-4-13 на тему: “Разработка технологии получения нановолокнистых нетканых материалов на основе фиброина, хитозана и сополимера акрилонитрила методом электроспиннинга” (Сведение №89-03-3245 от 11 сентября 2020 года Министерство высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан). В результате этого появилась возможность получения нановолокон из растворов фиброина под действием высокого напряжения методом электроспиннинга;

результаты физических свойств волокон шелка были использованы в выполнении фундаментального проекта ОТ-Ф2-29 на тему: “Исследование влияния внешних факторов физических свойств природных волокон” (Сведение №89-03-674 от 5 февраля 2021 года Министерство высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан). В результате это дало возможность сборку электронного устройства измерения влажности.

Апробация результатов исследования. Основные научные

результаты, полученные по диссертации обсуждены в 4 международной и 8 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы 20 научных работ, в том числе 6 статей, рекомендованных опубликовать основных результатов диссертационной работы доктора философии (PhD) Высшем аттестационным комиссиям Республики Узбекистана, из них 2 в зарубежных и 4 в республиканских журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка использованных литературы. Объем диссертации содержит 105 печатанных страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, соответствие с приоритетными направлениями развития науки и технологии Узбекистана. Приведена короткая информация о проводимых научных исследованиях зарубежом и состоянии изучения проблемы по теме, представлена цель и задачи, объекты и предмет исследования, изложена научная новизна и практическая значимость результатов, дана информация о применении результатов исследований, структуре диссертации и опубликованных работах.

В первой главе диссертации **“Физические основы и возможности метода электролиза в получении полимерных покрытий”** обсуждена современная литература, опубликованная по научным исследованием, направленным разработку электрохимической технологии получения покрытий на основе восстановления биополимерных макроионов и ионов методом электролиза на поверхности электродов в виде специальных металлических пластин и имплантатов различной формы и назначения. Обоснована научно-исследовательские задачи диссертационной работы.

Во второй главе **“Объекты и методы исследования”** диссертации даны основные информации и характеристики объектов и методов, выбранных для проведения и организации научных исследований. Особое внимание уделено на получение биополимеров хитозана и фиброина, приготовление их растворов, описан гидродинамический (вискозиметрия) метод определения молекулярно-массовых характеристик образцов, реологический метод изучения неньютоновского поведения в потоке, смещение макроионов в электрическом поле, метод электролиза, осуществляющего электрохимического восстановления и формирования покрытий различного состава, принцип использования методов исследований структуры и физико-химических свойств полученных покрытий.

В третьей главе **“Перемещение и восстановление биополимерных макроионов в электрическом поле”** обсуждены результаты исследования особенности смещения (миграция) и электрохимического восстановления биополимеров, в частности, хитозана и фиброина в виде макроионов под действием электрического поля. Молекулярные характеристики биополимеров, структурные и фазовые превращения полиэлектролитных

растворов в потоке исследованы методами гидродинамики, реологии и поляризационной оптики. Изложена возможность метода электролиза и его усовершенствования для проведения эффективного электрохимического восстановления макроионов с ионами солей, также результаты исследования структурных характеристик сформированных покрытий.

Для проведения исследований выбран порошкообразный аморфный хитозан (ХЗ) со степенью деацетилирования 0,75 и полидисперсностью 1,25, также порошкообразный аморфный фиброин (ФБ), который был получен путем промывания кокона шелка от серицина и жировосков, растворения выделенного волокна фиброина в 50% CaCl₂, последующего диализа, осаждения и сушки. Приготовлены разбавленные растворы (C = 0,25 г/дл) образцов и исследованы молекулярные характеристики методом вискозиметрии. При разбавлении (C→0) растворов хитозана в 2% CH₃COOH и фиброина в HCOOH:H₂O (1:1) обнаружено отклонение от закона Хаггинса $\eta_{\text{сол}}/C = [\eta] + k[\eta]^2C$, т.е. концентрационная аномалия, характерная для полиэлектролитов. Данный эффект показывает проявление биополимеров в виде макроионов в градиентном потоке.

Аномальный эффект подавлен путем приготовления растворов хитозана в 2% CH₃COOH – 2% NaCl и фиброина 2,5 М LiCl-ДМФА. На основе измерений построен график зависимости ($\eta_{\text{сол}}/C$) от C и путем экстраполяции C→0 найдено значение $[\eta]$ характеристической вязкости (табл. 1). Используя уравнения Марк-Кунн-Хаувинка, т.е. $M_w = ([\eta]/4,97 \cdot 10^{-5})^{1/0,77}$ для ХЗ и $M_w = ([\eta]/1,23 \cdot 10^{-5})^{1/0,91}$ для ФБ рассчитаны значения молекулярной массы (M_w). Также определено значение молекулярной массы (M_o) и число (n) элементарного звена, т.е. степень полимеризации (СП). Учитывая, что в элементарном звене ХЗ имеется NH₂ - аминная группа, в элементарном звене ФБ имеются NH₂ и COOH – карбоксильная группа, рассчитывали наличия 880 аминной группы в ХЗ и 885 аминной и 885 карбоксильной группы в ФБ. Наличие сколько ионогенных групп в макромолекуле, позволяет считать её макроионом в полиэлектролите.

Таблица 1.

