

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ
БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

МАМАТОВ ЖАЙҲУН ҚУТЛИМУРОТ ЎҒЛИ

**НАНОСТРУКТУРАЛИ ПАН-КРЕМНЕЗЕМ ГИБРИД
КОМПОЗИТЛАРИНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

02.00.04—Физик кимё

**02.00.12 – Нанокимё, нанофизика ва нанотехнология
(кимё фанлари)**

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

**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**

Маматов Жайхун Кутлимурот ўғли Наноструктурали ПАН-кремнезем гибрид композитларининг физик-кимёвий хоссалари.....	3
Маматов Жайхун Кутлимурот угли Физико-химические свойства наноструктурных ПАН- кремнеземных гибридных композитов	21
Mamatov Jayhun Physico-chemical properties of nanostructural PAN-silica hybrid composites	39
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works	42

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ
БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

МАМАТОВ ЖАЙҲУН ҚУТЛИМУРОТ ЎҒЛИ

**НАНОСТРУКТУРАЛИ ПАН-КРЕМНЕЗЕМ ГИБРИД
КОМПОЗИТЛАРИНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

02.00.04—Физик кимё

**02.00.12 – Нанокимё, нанофизика ва нанотехнология
(кимё фанлари)**

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

Тошкент – 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2021.2.PhD/К391 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида ik-kimyo.nuu.uz ҳамда «ZiyoNET» ахборот-таълим порталида (www.ziyo.net.uz) манзилига жойлаштирилган.

Илмий раҳбарлар:

Акбаров Ҳамдам Икромович
кимё фанлари доктори, профессор

Каттаев Нуритдин Тўраевич
кимё фанлари доктори, доцент

**Расмий
оппонентлар:**

Воҳидова Нойира Рахимовна
кимё фанлари доктори, катта илмий ходим
Сидиков Абдижалол
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Самарканд давлат университети

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc 03/30.12.2019.К.01.03 рақамли Илмий кенгаш асосидаги бир марталик Илмий кенгашнинг «18» 12 2021 йил соат 14⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871)227-12-24, факс: (+99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru.)

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (131 рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел: (+99871) 246-67-71.

Диссертация автореферати 2021 йил «6» 12 тарқатилди.
(2021 йил «6» 12 даги 19 рақамли реестр баённомаси).



З.А. Сманова

Фан доктори, илмий даражасини берувчи
бир марталик илмий кенгаш котиби, к.ф.д., профессор

Д.А. Гафурова

Фан доктори, илмий даражасини берувчи
бир марталик илмий кенгаш котиби, к.ф.д.

М.Г. Мухамедиев

Фан доктори, илмий даражасини берувчи
бир марталик илмий кенгаш ҳузуридаги
илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда жаҳонда полимер-кремнезем гибрид композитлари истиқболли инновацион материаллар сифатида қаралмоқда. Ўзига хос хусусиятларнинг хилма-хиллиги туфайли улар турли мақсадларда катализаторлар, мембраналар, химоя қопламалари, датчиклар, сорбция материаллари сифатида турли соҳаларда кенг қўлланилади. Шунинг учун белгиланган физик-кимёвий хоссаларга эга бўлган арзон, юқори самарали ва экологик тоза маҳаллий кичик ўлчамли полимер-кремнезем материалларини яратиш алоҳида аҳамият касб этади.

Жаҳонда кичик ўлчамли полимер-кремнезем гибрид композицион материалларни ишлаб чиқиш ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш бўйича илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Хусусан, турли металлларнинг алкоголятлари ва темплатлар иштирокида зол-гел усулини қўллаш орқали бошқариладиган аниқ ўлчамли нанокompозитлар ёки фрактал структуралар синтези, ноёб хусусиятларга эга ғовак наноматериаллар, кўп функцияли нанокompозит сорбентлар, турли мембраналар ва “таркиб-тузилиш-хосса” боғлиқликлари аниқланган.

Мамалакатимизда янги турдаги материаллар олишни ривожлантириш йўналишида маълум натижаларга эришилган. Полимер-кремнезем гибрид композитларининг синтези, тузилиши ва хусусиятларини ўрганиш, юқори самарали суюқлик ва юпқа қатламли хроматография учун сорбентлар синтези, зол-гел технологиясидан фойдаланган ҳолда турли газларни сезувчи сенсорлар олиш учун наногибрид материаллар, турли хил оксилларни электрокимёвий усулда аниқлаш учун аминокислоталарни ўз ичига олган функционаллаштирилган полимер-кремнеземли нанокompозит сенсор пленкаларни яратиш бўйича илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ “ички ва ташқи бозорда ички товарлар рақобатбардошлигини таъминловчи янги турдаги маҳсулот ва технологияларни ишлаб чиқаришни ўзлаштириш”га қаратилган муҳим вазифалари белгилаб берилган. Шундай экан маҳаллий хомашё ёрдамида янги кичик ўлчамли полимер-кремнезем гибрид композитлар соҳасидаги тадқиқотлар муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги 4947-сонли “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги Фармони, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлар тўғрисида»ги ва 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сон “Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги Қарорлари, шунингдек, мазкур фаолиятга тегишли бошқа

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февральдаги ПФ-4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида” Фармони.

меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожлантиришининг VII. “Кимё, кимёвий технологиялар ва нанотехнология” устувор йўналишига мувофиқ бажарилган

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Хорижнинг қатор етакчи илмий марказларида гибрид полимер-кремнезем наноконпозицион материалларни синтези бўйича илмий-тадқиқотлар амалга оширилмоқда. Жумладан, Ahmed Salama, Sonia Sequeira, Vandana Singh, Arnaud Demilecamps, Hua Zou, Clement Sanchez, C.J. Brinker, G.W. Scherer, Daniel Elich-Ali-Komi, И.В. Гренбенщиков, В.Я. Шевченко, О.А. Шилова, А.Д. Помогайло, И.П. Суздалев, П.Д. Шабанова, Ю.А. Щипунов, И.Б.Бакеева А.И. Суворова тадқиқотларида ушбу йўналишга алоҳида эътибор қаратилган.

Адабиётлардаги маълумотлар таҳлили шуни кўрсатадики, кичик ўлчамли полиакрилонитрил-кремнезем гибрид композитларини сув ва бензол буғи билан сорбцияланишининг тўлиқ механизми тизимли тадқиқотлар ўтказилмаган. Ahmed Salama, А.И. Суворова, П.Д. Шабанова, Ю.А. Щипунов каби олимларнинг ишлари зол-гель усулида гибрид наноконпозицияларнинг синтезига бағишланган.

Ўзбекистонда бу йўналишдаги илмий тадқиқотлар Х.У. Усмонов, К.С. Ахмедов, С.Ш. Рашидова, С.С. Негматов, Р.С. Тиллаев, С.А. Ташмухамедов, У.Н. Мусаев, Б.Дж. Кабулов, О.Н. Рўзимуродов, Ғ.Р. Раҳмонбердиев, А.С. Тўраев, Х.И. Акбаровлар томонидан олиб борилган. Натижада органик-ноорганик полимер-кремнезем гибрид наноконпозицияларини самарали синтез қилиш усуллари яратилган, шунингдек, олинган бирикмаларни хроматографияда қўллаш орқали янги маълумотлар билан бойитилган. Аммо эритувчиларни сорбцияланиш жараёнини механизмлари ва уларни тўлиқ термодинамик ва физик-кимёвий хоссалари тадқиқ қилинмаган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг № Ф-7-54-сон “Наноструктурали, ғовакли ва полимер-кремнезем гибрид наноконпозит материаллари ҳосил бўлишининг физик-кимёвий қонуниятлари ва механизмларини тадқиқ этиш” (2017-2020) мавзусидаги фундаментал лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади кичик ўлчамли гибрид ПАН-кремнезем композитларнинг структуравий дизайни ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазилари:

зол-гел жараёнини бошқариш орқали белгиланган кўрсаткичларга эга бўлган ПАН-кремнезем композитларини олиш;

“Нитрон”-тетроэтоксисилан системасида гел ҳосил бўлиш кинетикасига турли омилларнинг таъсири аниқлаш;

ПАН-кремнезем гибрид композитнинг структура ҳосил қилишига темплатнинг таъсири ўрганиш;

белгиланган структурага эга бўлган кичик ўлчамли гибрид ПАН-кремнезем композитларнинг физик-кимёвий, адсорбцион, термик ва термодинамик хоссаларини ўрганиш;

прецизион адсорбцион-калориметрик тадқиқотлар асосида ПАН-кремнезем наноконпозицияларга сув ва бензол буғларининг сорбцияланиш механизми, адсорбцияланиш термокинетикаси, адсорбцион мувозанат қарор топиш вақти ва тўлиқ термодинамик тавсифларини аниқлаш;

гибрид ПАН-кремнезем композитларда “синтез-структура-хосса” ўзаро боғлиқликни ўрнатиш;

синтез қилинган ПАН-кремнезем гибрид композицияларни реал объектларда фойдаланиш имкониятларини аниқлаш.

Тадқиқот объектлари Тетрээтоксисилан (ТЭОС), ПАН, “Нитрон” толаси, кремнезем, ПАН-кремнезем гибрид композициялари ҳисобланади.

Тадқиқот предмети - кичик ўлчамли гибрид ПАН-кремнезем композитларининг структуравий хусусиятлари, ўзаро таъсирлашиш ва адсорбцияланиш термодинамикаси ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш.

Тадқиқот усуллари. Тадқиқотлар жараёнида изотермик сорбция, прецизион адсорбцион-калориметрия, фотоэлектроколориметрия, ИҚ- ва Раман-спектроскопия, рентгенфазавий анализ, термик анализ (ТГ, ДТГ, ДТА), электрон микроскопия (РЭМ, АСЭМ), нурнинг динамик сочилиши (НДС), шунингдек замонавий компютерли моделлаштириш каби усуллар қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

гибрид ПАН-кремнезем композитларида “синтез-структура-хосса” боғлиқликлари ва берилган ғовак тузилишга ҳамда ўзига хос сирт майдонига эга бўлган наноматериалларни синтезини назорат қилиш имконияти аниқланган;

электрон микроскопия, сорбция, термик ва нурнинг динамик сочилиш усулларида композицияларда заррачаларнинг наноўлчамга эга эканлиги ва нанозаррачаларнинг ҳамда ғовакларнинг ўлчамлар бўйича тақсимланиши аниқланган;

илк бор прецизион адсорбцион-калориметрик тадқиқотлар натижалари асосида ПАН-кремнезем гибрид композитларининг тўлиқ термодинамик функциялари аниқланган, тажрибавий маълумотлар микроғовакларни ҳажмий тўлиш назариясининг (МХТН) икки ва уч аъзоли тенгламалари ёрдамида олинган назарий маълумотларга мос келиши исботланган;

илк бор ПАН-кремнезем системасидаги ўзаро таъсир энергияси ва геометрик параметрларнинг қийматлари квант-кимёвий ҳисоблаш усуллари билан аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

ПАН-кремнезем наноконпозициялари водород сульфид, карбонат ангидрид, аммиак, водород ва углерод диоксид каби турли газларга нисбатан сезгирлиги аниқланган;

ПАН-кремнезем композицияси асосидаги яримўтказгичли сенсорлар орқали водород сульфид гази табиий шароитларда аниқланган;

нанокомпозит гибрид полимер-кремнезем материаллари турли органик бирикмаларнинг изомерларини ажратишда юқори самарали суяқлик хроматографияси учун кўзгалмас фаза сифатида фойдаланиш имконияти аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Асосий илмий қоидалар ва хулосалар изотермик сорбция, прецизион адсорбцион-калориметрия, ИҚ-ва Raman-спектроскопияси, рентгенфазавий анализ, термик анализ (ТГ, ДТГ, ДТА), электрон микроскопия (РЭМ, АСЭМ), НДС каби замонавий физик-кимёвий усуллар, шунингдек квант-кимёвий ва термодинамик назарияларни кўллаш орқали асослаб берилган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти зол-гел технологияси ёрдамида турли усуллар билан синтез қилинган полиакрилонитрил-кремнезем гибрид нанокомпозицияларида сув ва бензол буғларининг сорбцияланиш механизми, адсорбцияланиш термокинетикаси, адсорбцион мувозанат қарор топиш вақти ва тўлиқ термодинамик тавсифлари ҳамда “синтез-структура-хосса” боғлиқликларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти ПАН-кремнезем гибрид нанокомпозитлари асосида H_2S газини аниқлашнинг сезгирлиги ва селективлиги юқори бўлган модификацияланган ярим ўтказгичли сенсорларни ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Кичик ўлчамли гибрид ПАН-кремнезем композитларини синтез қилиш ва улар асосида яримўтказгичли кимёвий сенсорларни ишлаб чиқиш бўйича илмий натижалар асосида:

ПАН-кремнезем гибрид композитли кимёвий сенсорлар “Муборак газни қайта ишлаш заводи” МЧЖ нинг амалиётига жорий қилинди (Муборак газни қайта ишлаш заводининг 2020 йил 5 сентабрдаги 1201/ГК-09 сон гувоҳномаси). Натижада H_2S газини аниқлашнинг сезгирлиги ва селективлигини юқори бўлган янги сенсор яратиш имконини берган;

ПАН-кремнезем композитлари асосидаги яримўтказгичли кимёвий сенсорлар “Муборак газни қайта ишлаш заводи” МЧЖ амалиётига жорий қилинди (Муборак газни қайта ишлаш заводининг 2020 йил 5 сентябрдаги 1202/ГК-09-сон маълумотномаси). Натижалар саноат, маъмурий ва маиший биналарнинг атмосфера ҳавосида водород сульфид газини аниқлаш орқали хавфсизликни таъминлаш имконини берган;

олинган илмий натижалар асосида А-12-57 “Нанодисперс кремнезем ишлаб чиқариш учун зол-гель технологиясини ишлаб чиқиш” мавзусидаги фундаментал лойиҳада зол-гель технологияси ёрдамида нанодисперс кремнезем ишлаб чиқариш услубидан фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси олий ва Ўрта махсус таълим вазирлигининг 2020 йил 22 январдаги 89-04-259-сонли маълумотномаси). Натижада зол-гель технологияси ёрдамида нанодисперс кремнезем олиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари бўйича 14 та, шу жумладан 5 халқаро ва 9 республика илмий-амалий конференцияларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация иши бўйича 4 та илмий ишлар нашр қилиниб, улардан 3 та мақола республика ва 1 та мақола халқаро журналларда, 14 та тезислар халқаро ва республика конференциялари тўпламларида чоп этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 бетни ташкил этади².

