

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**ЯРКУЛОВ АХРОР ЮЛДАШЕВИЧ**

**ПОЛИСАХАРИД-КРЕМНЕЗЕМ НАНОКОМПОЗИЦИЯЛАРНИНГ  
ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

**02.00.04 - Физик кимё**

**Кимё фанлари доктори (DSc) диссертацияси  
АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2020**

**Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)**  
**Content of doctor of science (DSc) dissertation abstract**

<b>Яркулов Ахрор Юлдашевич</b> Полисахарид-кремнезем наноконпозицияларнинг физик-химий хоссалари.....	3
<b>Яркулов Ахрор Юлдашевич</b> Физико-химические свойства наноконпозиций полисахарид- кремнезем.....	30
<b>Yarkulov Ahror Yuldashevich</b> Physico-chemical properties of nanocompositions of polisaccharide- silica.....	57
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	61

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**ЯРКУЛОВ АХРОР ЮЛДАШЕВИЧ**

**ПОЛИСАХАРИД-КРЕМНЕЗЕМ НАНОКОМПОЗИЦИЯЛАРНИНГ  
ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

**02.00.04 - Физик кимё**

**Кимё фанлари доктори (DSc) диссертацияси  
АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2020**

**Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2020.2.DSc/K80 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати учта тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) веб-саҳифада [ik-kimyo.nuu.uz](http://ik-kimyo.nuu.uz) манзилига ҳамда «Ziyonet» ахборот-таълим портали [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz) манзилига жойлаштирилган.

**Илмий маслаҳатчи:**

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

**Расмий оппонентлар:**

**Рўзимурадов Олим Нарбекович**  
кимё фанлари доктори

**Эргашев Ойбек Каримович**  
кимё фанлари доктори

**Бекчанов Даврон Жумазарович**  
кимё фанлари доктори

**Етакчи ташкилот:**

Самарқанд Давлат университети

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг «\_\_»\_\_\_\_\_2020 йил соат\_\_\_\_ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (99871)227-12-24, факс: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru)

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин ( \_\_\_\_\_ рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: (100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел: (+99871) 246-07-88; (+99871) 227-12-24 факс: (+99871) 246-02-24.

Диссертация автореферати 2020 йил «\_\_» \_\_\_\_\_ тарқатилди.  
(2020 йил «\_\_»\_\_\_\_\_даги \_\_\_\_ рақамли реестр баённомаси).

**Х.Т. Шарипов**

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

**Д.А. Гафурова**

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

**М.Г. Мухамедиев**

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

## **КИРИШ (докторлик диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Бугунги кунда дунёда золь-гель жараёндан фойдаланиб нанозаррача, ғовакларининг ўлчамлари бошқариладиган наноғовак материаллар, юпқа наноўлчамли плёнкалар, ҳамда фазаларининг ўлчами нано соҳада шаклланган ноорганик-органик ва органик-ноорганик нанокомпозитларни олиш муҳим ҳисобланади. Шунинг учун гибрид полисахарид-кремнезем нанокомпозитларнинг физик-кимёси, хусусан, сув ва бензолни адсорбциясидан олинган натижалар уларнинг термодинамик хоссалари ва текстурасини тадқиқ қилишда муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳонда мультikomпонент наноматериаллар синтезининг турли усуллари ишлаб чиқилган, золь-гель реакцияларида турли металл алкоголятларининг қўлланилиши аҳамиятли бўлиб, фрактал тузилишли ёки аниқ ўлчамдаги нанокомпозитлар олиш ва уларнинг тузилишини бошқариш учун темплатли синтез, ноёб хоссали ғовак наноматериаллар, кўп функцияли бионанокомпозицион сорбентлар, турли наномембраналар олиш, «тўр ичида тўр» ва «меҳмон-мезбон» ва «таркиб-тузилиш-хосса» ларни ўзаро боғлиқлиги ва наноматериалларнинг синтез қилиш бўйича муҳим аҳамиятга эга.

Мамлакатимизда бу йўналишни ривожланишида янги турдаги материаллар ишлаб чиқаришда кўйидаги аниқ натижаларга эришилган: гибрид полисахарид-кремнезем наноматериалларни хоссалари, синтези ва тузилишлари тадқиқоти, юқори самарали ва юпқа қатламли хроматография учун сорбентлар, золь-гель технологиядан фойдаланган ҳолда турли газ сенсорларини олиш учун наногибрид материаллар синтези, электрокимёвий усулда турли оксилларни аниқлаш учун аминокислоталар тутувчи функционаллашган нанокомпозицион полимер-кремнезем сенсорли пленкалар яратиш бўйича кенг кўламли тадбирлар амалга оширилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида<sup>1</sup> «ички ва ташқи бозорларда маҳаллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлайдиган маҳсулотларнинг тубдан янги турларини ишлаб чиқаришни ўзлаштириш»га йўналтирилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада маҳаллий хом ашёлар асосида сорбентлар олиш учун гибрид органик-ноорганик нанокомпозицияларни синтезининг иқтисодий жиҳатдан самарали ва экологик тоза усулларини яратиш ва уларни ишлаб чиқаришга жорий этиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 2 мартдаги №ПФ-5953-сонли «Илм, маърифат ва рақамли иқтисодиётни ривожлантириш йили»да амалга оширишга оид Давлат дастури тўғрисида»ги Фармони ҳамда 2017 йил 7 февралдаги №ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришни Ҳаракатлар стратегияси» ҳақидаги Фармони ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибadorлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги

<sup>1</sup>Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича ҳаракатлар стратегияси / Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли Фармони.

Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъерий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялари» устувор йўналишга мувофиқ бажарилган.

**Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи.**<sup>2</sup> Гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицион материалларни тадқиқ қилишга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида, жумладан: Kyoto University (Япония), Paris Technical Institut De Sciences Et Technologie, Paris Institute of Technology (Франция), Sandia National Laboratories, Albuquerque (Мексика), Department of Chemistry, University of Allahabad (Ҳиндистон), University of Eastern Finland (Финляндия), University of Aveiro, Campus de Santiago, (Португалия), Cellulose and Paper Department, National Research Centre (Миср), Institute of Nanotechnology at Karlsruhe Institute of Technology (Германия), Department of Immunology, National Center for Biotechnology Information (АҚШ), Institute of Materials Science (Испания), Universidad de Buenos Aires-UBA, (Аргентина), Россия фанлар академияси Узоқ Шарқ бўлимининг Кимё институти (Россия), Силикатлар кимёси институти (Россия), Россия кимё технологиялари университети, Фан ва таракқиёт ДУК (Ўзбекистон), Ўзбекистон Миллий университетида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицияларни олиш ва уларни амалиётга қўллашга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: функционалштирилган, деградацияланиш жараёнини бошқариш мумкин бўлган полимер наноконпозициялар олинган (Institute of Nanotechnology at Karlsruhe Institute of Technology, Германия); нанодорилар ишлаб чиқариш технологияси яратилган (Tokyo Institute of Technology, Япония); янги полимер наноконпозицион материалларни олиш ва уларнинг сирт хоссалари аниқланган (University of Eastern, Финляндия); табиий биополимерлар, липидлар ва полисахаридлардан тузилган композициялар асосида наноўлчамга эга доривор воситалар ишлаб чиқилган (SRM University, Ҳиндистон); биожараёнларни танувчи истиқболли матрицалар сифатида биотиббиде қўллаш учун хитозан, целлюлоза ва крахмал асосида полисахарид-кремнезем наноконпозициялари олинган (University of Utah, АҚШ), гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицион материаллар олишининг янги усуллари ишлаб чиқилган (Россия фанлар академияси Узоқ Шарқ бўлимининг Кимё институти Владивосток, Россия), гибрид

---

<sup>2</sup> Диссертация мавзуси бўйича халқаро илмий тадқиқотларнинг таҳлили [www.dissercat.com](http://www.dissercat.com), <http://www.fundamental-research.ru> ва бошқа манбалардан фойдаланиб тайёрланди.

полисахарид-кремнезем наноконпозицион материаллар синтез қилишнинг янги золь-гель усуллари ишлаб чиқилган (Ўзбекистон).

Дунёда янги гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицион материалларни синтези, улардан самарали адсорбентлар, тиббиётда, техникада, ва халқ хўжалигида фойдаланиш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: золь-гель усули бўйича темплат иштирокида керакли наноқовакларга эга бўлган гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицион материалларни мақсадли синтез қилиш, юқори самарали ва юпқа қатламли хроматография учун сорбентлар олишни такомиллаштириш, сувсиз золь-гель усулида гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозиционларни олиш, синтез қилинган бирикмалар асосида янги юқори самарали сорбент воситалари ишлаб чиқиш.

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

Адабиётлардаги маълумотлар таҳлили шуни кўрсатдики, гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицияларни сув ва бензол буғи билан сорбцияланишининг тўлиқ механизми бўйича тизимли тадқиқотлар ўтказилмаган. Ahmed Salama, А.И. Суворова, П.Д. Шабанова, Ю.А. Щипунов каби олимларнинг ишлари золь-гель усулида гибрид наноконпозицияларнинг синтезини тадқиқотига бағишланган.

Ўзбекистонда бу йўналишдаги илмий тадқиқотлар Х.У. Усманов, К.С. Ахмедов, С.Ш. Рашидова, С.С. Негматов, Р.С. Тиллаев, С.А. Ташмухамедов, У.Н. Мусаев, Б.Дж. Кабулов, О.Н. Рўзимуратовлар томонидан олиб борилган. Натижада органик-ноорганик гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицияларни 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 ЁФ7-2 «Полисахаридлар концентрланган эритмалари ва улар асосидаги композицияларни термодинамик хоссалари» (2014-2015 йй.), ОТ-7Ф-52 «Кўп компонентли полимер ва полимер-кремнезем наногибрид системаларнинг термодинамик хоссалари» (2012-2016 йй.), ОТ-7Ф-54 «Нанотузилишли фоваксимон ва полимер-кремнезем гибрид наноконпозицион материаллар ҳосил бўлишининг физик-кимёвий

конуниятлари ва механизмлари» (2017-2020 йй.) мавзуларидаги фундаментал лойиҳалари доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** золь-гель усулида олинган гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицияларнинг термодинамик ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

маълум таркибли механик полимер-полимер аралашмалари билан гибрид наноконпозицион материалларни физик-кимёвий хоссаларини таққослаб улардаги ўзига хосликни аниқлаш;

турли термодинамик назариялар ҳамда Цимм-Ландбергнинг кластерланиш функцияси ва Де Бур-Цвикер назариялари асосида сув ва бензолнинг гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицияларидаги ҳолатини аниқлаш;

гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицияларни прецизион адсорбцион-калориметрик тадқиқотлар ёрдамида сорбция механизминини ва уларнинг тўлиқ термодинамик тавсифини аниқлаш;

сорбция жараёнларига мос келувчи микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назарияси (МХТН) тенгламаларини ишлаб чиқиш;

гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицион материалларда сув ва бензол буғларини адсорбциясининг термокинетикасини аниқлаш;

гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицияларда «синтез-тузилиш-хосса» ўзаро боғлиқлигини аниқлаш;

синтез қилинган полисахарид-кремнезем наноконпозицион материалларни табиий объектларда синаб кўриш ва амалиётга қўллаш.

**Тадқиқот объекти** диацетатцеллюлоза, хитозан, гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозициялар, ҳамда уларнинг мос таркибли аралашмалари ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг предмети** гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозициялардаги таъсирлашув термодинамикаси ва уларнинг физик-кимёвий хоссалари ҳисобланади.

**Тадқиқот усуллари.** Ишни бажариш учун изотермик сорбция, прецизион адсорбцион калориметрия, ИҚ-спектроскопия, рентгенофаза анализ, импульсли ЯМР, термик анализ (ТГ, ДТГ, ДТА), электрон микроскопия (СЭМ, АКМ), ҳамда турли термодинамик назариялардан фойдаланилди.

**Диссертация тадқиқотининг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

илк бор прецизион адсорбцион-калориметрик усул билан олинган тажриба маълумотлари, микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назариясининг икки ва уч аъзоли тенгламаларини қўллаб олинган назарий маълумотлар билан мос келиши аниқланган;

илк бор прецизион адсорбцион-калориметрик усул билан олинган сорбцияланиш бўйича гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицияларнинг термодинамик функциялари аниқланган;



гибрид полисахарид-кремнезем нанокomпозицияларда «синтез-тузилиш-хосса» ўзаро боғлиқлиги ва муайян ғовак тузилишли ҳамда солиштирма сиртли наноматериалларни синтез шароитлари аниқланган;

гибрид полисахарид-кремнезем нанокomпозитларда сув ва бензол буғлари адсорбциясининг термокинетикаси орқали адсорбцион мувозанат вақти аниқланган;

илк бор гибрид полисахарид-кремнезем нанокomпозицион материалларда адсорбатлар адсорбцияси юқори иссиқлик билан кузатилиши ва интеграл ўртача моляр энтропиянинг қиймати кескин камайиши аниқланган;

статик шароитда ДАЦ-кремнезем нанокomпозицион сорбцион гибрид материалларининг кадмий (II), симоб (II) ва қўрғошин (II) ионлари сорбциясини қонуниятлари аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

диацетатцеллюлоза-кремнезем нанокomпозицияси карбонат ангидрид, аммиак, водород ва олтингугурт (IV) оксиди каби турли газларга сенсор сифатида қўлланилган;

гибрид диацетатцеллюлоза-кремнезем нанокomпозицион материаллар оқава сувларни оғир металллар ионларидан тозалашда қўлланилган;

нанокomпозицион гибрид полисахарид-кремнезем материаллар турли хил органик бирикмаларнинг изомерларини ажратиш учун юпқа қатламли хроматография учун кўзғалмас фаза сифатида қўллаш мумкинлиги аниқланган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги.** Асосий илмий фикрлар, хулосалар изотермик сорбция, прецизион адсорбцион-калориметрия, ИҚ-спектроскопия, рентгенофазали анализ, импульсли ЯМР, термик анализ (ТГ, ДТГ, ДТА), электрон микроскопия (СЭМ, АКМ) каби замонавий физик-кимёвий усуллар, ҳамда замонавий термодинамик назариялардан фойдаланган ҳолда асосланган. Диссертациядаги хулосаларга тажрибалардан олинган натижаларни физик-кимёвий тадқиқотлар асосида назарий қайта ишлаш билан келинган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.**

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти гибрид полисахарид-кремнезем нанокomпозицияларнинг сув ва бензол буғи билан сорбцияланишининг тўлиқ термодинамик функциялари қийматларини ва физик-кимёвий механизмларини ўрнатиш ҳамда олинган назарий натижаларни физикавий кимё, коллоид ва нанокимё курсларида маълумотнома материаллари сифатида ҳамда гибрид нанокomпозицияларни ўрганиш бўйича илмий тадқиқот ишларида фойдаланиш мумкинлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти гибрид полисахарид-кремнезем нанокomпозицион сорбентларни қўллаб оқава сувларни оғир захарли металл ионларидан тозалаш усулларини ишлаб чиқиш билан изоҳланади ҳамда олинган тажрибавий ва назарий натижалар университетларни бакалаврият ва магистратура талабалари учун

Ўқитиладиган физик кимё мутахасислик курсларида қўлланма материал сифатида қўллашга хизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицион сорбентлар ёрдамида спектроскопик усулда оғир захарли металлларни ажратиш усулини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

золь-гель технологияси орқали олинган диацетатцеллюлоза-кремнезем асосидаги гибрид наноконпозицион сорбентлар ёрдамида симоб (II), кадмий (II), ва қўрғошин (II) ионларини аниқлашнинг сорбцион-спектроскопик усуллари “Дехқонобод калийли ўғитлар заводи” МЧЖ амалиётига жорий этилган (“Дехқонобод калийли ўғитлар заводи” МЧЖнинг 2017 йил 11 сентябрдаги №781/09-з-сон маълумотномаси). Натижада оғир захарли металл ионларини тозалашнинг самарали услубини яратиш имконини берган;

золь-гель технологияси усули орқали олинган полимер-кремнезем системаси асосидаги гибрид наноконпозицион сорбентлар ёрдамида оғир захарли металл ионларини аниқлашнинг сорбцион-спектроскопик усуллари “Электрокимё заводи” АЖ амалиётига жорий этилган. (“Электрокимё заводи” АЖнинг 2016 йил 12-декабрдаги №529-сон маълумотномаси). Натижада гальваник жараёнлардан ҳосил бўладиган саноат оқава сувларни оғир захарли металл ионларидан тозалаш имконини берган;

Аргентина Сан Мартин Миллий университетининг «Наноконпозит полимер-кремнезем юпқа плёнкаларига сув буғининг адсорбцияси» номли илмий тадқиқотида янги полимер-кремнеземларни физик-кимёвий хоссаларини аниқлашда фойдаланилган (Buenos Aires, Argentina, Сан Мартин Миллий университети 2017 йил 1 февралдаги маълумотномаси). Натижада полимер-кремнезем адсорбцион материалларнинг термодинамик тавсифлаш имконини берган;

гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицияларининг физик-кимёвий хоссаларидан А-12-57 рақамли «Нанодисперс кремнезем олишнинг золь-гель технологиясини ишлаб чиқиш» мавзусидаги амалий лойиҳада золь-гель усулида нанодисперс кремнеземни олинишида фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2020 йил 22 январдаги №89-04-259-сон маълумотномаси). Натижада золь-гель усули бўйича синтез қилинган нанодисперс аморф кремнеземни термодинамик ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 33 та, жумладан, 4 та халқаро ва 29 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши.** Диссертация мавзуси бўйича жами 52 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 11 та мақола республика ва 6 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 195 бетни ташкил этади.

## **ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ**

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

**«Гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицияларнинг физик-кимёвий хоссалари»** деб номланган биринчи бобида охириги йилларда эълон қилинган маълумотлар таҳлил қилинган. Бу бобнинг маълумотларидан кўринадикки, сўнгги вақтларда гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицияларни золь-гель синтези бўйича кўплаб илмий ишлар эълон қилинган. Гибрид наноконпозициялар олишнинг йўллари, уларнинг физик-кимёвий ва термодинамик хоссаларининг тадқиқоти натижалари кўрсатилган. Адабиётларни таҳлил қилиш мазкур ишнинг мақсади, вазифалари ва объектларини асослашга имкон берди.

Диссертациянинг иккинчи **«Золь-гель технология асосида гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозицион материалларни олиш ва уларнинг тадқиқот усуллари»** бобида гибрид диацетатцеллюлоза-кремнезем ва хитозан-кремнезем наноконпозицияларни тайёрлаш усуллари, диссертацияда қўлланилган изотермик сорбция, прецизион адсорбцион калориметрия каби тадқиқот усуллари ҳамда вакуумли адсорбцион-калориметрик ускунанинг ўзига хослиги, афзалликлари келтирилган. Микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назарияси (МХТН) асосидаги ҳисоб-китобларнинг усуллари тушунтирилган. Термодинамик тадқиқотларнинг натижалари қуйидаги физик ва физик-кимёвий усуллар билан тасдиқланди: ИК-спектроскопия, рентгенофазоли анализ, импульсли ЯМР, термик анализ (ТГ, ДТГ, ДТА), электрон микроскопия (СЭМ, АКМ). Тадқиқотнинг объектлари сифатида диацетатцеллюлоза, хитозан, гибрид полисахарид-кремнезем наноконпозициялар, ҳамда уларнинг мос таркибли аралашмалари танлаб олинди.

Диссертациянинг учинчи **«Диацетатцеллюлоза-кремнезем гибрид наноконпозицияларда таъсирлашиш термодинамикаси»** боби ДАЦ-кремнеземни механик аралашмалари ва гибрид наноконпозицияларини қиёсий термодинамикаси, наноконпозицияларнинг ҳамда адсорбцион-калориметрик тадқиқотлари натижаларини муҳокамасига бағишланган.

Диссертациянинг учинчи бобининг **«Диацетатцеллюлоза-кремнеземни механик аралашмалари ва наноконпозицияларидаги**

**таъсирлашиш термодинамикасини қиёсий тадқиқотлари»** деб номланган биринчи қисмида гибрид диацетатцеллюлоза-кремнезем нанокөмпозициялар ва уларнинг аралашмаларини сув ва бензол билан таъсирлашишни термодинамик анализи ўтказилган. ДАЦ-кремнезем-эритувчи системасининг термодинамик барқарорлигини миқдорий баҳолаш учун полимер-эритувчи аралашининг ўртача эркин энергияси  $\Delta g^m$ , эритувчи  $\Delta \mu_1$  ва полимернинг  $\Delta \mu_2$  кимёвий потенциаллари асосида ҳисоб-китоб қилинди ҳамда  $\Delta g^m$  ни концентрацияга боғлиқлиги бўйича бошланғич полимерлар ва турли таркибли аралашмалар учун Гиббс энергияси  $\Delta G_i$  топилди. Олинган Гиббс энергияси функциясининг қийматлари манфий қийматларида бўлиши аралашма компонентлари ва нанокөмпозиция сувда эриши жараёнининг ўз-ўзидан содир бўлиши ҳамда ўрганилган намуналарнинг эритувчига мойиллиги яхши эканлигидан далолат беради. ДАЦ-кремнезем-бензолда эса Гиббс энергиясини  $\Delta G_i$  нисбатан манфий қиймати гибрид 10:90 ва 10:90+ЛК нанокөмпозициялари учун кузатилади.

Браунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) усули бўйича ўрганилган намуналарнинг капилляр-ғовак тузилиши аниқланди. Механик аралашмаларни гибрид нанокөмпозициялар билан таққосланганда барча механик аралашмалар учун моноқават сифими ва солиштирма сиртларни қиймати гибрид нанокөмпозицияларга нисбатан юқорилиги аниқланди.

Цимм-Ландберг ва Де Бур-Цвикернинг адсорбцион назарияси сув буғлари сорбциясининг механизми ҳақида маълумот беради ва полимер томонидан сув буғларини ютилиш жараёнида сув молекулаларининг кластерлар ҳосил бўлиши мойиллигини баҳолаш имконини беради. ДАЦ-кремнезем-сув гибрид нанокөмпозицион система учун кластерлар ҳосил бўлиш функцияси  $P_i/P_i^0 > 0,5-0,65$  сув буғлари фаоллигида мусбат соҳага ўтиши бу соҳада кластерлар ҳосил бўлиши бошланишидан далолат беради. ДАЦ-кремнезем (40:60) ва ДАЦ-кремнезем (40:60)+ЛК нанокөмпозициялари учун изотерма нисбий босимнинг барча соҳаларида чизиқли кўринишга эга ҳисобланади.

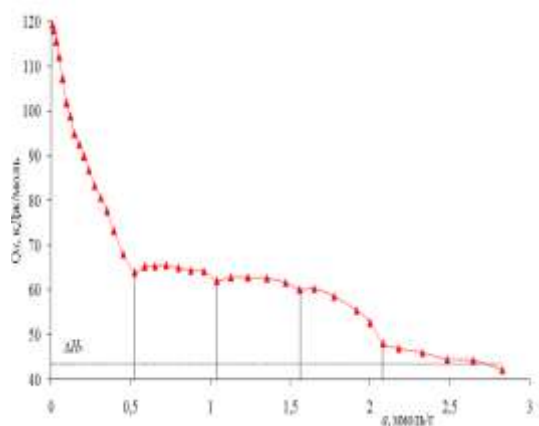
Диссертациянинг учинчи бобининг «**Гибрид диацетатцеллюлоза-кремнезем нанокөмпозицияларни сув билан адсорбцияланиш ва термодинамик хоссалари**» номли иккинчи бўлимида таъкидланадики, темплат (ЛК) иштирокида синтез қилинган ДАЦ-кремнеземни компонентларини нисбати 50:50 бўлган гибрид нанокөмпозицион материаллар учун ярим логарифмик координаталарни, паст босимларида  $P/P^0=0.02-0.03$  эгри чизиқ билан тасвирланиши кучли таъсирлашувчи адсорбцион марказлар мавжудлигидан далолат беради. Сувни гибрид нанокөмпозицион материалларда адсорбция изотермаси МХТНнинг уч аъзоли тенгламаси орқали яхши ифодаланади:

$$a = 0,626 \exp[-(A/11,99)^3] + 1,033 \exp[-(A/6,63)^3] + 1,380 \exp[-(A/1,93)]$$

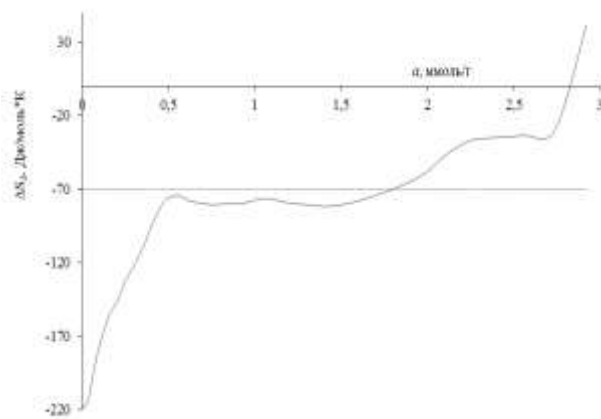
Бу тенглама бўйича ҳисоблаб топилган қийматлар тажриба натижалари билан яхши мос келади. Гибрид нанокөмпозицияларни ғоваксимон тузилишининг сув молекулалари билан тўйинишига боғлиқлигини адсорбциянинг мувозанат қарор топиш вақтини ( $\tau$ ) тадқиқ этиш шуни

кўрсатдики, биринчи сув молекуласининг адсорбцияси секинлашган ва бунда адсорбцион мувозанат қарор топиш вақти  $\sim 4,5$  соатгача етади. Кейинчалик мувозанат  $\sim 1,5$  соатда қарор топади.

Гибрид ДАЦ-кремнезем нанокompозитига сувни адсорбцияланиш дифференциал иссиқликлари билан адсорбция изотермаси тўлиқ мос келади, худди 1-расмда кўрсатилганидек. Адсорбция иссиқлигини аниқлаш бўйича тажрибавий маълумотлар шуни кўрсатадики, бу системада жуда кучли энергетика мавжуд экан. Сувни ДАЦ-кремнезем материалларда адсорбцияланиш иссиқлигини эгриси зинасимон кўринишга эга, унда миқдори  $0,52$  ммоль/г га тенг булган гидрофиль марказлар бор экан, унга сув жуда юқори  $120$  кЖ/моль га тенг бўлган иссиқлик билан адсорбцияланади.



**1-Расм.** 303 К да гибрид диацетат-целлюлоза-кремнезем нанокompозицион материалларга сувни адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари: горизонтал штрихланган чизик - сувни конденсация иссиқлиги.



**2-Расм.** 303 К да гибрид диацетатцеллюлоза-кремнезем нанокompозицион материалларга сувни адсорбциясининг энтропияси: горизонтал штрихланган чизик - ўртача моляр интеграл энтропия. Суяқ сувнинг энтропияси нолга тенг деб қабул қилинган.

Адсорбциянинг дифференциал энтропияси адсорбат молекулаларининг адсорбентга ютилиш давомидаги ҳаракатини ифодалайди. Гибс-Гельмгольц тенгламаси бўйича ДАЦ-кремнезем гибрид нанокompозицион материалларда сувни адсорбциясини дифференциал моляр энтропияси ҳисобланди (расм.2). Дифференциал моляр энтропия эгриси шуни кўрсатдики, сувнинг юзадаги ҳолати музсимон. Юзада адсорбцияланган, сув адсорбциясининг интеграл ўртачамоляр энтропияси  $-70,3$  Ж/моль·К га тенг. Бу қиймат шуни кўрсатадики, гибрид нанокompозитига адсорбцияланган сув молекулаларини ҳаракати кучли тўхтаб қолган.

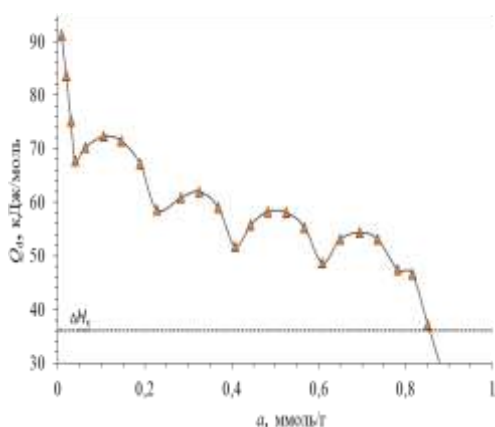
Шундай қилиб, сувни гибрид ДАЦ-кремнезем нанокompозитига адсорбцияланиши, қиймати  $0,52$  ммоль/г га тенг бўлган тўртта гидрофиль марказларига адсорбцияланар экан. Гибрид ДАЦ-кремнезем нанокompозияси мураккаб тузилишни ташкил қилиши билан бирга кўплаб ҳар хил гуруҳларга эга ҳисобланади. Бу гуруҳлар фаол марказлар бўлиб хизмат қилади ва АКМ микросуратларида кўрсатилганидек, гибрид нанокompозияси қаватлардан иборат экан ва ҳар бир қават сув учун  $0,52$  ммоль/г га тенг бўлган фаол марказларга эгадир. Назарияга мувофиқ адсорбция аввал анча фаол бўлган

марказларга, яъни аниқроғи  $a=0,52$  ммоль/г гача содир бўлади. Кейин адсорбция нисбатан заифроқ бўлган гидрофилъ марказларда кузатилади, яъни  $0,52-2,04$  ммоль/г га тенг бўлган ораликда кечади, гидрофилъ марказлари ва сув ўзаро таъсирлашиб водород боғларини ҳосил қилади, кейинчалик сув кластерларни ҳосил қилиши билан конденсацияланиши кетади.

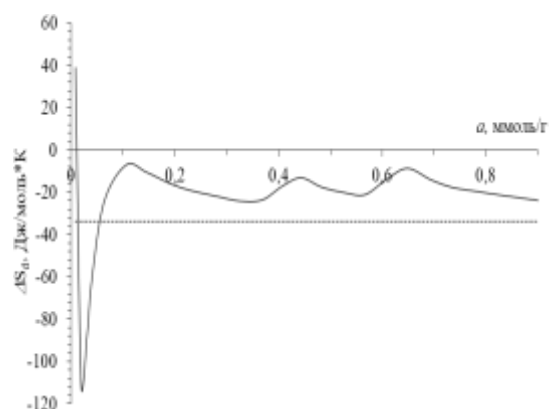
Диссертациянинг учинчи бобининг «Гибрид диацетатцеллюлоза-кремнезем нанокөмпозицияларни бензол билан адсорбцияланиш ва термодинамик хоссалари» номли учинчи бўлимида компонентлари 50:50 нисбатда бўлган, темплат (ЛК) иштирокида синтез қилинган ДАЦ-кремнезем гибрид нанокөмпозицион материалларда ярим логарифмик координаталарда бензолни адсорбцияланиш изотермасини термодинамик тадқиқотига бағишланган бўлиб, у жуда паст босимларда  $P/P^0=0,00073$ ,  $(\ln P/P^0=-7.22)$  эгри чизик билан ифодаланиши кучли таъсирлашувчи адсорбцион марказлар мавжудлигини англатади. Бензолни гибрид нанокөмпозицион материалларда адсорбция изотермаси МХТНнинг икки аъзоли тенгламаси орқали яхши ифодаланади:

$$a = 0,639 \exp [-(A/11,99)^2] + 0,299 \exp [-(A/2,84)^2]$$

Бу тенглама бўйича ҳисоблаб топилган қийматлар тажриба натижалари билан яхши мос келади. Адсорбат-адсорбент соҳаси шакиллангунча адсорбцияланишни мувозанат вақти ўрнатилишига  $\sim 3,44$  соатгача етади. Кейинчалик термокинетика эгриси худди иссиқлик ва изотерма эгрилари каби тўлқинсимон ўзгаради ва мувозанат  $\sim 0,30$  соатда қарор топади, бу унда тўлиқ адсорбцияланган бензол молекулалари билан адсорбцион ҳажмда сақланиб қолган буғсимон ҳолатдаги молекулаларни таъсирлашувига боғлиқдир.



3-расм. 303 К да гибрид диацетатцеллюлоза-кремнезем нанокөмпозицион материалларга бензолни адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари: горизонтал штрих чизик – бензолни конденсация иссиқлиги.



4-расм. 303 К да гибрид диацетатцеллюлоза-кремнезем нанокөмпозицион материалларга бензолни адсорбциясининг энтропияси: горизонтал штрих чизик – ўртача моляр интеграл энтропия; суюқ бензолнинг энтропияси нолга тенг деб қабул қилинган.

Адсорбциянинг дифференциал иссиқликлари билан адсорбция изотермаси тўлиқ мос бўлади. 91,30 кЖ/мольдан то конденсация

иссиқлигигача ўзгарувчи,  $Q_d$  эгрисидаги қисмларни мос равишда 5 та зиналарга бўлиш мумкин (расм.3).

Адсорбциянинг дифференциал иссиқликларидан кўринадики, ҳар бир шартли равишда номланган зиналарнинг ёйиқлиги  $\approx 0,2$  ммоль/г га, яъни нанокөмпозитдаги бензолни гидрофоб марказлари сонидир. Адсорбция изотермаси ва дифференциал иссиқликлари эгриларини мураккаб тавсифи улар адсорбат ва адсорбент, ҳамда ўзаро адсорбатлар ўртасидаги адсорбцион таъсирлашувларнинг нозик томонларини кўрсатади.

Адсорбция изотермаси ва адсорбциянинг дифференциал иссиқликларини прецизион қийматларидан фойдаланиб, Гиббс-Гельмгольд тенгламаси бўйича ДАЦ-кремнезем нанокөмпозицион материалларда бензол адсорбциясини дифференциал моляр энтропияси ( $\Delta S_d$ ) ҳисобланди (4-расм). 4-расмдан кўринадики, барча энтропия эгриси суюқ бензолни энтропиясидан пастда жойлашган ва нанокөмпозицияни тўлиши билан тўлқинсимон ўсиб боради. Адсорбция 0,019-0,106 ммоль/г га тенг бўлганда, бензолни ДАЦ-кремнезем нанокөмпозитига адсорбцияланиш энтропияси бошланғич соҳада -114,70 дан то -7,02 Ж/моль·К гача кўтарилади, бунда энтропия минимал қийматга эга бўлади. Кейинчалик энтропия тўлқинсимон ўзгаради, тўйиниши билан суюқ бензол энтропияси томонга қайта эгилади. Адсорбциянинг интеграл ўртачамоляр энтропияси (-33,94 Ж/моль·К) қаттиқ бензол энтропиясидан анча пастлиги бензолни нанокөмпозит ғовақларида тўхтаб қолган ҳолатда эканлигини кўрсатади. ДАЦ-кремнезем учун интеграл ўртачамолярли энтропиянинг қиймати шуни кўрсатадики, адсорбцияланган бензол молекулаларини ҳаракатчанлиги гибрид ДАЦ-кремнезем нанокөмпозитида тўхтаб қолган ҳолатда экан.

Диссертациянинг «Хитозан-кремнезем гибрид нанокөмпозицияларда таъсирлашиш термодинамикаси» сарлавҳали тўртинчи боби хитозан-кремнеземни механик аралашмалар ва гибрид нанокөмпозицияларни қиёсий тадқиқотига, ҳамда нанокөмпозицияларнинг адсорбцион-калориметрик тадқиқотлари натижаларининг муҳокамасига бағишланган.

Диссертациянинг тўртинчи бобининг «Хитозан-кремнеземни механик аралашмалари ва нанокөмпозицияларидаги таъсирлашиш термодинамикасини қиёсий тадқиқоти» деб номланган биринчи бўлимида бошланғич хитозан ва кремнезем, уларнинг механик аралашмаси ҳамда хитозан-кремнезем нанокөмпозицияларида сув ва бензол буғларининг сорбцияси ўрганилган. Сув ва бензол буғларининг бошланғич хитозан, кремнезем ва уларнинг турли композицион таркибли механик аралашмаларида сорбция изотермаси S-симон кўринишга эга. Хитозанни миқдори ортиши билан сорбцион қобилиятнинг камайиши бошланғич хитозанни сорбцион қобилияти бошланғич кремнеземни сорбцион қобилиятидан нисбатан пастлигига боғлиқ бўлиши мумкин.

Концентрацион боғлиқлик  $\Delta G^m$  бўйича топилган Гиббс энергиясининг  $\Delta G_i$  абсолют қийматлари ўрганилган механик аралашмаларда хитозан миқдорининг ортиши билан мос равишда ортади. Хитозан-кремнезем-бензол системаси учун хитозан миқдорининг ортиши билан гибрид

нанокомпозициялар учун  $\Delta g^m$  ва  $\Delta G_i$  кичик манфий қийматларни қабул қилиши, бу гидрофоб таъсирлашувлар ортиши билан боғлиқ бўлиши мумкин.

БЭТ усули бўйича сорбция изотермаси асосида ўрганилган намуналарнинг капилляр-ғовак тузилишлари ҳисобланди. Дастлабки компонентлар билан таққосланганда механик аралашмаларни моноқаватлар сифими ва солиштирма сиртини қиймати камаяди, ғовакларнинг ҳажмий йиғиндиси бир-бирига яқин қийматга эга ва ғовак радиуслари катталашмоқда. Сувни сорбцияси тадқиқотининг натижалари кўрсатадики, гибрид хитозан-кремнезем-сув даги моноқаватлар сифими ва солиштирма «сув» сиртини камайиб бориш тартибида қуйидаги қаторда жойлаштириш мумкин: хитозан; хитозан-кремнезем 50:50; 40:60; 30:70; 80:20; 70:30; 60:40. Бензол буғлари сорбциясининг натижалари кўрсатдики, хитозан-кремнезем нанокомпозициялар намуналари учун уларнинг моноқаватлар сифими ва «чин» солиштирма сиртини камайиб бориш тартибида қуйидаги қаторда жойлаштириш мумкин: 20:80; 40:60; 50:50; 60:40; 80:20.

Қутбли сорбентларнинг қутбли сорбатлар билан таъсирлашув жараёнларини тасвирлаш учун ишлаб чиқилган Де Бур ва Цвикер адсорбцион назарияси хитозан-кремнезем-сув композицион системаси ҳолати учун ишлатилиши мумкин. У сувнинг ҳам адсорбцион, ҳам абсорбцион механизм бўйича боғланган жараёнлари учун қўлланилади. Дастлабки хитозан, 50:50 нисбатдаги хитозан-кремнезем аралашмалари ва гибрид хитозан-кремнезем нанокомпозициялари учун нисбий босим 0,8 гача изотермалар чизиқли ҳисобланиб, бу кўрсатилган фаол соҳаларда эркин сув йўқлигини, у полимернинг фаол гуруҳларига сорбцияланганлигини англатади. Де Бур ва Цвикер назарияси тасаввурларига мос равишда бу шуни англатадики, фаолликларнинг кўрсатилган соҳаларида 30:70, 60:40 таркибли нанокомпозицияларда эркин сув йўқ, унинг барчаси фаол гуруҳларга сорбцияланган. Хитозан-кремнезем нанокомпозицион системаси учун кластерлар ҳосил қилиш функциясининг қиймати  $P_i/P_i^0=0,45$  бўлганда сув буғлари фаоллигида мусбат соҳага ўтиши, бу соҳада кластерлар ҳосил бўлиши бошланишидан далолат беради. 40:60 ва 80:20 нанокомпозициялар учун сув буғларининг ўртача нисбий босимларида кластер ҳосил бўлиш функциясининг манфий қийматлари кузатилиб, бу сув молекулаларининг макромолекулалар билан яхши таъсирлашишидан далолат беради. Нисбий босимни кичик соҳаларида кластер ҳосил бўлиши сув-сув водород боғлари ҳосил бўлиши билан боғлиқ.

Сорбция кинетик эгриларининг бошланғич соҳалари бўйича барча ўрганилган намуналар учун сувнинг диффузия коэффиценти  $D_{эфф}$  ҳисобланди. Нанокомпозициялар ва бошланғич хитозан учун  $\phi_s=0,02-0,03$  да диффузия қиймати максимум орқали ўтади, демак, нанокомпозиция тузилишини ғоваклашуви содир бўлади.

Диссертациянинг тўртинчи бобининг «Гибрид хитозан-кремнезем нанокомпозицияларни сув билан адсорбцияланиш ва термодинамик хоссалари» сарлавҳали иккинчи бўлимида хитозан-кремнезем гибрид нанокомпозицион материалларда ярим логарифмик координаталарда сувни

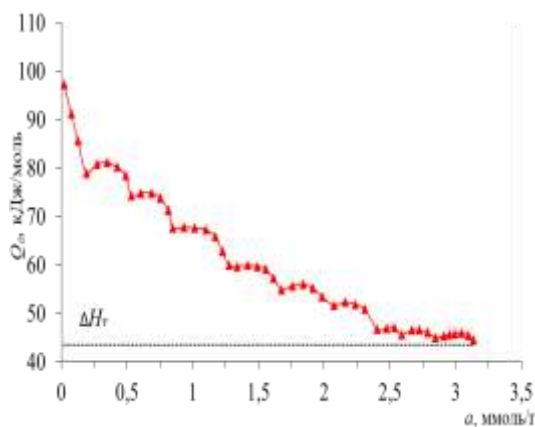


адсорбциясининг тадқиқот натижалари келтирилган. Хитозан-кремнезем гибридинанокмпозицион материалларда сувни адсорбциясининг изотермаси паст босимлардаги  $P/P^0=0,075\approx 0,088$  эгри чизик билан ифодаланиши кучли таъсирлашувчи адсорбцион марказлар мавжудлигидан далолат беради. Сувни гибридинанокмпозицион материалларда адсорбция изотермаси МХТНнинг уч аъзоли тенгламаси ёрдамида яхши ифодаланеди:

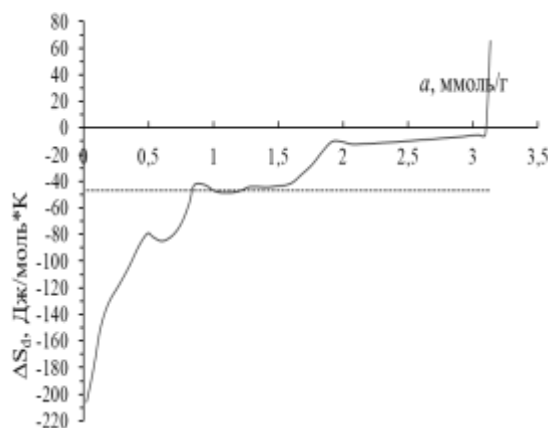
$$a = 0,375 \exp[-(A/10,5)^2] + 0,829 \exp[-(A/5,64)^5] + 1,755 \exp[-(A/1,15)]$$

Бу тенглама бўйича ҳисоблаб топилган қийматлар тажриба натижалари билан яхши мос келади. Адсорбат-адсорбент соҳаси шакиллангунча адсорбцион мувозанат қарор топиш вақти секинлашган ва у  $\sim 8,9$  соатгача етади. Гидрофиль марказлардаги адсорбцион мувозанат ўртача  $\sim 2$  соатда қарор топади. Кейинчалик термокинетика эгриси ҳудди изотерма ва иссиқлик эгриси каби тўлқинсимон ўзгаради ва охирида мувозанат  $\sim 30$  минутда қарор топади.