Молекулярные характеристики, ионогенность и электрохимическая эквивалентность образцов

Образец	$[\eta], \text{дл} / \text{г}$	M_w	M_o	n	Ионогенные группы		Электрохимическая эквивалентность, k, мг/Кл
					формула	число	
ХЗ	2,0	130000	161	806	NH ₂	80	0,62
ФБ	1,2	295000	345	885	NH ₂	85	0,62
					COOH	85	0,46

Опыты по изучению смещения (миграция) макроионов в градиентном поле были проведены на установке реометра с ячейкой “конус –

поверхность”. При этом использованы разбавленные растворы ХЗ в 2% $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}$ и ФБ в $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) с концентраций $c = 0,25$ г/дл по критерию Дебая $C[\eta] \leq 0,5$. Результаты реологических исследований, приведенных при 25 °С и 50 °С представлены на рис.1. График зависимости скорости сдвига (γ) от напряжения сдвига (σ) имеет криволинейный вид, характерный для неньюновского течения. В этом с повышением температуры наблюдается смещение кривых в область малых значений напряжения сдвига, повышение скорости сдвига, т.е. ускорение миграции макроионов.

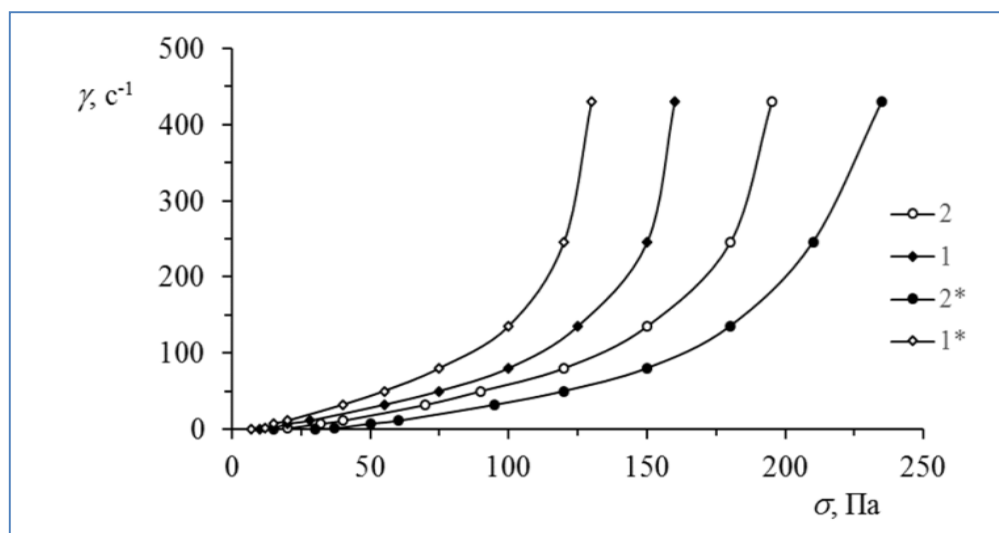


Рис 1. Зависимость скорости сдвига (γ) от напряжения сдвига (σ):

1- ХЗ + 2% $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}$ (25 °С) 1* - ХЗ + 2% $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}$ (50 °С)
 2* - ФБ + $\text{HCOOH} : \text{H}_2\text{O}$ (1:1) (25 °С) 2- ФБ + $\text{HCOOH} : \text{H}_2\text{O}$ (1:1) (50 °С)

Смещение ионов и макроионов в жидкостях под действием электрических сил в стороны полюсов (электродов) зависит от их положительной и отрицательной валентности (z_i), размерам радиусов (r_i), заряда (q_i) и числа зарядов (n_i), напряженности электрического поля (E), температуры (T) и вязкости (η). Ускорение ионов, также макроионов в электрическом поле продолжается пока электрическая сила ($F_{эл}$) не станет равным силу трения ($F_{шук}$), т.е. $F_{эл} \approx F_{шук}$. Эти силы выражаются следующим образом:

$$\text{Электрическая сила} \quad F_{эл} = z_i e E \quad (1)$$

$$\text{Стоксовая сила} \quad F_{шук} = 6\pi\eta r_i u_i \quad (2)$$

здесь e – заряд электрона; η вязкость среды; u_i – скорость смещения (миграция) тезлиги.

$$\text{Отсюда} \quad 6\pi\eta r_i u_i = z_i e E \quad (3)$$

Если делить оба стороны выражения (3) на E/F , также учесть условие $E = 1$ при равенстве числа положительных и отрицательных зарядов, то тогда

соотношение u_i/E будет равно u_i . В результате получается выражение в виде:

$$6\pi\eta r_i(u_i F) = z_i e F \quad (4)$$

здесь F – число Фарадея; $u_i F$ – умножение выражает подвижность, т.е. смещение ионов (λ_i) в электрическом поле:

$$\lambda_i = (z_i e F) / 6\pi\eta r_i \quad (5)$$

Выражение (5) показывает обратной пропорциональности смещение ионов (λ_i) на вязкость среды (η) и радиусам ионов (r_i). Если учесть не изменение радиусов ионов при смещении в электрическом поле, то тогда смещение ионов становится функцией вязкости.

Исходя из этого скорости подвижности, т.е. смещения (u) макроионов в электрическом поле вычисляли в зависимости от силы (I) и вязкости (η) по формуле (6) и анализировали:

$$u_x = q / 6\pi\eta R_i \quad (6)$$

здесь $q = It$; R_i – радиус макроиона $\langle R^2 \rangle^{0,5} = 1/6 \langle h^2_{zv} \rangle^{1/2}$ вычисляли вязк $\langle h^2 \rangle = NA^2$; N – число сегментов; A – длина сегмента; h – расстояние между концами макромолекулы. Для макроионов фиброина вязк $N = 10$ и $A = 106$ нм. Результаты вычисления приведены на рис. 2.