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, мақсад ва вазифалари келтирилган, объекти ва предмети тавсифланган, тадқиқотнинг республика фани ва технологияси ривожланишининг устувор йўналишларига мос келиши кўрсатилган, тадқиқот натижаларининг илмий янгилиги ва амалий аҳамияти баён қилинади, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти, уларнинг амалиётга татбиқ қилиниши очиқ берилган ва чоп этилган ишлар ҳамда диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

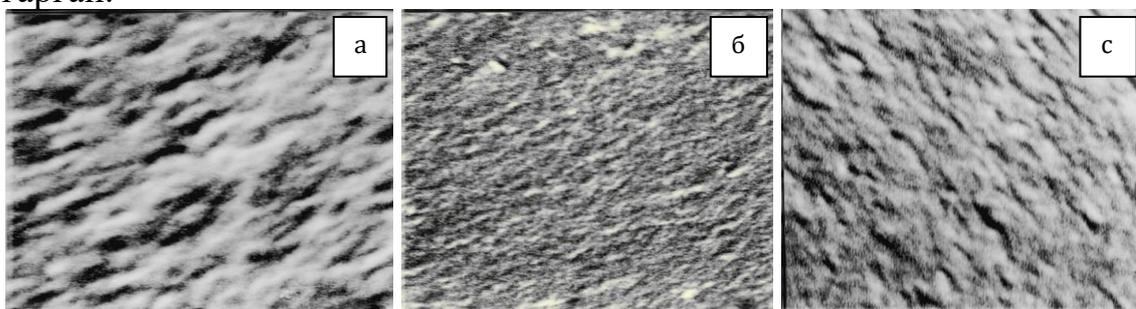
Диссертациянинг **“Кичик ўлчамли ПАН-кремнезем гибрид композитларини олиш усулларини ривожлантиришнинг ҳозирги ҳолати ва истиқболлари”** деб номланган биринчи боби адабиётлар шарҳига бағишланган бўлиб, унда наноматериаллар ва наноконпозицияларни синтез қилиш усуллари кўриб чиқилган. Наноматериаллар ва наноконпозицияларни олиш услубларидан бири чин эритмадан коллоидга ўтиш чегарасини бошқариш ҳамда зол-гел технологиялар усули эканлиги алоҳида таъкидланган. Белгиланган физик-кимёвий хоссаларга, нанозаррачаларнинг маълум ўлчамлари ва уларнинг тақсимланишига, тартибланган структурага, солиштирма сирт ва ғовакликка, бошқариладиган сорбцион ва термодинамик хоссаларга эга бўлган материалларни олишда зол-гел синтезнинг истиқболлари кўрсатилган. Адабиёт маълумотларининг таҳлили наноматериаллар ва наноконпозицияларнинг термодинамик хоссаларини ва адсорбцион жараёнларнинг термодинамикасини прецизион адсорбцион-калориметрик усулда ўрганишга кам эътибор қаратилганлигини кўрсатди, лекин бу усуллар компонентларнинг уйғунлашувчанлик даражасини, ўзаро таъсирлашиш энергияларини аниқлашга, адсорбция жараёнларининг механизмини молекуляр даражада ўрнатишга, жараённинг термокинетикаси, унинг термодинамик функциялари ҳақида маълумотларга эга бўлиб, наноматериалларнинг тартибланган структураси ҳақида хулосаларга олиб келади. Адабиёт маълумотларини таҳлил қилиш ишнинг мақсади ва вазифаларини асослашга ва тадқиқот объектларини танлашга имкон берди.

² Кимё фанлари доктори, проф. О.Н. Рўзимуродовга диссертация иши бажарилиши давомида берган илмий маслаҳатлари учун миннатдорлик билдираман.

Диссертациянинг “Кичик ўлчамли ПАН-кремнезем гибрид композитларини олиш ва физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш усуллари” деб номланган иккинчи бобида полиакрилонитрил-керемнезем гибрид композитларини золь-гель усули ёрдамида синтез қилишнинг турли шароитлари, ПАН-кремнезем системасининг моделлаштириш тафсилотлари, прецизион адсорбцион-калориметрик тадқиқот усули, суяқ азот буғларининг адсорбциясини ўрганиш, ДТА, турли электрон-микроскопик ва спектрал усуллар ҳамда қўлланилган ускуналар ва материаллар ҳақида маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «Бошқариладиган архитектурали ПАН-кремнезем гибрид композитларни олишнинг ўзига хос жиҳатлари» номли учинчи бобида белгиланган параметрларга эга бўлган ПАН-кремнезем нанокompозитларни золь-гель жараёнини бошқариш орқали синтез қилиш, “Нитрон”-ТЭОС системасида гел ҳосил бўлиш кинетикасига турли омилларнинг таъсири ва турли темплатларнинг мавжудлиги гибрид композитнинг структура ҳосил қилишига таъсирини аниқлаш масалалари кўриб чиқилган.

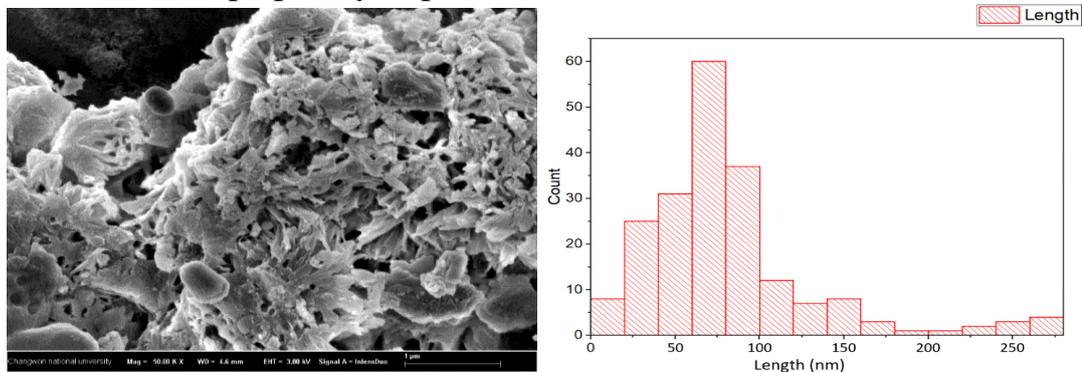
Тажриба натижаларидан ТЭОС кўшиб борилиши билан оқувчанликнинг йўқолиш вақти орасидаги боғлиқлик олинди: реакцион аралашмага қўшилаётган ТЭОС нинг миқдори ортиб бориши билан гел ҳосил бўлиш вақти сезиларли камаяди. Масалан, $4,72 \cdot 10^{-4}$ моль ТЭОС қўшилганда оқувчанликнинг йўқолиш вақти 158 соат бўлса, $21,22 \cdot 10^{-4}$ моль ТЭОС қўшилганда вақт 22 соатгача камаяди. Гел ҳосил бўлиш эффе́ктивнинг камайиши ПАН нинг миқдори ТЭОС га нисбатан ортишида ПАН макромолекулаларининг экранловчи таъсири ортиши, натижада золь заррачаларининг ўзаро таъсири ва гел ҳосил бўлиш жараёнининг секинлашиши билан тушунтирилади. 1-расмдаги РЭМ-микросуратларда ПАН ва материалнинг бутун ҳажми бўйича тақсимланган кремнеземнинг дисперс заррачаларидан иборат узлуксиз фаза кўриниб турибди. Заррачаларнинг ўлчами ўн нанометрдан бир неча микрометрларгача ўзгарган.



1-расм. ПАН-кремнезем композитларининг кўйидаги нисбатлардаги РЭМ-микросуратлари: а-1,0:2,0; б-1,0:3,0; в-1,0:4,5. (10000 марта катталаштирилган).

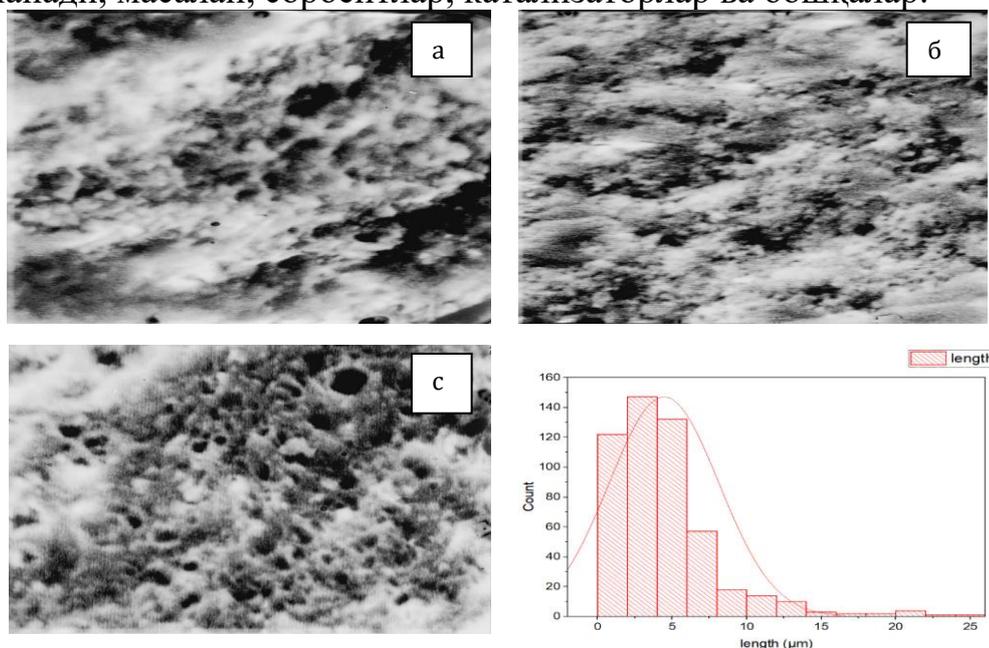
Агар ПАН-кремнезем композитнинг 1:1 нисбатдаги ва турли катталаштиришдаги автоэмиссион СЭМ-микросуратларида сирт текис бўлмаган зич структура ва йирик агрегатлардан иборат гетероген структурага эга бўлиб, структуранинг ғоваклиги бу ҳолда деярли кўринмаса, гибрид

композициянинг таркибида органик ташкил қилувчининг миқдори кўпайиши билан фазовий матрицанинг структура ҳосил қилиши кескин кучаяди (2-расм). 1:1 нисбатда композитнинг сиртида намоён бўлган йирик агрегатлар ПАН миқдори ортиши билан зич бўлмаган, кучли ғовакли агрегатлар ва фазовий структура билан алмашади. Агрегатлардаги заррачаларнинг ўлчами, асосан 50-100 нм атрофида ўзгаради.



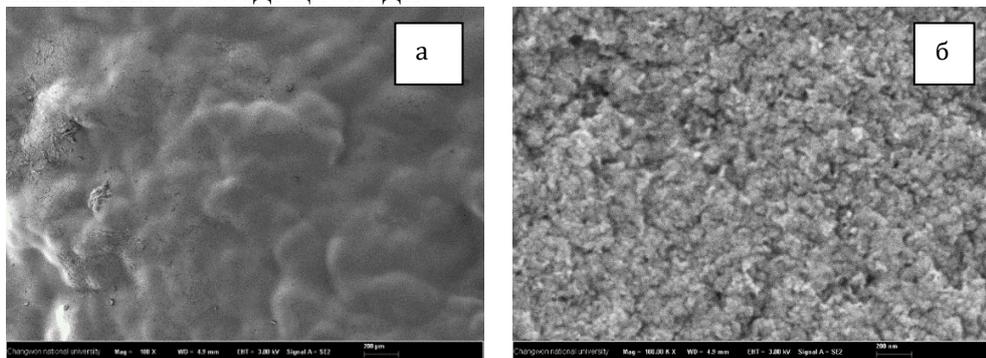
2-расм. 1,5:1,0 нисбатли ПАН-кремнезем композитларининг АСЭМ-микросуратлари (50 000 марта катталаштирилган).

Синтез жараёнида темплат қўшилганда умуман бошқача морфологик сурат кўринади. 3-расмда ПАН-кремнезем 1,0:0,65; 1,0:1,14 ва 1,0:1,71 нисбатларда олинган композитларининг темплат сифатида олинган глицерин иштирокидаги РЭМ-микросуратлари келтирилган. Бунда материалнинг бутун ҳажми бўйича ўтган, иерархик структурали ғовакларни ифодаловчи жуда кўп думалоқ тирқишларни кўриш мумкин. Наноконпозицион материалда ғоваклар унинг солиштирма сиртига асосий улушни қўшади, солиштирма сирт эса ўз навбатида кўп материалларни ишлаб чиқаришда муҳим омил ҳисобланади, масалан, сорбентлар, катализаторлар ва бошқалар.



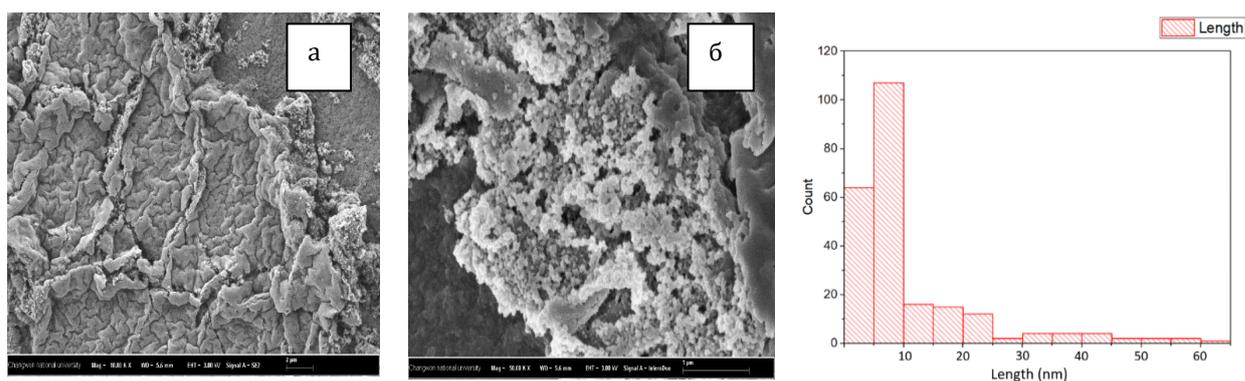
3-расм. ПАН-кремнезем композитларининг глицерин иштирокидаги қуйидаги нисбатлардаги РЭМ-микросуратлари а - 1,0:0,65; б - 1,0:1,14; в - 1,0:1,71 (15000 марта катталаштирилган).

Кичик катталаштиришда (4а-расм) глицерин иштирокида 1:1 нисбатда ПАН-кремнезем композитининг морфологияси ўзаро зич боғланган, деярли текис сиртга эга бўлган агломератлардан иборат. Аммо юқори катталаштиришда ПАН-кремнезем композитининг сийрак фазовий структурасини кўриш мумкин (4б-расм). 100000 марта катталаштиришда композитнинг бир жинсли сийрак структураси яққол кўринади, бу ноорганик ва органик ташкил қилувчиларнинг глицерин иштирокида бир текис тақсимланиши билан тасдиқланади.



