

**ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ ЧИРЧИҚ ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА
ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.09.2020.К.82.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ҒУЛОМОВА ИРОДА БОТИРЖОНОВА

**ЛИМОН КИСЛОТАСИ АСОСИДАГИ АКРИЛ ПОЛИМЕРЛАР
СИНТЕЗИ ВА УЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ**

02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

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

Чирчиқ – 2021

**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 sciences**

Гуломова Ирода Ботиржоновна

Лимон кислота асосидаги акрил полимерлар синтези
ва уларнинг хоссалари..... 3

Гулямова Ирода Ботиржоновна

Синтез акриловых полимеров на основе лимонной кислоты
и их свойства..... 21

Gulomova Iroda

Synthesis of acrylic polymers on the base of citric acid
and their properties..... 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 42

**ТОШКЕНТ ВИЛОЯТИ ЧИРЧИҚ ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА
ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.09.2020.К.82.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ГУЛОМОВА ИРОДА БОТИРЖОНОВНА

**ЛИМОН КИСЛОТАСИ АСОСИДАГИ АКРИЛ ПОЛИМЕРЛАР
СИНТЕЗИ ВА УЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ**

02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

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

Чирчиқ – 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2020.4.PhD/K54 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.cspi.uz.ilmiy-kengash) ва «Ziyonet» Ахборот-таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Маҳкамов Музаффар Абдуғаппорович
кимё фанлари доктори, доцент

Расмий оппонентлар:

Каримов Махмуд Муратович
кимё фанлари доктори

Бекназаров Хасан Сойибназарович
техника фанлари доктори

Етакчи ташкилот:

Тошкент кимё технология институти

Диссертация ҳимояси Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институти ҳузуридаги DSc.03/30.09.2020.K.82.02 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «___» _____соат ___ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 111720, Тошкент вилояти Чирчиқ шаҳри, Амир Темур кўчаси, 104-уй. Тел.: (0370) 716-68-05, факс (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

Диссертация билан Тошкент вилояти Чирчиқ давлат педагогика институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (___ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 111720, Тошкент вилояти Чирчиқ шаҳри, Амир Темур кўчаси, 104-уй. Тел.: (0370) 716-68-05, факс (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

Диссертация автореферати 2021 йил «___» _____ кунни тарқатилди.

(2021 йил «___» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

О.Э. Зиядуллаев

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш
раиси к.ф.д., доцент

Г.Қ. Отамухамедова

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш
котиби к.ф.ф.д. (PhD)

А.С. Рафиков

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

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда жаҳонда турли амалий масалаларни ҳал қилишда функционал полимерлар катта муваффақият билан қўлланилмоқда. Шунинг учун ҳам гидрофил хусусиятли янги функционал полимерларни синтез қилиш ва уларнинг физик-кимёвий хоссалари аниқлаш бўйича изланишларга бўлган эътибор янада ортиб бормоқда. Ушбу полимерлар тиббиётда, фармакологияда, биотехнологияда, кишлоқ хўжалигида, тўқимачилик саноатида, атроф-муҳит муҳофазасида муваффақиятли қўлланилмоқда. Функционал полимерлар стимул-сезгир тизимлар яратишда, биотехнология ва нанотехнология соҳаларида ҳам катта истиқболга эга бўлиб, улар биологик фаол моддаларни иммобилизация қилиш ва улар асосида пролонгацияланган таъсирга эга бўлган терапевтик тизимлар яратишда алоҳида аҳамият касб этади.

Жаҳонда карбоксил гуруҳли мономерларни полимерланиш жараёнини бошқариш, олинган полимерларнинг физик-кимёвий хоссаларини йўналтирилган равишда яхшилаш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада, уларни органик ва ноорганик бирикмалар билан таъсирлашув механизмини чуқурроқ ўрганиш, полиэлектrolит эритмаларнинг физик-кимёвий хоссалари, жумладан, уларнинг қовушқоқлиги ва ионланишини аниқлаш, макромолекуляр терапевтик тизимлар олиш, каталитик хоссага эга бўлган металл нанозаррачалари тутган полимер гидрогеллар, полимер композициялар ва стимул-сезгир тизимлар яратишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Мамлакатимизда маҳаллий хомашёлар асосида янги турдаги функционал полимер материаллар яратиш ва уларни импорт қилинувчи маҳсулотлар ўрнига амалиётга жорий этиш муаммосини ечишга алоҳида эътибор қаратилиб, турли ионитлар, доривор препаратлар, гидрогеллар, криогеллар ва бошқа материаллар олишда муайян натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш, принципаал жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш, шу асосда ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлаш»¹ муҳим вазибалари белгилаб берилган. Бу борада карбоксил гуруҳга эга сувда эрувчан ва бўкувчан янги истиқболли функционал полимерларни олиш, уларнинг хоссалари ва фойдаланиш жабҳаларини аниқлаш ҳамда турли соҳаларда амалиётга татбиқ этиш катта аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 10 апрелдаги ПФ-5707-сон «Республикамизда 2019-2021 йилларда фармацевтика соҳасини жадал ривожлантиришнинг кейинги чора-тадбирлари тўғрисида»ги Фармони, 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сон «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-

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

тадбирлари тўғрисида»ги ва 2020 йил 6 ноябрдаги ПҚ-4884-сон «Таълим-тарбия тизимини янада такомиллаштиришга оид кўшимча чора-тадбирлар тўғрисида» Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳукукий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация иши муайян даражада хизмат қилади.

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

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Карбоксил гуруҳ тутган полиэлектролитларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш борасидаги дастлабки тадқиқотлар Н.Kuhn (АҚШ), А.Katzir-Katchalsky (Исроил) ва R.M.Fuoss (АҚШ) каби олимлар билан боғлиқ. В.А.Кабанов ва Д.А.Топчиев (Россия) биринчилардан бўлиб карбоксил гуруҳлари тутган мономерларнинг сувли эритмаларда полимерланишини тизимли равишда ўрганган олимлар ҳисобланишади. Полиэлектролит эритмаларнинг физик-кимёвий хоссалари, жумладан, уларнинг қовушқоқлиги ва ионланишини ўрганишда S.A.Rice (АҚШ) ва M.Nagasawa (Япония) каби олимларнинг ҳиссалари бекиёс. Полиэлектролитларни қуйи ва юқори молекуляр бирикмалар билан комплекс ҳосил қилишини ўрганиш соҳасида акад. Е.А.Бектуров ва проф. Е.А.Кудайберганов (Қозоғистон) кенг кўламли тадқиқотлар олиб борганлар. Республикамизда табиий биологик фаол бирикмалар асосида сунъий мономерлар олиш ва уларни полимерланишини ўрганиш проф. У.Н.Мусаев томонидан биринчи бўлиб амалга оширилган, жумладан, биринчи бўлиб алколоидлар ва табиий оксикислоталар асосида сунъий мономерлар олинган, уларни полимерлаш ва сополимерлаш орқали хусусий биологик фаолликка эга полимерлар ҳамда пролонгацияланган таъсирга эга бўлган макромолекуляр терапевтик тизимлар яратилган. Ҳозирда ушбу йўналишда профессор М.Г. Мухамедиев раҳбарлигида тадқиқотлар давом эттирилмоқда. Турли синтетик ва сунъий полиэлектролитлар синтези ҳамда уларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш бўйича академиклар Х.У.Усмонов, К.С.Ахмедов, С.Ш.Рашидова, М.А.Асқаров, А.С.Тураев, А.Т.Джалилов, Г.Р. Рахмонбердиев, профессорлар Т.М.Бабаев, Ф.А.Магруппов, А.А.Саримсоқов, У.К.Ахмедов, Х.И.Акбаров томонидан илмий тадқиқотлар олиб борилган.

Аввал оксикислоталар, жумладан, гликол ва сут кислоталари асосида сунъий мономерлар ва улар асосида полимерлар олинган. Лекин лимон кислотаси асосида мономерлар синтез қилиш ва уларнинг полимерланишини ўрганиш бўйича илмий изланишлар олиб борилмаган. Мазкур диссертация иши табиий бирикма лимон кислотаси асосида янги сунъий мономерлар синтези, уларнинг полимерланишини тадқиқ қилиш, олинган полимерларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш ва амалиётда қўллаш соҳаларини аниқлаш бўйича илмий изланишлар олиб боришга бағишланган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ №Ф-7-56 «Комбинирланган таъсирга эга стимул-сезгир композицион полимер геллар яратишнинг илмий асослари» (2012-2016 йй.) мавзуларидаги фундаментал ва №ПЗ-20170925290 “Маҳаллий хомашёлар асосида ионитлар олиш ва уларни саноат чиқиндиларидан рангли ва камёб металлларни сорбциялашда қўллаш” (2018-2020 йй.) мавзусидаги амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади лимон кислотаси асосида карбоксил гуруҳ тутган янги мономерлар ва полимерлар синтези ҳамда уларнинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

лимон кислотаси асосида карбоксил гуруҳлари тутган янги мономерлар синтез қилиш;

синтез қилинган мономерларнинг сувли эритмаларда радикал полимерланиш кинетикасини ўрганиш ва унинг полимерланиш тезлигига турли омиллар таъсирини аниқлаш;

синтез қилинган мономерлар асосида чокланган тузилишга эга бўлган полимерлар олиш, уларнинг бўқиш қобилятини ва унга таъсир қилувчи омилларни аниқлаш;

синтез қилинган полимерлар сувли эритмаларининг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш;

олинган полимерларнинг турли қуйи молекуляр бирикмалар билан таъсирлашувини тадқиқ қилиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида акриламидо-N-метилен- ва акриламидо-N-лимон кислоталари ҳамда улар асосида синтез қилинган чизиқли ва чокланган тузилишга эга полимерлар олинган.

Тадқиқотнинг предмети лимон кислотаси асосидаги карбоксил гуруҳлар тутган мономерларнинг радикал полимерланиши, ҳосил бўлган полимерларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш, ҳамда уларни турли қуйимолекуляр органик бирикмалар билан таъсирлашувининг физик-кимёвий параметрларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. УБ-, хромато-масс- ва ИҚ-спектроскопия, гравиметрия, дилатометрия, вискозиметрия, потенциометрия ва бошқа замонавий усуллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор янги мономерлар -акриламидо-N-метилен лимон ва акриламидо-N-лимон кислоталари синтез қилинган ва уларнинг тузилиши аниқланган;

синтез қилинган мономерларнинг сувли эритмаларда радикал полимерланишнинг асосий тенгламалари келтириб чиқарилган, полимерлар ҳосил бўлиш тезлигига эритма рН-қиймати ва ион кучи таъсир этиши исботланган;

илк бор полимерни вискозиметрия ва седиментация усуллари билан молекуляр массаларини ҳисоблаб топиш учун «K», «α» ва «S₀» қийматлари аниқланган;

синтез қилинган гидрогелларнинг сувли эритмаларда рН- ҳамда ҳарорат сезгир хусусиятларга эга эканлиги аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

лимон кислотаси асосида карбоксил гуруҳи тутган янги сунъий функционал полимерлар синтезининг мақбул шароитлари аниқланган;

полимерни олиш, сақлаш, улардан фойдаланиш бўйича техник шартлари ишлаб чиқилган;

илк бор гидрогеллар сувли эритмалардан органик ва ноорганик бирикмаларни сорбция қилиш жараёнида самарали сорбентлар сифатида фойдаланилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончилиги. Тадқиқот натижаларининг ишончилиги ишда қўлланилган физик-кимёвий усуллар ИҚ-, хроматомасс-спектроскопия, потенциометрик титрлаш ҳамда моддаларни идентификациялашнинг кимёвий усуллари ёрдамида фойдаланилгани билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти карбоксил гуруҳлар тутган янги мономерлар синтези ва уларнинг радикал полимерланиш кинетикаси, лимон кислотаси асосида олинган янги сувда эрувчан ва бўкувчан стимул-сезгир, реакцион қобилиятли полимерлар олиниши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти лимон кислотаси асосида сувда эрувчан ва бўкувчан янги полимерлар синтез қилинганлиги, олинган гидрогеллардан органик ва ноорганик моддаларни сорбентлари сифатида фойдаланиш мумкинлиги ва ушбу гидрогеллар оқава сувлардан металл ионларини тозалашда амалий синовларидан ўтказилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Лимон кислотаси асосидаги карбоксил гуруҳ тутган янги функционал полимерлар ва полимер гидрогеллар олиш ҳамда уларнинг физик-кимёвий хоссалари бўйича олинган натижалар асосида:

полиакриламидо-N-метилен лимон кислотасининг синтези учун ташкилот стандарти «Ўзстандарт» агентлиги томонидан тасдиқланган (Ts 303377596-001:2020). Натижада, корхоналарда полимерни олиш, сақлаш ва ундан фойдаланиш бўйича стандарт шароитлар яратиш имконини берган;

полиакриламидо-N-метилен лимон кислотаси асосида олинган полимер гидрогеллар «Olmalıq kon-metallurgiya kombinati» АЖ амалиётига жорий этилган («Olmalıq kon-metallurgiya kombinati» АЖ корхонасининг 2020 йил 12 декабрдаги АС-08964-сон маълумотномаси). Натижада, техник оқава сувлардан мис (II) ионларини ажратиб олиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Диссертация ишининг натижалари 7 та, жумладан, 4 та халқаро ва 3 та республика илмий-амалий анжуманларида тақдим қилиниб муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 16 та илмий иш чоп этилган, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 9 та мақола, жумладан, 4 таси республика ва 5 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати, иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 106 бетни ташкил этади.¹

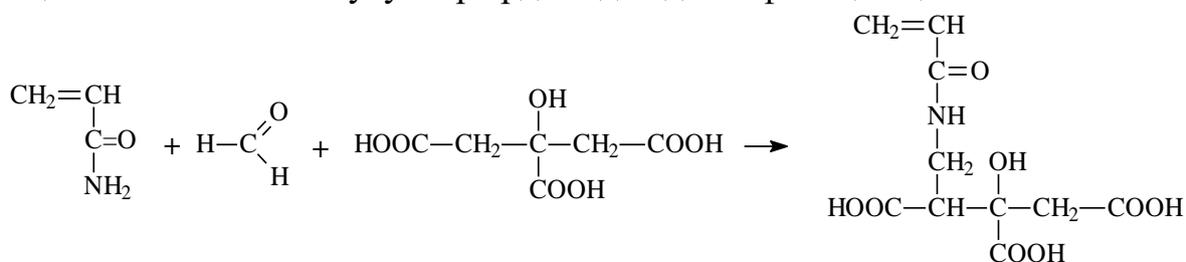
ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти ёритилган, натижаларни амалиётга жорий қилиш, нашр этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **«Карбоксил гуруҳлар тутган функционал полимерлар синтезининг ўзига хослиги»** номли биринчи бобида карбоксил гуруҳ тутган мономерларнинг полимерланиш ва сополимерланишининг ўзига хос жиҳатлари, улар асосидаги чокланган полимерлар синтези ва улардан фойдаланиш истиқболлари кўриб чиқилган ва таҳлил қилинган. Адабий маълумотлар умумлаштирилган ва илмий-таҳлилий хулосалар чиқарилган, улар асосида диссертация ишининг мақсади, вазифалари, долзарблиги ва муҳимлиги белгилаб берилган.