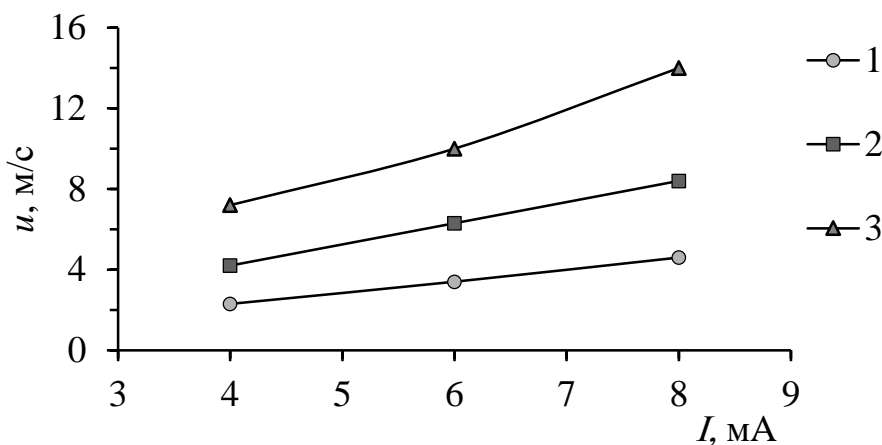


Рис. 2. Зависимость скорости подвижности (u) макроионов фиброина в растворах различной вязкости (η) от электрического тока (I): 1 – 30 Па.с; 2 – 17 Па.с; 3 – 10 Па.с.

Повышение сила тока привело ускорению подвижности макроионов в электрическом поле и наоборот, повышение вязкости способствовало линейному снижению скорости миграции. На основе которых показана скорость подвижности и миграции макроионов фиброина в растворах различной концентрации под действием электрического поля.

Электрохимическое восстановление макроионов хитозана и фиброина в

полиэлектролитных растворах подобно ионам на поверхности электродов исследовано согласно закона электролиза Фарадея ($m = kIt$). В качестве электрода восстановления использованы медные и титановые пластинки. Поиск оптимальных условий процесса электролиза показал, что электрохимические восстановления происходят эффективно в диапазоне сила тока $I = 4 - 8$ мА. При проведении исследований измерены массы электродов до (m_1) и после (m_2) электролиза в аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г. Далее определены различия между ними $\Delta m = m_2 - m_1$. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты восстановления макроионов на поверхности электродов

Образец	Медная пластинка –электрод			Титановая пластика - электрод		
	1 мА	4 мА	8 мА	1 мА	4 мА	8 мА
Масса ХЗ, Δm , г	-	0,091	0,102	-	0,082	0,098
Масса ФБ, Δm , г	-	0,092	0,105	-	0,084	0,102

В целях изучения влияния температуры на процесс электрохимического восстановления и проведения визуального контроля формирования биополимерного покрытия на поверхности электрода усовершенствована установка электролиза путем приспособления к её ячейке термостата и ультрамикроскопа. Принципиальная схема которой приведена на рис.3.

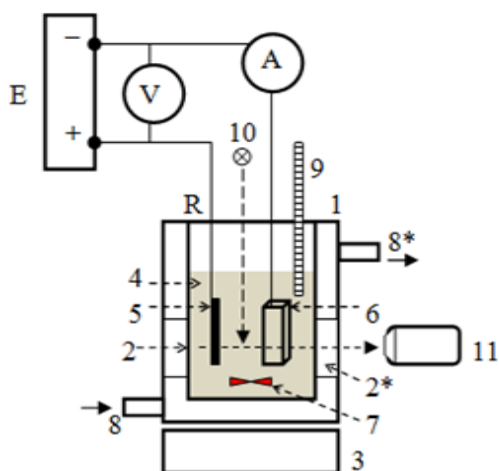


Рис.2. Принципиальная схема усовершенствованной установки электролиза

Р – ячейка электролиза (стеклянный резервуар):

- 1 – термостатирующая оболочка;
- 2, 2* - кварцевые стеклянные окошки;
- 3 – магнитная мешалка;
- 4 – полиэлектролитный раствор;
- 5 – электрод окисления (графит);
- 6 – электрод восстановления (титан, имплантат);
- 7 – мешалка стержневая;
- 8, 8* - штуцеры для подключения термостата;
- 9 – термометр.

Система визуального наблюдения:

- 11 – монохроматор;
- 12 – ультрамикроскоп.

Система электрическая:

- Е – источник постоянного тока;
 V – вольтметр;
 А – миллиамперметр.

В этом в ячейке (R) с полиэлектролитным раствором (4) установлены вертикально и параллельно электрод окисления графитовый стержень (5) и металлический электрод восстановления (6) с расстоянием между ними 1 см. В оболочке ячейки (1) циркулировала термостатирующая вода через штуцеры (8 и 8*) и контролировалась температура раствора посредством термометра (9). Освещенный поверхность электрода посредством монохроматического луча (10), падающего вертикально в раствор был

контролирован горизонтально установленным микроскопом (11). Это по принципу ультрамикроскопа позволяло исследовать формирования покрытия толщиной в диапазоне 10^{-7} м - 10^{-3} м на поверхности электрода.