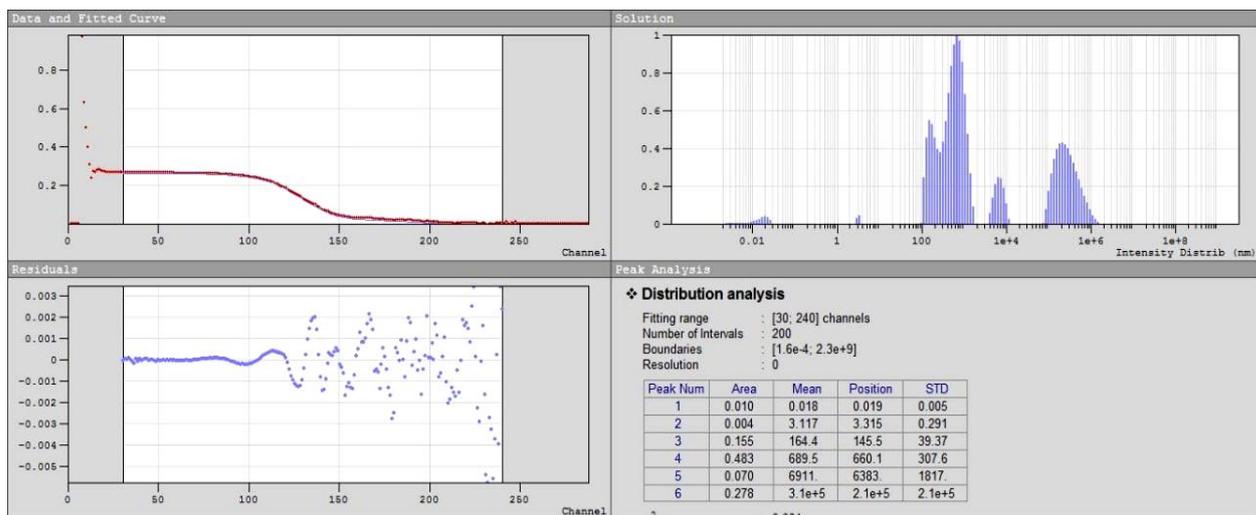
4-расм. 1:1 нисбатли глицерин иштирокидаги ПАН-кремнезем композитларининг 100 (а) ва 100 000 (б) марта катталаштирилган АСЭМ-микросуратлари.

Глицерин иштирокида олинган композит таркибида ПАН нинг миқдори ортиши билан ҳам структура ҳосил бўлиши кучаяди (5-расм). ПАН-кремнезем 1,5:1 нисбатда темплат иштирокида олинган композитининг структуравий морфологияси 1:1 нисбатда олинганидан кескин фарқ қилади. Ушбу намунанинг сиртида бир текис нанометр даражасидаги юпқа парда билан қопланган сферик заррачалар яққол кўриниб турибди.



5-расм. 1,5:1,0 нисбатли глицерин иштирокидаги ПАН-кремнезем композитларининг x10 000 (а) ва x50 000 (б) марта катталаштирилган АСЭМ-микросуратлари.

Структура ҳосил қилишни бошқариш фақат компонентларнинг нисбатларини ўзгартириш, темплат кўшиш ва унинг миқдорини ўзгартириш билан эмас, балки бошқа усуллар билан ҳам амалга ошириш мумкин. Масалан, ультратовуш таъсирида дисперслаш йўли билан. Нурни динамик сочилиши (НДС) усулида олинган натижалар 6-расмда келтирилган.



6-расм. Ультратовуш таъсир этилган 1:1 нисбатли ПАН-кремнезем композитининг НДС таҳлили.

6-расмдан кўринишича, композит заррачаларининг асосий қисми нанометрли соҳада жойлашган. Микрон ўлчамли даражадаги заррачаларнинг мавжудлигини НДС тадқиқотлар ўтказилиши шароитида нанозаррачаларнинг агрегацияси билан тушунтириш мумкин.

Диссертациянинг тўртинчи боби «Гибрид ПАН-кремнезем композитларининг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш», деб номланиб, унда турли услубларда синтез қилинган ПАН-кремнезем гибрид композицияларининг ИҚ-спектроскопик, рентгенографик, термогравиметрик, сорбцион, прецизион адсорбцион-калориметрик тадқиқотлари келтирилган.

ПАН-кремнезем гибрид композициясининг ИҚ-спектри таҳлили натижасида ПАН ва кремнезем учун хос бўлган ютилиш соҳалари мавжудлиги аниқланди. 2977 , 2930 cm^{-1} ютилиш соҳалари - CH_2 гуруҳларнинг, 2243 cm^{-1} соҳа - CN валент тебранишларига тегишли. Тадқиқот натижасида тоза кремнезем молекуласидаги - OH гуруҳнинг тебраниш интенсивлиги гибрид композит намунасида анча камайганини, шунингдек, 950 cm^{-1} ютилиш соҳаси кремнеземдаги (Si-OH), 776 cm^{-1} соҳа эса ПАН молекуласидаги (C-CN) боғлари учун хос бўлиб, гибрид композицияда бу ютилиш соҳалари тегишлича 970 cm^{-1} ва 796 cm^{-1} га ўзгарганини кўришимиз мумкин. Бу эса икки молекула ўртасида ўзаро таъсирлашув борлигидан далолат беради.

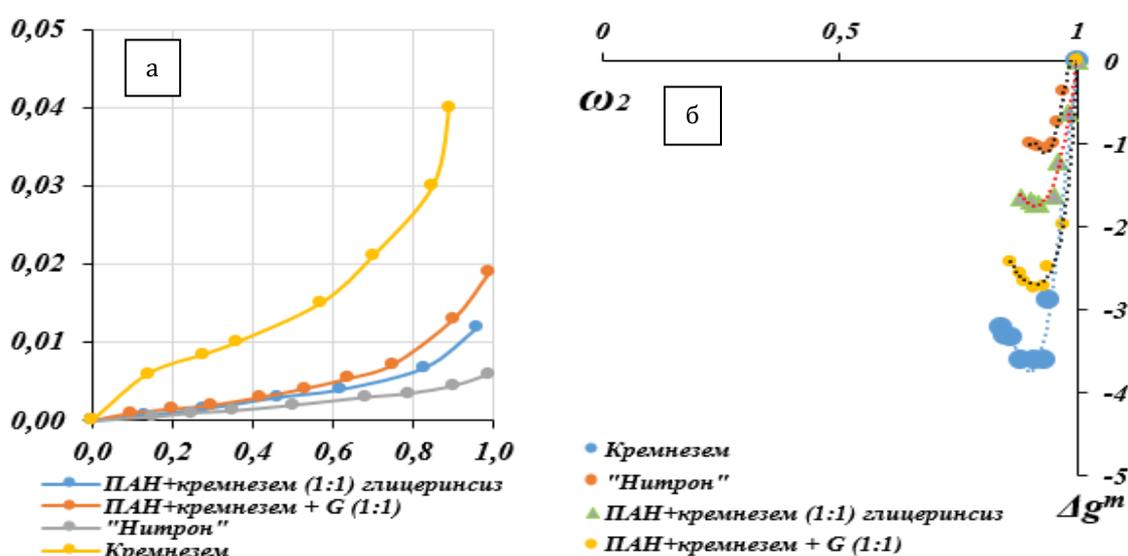
Гибрид наноконпозицион материалларнинг рентгенофазавий таҳлили иккита экстремум борлигини кўрсатди. Гибрид композиция кристаллик даражаси ПАН га нисбатан камайгани органик ва ноорганик компонентлар орасида таъсир мавжудлигини кўрсатади. ПАН кремнезем билан таъсирлашганда кремнеземли тўр кенгайди ва бунга мос равишда қатламлараро масофа ўзгаради. Бу ПАН нинг гибрид материал структурасидаги кристаллиги қисман камайишидан, яъни кремнезем макромолекулаларининг гидролитик поликонденсация натижасида ҳосил бўлган нанозаррачалари билан ПАН ни таъсирлашувидан далолат беради. ПАН кутбли звеноларининг манфий кутби билан кремнезем сиртидаги

силанол гуруҳларига ориентацияланиши туфайли водород боғлари ҳосил бўлади.

Термостабилликни аниқлаш учун ПАН нинг ва ПАН-кремнезем намуналарининг термооксидланиш деструкцияси ўрганилди. Термик тадқиқотлар шуни кўрсатдики, аморф ғоваксимон кремнезем учун масса йўқотиш температуранинг бутун интервалида 19 % ни ташкил қилди. Шуниси аҳамиятлики, ПАН молекуласида биринчи экзотермик чўкки 330⁰С да содир бўлиб, гибрид композиция намунасида бу чўкки 250⁰С га тўғри келди. Бу температуралар фарқи кремнеземдаги силанол гуруҳларининг ПАН-кремнезем молекуласидаги каталитик таъсири билан тушинтирилади. Иккинчи, узокроқ давом этган экзотермик чўкки 600⁰С га тўғри келади ва термик деструкция билан тугайди. Бунда учувчан моддалар (NH₃, HCN, N₂, CO₂, CO, H₂O, CH₄) ажралади. Олинган натижалар кўрсатишича, ПАН-кремнезем наноконпозицион материал гидрофиллик хусусиятига эга ва қиздириш билан структура ўзгаришида кремнезем ПАН молекуласига каталитик таъсир қилади.

Маълумки, сорбцион хоссалар намуналарнинг кристалл ва ғовак тузилишига боғлиқ. Шу муносабат билан сорбцион тадқиқотлар ўтказилди ва ғовак структура билан термодинамик хоссалар орасида ўзаро боғлиқлик ўрганилди. Намуна сифатида бошланғич моддалар ва наноконпозициялар учун бензол буғларининг изотермалари, аралашини ўртача эркин энергиясининг концентрацияга боғлиқлиги ва Гиббс энергияси (7-расм) ҳамда ғоваксимон структура тавсифлари келтирилган (1-жадвал).

Шу каби натижалар сув буғлари сорбцияси тажрибалари асосида ҳам олинган ва термодинамик функцияларнинг, ғоваксимон структуранинг ва сув бўйича сиртнинг қийматлари аниқланган. Сорбция изотермалари



7-расм. Бошланғич моддалар ва ПАН-кремнезем гиорид композицияларининг бензол буғларини сорбциялаш изотермалари (а) ва аралашини ўртача эркин энергиясининг концентрацияга боғлиқлиги (б)

полимер-эритувчи ўртасидаги ўзаро таъсирларни сифат жиҳатдан тавсифлайди: бошланғич толанинг сорбцион қобилияти бензол бўйича ҳам, сув бўйича ҳам энг кичик, кремнезем учун эса фақат бензол бўйича сорбцион қобилият энг юқори.

1-жадвал

Бошланғич моддалар ва ПАН-кремнезем композитларининг бензол бўғлари сорбцияси бўйича ҳисобланган ғовак структураси параметрлари

№	Наъмуналар	$r_{ср}$, Å	W_0 , см ³ /г	X_m , г/г	$S_{уд}$, м ² /г	$-\Delta g_m^{max}$, Дж/моль	$-\Delta G_i$ Дж/моль
1	“Нитрон”	93,22	0,046	0,0042	9,81	1,05	1,25
2	Кремнезем	214,17	0,408	0,0164	38,12	3,61	4,2
3	ПАН:кемнезем – 1:1	126,31	0,104	0,0071	16,41	1,73	1,9
4	ПАН:кемнезем + Г – 1:1	171,12	0,195	0,0097	22,77	2,74	3,0

Бензолнинг сорбциясида гибрид композициялар бошланғич моддаларнинг орасига жойлашган, сув бўйича композицияларнинг сорбцион қобилияти эса бошланғич моддаларникидан жуда катта эканлиги турли кимёвий табиатга эга макромолекулаларнинг уйғунлашувидан далолат беради. Буни ПАН макромолекулаларининг зол-гел жараёнида кремнеземнинг фазовий структурасига жойлашиши билан тушунтириш мумкин, бундан ташқари ИҚ-спектроскопия тадқиқотида кўрсатиб берилган композициялардаги водород бўғлари ҳам муҳим аҳамиятга эга.

Композициядаги компонентларнинг сув муҳитида уйғунлашиши ҳақидаги хулосани термодинамик функцияларни ҳисоблаш натижалари тасдиқлайди: сувнинг сорбцияси бўйича термодинамик функцияларнинг манфий қийматлари бензол изотермаларидан ҳисоблангандан кўра анча катта. Композитлар солиштирма сиртининг қийматлари сув бўғи сорбцияси бўйича юқори, аралашининг ўртача эркин энергияси ва Гиббс энергияси манфийроқ. Темплат иштирокидаги синтезда юқори ғовакликдаги композитлар ҳосил бўлади: ғовакларнинг ўртача радиуси, умумий ҳажми ва солиштирма сирти энг катта қийматларни қабул қилади. Бундай хулоса сув бўғларининг сорбцияси изотермасини де Бур-Цвикернинг адсорбцион назарияси бўйича чизиқсимон ҳолга келтириб, капилляр конденсатланиш ва кластерланиш натижасида мураккаблашмаган “ҳақиқий” сорбция миқдорини аниқлаш мумкинлиги орқали ҳам тасдиқланади: ПАН-кремнезем учун нисбий босимларнинг барча соҳасида изотермалар чизиқсимон, бошланғич моддалар учун эса изотермалар эгрисимон шаклга эга.

ПАН-кремнезем гибрид композитининг ғоваклик тавсифларини суюқ азот адсорбциясини тадқиқ қилиш орқали ҳам ўрганилди. Адсорбция изотермалари БЭТ, КНБЭТ (кўп нуқтали БЭТ), V-t усул, ВЈН усул (Barrett-Joyner-Halenda) ва DFT усуллар ёрдамида таҳлил қилинди. 2-5 жадвалларда ПАН-кремнезем гибрид композитларининг ғовак структурасини ҳисоблаш натижалари келтирилган.

2-жадвал

Адсорбция изотермаларини БЭТнинг чизикли тенгламаси бўйича қайта ишлаш натижалари (кўп нуқтали БЭТ усулида)

Кўрсаткичлар	ПАН-кремнезем	
	1:2	2:1
Бурчак коэффициенти (бурчак тангенси), $s = \frac{c-1}{w_m c}$	14,499	15,236
Тўғри чизик кесмаси, $i = \frac{1}{w_m c}$	0,2258	0,2336
Корреляция коэффициенти, r^2	0,999986	0,999995
Константа С	65,202	66,234
Солиштира сирт юзаси, м ² /г	236,508	225,114

3-жадвал

Изотермаларни V-t усули ёрдамида қайта ишлаш натижалари (t-графикни қўллаган ҳолда)

Кўрсаткичлар	ПАН-кремнезем	
	1:2	2:1
Бурчак коэффициенти (бурчак тангенси)	17,467	14,751
Тўғри чизик кесмаси	-12,668	-2,877
Корреляция коэффициенти, R^2	0,999643	0,999995
Солиштира сирт юзаси, м ² /г	236,508	225,114

Азот буғларининг 77 К да композитлар адсорбцияси изотерма эгрларини таҳлил қилиш асосида олинган маълумотлардан намуналар микроғовак структурага эгаллиги ҳақида хулоса қилинди: нисбий босим $P/P_0=0,9928$ бўлганда ғовакларнинг ўртача ўлчами микроғоваклар соҳасида (1339,7 Å), яъни 2 нм дан кичик.