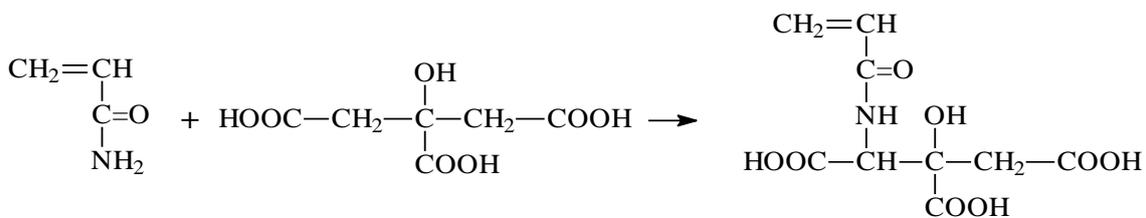
«Лимон кислотаси асосида мономерлар синтези ва уларнинг полимерланиш жараёнини тадқиқ қилиш» номли иккинчи бобда лимон кислотаси асосидаги янги мономерлар-акриламидо-N-метилен-лимон (AA-N-МЛК) ва акриламидо-N-лимон кислоталарининг (AA-N-ЛК) синтези ва уларнинг сувли эритмаларда радикал полимерланиш жараёнини тадқиқ қилишга оид маълумотлар келтирилган.

Олинган мономерларнинг тузилиши элемент анализи, ИҚ-, хромато-масс-спектрофотометрия каби физик-кимёвий ҳамда кислота ва бром сонини аниқлаш каби кимёвий усуллар ёрдамида идентификация қилинган.



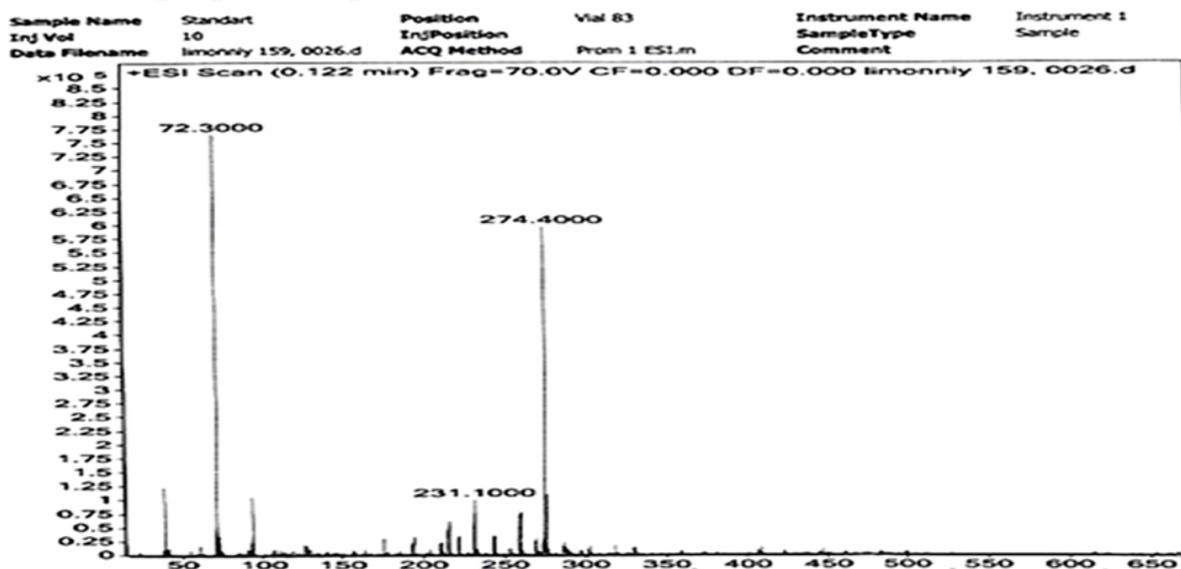
Акриламидо-N-метилен-лимон кислотаси (AA-N-МЛК)

¹ Муаллиф диссертация ишини бажаришда берган илмий маслаҳатлари учун кимё фанлари доктори, проф. М.Г.Мухамедиевга ўзининг самимий миннатдорчилигини билдиради.

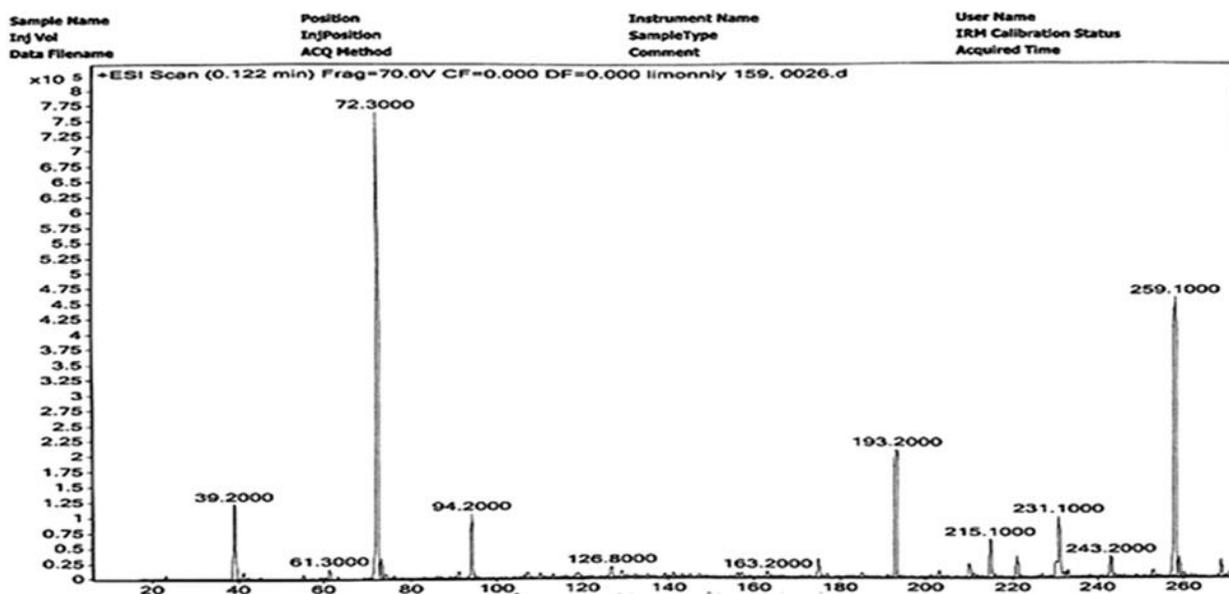


Акриламидо-N-лимон кислотаси (AA-N-ЛК)

1- ва 2-расмларда AA-N-МЛК ва AA-N-ЛК мономерларнинг хромато-масс-спектрлари келтирилган.



1-расм. Акриламидо-N-метилен-лимон кислотасининг хромато-масс-спектри

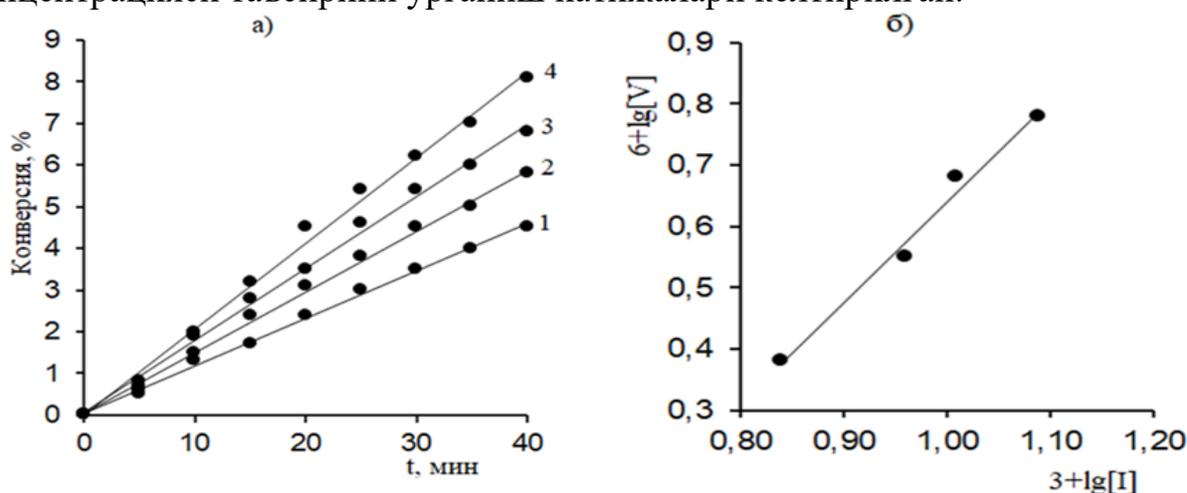


2-расм. Акриламидо-N-лимон кислотасининг хромато-масс-спектри

1-расмдаги спектрдан кўриниб турибдики, AA-N-МЛКнинг молекуляр массаси 274,4 га тенг, бу модданинг назарий ҳисобланган молекуляр массаси эса 275 га тенг бўлиб, уларнинг қийматлари бир-бирига жуда яқин. 2-расмда

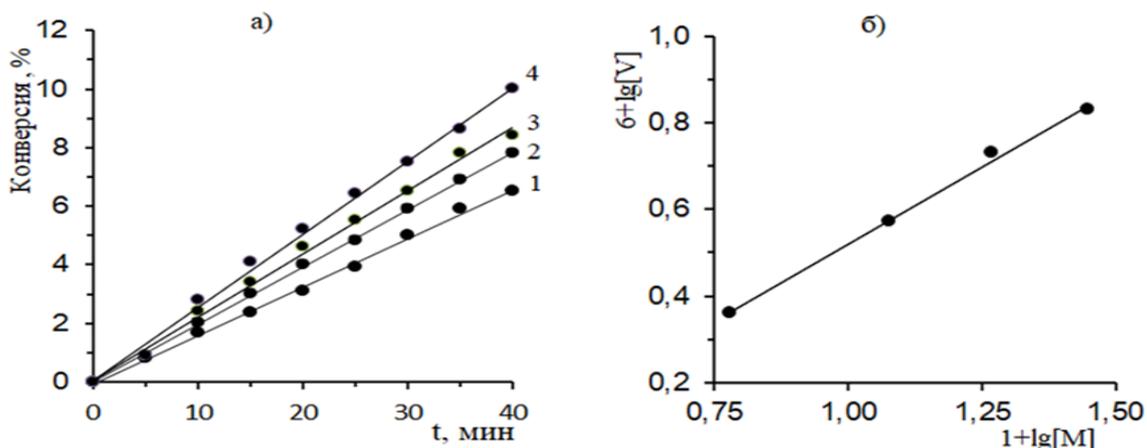
келтирилган АА-Н-ЛК спектрида модданинг молекуляр массаси 259,1 га тенг, бу ҳам мономернинг назарий ҳисобланган молекуляр массаси 260 га жуда яқин. Шундай қилиб, ҳар икки мономернинг назарий ҳисобланган ва хромато-масс-спектрофотометрия усули билан аниқланган молекуляр массалари бири-бирига жуда яқин бўлиб, улар орасидаги фарқ $\pm 0,5\%$ катта эмас. Шунингдек, ҳар икки мономерларнинг спектрларида молекуляр массаси 72,3 га тенг бўлган фрагментлар интенсив сигнал билан яққол ажралиб турганини кўриш мумкин. Мономерларнинг парчаланишидан ҳосил бўладиган ва ушбу молекуляр массага эга модда бу акрил кислотасига тўғри келади. Буни мономерларнинг таркибидаги -СО-НН- боғининг узилишида карбонил гуруҳида Мак-Лафферти қайта гуруҳланиши содир бўлиб, ҳар икки ҳолатда ҳам парчаланиш маҳсулотларидан бири сифатида акрил кислотаси ҳосил бўлиши билан тушунтириш мумкин.

АА-Н-МЛК ва АА-Н-ЛКнинг радикал полимерланиш кинетикасини тадқиқ қилиш сувли эритмаларда, 333 К ҳароратда, азо-изомой кислотасининг динитрилидан (АИКД) инициатор сифатида фойдаланиб амалга оширилди. 3-расмда АА-Н-ЛКнинг полимерланиш кинетикасига инициатор концентрацияси таъсирини ўрганиш натижалари келтирилган.



3-расм. АА-Н-ЛК конверсиясининг реакция давомийлиги (а) ва мономернинг полимерланиш тезлигини инициатор концентрациясига боғлиқлиги (б). 1, 2, 3, 4- инициатор концентрациялари мутаносиб ҳолда 6×10^{-3} ; $4,8 \times 10^{-3}$; $3,6 \times 10^{-3}$; $2,4 \times 10^{-3}$ моль/л. $[M]=0,38$ моль/л, $T=333$ К.

3-расмдан кўриниб турибдики, мономернинг сувли эритмада полимерланиш тезлиги инициатор концентрацияси ортиши билан ортиб бормоқда, ҳисоблашлар инициатор бўйича полимерланиш реакцияси тартиби $0,5 \pm 0,05$ га тенг эканлигини кўрсатди. Бу АА-Н-МЛКнинг тадқиқ қилинган шароитларда полимерланиш жараёнини гомоген тизимда кетаётгани ва ўсаётган занжирларнинг узилиши бимолекуляр механизм бўйича бораётганидан дарак беради. Тадқиқотлар АА-Н-МЛКнинг радикал полимерланишида ҳам инициатор бўйича полимерланиш реакцияси тартиби 0,5 га тенглигини кўрсатди. 4-расмда АА-Н-ЛКнинг реакция аралашмадаги концентрациясини унинг полимерланиш кинетикасига таъсири келтирилган.



4-расм. AA-N-ЛК конверсиясининг реакция давомийлиги (а) ва мономернинг полимерланиш тезлигини унинг концентрациясига боғлиқлиги (б). 1,2,3,4-мономер концентрацияси мутаносиб ҳолда 0,23, 0,38, 0,54, 0,69 моль/л. $[I]=6 \times 10^{-3}$ моль/л, $T=333K$.