В усовершенствованной установке проведены электрохимические восстановления для раствора ХЗ в 2% CH_3COOH различной концентрации ($C = 0,04 \div 0,5$ г/дл) и его смеси с трикальций фосфатом (ТКФ) при соотношении 1:10. Процесс осуществлен в диапазоне сила тока $I = 2 \div 8$ мА и времени 1 – 16 ч, что позволяло формировать покрытий толщиной 0,1 – 15 мкм. Для повышения интенсивности смещения ионов и макроионов к сторону электрода в растворах и ускорения электролиза опыты проведены при 50 °С. В результате наблюдалось ускорение электрохимического восстановления в 2 раза. Один из таких результатов восстановления для макроионов ХЗ и ионов ТКФ на поверхности титановой пластинки при 50 °С под действием сила тока 4 мА и время электролиза 8 ч, анализированный электронным микроскопом ZEISS SIGMA SEM 500 приведены на рис. 4.

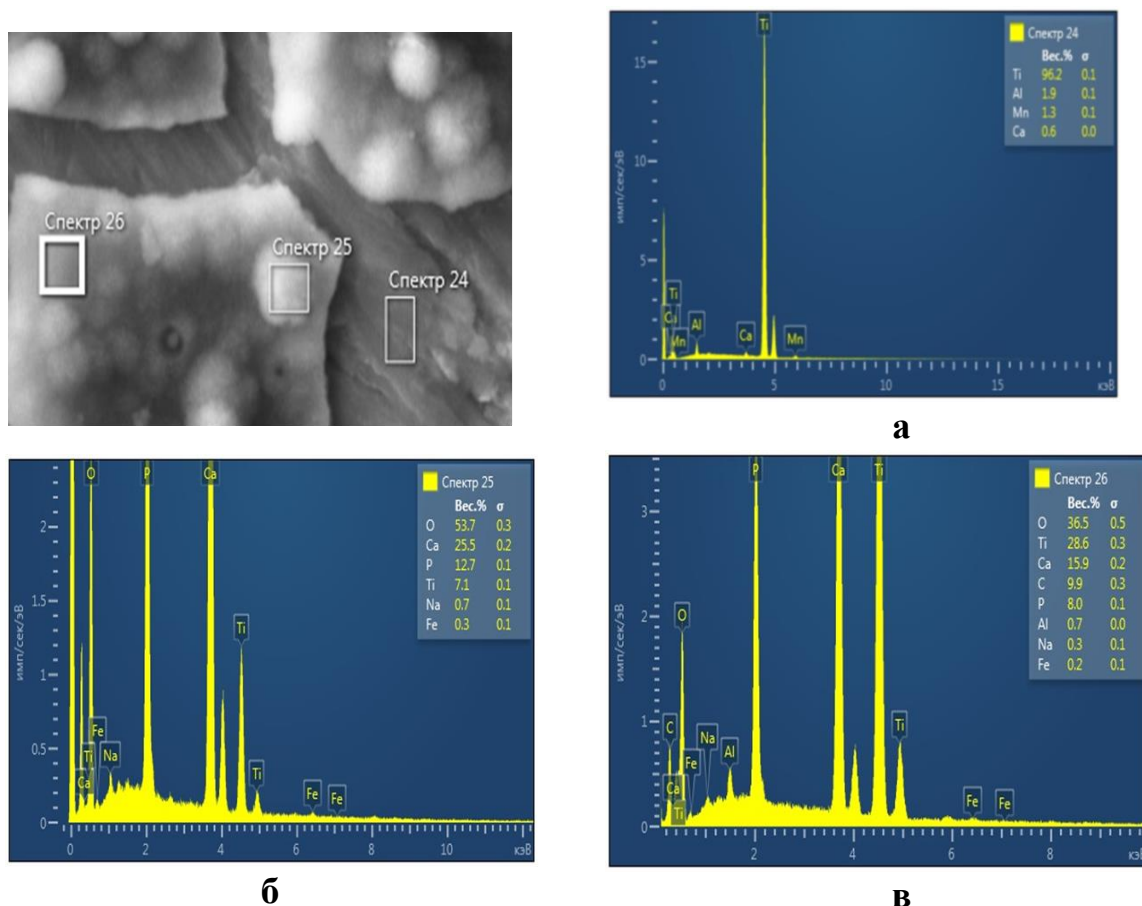


Рис.4. ZEISS SEM снимки покрытий на поверхности титановой пластинки: а - 24-спектр; б - 25-спектр; в - 26-спектр

Фиксированные в снимке 3, соответствующие титановую пластинку (спектр 24), ТКФ (спектр 25), смеси ХЗ и ТКФ (спектр 26) области проанализированы спектрально посредством программы Aztec. Результаты представлены в виде спектров зависимости мощности относительного импульса (имп/сек/эВ) от заданной мощности (эВ) на рис.4, а, б, в. Такие

спектрально-аналитические результаты показывают электрохимические восстановления в основном хитозана и трикальций фосфата. Данные результаты утверждают формирования композиционного покрытия, которое из-за биосовместимости и биоактивности хитозана могут проявлять выраженные физико-химические и биомедицинские свойства.

Таким образом, показана возможность получения композиционного покрытия путем совместного электрохимического восстановления биосовместимых макроионов и ионов в усовершенствованной установке электролиза.