Гибрид хитозан-кремнезем нанокмполитига сувни адсорбцияланиш дифференциал иссиқликлари билан адсорбция изотермаси тўлиқ мос келади, ҳудди 5-расмда келтирилгандек. Бундан кўринадики, келтирилган эгри мураккаб зинасимон кўринишга эга. Сувни хитозан-кремнезем материалга адсорбцияланиш иссиқлигининг эгриси зинасимон кўринишга эга, унда гидрофиль марказлар мавжудлигини кўрсатади ва унинг миқдори  $0,34$  ммоль/г га тенг, унга  $97,20$  кЖ/моль га тенг бўлган жуда юқори иссиқлик билан сув адсорбцияланади.  $97,20$  кЖ/моль дан конденсация иссиқлигигача ўзгарувчи,  $Q_d$  эгрисини ундаги зиналарга мос равишда иссиқликни 7 қисмга бўлиш мумкин.



**5-расм.** 303 К да гибридинанокмпозицион материалларга сувни адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари: горизонтал штрихланган чизик - сувни конденсация иссиқлиги.



**6-расм.** 303 К да гибридинанокмпозицион материалларга сувни адсорбциясининг энтропияси: горизонтал штрихланган чизик - ўртача моляр интеграл энтропия. Суюқ сувнинг энтропияси нолга тенг деб қабул қилинган.

Гиббс-Гельмгольд тенгламаси бўйича хитозан-кремнезем гибридинанокмпозицион материалларида сувни адсорбциясини дифференциал моляр энтропияси ( $\Delta S_d$ ) (суюқ сувнинг энтропияси нолга тенг деб қабул қилинди) ҳисобланди. 6-расмдан кўринадики, бутун энтропия эгриси суюқ

сувни энтропияси даражасидан пастда жойлашади ва нанокөмпозития тўлиб бориши ортиши билан тўлқинсимон ўсиб боради. Адсорбция 0,02-0,49 ммоль/г га тенг бўлганда, сувни хитозан-кремнезем нанокөмпозитига адсорбцияланиш энтропияси бошланғич соҳада -206 дан -79 Ж/моль·К гача кўтарилади, бунда энтропия минимал қийматга етади. Кейинчалик энтропия тўлқинсимон кўтарилади, суюқ сув энтропиясини 3,14 ммоль/г да кесиби ўтади ва тўйинади. Адсорбциянинг интеграл ўртачамоляр энтропияси (-46,64 Ж/моль·К) суюқ сув энтропиясидан анча паст бўлиши, бунда ҳам сувни нанокөмпозит ғовакларига тўхтаб қолган ҳолатда эканлигини кўрсатади.

Диссертациянинг тўртинчи бобининг «**Гибрид хитозан-кремнезем нанокөмпозитияларни бензол билан адсорбцияланиш ва термодинамик хоссалари**» сарлавҳали учинчи бўлими гибрид хитозан-кремнезем нанокөмпозитион материалларга бензол адсорбциясининг тадқиқотига бағишланган. Хитозан-кремнезем гибрид нанокөмпозитион материалларда бензол адсорбциясининг изотермаси нисбатан юқори босимларда  $P/P^0=0,436\approx 0,44$  эгри орқали ифодаланиши ўзаро таъсирлашувчи адсорбцион марказлар борлигини кўрсатади. Кейинчалик изотерма босим ортиши билан то  $P/P^0=0,97$  гача чизикли равишда юқорига тўйингунича 1,05 ммоль/г гача кўтарилади. Бензолни гибрид нанокөмпозитион материалларда адсорбциясини изотермаси МХТНнинг икки аъзоли тенгламаси орқали яхши ифодаланади:

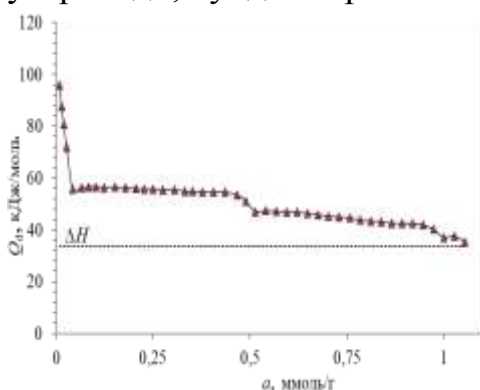
$$a = 0,340 \exp[-(A/11,32)^2] + 0,706 \exp[-(A/2,03)^2]$$

Бу тенглама бўйича ҳисоблаб топилган қийматлар тажриба натижалари билан яхши мос келади. Адсорбат-адсорбент соҳаси шакиллангунча адсорбцион мувозанат қарор топиш вақти секинлашган ва  $\sim 3,36$  соатгача етади. Биринчи гидрофоб марказда (3 бирлик) адсорбцион мувозанат ўртача  $\sim 2,33$  соатда, иккинчи марказда эса  $\sim 0,44$  соатда қарор топади. Кейинчалик гидрофоб марказлардаги адсорбцион мувозанат ўртача  $\sim 0,6$  соатда қарор топади.

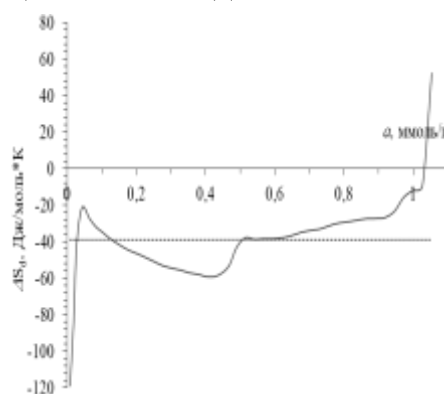
Гибрид хитозан-кремнезем нанокөмпозитига бензолни адсорбцияланиш дифференциал иссиқликлари билан адсорбция изотермаси тўлиқ мос келади, худди 7-расмда келтирилгандек. Бензол хитозан-кремнезем материалга, 95,90 кЖ/моль га тенг бўлган жуда юқори иссиқлик билан адсорбцияланади, унда гидрофоб марказлар борлигини кўрсатади, бензолни адсорбцияланиш иссиқлик эгриси зинасимон кўринишга эгадир. 95,90 кЖ/моль дан конденсация иссиқлигигача ўзгарувчи,  $Q_d$  эгрисини ундаги зиналарга мос равишда иссиқликни 3 қисмга бўлиш мумкин.

Гиббс-Гельмгольц тенгламаси бўйича хитозан-кремнезем гибрид нанокөмпозитион материалларда бензол адсорбциясининг дифференциал моляр энтропияси ( $\Delta S_d$ ) (суюқ бензолни энтропияси нолга тенг деб қабул қилинди) ҳисобланди. 8-расмдан кўринадики, бутун энтропия эгриси суюқ бензолни энтропияси даражасидан пастда жойлашган ва нанокөмпозития тўлиб бориши ортиши билан тўлқинсимон ўсиб боради. Адсорбция 0,008-0,043 ммоль/г бўлганда, бензолни хитозан-кремнезем нанокөмпозитига

адсорбциясининг энтропияси бошланғич соҳада  $-119,0$  дан  $-21,21$  Ж/моль·К гача кўтарилади, бунда энтропия минимал қийматга етади.



7-расм. 303 К да гибрид хитозан-кремнезем нанокөмпозицион материалларга бензолни адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари: горизонтал штрихланган чизик - бензолни конденсация иссиқлиги.



8-расм. 303 К да гибрид хитозан-кремнезем нанокөмпозицион материалларга бензолни адсорбциясининг энтропияси: горизонтал штрихланган чизик - ўртача моляр интеграл энтропия. Суюқ бензолнинг энтропияси нолга тенг деб қабул қилинган.

Кейинчалик энтропия тўлқинсимон ортиб боради, суюқ бензол энтропиясини  $1,05$  ммоль/г да кесиб ўтади. Адсорбцияни интеграл ўртачамоляр ( $-38,84$  Ж/моль·К) энтропияси суюқ бензолни энтропиясидан анча паст бўлиб, бу бензолни нанокөмпозит ғовақларида тўхтаб қолган ҳолатда эканлигини билдиради.

Диссертациянинг бешинчи «Полисахарид-кремнезем гибрид нанокөмпозицион материалларнинг физик-кимёвий хоссалари» бобида нанокөмпозицияларни физик-кимёвий хоссалари тадқиқотига ИҚ, ТГ, ДТГ, ДТА, рентгенофазоли анализ, импульсли ЯМР, сканерловчи электрон ва атом-кучланишли микроскопия усуллари натижалари келтирилган.

Диссертациянинг бешинчи бобининг «Дицетатцеллюлоза-кремнезем гибрид нанокөмпозицион материалларнинг физик-кимёвий хоссалари» сарлавҳали биринчи бўлимида кремнеземнинг Si-OH ва Si-O-Si гуруҳлари ҳамда ДАЦнинг C-OH ва C-O-C гуруҳларининг ИҚ спектрларининг натижалари келтирилган, чунки уларни ИҚ спектри бир хил соҳада жойлашган. Карбонил C=O гуруҳнинг валент тебранишига ( $\nu_{C=O}$ ) оид  $1750\text{ см}^{-1}$  даги ютилиш полосалари, ҳамда ацетатларнинг C-O гуруҳларининг валент тебранишларига ( $\nu_{C-O}$ ) характерли  $1235\text{ см}^{-1}$  даги ютилиш полосаларининг интенсивликларидаги ўзгаришлар бўйича фарқларни кузатиш мумкин. Олинган намуналарнинг ИҚ спектрлари айнан шу соҳаларда фарқ қилади. Намуналарнинг барча ИҚ спектрларида ҳам  $1750\text{ см}^{-1}$ , ҳам  $1235\text{ см}^{-1}$  да ютилиш полосаларида интенсивликларнинг сезиларли камайиши кузатилади. Лимон кислота кўшиб олинган намуналарнинг ИҚ спектрларида  $1235\text{ см}^{-1}$  да ютилиш спектрлари йўқ.

Шуни ҳам таъкидлаш керакки, бу намуналарнинг ИҚ-спектрларида гидроксил гуруҳларга хос бўлган  $1378\text{ см}^{-1}$  соҳасида ютилиш полосалари

кузатилмайди. Сирка кислотали реакция аралашмалардан олинган гибрид ДАЦ-кремнезем наноккомпозит намуналарнинг ИҚ-спектрларида ютилиш полосалари юқорида кўрсатилган ацетатли эритмаларда олинган намуналар учун кўрсатилган айни соҳаларда кузатилади.

Бироқ, бу спектрларда эфир С-О гуруҳлар учун характерли  $\sim 1230 \text{ см}^{-1}$  даги ютилиш полосалари, ҳамда спирт гидроксил гуруҳларига оид  $\sim 1383 \text{ см}^{-1}$  даги ютилиш полосалари йўқолмайди.

Термик оксидланиш деструкциясини ўрганиш учун ДАЦ намуналари ва ДАЦ-кремнезем гибрид наноккомпозитларнинг термогравиметрик эгрлари олинди. Сирка кислотада олинган ДАЦ-кремнезем наноккомпозит намуналарнинг деструкциясининг бошланиш ҳарорати ДАЦ деструкциясининг бошланиш ҳароратига яқин жойлашган. Келтирилган маълумотлар кўрсатадики, ҳарорат максимумларда деструкциянинг энг юқори тезликларини «реакцион» сув ишлатилмасдан, яъни этанол қўшмасдан ТЭОС/ДАЦ/ГХЛ реакция аралашмаларидан синтез қилинган 1- ва 2-гибридлар намоён қилади. Улар ДАЦ деструкциясининг максимал тезлигига яқинлашади. Аммо 10/90 ва 20/80 гибридларнинг активланиш энергияларининг қийматлари ДАЦ учун бўлган қийматлардан мос равишда  $\sim 2,3$  ва  $1,9$  марта катта. Лимон кислота иштирокида синтез қилинган ДАЦ-кремнезем гибрид наноккомпозит намуналарнинг деструкциясининг максимал тезлиги нисбатан паст қийматларни кўрсатади. Келтирилган графиклардан кўринадикки, ДАЦ-кремнезем наноккомпозит намуналарнинг термик оксидланиш деструкциясининг тезлиги ДАЦнинг миқдорига боғлиқ бўлиб, унинг миқдори ортиши билан деструкция тезлиги ортиб боради. Бу активланиш энергиясига ҳам таалуқли. Лекин лимон кислота иштирокида ҳар бир муайян ҳолатда активланиш энергияси камайишига мойиллик бор.

Шундай қилиб, дастлабки ТЭОС, ДАЦ ва турли хил қўшимчалар қўшиш билан ҳар хил моль нисбатларда золь-гель усулида синтез қилинган намуналарнинг термик оксидланиш деструкцияси тадқиқотининг натижалари шуни кўрсатдики, кинетик характеристикалар: термик оксидланиш деструкциясининг максимал тезлиги ва активланиш энергиясига ДАЦнинг дастлабки реакция аралашмалардаги миқдори ва қўшимча моддаларни иштироки таъсир кўрсатади.

Гибрид наноккомпозицион материалларнинг рентгенофазоли анализида иккита чуққи борлигини кўрсатди. Биринчиси  $4-13^\circ$  ва иккинчиси  $15-35^\circ$  да бўлиб, булар аморф материалларга хосдир. Намуналарда рентген нурларининг дифракцияси аморф материал ўз таркибида кремний диоксиди ва углерод сақлашидан далолат бериб, кремний полисахарид билан боғланган бўлиши мумкин. ДАЦ билан кремнезем таъсирлашганда кремнезем тўри кенгайди, ЛК қўшилганда эса ДАЦнинг конформацияси ўзгаради ва мос равишда қатламлар орасидаги масофа  $d$  ҳам мос равишда ўзгаради. Бу гибрид материал тузилишидаги ДАЦнинг кристаллиги қисман камайишидан, яъни ДАЦ макромолекулаларини кремнеземни гидролитик поликонденсацияси натижасида ҳосил бўлган нанозаррачалар билан таъсирлашувидан далолат беради. Кескин  $2\theta$  чуққи  $23^\circ$  кузатилади, бу чуққи аморф  $\text{SiO}_2$  га мос келади.

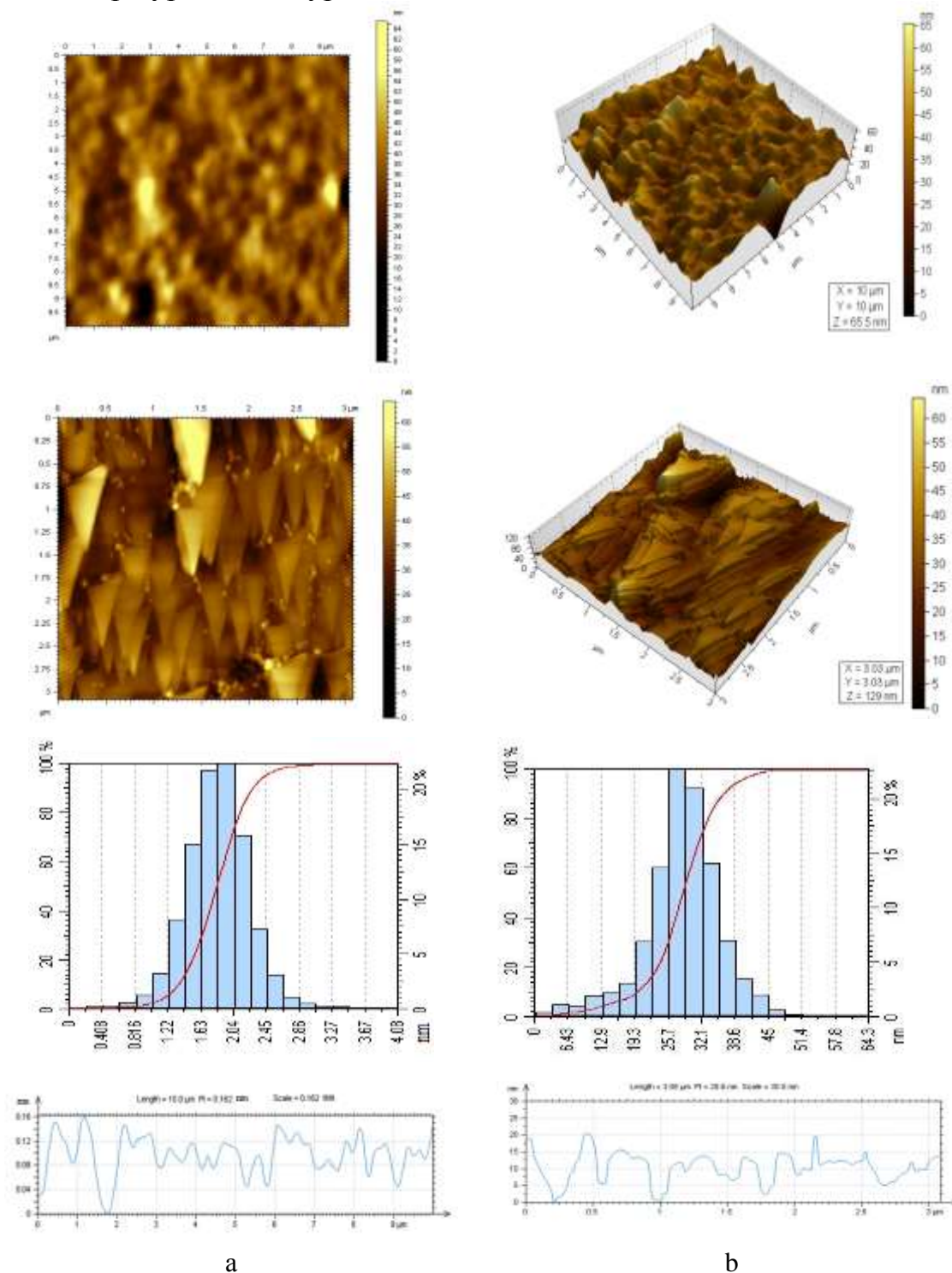
Полимерларнинг релаксацион хоссалари ҳар бир элементар қаватнинг структураси, алмашинган гуруҳларнинг тақсимланиши ва уни ўраб турувчи элементар звенолар, уларнинг ўзаро ва муҳит билан таъсирлашувининг характери каби қатор омиллар билан аниқланади. Импульсли ЯМР усулидан фойдаланилганда бирламчи ўлчанадиган катталиклар бўлиб спин-панжарали  $T_1$  ва спин-спинли  $T_2$  релаксациясининг вақтлари ҳисобланади.  $T_1$  қиймати модданинг локал майдонининг резонанс компонентининг интенсивлиги билан аниқланади, шунинг учун моддадаги магнитли ядронинг концентрацияси ва магнит моменти қанча юқори бўлса  $T_1$  нинг қиймати шунча кичик бўлади. Ўрганилган намуналарда спин-панжарали релаксациянинг вақти икки компонентга эга: секин (а) ва тез (б), қайсики, улар ўзаро икки тартибга фарқ қилиб, бу ДАЦ-кремнезем нанокомпозит системаси (компонентлар нисбати 50:50, 50:50+ЛК ва 70:30, 70:30+ЛК) учун протонларни экранлайдиган локал магнит моментлар билан боғлиқ. Экспериментал маълумотлардан кўринадики, ДАЦ-кремнеземнинг муайян намунасида иккита спин-панжарали релаксация мавжудлиги гидроксил ва ацетат гуруҳлардаги протонлар билан боғлиқ. Нанокомпозитлар ҳосил бўлишида гидроксил гуруҳ протонларининг релаксация вақти кескин ортиши локал майдоннинг магнитли ядроларининг концентрацияси билан боғлиқ. Ҳисоб-китоблар кўрсатдики, энергетик константанинг энг юқори қиймати компонентларнинг берилган нисбатларидаги ДАЦ-кремнезем намунасига оид бўлиши сувнинг нанокомпозицион материал билан энг кам таъсирлашуви билан боғлиқ бўлиб, бу сорбцион маълумотлар орқали топилган Гиббс энергияси, кичик манфий қийматларга эга бўлишини кўрсатди.

Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) назарияси бўйича олинган натижаларни импульсли ЯМР натижалари билан корреляциясига ойдинлик киритиш биз учун қизиқ бўлди. Энергетик константа конденсация, буғланиш коэффициентлари, адсорбция ва конденсация иссиқликлари билан боғлиқ. Энергетик константанинг физик маъноси молекуланинг биринчи ва кейинги қаватларда молекулаларнинг яшаш вақти билан боғлиқ. Изотерманинг кескин кўтарилиши молекулаларнинг қаватлардаги ўртача яшаш вақтидаги нисбатан катта фарқ билан боғлиқ. ЯМР натижалари спин-панжарали ва спин-спинли релаксация вақтининг нанокомпозицион материалларнинг микроструктура билан бевосита боғлиқлигини кўрсатадиган изотермик сорбция маълумотлари бўйича энергетик константа ҳисоб-китоблари билан мос келади.