4-расмда келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, реакция аралашмада AA-N-ЛКнинг концентрацияси кўпайиши билан унинг полимерланиш тезлиги ҳам ортиб бормоқда. AA-N-ЛК концентрациясининг полимерланиш тезлигига логарифмик боғлиқлик графиги асосида жараённинг мономер бўйича реакция тартиби $1,5 \pm 0,05$ га тенг эканлиги аниқланди. Худди шундай натижалар AA-N-МЛКнинг полимерланиш кинетикасини ўрганишда ҳам олинди. AA-N-МЛК ва AA-N-ЛКнинг радикал полимерланишида мономер бўйича реакция тартибининг назарий бир қийматидан юқори эканлигини уларнинг реакция аралашмада карбон кислоталарга хос ассоциацияланган ҳолатда эканлиги билан тушунтириш мумкин. Тадқиқотлар натижасида мономерлар радикал полимерланиш тезлигининг умумий тенгламалари келтириб чиқарилиб, улар бир хил кўринишга эга эканлиги аниқланди:

$$V_n = K_m \cdot [I]^{0,5} \times [M]^{1,5}$$

AA-N-МЛК ва AA-N-ЛК радикал полимерланиши турли ҳароратларда ҳам ўрганилиб, жараённинг баъзи бир кинетик ва термодинамик параметрлари қийматлари аниқланди (1- ва 2-жадваллар).

1-жадвал

AA-N-ЛКнинг сувли эритмаларда радикал полимерланишининг баъзи бир кинетик параметрлари қийматлари ($[M]=0,38$ моль/л, $[I]=6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.)

T, K	$V \cdot 10^6$, моль/лс	$K_m \cdot 10^4$	E, кЖ/моль	$(E_p - 1/2 E_o)$, кЖ/моль
323	2,34	1,3	86,6	22,6
333	6,50	3,6		
343	17,10	9,5		

Келтирилган маълумотлардан AA-N-ЛКнинг сувли эритмаларда радикал полимерланиш тезлиги AA-N-МЛКга нисбатан юқорироқ эканлиги кўриниб турибди. Ушбу ҳолатнинг сабабини аниқлаш учун мономерлар атомларининг эффектив зарядлари HyperChem 8 программаси ёрдамида РМЗ ярим эмпирик методи билан ҳисобланди. Ҳисоблаш натижалари AA-N-ЛК таркибидаги

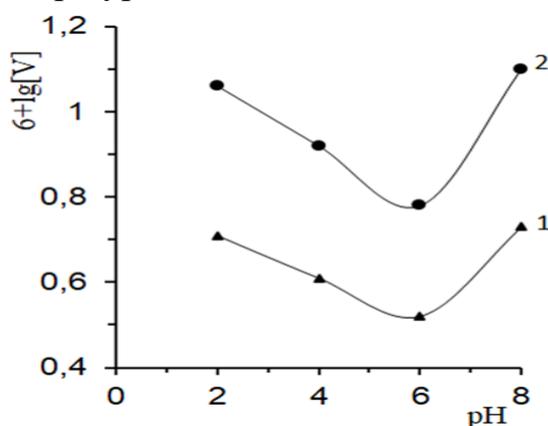
кўшбоғнинг барқорорлиги АА-N-МЛКни кига нисбатан юқорироқ эканлигини кўрсатди, бу эса унинг реакция қобилияти пастроқ бўлишига сабаб бўлади.

2-жадвал

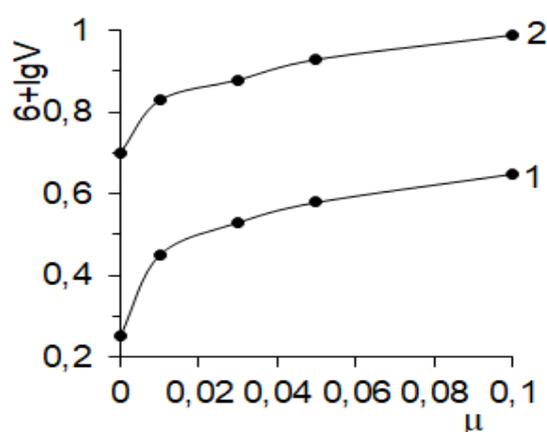
АА-N-МЛКнинг сувли эритмаларда радикал полимерланишининг баъзи бир кинетик параметрлари қийматлари. ($[M]=0,38$ моль/л, $[I]=6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.)

Т, К	$V \cdot 10^6$, моль/лс	$K_m \cdot 10^4$	E , кЖ/моль	$(E_p - 1/2 E_o)$, кЖ/моль
323	1,04	0,6	94,9	30,9
333	3,20	1,8		
343	9,91	5,5		

АА-N-МЛК ва АА-N-ЛК таркибларида бир нечтадан карбоксил гуруҳлар мавжуд бўлгани учун ҳам, шубҳасиз, уларнинг радикал полимерланиш тезлигига эритмада ушбу гуруҳларининг ионланиш ҳолатини ўзгартирувчи турли омиллар ўз таъсирини кўрсатади. Шунинг учун ҳам, мономерларнинг полимерланиш кинетикасига сувли эритманинг рН қиймати ва ион кучи таъсири ўрганилди.



5-расм. АА-N-МЛК (1) ва АА-N-МЛК (2) радикал полимерланиш тезлигининг эритма рН қийматига боғлиқлиги



6-расм. АА-N-МЛК (1) ва АА-N-МЛК (2) радикал полимерланиш тезлигининг эритма ион кучига боғлиқлиги

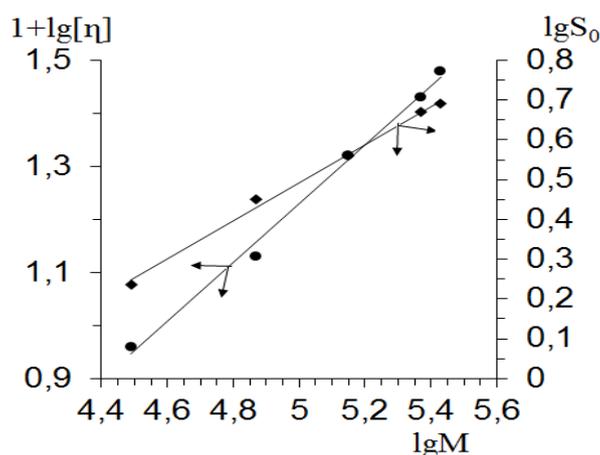
Натижада ҳар икки мономер учун ҳам полимерланиш тезлигини реакция аралашма рН қийматига боғлиқлик эгри чизиқлари экстремал характерга эга бўлиб (5-расм), ушбу эгриларнинг минимум қийматлари нейтрал муҳитларга тўғри келиши аниқланди, ушбу ҳолат В.А.Кабановнинг “ион жуфтликлар” назарияси билан тушунтирилди. Реакция эритмага қуйимолекуляр ионлар киритилиши билан мономерларнинг полимерланиш тезлигининг ортиши (6-расм) сабаби эса, уларнинг ўсаётган макромолекула ва мономер молекуласининг манфий зарядланган карбоксил гуруҳлари орасидаги ўзаро электростатик итариш кучларининг экранилаши билан тушунтирилди.

Шунингдек, чокловчи восита (ЧВ) иштирокида АА-N-МЛК ва АА-N-МЛКни полимерлаш оркали полимер гидрогеллар ҳам синтез қилинди. Бунда ЧВ сифатида N, N-метилен-бис-акриламиддан (МБАА) фойдаланилди. Ҳосил бўлаётган гидрогелларнинг бўкиш даражасига унинг таркибидаги МБАА концентрацияси, реакция давомийлиги ва ванна модулининг таъсири

ўрганилди. Гидрогеллар таркибида ЧВ масса улуши ортиши уларнинг бўкиш даражасининг кескин камайишига олиб келади. Бунинг сабаби шундаки, гел таркибидаги ЧВ миқдори ортиши билан макромолекулалар орасидаги чоклар миқдори ҳам ортиб боради, бу эса ўз навбатида гелнинг сувда бўкиш даражасининг камайишига сабаб бўлади. Реакцион аралашма таркибидаги ЧВ миқдорининг ортиши билан нафақат полимерларнинг ҳосил бўлиш унуми, шунингдек, унинг таркибидаги гелъ фракциялар унуми ҳам ортади. Реакция давомийлигининг ортиши полимерларнинг ҳосил бўлиш унуми, ундаги гелъ фракциянинг миқдори ва уларнинг бўкиш даражасининг ошишига олиб келади. Гидрогеллар синтезида ванна модули, яъни эритувчи ҳажмининг мономерлар ҳажмига бўлган нисбатини ортиб бориши билан ҳосил бўлаётган гидрогелларнинг бўкиш даражаси ҳам ошиб бориши аниқланди. Гидрогелларнинг бўкиш даражасининг энг юқори кўрсаткичи ванна модули 10 га тенг бўлганда кузатилди.

Диссертациянинг «**Олинган полимерларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш**» номли учинчи бобида АА-N-МЛК ва АА-N-ЛК асосида синтез қилинган чизикли ва чокланган тузилишга эга полимерларнинг физик-кимёвий хоссалари тадқиқ қилинган.

Ушбу бобда чизикли тузилишга эга ПАА-N-МЛК ва ПАА-N-ЛК сувли эритмаларининг гидродинамик хоссалари ва ионланиши тадқиқ қилинган. Хусусан, ушбу полимерлар эритмаларининг вискозиметрия усули билан қовушқоқлиги ўрганилганда, уларнинг сувли эритмаларининг келтирилган қовушқоқлигини концентрацияга боғлиқлик графигидаги эгрилари полиэлектролит эритмалари учун хос кўринишга эга эканлиги аниқланган. Полимер эритмасига маълум концентрацияли қуйимолекуляр тузнинг (КСІ) киритилиши эса ушбу боғлиқликдаги эгриларнинг тўғриланишига олиб келади, бу эса полимер эритмасининг характеристик қовушқоқлигини аниқлаш имконини беради. Синтез қилинган полимерларнинг молекуляр массаларини (М) аниқлаш учун уларни эритмадан бўлиб чўктириш усули билан фракцияларга ажратилди. Натижада ҳар бир полимернинг бештадан фракцияси олинди. Олинган фракцияларнинг масса улуши, 0,5Н КСІ эритмасидаги характеристик қовушқоқликлари $[\eta]$ ва тезланишли ультрацентрифугалаш усули билан седиментация константалари (S_0) топилди. Олинган натижалар асосида Флори-Манделькерн тенгламаси ёрдамида полимер фракцияларининг молекуляр массаларини ҳисоблаб топилди. Полимер фракцияларининг S_0 , ва $[\eta]$ кийматларининг уларнинг молекуляр массаси логарифмик қийматларига боғлиқликлари тўғри чизикли кўринишга эга эканлиги аниқланди (7-расм).



7-расм. ПAA-N-МЛК фракцияларининг $\lg[\eta]$ ва $\lg S_0$ қийматларини $\lg M$ қийматиға боғлиқлиги

Полимерларнинг 0,5Н КСІ сувли эритмаларида $[\eta]$ ва S_0 қийматларини аниқлаш орқали уларнинг молекуляр массаларини ҳисоблаб топиш тенгламалари келтириб чиқарилди:

$$\text{ПAA-N-ЛК учун: } [\eta] = 4,57 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,63}, S_0 = 1,82 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,43}$$

$$\text{ПAA-N-МЛК учун: } [\eta] = 1,23 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,56}, S_0 = 1,36 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,48}$$

Полимер эритмаларининг сувли эритмаларини потенциометрик титрлаш натижаларини Гендерсон-Хасселбах тенгламаси ёрдамида қайта ишлаш орқали ПAA-N-МЛК ва ПAA-N-ЛК учун pK_0 қийматлари ҳисоблаб топилиб, улар мос равишда 3,6 ва 3,7 га тенглиги аниқланди. Ушбу тенгламадан фойдаланиш, шунингдек полимерларни ионланишига таъсир қилувчи электростатик, конформацион ва бошқа эффектларнинг қийматлари ҳисоблаб топилди, улар 3-жадвалда келтирилган.

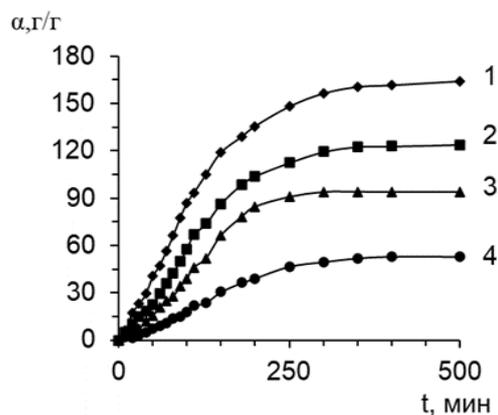
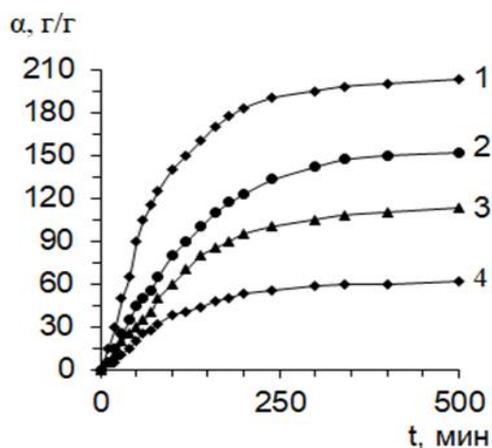
3-жадвал

Полимерларнинг ионланиш энергиялари қийматлари

Полимер	$\Delta G_{\text{эл}}$, Ж/моль	$\Delta G_{\text{хар}}$, Ж/моль	ΔG_{α} , Ж/моль
ПAA-N-МЛК	700	11825	12525
ПAA-N-ЛК	665	12382	13249

Тадқиқотлар ПAA-N-МЛК ва ПAA-N-ЛКнинг сувли эритмада ионланишига конформацион эффектлар таъсири йўқ эканлигини кўрсатди.

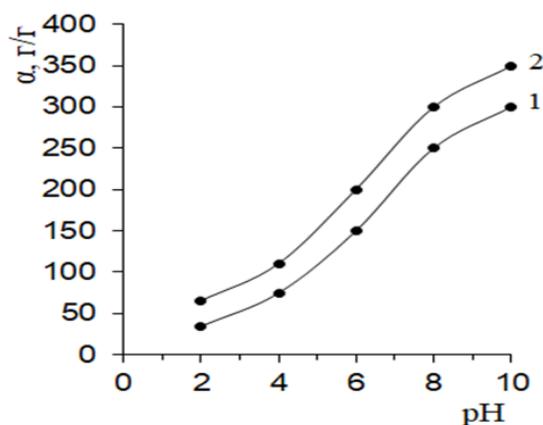
ПAA-N-МЛК ва ПAA-N-ЛК асосида олинган чокланган тузилишга эга гидрогелларнинг сувли эритмаларда бўқиш кинетикаси тадқиқ қилинди. Гидрогелларнинг бўқиш даражасига уларнинг таркибидаги ЧВ концентрацияси таъсири 8-расмда келтирилган.