4-жадвал

Изотермаларни ВЈН усули ёрдамида қайта ишлаш натижалари

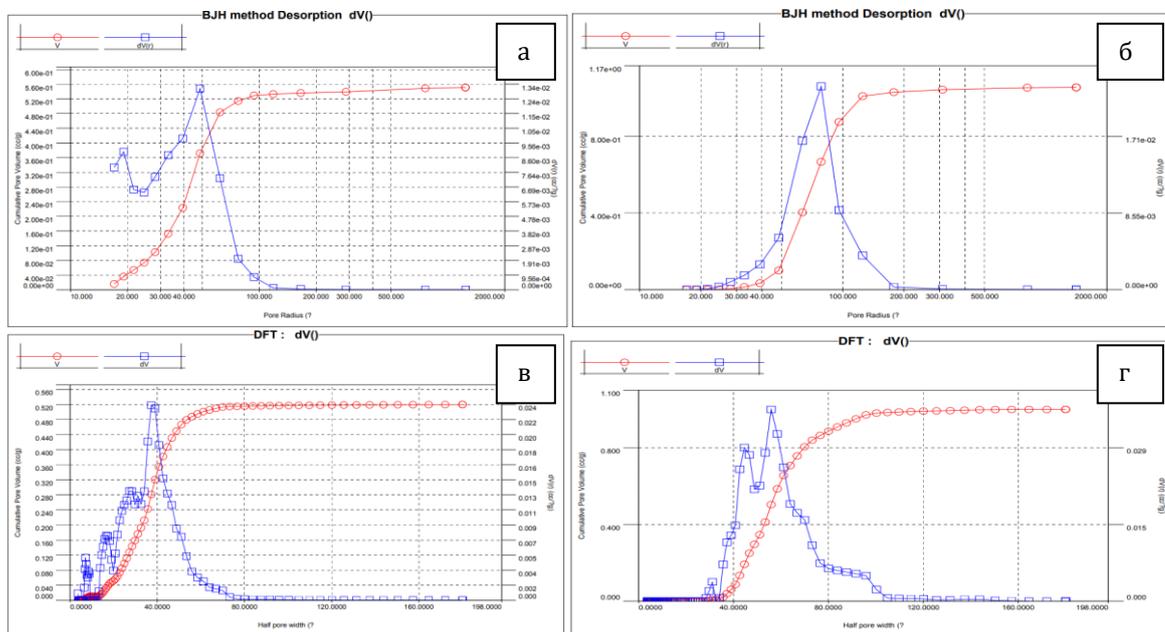
Кўрсаткичлар	ПАН-кремнезем	
	1:2	2:1
Солиштира сирт юзаси, м ² /г	268,930	278,416
Ғовакларнинг умумий ҳажми, см ³ /г	0,551	1,057
Ғовакларнинг умумий радиуси, $D_v(r)$	48,614	78,271

5-жадвал

Изотермаларни DFT усули бўйича таҳлил қилиш натижалари

Показатели	ПАН-кремнезем	
	1:2	2:1
Ғовакларнинг умумий ҳажми, см ³ /г	0,520	1,000
Солиштира сирт юзаси, м ² /г	171,026	178,095
Ғовакларнинг ярим радиуси, Å	37,261	55,865
Ғовакларнинг умумий ҳажми: $P/P_0 = 0,9928$ да 1339,7 Å дан кичик	0,5489	0,99402
Ғовакларнинг ўртача ўлчами, Å	46,4187	91,9192

Бунда ПАН-кремнеземнинг 1:2 ва 2:1 нисбатлардаги микроғовакларнинг умумий ҳажми ғовакларнинг умумий кумулятив ҳажмидан мос равишда 99,529 ва 94,606 % ни ташкил қилади. Ҳисобларнинг кўрсатишича, намуналарнинг микроғовакларга тегишли бўлган сиртининг юзалари деярли тенг – мос равишда 63,595 ва 63,957 %.

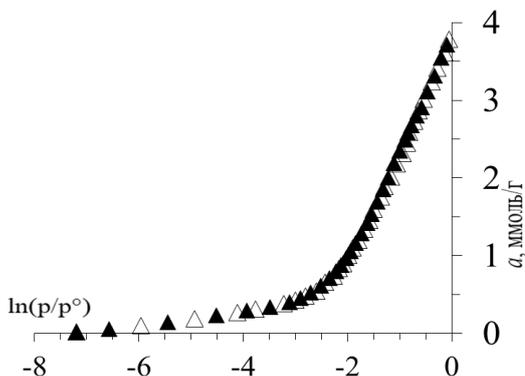


8-расм. ВЈН (а, б) ва DFT (в, г) усуллари ёрдамида олинган 1:2 ва 2:1 нисбатли ПАН-кремнезем намуналари ғовакларининг интеграл ва дифференциал тақсимланиш эгрилари

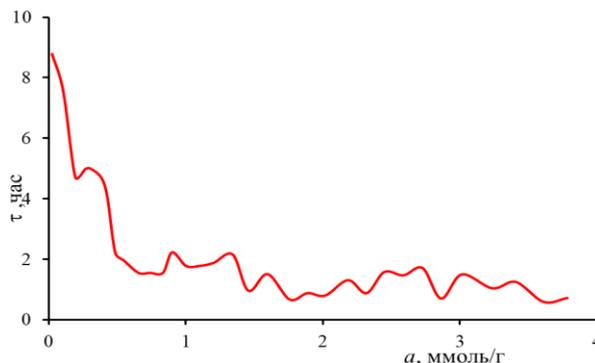
Демак гибрид ПАН-кремнезем композитлари микроғоваклардан ташқари мезо- (2-50 нм) ва макроғовакларга (>50 нм), шунингдек, солиштирма сирт юзага, яъни материалнинг микроғовак бўлмаган қисмига ҳам эга. Шуниси аҳамиятлики, ғовакларнинг кумулятив ҳажми, сирт майдони ва ўртача ўлчами/ғоваклар кенглигининг ярми ПАН-кремнезем композитида ПАН нинг миқдори ортиши билан ортади. Шундай қилиб, синтез қилинган ПАН-кремнезем композитлари юқори сийрак-ғоваксимон сиртга эга бўлганлиги сабабли, уларни юқори самарали суяқлик хроматографиясида кўзгалмас фаза сифатида, шунингдек саноат миқёсидаги тозалаш усулида ва компонентларининг хоссалари яқин бўлган мураккаб органик аралашмаларни ажратишда қўллаш мумкин.

Адсорбцион марказларнинг сони, кучи ва локализацияси, сувнинг қутбли ва бензолнинг қутбсиз молекулалари адсорбцияси механизми, молекулалараро таъсирлашув табиати, конформацияси ва адсорбцион кластерларнинг ҳолатини ва адсорбция термокинетикасини ўрганиш учун прецизион адсорбцион-калориметрик тадқиқотлар ўтказилди.

Изотерманинг кескин кўтарилиши (9-расм) нанокompозитда оний адсорбция кузатиладиган гидрофил марказлар борлигини ҳамда микроғовакларнинг бир жинсли ва юқори сорбцион қобилиятга эга эканлигини кўрсатади.



9-расм. Гибрид ПАН-кремнезем нанокөмпозицион материалларнинг 303 К да сувни адсорбциялаш изотермаси. Қора нуқталар МХТН ёрдамида ҳисобланган.

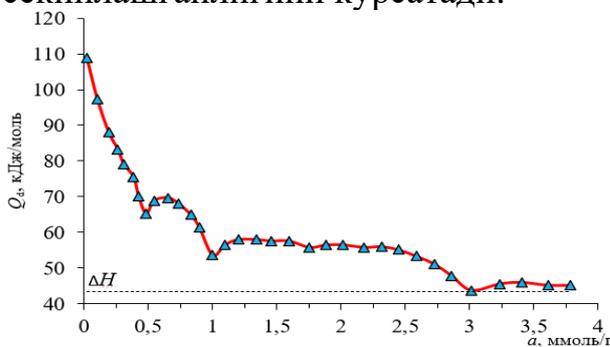


10-расм. Адсорбцион мувозанат ўрнатилиш вақтининг ПАН-кремнезем гибрид нанокөмпозицион материалларнинг сувни адсорбциялаш катталигига боғлиқлиги.

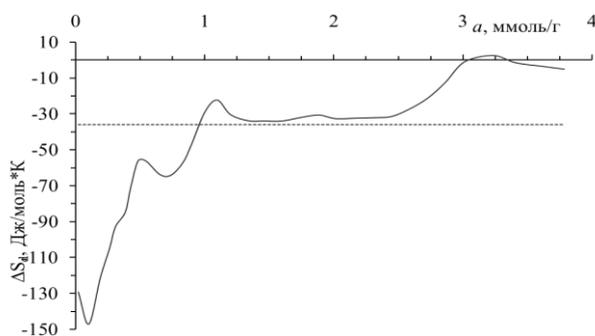
Дастлабки сув молекулалари адсорбцияси секинлашган бўлиб, адсорбцион мувозанат қарор топиш вақти 8,8 соатда кузатилади (10-расм). Кейинги мувозанат 4,8 соатда қарор топади.

ПАН-кремнезем гибрид нанокөмпозитида сув адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари 11-расмда келтирилган. Кўриниб турибдики, бу системада энергетика жуда кучли. Сувнинг ПАН-кремнезем материалга адсорбцияланиш иссиқлиги зинасимон кўринишга эга эканлиги, миқдори 0,49 ммоль/г га тенг гидрофил марказлар борлиги ва сув 110 кЖ/молга тенг жуда юқори иссиқлик билан адсорбцияланишини кўрсатади. Кейин n ўлчамли $(H_2O)_n/M$ кластерлар пайдо бўлади.

12-расмда сувнинг дифференциал адсорбция энтропияси ўзгаришини унинг ПАН-кремнезем гибрид нанокөмпозитидаги адсорбцияланиш катталигига боғлиқлиги кўрсатилган (суяқ сувнинг энтропияси нол, деб қабул қилинган). Дифференциал моль энтропия эгрисининг катта манфий қийматлари сувнинг юзадаги ҳолати музсимон кўринишида эканлигини кўрсатади (муз ҳолатидаги сув молекулаларининг энтропияси -26 Ж/моль·К га тенг). Нанокөмпозит юзасида адсорбцияланган сувнинг ўртача моль интеграл энтропияси -36 Ж/моль·К га тенг. Бу катталик адсорбцион сув молекулаларининг қўзғалувчанлиги гибрид нанокөмпозитда жуда секинлашганлигини кўрсатади.



11-расм. ПАН-кремнезем гибрид нанокөмпозицион материалларнинг 303 К да сувни адсорбциялаш дифференциал иссиқликлари: горизонтал штрихланган чизик 303 К да сувнинг конденсацияланиш иссиқлигига мос келади.



12-расм. ПАН-кремнезем гибрид нанокөмпозицион материалларнинг 303 К да сувни адсорбциялаш энтропияси: горизонтал штрихланган чизик ўртача моль интеграл энтропияга мос келади.

Бензол буғлари бўйича адсорбцион мувозанат ўрнатилиш вақти сув буғи адсорбциясига қараганда анча кам (3,5 соат) бўлиб, бензол буғларининг сорбцияланиш дифференциал иссиқлиги 110 кЖ/мольга тенг ва юқори иссиқлик билан адсорбцияланиш содир бўлади. Нанокөмпозит юзасида адсорбцияланган бензолнинг ўртача моль интеграл энтропияси -58,2 Ж/моль·К га тенг бўлиб, бу бензол молекулаларининг қўзғалувчанлиги кучли тормозланганлигидан далолат беради.

Диссертациянинг «ПАН билан кремнезем молекулалараро таъсирлашишини квант-кимёвий тадқиқоти» деб номланган бешинчи бобида функционал зичлик назарияси (DFT) асосида “ПАН-кремнезем” системасида молекулалараро таъсирлашишни квант-кимёвий тадқиқотларининг натижалари келтирилган, яъни ТЭОС ни органик полимер – ПАН иштирокида гидролитик поликөнденсатлаб олинган гибрид көмпозитни көмпьютер моделлаштириш ўтказилган.

Маълумки, көмпьютер моделлаштириш усуллари фақат моддаларнинг структура ва физик-кимёвий хөссалар ҳақида эмас, балки уларнинг кимёвий хөссаларини башорат қилишда ҳам фойдалидир. Бошланғич ПАН ва кремнеземни Avogadro ва GaussView дастурий пакетлари ёрдамида көмпьютерда оптималлаштирилган. Квант-кимёвий хисоблар Gaussian 09 программа пакетидан фойдаланиб зичлик функционали назарияси (DFT) рамкасида 6-311G(d,p)/V3LYP базаси қўлланилган.

Квант-кимёвий тадқиқотлар натижаларидан чегаравий молекуляр орбиталлар (НОМО-LUMO) ва уларнинг ПАН-кремнезем ассоциатидаги контурлари аниқланган. Шундай қилиб, квант-кимёвий усулда ПАН-кремнезем ассоциатида молекулалараро ўзаро таъсирлашиш тадқиқ қилинган. Органо-ноорганик гибрида ўзига хос таъсирланувчи ассоциатив боғланиш кўрсатилган. Электростатик потенциалнинг тақсимланишини ўрганиш ва табиий боғловчи орбиталларни (NBO) таҳлил қилиш натижасида молекулалараро ўзаро таъсирлашишга масъул бўлган фаол марказлар аниқланган.

ХУЛОСАЛАР

1. Зол-гел жараёнини бошқариш орқали олдиндан белгиланган кўрсаткичларга эга бўлган наноструктураланган гибрид полиакрилонитрил-кремнезем көмпозитларини олиш имкөнияти кўрсатиб берилган.

2. Полиакрилонитрил-тетраэтоксисилан системасида гел ҳөсил бўлиш кинетикасига көмпонентларнинг моль нисбатлари, зол-гел жараёнини олиб бориш услуби, эритувчи табиати ва ғовак ҳөсил қилувчиларнинг таъсири кўрсатилган.

3. Гибрид полиакрилонитрил-кремнезем көмпозитининг структура ҳөсил қилиш жараёнини бошқаришда темплатнинг таъсири кўрсатилган.

4. Турли услубларда синтез қилинган гибрид полиакрилонитрил-кремнезем көмпозитларининг физик-кимёвий, адсорбцион ва термодинамик

хоссаларини тадқиқ қилиш натижалари жараёни бошқариш ва белгиланган наноструктурали композитлар олиш имконияти кўрсатиб берилган.

5. Прецизион адсорбцион-калориметрик тадқиқотлар полиакрилонитрил-кремнезем гибрид нанокompозитларнинг тўлиқ термодинамик тавсифларини аниқлашга имкон берган. Адсорбцион-калориметрик тажрибавий натижалар микроғовакларнинг ҳажмий тўлиш назарияси ёрдамида ҳисобланган назарий қийматларга мос келиши кўрсатиб берилган.

6. Замоनावий термодинамик назариялар асосида таҳлил қилинган физик-кимёвий, спектроскопик, квант-кимёвий, адсорбцион-калориметрик, нурнинг динамик сочилиши, сорбцион ва термик тадқиқотлар гибрид полиакрилонитрил-кремнезем нанокompозитларда “синтез-структура-хосса” ўзаро боғлиқликни ўрнатиш имкониятини берган.

7. Синтез қилинган полиакрилонитрил-кремнезем нанокompозитлари реал объектларда турли газларнинг кимёвий sensori сифатида тавсия этилган.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПРИ НАУЧНОМ СОВЕТЕ
03/30.12.2019.К.01.03 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНОЙ
СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК ПРИ**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

МАМАТОВ ЖАЙХУН КУТЛИМУРОТ УГЛИ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ ПАН-
КРЕМНЕЗЕМНЫХ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ**

**02.00.04 - Физическая химия
02.00.12. – Нанохимия, нанофизика и нанотехнология
(химические науки)**

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

Ташкент–2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2021.2.PhD/К391

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский) размещен веб-странице по адресу www.ik-kimyo.nuu.uz и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу www.ziynet.uz.

Научные консультанты:

Акбаров Хамдам Икрамович
доктор химических наук, профессор

Каттаев Нуритдин Тураевич
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Вохидова Нойира Рахимвна
доктор химических наук, снс
Сидиков Абдужалол
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится «18» 12 2021 г. в 14⁰⁰ часов на заседании разового Научного совета при Научном совете DSc 03/30.12.2019.К.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел.: (+99871) 227-12-24; факс: (+99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru).