Синтез қилинган нанокомпозицион материаллар кислота ва асосларда эримайдиган, ғовақларининг ўлчами 1 нм атрофидаги оқ рангли енгил кукундир. ДАЦ-кремнеземни структура ҳосил қилувчисиз ва ЛК иштирокида 50:50 нисбатидаги, намуналарини СЭМ да микросуратлари олинди. СЭМ да тасвирланган расмлардан кўриндики, ЛК иштирокида тузилиш анча катта солиштирма сиртга ва ғовақликка эга экан, бу сорбцион ва термодинамик тадқиқотлар натижаларини тасдиқлайди. Бунда ЛК иштирокида

нанокомпозицион материалларнинг анча силлиқ ва қатламли тузилиш кузатилади.

9-расмда органик қўшимча – ЛК атиги  $\sim 0,1$  моль микдорда қўшилиши натижасида шаклланидиган специфик структурали гибрид нанокомпозицион материаллар юзасининг атом кучланиш микроскопиясининг (АКМ) микросуратлари келтирилган. ЛКнинг ҳатто кичик қўшимчаси ҳам нанокомпозицион материалларда шаклланидиган микро- ва нанотузилишига катта таъсир кўрсатиши кўрсатилди.



9-расм. Гибрид нанокомпозицион материалларнинг АКМ микрофотографиялари: а) ДАЦ-кремнезем 50:50; б) ДАЦ-кремнезем 50:50+ЛК

Бу ҳолда органик қўшимча тузилиш ҳосил қилувчи, яъни тузилиш ҳосил бўлиши учун жавобгар темплат агент ҳисобланади. Олинган натижалар кўрсатдики, катта миқдорда  $-OH$  ва  $-COOH$  гуруҳларга эга бўладиган тармоқланган молекулалар анча самарали темплатлар эканлигини тасдиқлади.

Олинган натижалар кўрсатадики, 50:50 нисбатдаги ДАЦ-кремнезем гибрид наноконпозицион материаллар ҳосил бўлиши (9а-расм), 0,40-3,27 нм интервалда кузатилади.

Ўртача ўлчами 2 нм бўлган кристаллсимон наноконпозициялар намунанинг умумий миқдорининг 24% ини ташкил этади. АКМ натижалари кўрсатишича, наноконпозициялар бутун матрица бўйлаб бир текис тақсимланган. Юзанинг нотекислигидан шуни айтиш мумкинки, синтезнинг танланган шароитида бутун юза бўйлаб тор тақсимланишга эга полидисперс наноконпозициялар шаклланган.

Тетраэтоксисиланнинг гидролизланишидан ҳосил бўлган кремнеземни юзасидаги гидроксил гуруҳлар билан темплат молекулалари (9б-расм) иштирокида водород боғлар ҳосил қилиб таъсирлашади. АКМ тадқиқотларининг натижалари кўрсатадики, темплат иштирокида 50:50 нисбатдаги ДАЦ-кремнезем системасида наноконпозицияларнинг 6-50 нм ораликдаги қатламли кристаллар ҳосил бўлади. Ўртача ўлчами 26 нм бўлган кристаллар намунанинг умумий миқдорининг 25% ини ташкил қилади. Плёнкаларнинг нотекислигидан кўринадикки, наноконпозициялар унинг юзаси бўйлаб бир текис тақсимланганини кўрсатади.

Диссертациянинг бешинчи бобининг «**Хитозан-кремнезем гибрид наноконпозицион материалларнинг физик-кимёвий хоссалари**» сарлавҳали иккинчи бўлимида синтез қилинган намуналар: хитозан-кремнезем, хитозан-кремнезем-глицерин, хитозан-кремнезем-ДЭГ ва хитозан-кремнезем-ПЭГ (мос равишда 1:7,5 ва 1:7,5:2; 1:12,5:2 ва 1:12,5:4 нисбатларда) ларнинг Фурье трансформацион инфракизил спектрофотометр ёрдамида олинган ИҚ-спектрлари келтирилган.

Ўрганилган барча намуналарни ИҚ спектрларида жумладан: кремнеземни  $\nu(OH)$ , ҳамда хитозаннинг  $\nu(OH)$ ,  $\nu(NH_2)$  ва  $\nu(NHCOCH_3)$  гуруҳларига тегишли бўлган соҳаларда валент тебранишлар кузатилди.

Хитозан-кремнезем-ДЭГ ва хитозан-кремнезем-ПЭГнинг ИҚ спектрлари бошланғич хитозан-кремнезем материалининг ИҚ спектри билан таққосланганда  $3448\text{ см}^{-1}$  даги кенг полосали пикнинг полоса интенсивлиги ортиши,  $1750-1350\text{ см}^{-1}$  даги пикларнинг ютилиш полосаларининг бироз сурилиши ва ортиши,  $1300-1000\text{ см}^{-1}$  даги пикларнинг ютилиш полосаларининг кескин камайиши, ва ниҳоят,  $950-750\text{ см}^{-1}$  соҳадаги икки полоса интенсивлигининг сезиларли даражада камайиши хитозан-кремнезем-ДЭГ ва хитозан-кремнезем-ПЭГ асосидаги наноконпозитлар ҳосил бўлишини кўрсатади.

Хитозаннинг турли таркибига эга хитозан-кремнезем наноконпозицион материаллар масса йўқотилиши бошланишининг анча юқори температураси билан фарқланувчи термооксидланиш барқарорлиги билан фарқланиши



органик ва ноорганик фазалар орасида водород боғи ҳосил бўлишидан далолат беради. Кремнеземда температура ортиши билан ДТА ва ТГ эгрлари ҳароратнинг келтирилган интервалларида ўзгаришларга учрамайди, 260-360°C температура интервалида хитозан-кремнезем нанокөмпозицион материалда кимёвий ўзгаришларни характерловчи типик ДТА пиклари кўринишида тасвирланадиган сезиларли экзотермик ўзгариш кузатилади.

Бир вақтнинг ўзида кимёвий ўзгариш билан боғлиқ кузатиладиган интенсив деструкция билан бу намуналарда ТГ эгрлари кескин пасайиши билан тасдиқланадиган тез масса йўқотилиши содир бўлади. Агар ~200°C гача ~3% ни ташкил қиладиган катта бўлмаган масса йўқотилиши кузатилса, бу сув буғланиб кетишини билдириб, 200-300°C ҳарорат интервалида намуна массасининг ~30% ини ташкил этадиган энг сезиларли ўзгариш кузатилади.

Олинган гибридда хитозаннинг ўзини тузилишида кристалланишнинг ўзгаришига олиб келувчи конформацион ўзгаришлар бўлиши мумкин. Бу хитозан-кремнезем нанокөмпозицион материалнинг таркибидаги хитозаннинг аморфланиши ҳақида маълумот берувчи рентгенографик тадқиқотларининг натижалари билан тасдиқланди, яъни хитозан ва кремнезем тўрининг силанол гуруҳлари ўртасидаги фазалараро таъсирлашувлар натижасида кристалланишнинг камайиши кузатилади. Бу таъсирлашувларни кремнезем тўридаги манфий заряд (- SiO<sup>-</sup>) ва хитозан молекуласидаги мусбат заряд (- NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) ўртасидаги электростатик тортишув каби, хитозаннинг гидроксил ва аминоксигурӯҳлари орасидаги, ҳамда хитозаннинг амид гуруҳлари ва кремнезем тўрининг силанолли гуруҳлари ўртасидаги водород боғлари кўринишида тасаввур қилиш мумкин. Хитозан-кремнезем гибрид сорбентда ҳосил бўладиган водород боғлар кўп сонли молекулараро ассоциатлар ҳосил бўлишига олиб келиши туфайли хроматографияда муҳим рол ўйнаши мумкин.

Маълумки, рентгенофазоли анализнинг натижалари модда ҳақида иккита муҳим маълумот беради. Биринчиси, пик интенсивлиги орқали аниқланадиган модданинг кристалланиш даражаси. Иккинчиси, модданинг кристалланган қисмида жойлашган макромолекула занжирлари орасидаги масофа (d) бўлиб, уни диффрактограмманинг горизонтал ўқидаги 2θ қийматлари орқали ҳисоблаб топиш мумкин.

Рентгенофазоли анализ бўйича олинган натижалар асосида шуни айтиш мумкинки, хитозан – кремнезем 1:7,5 ва хитозан – кремнезем – глицерин 1:7,5:2 нинг 2θ қийматларида ўзгариш кузатилмади, 200 дан 300 гача бўлган соҳада глицерин сақлаганида кристалланиш даражаси кузатилмади. Натижада, глицерин қўшилгандан кейин кристалланиш пасайди, d нинг қиймати эса ўзгармади. Хитозан-кремнезем-ДЭГ ва хитозан-кремнезем-ПЭГ ларнинг рентген тадқиқотлари кўрсатадики, ўрганилган намуналарнинг кристалланиш даражалари қуйидаги тартибда ортиб боради: хитозан-кремнезем 1:12,5 < хитозан-кремнезем-ДЭГ 1:12,5:2 < хитозан-кремнезем-ПЭГ 1:12,5:4. Бунда барча ҳолларда d нинг қиймати доимий ўзгармай қолади. Юқорида келтирилган натижалардан шундай хулоса қилиш мумкинки, глицериндан фарқли равишда диэтиленгликол ва полиэтиленгликол макромолекуланинг кўндаланг тикилишида иштирок этади ва бу ўз



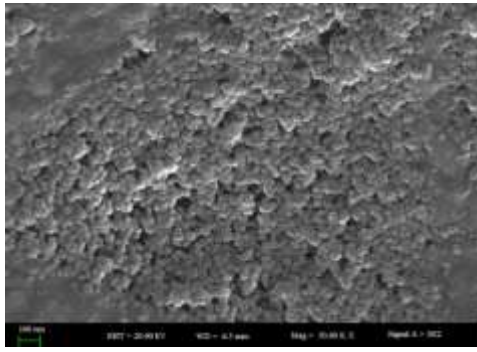
навбатида хитозан-кремнезем наноконпозициясидаги макромолекулаларнинг кристалланиши ортишига олиб келади.

Хитозан-кремнезем-ДЭГ ва хитозан-кремнезем-ПЭГ намуналарининг рентгенофазоли анализида дастлабки материалга нисбатан ҳам сезиларли ўзгаришлар кузатилди. Бунда хитозан-кремнезем-ДЭГ (1:12,5:2) наноконпозициясининг тузилиш кристалланиш даражаси бошланғич хитозан-кремнеземга нисбатан 59% га етган, хитозан-кремнезем-ПЭГ (1:12,5:4) наноконпозитида эса бу қиймат 65% га етган. Бу ўз навбатида, наноконпозитлар ҳосил бўлишида темплатлар иштирок этишини кўрсатади.

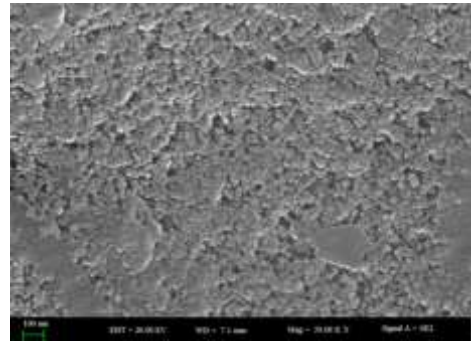
Хитозан-кремнезем ва хитозан-кремнезем-глицерин пленкаларининг 50000 ва 100000 марта катталаштириб олинган микросуратларида уларнинг юзаларида гранулаланган қаватни кўриш мумкин (10-расм. а-г). Айниқса бу 100000 масштабда олинган (в) ва (г) расмларда яққол кўринади. Масалан, хитозан-кремнезем пленкасининг микроструктурасида бу қават бир текис эмас, яъни баъзи қисмларда бир-бирига зич ёпишган доначаларни кўриш мумкин. Шу билан бирга текстуранинг бошқа қисмларида доначалар бир-биридан маълум масофада узоқ жойлашганини кўриш мумкин. Булардан ташқари, қаватлар нотекис жойлашган. 10-расм (г) билан таққосланганда, бундай шароит билан, шундай хулосага келиш мумкинки, хитозан-кремнезем микротузилишига глицеринни қўшиш унинг юзасидаги гранулаланган шарчаларнинг баъзи қисмларда ивишига олиб келган ва натижада улар 10 (в) –расмга таққосланганда коллапс ҳолатига ўтишига олиб келади. Бир вақтнинг ўзида микротузилишни тадқиқ қилиш учун намуна тайёрлашнинг техник жараёни сабабли юзадаги қисман қаватланиш кузатилади (10 (в) – расм). Хусусан, намуна тутувчи ускунага намуналар таблетка ҳолида прессланиб қўйилган ва кузатишлар вакуум остида олиб борилган.

Кейинчалик электрон микроскопия ёрдамида ўрганиш учун хитозан-кремнезем-ДЭГ (а, в) ва хитозан-кремнезем-ПЭГ (б, г) нинг мос равишда 1:12,5:2 ва 1:12,5:4 нисбатдаги наноконпозицион структураларидан фойдаланилди.

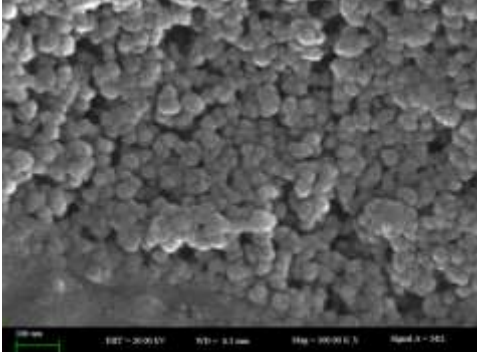
СЭМ расмларидан кўриниб турибдики (11-расм), берилган материалга темплат сифатида ДЭГ ёки ПЭГ қўшилса, юза ва ҳажм бўйлаб микроғовакларнинг интенсив ҳосил бўлишини кузатиш мумкин. 11(а, в)-расмлардан кўриниб турибдики, хитозан-кремнеземга ДЭГ қўшилиш билан (б, г) расмлар билан таққосланганда уларнинг тузилишларида интенсив равишда ғоваклар ҳосил бўлганлигини кўриш мумкин. Бунда микросфераларнинг ва ёпишиб турувчи хитозан-кремнезем материални тузилишининг гомоген фазаси сақланиб қолади. 11 (б, г) расмлар кўрсатадики, турли аниқликдаги электрон суратларда наноконпозицион материал шаклланишининг турли тасвирлари кузатилади. Хитозан-кремнезем-ПЭГ кукуни учун микросфералар ва зич материалдан иборат гомоген фаза кўринади. Бунда (б, г) расмлардаги тасвирларда хитозан-кремнезем-ПЭГ ва материалнинг бутун ҳажмида тарқалган дисперс зарраларни ўз ичига олувчи бир бутун фазани кўриш мумкин.



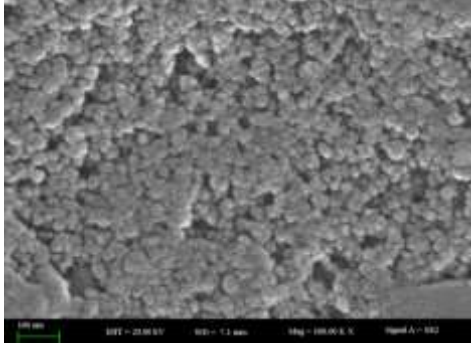
а) 100 нм, 50 000 марта катталаштирилган



б) 100 нм, 50 000 марта катталаштирилган

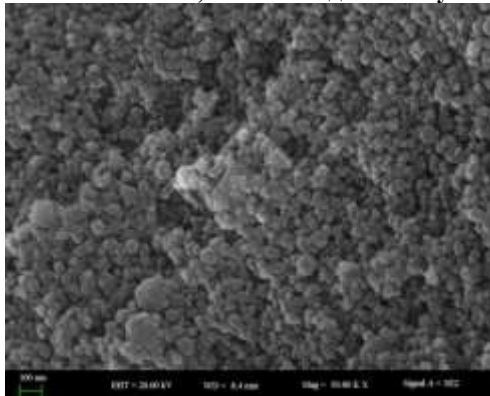


в) 100 нм, 100 000 марта катталаштирилган

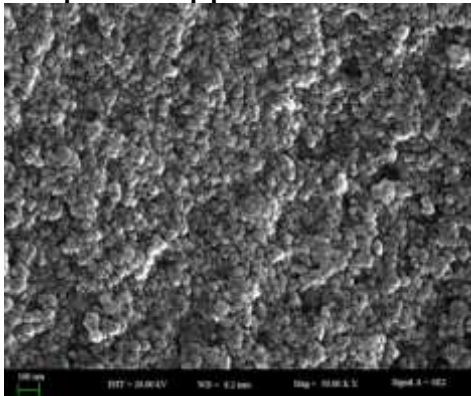


г) 100 нм, 100 000 марта катталаштирилган

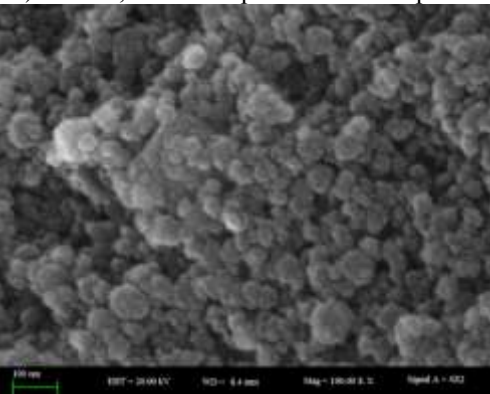
**10-расм. Хитозан-кремнезем (а, в) ва хитозан-кремнезем-глицериннинг (б, г) мос равишда 1:7,5 ва 1:7,5:2 нисбатдаги намуналари юзаларининг морфологияси**



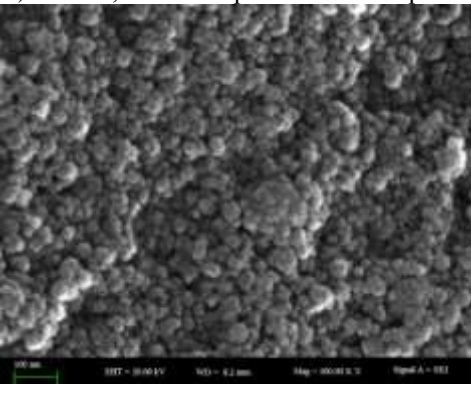
а) 100 нм, 50 000 марта катталаштирилган



б) 100 нм, 50 000 марта катталаштирилган



в) 100 нм, 100 000 марта катталаштирилган



г) 100 нм, 100 000 марта катталаштирилган

**11-расм. Хитозан-кремнезем-ДЭГ (а, в) ва хитозан-кремнезем-глицерин-ПЭГнинг (б, г) мос равишда 1:12,5:2 ва 1:12,5:4 нисбатдаги намуналари юзаларининг морфологияси**

Заррачаларнинг ўлчамлари 1000 нм дан 20 микрометр гачани ташкил қилади ва намунанинг юзаси ва ҳажми бўйлаб нотекис тарқалган. Ҳамда бу расмлардан (б, г) кўринадикки, хитозан-кремнезем-ПЭГнинг кукунсимон заррачалари катта ўлчамли бирламчи микросфералар (в) ПЭГ билан

агрегатланиб кичик ғоваклар (г) ҳосил қилган фрактал структурани намоён қилади. Ғоваклар микдорининг ўзгариши материалнинг юқори даражадаги агрегацияси билан боғлиқ. Заррачалар бир-бирига тегиб, яхши кўринадиган хитозан-кремнезем фазанинг ортишига олиб келган бўлиши мумкин.

Сканерловчи электрон микроскопия усули билан хитозан – кремнезем (1:7,5), хитозан – кремнезем – глицерин (1:7,5:2), хитозан – кремнезем – ДЭГ (1:12,5:2) ва хитозан – кремнезем – ПЭГ (1:12,5:4) асосидаги нанокмозитлар морфологиясининг тадқиқоти ўтказилди. Бунда хитозан-кремнезем-ДЭГ (1:12,5:2) ва хитозан-кремнезем-ПЭГ (1:12,5:4) текстураларида дастлабки хитозан-кремнезем билан таққосланганда яққол кўтарилиб чиққан қисмлар топилгани нанокмозитлар ҳосил бўлганидан далолат беради.

Диссертациянинг бешинчи бобининг «**Полисахарид-кремнезем гибрид нанокмозицияларда оғир металл ионларининг адсорбцияси**» сарлавҳали учинчи бўлимида диацетатцеллюлоза-кремнезем сорбенти томонидан оғир металл ионларини (кадмий (II), симоб (II) ва кўрғошин (II)) сорбцион ажратиб олишнинг оптимал усуллари спектрофотометрик усул орқали аниқланган. Кадмий (II), симоб (II) ва кўрғошин (II) ионларининг сорбция жараёни статик шароитларда сорбцион мувозанат қарор топгунга қадар уларнинг эритмаларини аралаштириб туриб ўрганилди. Сорбция изотермалари ушбу жараённинг Ленгмюр хоссаларига эга эканлигидан далолат беради. Ленгмюр тенгламаси бўйича ҳисобланган тажрибавий маълумотлар кўрсатадики, мувозанат константаси ва чекланган адсорбцияларнинг қийматлари қуйидаги қаторда камайиб боради:  $Pb^{2+} > Hg^{2+} > Cd^{2+}$ . Бундай кетма-кетликнинг жойлашуви металлларнинг ион радиусларига боғлиқ бўлиши мумкин. Барча металлларнинг адсорбцияси учун Гиббс энергияси манфий қийматга эга бўлади.