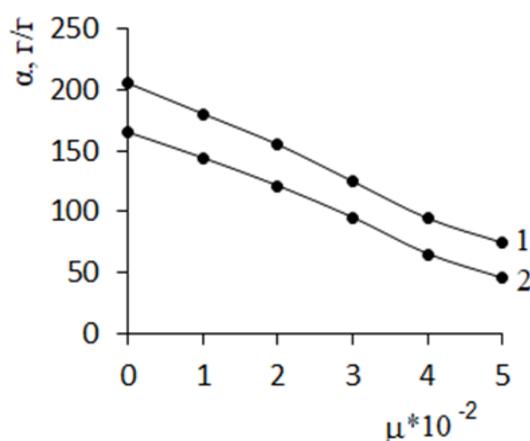
8-расм. ПAA-N-ЛК ва ПAA-N-МЛК асосидаги гидрогелларнинг сувли эритмаларда бўқиш кинетикаси. 1, 2, 3, 4-гидрогеллардаги ЧВ миқдори мос равишда 1; 2; 3; 5 масса %; T=295K.

8-расмдан кўриниб турибдики, гидрогелларнинг бўқиш даражаси уларнинг таркибидаги ЧВ концентрацияси ортиши билан камайиб бормоқда. Гидрогелларнинг бўқиш кинетикасини ўрганиш натижалари асосида уларнинг бўқиш константалари қийматлари ҳам ҳисоблаб топилди. Олинган натижалар таҳлили гидрогел таркибида ЧВ миқдорининг ортиши уларнинг бўқиш тезлиги камайишига олиб келишини кўрсатди.

Карбоксил функционал гуруҳлар тутган гидрогелларнинг бўқиш даражаси эритма рН қиймати ва ион кучи ўзгаришига жуда сезгир бўлади, шунинг учун гидрогелларнинг бўқиш даражасига уларнинг таъсири ўрганилди (9-10-расм).



9-расм. ПAA-N-ЛК (1) ва ПAA-N-МЛК (2) асосидаги гидрогелининг бўқиш даражасининг эритма рН қийматига боғлиқлиги

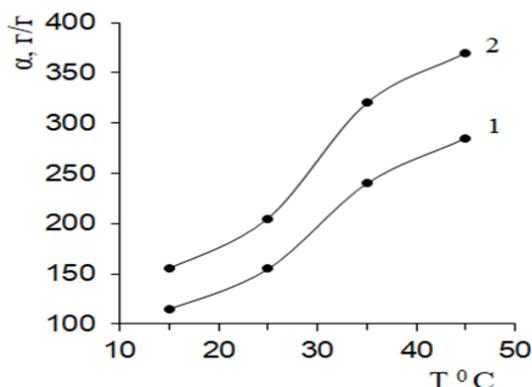


10-расм. ПAA-N-ЛК (1) ва ПAA-N-МЛК (2) асосидаги гидрогелининг бўқиш даражасининг ион кучига боғлиқлиги

9-расмдан кўриниб турибдики, эритма рН қийматининг камайиши гидрогелларнинг бўқиш даражасининг камайишига олиб келади. Бунинг сабаби шундаки, эритма рН қийматининг камайиши билан гидрогел таркибидаги карбоксил гуруҳларининг ионланиш даражаси ҳам камаяди, натижада бир хил зарядланган карбоксил ионларининг ўзаро итарилиш кучи камайиб, бу ўз навбатида гидрогелнинг бўқиш даражасининг ҳам камайишига

олиб келади. Ишқорий шароитда эса ушбу ҳодисанинг акси кузатилади. 10-расмдан кўришиб турибдики, эритма ион кучининг ортиши билан гелларнинг бўкиш даражаси ҳам шунчалик камайиб боради. Бу ҳолатни макромолекуладаги бир хил зарядланган гуруҳларнинг қуйимолекуляр ионлар томонидан экранланиши билан тушунтириш мумкин.

ПАА-N-МЛК ва ПАА-N-ЛК асосида синтез қилинган гидрогелларнинг бўкиш даражасига ҳароратнинг таъсири ўрганилганда, эритма ҳароратининг ортиши уларнинг сувли эритмаларда бўкиш даражасининг ортишига олиб келиши аниқланди. Олинган натижалар 11-расмда келтирилган.



11-расм. ПАА-N-ЛК (1) ва ПАА-N-МЛК (2) асосидаги гидрогелининг бўкиш даражасининг эритма ҳароратига боғлиқлиги. ЧВ миқдори гидрогел курук массасининг 1% ташкил қилади.

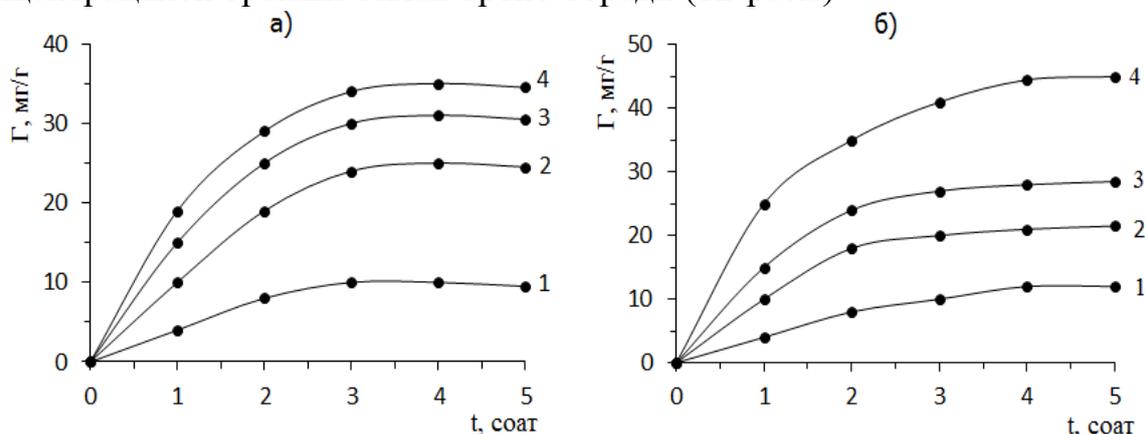
Демак, олинган натижалар асосида ишда синтез қилинган гелларнинг бўкиш даражаси нафақат эритма рН қийматларига, шунингдек, ҳарорат ўзгаришига ҳам боғлиқ деган хулоса қилиш мумкин. Бундай полимерлар ҳам рН-, ҳам ҳарорат сезгир хоссага эга бўлган стимул-сезгир полимерлар ҳисобланади.

Диссертациянинг «**Лимон кислота асосида олинган полимер гидрогелларнинг сорбцион хоссалари**» номли тўртинчи бобида ПАА-N-ЛК асосидаги гидрогелларнинг статик шароитларда сувли эритмалардан органик бўёқ моддалари ҳамда мис (II) ионларини сорбция қилиш қобилияти ўрганилган.

Гидрогелларни эритмалардан органик моддаларни сорбциясини ўрганиш учун модел бирикмалар сифатида бриллиант яшили (БЯ) ва метилен кўки (МК) танлаб олинди. Чунки ушбу моддалар нафақат бўёқ моддалар, шунингдек, антисептик хусусиятга эга тиббий воситалар ҳам ҳисобланиб, гидрогелларга дори воситаларни пролонгацияланишини ўрганиш учун модел бирикмалар бўлиб хизмат қилиши мумкин. БЯ, одатда, оксалатли туз (тетраэтил-4, 4-диаминотрифенилметана оксалат) кўринишида тиббиётда кенг ишлатилади, шунинг учун ҳам ишда модданинг ушбу туздан фойдаланилди. МК эритмалари тайёрлашда ҳам унинг туз шаклидан (N,N,N',N'-тетраметилтионин хлорид тригидрат) фойдаланилди. Сорбция жараёнида БЯ ва МКнинг эритмадаги концентрацияларининг ўзгариши UV-5100 спектрофотометри ёрдамида спектрофотометрик усулда аниқланди. Бунинг учун аввал БЯ ва МКнинг оптик спектрлари олиниб, уларнинг мос равишда

590 нм ва 665 нм тўлқин узунликларида максимум нур ютиш қобилиятига эга эканлиги аниқланди. Бўёқ моддаларнинг максимал тўлқин узунликларидаги оптик зичликларини, уларнинг эритмадаги концентрацияга боғлиқлик графиклари асосида моддаларнинг эритмадаги концентрация ўзгаришлари аниқланди.

Тадқиқотлар шуни кўрсатдики, ПАА-N-ЛК асосидаги гидрогелларнинг бўёқ моддаларини сорбция қилиш қобилияти модданинг эритмадаги концентрацияси ортиши билан ортиб боради (12-расм).



12-расм. ПАА-N-ЛК асосидаги гидрогелларни эритмадан БЯ (а) ва МК (б) сорбция қилиш кинетик эгри чизиқлари. 1,2,3,4-эритмадаги БЯ ва МК нинг концентрациялари мос равишда 20; 40; 60; 100 мг/л. Ҳарорат 303К.

12-расмдан кўриниб турибдики, адсорбция жараёнида мувозанат 4 соат атрофида қарор топади. Жараён ўз-ўзича боради. Бўёқ моддаларининг сорбция жараёни турли ҳароратларда ҳам ўрганилди. Олинган натижалар Ленгмюр ва Фрейндлих моделлари асосида қайта ишланди, ҳисоблаб топилган параметрлар қийматлари эса 4- ва 5-жадвалларда келтирилган.

4-жадвал

Бриллиант яшилини сувли эритмадан ПАА-N-ЛК асосидаги геллар томонидан сорбциясида Ленгмюр ва Фрейндлих изотермалари константалари қийматлари

Т, К	Ленгмюр изотермаси				Фрейндлих изотермаси		
	Г, мг/г	К, л/мг	R_L	R^2	K_f	1/n	R^2
283	80,10	0,0194	0,34	0,9782	2.35	0,75	0,9446
293	95,20	0,0201	0,32	0,9888	2.52	0,80	0,9615
303	125,41	0,0218	0,31	0,9783	3.09	0,83	0,9769

5-жадвал

Метилен кўкини сувли эритмадан ПАА-N-ЛК асосидаги геллар томонидан сорбциясида Ленгмюр ва Фрейндлих изотермалари константалари қийматлари

Т, К	Ленгмюр изотермаси				Фрейндлих изотермаси		
	Г, мг/г	К, л/мг	R_L	R^2	K_f	1/n	R^2
283	62,50	0,030	0,250	0,9951	3,58	0,63	0,9876
293	71,42	0,042	0,125	0,9974	4,24	0,69	0,9775
303	90,90	0,051	0,167	0,9913	5,26	0,71	0,9671

Сорбция жараёни учун энг яхши изотермик модель корреляция коэффициентларини, яъни R^2 қийматларини баҳолаш орқали танлаб олинди. Жадваллардан кўриниб турибдики, Ленгмюр модели бўйича ҳисобланган R^2 қийматлари барча ҳолатларда Фрейндлих моделига нисбатан юқорироқ қийматларга эга. Бу адсорбент юзаси бўёқ модда моноқатлами билан қопланган деб тахмин қилишга асос бўлади. Иккала модел бўйича ҳисобланган Γ_∞ ва K_F қийматлари ҳарорат ортиши билан катталашиб бораётгани кўриниб турибди. Бу адсорбция ҳарорат ортиши билан ортаётганини, яъни ушбу жараён хемосорбция механизми билан боради. Ишда, шунингдек, бўёқ моддаларини гидрогелга ютилиш жараёнининг баъзи бир термодинамик функциялари ҳисоблаб топилди, олинган натижалар 6- ва 7-жадвалларда келтирилган.

6-жадвал

Бриллиант яшилини сувли эритмадан ПАА-N-ЛК асосидаги геллар томонидан сорбцияси жараёнида термодинамик функцияларнинг ўзгариши

T, K	Γ_∞ , мг/г	lnK	ΔG , Ж/моль	ΔH , Ж/моль	ΔS , Ж/моль·К
283	80,1	0,65	-1468,63	2100	12,61
293	95,23	0,65	-1656,26		12,82
303	125,4	1.02	-2569,52		15,41

7-жадвал

Метилен кўкини сувли эритмадан ПАА-N-ЛК асосидаги геллар томонидан сорбцияси жараёнида термодинамик функцияларнинг ўзгариши

T, K	Γ_∞ , мг/г	lnK	ΔG , Ж/моль	ΔH , Ж/моль	ΔS , Ж/моль·К
283	62,5	0,71	-1645,88	3833,33	19,36
293	71,4	1,15	-3163,84		23,88
303	90,9	1.40	-3526,79		24,29

Жадваллардан кўриниб турибдики, бўёқ моддаларнинг гидрогелларга сорбция жараёни эркин энергияни манфий қийматда ўзгариши билан ўз-ўзидан боради. ΔH ни мусбат қийматлари шунини кўрсатадики, адсорбция жараёни эндотермик характерга эга, ΔS мусбат қиймати қаттиқ фаза/эритма фазалар чегарасида адсорбция жараёнида хаотикликнинг ортаганлигини кўрсатади, бу гидрогелдан адсорбирланган сув молекулаларининг йўқолиши билан боғлиқ.

ПАА-N-ЛК асосидаги гидрогелларни металл ионларини сувли эритмалардан адсорбция қилиши қобилятини ўрганиш мақсадида ишда $Cu(II)$ ионларини сорбцияси ўрганилди. Сорбция жараёнини эритмадаги металл иони концентрациясига боғлиқлиги ҳамда ҳароратнинг жараёнга таъсири аниқланди. Олинган натижалар Ленгмюр модели ёрдамида қайта ишланди. 8-жадвалда гелларнинг эритмадан $Cu(II)$ ионлари сорбциясини ўрганишда олинган натижалар келтирилган.

Эритмадан мис (II) ионларини ПAA-N-ЛК асосидаги гидрогеллар томонидан сорбцияси жараёнида термодинамик функцияларнинг ўзгариши

T, K	Γ_{∞} , ммоль/г	K, л/ммоль	ΔG , Ж/ммоль	ΔH , Ж/ммоль	ΔS , Ж/ммоль·K
293	31,87	3,70	-3185,56	-14989	62,06
303	44,65	9,17	-5579,57		67,91
313	53,36	16,60	-7307,34		71,26

Жадвалдан кўришиб турибдики, Cu(II) ионлари сорбцияси ўз-ўзидан эркин энергияни, энтальпия ва энтропияларнинг манфий ўзгариши билан боради. Энтропиянинг манфий ўзгариши системани эритмадаги компонентларнинг камайиши ҳисобига тартиблашганини кўрсатади.

Бешинчи боб «Полимерлар синтези ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш услублари» деб номланиб, унда қўлланилган реактивларнинг тавсифи, мономерлар, полимерлар ва гидрогелларни синтез қилиш усуллари, олинган полимерларнинг хоссаларини тадқиқ қилишда қўлланилган тадқиқот услублари келтирилган.

ХУЛОСАЛАР

1. Лимон кислотаси асосида янги мономерлар -акриламидо-N-метилен-лимон ва акриламидо-N-лимон кислоталари синтез қилиниб, улар асосида сувда эрийдиган ва бўкадиган реакция қобилиятли полимерлар олиш усуллари таклиф этилган.

2. Синтез қилинган мономерларнинг сувли эритмаларда радикал полимерланиш кинетикаси ўрганилиб, жараёнлар тезлигининг умумий тенгламалари келтириб чиқарилган.