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за №131, с которой можно ознакомиться в ИРЦ. (100174, Ташкент, ВУЗ городок, Фундаментальная библиотека НУУз. Тел.: (+99871) 246-67-71).

Автореферат диссертации разослан «6» 12 2021 года.
(протокол рассылки № 19 от 6.12 2021 года).



З.А. Сманова

Председатель разового научного совета
по присуждению учёной степени
доктора наук, д.х.н., профессор

Д.А. Гафурова

Зачинный секретарь разового научного
совета по присуждению учёной степени
доктора наук, д.х.н.

М.Г. Мухамедиев

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире полимер-кремнеземные гибридные композиты рассматриваются как перспективные инновационные материалы. Благодаря разнообразию специфических свойств они широко применяются в различных областях в качестве катализаторов, мембран, защитных покрытий, сенсоров, сорбционных материалов различного назначения. В связи с этим особое значение приобретает создание экономичных, высокоэффективных и экологически чистых отечественных низкоразмерных полимер-кремнеземных материалов с заданными физико-химическими свойствами.

В мире проводятся научно-исследовательские работы по разработке и выявлению физико-химических свойств низкоразмерных полимер-кремнеземных гибридных композиционных материалов. В частности, использованы золь-гель метод с участием алкоголятов различных металлов и темплатный синтез для регулирования структуры и получения определенного размера нанокompозитов или фрактальной структуры, пористых наноматериалов с уникальными свойствами, многофункциональных нанокompозиционных сорбентов, различных мембран и установлена взаимосвязь «состав-структура-свойства».

В нашей стране были достигнуты определенные результаты в направлении получения новых типов материалов. Проводятся научно-исследовательские работы по синтезу, исследованию структуры и свойств полимер-кремнеземных гибридных композитов, синтезу сорбентов для высокоэффективной жидкостной и тонкослойной хроматографии, наногибридных материалов для получения сенсоров различных газов с использованием золь-гель технологии, созданию нанокompозиционных функционализированных полимер-кремнеземных сенсорных пленок, содержащих аминокислоты, для детектирования различных белков электрохимическим способом. В Стратегии действий¹ по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены важные задачи, направленные на «освоение производства принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечивающих конкурентоспособность отечественных товаров на внутреннем и внешнем рынках». Таким образом, исследования в области новых низкоразмерных полимер-кремнеземных гибридных материалов на основе местного сырья приобретают важное значение.

Данное диссертационное исследование в определённой степени способствует выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан №УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», от 3 апреля 2019 года №ПП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности» и ПП-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах по

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № ПФ-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям химии и биологии», а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Данное исследование реализуется в соответствии с приоритетным VII направлением по развитию науки и технологий в стране «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. В ряде научных центров зарубежья ведутся исследования по синтезу полимер-кремнеземных гибридных нанокomпозиционных материалов. В частности, в работах Ahmed Salama, Sonia Sequeira, Vandana Singh, Arnaud Demilecamps, Hua Zou, Clement Sanchez, C.J. Brinker, G.W. Scherer, Daniel Elich-Ali-Komi, В.Я. Шевченко, И.В. Гребенщиков, О.А. Шилова, А.Д. Помогайло, И.П. Суздалев, П.Д. Шабанова, Ю.А. Щипунов, А.И. Суворова, И.В. Бакеева уделено особое внимание данному направлению.

Анализ литературных данных показал, что не проведены систематические исследования по установлению механизма сорбции паров воды и бензола полиакрилонитрил-кремнеземными гибридными нанокomпозициями. Работы Ahmed Salama, А.И. Суворовой, П.Д. Шабановой и Ю.А. Щипунова посвящены вопросам синтеза гибридных нанокomпозиций золь-гель методом.

В Узбекистане научные исследования в данном направлении проводились Х.У. Усмановым, К.С. Ахмедовым, С.Ш. Рашидовой, С.С. Негматовым, Р.С. Тиллаевым, С.А. Ташмухамедовым, У.Н. Мусаевым, Б.Дж. Кабуловым, О.Н. Рузимуродовым, Ф.Р. Рахмонбердиевым, А.С. Тўраевым, Х.И. Акбаровым и др. в результате разработаны эффективные методы синтеза органо-неорганических полимер-кремнеземных гибридных нанокomпозиций, а также обогащены новыми данными по применению их в хроматографии. Но не исследованы механизмы сорбционных процессов, термодинамические и физико-химические свойства.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертация выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана по фундаментальному гранту Ф-7-54 «Исследование физико-химических закономерностей и механизмов формирования наноструктурных пористых и полимер-кремнеземных гибридных нанокomпозиционных материалов» (2017-2020 гг.).

Целью исследования является структурный дизайн и исследование физико-химических свойств ПАН-кремнеземных низкоразмерных гибридных композитов.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие **задачи исследования:**

получение ПАН-кремнеземных композитов с заданными параметрами регулированием золь-гель процесса;

установление влияния различных факторов на кинетику гелеобразования в системе «Нитрон»-ТЭОС;

изучение влияния темплата на структурообразование ПАН-кремнеземного гибридного композита;

изучение физико-химических, адсорбционных, термических и термодинамических свойств низкоразмерных ПАН-кремнеземных гибридных композитов с заданной структурой;

определение механизма сорбции, термокинетики адсорбции паров воды и бензола, времени установления адсорбционного равновесия и полных термодинамических характеристик гибридных ПАН-кремнеземных нанокompозиций с помощью прецизионных адсорбционно-калориметрических исследований;

установление взаимосвязи «синтез-структура-свойства» в гибридных ПАН-кремнеземных композитах;

определение возможности использования синтезированных ПАН-кремнеземных гибридных композитов на реальных объектах.

Объектами исследования являются ТЭОС, ПАН, волокно «Нитрон», кремнезем, гибридные ПАН-кремнеземные композиции.

Предметом исследований являются структурные особенности, термодинамика взаимодействия в низкоразмерных гибридных ПАН-кремнеземных композитах, их физико-химические и термодинамические свойства.

Методы исследования. В процессе исследований использованы методы изотермической сорбции, прецизионной адсорбционной калориметрии, фотоэлектроколориметрии, ИК- и Раман-спектроскопии, рентгенофазового анализа, термического анализа (ТГ, ДТГ, ДТА), электронной микроскопии (РЭМ, СЭМ, АСЭМ), динамического рассеяния света (ДРС), а также современные методы компьютерного моделирования.

Научная новизна:

выявлена взаимосвязь «синтез-структура-свойства» в гибридных ПАН-кремнеземных композитах и показана возможность контролируемого синтеза наноматериалов с заданной надмолекулярной, пористой структурой и удельной поверхностью;

электронно-микроскопическими, сорбционными, термическими методами и ДРС определена наноразмерность частиц в композициях и распределение наночастиц и пор по размерам;

впервые определены полные термодинамические функции гибридных ПАН-кремнеземных композитов, доказано соответствие экспериментальных данных, полученных прецизионным адсорбционно-калориметрическим методом, теоретическим, рассчитанным применением двух- и трехчленных уравнений теории объемного заполнения микропор;

впервые квантово-химическими методами расчета определены значения энергии взаимодействия и геометрические параметры в системе ПАН-кремнезем.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определена чувствительность ПАН-кремнеземных наноконпозиций по отношению различных газов, таких как сероводород, углекислый газ, аммиак, водород и диоксид серы;

в реальных условиях определен сульфид водорода полупроводниковым сенсором на основе ПАН-кремнеземной композиции;

определена возможность использования наноконпозиционных гибридных полимер-кремнеземных материалов в качестве неподвижной фазы для высокоэффективной жидкостной хроматографии для разделения изомеров различных органических соединений.

Достоверность результатов исследований. Основные научные положения, выводы обоснованы использованием таких современных физико-химических методов, как изотермическая сорбция, прецизионная адсорбционная калориметрия, ИК- и Раман-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, термический анализ (ТГ, ДТГ, ДТА), электронная микроскопия (РЭМ, АСЭМ), ДРС, а также использованием современных квантово-химических расчетов и термодинамических теорий.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в определении механизма сорбции, термокинетики адсорбции паров воды и бензола, времени установления адсорбционного равновесия и полных термодинамических характеристик, а также в установлении взаимосвязи «синтез-структура-свойства» гибридных ПАН-кремнеземных наноконпозиций, синтезированных различными способами по золь-гель технологии.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке модифицированных полупроводниковых сенсоров H_2S с использованием гибридных ПАН-кремнеземных наноконпозитов.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов по синтезу низкоразмерных гибридных ПАН-кремнеземных композитов и разработке на их основе полупроводниковых химических сенсоров:

ПАН-кремнеземные гибридные композитные сенсоры внедрены в практику Мубарекского газоперерабатывающего завода (справка Мубарекского газоперерабатывающего завода от 5 сентября 2020 года № 1201/GK-09).

Разработанные на основе ПАН-кремнеземных композиций полупроводниковые сенсоры сероводорода внедрены в практику Мубарекского газоперерабатывающего завода (справка Мубарекского газоперерабатывающего завода от 5 сентября 2020 года № 1202/GK-09). Результаты дали возможность обеспечить технику безопасности за счет контроля содержания сероводорода в атмосферном воздухе производственных, административных и бытовых помещений.

Результаты исследований по получению нанодисперсного кремнезема по золь-гель технологии использованы в научном проекте А-12-57 «Разработка золь-гель технологии получения нанодисперсного кремнезема»

(справка Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан 22 января 2020 года № 89-04-259). В результате появилась возможность получения нанодисперсного кремнезема по золь-гель технологии.

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

Опубликованность результатов исследования. По материалам диссертационной работы опубликовано 4 научных работ, в том числе 3 статей в республиканских и 1 международных 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 и приложения. Объём диссертации составляет 120 страниц².

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

Первая глава диссертации «**Современное состояние и перспективы развития методов получения низкоразмерных ПАН-кремнеземных гибридных композитов**» посвящена обзору литературы, в котором рассмотрены различные методы синтеза наноматериалов и нанокompозиций. Отмечается, что одним из способов получения наноматериалов и нанокompозиций является регулирование границы перехода истинного раствора в коллоидный, а также методы золь-гель технологии. Показана перспективность золь-гель синтеза при получении материалов с заданными физико-химическими свойствами, определенными размерами наночастиц и их распределением по размерам, упорядоченной структурой, удельной поверхностью, пористостью и регулируемыми сорбционными и термодинамическими свойствами. Анализ литературных данных показал, что исследованию термодинамических свойств наноматериалов и нанокompозиций и термодинамике адсорбционных процессов прецизионным адсорбционно-калориметрическим методом уделено мало внимания, тогда как эти методы позволяют определить степень совместимости компонентов и энергию взаимодействия, установить механизм адсорбционных процессов на

² Автор выражает искреннюю благодарность доктору химических наук, проф. О.Н.Рузимурадову за научные консультации при выполнении диссертационной работы.

молекулярном уровне, термокинетику процесса, рассчитать термодинамические функции адсорбции и сделать определенные выводы об упорядоченности их структуры. Обзор литературы позволил обосновать цель, задачи, выбор объектов и методов исследования настоящей диссертационной работы.

Вторая глава диссертации “Получение низкоразмерных ПАН-кремнеземных гибридных композитов и методы исследования физико-химических свойств” посвящена выбору и описанию объектов и методов исследования наноконпозиционных материалов. Описаны методы синтеза гибридных ПАН-кремнеземных наноконпозиций по золь-гель технологии. Рассмотрены детали компьютерного моделирования, описан метод прецизионной адсорбционно-калориметрической установки, методика изучения адсорбции паров жидкого азота, методика ДТА, различные электронно-микроскопические и спектральные методы.

В третьей главе диссертации «Особенности получения ПАН-кремнеземных гибридных композитов с контролируемой архитектурой» рассмотрены вопросы получения ПАН-кремнеземных композитов с заданными параметрами регулированием золь-гель процесса различными способами, установлению влияния различных факторов на кинетику гелеобразования в системе «Нитрон»-ТЭОС, выявлению присутствия различных темплатов на структурообразование гибридного композита.

По результатам экспериментов получена зависимость времени потери текучести от добавляемого ТЭОС: с увеличением количества добавляемого ТЭОС в реакционную среду, время гелеобразования значительно уменьшается. Например, при добавлении $4,72 \cdot 10^{-4}$ моля ТЭОС время потери текучести составляет 158 часов, а при добавлении $21,22 \cdot 10^{-4}$ моля ТЭОС время уменьшилось до 22 часов. Эффект подавления гелеобразования, вероятно, можно объяснить тем, что с увеличением количества ПАН по отношению к ТЭОС увеличивается экранирующее влияние макромолекул ПАН, это приводит к замедлению взаимодействия золевых частиц между собой и процесса гелеобразования. На рис.1 на РЭМ-микрофотографиях видна сплошная фаза, представляющая из себя ПАН и дисперсные частицы кремнезема, распределённые по всему объёму материала. Размер частиц колеблется от десяти нанометров до нескольких микрометров.

Если на автоэмиссионных СЭМ-микрофотографиях ПАН-кремнеземного композита при соотношении 1:1 при различных увеличениях, поверхность гибридного композита гетерогенная, состоящая в основном из неровной плотной структуры и довольно крупных полых агрегатов, а рыхлость и пористость структуры в таком рассмотрении особо не наблюдаются, то при увеличении содержания органического составляющего в составе гибридного композита резко усиливается структурообразование пространственной матрицы (рис.2). Крупные полые агрегаты на поверхности композита, которые были отмечены при соотношении 1:1, замещены

рыхлыми агрегатами с сильно пористой и пространственной структурой. Размер частиц в агрегатах, в основном, изменяется в пределах 50-100 нм.

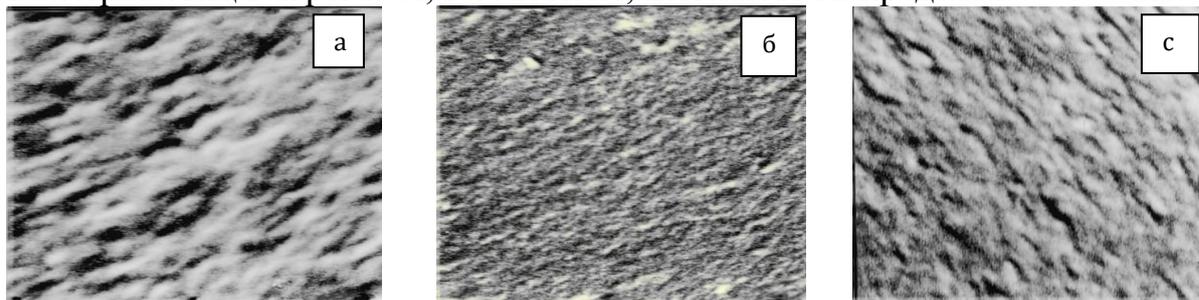


Рис. 1. РЭМ-микрофотографии ПАН-кремнеземных композитов при соотношениях: а – 1:2; б - 1:3; в – 1:4,5 (увеличение $\times 10000$).