В четвертой главе **“Формирование биосовместимых покрытий из смеси макроион-ион”** обсуждены особенности электрохимического восстановления макроионов и ионов из растворов и смесей биополимера фиброина (ФБ) и соли трикальций фосфата ($\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$) в растворителе $\text{НСООН}:\text{H}_2\text{O}(1:1)$ на поверхности электродов (имплантатов) различной формы и рельефа, результаты по определению оптимальных условий формирования композиционных покрытий, структуры, морфологических и физико-химических характеристик.

Для формирования микропокрытий на основе электрохимического восстановления макроионов из ($\text{C} = 0,25$ г/дл) раствора ФБ - $\text{НСООН}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) в диапазоне $25 - 50$ °С определен необходимый интервал постоянного тока $2 - 8$ мА и время электролиза $0,5 - 10$ ч. При добавлении в данный раствор трикальций фосфата наблюдалось совместное электрохимическое восстановление макроионов и ионов при определенных интервалах соотношений компонентов.

Ультрамикроскопическое наблюдение формирования образца покрытия из 50 °С смеси ФБ: $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$ (1:10) под действием сила тока 4 мА в течение 4 часа показало, что поверхность электрода полностью покрывается слоем биополимера в начальном 30 мин процесса электролиза и после 60 мин достигается микротолщину покрытия.

Сравнительные наблюдения показали, что при соотношении ФБ: $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$ $1 \geq 10$ формируется практически однородное покрытие, когда соотношении $1 < 10$ наблюдается проявление участки на поверхности электрода, состоящие в основном из восстановленных ионов солей. SEM снимки, выражающие проявления таких различий в покрытиях на поверхности титановой пластинки из смеси ФБ: $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$ при соотношении 1:10 и 1:20, представлены на рис.5.

Составляющие элементы покрытий представлены в таблице 3 и данные результаты определены путем проведения спектрального анализа электронно-микроскопических снимков ZIESS (SEM) посредством программы Aztec Эти результаты показывают участия фиброина в качестве матрицы и трикальций фосфата в виде наполнителя в покрытии, также формирования композиционного покрытия на поверхности титана.

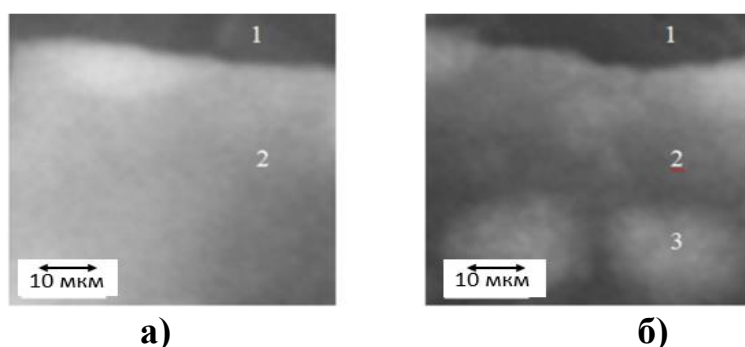


Рис.5. SEM снимки покрытий на поверхности титановой пластинки:

а - ФБ:Са₂(РО₄)₃ (1:10); б - ФБ:Са₂(РО₄)₃ (1:20);

1 – титановая пластинка –электрод; 2 – покрытия совместного восстановления макроионов и ионов; 3 – часть покрытия, содержащая относительно большое количество восстановленных ионов трикальций фосфата.

Таблица 3.

Элементарный состав покрытия на основе ФБ и Са₂(РО₄)₃

Элемент	ФБ:Са ₂ (РО ₄) ₃ (1:10)	ФБ:Са ₂ (РО ₄) ₃ (1:20)
	Содержание элементов в покрытии, %	
С	11,12	4,25
О	36,44	33,59
N	6,22	2,35
Р	8,04	12,71
Са	15,85	25,52
Ti	21,58	21,58
Итого	100,00	100,00

При проведении кислотного гидролиза волокон ФБ в HCl образуются микрочастицы фиброина (ФБ_м) с высокой степенью кристалличности, которые не растворяются в растворителе электролиза HCOOH:H₂O (1:1) даже при температуре 50 °С. Это обстоятельство позволяло проведение электролиза из суспензии ФБ_м:Са₂(РО₄)₃ (1≥15), приготовленной в HCOOH:H₂O (1:1) и получение композиционного покрытия на их основе. В целях выявления сущности проведено сравнительное исследование раствора ФБ:Са₂(РО₄)₃ (1≥15) со суспензий ФБ_м:Са₂(РО₄)₃ (1≥15). При этом сила тока была 4 мА, температура 50 °С и продолжительность 1 ч. SEM снимки полученного композиционного покрытия на поверхности плоской титановой пластинки приведены на рис. 6.

Морфология этих двух образцов характерно для композитов, однако в них имеется различия. В композите, полученном из суспензии ФБ:Са₂(РО₄)₃ (1≥15) серии участки соответствует ФБ и белые участки на Са₂(РО₄)₃. Такие различия связаны с своеобразной подвижностью и восстановлением макроионов и ионов в электрическом поле. Данное электрохимическое восстановление ФБ:Са₂(РО₄)₃ (1≥15) на поверхности дает возможность формированию композитного покрытия с микрочастицами.