Диацетатцеллюлоза-кремнезем гибрид нанокмозицион материалларда оғир метал ионлари сорбциясининг сиғимига температуранинг таъсирининг натижалари қуйидаги жадвалда келтирилган.

Жадвал

**Диацетатцеллюлоза-кремнезем гибрид нанокмозицион материал сорбентининг сорбцион сиғимига температуранинг таъсири**

Сорбент	Me	$Pb^{2+}$	$Hg^{2+}$	$Cd^{2+}$
	t, °C	A, мг/г		
ДАЦГНКМ	20	31,40	13,87	12,23
	40	20,25	11,14	11,14
	60	17,47	8,15	10,68
	80	14,24	-	9,04

Жадвалда кўрсатилишича, ҳарорат ортиши билан мувозанат ҳолатида металлларнинг сорбент томонидан ютилиши камайди, бу шуни кўрсатадики ўрганилган жараёнлар физик адсорбция қонунига бўйсунди.

Таққослаш учун целлюлоза ва унинг гибрид нанокмозицияларининг сорбцион сиғимларининг қийматлари келтирилган ва бунда целлюлоза учун

сорбцион сиғим кам қийматларга, наногбридлар учун эса сорбцион сиғим кескин ортган қийматларга эга эканлиги кўринади.

Шундай қилиб, статик шароитларда сорбентлар томонидан кадмий (II), симоб (II) ва кўрғошин (II) ионлари сорбциясининг қонуниятлари муҳокама қилинди. Изотермалар мономолекуляр сорбция изотермаларига таалуқли эканлиги ва Ленгмюр тенгламасига мослиги кўрсатиб берилди. Гибрид нанокпозициялар асосидаги сорбентнинг оғир металл ионлари бўйича сорбцион мувозанат константалари, моноқаватнинг чекланган сиғимлари ва Гиббс энергияси ҳисобланди. Кадмий (II), симоб (II) ларда кислотали ва кўрғошин (II) учун ишқорий муҳитларни қийматини ўзгартириб, сувли эритмалардан ионларни селектив ажратиш мумкинлиги кўрсатилди.

## ХУЛОСАЛАР

1. Сорбцион тадқиқотлар ва замонавий назариялар орқали термодинамик ҳисоблашлар асосида золь-гель синтезининг шароитларига боғлиқ ҳолда гибрид нанокпозицияларда нанотузилишларни шаклланиши ва таъсирлашув термодинамикасининг ўзига хослиги билан изоҳланди.

2. Гибрид полисахарид-кремнезем нанокпозицияларда кластерлар ҳосил бўлиш функцияси Цимм-Ландберг назарияси бўйича ҳисобланди ва «чин» сорбциянинг қийматлари Де Бур-Цвикер назарияси бўйича аниқланди ва уларда “эркин” сув йўқлиги ва сорбция кластерланиш ҳамда капилляр конденсация жараёнлари томонидан мураккаблашмаслиги билан тавсифланган.

3. Прецизион адсорбцион-калориметрия усули билан гибрид полисахарид-кремнезем нанокпозицияларнинг изотермалари микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назариясининг икки ва уч аъзоли тенгламалари орқали яхши ифодаланиши тавсия қилинди.

4. Гибрид полисахарид-кремнезем нанокпозицион материалларда сув ва бензол адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари зинасимон кўринишга эга бўлиб, юқори иссиқлик билан адсорбцияланиши аниқланди ва интеграл ўртача моляр энтропиясининг қиймати адсорбцияланган адсорбат молекулаларининг ҳаракатчанлиги уларда кучли равишда тўхтаб қолиши билан изоҳланди.

5. Гибрид полисахарид-кремнезем нанокпозитларда сув ва бензол буғларининг адсорбциясининг термокинетикаси адсорбцион мувозанат қарор топишининг вақти секинлашгани билан изоҳланди.

6. Гибрид полисахарид-кремнезем нанокпозицияларини золь-гель жараёнини шароитларига боғлиқ равишда турли физик-кимёвий усуллар билан ўрганилиб, натижада керакли наноғовак тузилишли ва функционалликка эга нанокпозицион материалларнинг бошқарилувчи синтезини амалга ошириш мумкинлиги тавсия қилинди.

7. Ўрганилган гибрид полисахарид-кремнезем нанокпозицион материаллар сувли гальваник эритмалардан кўрғошин (II), симоб (II) ва кадмий (II) каби оғир захарли металл ионларини ажратиб олиш учун истиқболли сорбентлар сифатида тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ  
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc.03/30.12.2019.К.01.03 ПРИ  
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**  

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

**ЯРКУЛОВ АХРОР ЮЛДАШЕВИЧ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИЙ  
ПОЛИСАХАРИД-КРЕМНЕЗЕМ**

**02.00.04 - Физическая химия**

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

**Ташкент–2020**

**Тема докторской диссертации (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2020.2.DSc/K80**

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу [www.ik-kimyo.nuu.uz](http://www.ik-kimyo.nuu.uz). и информационно-образовательном портале «Ziynet» по адресу [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz).

**Научный консультант:**

**Акбаров Хамдам Икрамович**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

**Рўзимурадов Олим Нарбекович**  
доктор химических наук

**Эргашев Ойбек Каримович**  
доктор химических наук

**Бекчанов Даврон Жумазарович**  
доктор химических наук

**Ведущая организация:**

Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г. в \_\_\_ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.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).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за № \_\_\_\_, 100174, Ташкент, Университетская 4, Тел.: (99871) 246-67-71.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 года.  
(протокол рассылки № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 2020 года).

**Х.Т. Шарипов**  
Председатель научного совета по  
присуждению учёных степеней,  
д.х.н., профессор

**Д.А. Гафурова**  
Ученый секретарь научного совета по  
присуждению учёных степеней, д.х.н.

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

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** На сегодняшний день в мире является важным получение с помощью золь-гель процесса наночастиц, нанопористых материалов с регулируемым размером пор, тонких наноразмерных пленок, а также формирование неорганогорганических и органо-неорганогорганических наноконпозитов, размер фаз которых находится в нанодиапазоне. Поэтому изучение физикохимии гибридных полисахарид-кремнеземных наноконпозитов, в частности, результаты, полученные при адсорбции воды и бензола, являются важными при исследовании их термодинамических свойств и текстуры.

В мире проведены ряд научно-исследовательских работ по разработке различных методов синтеза мультикомпонентных наноматериалов, важно использование алкоголятов различных металлов в золь-гель реакциях, темплатный синтез для регулирования структуры и получения определенного размера наноконпозитов или фрактальной структуры, пористых наноматериалов с уникальными свойствами, многофункциональных бионаноконпозиционных сорбентов, различных наномембран, «сетка в сетке» и «гость-хозяин» и исследование взаимосвязи «состав-структура-свойство» и физико-химических свойств наноматериалов представляет собой важную задачу для всего мира.

В нашей стране были достигнуты определенные результаты в данном направлении по развития производства новых типов материалов: проводится широкомасштабная работа по созданию наноконпозиционных функционализированных полимер-кремнеземных сенсорных пленок, содержащих аминокислоты для детектирования различных белков электрохимическим способом, по синтезу, исследованию структуры и свойств гибридных полисахарид-кремнеземных наноматериалов, синтезу сорбентов для высокоэффективной жидкостной и тонкослойной хроматографии, наногибридных материалов для получения сенсоров различных газов с использованием золь-гель технологии. Стратегии Действий<sup>1</sup> по дальнейшему развитию Республики Узбекистан обозначены важные задачи, направленные на «освоение производства новых видов продукции, обеспечивающей конкурентоспособность на внутреннем и внешнем рынках местных товаров». В этом отношении создание экономически эффективных и экологически чистых методов синтеза гибридных органо-неорганогорганических наноконпозиций на основе местного сырья и внедрение их в производство является важным.

Данное диссертационное исследование в определённой степени способствует выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан №УП-5953 от 2 марта по реализации Государственной программы в «Год развития науки, просвещения и цифровой экономики», Указом Президента Республики Узбекистан №УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», постановлением Президента Республики

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан УП №4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии Действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

Узбекистан от 3 апреля 2019 года №ПП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики Узбекистан VII. «Химия, теоретические основы химической технологии, нанотехнология».

**Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации.<sup>2</sup>** Научные изыскания, направленные на исследование гибридных полимер-кремнеземных нанокomпозиционных материалов, проводятся в ряде ведущих научных центрах и университетах, в частности, Kyoto University (Япония), Paris Tech. Institut de Sciences Et technologies, Paris Institute of Technology (Франция), Sandia National Laboratories, Albuquerque (Мексика), Department of Chemistry, University of Allahabad (Индия), University of Eastern Finland (Финляндия), University of Aveiro, Campus de Santiago, (Португалия), Cellulose and Paper Department, National Research Centre (Египет), Institute of Nanotechnology at Karlsruhe Institute of Technology (Германия), Department of Immunology, National Center for Biotechnology Information (США), Institute of Materials Science (Испания), Universidad de Buenos Aires-UBA, (Аргентина), Институт химии Дальневосточного отделения Российской Академии наук (Россия), Институт химии силикатов (Россия), Российский химико-технологический университет (Россия), ГУП “Фан ва тараккиёт” (Узбекистан), НУУз имени Мирзо Улугбека (Узбекистан) ведутся фундаментальные исследования по созданию гибридных нанокomпозиционных материалов.

В результате проводимых исследований в мире по получению и использованию на практике гибридных полисахарид-кремнеземных нанокomпозиций получены ряд научных результатов, в частности: в Institute of Nanotechnology at Karlsruhe Institute of Technology (Германия) получены функционализированные, управляемо-деградируемые полимерные нанокomпозиты, Kyoto University (Япония) разработана технология производства нанолечков, University of Eastern (Финляндия) проведены систематические исследования по получению новых полимерных нанокomпозиционных материалов и изучению их поверхностных свойств, SRM University (Индия) разработаны наноразмерные лекарственные средства на основе нанокomпозиций, состоящих из природных биополимеров, липидов и полисахаридов, University of Utah (США) получены нанокomпозиты «полисахарид-кремнезем» на основе целлюлозы, хитозана и крахмала для биомедицинского применения в качестве перспективных матриц распознающих биопроцессы, в Институте химии Дальневосточного

---

<sup>2</sup> Обзор международных научных исследований по теме диссертации подготовлен из [www.dissercat.com](http://www.dissercat.com), <http://www.fundamental-research.ru> и других источников.



отделения Российской Академии наук (Владивосток, Россия) разработаны новые золь-гель методы синтеза гибридных полисахарид-кремнеземных нанокмпозиционных материалов (Узбекистан).

В мире проводятся исследования по синтезу полимер-кремнеземных нанокмпозиционных материалов, получению из них адсорбентов, использованию их в медицине, технике и в народном хозяйстве, в частности, в следующих приоритетных направлениях: целенаправленный синтез полимер-кремнеземных нанокмпозиционных материалов с заданной нанопористостью по золь-гель методу с участием темплатов, по оптимизации синтеза по получению сорбентов для высокоэффективной и тонкослойной хроматографии, по проведению безводного золь-гель синтеза гибридных нанокмпозиций, по получению новых высокоэффективных сорбентов на основе синтезированных соединений.

**Степень изученности проблемы.** В ряде научных центров зарубежья ведутся исследования по синтезу гибридных полисахарид-кремнеземных нанокмпозиционных материалов. В частности, в работах Ahmed Salama, Sónia Sequeira, Vandana Singh, Arnaud Demilecamps, Hua Zou, Clément Sanchez, C.J. Brinker, G.W. Scherer, Daniel Elieh-Ali-Komi, И.В. Гребенщиков, В.Я. Шевченко, О.А. Шилова, А.Д. Помогайло, И.П. Суздаев, 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 гибридными полисахарид-кремнеземными нанокмпозициями. Работы Ahmed Salama, А.И.Суворовой, П.Д.Шабановой и Ю.А.Щипунова посвящены вопросам синтеза гибридных нанокмпозиций 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. Рузимурадовым и др. В результате разработаны эффективные методы синтеза органо-неорганических гибридных полимер-кремнеземных нанокмпозиций, 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 государственным грантам ЁФ7-2 «Термодинамические свойства концентрированных растворов полисахаридов и композиций на их основе» за (2014-2015 гг.), ОТ-7Ф-52 «Термодинамические свойства многокомпонентных полимерных и полимер-кремнеземных наногибридных систем» за (2012-2016 гг.), ОТ-7Ф-54 «Исследование физико-химических закономерностей и механизмов

формирования наноструктурных пористых и полимер-кремнеземных гибридных наноконпозиционных материалов» за (2017-2020 гг.).

**Целью исследования** является определение физико-химических и термодинамических свойств гибридных полисахарид-кремнеземных наноконпозиционных материалов, полученных золь-гель методом.

**Задачи исследования:**

определение особенностей физико-химических свойств гибридных наноконпозиционных материалов по сравнению с механическими полимер-полимерными смесями соответствующих составов;

определение состояния воды и бензола в гибридных полисахарид-кремнеземных наноконпозициях на основе различных термодинамических теорий, функции кластеризации Цимма-Ландберга и теории Де Бура-Цвикера;

определение механизма сорбции и полных термодинамических характеристик гибридных полисахарид-кремнеземных наноконпозиций с помощью прецизионных адсорбционно-калориметрических исследований;

разработка уравнений теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), описывающих процессы сорбции;

определение термокинетики адсорбции паров воды и бензола в гибридных полисахарид-кремнеземных наноконпозиционных материалах;

определение взаимосвязи «синтез-структура-свойство» в гибридных полисахарид-кремнеземных наноконпозициях;

испытание на реальных объектах и применение на практике синтезированных полисахарид-кремнеземных наноконпозиционных материалов.

**Объектами исследования** являются диацетатцеллюлоза, хитозан, гибридные полисахарид-кремнеземные наноконпозиции, а также их смеси соответствующих составов.

**Предметом исследований** является термодинамика взаимодействия в гибридных наноконпозициях «полисахарид-кремнезем» и их физико-химические свойства.

**Методы исследования.** Для выполнения работы использованы методы изотермической сорбции, прецизионной адсорбционной калориметрии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, импульсного ЯМР, термического анализа (ТГ, ДТГ, ДТА), электронной микроскопии (СЭМ, АСМ), а также различные термодинамические теории.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

впервые определено соответствие экспериментальных данных, полученных прецизионным адсорбционно-калориметрическим методом с теоретическими, полученными применением двух- и трехчленных уравнений теории объемного заполнения микропор для полисахарид-кремнеземных наноконпозиций;

впервые по результатам сорбции определены термодинамические функции для гибридных полисахарид-кремнеземных наноконпозиций с помощью прецизионного адсорбционно-калориметрического метода;

показана взаимосвязь «синтез-структура-свойство» в гибридных полисахарид-кремнеземных наноконпозициях и определены условия синтеза наноматериалов с заданной пористой структурой и удельной поверхностью;

определено время адсорбционного равновесия на основе термодинамики адсорбции паров воды и бензола гибридными полисахарид-кремнеземными наноконпозициями;

впервые выявлено, что адсорбция адсорбатов в гибридных полисахарид-кремнеземных наноконпозиционных материалах сопровождается высокой теплотой и резким снижением значений интегральной средней молярной энтропии;

определены закономерности сорбции ионов кадмия (II), ртути (II) и свинца (II) наноконпозиционными сорбционными гибридными материалами ДАЦ-кремнезем в статических условиях.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

диацетатцеллюлоза-кремнеземные наноконпозиции применены к использованию в качестве сенсоров различных газов, таких как углекислый, аммиак, водород и диоксид серы;

гибридные диацетатцеллюлоза-кремнеземные наноконпозиционные материалы применены для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов;

определена возможность применения в качестве неподвижной фазы наноконпозиционных гибридных полисахарид-кремнеземных материалов для тонкослойной хроматографии для разделения изомеров различных органических соединений.

**Достоверность результатов исследований.** Основные научные положения, выводы обосновываются использованием таких современных физико-химических методов, как изотермическая сорбция, прецизионная адсорбционная калориметрия, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, импульсный ЯМР, термический анализ (ТГ, ДТГ, ДТА), электронная микроскопия (СЭМ, АСМ), а также использованием современных термодинамических теорий. Выводы в диссертации сделаны на основе теоретической обработки экспериментальных результатов физико-химических исследований.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследований заключается в установлении полных термодинамических функций и физико-химических механизмов сорбции паров воды и бензола гибридными наноконпозициями полисахарид-кремнезем, а также использованием полученных теоретических результатов в качестве справочного материала в курсах физической химии, коллоидной и нанохимии, а также при проведении научно-исследовательских работ по изучению свойств гибридных наноконпозиций.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке методов очистки сточных вод от тяжелых токсичных металлов с использованием гибридных полисахарид-кремнеземных наноконпозиционных сорбентов, а также полученные экспериментальные и теоретические результаты представляют интерес как справочный материал для

использования в курсах специализации по физической химии, читаемых студентам бакалавриата и магистратуры в университетах.

**Внедрение результатов исследования.** На основе научных результатов по разработке спектроскопического метода отделения токсичных тяжелых металлов с помощью гибридных полисахарид-кремнеземных нанокomпозиционных сорбентов:

сорбционно-спектроскопические методики определения ионов ртути (II), кадмия (II) и свинца (II) гибридными нанокomпозиционными сорбентами на основе системы «диацетатцеллюлоза-кремнезем», полученных методом золь-гель технологии, внедрены в практику УП «Дехканабадский завод калийных удобрений» (справка №781/09-з УП «Дехканабадский завод калийных удобрений» от 11 сентября 2017 года). Результаты дали возможность разработки эффективной методики очистки тяжелых токсичных ионов металлов;

сорбционно-спектроскопические методики определения ионов тяжелых токсичных металлов полимерными гибридными нанокomпозиционными сорбентами на основе системы «полимер-кремнезем», полученных методом золь-гель технологии, внедрены в практику «Электрохимический завод» (справка №529 «Электрохимический завод» от 12 декабря 2016 года). Результаты дали возможность очистки промышленных сточных вод гальванических процессов от ионов тяжелых токсичных металлов;

использованы в научном проекте «Адсорбция паров воды в тонких кремнезем-полимерных нанокomпозитных пленках» Национального университета Сан Мартина при определении физико-химических свойств новых полимер-кремнеземов (справка от 1 февраля 2017 года Национального университета Сан Мартин, Buenos Aires, Argentina). В результате появилась возможность определения термодинамических характеристик полимер-кремнеземных адсорбционных материалов;

физико-химические свойства полимер-кремнеземных нанокomпозиций использованы в научном проекте А-12-57 по теме «Разработка золь-гель технологии получения нанодисперсного кремнезема» (справка №89-04-259 Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан от 22 января 2020 года). Результаты дали возможность определения термодинамических и физико-химических свойств аморфного нанодисперсного кремнезема, синтезированного по золь-гель технологии.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования докладывались и обсуждались на 33, в том числе 4 международных и 29 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По материалам диссертационной работы опубликовано 52 научных работ, в том числе 11 статей в республиканских и 6 статьи в 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. Объем диссертации составляет 195 страниц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

В первой главе диссертации **«Физико-химические свойства гибридных полисахарид-кремнеземных наноконпозиций»** проанализированы литературные данные, опубликованные в последние годы. Из материалов этой главы видно, что в последнее время опубликовано много научных работ по золь-гель синтезу гибридных полисахарид-кремнеземных наноконпозиций. Показаны пути создания гибридных наноконпозиций, результаты исследования их физико-химических и термодинамических свойств. Анализ литературных данных позволил обосновать цели, задачи и выбор объектов исследования настоящей работы.

Во второй главе диссертации **«Получение гибридных полисахарид-кремнеземных наноконпозиционных материалов на основе золь-гель технологии и методы их исследования»** приведены способы приготовления гибридных диацетатцеллюлоза-кремнезем и хитозан-кремнеземных наноконпозиций, использованные в диссертации методы исследования, такие как изотермическая сорбция, прецизионная адсорбционная калориметрия и анализ особенностей, преимуществ вакуумной адсорбционной-калориметрической установки. Описаны методики расчетов на основе теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Результаты термодинамических исследований подтверждены физическими и физико-химическими методами: ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, импульсного ЯМР, термического анализа (ТГ, ДТГ, ДТА), электронной микроскопии (СЭМ, АСМ).

Объектами исследования выбраны диацетатцеллюлоза, хитозан, гибридные полисахарид-кремнеземные наноконпозиции, а также их смеси соответствующих составов.

Третья глава диссертации **«Термодинамика взаимодействия в гибридных наноконпозициях диацетатцеллюлоза-кремнезем»** посвящена сравнительному термодинамическому исследованию механических смесей и гибридных наноконпозиций ДАЦ-кремнезем, а также обсуждению результатов адсорбционно-калориметрических исследований наноконпозиций.