3. Синтез қилинган полимерларнинг ионланиш константалари, ионланишига таъсир қилувчи электростатик ва конформацион энергиялари қийматлари аниқланди ва полимерларнинг 0,5N KCl сувли эритмаларида $[\eta]$ ва S_0 қийматларини аниқлаш орқали уларнинг молекуляр массаларини ҳисоблаб топиш тенгламалари келтириб чиқарилган.

4. Акриламидо-N-метилен-лимон ва акриламидо-N-лимон кислоталари асосида чокланган тузилишли гидрогелларнинг бўқиш даражасига, уларнинг синтез шароитлари таъсири аниқланди ва гидрогелларнинг сувли эритмаларда бўқиши ўрганилиб, улар стимул-сезгир хоссали полимерлар сифатида тавсия этилган.

5. Гидрогелларнинг сувли эритмалардан органик ва ноорганик моддаларни сорбция қилиш қобилияти ўрганилиб, улардан гел кўринишидаги сорбентлар сифатида фойдаланишга тавсия қилинган.

6. Полиакриламидо-N-метилен лимон кислотасини сақлаш, ундан фойдаланиш ва бошқа кўрсаткичларининг техникавий шартлари ишлаб чиқилди, полимер гидрогеллар техник оқава сувлардаги Cu(II) ионларини ажратиб олиш учун тавсия этилган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.09.2020.К.82.02 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ЧИРЧИКСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
ПЕДАГОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ ТАШКЕНТСКОЙ ОБЛАСТИ**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

ГУЛЯМОВА ПРОДА БОТИРЖОНОВНА

**СИНТЕЗ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЛИМОННОЙ
КИСЛОТЫ И ИХ СВОЙСТВА**

02. 00. 06 - Высокмолекулярные соединения

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

Чирчик– 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2020.4. PhD/К54.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (www.cspi.uz.ilmiy-kengash) и на Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу (www.ziynet.uz)

Научный руководитель:

Махкамов Музаффар Абдугаппарович
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Каримов Махмуд Муратович
доктор химических наук

Бекназаров Хасан Сойибназарович
доктор технических наук

Ведущая организация:

Ташкентский химико-технологический институт

Защита диссертации состоится « ____ » _____ 2021 г. в ____ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.09.2020.К.82.02 по присуждению учёных степеней при Чирчикском государственном педагогическом институте Ташкентской области. (Адрес: 111720, Ташкентская область, г.Чирчик, ул. Амира Темура, дом 104. Тел.: (0370) 716-68-05; факс: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Чирчикского государственного педагогического института Ташкентской области. Адрес: 111720, Ташкентская область, г.Чирчик, ул. Амира Темура, дом 104. Тел.: (0370) 716-68-05; факс: (0370) 716-68-11 (зарегистрирована за № _____).

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2021 года.

(реестр протокол рассылки № _____ от _____ 2021 года).

О.Э.Зиядуллаев

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

Г.К.Отамухамедова

Ученый секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.х.н. по химии (PhD)

А.С.Рафиков

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире для решения различных практических задач с большим успехом применяются функциональные полимеры. Поэтому повышается внимание на исследования по синтезу новых функциональных гидрофильных полимеров и определению их физико-химических свойств. Эти полимеры успешно используются в медицине, фармакологии, биотехнологии, сельском хозяйстве, текстильной промышленности, защите окружающей среды. Функциональные полимеры имеют большие перспективы в создании стимул-чувствительных систем, области биотехнологии и нанотехнологии, они имеют особое значение в иммобилизации биологически активных веществ и создании терапевтических систем с пролонгированным действием.

В мире значительное внимание уделяется регулированию процесса полимеризации мономеров, содержащих карбоксильные группы, по направленному улучшению физико-химических свойств полученных полимеров, углубленному изучению их взаимодействия с органическими и неорганическими соединениями, получению макромолекулярных терапевтических систем на их основе, созданию полимерных гидрогелей, полимерных композиций, содержащие наночастицы металлов и обладающие каталитическими свойствами, и стимул-чувствительных систем.

В нашей стране уделяется особое внимание решению проблем по созданию новых видов функциональных полимерных материалов на основе местного сырья и внедрению их в практику взамен импортируемой продукции, достигнуты определенные результаты в создании различных ионитов, лекарственных препаратов, гидро- и криогелей и других материалов. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан¹ намечены задачи по «производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, освоению выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечению на этой основе конкурентоспособности отечественных товаров на внешних и внутренних рынках». В связи с этим большое значение имеет получение новых водорастворимых и набухающих, перспективных функциональных карбоксилсодержащих полимеров, определение их свойств и сфер применения, а также их внедрения в практику в различных областях.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан от 10 апреля 2019 года № УП-5707 «О дальнейших мерах по ускоренному развитию фармацевтической отрасли республики в 2019 – 2021 годах», Постановлениях Президента Республики Узбекистан от 12 августа 2020 года №ПП-4805 «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям «химия» и «биология» от 6 ноября 2020 года №ПП-4884 «О дополнительных мерах по

¹Указ Президента республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 годы».

дальнейшему совершенствованию системы образования и воспитания», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

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

Степень изученности проблемы. Первые исследования по изучению физико-химических свойств карбоксилсодержащих полиэлектролитов связаны с таких учёными как Н.Kuhn (США), А.Katzir-Katchalsky (Израиль) и R.M.Fuoss (США). В.А.Кабанов и Д.А.Топчиев (Россия), которые одними из первых систематически изучали полимеризацию карбоксилсодержащих мономеров в водных растворах. Несравнимый вклад внесли такие ученых, как S.A.Rice (США) и M.Nagasawa (Япония) по изучению физико-химических свойств растворов полиэлектролитов, в том числе вязкости и ионизации. В области изучения комплексобразования полиэлектролитов с высоко- и низкомолекулярными соединениями широкомасштабные исследования проведены акад. Е.А.Бектуровым и проф. Е.А.Кудайбергеновым (Казахстан). Впервые в нашей республике проф. У.Н.Мусаевым были получены искусственные мономеры на основе природных биологически активных соединений и изучена их полимеризация, в частности впервые на основе алкалоидов и природных оксикислот были получены новые искусственных мономеры, полимеризацией и сополимеризацией которых созданы полимеры, обладающие собственной биологической активностью, а также макромолекулярные терапевтические системы с пролонгированным действием. В настоящее время в данном направлении продолжают исследования под руководством проф. М.Г.Мухамедиева. Исследования по синтезу различных синтетических и искусственных полиэлектролитов и изучению их физико-химических свойств проведены академиками Х.У.Усмановым, К.С.Ахмедовым, С.Ш.Рашидовой, М.А.Аскарным, А.С.Тураевым, А.Т.Джалиловым, Г.Р.Рахмонбердиевым, профессорами Т.М.Бабаевым, Ф.А.Магрупповым, А.А.Саримсаковым, У.К.Ахмедовым, Х.И.Акбаровым.

Ранее были получены искусственные мономеры на основе оксикислот, в том числе гликолевой и молочной кислот и полимеры на их основе. Но научные исследования по синтезу мономеров на основе лимонной кислоты и изучению их полимеризации не проводились. Данная диссертационная работа посвящена проведению научных исследований по синтезу новых искусственных мономеров на основе лимонной кислоты, исследованию их полимеризации, изучению физико-химических свойств полученных полимеров и определению областей их практического применения.

Взаимосвязь темы диссертации с научно-исследовательской работой высшего учебного заведения, в котором выполнялась диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана и проектов фундаментального Ф-7-56 "Научные основы создания стимул-

чувствительных композиционных полимерных гелей комбинированного действия" (2012-2016 гг.), а также прикладного ПЗ-20170925290 "Получение ионитов на основе местного сырья и их применение при сорбции цветных и редких металлов из промышленных отходов " (2018-2020 гг.).

Целью исследования является синтез новых мономеров и полимеров, содержащих карбоксильные группы, на основе лимонной кислоты, а так же определение их физико-химических свойств.

Задачами исследования являлись:

синтез новых мономеров на основе лимонной кислоты, содержащих карбоксильные группы;

изучение кинетики радикальной полимеризации синтезированных мономеров в водных растворах и определение влияние различных факторов на скорость ее протекания;

получение полимеров сшитой структуры на основе синтезированных мономеров, определение их способности к набуханию и факторов, влияющих на нее;

исследование физико-химических свойств водных растворов синтезированных полимеров;

исследование взаимодействия полученных полимеров с различными низкомолекулярными соединениями.

Объектами исследования являлись акриламидо-N-метилен- и акриламидо-N-лимонная кислоты, полимеры линейной и сшитой структуры, синтезированные на их основе.

Предметом исследования является радикальная полимеризация карбоксилсодержащих мономеров на основе лимонной кислоты, исследование физико-химических свойств полученных полимеров, определение физико-химических параметров их взаимодействия с низкомолекулярными соединениями.

Методы исследования. В работе были использованы УФ-, хромато-масс- и ИК-спектроскопия, гравиметрия, дилатометрия, вискозиметрия, потенциометрия и другие современные методы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые были синтезированы новые мономеры-акриламидо-N-метилен- и акриламидо-N-лимонная кислоты и установлено их строение;

выведены основные уравнения радикальной полимеризации синтезированных мономеров в водных растворах, доказано влияние рН-среды и ионной силы раствора на скорость образования полимеров;

впервые определены значения «K», « α » и « S_0 » для расчета молекулярных масс полимеров методами вискозиметрии и седиментации;

определено, что синтезированные гидрогели в водных растворах проявляют рН- и термочувствительные свойства.

Практические результаты исследования:

определены оптимальные условия синтеза новых искусственных функциональных полимеров, содержащих карбоксильные группы, на основе лимонной кислоты;

разработаны технические условия получения, хранения и использования полимеров;

впервые гидрогели были использованы в качестве эффективных сорбентов для сорбции органических и неорганических соединений из водных растворов.

Достоверность результатов исследования. Достоверность результатов исследования основывается применением таких физико-химических методов как ИК-, хромато-масс-спектрометрия, потенциометрическое титрование и химических методов идентификации.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в синтезе новых мономеров, содержащих карбоксильные группы, и кинетике их радикальной полимеризации, получении на основе лимонной кислоты новых водорастворимых и набухающих стимул-чувствительных, реакционно-способных полимеров.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что на основе лимонной кислоты синтезированы новые водорастворимые и набухающие полимеры; полученные гидрогели могут быть использованы в качестве сорбентов органических и неорганических веществ. Данные гидрогели прошли практические испытания при очистке сточных вод от ионов металлов и внедрены в производство.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов по синтезу новых функциональных полимеров и полимерных гидрогелей на основе лимонной кислоты, содержащих карбоксильные группы, и изучению их физико-химических свойств:

утверждён стандарт организации синтеза полиакриламида-N-метилена лимонной кислоты агентством “Узстандарт” (Ts 303377596-001:2020). Результаты дали возможность создания стандартных условий синтеза, хранения и использования полимеров на предприятиях;

полимерные гидрогели, полученные на основе полиакриламида-N-метилена лимонной кислоты, внедрены в практику Алмалыкского ГМК (Справка №08964 от 12 декабря 2020 года АГМК). Результаты дали возможность выделения ионов меди из технических сточных вод.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были представлены и обсуждены в 7, в том числе в 4 международных и 3 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 16 научных работ. Из них 9 научных статей, в том числе 4 в республиканских и 5 зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы, приложений. Объём диссертации составляет 106 страниц .

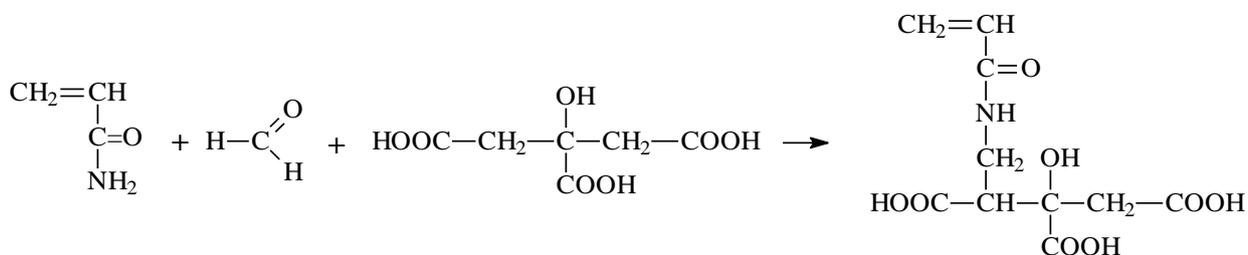
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, поставлены его цели и задачи, приведено описание объектов и предметов исследований, показано его соответствие приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследований, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыты их научная и практическая значимость, сделаны выводы о перспективах внедрения в практику результатов исследований и приведены сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием **«Особенности синтеза функциональных полимеров, содержащих карбоксильные группы»** рассматриваются и анализируются особенности полимеризации и сополимеризации мономеров, содержащих карбоксильные группы, рассмотрены и анализировано синтез и использование шитых полимеров, полученных на их основе, а также перспективы их использования. Обобщены литературные данные и приведены научно-аналитические выводы, на основе которых определены цель, задачи, актуальность и значимость диссертационной работы.

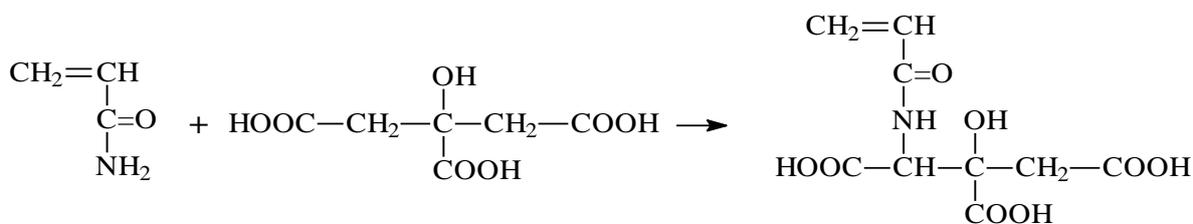
Во второй главе под названием **«Синтез мономеров на основе лимонной кислоты и исследование процесса их полимеризации»** приведены данные о синтезе новых мономеров на основе лимонной кислоты-акриламид-N-метилена- (АА-N-МЛК) и акриламид-N-лимонной кислоты (АА-N-ЛК) и исследованию их радикальной полимеризации в водных растворах.

Структура полученных мономеров идентифицирована такими физико-химическими методами как элементный анализ, ИК-, хромато-масс-спектрофотометрия, а также такими химическими методами как определение кислотного и бромного числа.



Акриламидо-N-метилена-лимонная кислота (АА-N-МЛК)

Автор выражает искреннюю благодарность доктору химических наук, проф. М. Г. Мухамедиеву за научные советы, которые он дал при выполнении диссертационной работы.



Акриламидо-N-лимонная кислота (АА-N-ЛК)

На рис. 1 и 2 приведены хромато-масс-спектры мономеров АА-N-МЛК и АА-N-ЛК.