Опыты показали важности микро- и миллиразмерной шероховатости поверхностного рельефа электрода при электрохимическом восстановлении

макроионов и ионов. Поскольку, микроразмерные шероховатости могут заполняться восстановленными макроионами и ионами при формировании покрытий, причем, поверхность покрытия может быть сравнительно гладкими. С другой стороны это способствует более прочному закреплению макроионов, чем в гладкой поверхности электрода.

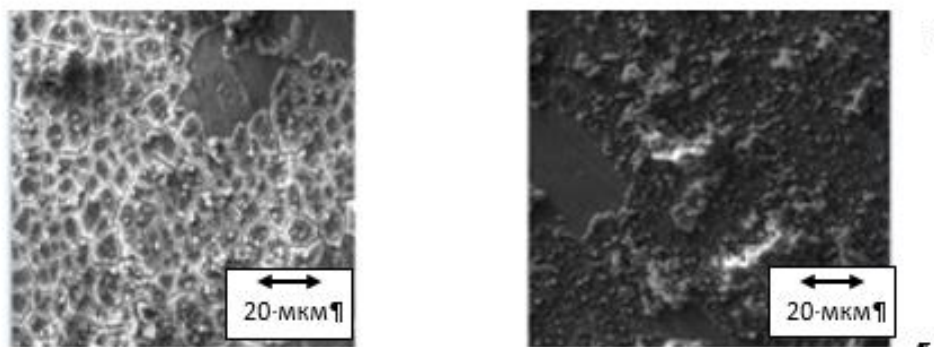


Рис.6. SEM снимки композиционных покрытий:
 а -ФБ:Ca₂(PO₄)₃ (1≥15); б –ФБ_{МЗ}:Ca₂(PO₄)₃ (1≥15)

Если в качестве таких электродов использовать стоматологические или ортопедические «штифты», т.е. имплантаты с резьбой, то возможно образование покрытия с различной толщиной, разного состава и морфологии. Такие образование наблюдалось в случае формирования покрытия биополимерной смеси ФБ:Ca₂(PO₄)₃ (1:10) на резьбе зубного имплантата под действием постоянного тока 4 мА при 40 °С и продолжительности электролиза 4 часа (Рис.7).

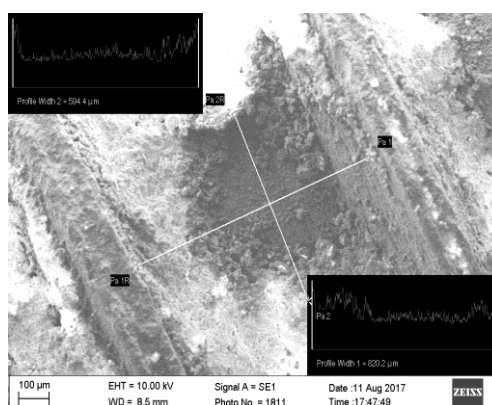


Рис. 7. СЭМ-изображение поверхности титанового зубного имплантата с биополимерным покрытием

Было наблюено сохранение покрытия ФБ:Ca₂(PO₄)₃ в случае закручивания имплантата с резьбой как “шуруп” в гайки, резину и пластикам. Биосовместимость, биоактивность состава ФБ:Ca₂(PO₄)₃ позволяет использовать имплантатов с резьбами покрытиями с этим составом в качестве биосовместимых, биоактивных материалов в стоматологии и ортопедии. В целом, не происходило практически никаких структурных изменений при выдержке покрытия в широко известном растворителе 2,5 М LiCl-ДМФА фиброина при 50 °С в течение 5 часа, в котором не восстановленных молекулы

фиброина должны были растворяться и образовать молекулярно-дисперсную систему, т.е. полимерного раствора.

Также не наблюдались никаких физических и физико-химических изменений в образцах при кипячении (80-100 °С) их в воде и этаноле в течение 48 часов на аппарате Соклет. Начальная масса образца (m_0) и масса после промывки (m_1), разница между ними составляла $\Delta m = m_0 - m_1 = 0,00012$ г. Данный результат показывает не проявление побочных эффектов и серьезных проблем при практическом использовании имплантата с покрытием в качестве биосовместимого материала или средства, а также стерелизации.

Считается важным определение влияния резких природных экстремальных условий на имплантат с покрытием. Такие исследования были проведены путем удерживания имплантата с покрытием в течение 1 месяца в июне под действием солнечного луча, а также параллельно удерживали такой же образец хранился в холодильнике ниже 0 °С в течение 1 месяца. Сравнительные анализы показали отсутствие серьезных изменений в покрытиях. Также имплантат, покрытый биополимерным композитом не проявлял в течение 1 года серьезных изменений при хранении в комнатных условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных по диссертационной работе на соискание ученой степени доктора философии (PhD) на тему: «Формирование биосовместимых полимерных покрытий методом электролиза»:

1. Проведены гидродинамические, реологические и потенциометрические исследования растворов фиброина шелка в 2,5 М LiCl-ДМФА и хитозана 2 % CH_3COOH и определены их молекулярные массы ($M_{\text{ФБ}}=295000$, $M_{\text{ХЗ}}=130000$), напряжения предела текучести ($\sigma_{\text{очк}}$) $_{\text{ФБ}} = 20-30$ Па и ($\sigma_{\text{очк}}$) $_{\text{ХЗ}} = 10-15$ Па, а также электрохимические эквиваленты ионогенных групп эквиваленты (амин $k = 0,62$ мг/Кл, карбоксил $k = 0,46$ мг/Кл).
2. Усовершенствована установка электролиза ультрамикроскопом и термостатом для получения биосовместимых покрытий на поверхности имплантатов путем электрохимического восстановления биополимеров, и посредством которого контролирован процесс формирования покрытий различной толщиной.
3. Показана возможность усовершенствованной установки электролиза и определены оптимальные физические параметры формирования биосовместимых и биоактивных покрытий толщиной 0,5 – 15 мкм из раствора биополимера с концентрацией в диапазоне 0,04 – 0,5 г/дл при температуре 50 °С, интервале постоянного тока 2 – 8 мА и время электролиза 1 – 16 часов.
4. Установлены физические принципы и получены на основе фиброина и трикальций фосфата биосовместимых покрытий и композиционных покрытий различной толщиной на поверхности титанового имплантата с резьбами, а также определены их устойчивость и стабильность на воздействиях различных сред и внешних физико-химических воздействий.

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

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

KHAKKULOV JAKHONGIR MARDONOVICH

**FORMATION OF BIOCOMPATIBLE POLYMER
COATINGS BY ELECTROLYSIS METHOD**

01.04.06 – Polymer physics

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) ON
PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES**

Tashkent-2021

The theme of doctor of philosophy (PhD) has been is registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2021.2.PhD/FM247

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

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

Scientific supervisor: **Kholmuminov Abdulfatto**
doctor of physical and mathematical sciences, professor

Official opponents: **Inagamov Sobit Yakubjanovich**
doctor of Technical Sciences

Nurgaliev Ilnar Nakipovich
doctor of physical and mathematical sciences

Lead organization: **Namangan state university**

The defense of the dissertation will take place on "___" _____2021 at ___ hours at a meeting of the Scientific Council DSc.02/30.12.2019.K/FM/T.36.01 at the Institute of Polymer Chemistry and Physics (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiri str., 7^b. Ph: (+99871) 241-85-94; fax: (+99871) 241-26-61, e-mail: polymer@academy.uz).

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centre of the Institute of Polymer Chemistry and Physics (registration number ___ (Address 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiri str., 7^b. Ph: (+99871) 241-85-94).

The abstract of the dissertation has been distributed on «___» _____2021 year.
(Protocol at the register №___ dated «___» _____2021 year).

S.Sh. Rashidova
Deputy of chairman of scientific council for
Awarding the scientific degrees, Doctor of
Chemical Sciences, Professor, Academician.

M.M. Usmanova
Scientific Secretary of scientific Council
for award of scientific degrees,
candidate of chemical sciences , Senior Researcher

S.S. Negmatov
Deputy of chairman of scientific seminar under
scientific council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Technical Sciences, Professor, Academician

INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) thesis)

The aim of research work consists in determining the physical principles and characteristics of the formation of biocompatible polymer coatings on the surface of metals by electrolysis.

The object of research work Biopolymers natural silk fibroin, Bombyx mori chitosan, tricalcium phosphate salts.

The scientific novelty of the research consists of the following:

for the first time, the fundamental possibilities and optimal conditions for the formation of biopolymer coatings by electrochemical reduction of macroions and ions from mixtures have been determined;

for the first time, the physical parameters of displacement, coating of the electrode surface and electrochemical reduction of macroions of chitosan and fibroin in an electric field were determined;

for the first time, the electrolysis method has been improved by thermostatic and ultramicroscopic control methods for efficiently carrying out the electrochemical reduction of macroions of biopolymers;

the formation of biocompatible coatings based on mixtures of silk fibroin and tricalcium phosphate on the surface of dental titanium implants of various shapes have been carried out.

Implementation of research results. Based on the obtained scientific results on the formation of biocompatible coatings by electrolysis, the following were carried out:

the principles and parameters of the movement of ionic fibroin molecules in the form of macroions in an electric field were used in the implementation of the practical project A-4-13 on the topic: "Development of technology for the production of nanofiber nonwoven materials based on fibroin, chitosan and acrylonitrile copolymer by the electrospinning method" (Information No. 89-03-3245 dated September 11, 2020, the Ministry of Higher and Secondary Specialized Education of the Republic of Uzbekistan). As a result, it became possible to obtain nanofibers from fibroin solutions under the action of high voltage by the method of electrospinning;

the results of the physical properties of silk fibers were used in the implementation of the fundamental project OT-F2-29 on the topic: "Investigation of the influence of external factors of the physical properties of natural fibers" (Information No. 89-03-674 dated February 5, 2021 year, Ministry of Higher and Secondary Specialized Education of the Republic of Uzbekistan). As a result, this made it possible to assemble an electronic moisture measuring device.

The structure and volume of the thesis. The dissertation consists of an introduction, 4 chapters, conclusion and a list of references. The volume of the thesis contains 105 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I част; part I)

1. Холмуминов А. А., Хаккулов Ж. М., Ходжаева Н. К., Шакарова Д. Ш., Шерматов Б. Н. Формирование биоактивного нанокompозита на поверхности металлического носителя //ЎзМУ хабарлари , 2017.- № 2/2 .С. 252-257.(01.00.00 № 8)

2. Хаккулов Ж. М., Холмуминов А. А., Холназаров Ф.Ж. Электролиз усулида титан имплантат сиртида биофаол қоплама ҳосил қилиш// Композиционные материалы., 2020.- № 1 С. 83-85 (02.00.00; № 4).