В первом разделе третьей главы диссертации **«Сравнительные исследования термодинамики взаимодействия в механических смесях и наноконпозициях диацетатцеллюлоза-кремнезем»** проведен термодинамический анализ взаимодействия гибридных диацетатцеллюлоза-кремнеземных наноконпозиций и их смесей с водой и бензолом. Для количественной оценки термодинамической устойчивости системы ДАЦ-кремнезем-растворителя были рассчитаны средние свободные энергии смешения полимер-растворитель  $\Delta g^m$  на основе расчетов химических потенциалов растворителя  $\Delta\mu_1$  и полимера  $\Delta\mu_2$  и по концентрационной зависимости  $\Delta g^m$  найдены энергии Гиббса  $\Delta G_i$  для исходных полимеров и смесей различного состава. Полученные величины энергии Гиббса лежат в области отрицательных значений функции, что свидетельствует о самопроизвольности протекания процесса растворения компонентов смеси и наноконпозиции в воде и хорошем сродстве изученных образцов к растворителю. Наиболее отрицательное значение энергии Гиббса  $\Delta G_i$  наблюдается для гибридного наноконпозиционного состава ДАЦ-кремнезем-бензол 10:90 и 10:90+ЛК.

По методу Браунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) определена капиллярно-пористая структура исследованных образцов. При сравнении механических смесей с гибридными наноконпозициями значения емкости монослоя и удельной поверхности для всех механических смесей высокие, чем у гибридных наноконпозиций.

Адсорбционная теория Цимма-Ландберга и Де Бура-Цвикера дает информацию о механизме сорбции паров воды и позволяет оценить тенденцию к образованию кластеров молекул воды в процессе поглощения её полимером. Для гибридной наноконпозиционной системы ДАЦ-кремнезем-вода значения функции кластерообразования переходят в положительную область при активности паров воды  $P_i/P_i^0 > 0,5-0,65$ , что указывает на начало образования кластеров в данной области. Для наноконпозиций ДАЦ-кремнезем (40:60) ДАЦ-кремнезем (40:60) в присутствии ЛК во всей области составов относительного давления изотерма является линейной.

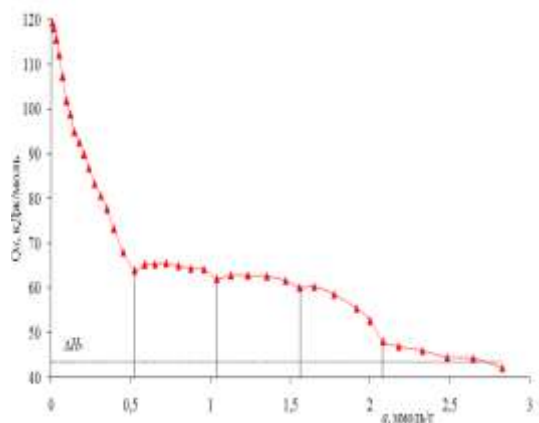
Во втором разделе третьей главы диссертации **«Адсорбционные и термодинамические свойства гибридных наноконпозиций диацетатцеллюлоза-кремнезем с водой»** отмечается, что полулогарифмические координаты для ДАЦ-кремнеземных гибридных наноконпозиционных материалов при соотношении компонентов 50:50, синтезированных в присутствии темплата (ЛК), изображается вогнутой кривой при низких давлениях  $P/P^0 = 0,02-0,03$ , что указывает на существование сильно взаимодействующих адсорбционных центров. Изотерма адсорбции воды в гибридных наноконпозиционных материалах хорошо описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 0,626 \exp[-(A/11,99)^3] + 1,033 \exp[-(A/6,63)^3] + 1,380 \exp[-(A/1,93)]$$

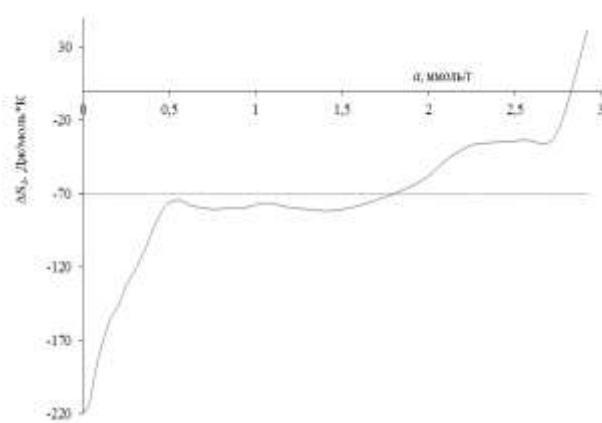
Рассчитанные по данному уравнению результаты хорошо согласуются с экспериментальными. Исследование зависимости времени установления адсорбционного равновесия ( $\tau$ ) от заполнения пористой структуры

гибридных наноконпозиций молекулами воды показало, что адсорбция первой молекулы воды замедлена и время установления адсорбционного равновесия доходит до ~4,5 часов. Далее равновесие устанавливается за ~1,5 часа.

Изотерма адсорбции находится в полном согласии с дифференциальными теплотами адсорбции воды в гибридном наноконпозите ДАЦ-кремнезем, которые представлены на рис.1. Экспериментальные данные по определению теплот адсорбции показывают, что у данной системы очень сильная энергетика. Кривая теплоты адсорбции воды на ДАЦ-кремнеземном материале имеет ступенчатый вид, что указывает на наличие гидрофильных центров, количество которых 0,52 ммоль/г, на которых вода адсорбируется с очень высокой теплотой, равной 120 кДж/моль.



1-Расм. 303 К да гибрид диацетат-целлюлоза-кремнезем наноконпозицион материалларга сувни адсорбциясининг дифференциал иссиқлик-лари: горизонтал штрихланган чизик - сувни конденсация иссиқлиги.



2-Расм. 303 К да гибрид диацетатцеллюлоза-кремнезем наноконпозицион материалларга сувни адсорбциясининг энтропияси: горизонтал штрихланган чизик - ўртача моляр интеграл энтропия. Суюқ сувнинг энтропияси нолга тенг деб қабул қилинган.

Дифференциальная энтропия адсорбции представляет собой движение молекул адсорбата при поглошение адсорбентом. По уравнению Гиббса-Гельмгольца рассчитана мольная дифференциальная энтропия адсорбции воды в гибридных наноконпозиционных материалах ДАЦ-кремнезем (рис.2). Кривая дифференциальной мольной энтропии показывает, что состояние воды на поверхности льдоподобное. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции воды, адсорбированной на поверхности, равна -70,3 Дж/моль·К. Это величина указывает на то, что подвижность молекул адсорбированной воды сильно заторможено в гибридном наноконпозите.

Таким образом, адсорбция воды гибридным наноконпозитом ДАЦ-кремнезем с четырьмя значениями адсорбции, равными 0,52 ммоль/г, является адсорбцией на гидрофильных центрах. Гибридный наноконпозит ДАЦ-кремнезем представляет собой сложную структуру с множеством различных групп. Эти группы служат активными центрами и как показали микрофотографии АСМ, гибридный наноконпозит состоит из слоев и каждый слой в активном центре имеет 0,52 ммоль/г воды. Согласно теории,

адсорбция происходит сначала в наиболее активных центрах, а именно до  $a=0,52$  ммоль/г. Затем адсорбция наблюдается в интервале  $0,52-2,04$  ммоль/г, т.е. на относительно низких гидрофильных центрах, где вода и гидрофильные центры взаимодействуют образуя водородные связи, далее идет конденсация воды с образованием ее кластеров.

Третий раздел третьей главы диссертации **«Адсорбционные и термодинамические свойства гибридных наноконпозиций диацетатцеллюлоза-кремнезем с бензолом»** посвящен термодинамическому исследованию изотерм адсорбции бензола в полулогарифмических координатах на ДАЦ-кремнеземных гибридных наноконпозиционных материалах при соотношении компонентов 50:50, синтезированных в присутствии темплата (ЛК), она изображается вогнутой кривой при очень низких давлениях  $P/P^0=0,00073$ , ( $\ln P/P^0=-7.22$ ) что указывает на существование сильно взаимодействующих адсорбционных центров. Изотерма адсорбции бензола в гибридных наноконпозиционных материалах хорошо описывается двухчленным уравнением ТОЗМ:

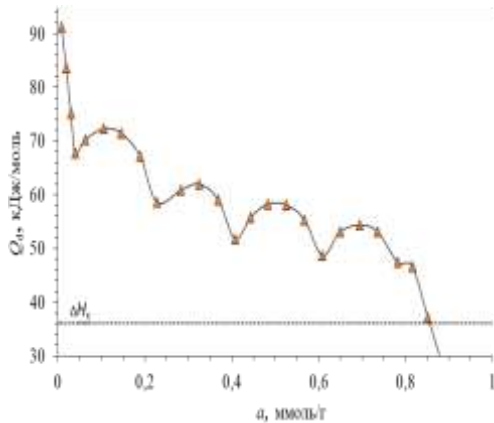
$$a = 0,639 \exp [-(A/11,99)^2] + 0,299 \exp [-(A/2,84)^2]$$

Рассчитанные по уравнению данные хорошо согласуются с экспериментальными. Время установления адсорбционного равновесия в области формирования адсорбат-адсорбент доходит до  $\sim 3,44$  часов. Далее кривая термокинетики также как кривая теплоты и изотермы, изменяется волнообразно и при завершении равновесие устанавливается за  $\sim 0,30$  часа, что связано с тем, что адсорбционный объем сохраняется в парообразном состоянии за счет взаимодействия молекул с полностью адсорбированными молекулами бензола.

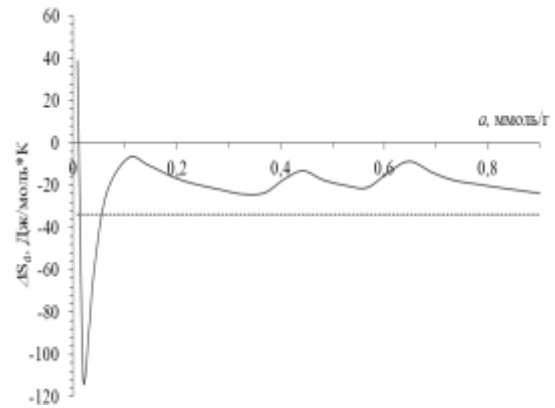
Изотерма адсорбции находится в полном согласии с дифференциальными теплотами адсорбции. В соответствии со ступенями на кривой  $Q_d$  её можно разделить на 5 секций с теплотой, меняющейся от  $91,30$  кДж/моль до теплоты конденсации (рис.3). Из дифференциальных теплот адсорбции видно, что протяженность каждой условно называемой ступени кратно  $\approx 0,2$  ммоль/г, т.е. числу гидрофобных центров бензола в наноконпозите. Сложный характер кривых изотермы и дифференциальных теплот адсорбции отражают тонкие детали адсорбционного взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, а также между адсорбатами.

Используя прецизионные значения дифференциальных теплот адсорбции и изотерму адсорбции, по уравнению Гиббса-Гельмгольца рассчитали дифференциальную мольную энтропию адсорбции ( $\Delta S_d$ ) бензола на гибридных ДАЦ-кремнеземных наноконпозиционных материалах (рис.4). Из рис.4 видно, что вся энтропийная кривая располагается ниже уровня энтропии жидкого бензола и растет волнообразно с ростом заполнения наноконпозиции.





**3-расм. 303 К да гибрида диацетатцеллюлоза-кремнезем нанокмпозицион материалларга бензолни адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари: горизонтал штрих чизик – бензолни конденсация иссиқлиги.**



**4-расм. 303 К да гибрида диацетатцеллюлоза-кремнезем нанокмпозицион материалларга бензолни адсорбциясининг энтропияси: горизонтал штрих чизик – ўртача моляр интеграл энтропия; суюқ бензолнинг энтропияси нолга тенг деб қабул қилинган.**

Энтропия адсорбции бензола на нанокмposite ДАЦ-кремнезем в начальной области поднимается от  $-114,70$  до  $-7,02$  Дж/моль·К, при адсорбции  $0,019-0,106$  ммоль/г энтропия достигает минимального значения.

Далее энтропия волнообразно изменяется, вновь загибается в сторону энтропии жидкого бензола при насыщении. Интегральная среднемольная энтропия адсорбции ( $-33,94$  Дж/моль·К) значительно ниже энтропии твердого бензола, что также указывает на заторможенное состояние бензола в порах нанокмposite. Значение среднемольной интегральной энтропии для ДАЦ-кремнезем указывает на то, что подвижность молекул адсорбированного бензола заторможена в гибридном ДАЦ-кремнеземном нанокмposite.

Четвертая глава диссертации «**Термодинамика взаимодействия в гибридных нанокмпозициях хитозан-кремнезем**» посвящена сравнительному термодинамическому исследованию механических смесей и гибридных нанокмпозиций хитозан-кремнезем, а также обсуждению результатов адсорбционно-калориметрических исследований нанокмпозиций.

В первом разделе четвертой главы диссертации «**Сравнительные исследования термодинамики взаимодействия в механических смесях и нанокмпозициях хитозан-кремнезем**» изучена сорбция паров воды и бензола исходными хитозаном и кремнеземом, их механическими смесями и хитозан-кремнеземными нанокмпозициями. Изотермы сорбции паров воды и бензола исходными хитозаном, кремнеземом и их механическими смесями различного композиционного состава, которые имеют S-образный вид. С увеличением содержания хитозана сорбционная способность уменьшается, что возможно связано с низкой сорбционной способностью исходного хитозана по сравнению с исходным кремнеземом. Найденные по концентрационной зависимости  $\Delta g^m$  абсолютные значения энергии Гиббса

$\Delta G_i$  с увеличением содержания хитозана в изученных механических смесях закономерно увеличиваются. Для системы хитозан-кремнезем-бензол с увеличением содержания хитозана гибридные наноконпозиции принимают менее отрицательные значения  $\Delta g^m$  и  $\Delta G_i$ , что возможно связано с увеличением гидрофобного взаимодействия.

На основании изотерм сорбции по методу БЭТ рассчитаны капиллярно-пористая структура изученных образцов. Значения ёмкости монослоя и удельной поверхности механических смесей по сравнению с исходными компонентами уменьшаются, суммарный объем пор имеет близкие значения, а радиус пор увеличивается. Результаты исследований сорбции воды показали, что гибриды хитозан-кремнезем-вода можно расположить в следующий ряд в порядке уменьшения емкости монослоя и удельной «водной» поверхности: хитозан; хитозан-кремнезем 50:50; 40:60; 30:70; 80:20; 70:30; 60:40. Результаты сорбции паров бензола показали, что образцы хитозан-кремнеземных наноконпозиций можно расположить в следующий ряд в порядке уменьшения емкости монослоя и удельной «истинной» поверхности: 20:80; 40:60; 50:50; 60:40; 80:20.

Адсорбционная теория Де Бура и Цвикера разработанная для описания процессов взаимодействия полярных сорбентов с полярными сорбатами, может быть использована в случае композиционных систем хитозан-кремнезем-вода. Она применима к процессам связывания воды как по адсорбционному, так и абсорбционному механизмам. Исходного хитозана, смесей хитозан-кремнезем при соотношении 50:50 и гибридных хитозан-кремнеземных наноконпозиций при относительном давлении 0.8 изотермы являются практически линейными, это означает, что в указанном диапазоне активностей нет свободной воды, она вся сорбирована на активных группах полимера. В соответствии с представлениями теории Де Бура и Цвикера это означает, что в указанном диапазоне активностей в наноконпозициях составов 30:70, 60:40 нет свободной воды, она вся сорбирована на активных группах. Для наноконпозиционной системы хитозан-кремнезем значения функции кластерообразования переходят в положительную область при активности паров воды  $P_i/P_i^0=0,45$ , что указывает на начало образования кластеров в данной области. Для наноконпозиций 40:60 и 80:20 при средних относительных давлениях паров воды наблюдаются отрицательные значения функции кластерообразования, свидетельствующие о хорошем взаимодействии молекул воды с макромолекулами. Кластерообразование в области малых относительных давлений связано с образованием водородных связей вода-вода.

По начальным участкам кинетических кривых сорбции рассчитаны коэффициенты диффузии  $D_{эфф}$  воды для всех изученных образцов. Для наноконпозиций и исходного хитозана при  $\varphi_s=0,02-0,03$  величина диффузии проходит через максимум, так как происходит разрыхление структуры наноконпозиции.

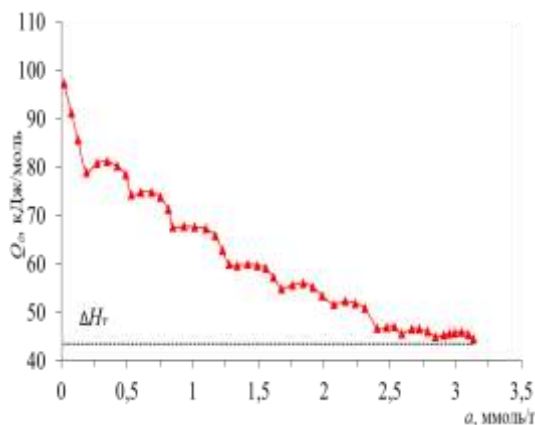
Во втором разделе четвертой главы диссертации **«Адсорбционные и термодинамические свойства гибридных наноконпозиций хитозан-**

**кремнезем с водой»** приведены результаты исследования адсорбции воды на хитозан-кремнеземных гибридных нанокomпозиционных материалах в полулогарифмических координатах. Изотерма адсорбции воды на гибридных хитозан-кремнеземных нанокomпозиционных материалах описывается вогнутой кривой при низких давлениях  $P/P^0=0,075\approx 0,088$ , что указывает на существование сильно взаимодействующих адсорбционных центров. Изотерма адсорбции воды в гибридных нанокomпозиционных материалах хорошо описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

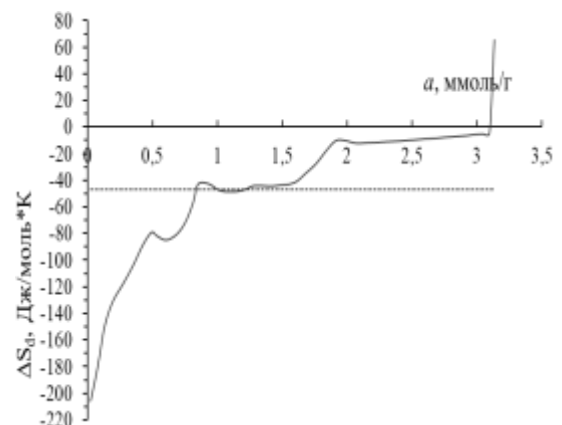
$$a = 0,375 \exp[-(A/10,5)^2] + 0,829 \exp[-(A/5,64)^5] + 1,755 \exp[-(A/1,15)]$$

Рассчитанные по уравнению данные хорошо согласуются с экспериментальными. Время установления адсорбционного равновесия в области формирования адсорбат-адсорбент замедлено и доходит до  $\sim 8,9$  часов. Адсорбционное равновесие в гидрофильных центрах устанавливается в среднем за  $\sim 2$  часа. Далее кривая термокинетики также как кривая теплоты и изотермы, изменяется волнообразно и при завершении равновесие устанавливается за  $\sim 30$  минут.

Изотерма адсорбции находится в полном согласии с дифференциальными теплотами адсорбции воды в гибридном нанокomпозите хитозан-кремнезем, которые представлены на рис.5. Откуда видно, что приведенная кривая имеет сложный ступенчатый вид. Кривая теплоты адсорбции воды на хитозан-кремнеземном материале имеет ступенчатый вид, что указывает на наличие гидрофильных центров, количество которых  $0,34$  ммоль/г, на которых вода адсорбируется с очень высокой теплотой, равной  $97,20$  кДж/моль. В соответствии со ступенями на кривой  $Q_d$  её можно разделить на 7 секции с теплотой, меняющейся от  $97,20$  кДж/моль до теплоты конденсации.



5-расм. 303 К да гибрид хитозан-кремнезем нанокomпозицион материалларга сувни адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари: горизонтал штрихланган чизик - сувни конденсация иссиқлиги.



6-расм. 303 К да гибрид хитозан-кремнезем нанокomпозицион материалларга сувни адсорбциясининг энтропияси: горизонтал штрихланган чизик - ўртача моляр интеграл энтропия. Суюқ сувнинг энтропияси нолга тенг деб қабул қилинган.

По уравнению Гиббса-Гельмгольца рассчитали (за ноль принята энтропия жидкой воды) дифференциальную мольную энтропию адсорбции ( $\Delta S_d$ ) воды на гибридных хитозан-кремнеземных нанокпозиционных материалах. Из рис. 6 видно, что вся энтропийная кривая располагается ниже уровня энтропии жидкой воды и растет волнообразно с ростом заполнения нанокпозиции.

Энтропия адсорбции воды на нанокпозиците хитозан-кремнезем в начальной области поднимается от -206 до -79 Дж/моль·К, при адсорбции 0,02-0,49 ммоль/г энтропия достигает минимального значения. Далее энтропия волнообразно повышается, пересекает энтропию жидкой воды при 3,14 ммоль/г и при насыщении. Интегральная среднемольная энтропия адсорбции (-46,64 Дж/моль·К) значительно ниже энтропии жидкой воды, что также указывает на заторможенное состояние воды в порах нанокпозицита.