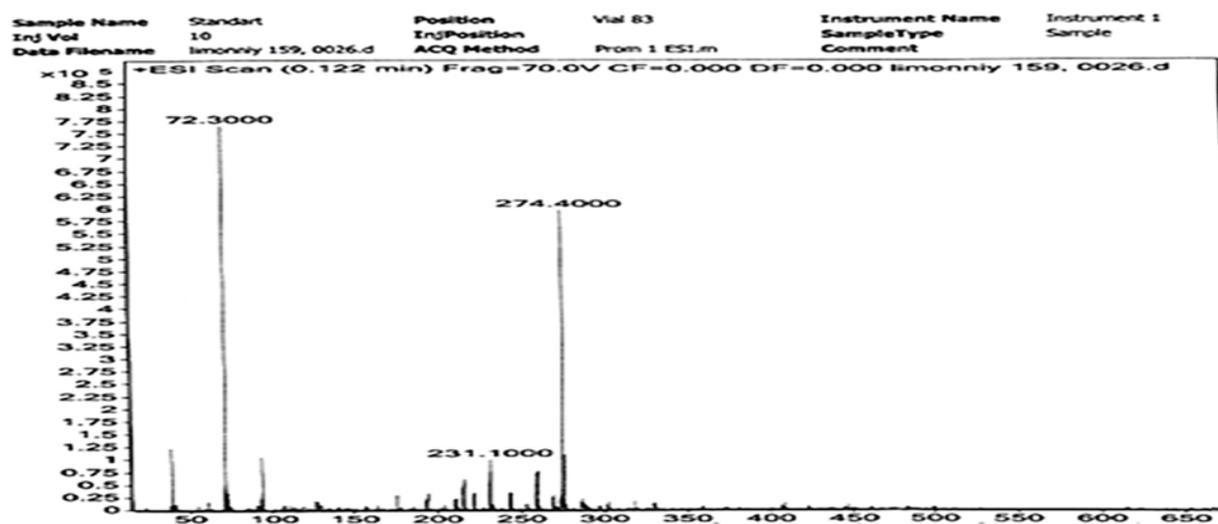


Рис. 1. Хромато-масс-спектр акриламидо-N-метилен-лимонной кислоты

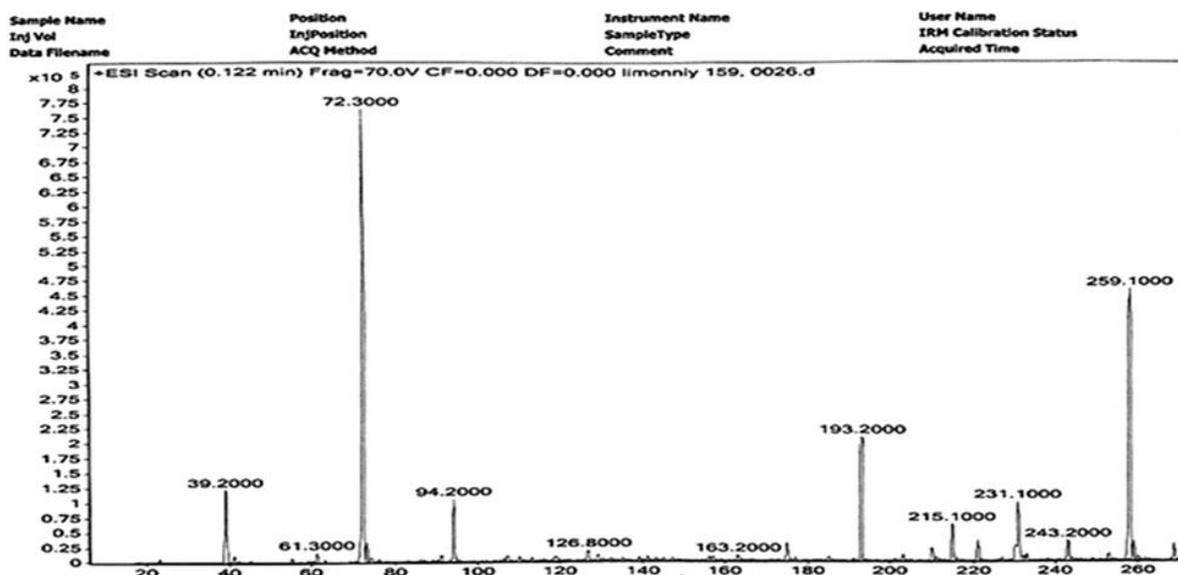


Рис.2. Хромато-масс-спектр акриламидо-N-лимонной кислоты

Как видно из спектра, приведенного на рис.1, молекулярная масса АА-N-МЛК равна 274,4, а теоретически рассчитанная равна 275, т.е их значение практически одинаковые. В спектре АА-N-ЛК, приведенного на рис.2, его молекулярная масса равна 259,1, что тоже близко к теоретически рассчитанной молекулярной массе 260. Таким образом, молекулярные массы мономеров, рассчитанные теоретически и определенные хромато-масс-

спектрофотометрическим методом, очень близки друг к другу и разница между ними не больше $\pm 0,5\%$. Также в спектрах обоих мономеров можно видеть интенсивные сигналы фрагмента с молекулярной массой 72,3. Вещество, которое образуется при разложении мономеров и имеет такую молекулярную массу соответствует акриловой кислоте. Это можно объяснить тем, что при разрыве $-\text{CO}-\text{NH}-$ связи в мономерах происходит перегруппировка Мак-Лафферти в карбонильной группе, в результате которой в обоих случаях образуется акриловая кислота, являющаяся одним из продуктов разложения.

Изучение кинетики радикальной полимеризации АА-Н-МЛК и АА-Н-ЛК проводили в водных растворах при 333К с использованием в качестве инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). На рис.3 представлены результаты по исследованию влияния концентрации инициатора на кинетику полимеризации АА-Н-ЛК.

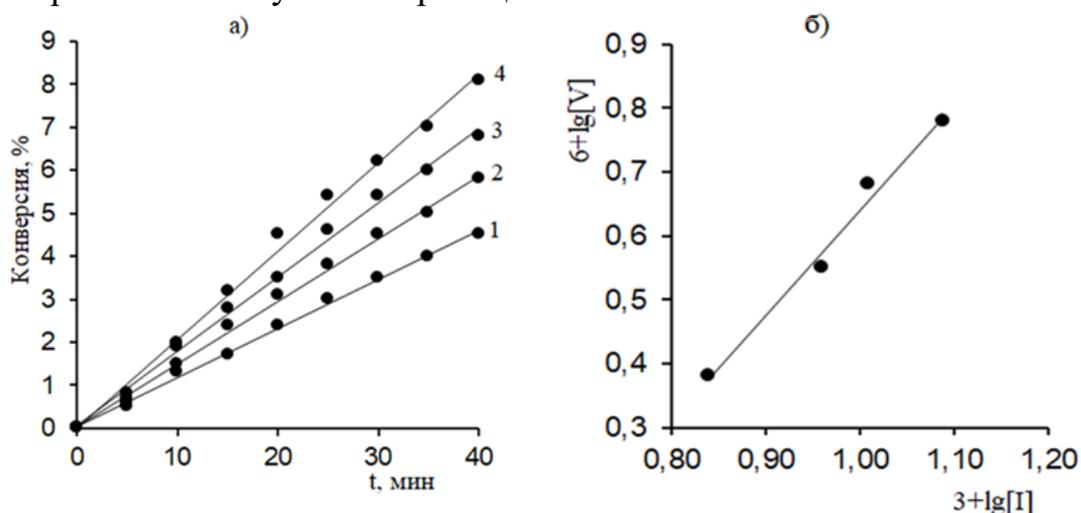


Рис.3. Зависимости конверсии АА-Н-ЛК от продолжительности реакции (а) и скорости его полимеризации от концентрации инициатора (б).
1, 2, 3, 4 - концентрация инициатора соответственно равна 6×10^{-3} ; $4,8 \times 10^{-3}$; $3,6 \times 10^{-3}$; $2,4 \times 10^{-3}$ моль/л. $[\text{M}] = 0,38$ моль/л, $T = 333\text{K}$.

Как видно из рис.3, скорость полимеризация мономера в водных растворах увеличивается с ростом концентрации инициатора, расчеты показали, что порядок реакции полимеризации по инициатору равен $0,5 \pm 0,05$, что свидетельствует о том, что полимеризация АА-Н-МЛК в исследуемых условиях проходит в гомогенной системе и разрыв растущих цепей происходит по бимолекулярному механизму. Показано, что при радикальной полимеризации АА-Н-МЛК порядок реакции по инициатору также равен 0,5. На рис.4 приведено влияние концентрации АА-Н-ЛК в реакционной смеси на кинетику его полимеризации.

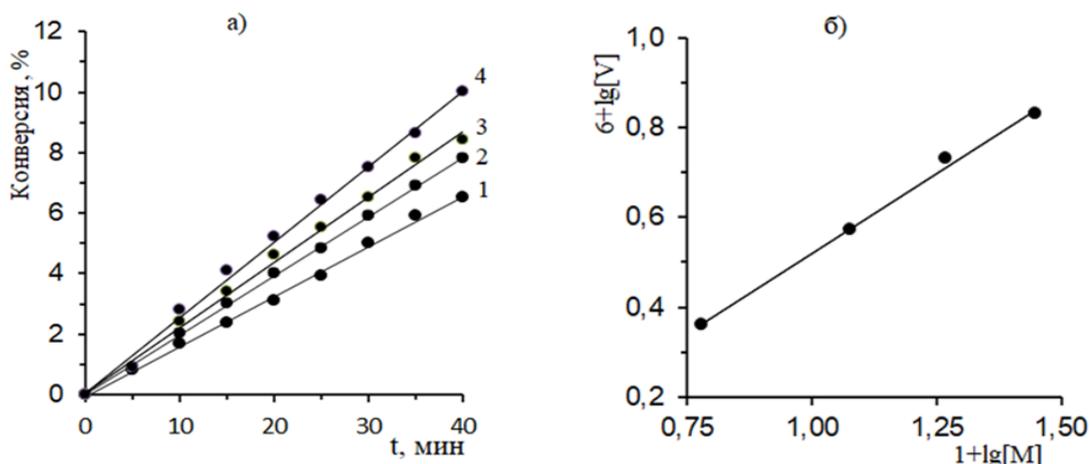


Рис.4. Зависимости конверсии АА-Н-ЛК от продолжительности (а) и скорости полимеризации от его концентрации (б); 1,2,3,4-концентрация мономера равна 0,23, 0,38, 0,54, 0,69 моль/л. $[I]=6 \times 10^{-3}$ моль/л, $T=333K$.

Как видно из рис.4, скорость полимеризации АА-Н-ЛК увеличивается с повышением его концентрации в реакционной смеси. На основе графической зависимости логарифма концентрации АА-Н-ЛК от скорости реакции был рассчитан порядок реакции по мономеру, который равен $1,5 \pm 0,05$. Такие же результаты были получены и при изучении кинетики полимеризации АА-Н-МЛК. Отличие порядка реакции по мономеру от теоретического равного единице при полимеризации АА-Н-МЛК и АА-Н-ЛК объясняется их ассоциированностью в водном растворе, характерной для карбоновых кислот. В результате проведенных исследований были выведены общие уравнения радикальной полимеризации мономеров и установлено, что они имеют одинаковый вид:

$$V_n = K_m \cdot [I]^{0,5} \times [M]^{1,5}$$

Также была изучена радикальная полимеризация АА-Н-МЛК и АА-Н-ЛК при различных температурах и определены значения некоторых кинетических и термодинамических параметров процесса (табл. 1 и 2)

Таблица 1

Значения некоторых кинетических параметров радикальной полимеризации АА-Н-ЛК в водных растворах ($[M]=0,38$ моль/л, $[I]=6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.)

Т, К	$V \cdot 10^6$, моль/л·с	$K_m \cdot 10^4$	E , кДж/моль	$(E_p - 1/2 E_o)$, кДж/моль
323	2,34	1,3	86,6	22,6
333	6,50	3,6		
343	17,10	9,5		

Таблица 2

Значения некоторых кинетических параметров радикальной полимеризации АА-Н-МЛК в водных растворах ($[M]=0,38$ моль/л, $[I]=6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.)

Т, К	$V \cdot 10^6$, моль/л·с	$K_m \cdot 10^4$	E , кДж/моль	$(E_p - 1/2 E_o)$, кДж/моль
323	1,04	0,6	94,9	30,9
333	3,20	1,8		
343	9,91	5,5		

Как видно из приведенных данных скорость радикальной полимеризации АА-*N*-ЛК в водных растворах выше, чем у АА-*N*-МЛК. Для определения причины данного явления были рассчитаны эффективные заряды на атомах молекул мономеров с помощью программы HyperChem 8 полуэмпирическим методом РМЗ. Результаты расчетов показали, что стабильность двойной связи в составе АА-*N*-ЛК является более высокой по сравнению с АА-*N*-МЛК, что является причиной, приводящей к снижению его реакционной способности.

Поскольку в составе АА-*N*-МЛК и АА-*N*-ЛК содержатся по несколько карбоксильных групп, то несомненно на скорость их полимеризации будут оказывать влияние различные факторы, изменяющие ионогенные свойства данных групп в растворе. Поэтому было изучено влияние рН среды и ионной силы водного раствора на кинетику полимеризации мономеров.

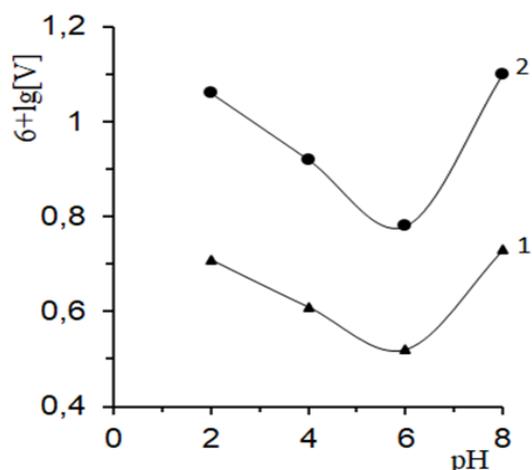


Рис.5. Зависимость скорости радикальной полимеризации АА-*N*-МЛК (1) и АА-*N*-МЛК (2) от рН-среды раствора

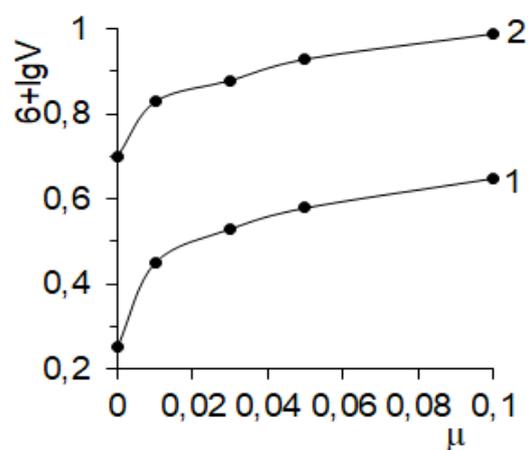


Рис.6. Зависимость скорости радикальной полимеризации АА-*N*-МЛК (1) и АА-*N*-МЛК (2) от ионной силы раствора

В результате было установлено, что для обоих мономеров кривые зависимости скорости полимеризации от рН реакционной смеси носят экстремальный характер (рис. 5), минимальные значения на этих кривых соответствуют нейтральной среде, что было объяснено теорией “ионных пар” В.А.Кабанова. Причина увеличения скорости полимеризации мономеров при введении низкомолекулярных ионов в реакционный раствор (рис. 6) объяснялась тем, что они экранируют электростатические силы отталкивания отрицательно заряженных карбоксильных групп между растущей макромолекулой и молекулой мономера.