3. Хаккулов Ж.М., Холмуминов А.А. Электрохимическое восстановление макроионов и наночастиц фиброина шелка в виде композиционного нанопокpытия.// Композиционные материалы. 2020.- № 3 С. 303-306 (02.00.00; № 4).

4. Khakkulov J.M., Kholmuminov A.A. Formation of Bioactive Nanocomposites on Surfaces of the Metal Carrier. Journal of Scientific and Engineering Research, 2019, 6(11):236-239.(IF 0.54)

5. Khakkulov J., Kholmuminov A., Sultonov O. Electrochemical reduction of silk fibroin macroion and nanoparticles as a composite nanocoating. Journal of Critical Reviews vol 7, (2020.) p.5483-5486 (scopus IF 0.67)

II бўлим (II част; part II)

6. Хаккулов Ж.М., Холмуминов А.А., Темиров З.Ш. Электролиз усулида биомойил полимер наноқопламаларни шакллантирилиши. UzAcademia jurnali Vol 1, 2020. стр.178-184.

7. Хаккулов Ж.М., Холмуминов А.А. Электролиз макроионов на поверхности металлов Ёш олимлар тадқиқотларида инновацион ғоялар ва технологияларнинг ўрни. Илмий амалий анжуман материаллари -2018. 121-123 б.

8. Хаккулов Ж.М., Холмуминов А.А., Ходжаева Н.К., Усмонов Ф.К. Меликузиев К.К. Экспериментальное моделирование электролиза биоактивных полимеров на поверхности металлов Конденсатланган мухитлар физикаси ва физика ўқитишнинг долзарб муаммолари. Наманган 2016 йил 8-9 июль. 75 б.

9. Холмуминов А.А., Хаккулов Ж.М., Ходжаева Н.К., Касимов А.С. Формирование биоактивных микро -и нанопокpытий методов электролиза макроионов Республика илмий амалий анжумани Термиз 2017 й 19-20 - май. 155-156 б.

10. Холмуминов А.А., Хаккулов Ж.М., Ходжаева Н.К., Шакарова Д.Ш. Поверхностно-активные нановолоконные слои на основе аминокосодержащих

биополимерных цепей Республика илмий амалий анжумани Термиз 2017 й 19-20-май.157-158 б.

11. Хаккулов Ж.М., Холмуминов А.А., Ходжаева Н.К., Касимов А.С. Структурно-фазовые превращения хитозана при электролизе Респ. Науч. Конф. НУУз Ташкент 2017 г. стр. 58.

12. Хаккулов Ж.М., Холмуминов А.А.Махсус электролиз усулида титан пластинка сиртида биофаол фиброиннинг тикланишини кузатиш. Физика фанининг ривожиди истеъдодли ёшларнинг ўрни РИАК-ХП-2019 й. 322-324 б

13. Хаккулов Ж.М., Холмуминов А.А. Формирование нанопокровтий биосовместимых полимеров при электролизе макроионов Физика ва замонавий астрономия: инноватсион ўқитишнинг янги моделларини яратиш” Республика илмий-амалий анжуман материаллари 2019 йил 16 апрел. 64 б

14. Хаккулов Ж.М., Холмуминов А.А. Электролиз ва унинг полиэлектрикларга қўлланилиши XXI-асрда илм фан таракқиётининг ривожланиш истиқболлари ва уларда инновацияларнинг тутган ўрни” Тошкент-2019 й. 68-69 б.

15. Хаккулов Ж.М. Покрытие металлических пластин с биоактивными полимерами методом электролиза // Янги Ўзбекистонни куриш ва ривожланишида ёшларнинг фаоллиги онлайн конференция НамДУ 2020 й. 41-42 б.

16. Холмуминов А.А., Хаккулов Ж.М., Ходжаева Н.К., Милушева Р.Ю., Рашидова С.Ш. Восстановление биоактивных макроионов в виде нанопокровтий методом электролиза // Международная конференция «Современные проблемы науки о полимерах» сборник тезисов докладов 14 ноября 2016 г. стр. 93.

17. Хаккулов Ж.М., Холмуминов А.А., Бекмирзаев Ж.Г., Ходжаева Н.К., Косимов А.С. Восстановление макроионов в виденанопокровтий Седьмая Международная конференция по Физической Электронике IPES-7,Ташкент. 18-19 мая, 2018 г. стр.149.

18. Хаккулов Ж.М., Холмуминов А.А. Электролиз усулида титан сиртида нано- ва микро қоламлар шаклланишини кузатиш. Международная научно-техническая конференция на тему: “инновационные проблемы в сфере технических и технологических наук” 22 сентябрь 2020 й. стр.201-202.

19. Хаккулов Ж.М. Хитозан ва фиброин полиэлектролит эритмалари ва молекуляр тавсифлари. Республиканская научная конференция «Современные проблемы науки о полимерах» 25-26 Ноябрь 2020 г. стр.88-90.

20. Kholmuminov A.A., Khakkulov J.M., Temirov Z.Sh. Features of electrochemical reduction of silk fibroin in the presence of phosphate tricalcium in the form of nanocating // Scientific Collection «InterConf», (40): with the Proceedings of the 2nd International Scientific and Practical Conference «Scientific Community: Interdisciplinary Research» (January 26-28, 2021). Hamburg, Germany. p 588-596.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи: 2,5. Адади 100. Буюртма № 53/21.

Гувоҳнома № 851684.
«Тирограф» МЧЖ босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Беруний кўчаси, 83-уй.