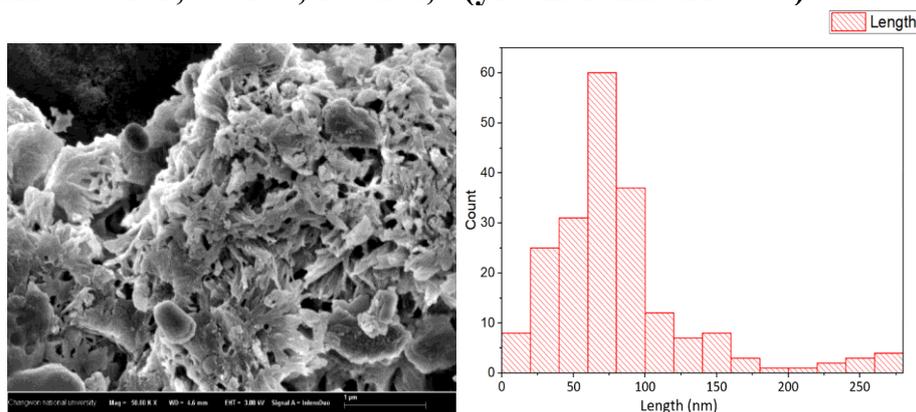


Рис.2. АСЭМ-микрофотографии ПАН-кремнеземного композита при соотношении 1,5:1,0. (увеличение $\times 50\ 000$).

Другая морфологическая картина получается если в процессе синтеза добавляется темплат. На рис.3 представлены РЭМ-микрофотографии ПАН-кремнеземных композитов в присутствии глицерина при соотношениях ПАН:ТЭОС 1,0:0,65; 1,0:1,14 и 1,0:1,71, в которых добавлялся в качестве темплата глицерин. Здесь можно заметить множество круглых отверстий, представляющие собой поры иерархической структуры, пронизывающие весь объём материала. Поры в нанокпозиционном материале вносят основной вклад в его удельную поверхность, а удельная поверхность в свою очередь является важным фактором при производстве многих материалов, например: сорбентов, катализаторов и т.д.

Из рис.3(в) видно, что количество круглых черных отверстий значительно больше, чем в предыдущих изображениях (рис.3 а, б) и это связано с тем, что в процессе синтеза было использовано большее количество темплата-глицерина. Темплат, как известно, удаляется после синтеза и формирования геля, оставляя вместо себя поры. Из этого можно сделать вывод, что, используя глицерин в качестве темплата, при необходимости можно контролировать количество пор, а значит и удельную поверхность синтезированного ПАН-кремнеземного нанокпозиционного материала.

При небольшом увеличении (рис.4а) морфология ПАН-кремнеземного композита, полученного при соотношении ПАН:кремнезем 1:1 в присутствии глицерина, представляет собой плотно связанные между собой агломераты с практически ровной поверхностью.

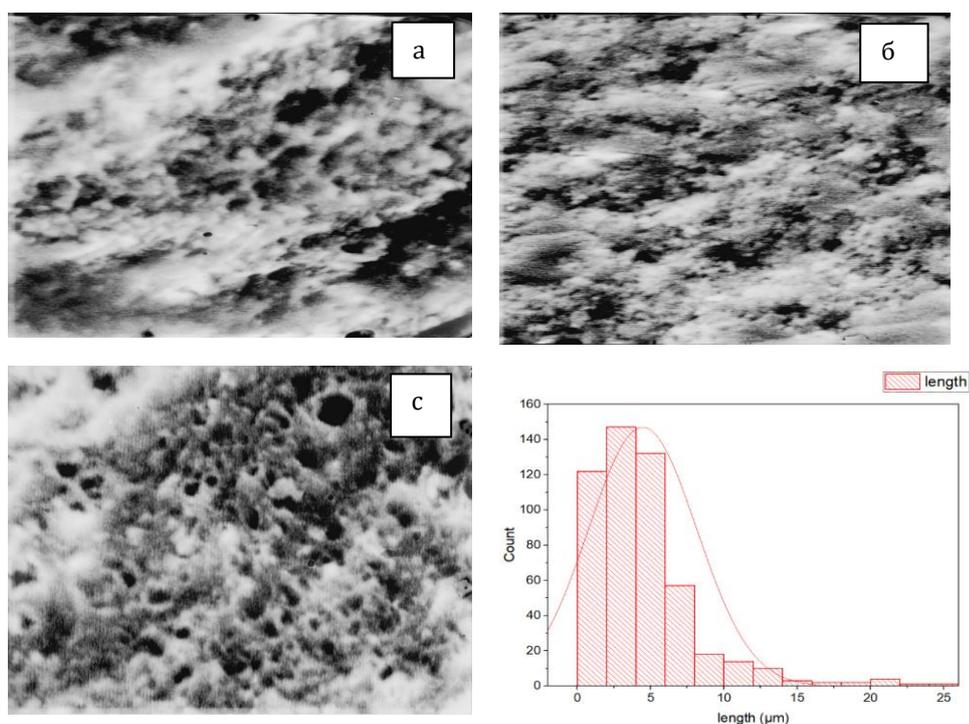


Рис. 3. РЭМ-микрофотографии ПАН-кремнеземных композитов в присутствии глицерина при соотношениях: а - 1:0,65; б - 1:1,14; в – 1:1,71 (увеличение $\times 15000$).

Однако, рыхлая пространственная структура ПАН-кремнеземного композита заметна при больших увеличениях (рис.4б). Можно увидеть, что при 100 000 кратном увеличении явно заметно однородная рыхлая структура композита, которая свидетельствует о эффективном смешении неорганических и органических составляющих, что подтверждается равномерным их распределением в присутствии глицерина.

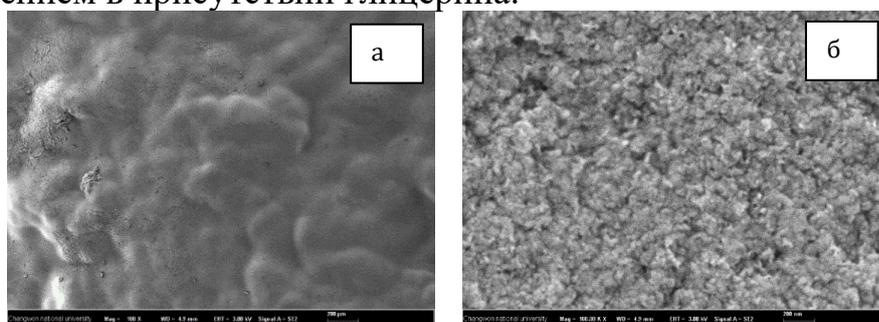


Рис. 4. АСЭМ-микрофотографии ПАН-кремнеземного композита при соотношении 1:1 в присутствии глицерина (увеличение $\times 100$ (а) и 100000 (б)).

При увеличении количества ПАН в составе композита, полученного в присутствии глицерина, также наблюдается усиление структурообразования (рис. 5). Структурная морфология композита, полученного при соотношении ПАН-кремнезема 1,5:1 в присутствии темплата, резко отличается от композиции, полученной при соотношении компонентов 1:1. На поверхности данного образца явно заметны равномерные низкоразмерные сферические частицы нанометрового уровня, которые покрыты тонкой пленкой.

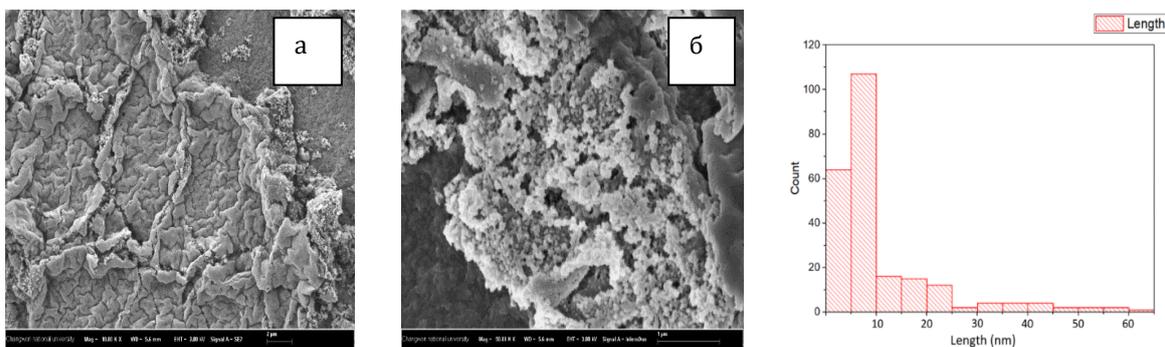


Рис. 5. АСЭМ-микрофотографии ПАН-кремнеземного композита при соотношении ПАН:кремнезем 1,5:1,0 в присутствии глицерина. Увеличение x10 000 (а) и x50 000 (в).

Регулирование структурирования можно добиться не только изменением соотношения исходных компонентов, добавлением темплата и изменением его количества, но и другими методами. Например, путем ультразвукового диспергирования. Результаты динамического рассеяния света (ДРС) приведены на рис.6.

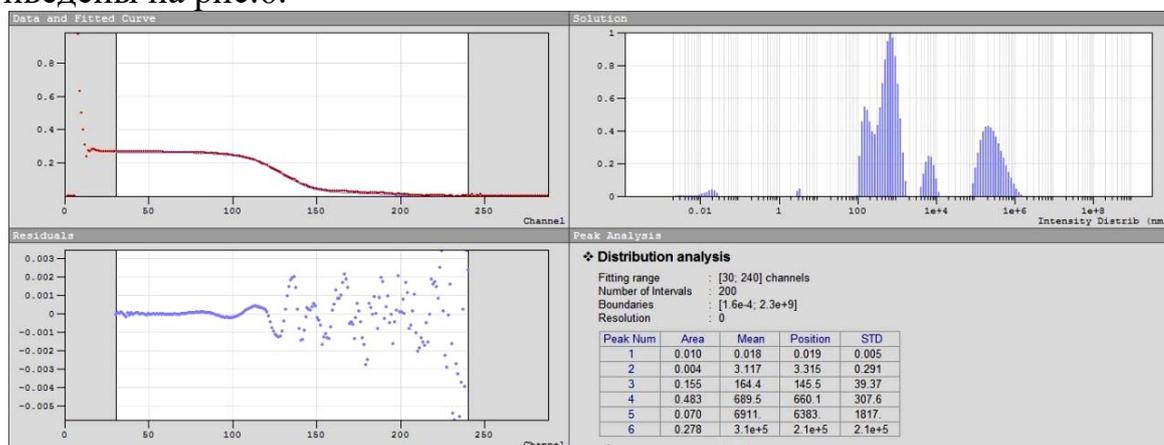


Рис. 6. Результаты ДРС анализа ПАН-кремнеземного композита при соотношении 1:1, подвергнутого ультразвуковому воздействию

Как видно из рис.6, подавляющая доля частиц композита находится в наноразмерной области. Наличие частиц микронового размера можно объяснить агломерацией наночастиц в условиях проведения ДРС исследования.

В четвертой главе диссертации «Исследование физико-химических свойств полученных ПАН-кремнеземных гибридных композитов», приведены результаты ИК-спектроскопических, рентгенографических, термогравиметрических, сорбционных, термодинамических, прецизионных адсорбционно-калориметрических исследований исходных образцов и ПАН-кремнеземных гибридных нанокompозитов, синтезированных различными способами.

ИК-спектр ПАН-кремнеземного нанокompозиционного материала содержит полосы поглощения, характерные для групп как кремнезема, так и ПАН. В области $2977, 2930 \text{ см}^{-1}$ проявляются полосы валентных колебаний CH_2 групп, в области 2243 см^{-1} - полоса поглощения, характерная для валентных колебаний группы CN . Смещение полосы поглощения при

950 cm^{-1} , характерной для (Si-OH) в силикагеле, до 970 cm^{-1} , полученной для наногибридного сорбента, а также полосы при 776 cm^{-1} , характерной для (C-CN) в ПАН, до 796 cm^{-1} свидетельствуют о структуре, отличающейся как от кремнезема, так и ПАН, и о наличии взаимодействия между кремнезёмной и полиакрилонитрильной фазами.

Структуру синтезированных ПАН-кремнеземных композитов изучали методом рентгенографии и последующим сравнением полученных дифрактограмм с исходными ПАН и кремнезема. Дифрактограмма кремнезема свидетельствует о его аморфной структуре. Напротив, дифрактограмма полиакрилонитрила в отличие от кремнезема имеет довольно широкий максимум указывающий на наличие кристаллической структуры. Что касается гибридных ПАН-кремнеземных нанокпозиционных материалов, полученных золь-гель методом, рефлексы степени кристалличности имеют более низкие значения по сравнению с рефлексами ПАН. По-видимому, в ПАН-кремнеземном нанокпозиционном материале происходит подавление кристалличности в результате взаимодействия макромолекул ПАН с поверхностными силанольными группами кремнезема. Благодаря ориентации дипольных звеньев ПАН отрицательным полюсом к силанольным группам поверхности кремнезема образуются водородные связи.

С целью установления термостабильности изучена термоокислительная деструкция полиакрилонитрила и образцов ПАН-кремнеземного нанокпозиционного материала. Полученные термограммы показали, что потеря массы для образцов аморфного пористого кремнезема на всем интервале температур составляет порядка 19% от их общей первоначальной массы. Рассматривая кривые ДТА обращаем внимание на первый экзотермический пик, который у ПАН проявляется 330 $^{\circ}\text{C}$, а у гибридных ПАН-кремнеземных нанокпозиционных материалов 250 $^{\circ}\text{C}$. При этой температуре в ПАН образуется система сопряженных связей в результате процесса внутримолекулярной циклизации нитрильных групп и частичного дегидрирования ПАН.

Разницу в температурах, по-видимому, в этом случае вызывают силанольные группы кремнезема в структуре ПАН-кремнеземного нанокпозиционного материала, которые проявляют каталитическое воздействие, приводящее к уменьшению температуры первого экзотермического пика. Второй, более продолжительный по времени пик, наблюдается при 600 $^{\circ}\text{C}$ и свидетельствует об окончательной термодеструкции образца с выделением летучих веществ (NH_3 , HCN, N_2 , CO_2 , CO, H_2O , CH_4). Проведенные термические исследования показали, что ПАН-кремнеземные нанокпозиционные материалы, проявляют гидрофильные свойства и что кремнезём присутствующий в структуре ПАН оказывает каталитическое воздействие на процесс структурных изменений в процессе нагревания образцов.

Известно, что сорбционные свойства зависят от кристалличности и пористой структуры образцов. В связи с этим проведены сорбционные

исследования с целью установления взаимосвязи пористой структуры и термодинамических свойств гибридных композиций в зависимости от условий синтеза. В качестве примера на рис.7 и таблице 1 приведены изотермы сорбции паров бензола и концентрационная зависимость средней свободной энергии смешения полимер-растворитель и значения энергии Гиббса, а также параметры пористой структуры исходных образцов и нанокomпозиций.