Третий раздел четвертой главы диссертации **«Адсорбционные и термодинамические свойства гибридных нанокпозиций хитозан-кремнезем с бензолом»** посвящен исследованию адсорбции бензола на хитозан-кремнеземных гибридных нанокпозиционных материалах. Изотерма адсорбции бензола на хитозан-кремнеземных гибридных нанокпозиционных материалах описывается вогнутой кривой при больших давлениях  $P/P^0=0,436\approx 0,44$ , что указывает на существование взаимодействующих адсорбционных центров. Далее изотерма с увеличением давления линейно поднимается вверх до насыщения 1,05 ммоль/г при  $P/P^0=0,97$ . Изотерма адсорбции бензола в гибридных нанокпозиционных материалах хорошо описывается двухчленным уравнением ТОЗМ:

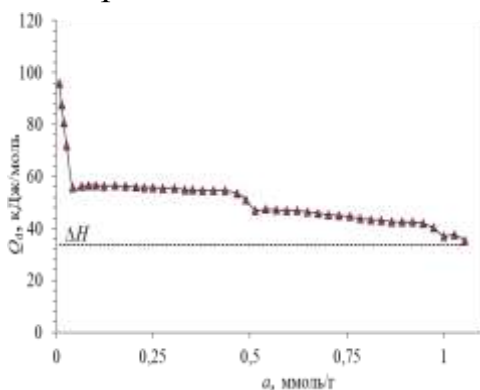
$$a = 0,340 \exp[-(A/11,32)^2] + 0,706 \exp[-(A/2,03)^2]$$

Рассчитанные по уравнению данные хорошо согласуются с экспериментальными. Время установления адсорбционного равновесия в области формирования адсорбат-адсорбент замедлено и доходит до ~3,36 часов. В первом гидрофобном центре (3 единицы) адсорбционное равновесие устанавливается в среднем за ~2,33 и во втором за ~0,44 часов. В последующем адсорбционное равновесие в гидрофобных центрах устанавливается в среднем за ~0,6 часов.

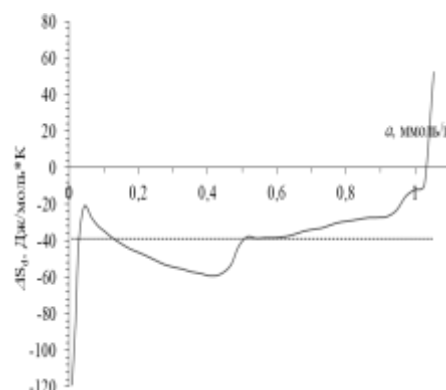
Изотерма адсорбции находится в полном согласии с дифференциальными теплотами адсорбции бензола в гибридном нанокпозиците хитозан-кремнезем, которые представлены на рис.7. Кривая теплоты адсорбции бензола на хитозан-кремнеземном материале имеет ступенчатый вид, что указывает на наличие гидрофобных центров, на которых бензол адсорбируется с очень высокой теплотой, равной 95,90 кДж/моль. В соответствии со ступенями на кривой  $Q_d$  её можно разделить на 3 секции с теплотой, меняющейся от 95,90 кДж/моль до теплоты конденсации.

По уравнению Гиббса-Гельмгольца рассчитали (за ноль принята энтропия жидкого бензола) дифференциальную мольную энтропию адсорбции ( $\Delta S_d$ ) бензола на гибридных хитозан-кремнеземных нанокпозиционных материалах. Из рис.8 видно, что вся энтропийная

кривая располагается ниже уровня энтропии жидкого бензола и растет волнообразно с ростом заполнения наноконпозиции. Энтропия адсорбции бензола на наноконпозите хитозан-кремнезем в начальной области поднимается от -119,0 до -21,21 Дж/моль·К, при адсорбции 0,008-0,043 ммоль/г энтропия достигает минимального значения.



7-расм. 303 К да гибрид хитозан-кремнезем наноконпозицион материалларга бензолни адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари: горизонтал штрихланган чизик - бензолни конденсация иссиқлиги.



8-расм. 303 К да гибрид хитозан-кремнезем наноконпозицион материалларга бензолни адсорбциясининг энтропияси: горизонтал штрихланган чизик - ўртача моляр интеграл энтропия. Суюқ бензолнинг энтропияси нолга тенг деб қабул қилинган.

Далее энтропия волнообразно повышается, пересекает энтропию жидкого бензола при 1,05 ммоль/г. Интегральная среднемольная энтропия адсорбции (-38,84 Дж/моль·К) значительно ниже энтропии жидкого бензола, что также указывает на заторможенное состояние бензола в порах наноконпозита.

В пятой главе диссертации «**Физико-химические свойства гибридных наноконпозиционных полисахарид-кремнеземных материалов**» приведены результаты исследования физико-химических свойств наноконпозиций методами ИК, ТГ, ДТГ, ДТА, рентгенофазового анализа, импульсного ЯМР, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопий.

В первом разделе пятой главы диссертации «**Физико-химические свойства гибридных наноконпозиционных диацетатцеллюлоза-кремнеземных материалов**» приведены результаты ИК спектров, характерных для Si-OH и Si-O-Si групп кремнезема, C-OH и C-O-C групп ДАЦ, так как они находятся в одинаковых областях поглощения ИК спектра. Различия можно наблюдать лишь по изменению интенсивности полосы поглощения при 1750 см<sup>-1</sup>, относящейся к валентным колебаниям карбонильной C=O группы (ν<sub>C=O</sub>), а также полосы поглощения 1235 см<sup>-1</sup>, характерной для валентных колебаний C-O (ν<sub>C-O</sub>) в ацетатах. ИК спектры полученных образцов отличаются именно в этих областях. Во всех ИК спектрах образцов наблюдается заметное снижение интенсивности полосы поглощения как при 1750 см<sup>-1</sup>, так и при 1235 см<sup>-1</sup>. Причем в ИК спектрах

образцов, полученных с добавлением лимонной кислоты, полоса поглощения при  $1235\text{ см}^{-1}$  отсутствует.

Следует также отметить, что в ИК-спектрах этих образцов отсутствует полоса поглощения в области  $1378\text{ см}^{-1}$ , характерная для гидроксильных групп. В ИК-спектрах образцов гибридных ДАЦ-кремнеземных нанокомпозитов, полученных из реакционных смесей в уксуснокислом растворе, полосы поглощения, в основном, проявляются в тех же областях, которые указаны выше для образцов, полученных в ацетоновом растворе. Однако, в этих спектрах не исчезает полоса поглощения при  $\sim 1230\text{ см}^{-1}$ , которая характерна для эфирных С-О групп, а также полоса  $\sim 1383\text{ см}^{-1}$ , характерная для спиртовых гидроксидов.

Для изучения термоокислительной деструкции были сняты термогравиметрические кривые образцов ДАЦ и гибридных ДАЦ-кремнеземных нанокомпозитов. Температура начала деструкции образцов ДАЦ-кремнеземных нанокомпозитов, полученных в уксусной кислоте, также находятся вблизи температуры начала деструкции ДАЦ. Приведенные данные показывают, что самые высокие скорости деструкции при температурных максимумах проявляют гибриды 1 и 2, синтезированные из реакционных смесей ТЭОС/ДАЦ/ГХЛ без использования «реакционной» воды, т.е. без добавления этанола. Они приближаются к максимальной скорости деструкции ДАЦ. Однако значение энергии активации гибридов 10/90 и 20/80, превышают таковые для ДАЦ в  $\sim 2,3$  и в  $1,9$  раза, соответственно. Образцы гибридных ДАЦ-кремнеземных нанокомпозитов, синтезированных в присутствии лимонной кислоты проявляют более низкие значения максимальной скорости деструкции. Как видно из приведенных графиков скорость термоокислительной деструкции образцов ДАЦ-кремнеземных нанокомпозитов зависят от содержания ДАЦ, с повышением которой скорость деструкции возрастает. То же относится и к энергии активации. Но в присутствии лимонной кислоты наблюдается тенденция к снижению энергии активации в каждом конкретном случае.

Таким образом, результаты изучения термоокислительной деструкции образцов, синтезированных золь-гель методом при различных мольных соотношениях исходных ТЭОС, ДАЦ и различных добавок, показали, что на кинетические характеристики: максимальную скорость и энергию активации термоокислительной деструкции оказывают влияние содержание в исходных реакционных смесях ДАЦ и присутствия добавляемых веществ.

Рентгенофазовый анализ гибридных нанокомпозиционных материалов показал наличие двух экстремумов. Первый при  $4-13^\circ$  и второй при  $15-35^\circ$ , характерный для аморфных материалов. Дифракция рентгеновских лучей в образцах показывает, что аморфный материал содержит диоксид кремния и углерод, при этом возможны связи кремния с полисахаридом. При взаимодействии ДАЦ с кремнеземом кремнеземная сетка расширяется, а при добавлении ЛК конформация ДАЦ меняется и соответственно различаются и межплоскостные расстояния  $d$ . Это свидетельствует о частичном подавлении кристалличности ДАЦ в структуре гибридного материала, т.е. о взаимосвязи

макромолекул ДАЦ с наночастицами, сформированными в результате гидролитической поликонденсации кремнезема. Резкий пик  $2\theta$  наблюдается при  $23^\circ$ , который соответствует аморфному  $\text{SiO}_2$ .

Релаксационные свойства полимеров определяются рядом факторов, такими как структура каждого элементарного звена, характер распределения замещенных групп и окружающих ее элементарных звеньев и взаимодействие между собой и средой. При использовании импульсного метода ЯМР первичными измеряемыми величинами являются времена спин-решеточной  $T_1$  и спин-спиновой релаксации  $T_2$ . Величина  $T_1$  определяется интенсивностью резонансной компоненты локального поля вещества, поэтому она тем меньше чем выше концентрация магнитных ядер в веществе и чем больше их магнитный момент. В изученных образцах время спин-решеточной релаксации имеет два компонента: медленный (а) и быстрый (б), которые отличаются на два порядка, что связано локальными магнитными моментами, которые экранируют протоны для системы нанокompозита ДАЦ-кремнезем (соотношение компонентов 50:50, 50:50+ЛК и 70:30, 70:30+ЛК). Из экспериментальных данных видно, что у данного образца ДАЦ-кремнезем имеются две времени спин-решеточной релаксации, что связано с протонами гидроксильных и ацетатных групп. При образовании нанокompозитов время релаксации протонов гидроксильной группы резко увеличивается, что связано с концентрацией магнитных ядер локального поля. Расчеты показали, что самое высокое значение энергетической константы относится к образцу ДАЦ-кремнезем при данном соотношении компонентов, что связано с наименьшим взаимодействием воды с нанокompозиционным материалом, на что указывает малое отрицательное значение энергии Гиббса, найденное по сорбционным данным.

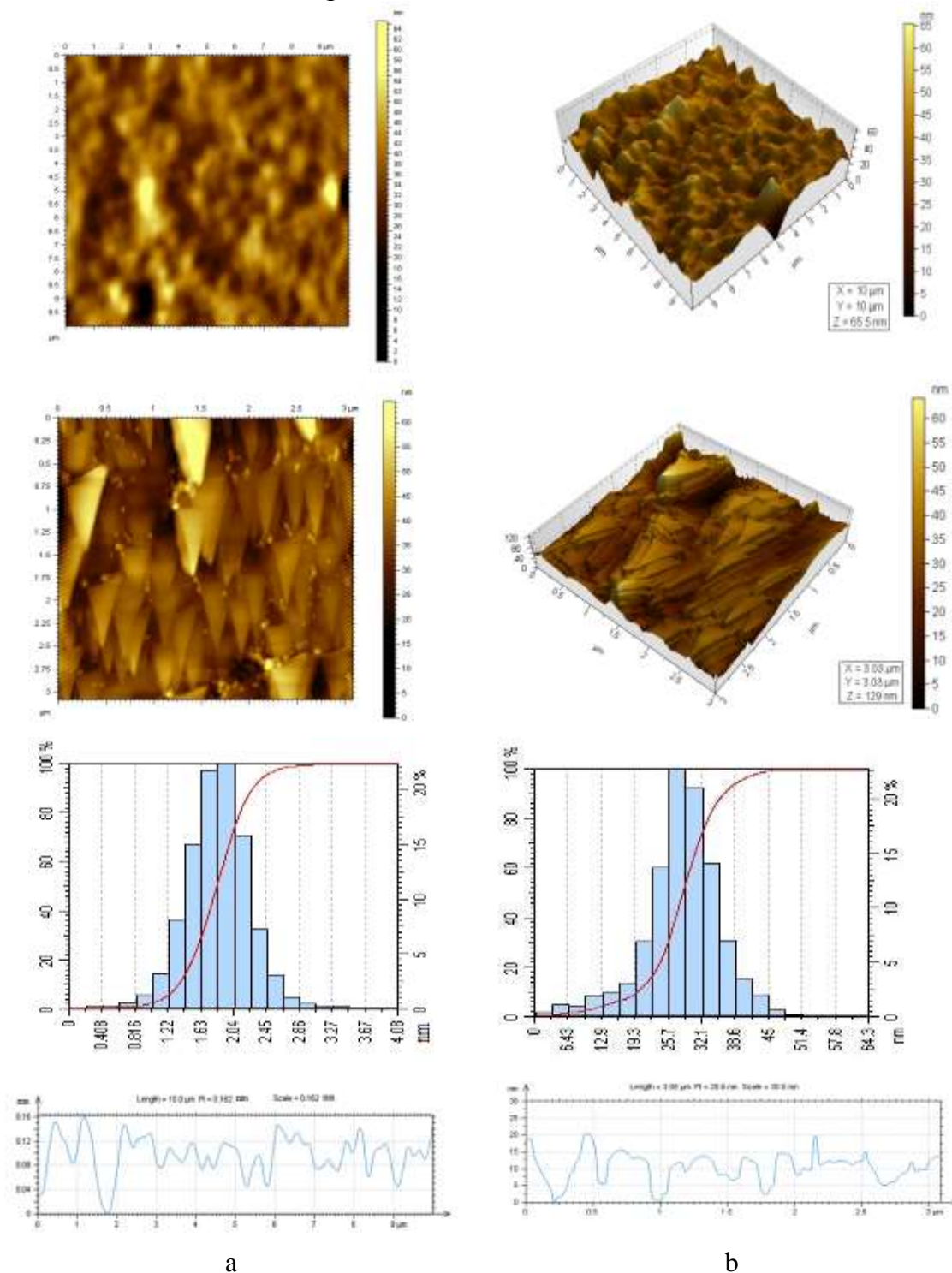
Нам представлялось интересным выяснить корреляцию полученных по теории Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) результатов с результатами импульсного ЯМР. Энергетическая константа связана с коэффициентами конденсации, испарения, теплотами адсорбции и конденсации. Физический смысл энергетической константы связан временами жизни молекул в первом и последующих слоях. Крутой подъем изотермы связан с относительно большим различием в среднем времени жизни молекул в слоях. Результаты ЯМР согласуются с расчетами энергетической константы по данным изотермической сорбции, которые указывают на непосредственную связь времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций с микроструктурой нанокompозиционных материалов.

Синтезированные нанокompозиционные материалы представляет собой легкий порошок белого цвета с размерами пор около 1 нм, не растворяющийся в кислотах и щелочах. На микрофотографии образцов ДАЦ-кремнезем при соотношении 50:50 без структурообразователя и в присутствии ЛК, полученные на сканирующем электронном микроскопе. Как видно из изображений СЭМ рисунков, в присутствии ЛК структура приобретает более развитую удельную поверхность и пористость, что подтверждает сорбционные и термодинамические исследования. При этом в



присутствии ЛК наблюдается более сглаженная и слоистая структура нанокomпозиционного материала.

На рис.9 представлены АСМ микрофотографии поверхности гибридных нанокomпозиционных материалов со специфической структурой, сформировавшейся в результате введения органической добавки - ЛК в количестве всего  $\sim 0,1$  моль. Показано, что даже небольшие добавки ЛК существенно влияют на микро- и наноструктуру формируемых нанокomпозиционных материалов.



**Рис.9. АСМ микрофотографии гибридных нанокomпозиционных материалов: а) ДАЦ-кремнезем 50:50; б) ДАЦ-кремнезем 50:50+ЛК**



В данном случае органическая добавка является структурообразующим, т. е. темплатным агентом, ответственным за формирование структуры. Результаты показали, что разветвленные молекулы, в обрамлении которых находится большое количество -ОН и -СООН групп, являются наиболее эффективными темплатами.

Полученные результаты показывают, что образование гибридных ДАЦ-кремнеземных нанокпозиционных материалов при соотношении 50:50 (рис.9. а), наблюдается в интервале 0,40-3,27 нм.

Средний размер кристаллоподобных нанокпозиций равных 2 нм составляет 24 % от общего количества образца. Результаты АСМ свидетельствуют, что нанокпозиции практически равномерно распределены по всей матрице. По шероховатости поверхности можно рассуждать, что в выбранных условиях синтеза формировались полидисперсные нанокпозиции с узким распределением по всей поверхности.

При гидролизе тетраэтоксисилана с участием поверхности кремнезема образуются гидроксильные группы, которые взаимодействуют с молекулами темплата (рис.9. б), с образованием водородных связей. Результаты АСМ исследований показывают, что при соотношении ДАЦ-кремнезем 50:50 с участием темплата в системе образуются слоистые кристаллы нанокпозиций в интервале 6-50 нм. Кристаллы, со средним размером 26 нм, составляют 25 % от общего количества образца. По шероховатости пленок видно, что нанокпозиции равномерно распределены по всей ее поверхности.

Во втором разделе пятой главе диссертации **«Физико-химические свойства гибридных нанокпозиционных хитозан-кремнеземных материалов»** с помощью инфракрасного спектрофотометра с Фурье преобразованием были получены ИК-спектры синтезированных образцов: хитозан-кремнезем, хитозан-кремнезем-глицерин, хитозан-кремнезем-ДЭГ и хитозан-кремнезем-ПЭГ (в соотношениях 1:7,5 и 1:7,5:2, 1:12,5:2 и 1:12,5:4 соответственно).

В ИК спектрах всех изученных образцов наблюдаются соответствующие полосы валентных колебаний кремнезема  $\nu(\text{OH})$ , а также  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{NH}_2)$  и  $\nu(\text{NHCOCH}_3)$  группах хитозана. В ИК спектрах хитозан-кремнезем-ДЭГ и хитозан-кремнезем-ПЭГ наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения широкополосного пика при  $3448 \text{ см}^{-1}$ , некоторое смещение и повышение интенсивности полос поглощений пиков при  $1750\text{-}1350 \text{ см}^{-1}$ , явное уменьшение полосы поглощения широкого пика при  $1300\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$ , и наконец, значительное уменьшение интенсивности двух полос в зонах  $950\text{-}750 \text{ см}^{-1}$  в сравнении с ИК спектром исходного материала хитозан-кремнезем указывает на образование нанокпозиций на основе хитозан-кремнезем-ДЭГ и хитозан-кремнезем-ПЭГ.

Хитозан-кремнеземные нанокпозиционные материалы с различным содержанием хитозана характеризуются термоокислительной стабильностью, отличающейся более высокой температурой начала потери массы, что

свидетельствует о присутствии водородной связи между органической и неорганической фазами. По мере роста температуры у кремнезема кривые ДТА и ТГ практически не претерпевают изменений в приведенном интервале температур, тогда как у хитозан-кремнеземного нанокпозиционного материала наблюдается заметное экзотермическое изменение в интервале температур 260-360<sup>0</sup>С, которое выражается в виде типичных пиков ДТА, характеризующих химические превращения.

Одновременно с наблюдаемой интенсивной деструкцией, связанной с химическим превращением, в этих образцах происходит быстрая потеря массы, что подтверждается резким снижением кривых ТГ. Если до ~200<sup>0</sup>С наблюдается небольшая потеря массы, которая составляет ~3%, и это связано в основном с удалением влаги, то в интервале температур 200-300<sup>0</sup>С, происходит самое заметное изменение массы, составляющее ~30% от массы навески. В полученном гибриде возможны конформационные изменения в структуре самого хитозана, которые приводят к изменению кристалличности. Это было подтверждено результатами рентгенографического исследования хитозан-кремнеземного нанокпозиционного материала, свидетельствующих о аморфизации хитозана, включенного в гибридную структуру сорбента, то есть происходит подавление кристалличности в результате межфазных взаимодействий между функциональными группами хитозана и силанольными группами кремнеземной сетки. Эти взаимодействия можно представить, как в виде электростатического притяжения между отрицательным зарядом на кремнеземной сетке (- SiO<sup>-</sup>) и положительным зарядом на молекулах хитозана (- NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), так и в виде водородных связей между гидроксильными и аминогруппами хитозана, а также между амидогруппами хитозана и силанольными группами кремнеземной сетки. Образующиеся в гибридном хитозан-кремнеземном сорбенте водородные связи могут играть важную роль в хроматографии, так как в сорбенте имеется множество потенциальных Н – связей, которые также способны привести к образованию многочисленных межмолекулярных ассоциатов через водородную связь.

Как известно, результаты рентгенофазового анализа дают две важные информации о веществе. Первая из них, степень кристалличности вещества, которая определяется по интенсивности пика. Второе из них, расстояние (d) между цепями макромолекул, расположенных в кристаллизованной части вещества, в частности полимерного вещества, которое можно суммировать с помощью значений 2 $\Theta$  на горизонтальной оси дифрактограммы.

На основе полученных результатов по рентгенофазовому анализу, можно отметить, что хитозан – кремнезем 1:7,5 и хитозан – кремнезем – глицерин 1:7,5:2 не изменили 2 $\Theta$ , содержащие глицерин, не были до значения степень кристалличности от 200 до 300. Следовательно, кристалличность снижалась после добавления глицерина и значение d не изменяется. Рентгеновские исследования нанокпозиционных хитозан-кремнезем-ДЭГ и хитозан-кремнезем-ПЭГ показывают, что кристалличность исследуемых образцов имеет повышение в следующем ряду: хитозан-кремнезем 1:12,5 < хитозан-кремнезем-ДЭГ 1:12,5:2 < хитозан-кремнезем-

ПЭГ 1:12,5:4. При этом во всех случаях значение  $d$  остается постоянной. Из выше приведенных результатов можно сделать вывод, что в отличие от глицерина, диэтиленгликоль и полиэтиленгликоль участвуют в поперечной сшивке макромолекулы и это в свою очередь приводит к увеличению кристалличности макромолекул в нанокompозиции хитозан-кремнезем.