Также были синтезированы полимерные гидрогели полимеризацией АА-*N*-МЛК и АА-*N*-ЛК в присутствии сшивающего агента (СА), в качестве которого был использован *N,N*-метилден-бис-акриламид (МБАА). Изучено влияние концентрации МБАА входящего в состав геля, продолжительности реакции и модуля ванны на степень набухания образующихся гидрогелей. Увеличению массовой доли СА в составе гидрогелей приводит к резкому снижению степени их набухания, что связано с тем, что с увеличением содержания СА в геле увеличивается количество сшивок между

макромолекулами, что в свою очередь приводит к снижению степени его набухания в воде. С увеличением количества СА в составе реакционной смеси увеличивается не только выход полимеров, но и содержащихся в нем гелевых фракций. Увеличение продолжительности реакции приводит к увеличению выхода полимеров, доли гелевой фракции в них и степени их набухания. Установлено, что с увеличением модуля ванны, т.е. отношения объема растворителя к объему мономеров также повышается степень набухания образующихся гидрогелей. Самый высокий показатель степени набухания гидрогелей наблюдался при модуле ванны равном 10.

В третьей главе диссертации «Исследование физико-химических свойств полученных полимеров» были изучены физико-химические свойства полимеров линейной и сшитой структуры, синтезированных на основе АА-N-ЛК и АА-N-МЛК.

В этой главе исследованы гидродинамические свойства и ионизация водных растворов ПАА-N-ЛК и ПАА-N-МЛК линейного строения. В частности, при изучении вязкости растворов этих полимеров методом вискозиметрии было установлено, что кривые зависимости приведенной вязкости их водных растворов от концентрации имеют вид, свойственный растворам полиэлектролитов. Введение в растворы полимеров определенной концентрации низкомолекулярной соли (КСl) приводит к выпрямлению кривых зависимости, что даёт возможность определения их характеристической вязкости. Для определения молекулярных масс (M) синтезированных полимеров они были фракционированы из раствора методом дробного осаждения, в результате было получено по пять фракций каждого полимера. Определены доли фракций, их характеристические вязкости $[\eta]$ и константы седиментации (S_0) методом скоростного ультрацентрифугирования в 0,5N растворе KCl. На основе полученных данных с помощью уравнения Флори-Манделькерн были вычислены молекулярные массы фракций полимеров. Установлено, что зависимости логарифмических значений S_0 , и $[\eta]$ от их молекулярных масс имеют прямолинейный характер (рис.7).

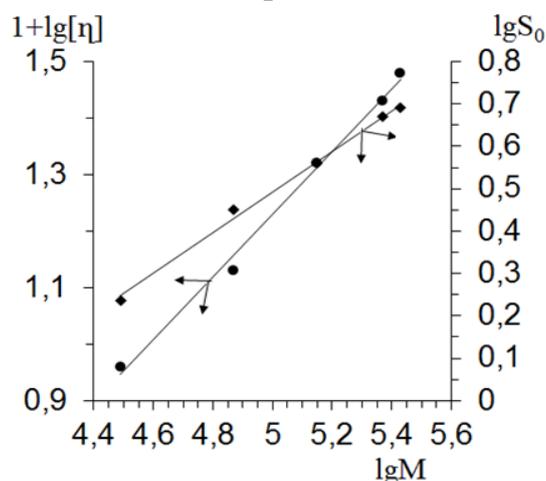


Рис.7. Зависимости $\lg[\eta]$ и $\lg S_0$ от $\lg M$ фракций ПАА-N-МЛК.

Определением значений $[\eta]$ и S_0 полимеров в 0,5N растворе KCl выведены уравнения расчета их молекулярных масс:

для ПАА-N-ЛК: $[\eta] = 4,57 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,63}$; $S_0 = 1,82 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,43}$
 для ПАА-N-МЛК: $[\eta] = 1,23 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,56}$; $S_0 = 1,36 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,48}$

В результате обработки результатов потенциометрического титрования водных растворов полимеров с использованием уравнения Гендерсона-Хассельбаха установлено, что значения pK_0 для ПАА-N-МЛК и ПАА-N-ЛК соответственно равны 3,6 и 3,7. С помощью данного уравнения также были рассчитаны значения электростатических, конформационных и других эффектов, влияющих на ионизацию полимеров, которые представлены в табл.3.

Таблица 3

Значения энергии ионизации полимеров

Полимер	$\Delta G_{эл}, \text{Дж/моль}$	$\Delta G_{хар}, \text{Дж/моль}$	$\Delta G_{\alpha}, \text{Дж/моль}$
ПАА-N-МЛК	700	11825	12525
ПАА-N-ЛК	665	12382	13249

Исследования показали, что на ионизацию ПАА-N-МЛК и ПАА-N-ЛК в водном растворе влияние конформационных эффектов отсутствует.

Исследована кинетика набухания сшитых гидрогелей на основе ПАА-N-МЛК и ПАА-N-ЛК в водных растворах. Влияние концентрации СА в составе гидрогелей на степень их набухания представлено на рис.8.

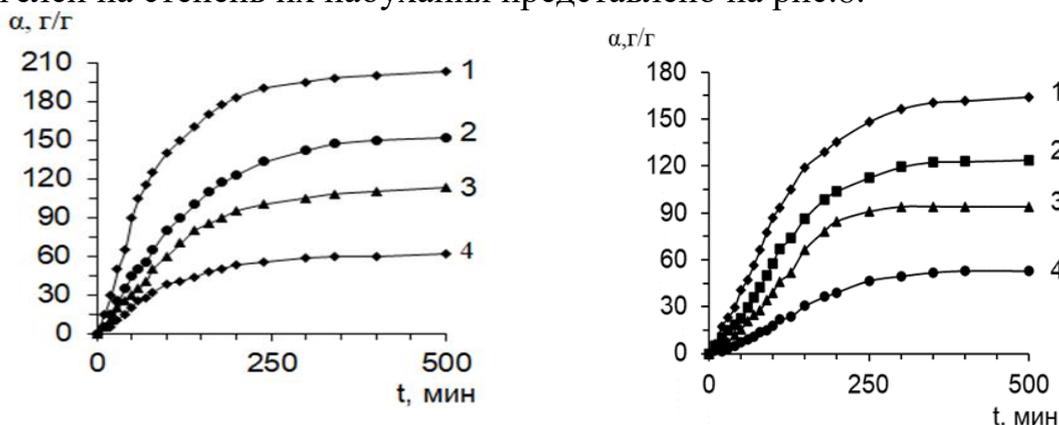


Рис. 8. Кинетика набухания гидрогелей на основе ПАА-N-ЛК и ПАА-N-МЛК в водных растворах. Количество СА в 1, 2, 3, 4 гидрогелях составляет соответственно 1; 2; 3; 5% от их массы; $T=295\text{K}$.

Как видно из рис.8 степень набухания гидрогелей уменьшается с увеличением концентрации СА в их составе. На основе результатов изучения кинетики набухания гидрогелей также были рассчитаны значения констант набухания. Анализ полученных результатов показал, что увеличение количества СА в составе гидрогелей приводит к уменьшению скорости их набухания.

Степень набухания гидрогелей, содержащих карбоксильные функциональные группы, очень чувствительна к изменению рН среды и ионной силы раствора, поэтому было изучено их влияние на степень набухания гидрогелей (рис. 9).

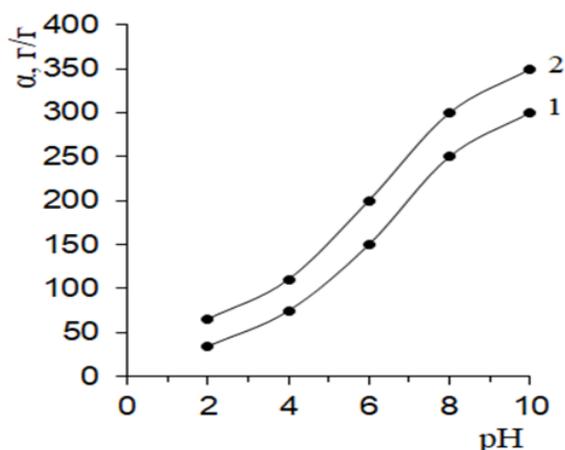


Рис.9. Зависимость степени набухания гидрогелей на основе ПАА-N-ЛК (1) и ПАА-N-МЛК (2) от рН раствора

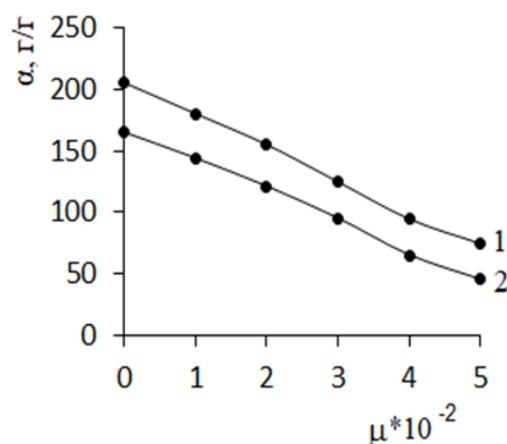


Рис.10. Зависимость степени набухания гидрогелей на основе ПАА-N-ЛК (1) и ПАА-N-МЛК (2) от ионной силы раствора.

Из рис.9 видно, что понижение значения рН-среды раствора приводит к уменьшению степени набухания гидрогелей. Это связано с тем, что с понижением рН-среды раствора уменьшается степень ионизации карбоксильных групп в составе гидрогелей, которая приводит к уменьшению сил взаимного отталкивания одинаково заряженных карбоксильных ионов, что в свою очередь приводит к уменьшению степени набухания гидрогелей. В щелочных средах наблюдается противоположная ситуация. Как видно из рис.10, увеличение ионной силы раствора приводит к уменьшению степени набухания гелей, что можно объяснить экранированием одноименно заряженных групп в макромолекулах низкомолекулярными ионами.

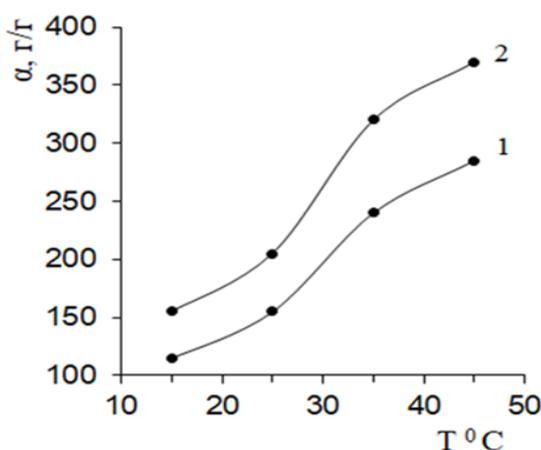


Рис.11. Зависимость степени набухания гидрогелей ПАА-N-ЛК (1) и ПАА-N-МЛК (2) от температуры. Содержание СА в составляет 1% от массы сухого гидрогеля.

При изучении влияния температуры на степень набухания раствора гидрогелей на основе ПАА-N-МЛК и ПАА-N-ЛК было установлено, что увеличение температуры приводит к увеличению степени их набухания. Полученные результаты приведены на рис.11.

И так, из полученных результатов можно сделать вывод, что степень набухания синтезированных гелей зависит не только от pH-среды раствора, но и температуры. Такие полимеры считаются стимул-чувствительными, обладающими как pH-, так и термочувствительными свойствами.

В четвертой главе диссертации называемой «Сорбционные свойства полимерных гидрогелей, полученных на основе лимонной кислоты» изучена сорбционная способность гидрогелей на основе ПАА-N-ЛК органических красящих веществ и ионов меди (II) из водных растворов в статических условиях.

В качестве модельных соединений для изучения сорбции органических соединений из растворов были выбраны бриллиантовая зеленая (БЗ) и метиленовый синий (МС), так как они считаются не только красителями, но и являются лекарственными средствами, обладающими антисептическими свойствами и поэтому они могут быть модельными соединениями для изучения пролонгирования лекарственных препаратов гидрогелями. БЗ широко используется в медицине в виде оксалатной соли (тетраэтил-4,4-диаминотрифенилметана оксалата), поэтому была использована именно данная соль. При приготовлении растворов МС также использовали его солевую форму (N,N,N',N'-тригидрат хлорида тетраметилтионина). На изменение концентраций БЗ и МС в растворе определяли спектрофотометрически с использованием спектрофотометра UV-5100. Для этого сперва были сняты оптические спектры БЗ и МС которые показали, что они демонстрируют максимальную светопоглощающую способность при длинах волн 590 и 665 нм соответственно. Определения изменение концентраций веществ в растворе проводили на основе графиков зависимости оптических плотностей при максимальных длинах волны от концентраций.

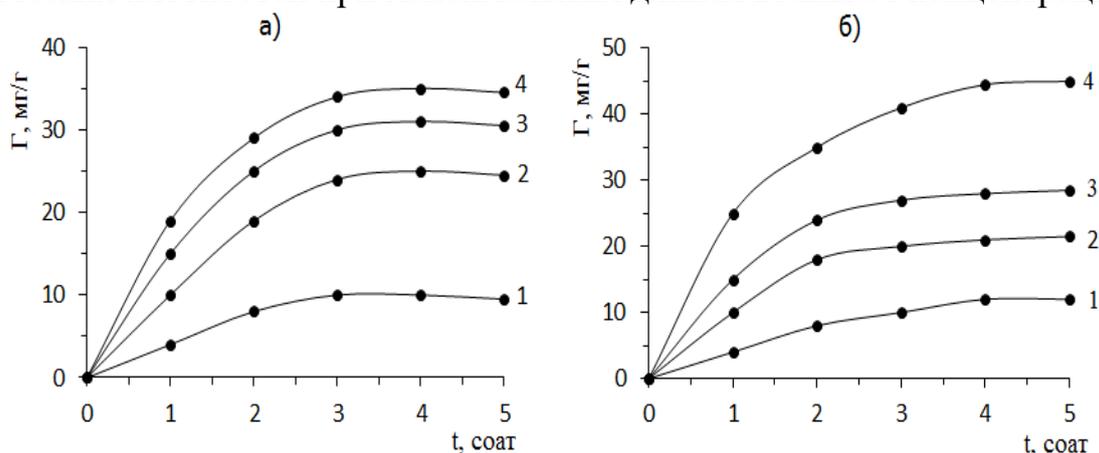


Рис.12. Кинетические кривые сорбции БЗ (а) и МС (б) из раствора гидрогелями на основе ПАА-N-ЛК. Концентрации БЗ и МС в 1,2,3,4-растворах соответственно 20; 40; 60; 100 мг/л. Температура 303 К.