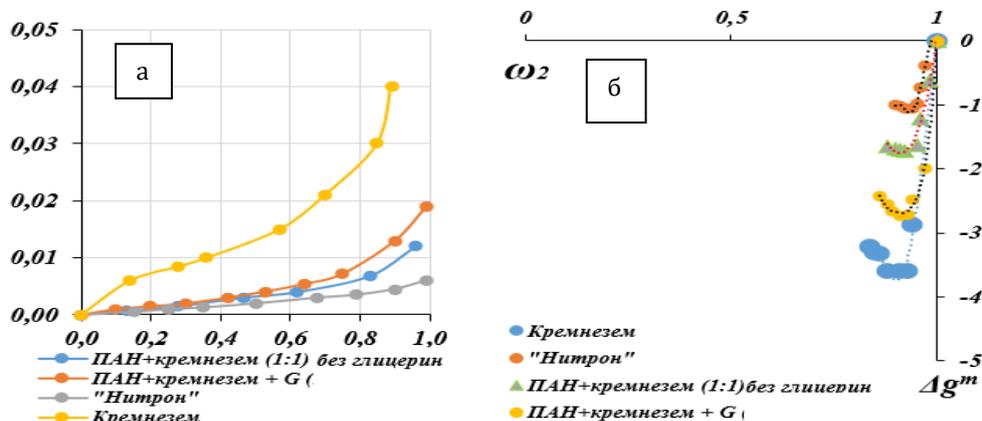


Рис.7. Изотермы сорбции паров бензола исходными веществами и ПАН-кремнеземными гибридными композициями (а) и концентрационная зависимость средней свободной энергии смешения (в).

Результаты такого рода получены и по экспериментальным данным сорбции воды и рассчитаны значения термодинамических функций и пористой структуры и водной поверхности образцов. Изотермы сорбции дают качественную картину взаимодействия в системе полимер-растворитель: сорбционная способность исходного волокна наименьшее и по бензолу, и по воде, а у кремнезема наибольшая сорбционная способность только по бензолу.

Гибридные композиции в случае бензола находятся между исходными образцами, а сорбционная способность композиций по воде намного превышают значения сорбции исходных веществ, что дает судить о совместимости макромолекул различной химической природы. По-видимому, макромолекулы ПАН в процессе золь-гель синтеза внедряются в пространственную сетку кремнезема, кроме этого важную роль играют водородные связи, о которых было сказано в ИК-спектроскопических исследованиях композиций.

Результаты расчета термодинамических функций подтверждают такой вывод об улучшении совместимости компонентов композиций в водной среде: отрицательные значения термодинамических функций по сорбции паров воды значительно превышают таковые, рассчитанные по изотермам сорбции бензола. Значения удельной поверхности в случае сорбции паров воды выше, а средняя свободная энергия смешения и энергия Гиббса наиболее отрицательны. Необходимо особо отметить тот факт, что в случае темплатного синтеза композиция получается наиболее пористой: средний радиус пор, суммарный объем пор и удельная поверхность принимает наибольшие значения.

Таблица 1

Параметры пористой структуры исходных веществ и ПАН-ремнеземных композитов, рассчитанных на основе сорбции паров бензола

№	Образец	r_{cp} , Å	W_0 , см ³ /г	X_m , г/г	$S_{уд}$, м ² /г	$-\Delta g_m^{max}$, Дж/моль	$-\Delta G_i$, Дж/моль
1	“Нитрон”	93,22	0,046	0,0042	9,81	1,05	1,25
2	Кремнезем	214,17	0,408	0,0164	38,12	3,61	4,2
3	ПАН:кремнезем – 1:1	126,31	0,104	0,0071	16,41	1,73	1,9
4	ПАН:кремнезем +Г – 1:1	171,12	0,195	0,0097	22,77	2,74	3,0

Такие выводы подтверждаются и результатами, полученными при линеаризации изотермы сорбции паров воды по адсорбционной теории Де Бура и Цвикера, которая позволяет определить величину «истинной» сорбции не осложненной капиллярной конденсацией и кластеризацией воды: во всей области относительного давления для ПАН-кремнезем изотермы практически линейны, тогда как для исходных ПАН и кремнезёма изотермы не являются линейными.

Проведен анализ поровых характеристик ПАН-кремнеземного гибридного композита на основе изучения адсорбции жидкого азота. Изотермы адсорбции обработаны методами БЭТ, МБЭТ (многоточечный метод БЭТ), $V - t$ метод, ВЖН метод (Barrett- Joyner- Halenda) и DFT метод. В таблицах 2-5 приведены результаты расчета пористой структуры ПАН-кремнеземных гибридных композиций.

Таблица 2

Результаты обработки изотерм адсорбции линейным уравнением БЭТ (методом многоточечного варианта)

Показатели	ПАН-кремнезем	
	1:2	2:1
Угловой коэффициент (тангенс угла), $S = \frac{C-1}{W_m C}$	14,499	15,236
Отрезок прямой, $i = \frac{1}{W_m C}$	0,2258	0,2336
Коэффициент корреляции, r^2	0,999986	0,999995
Константа С	65,202	66,234
Площадь внешней поверхности, м ² /г	236,508	225,114

Таблица 3

Результаты обработки изотерм V-t методом (использованием t-графика)

Показатели	ПАН-кремнезем	
	1:2	2:1
Угловой коэффициент (тангенс угла)	17,467	14,751
Отрезок прямой	-12,668	-2,877
Коэффициент корреляции, r^2	0,999643	0,999995
Площадь внешней поверхности, м ² /г	236,508	225,114

На основании полученных данных по анализу кривых изотерм адсорбции паров азота при 77 К синтезированными ПАН-кремнеземными гибридными композитами можно сделать вывод о том, что изученные образцы имеют микропористую структуру: их средний размер пор находится

в диапазоне микропор (1339,7 Å) т.е. меньше 2 нм при относительном давлении $P/P_0 = 0,9928$.

Таблица 4

Результаты обработки изотерм ВЖН методом

Показатели	ПАН-кремнезем	
	1:2	2:1
Площадь поверхности, м ² /г	268,930	278,416
Объем пор, см ³ /г	0,551	1,057
Радиус пор, D _v (r)	48,614	78,271

Таблица 5

Результаты анализа изотерм DFT-методом

Показатели	ПАН-кремнезем	
	1:2	2:1
Объем пор, см ³ /г	0,520	1,000
Площадь поверхности, м ² /г	171,026	178,095
Половина ширины поры, Å	37,261	55,865
Суммарный объем пор: меньше чем 1339,7 Å при $P/P_0 = 0,9928$	0,5489	0,99402
Средний размер пор, Å	46,4187	91,9192

При этом суммарный объем микропор для образцов ПАН-кремнезем=1:2 и 2:1 составляет соответственно 99,529 и 94,607 % от общего кумулятивного объема пор. Расчеты показывают, что значения площади поверхности изученных образцов, соответствующая микропорам, практически равны – 63,595 и 63,957 % соответственно.

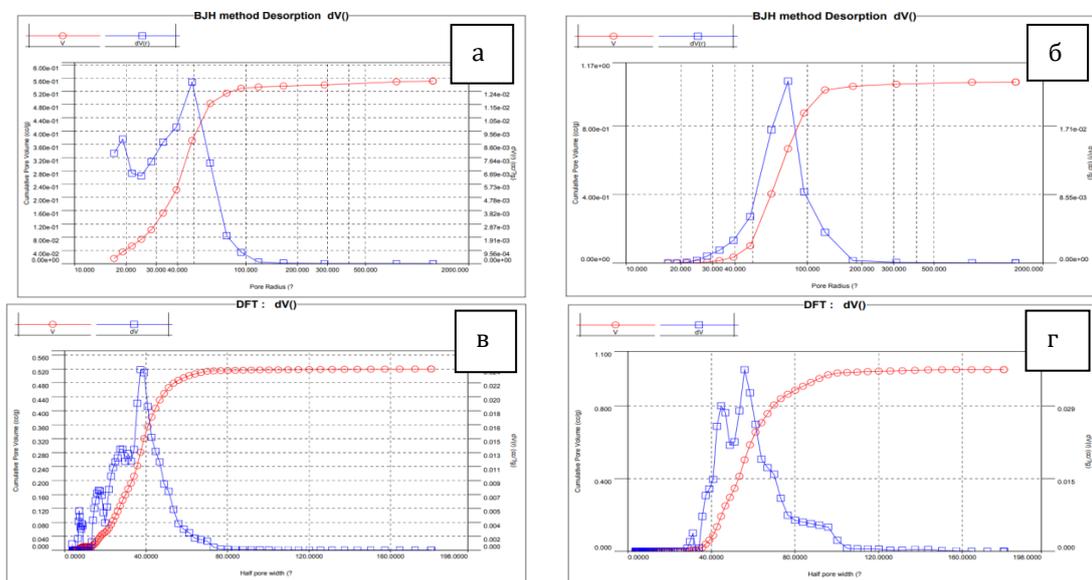


Рис. 8. Интегральная и дифференциальная кривые распределения пор в образцах ПАН-кремнезем=1:2 и 2:1 соответственно, полученных ВЖН (а, б) и DFT (B, Г) методами

Из этого следует, что помимо микропор ПАН-кремнеземные гибридные композиты обладают также мезо- (2-50 nm) и макропорами (> 50 nm), а также площадью внешней поверхности, то есть немикропористой частью материала. Примечательно, что кумулятивный объем пор, площадь поверхности и средний размер/половина ширины пор в образцах ПАН-

кремнеземного гибридного композита увеличиваются с увеличением содержания ПАН в их составе. Таким образом, синтезированный ПАН-кремнеземный гибридный композит имеет довольно рыхло-пористую поверхность, что подтверждается высокими значениями поровых характеристик, которые можно будет использовать в качестве твердой фазы для высокоэффективной жидкостной хроматографии – наиболее мощного и универсального метода инструментального анализа и в то же время промышленного метода очистки и разделения близких по свойствам компонентов сложных смесей органической природы, а также для других целей.

С целью установления числа, силы и локализации адсорбционных центров, механизма адсорбции воды и бензола, природы взаимодействия молекул, конформации, положения адсорбционных кластеров, термокинетики адсорбции проведены прецизионные адсорбционно-калориметрические исследования ПАН-кремнеземных нанокomпозиционных материалов.

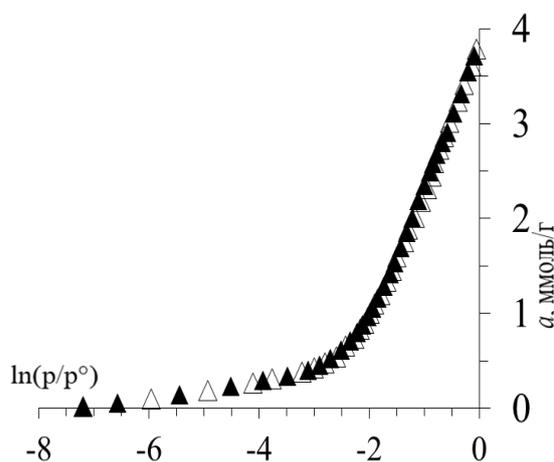


Рис.9. Изотерма адсорбции воды в ПАН-кремнеземных гибридных нанокomпозиционных материалах при 303К. Черные точки – рассчитаны с помощью ТОЗМ.

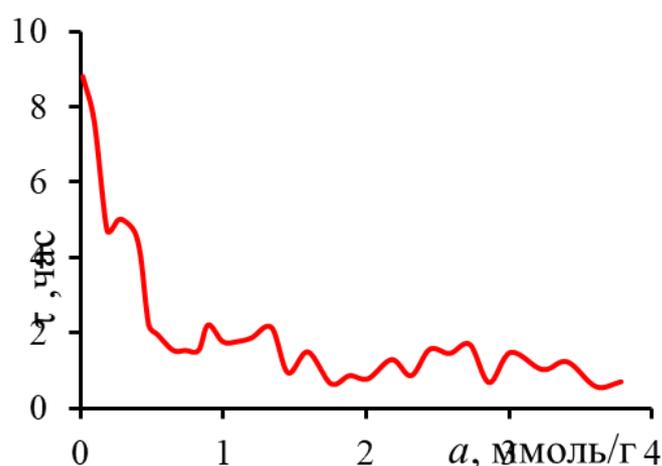


Рис.10. Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции воды в ПАН-кремнеземных гибридных нанокomпозиционных материалах.

Резкий подъем изотермы (рис.9) указывает на наличие в композите гидрофильных центров, где наблюдается мгновенная адсорбция, а также на однородность микропор и на высокую сорбционную способность. Адсорбция первой молекулы воды заторможено и адсорбционное равновесие устанавливается в течении 8,8 часов (рис.10). Следующее равновесие устанавливается за 4,8 часов.

Дифференциальная теплота адсорбции воды нанокomпозитом приведена на рис.11. Видно, что в системе очень сильная энергетика, равная 110 кДж/моль. Процесс адсорбции имеет ступенчатый вид, количество гидрофильных центров равен 0,49 ммоль/г. Затем наблюдается образование n-мерных $(H_2O)_n/M$ кластеров.

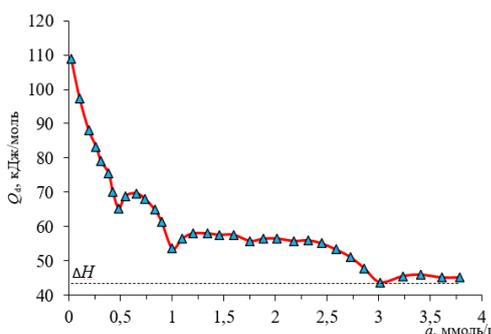


Рис.11. Дифференциальные теплоты адсорбции воды в ПАН-кремнеземных гибридных нанокпозиционных материалах при 303 К: горизонтальная штриховая линия-теплота конденсации воды при 303 К.

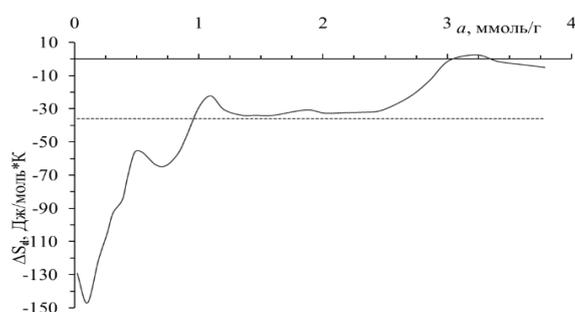


Рис.12. Дифференциальная энтропия адсорбции воды в ПАН-кремнеземных гибридных нанокпозиционных материалах при 303 К: горизонтальная штриховая линия - среднемольная интегральная энтропия.

Зависимость дифференциальной энтропии адсорбции воды ПАН-кремнеземным наноккомпозитом от величины адсорбции воды приведена на рис.12 (значение энтропии жидкой воды принят равной нулю). Большие отрицательные значения дифференциальной молярной энтропии на кривой указывают на льдоподобное состояние воды на поверхности композита (энтропия молекул воды в состоянии льда равна -26 Дж/моль·К). Средняя молярная интегральная энтропия адсорбированной на поверхности наноккомпозита воды равна -36 Дж/моль·К. Это указывает на заторможенное состояние воды на поверхности наноккомпозита.

Установление адсорбционного равновесия паров бензола в наноккомпозите намного меньше (3,5 часов) по сравнению со временем адсорбции паров воды. Дифференциальная теплота адсорбции высока и равна 110 кДж/моль. Средняя молярная интегральная энтропия адсорбции бензола наноккомпозитом равна $-58,2$ Дж/моль·К, что также указывает на заторможенное состояние молекул бензола в наноккомпозите.

В пятой главе диссертации «Квантово-химическое исследование межмолекулярного взаимодействия ПАН с кремнеземом» приводятся результаты квантово-химического изучения межмолекулярного взаимодействия в системе «ПАН – кремнезем» в рамках теории потенциала плотности (DFT), т.е. в рамках диссертационного исследования проведено компьютерное моделирование гибридного композита, полученного гидролитической поликонденсацией ТЭОС в присутствии органического полимера – ПАН.