Показано, что сорбционная способность гидрогелей на основе ПАА-N-ЛК увеличивается с повышением концентрации красящегося вещества в растворе (рис.12). Как видно из рис.12, равновесие в процессе адсорбции устанавливается примерно в течение 4 часов. Процесс идет самопроизвольно.

Сорбция красящих веществ была изучена также при различных температурах. Полученные результаты были обработаны на основе моделей Ленгмюра и Фрейндлиха и рассчитанные параметры приведены в табл. 4- и 5.

Таблица 4

Значения констант изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха при сорбции гелями на основе ПАА- N-ЛК бриллиантового зеленого из водного раствора

Т, К	Изотерма Ленгмюра				Изотерма Фрейндлиха		
	Г, мг/г	К, л/мг	R _L	R ²	K _f	1/n	R ²
283	80,10	0,0194	0,34	0,9782	2.35	0,75	0,9446
293	95,20	0,0201	0,32	0,9888	2.52	0,80	0,9615
303	125,41	0,0218	0,31	0,9783	3.09	0,83	0,9769

Таблица 5

Значения констант изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха при сорбции гелями на основе ПАА-N-ЛК метиленового синего из водного раствора

Т, К	Изотерма Ленгмюра				Изотерма Фрейндлиха		
	Г, мг/г	К, л/мг	R _L	R ²	K _f	1/n	R ²
283	62,50	0,030	0,250	0,9951	3,58	0,63	0,9876
293	71,42	0,042	0,125	0,9974	4,24	0,69	0,9775
303	90,90	0,051	0,167	0,9913	5,26	0,71	0,9671

Лучшую изотермическую модель для системы выбирали путем оценки коэффициентов корреляции, то есть значений R². Как видно из таблиц, рассчитанные значения R² по модели Ленгмюра во всех случаях выше по сравнению с моделью Фрейндлиха. Это может быть основой предположения, что поверхность адсорбента покрыта монослоем красящегося вещества. Видно, что с повышением температуры значения Г_∞ и К_F, рассчитанные по обоим моделям, увеличиваются. Это показывает, что с увеличением температуры увеличивается адсорбция, т.е. данный процесс идет по механизму хемосорбции. Также были рассчитаны некоторые термодинамические функции процесса поглощения красителей гидрогелями, полученные результаты представлены в табл. 6- и 7, из которых видно, что

Таблица 6

Изменение термодинамических функций в процессе сорбции бриллиантового зеленого из водного раствора гелями на основе ПАА-N-ЛК

Т, К	Г _∞ , мг/г	lnK	ΔG, Дж/моль	ΔH, Дж/моль	ΔS, Дж/моль·К
283	80,1	0,65	-1468,63	2100	12,61
293	95,23	0,65	-1656,26		12,82
303	125,4	1.02	-2569,52		15,41

Таблица 7

Изменение термодинамических функций в процессе сорбции метиленового синего из водного раствора гелями на основе ПАА-N-ЛК

T, K	Γ_{∞} , мг/г	$\ln K$	$-\Delta G$, Дж/моль	ΔH , Дж/моль	ΔS , Дж/моль·K
283	62,5	0,71	-1645,88	3833,33	19,36
293	71,4	1,15	-3163,84		23,88
303	90,9	1.40	-3526,79		24,29

Сорбция БЗ идет самопроизвольно с отрицательным значением свободной энергии. Положительные значения ΔH указывают на то, что адсорбция носит эндотермический характер, положительное значение ΔS указывает на увеличение хаотичности процесса адсорбции на границе твердая фаза/раствор, что связано с потерей адсорбированных молекул воды из раствора.

С целью изучения способности гидрогелей на основе ПАА-N-ЛК адсорбировать ионы металлов из водных растворов исследовалась сорбция ионов Cu(II) . Определены зависимость сорбции от концентрации ионов Cu(II) в растворе и влияние температуры на этот процесс. Полученные результаты были обработаны с использованием модели Ленгмюра и приведены в табл.8

Таблица 8

Изменение термодинамических функций в процессе сорбции ионов меди (II) из раствора гидрогелями на основе ПАА-N-ЛК

T, K	Γ_{∞} , ммоль/г	K, л/ммоль	ΔG , Дж/ммоль	ΔH , Дж/ммоль	ΔS , Дж/ммоль·K
293	31,87	3,70	-3185,56	-14989	62,06
303	44,65	9,17	-5579,57		67,91
313	53,36	16,60	-7307,34		71,26

Из которого видно что сорбция ионов Cu(II) идет с превращением свободной энергии, энтальпии и энтропии с отрицательным изменением. Отрицательное изменение энтропии указывает на то, что система упорядочивается за счет уменьшения компонентов в растворе.

В пятой главе диссертации под названием «Синтез полимеров и методы исследования их физико-химических свойств» представлены описание реагентов, методики синтеза мономеров, полимеров и гидрогелей, методы исследований, использованные при изучении свойств полученных полимеров.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые мономеры - акриламидо-N-метилен-лимонная и акриламидо-N-лимонная кислоты и предложены методы получения водорастворимых и водобухающих реакционноспособных полимеров на их основе.

2. Изучением кинетики радикальной полимеризации синтезированных мономеров в водных растворах выведены общие уравнения скорости протекания процессов.

3. Определены значения константы ионизации, вклад электростатических и конформационных энергий в ионизацию синтезированных полимеров и определением значений $[\eta]$ и S_0 полимеров в 0,5N водном растворе KCl выведены уравнения расчета их молекулярных масс.

4. Определено влияние условий синтеза гидрогелей сшитой структуры на основе акриламидо-N-метилен-лимонной и акриламидо-N-лимонной кислот на степень их набухания и изучением набухания полученных гидрогелей в водных растворах, они рекомендованы как стимул-чувствительные полимеры.

5. Изучением сорбционной способности гидрогелей органических и неорганических веществ из водных растворов рекомендовано их использование в качестве гелеобразных сорбентов.

6. Разработаны технические условия хранения, применения, санитарно-гигиенические и другие показатели полиакриламидо-N-метилен-лимонной кислоты, полимерные гидрогели рекомендованы для извлечения ионов Cu(II) из технических сточных вод.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSC.03/30.09.2020.K.82.02 AT THE CHIRCHIK STATE PEDAGOGICAL
INSTITUTE OF TASHKENT REGION**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

GULOMOVA IRODA

**SYNTHESIS OF ACRYLIC POLYMERS ON THE BASE OF
CITRIC ACID AND THEIR PROPERTIES**

02.00.06 – High molecular compounds

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

Chirchik – 2021

The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number of B2020.4. PhD /K54.

The dissertation has been carried out at the National university of Uzbekistan.

The abstract of the dissertation is available in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) on the website of Academic Council (www.cspi.uz, cspi.uz.ilmiy-kengash) and on the Information and educational portal "Ziyonet" (www.ziyonet.uz).

Scientific supervisor:

Maxkamov Muzaffar
Doctor of chemical sciences

Official opponents::

Karimov Maxmud Muratovich
Doctor of chemical sciences

Beknazarov Xasan Soyibnazarovich
Doctor of sciences in technology

Leading organization:

Tashkent Institute of Chemical Technology

The defense of the dissertation will take place on «_____» _____ 2021 «___» at the meeting of Scientific Council DSc.03/30.09.2020.K.82.02 at the Chirchik Pedagogical Institute of Tashkent region (Address: 111720, Tashkent region Chirchik city, Amir Temur street, 104. Phone: (0370) 716-68-05; Fax: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

The dissertation is available at the Information Resource Center of Chirchik State Pedagogical Institute of Tashkent region (registered under number_____). (Address: 111720, Tashkent region Chirchik city, Amir Temur street, 104. Phone: (0370) 716-68-05; Fax: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

The abstract of the dissertation was distributed on 2021 "___" _____.
(register protocol No. ___ in "___" _____ 2021).

O.E.Ziyadullaev

Chairman of the Scientific Council for
awarding of the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, docent

G.Q.Otamukhamedova

Scientific Secretary of the Scientific Council
for awarding the scientific degrees
Doctor of Philosophy (PhD) in Chemical sciences

A.S.Rafikov

Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

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

The aim of investigation: is synthesis of new monomers containing carboxylic groups on the base of citric acid, their radical polymerization and investigation of physico-chemical properties of obtained polymers.

Objects of investigation -acrylamido-N-methylene citric acid and acrylamido-N-citric acid and polymers of linear and cross-linking structures synthesized on their base.

Scientific novelty of the work:

for the first time new monomers:-acrylamido-N-methylene citric acid and acrylamido-N-citric acids were synthesized and their structures were confirmed by different physico-chemical methods;

on the base of experimental data the base equations of their radical polymerization were carried out and also influence of pH and ionic strength of solution at their on rate of their formation was determined;

it was shown that synthesized hydrogels on the base of obtained new polymers in water solutions are pH and thermo- sensible prepolymers;

for the first time obtained hydrogels were used as sorbents for sorption of some organic and inorganic compounds in water solutions.

Implementation of research results. On the base of obtained results of syntheses of new functional polymers on the base of citric acid, containing carboxylic groups and hydrogels on their base and investigation of their physico-chemical properties:

Organizational standard for the synthesis of polyacrylamido-N-methylene citric acid approved by the agency "Uzstandard" (Ts 303377596-001:2020). what has allowed to elaborate sanitary-hygienic and technical conditions of using, storage and some other indexes of polymers of such type;

obtained on the base polyacrylamido-N-methylene citric acid polymeric hydrogels were introduced into the practice of the Almalyk GMC (Reference N: 08964 from 12.12.2020; Almalyk GMC). In result the possibility of extraction of ions Cu(II) from waste waters has been elaborated

The structure and volume of the thesis. Dissertation consist from introduction, 5 chapters, conclusions, references of used literature, supplements
Volume of dissertation is 106 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Гулямова И.Б., Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г. Синтез и полимеризация акриламидо-N-метилена лимонной кислоты // Вестник НУУз 2012. №3/1. с.107-111. (02.00.00., № 12).

2. Гулямова И.Б., Хазраткулова С.М., Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г. Синтез-N-замещенного акриламида на основе натуральной кислоты // Узбекский химический журнал. №4. 2013 с.11-14. (02.00.00., № 6).

3. Гуломов И.Б., Хазраткулова С.М., Мухамедиев М.Г. Акриламидо-N-метилена сут ва лимон кислоталари билан-N-винил-пирролидоннинг радикал полимерланиши // ЎЗМУ хабарлари 2016, №3/2. 314-316 б. (02.00.00., №12)

4. Гулямова И.Б., Хазраткулова С.М. Синтез полимеров на основе природной оксикислоты // Universum: Химия и биология; 2016. № 10 (28). с. 27-30. (02.00.00., №2).

5. Гулямова И.Б., Хазраткулова С.М. Синтез-N-замещенного акриламида на основе натуральной кислоты // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences 2016. №3-4. -pp.120-122. (02.00.00., № 2).

6. Gulyamova I.B., Mukhamediyev M.G. Synthesis of polymers on the basis of citric acid // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2016. №3-4. pp.117-119. (02.00.00., № 2).

7. Гулямова И.Б., Мухамедиев М.Г., Лиеберзейт П. Синтез и физико-химические свойства полимеров на основе акриламидных производных лимонной кислоты // Журнал «Композиционные материалы» 2016. № 4. с. 9-12. (02.00.00., № 4).

8. Гулямова И.Б., Мухамедиев М.Г. Мономеры и полимеры на основе природных оксикислот и акриламида // Universum: Химия и биология, 2017. № 2 (32) 9 с.36-39. (02.00.00., № 2).

9. Мирзаалимова С.А., Гулямова И.Б., Мухамедиев М.Г. Исследование сорбции метиленового синего и бриллиантового зеленого гидрогелем сополимера акриламида-N-лимонной кислоты // Universum: Химия и биология, 2020. №9 (75), с. 38-45. (02.00.00., № 2).

II бўлим (II часть; II part)

10. Гулямова И.Б., Мухамедиев М.Г., Лиеберзейт П. Физико-химические свойства полимеров на основе лимонной кислоты // Журнал «Вестник» Тверского государственного университета. Серия: «Химия» научный журнал. 2016. №1, с.120-126.

11. Гулямова И.Б., Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г., Мухамедов Г.И. Синтез и полимеризация акриламидо-N-метилена лимонной кислоты // «Ишлабчиқариш корхоналарининг долзарб муаммоларини ечишда инновацион

технологияларнинг аҳамияти» Республика илмий-техник анжумани, Қарши, 2013, 67-68-бет.

12. Гулямова И.Б., Ҳазраткулова С.М., Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г. Функциональные акриловые полимеры содержащие остатки природных оксикслот // «Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривож ва келажаги» Республика илмий-амалий анжумани, Тошкент. 2016й. 366-368-бет.

13. Gulyamova I.B., Hazratkulova S..M., Maxkamov M.A., Muxamediev M.G., Lieberzeit P. New polyelectrolytes based on the natural hydroxy acids // VII International workshop «Specialty polymers for environment protection, oil industry, bio-, nanotechnology and medicine» Almaty, 2017. p.29.

14. Gulyamova I.B., Maxkamov M.A., Muxamediev M.G. Stimulus-sensitive polymers on the base of polyacrylamide and natural oxyacids. // 8th international IUPAC Symposium «Macro-and Supramolecular Architectures and Materials» (MAM -17). p. 22.

15. Гулямова И.Б., Мирзаалимова С.А., Мухамедиев М.Г. Кинетика радикальной полимеризации акриловых мономеров на основе лимонной кислоты // XXXVI Всероссийский симпозиум Молодых ученых по химической кинетики. 2019, Москва, Россия, с.112-113.

16. Гулямова И.Б., Мирзаалимова С.А., Мухамедиев М.Г. Исследование сорбции метиленового синего и бриллиантового зеленого гидрогелем сополимера акриламидо-N-лимонной кислоты // «Современное состояние и перспективы науки о функциональных полимерах» Материалы научно-практической конференция, 2020, Ташкент, с.16

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали таҳририятида таҳрирдан
ўтказилди

Босишга руҳсат этилди 06.05.2021 й.
Бичими 60x84 ¹/₁₆. “Times” гарнитураси шартли босма
табоғи 2.75. Адади 60 нусхада. Буюртма № 44
Тел: (99)832 99 79, (97) 815 44 54
«IMPRESS MEDIA» МЧЖ босмахонасида чоп этилди
Манзил: Тошкент ш., Қушбеги кўчаси, 6-уй.