Как известно, методы компьютерного моделирования дают ценную информацию не только о структуре и физико-химических свойств соединений, но они также полезны для прогнозирования их химических свойств. Проведена компьютерная оптимизация исходных ПАН и кремнезема с помощью программного пакета Avogadro и GaussView. Квантово-химические расчеты проведены с применением пакета программ Gaussian 09 в рамках теории функционала плотности (DFT) с применением базисного набора 6-311G(d,p)/B3LYP. По результатам квантово-химических исследований определены граничные молекулярные орбитали (НОМО-

LUMO) и их контуры в ассоциате ПАН-кремнезема. Таким образом, квантово-химическим методом исследовано межмолекулярное взаимодействие в ассоциате ПАН-кремнезем. Показано ассоциативное связывание в органо-неорганическом гибриде со специфическими взаимодействиями между органической и неорганической составляющими. Изучением распределения электро-статического потенциала и анализом естественных связывающих орбиталей (NBO) выявлены активные центры, ответственные за межмолекулярное взаимодействие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Регулированием золь-гель процесса показана возможность получения гибридных полиакрилонитрил-кремнеземных наноструктурированных композитов с заданными параметрами.

2. Выявлено влияние молярного соотношения компонентов, способа проведения золь-гель процесса, природы растворителя и порообразователей на кинетику гелеобразования в системе полиакрилонитрил-тетраэтоксисилан.

3. Показано влияние темплата на структурообразование полиакрилонитрил-кремнеземного гибридного композита.

4. Исследования физико-химических, адсорбционных и термодинамических свойств ПАН-кремнеземных гибридных композитов, синтезированных различными способами показали возможность регулирования и получения композитов с заданной наноструктурой.

5. Прецизионные адсорбционно-калориметрические исследования дали возможность определения полных термодинамических характеристик гибридных полиакрилонитрил-кремнеземных наноконпозиций. Показано соответствие экспериментальных адсорбционно-калориметрических данных теоретическим, рассчитанным применением теории объемного заполнения микропор.

6. Физико-химические, спектроскопические, квантово-химические, адсорбционно-калориметрические, сорбционные, термические исследования и метод динамического рассеяния света в свете современных термодинамических теорий дали возможность установления взаимосвязи «синтез-структура-свойства» в гибридных полиакрилонитрил-кремнеземных наноконпозициях.

7. Синтезированные полиакрилонитрил-кремнеземные гибридные наноконпозиции рекомендованы к использованию на реальных объектах в качестве химических сенсоров различных газов.

**ONCE-ONLY SCIENTIFIC COUNCIL FOR AWARDING THE
SCIENTIFIC DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCES 03/30.12.2019.K.01.03
AT THE NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN
NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

MAMATOV JAYHUN KUTLIMUROT UGLI

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURAL PAN-
SILICA HYBRID COMPOSITES**

**02.00.04 – Physical chemistry
02.00.12 – Nanochemistry, nanophysics and nanotechnology
(Chemical sciences)**

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

Tashkent -2021

The title of the doctoral of philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration under number of B2021.2.PhD/K391

The dissertation has been carried out at the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek.

The abstract of dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) on the website of Scientific Council (www.ik-kimyo.nuuz.uz) and on the Information and educational portal «ZiyoNET» (<http://www.ziynet.uz>).

Scientific consultants:

Akbarov Khamdam

Doctor of Chemical Sciences, professor

Kattaev Nuritdin

Doctor of Chemical Sciences, assistant professor

Official opponents:

Vakhidova Noira

Doctor of Chemical Sciences, Senior Researcher

Sidikov Abdujalal

Doctor of Chemical Sciences, professor

Leading organization:

Samarkand State university

Defense of the dissertation will on "18" 12 2021 at 14⁰⁰ at a meeting of the one-time Scientific Council at Scientific Council DSc 03/30.12.2019.K.01.03 at the National university of Uzbekistan. (Address: 100174, Tashkent, street Universitetical 4. Chemical faculty of the National University of Uzbekistan. Ph.: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under № 131 (Address: 100174, 4 University Street, Tashkent, National University of Uzbekistan, tel.: (99871) 246-67-71).

The abstract of the dissertation sent out on «6» 12 2021
(Mailing report is registered under № 19 dated «6» 12 2021)r



Z. Smanova

Chairman of single council at Scientific Council for awarding the scientific degree of Doctor of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, professor

D. Gafurova

Scientific Secretary of single council at Scientific Council for awarding the scientific degree of Doctor of Sciences, Doctor of Chemical Sciences

M. Mukhamediev

Chairman of single council at Scientific Seminar under Scientific Council for awarding the scientific degree of Doctor of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, professor

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

The aim of research work is the structural design and investigation physico-chemical properties of PAN-silica low-dimensional hybrid composites.

The objects of research works are TEOS, PAN, fiber “Nitron”, silica, hybrid PAN-silica composites.

Scientific novelty of the research work is follows:

correlation "synthesis-structure-properties" in hybrid PAN-silica composites has been determined and the possibility of control synthesis of nanomaterials with given overmolecular, porous structure and specific surface was shown;

nanodimension of particles in composites and distribution of nanoparticles and porouses by dimension have been determined by electronno-microscopical, sorptional and DLS methods;

for the first time full thermodynamical functions of hybrid PAN-silica composites were determined; accordance of experimental data, obtained by precision adsorptionno-calorimetrical method, theoretically calculated by using two - and trinomial equations of theory of volume filling of microporous also has been shown;

values of energy of interactions and geometrical parameters in system PAN-silica were determined by quantum-chemical methods of calculation;

possibility of using in real conditions semi-conductor sensors based on H₂S on the base of PAN-silica nanocomposites has been shown.

Implementation of the research results. On the base of obtained results on the synthesis of low-dimension hybrid PAN-silica composites elaboration on their base semi-conductor chemical sensors:

new chemical sensors on the base of individual oxides (TiO₂, Fe₂O₃, NiO, MnO₂, Cr₂O₃, SnO₂, CoO, V₂O₅, CuO, MoO₃, Bi₂O₃) and their mixtures covered by thin layer low-dimensional PAN-silica hybrid material have been introduced in practice of department of protection on environment and rational using of natural resurses (DPE and RVNR) and ecoanalytical laboratory of Mubarek gas-processing plant (reference of Mubarek gas-processing plant from 5 september 5 2020 year; № 1201/GY-09). Results have allowed to increase sensitivity and selectivity of H₂S detection more then on 2-3 time, what has brought to decreasing of energy-consumption to 100 mVt;

elaborated semi-conductor sensor on H₂S in composition of small-avtomatical analysator was introduced in practice of analytical laboratory of Mubarek gas-processing plant (reference of Mubarek gas-processing plant 5 september 2020 year, № 1202/GK-09). Results allowed to prove safety engineering owing to controle of H₂S content in atmospheric air of production and domestic apartments at which high expression of controle has caused owing to absence of preliminary training and selection of probes.

results of investigations by obtaining of nano-dispersion silica by sol-gel technology were used in scientific project A-12-57: “Elaboration sol-gel technology by obtaining nano-dispersion silica” realized in 2015-2017 years

(reference of Ministry of High and middle Special Education from 22.01.2020 year, 89-04-259). Using of these results has allowed to elaborate scientifically-based approach to obtaining nano-dispersional silica by sol-gel technology.

The structure and volume of the thesis. Dissertation consists of introduction, five chapters, conclusions, list of using literature and appendice. The volume of dissertation is 120 pages

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙЎАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Ф.У. Юнусов, К.А. Ахунджанов, Ж.К. Маматов, С.С. Негматов, О.А. Шпигун, Х.И. Акбаров. Исследование нанокomпозиционного полиакрилонитрилкремнеземного материала электронной микроскопией. Композиционные материалы Узбекский научно-технический производственный журнал. № 2/2018. 61-63 ст. (02.00.00, № 4).
2. Ж. К. Маматов, О.Н. Рузимурадов, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров. Изучение капиллярно-пористой структуры гибридных панкремнеземных композиций // Узбекский химический журнал, 2020, №3, 16-22 б. (02.00.00, № 6).
3. Н.Т.Каттаев, Х.И.Аkbаров, Ж.К.Маматов, Г.А.Жунсалиева. Квантово-химическое исследование межмолекулярного взаимодействия в системе «ПАН-SiO₂» // Universum, 2020 //56-59 сс. (02.00.00, № 6).
4. Н.Т.Каттаев, Ж.К.Маматов, А.Ю.Яркулов, О.Н.Рузимурадов, Х.И.Аkbаров. Синтез и исследование ПАН-кремнеземных гибридных композиционных материалов // Композиционные материалы Узбекский научно-технический производственный журнал. № 4/2020. с.237-239. (02.00.00, № 2).

II бўлим (II часть; II part)

1. Ф.У. Юнусов, О.Н. Рузимурадов, Х.И. Акбаров, Х.Б. Мусаев, Ж.К. Маматов. Имобилизация ферментов на различных подложках в процессе золь-гель синтеза нанокomпозиций. // The fifth international conference of the CIS countries sol-gel synthesis and research of inorganic compounds, hybrid functional materials and disperse systems. Sol-gel 2018. Saint-Petersburg 27-31 august. 126-127p.
2. Х.Б. Мусаев, Ж.К. Маматов, О.Н. Рузимурадов, Ф.У. Юнусов, Х.И. Акбаров. Кинетика золь-гель процесса получения полиакрилонитрил-кремнеземных нанокomпозиций различными способами. // The fifth international conference of the CIS countries sol-gel synthesis and research of inorganic compounds, hybrid functional materials and disperse systems. Sol-gel 2018. Saint-Petersburg 27-31 august. 124-125p.
3. Х.И. Акбаров, О.Н. Рузимурадов, Ф.У. Юнусов, Ж.К. Маматов, М.С. Худойбергганов, Д.Б. Ниязова, Д.А. Буриев, М.У. Мейланова, М.Т. Абдумуминова, А.Ю. Яркулов, А.Р. Давлетова. Наноструктурированные и нанокomпозиционные полимер-кремнеземные материалы. // Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни. 2018 й. 38-40 б.
4. Х.И. Акбаров, Ф.У. Юнусов, А.Ю. Яркулов, Х.Б. Мусаев, Ж.К. Маматов. Термодинамика взаимодействия компонентов гибридных полимер-неорганических нанокomпозиций. // Материалы Республиканской научно-технической конференции «Новые композиционные и

наноконпозиционные материалы: структура свойства и применение». 5-6 апреля 2018 г. Ташкент. 229-301 с.

5. Ф.У. Юнусов, К.А. Ахунджанов, Ж.К. Маматов, С.Х. Негматов, О.А. Шпигун, Х.И. Акбаров. Исследование наноконпозиционного полиакрилонитрилкремнеземного материала электронной микроскопией. // Материалы Республиканской научно-технической конференции «Новые композиционные и наноконпозиционные материалы: структура свойства и применение». 5-6 апреля 2018 г. Ташкент. 418-419 с.

6. Мусаев Х.Б., Анварова Г.К., Шерматов Д.Ў., Маматов Ж.К., Мирхамитова Д.Х, Худойназаров Ф.С. Саноат чиқиндилари билан ифлосланган оқова сувларни фенол ва унинг ҳосилаларидан адсорбцион тозалашда нанотузилишли алюминий оксиддан фойдаланиш. // Табиий бирикмалардан қишлоқ хўжалигида фойдаланиш истиқболлари Республика илмий-амалий анжумани материаллари 2018 йил 25-26 май. 209-211 б.

7. Х.Б. Мусаев, Ж.Қ. МАматов. Нанотузилишли алюминий оксиди ёрдамида оқова сувларни фенол ва унинг ҳосилаларидан адсорбцион усулда тозалаш. // Ёш олимлар тадқиқотларида инновацион ғоялар ва технологияларнинг ўрни. 27 апрель 2018 йил. 204-207 б.

8. А.Ю. Яркулов, Б.С. Умаров, М.С. Худайбергенов, Ж.Қ. Маматов, Д.К. Адинаева, Х.И. Акбаров. Сорбция тяжелых металлов наноконпозиционными материалами диацетатцеллюлоза-кремнезем. // Международная конференция Современные инновации: химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ.

9. Маматов Ж.К., Мусаев Х.Б., Рузимурадов О.Н., Акбаров Х.И. Характеристики пористой структуры и термодинамические свойства гибридных полиакрилонитрил-кремнеземных наноконпозиций. // Кимёнинг долзарб муаммолари Профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари (24-25 май). 14-бет.

10. Мусаев Х., Маматов Ж., Норбекова Ч., Шерматов Д., Акбаров Х. Ni-Cr-TiO₂ наноконпозициянинг золь-гель синтези // Кимёнинг долзарб муаммолари // Профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари (24-25 май). 15-бет.

11. Маматов Ж.Қ., Мусаев Х.Б., Яркулов А.Ю., Рузимурадов О.Н., Акбаров Х.И. Полиакрилонитрил-кремнеземли наноконпозицион материалларнинг термодинамик хоссалари // Современное состояние и перспективы науки о функциональных полимерах // ТОШКЕНТ-2020. 69-71 б.

12. Маматов Ж.К., Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Каттаев Н.Т., Рузимурадов О.Н., Акбаров Х.И. Термодинамические свойства наноконпозиционных полимер –кремнеземных материалов // Кимё факультети профессор – ўқитувчилари ва ёш олимлари ўртасида олиб бориладиган анъанавий “Ўзбекистонда кимё фанининг ривожланиши ва истиқболлари” мавзусидаги илмий-амалий анжумани // Тошкент-2020 // 16-17 б.

13. Н.Т.Каттаев, Ж.К.Маматов, А.Ю.Яркулов, О.Н.Рузимурадов, Х.И.Аkbаров. Синтез и исследование пан-кремнеземных гибридных

композиционных материалов // Международная Узбекско-Белорусская научно-техническая конференция. Ташкент, 2020 // 384-387 б.

14. Каттаев Н.Т., Акбаров Х.И., Маматов Ж.К. Компьютерное моделирование ПАН-кремнеземных гибридных композитов // International scientific-practical on-line conference on the theme: «Actual problems and innovative technologies in the field of natural sciences» November 20,21, 2020 year, 95-97 p.

15. Х.И.Аkbаров, Н.Т.Каттаев, А.Ю.Яркулов, Ж.К.Маматов. Наноструктурированные и нанокomпозиционные полимер-кремнеземные материалы // “Қорақалпоғистон республикасида кимё ва кимёвий технология соҳалари ривожининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси // 2021 йил 24 март, 70-71 бетлар.

16. Ж.К. Маматов., Н.Т. Каттаев., А.Ю. Яркулов., Х.И. Акбаров. Гибрид полиакрилонитрил-кремнезем нанокomпозицияларининг адсорбциялаш хоссалари // “Mahalliy xomashyolar va ikkilamchi resurslar asosida innovatsion texnologiyalar” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция, Урганч давлат университети, 2021 йил 19-20 апрел, 154-155 бетлар.

17. Маматов Ж.Қ., Каттаев Н.Т., Яркулов А.Ю., Акбаров Х.И. Полиакрилонитрил-кремнезем гибрид композицияларининг прецизион адсорбцион-калориметрик тадқиқоти // Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари Республика илмий-амалий конференцияси, Тошкент 2021 йил, 14-15 сентябр, 122-125 б.