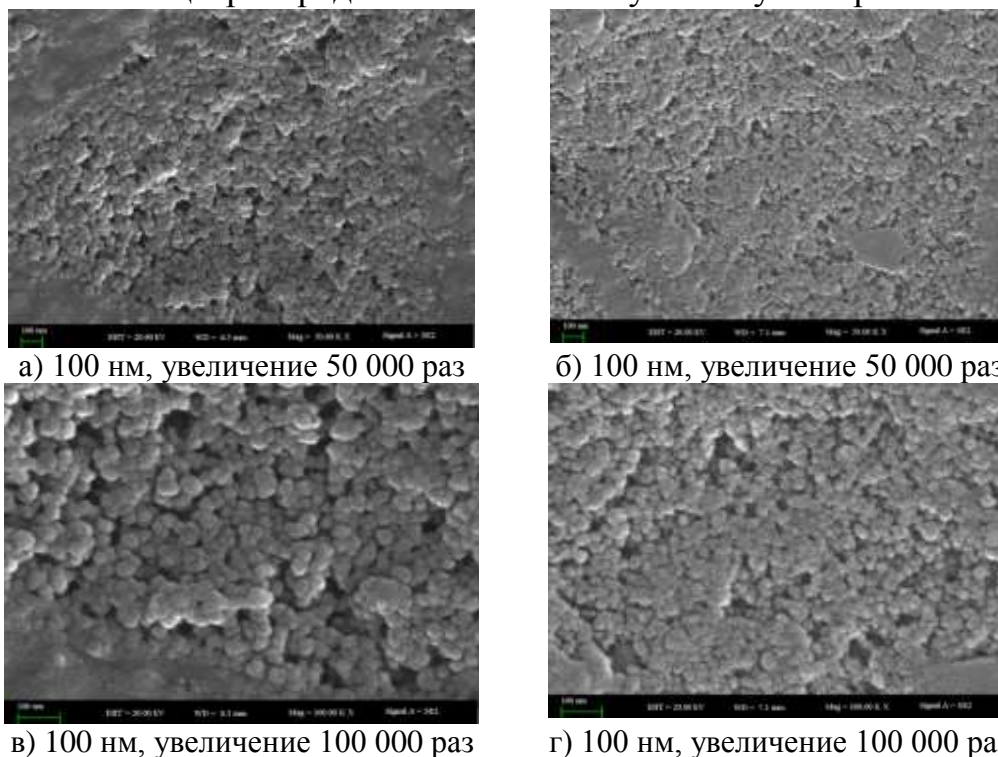
В рентгенофазовом анализе образцов хитозан-кремнезем-ДЭГ и хитозан-кремнезем-ПЭГ также наблюдались значительные изменения в отношении исходного материала. При этом степень структурной кристалличности в нанокompозиции хитозан-кремнезем-ДЭГ (1:12,5:2) достигла до 59%, а в нанокompозите хитозан-кремнезем-ПЭГ (1:12,5:4) это значение достигла до 65% в сравнении с исходным материалом хитозан-кремнезем. Это в свою очередь указывает на участие темплатов в образовании нанокompозитов.

В микрофотографиях пленки хитозан-кремнезем и хитозан-кремнезем-глицерина когда их снимали на 50000 и 100000 раз увеличениях на их поверхности можно увидеть гранулированный слой (рис. 10. а-г). Особенно это явно видно на рисунках (в) и (г), когда фотографии снимались с увеличением на 100000 раз. Например, в микроструктуре пленки хитозан-кремнезем этот слой оказывается неравномерным, т.е. на некоторых участках можно увидеть плотную расположенность зерн друг к другу. Вместе с тем на других участках текстуры можно видеть, как зерна удалены друг от друга на определенные расстояния. Кроме этих, слои породы расположены неровными и шероховатыми. Сравнивая рис.10. (г), с этим условием, можно прийти к выводу, о том, что включение глицерина в микроструктуру хитозан-кремнезем привело к свертыванию некоторой части гранулированных шариков на его поверхности в результате чего переходят на состояние коллапса по сравнению с рис.10. (в). В тоже время наблюдаются незначительная поверхностная слоистость рис.10. (в), обусловленная техническим процессом пробоподготовки для исследования микроструктуры. В частности, при установке на подложку порошки были спрессованы в форме таблеток и установлены в камеру с предварительным вакуумом.

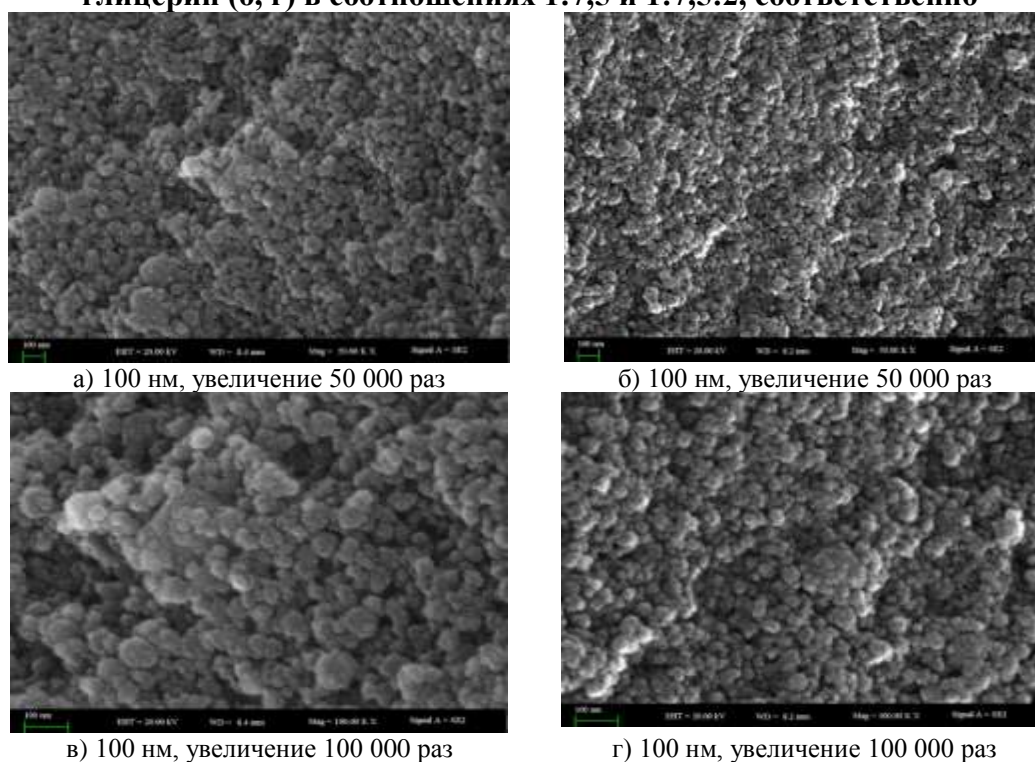
Далее для изучения с помощью электронной микроскопии использована нанокompозиционная структура из хитозан-кремнезем-ДЭГ (а, в) хитозан-кремнезем-ПЭГ (б, г) и в соотношениях 1:12,5:2 и 1:12,5:4 соответственно.

Как видно из рисунков сканирующего электронного микроскопа (рис.11), если в данный материал добавляем ДЭГ или ПЭГ в качестве темплата, то возможно мы можем наблюдать интенсивное образование поверхностных и объемных микропор. Из рисунков 11 (а, в) видно, что с прибавлением ДЭГ в хитозан-кремнезем наблюдается интенсивное порообразование в структуре по сравнению с рисунками (б, г). При этом сохраняется гомогенная фаза структура микросфер и прилегающего материала хитозан-кремнезем. Рисунки 11 (б, г) показывают, что при различных разрешениях электронных фотографий, наблюдается различная картина формирования нанокompозиционного материала. Для порошка хитозан-кремнезем-ПЭГ видна гомогенная фаза, состоящая из микросфер и

плотного материала. При этом на изображениях рисунков (б, г) видна сплошная фаза, представляющая собой хитозан-кремнезем-ПЭГ и дисперсные частицы распределённого по всему объёму материала.



**Рис.10. Морфология поверхности хитозан-кремнезем (а, в) и хитозан-кремнезем-глицерин (б, г) в соотношениях 1:7,5 и 1:7,5:2, соответственно**



**Рис.11. Морфология поверхности хитозан-кремнезем-ДЭГ (а, в) и хитозан-кремнезем-ПЭГ (б, г) в соотношениях 1:12,5:2 и 1:12,5:4 соответственно**

Размер частиц колеблется от 1000 нм до 20 микрометров и неравномерно распределенного по поверхности, а также по объёму образца. Также из этих рисунков (б, г) видно, что порошковые частицы хитозан-кремнезем-ПЭГ

представляют фрактальную структуру, первичные микросферы с большим размером (в) агрегируя в ПЭГ образуют малые поры (г). Изменение количества пор, возможно обусловлено с высоким уровнем агрегации материала. Возможно, частицы контактируя между собой, приводят к повышению хитозан-кремнезёмной фазы, которая хорошо прослеживается.

Проведено исследование морфологии нанокмпозитов на основе хитозан – кремнезём (1:7,5), хитозан – кремнезём – глицерин (1:7,5:2), хитозан – кремнезём – ДЭГ (1:12,5:2) и хитозан – кремнезём – ПЭГ (1:12,5:4) методом сканирующей электронной микроскопии. При этом в текстурах: хитозан-кремнезём-ДЭГ (1:12,5:2) и хитозан-кремнезём-ПЭГ (1:12,5:4), обнаружены четкие выпуклые участки по сравнению с исходным хитозан-кремнезём, что свидетельствует об образовании нанокмпозитов.

В третьем разделе пятой главы диссертации «**Адсорбция ионов тяжелых металлов гибридными полисахарид-кремнезёмными нанокмпозиция-ми**» определены оптимальные условия сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов (кадмия (II), ртути (II) и свинца (II)) гибридным нанокмпозиционным сорбентом диацетатцеллюлоза-кремнезём спектрофотометрическим методом. Процесс сорбции ионов кадмия (II), ртути (II) и свинца (II) изучали в статических условиях водных растворов солей кадмия (II), ртути (II) и свинца (II) при перемешивании до установления сорбционного равновесия. Изотермы сорбции свидетельствует об обладании данного процесса Ленгмюровскими свойствами. Экспериментальные расчеты по уравнению Ленгмюра показали, что значения констант равновесия и предельные адсорбции уменьшаются в следующем ряду:  $Pb^{2+} > Hg^{2+} > Cd^{2+}$ . Расположение такой последовательности может зависеть от ионного радиуса металлов. Энергии Гиббса принимает отрицательные значения для адсорбции всех металлов.

Результаты расчета влияния температуры на емкость ГНМДАЦК сорбентов ионов тяжелых металлов ГНМДАЦК сорбентами представлены в таблице.

Таблица

**Влияние температуры на сорбционную емкость сорбента ГНМДАЦК**

Сорбент	Me	Pb <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
ГНМДАЦК	t, °C	A, мг/г		
	20	31,40	13,87	12,23
	40	20,25	11,14	11,14
	60	17,47	8,15	10,68
	80	14,24	-	9,04

Из таблицы видно, что с увлечением температуры в равновесном состоянии при поглощении сорбентом металлов емкости сорбента уменьшаются, это указывает на подчинение исследуемых процессов законам физической адсорбции. Для сравнения приведены значения сорбционных ёмкостей целлюлозы и её гибридных нанокмпозиций. Видно, что для

целлюлозы сорбционная ёмкость принимает малые значения, а для наногбридов сорбционная ёмкость резко возрастает.

Таким образом, обсуждены закономерности сорбции ионов кадмия (II), ртути (II) и свинца (II) данными сорбентами в статических условиях. Показано, что изотермы принадлежат к изотермам мономолекулярной сорбции и подчиняются уравнению Лэнгмюра. Вычислены константы сорбционного равновесия, предельные емкости монослоя и энергия Гиббса процесса сорбции гибридными наноконпозициями ионов тяжелых металлов. Показано, что изменяя кислотность среды растворов кадмия (II), ртути (II) и свинца (II) можно добиться селективного извлечения данных ионов из их водных растворов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе сорбционных исследований и термодинамических расчетов в свете современных теорий предложены специфичные особенности формирования наноструктур и термодинамики взаимодействия в гибридных наноконпозициях в зависимости от условий золь-гель синтеза.
2. По теории Цимма-Ландберга рассчитаны функции кластерообразования и по Де Буру-Цвикеру определены величины «истинной» сорбции в гибридных полисахарид-кремнеземных наноконпозициях и для их сорбции характерно отсутствие «свободной» воды и неосложненность процессами капиллярной конденсации и кластеризации.
3. Прецизионной адсорбционной-калориметрией для изотерм гибридных полисахарид-кремнеземных наноконпозиций рекомендованы двух- и трехчленные уравнения теории объемного заполнения микропор, которые хорошо описывают происходящие процессы.
4. Дифференциальные теплоты адсорбции воды и бензола в гибридном полисахарид-кремнеземных наноконпозиционных материалах имеют ступенчатый вид, на которых адсорбируются с высокой теплотой и при этом большие отрицательные значения среднемольной интегральной энтропии объясняются тем, что подвижность молекул адсорбированного адсорбата сильно заторможено.
5. Наблюдаемая термокинетика адсорбции паров воды и бензола в полисахарид-кремнеземных наноконпозициях объяснено заторможенностью установления адсорбционного равновесия.
6. Исследованы физико-химические свойства гибридных наноконпозиций полисахарид-кремнезем различными методами в зависимости от условий золь-гель процесса, результаты которых рекомендованы использовать для проведения контролируемого синтеза наноконпозиционных материалов с требуемой нанопористой структурой и функциональностью.
7. Исследованные гибридные полисахарид-кремнеземные наноконпозиционные материалы предложены как перспективные сорбенты для извлечения из гальванических водных растворов таких ионов тяжёлых токсичных металлов, как свинец (II), ртуть (II) и кадмий (II).

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES  
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 AT NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**  

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**YARKULOV AKHROR**

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITIONS  
POLISACCHARIDE-SILICA**

**02.00.04 – Physical chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF SCIENCE (DSc)  
ON CHEMICAL SCIENCES**

**Tashkent – 2020**

**The title of the doctoral dissertation (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2020.2.DSc/K80**

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

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

**Scientific consultant:** **Akbarov Khamdam**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**Official opponents:** **Ruzimuradov Olim**  
Doctor of Chemical Sciences

**Ergashev Oybek**  
Doctor of Chemical Sciences

**Bekchanov Davron**  
Doctor of Chemical Sciences

**Leading organization:** Samarkand State university

The defense of the dissertation will take place on «\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 in «\_\_» at the meeting of Scientific council DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, street Universitetical 4. Ph.: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru).

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

The abstract of the dissertation has been distributed on «\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 year

Protocol at the register № \_\_\_\_\_ dated «\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 year

**X. Sharipov**  
Chairman of the Scientific Council for  
awarding of the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**D. Gafurova**  
Scientific Secretary of the Scientific Council  
for awarding the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences

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



## INTRODUCTION (abstract of doctoral (DSc) dissertation)

**The aim of the study** is to investigate the physicochemical and thermodynamic properties of hybrid polysaccharide-silica nanocomposite materials obtained by the sol-gel method.

**The objects of study** are diacetate cellulose, chitosan, hybrid polysaccharide-silica nanocompositions, as well as their mixtures of the corresponding compositions.

**The scientific novelty of the study** is as follows:

for the first time, the correspondence of the experimental data obtained by the precision adsorption-calorimetric method with the theoretical data obtained using two- and three-term equations of the theory of micropore volumetric filling is determined;

for the first time, based on the results of sorption studies, the full thermodynamic functions of hybrid polysaccharide-silica nanocompositions were determined using a precision adsorption-calorimetric method;

the relationship “synthesis-structure-property” in hybrid polysaccharide-silica nanocompositions is revealed and the conditions of synthesis of nanomaterials with a given porous structure and specific surface are determined;

time of adsorption equilibrium was determined via investigation of adsorption thermodynamics of water and benzene vapors on the hybrid polysaccharide-silica nanocomposites;

for the first time, it was determined that adsorption of compounds on the hybrid polysaccharide-silica nanocomposite materials occurs with high temperature and value of integral average molar entropy decreases rapidly;

the regularities of sorption of cadmium (II), mercury (II) and lead (II) ions by nanocomposite sorption hybrid materials DAC-silica under static conditions were determined.

**Implementation of research results.** Based on the scientific results obtained by development of spectroscopic methods for the analysis of toxic heavy metals using hybrid polysaccharide-silica nanocomposite sorbents, following implementations were put into practice:

sorption-spectroscopic methods for the determination of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) ions by hybrid nanocomposite sorbents based on the diacetate-cellulose-silica system obtained by the sol-gel method have been put into practice at potassium fertilizers factory of Dehqonobod (certificate No. 781/09-z of SJSC «Dehqonobod potassium kaliy zavodi» dated September 11, 2017 year). As a result, this allowed to create more effective method of purification toxic heavy metal ions.

sorption-spectroscopic methods for the determination of heavy toxic metal ions by polymer hybrid nanocomposite sorbents based on a polymer-silica system obtained by the sol-gel method were put into practice at Elektrokimyo factory (reference No. 529 of the Navoiy «Elektrokimyo zavod» Open Joint-Stock Company dated December 12, 2016 year). As a result of research, a more effective

method for purifying heavy toxic metals from the formation of industrial wastewater from galvanic processes was developed.

the developed scientific approaches to obtain nanocomposite cellulose-diacetate-silicas and their applications were used on physic-chemical properties of new polymer-silicas in the scientific project «Adsorption of water vapor in thin silica-polymer nanocomposite films» of the National University in San Martín (Reference of San Martín National University, Buenos Aires, Argentina on February 1, 2017 year). The results allowed to study thermodynamic characterization of polymer-silica adsorption materials.

Physic-chemical properties of hybrid polysaccharide-silica nanocompositions were used in the scientific project A-12-57 on the topic «Development of sol-gel technology for producing nanosized silica» (reference No. 89-04-259 Ministry Higher and Secondary Special Education of the Republic of Uzbekistan on January 22, 2020 year). As a result, it became possible to investigate thermodynamical and physic-chemical properties of nanodisperse amorphous silica.

**The structure and volume of the thesis.** The dissertation consists of an introduction, five chapters, conclusions, a list of references and appendix. The thesis is 195 pages.

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**  
**Список опубликованных работ**  
**List of published works**  
**I бўлим (I часть; I part)**

1. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Юлдашев А.Р., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Термодинамическая совместимость карбоксиметилцеллюлозы и модифицированного крахмала // Вестник НУУз. - Ташкент, 2012. - № 3/1. -С. 101-103. (02.00.00, № 12).
2. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Акбаров Х.И. Термодинамическая совместимость натрийкарбоксиметилцеллюлозы и декстрана // Узб. хим. ж. - Ташкент, -2013. -№ 5. -С. 20-23. (02.00.00, № 6).
3. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Хажиев Л.О., Калядин В.Г., Сагдуллаев Б.У., Акбаров Х.И. Сравнительное исследование пористой структуры и термодинамических свойств образцов хлопковой целлюлозы // Вестник НУУз. - Ташкент, - 2014. -№ 3/1. - С. 177-180. (02.00.00, № 12).
4. Яркулов А.Ю., Самаров З.У., Умаров Б.С., Маулянов С.А., Юнусов М.Ю., Рахманбердиев Г.Р., Акбаров Х.И. Сорбционные и термодинамические свойства различных эфиров целлюлозы // Научный вестник СамГУ. –Самарканд, 2015. -№3 (93). -С. 105-108. (02.00.00, № 9)
5. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Маулянов С.А., Кадиров Т.Ж., Акбаров Х.И. Термодинамические свойства композиций водорастворимая ацетилцеллюлоза - коллаген // Науч. вестник СамГУ. - Самарканд, - 2016. -№ 3. - С. 112-115. (02.00.00, № 9).
6. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Маулянов С.А., Юнусов М.Ю., Акбаров Х.И. Термодинамические свойства эфиров целлюлозы в различных растворителях // Химия и хим. техн. - Ташкент, -2016. -№ 3. - С. 43-46. (02.00.00, № 3).
7. Yarkulov A.Yu., Umarov B.S., Akbarov Kh.I. Thermodynamical properties of mechanical mixtures and nanocompositions diacetatcellulose-silica // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. - Vienna (Austria), - 2016, - № 11-12. - P. 85-88. (02.00.00, № 2).
8. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Юлдашев А.Р., Акбаров Х.И. Сорбционные и термодинамические свойства модифицированного крахмала // Композиционные материалы. - Ташкент, - 2016. - № 4. - С. 117-120. (02.00.00, № 4).
9. Х.И. Акбаров, А.Ю. Яркулов, Б.С. Умаров, Н.Р. Исакжанова, Б.У. Сагдуллаев. Термодинамические свойства механических смесей и нанокомпозиций диацетатцеллюлоза-кремнезем// Композиционные материалы. - Ташкент, - 2016. - № 3. - С. 46-48. (02.00.00, № 4).
10. Х.И. Акбаров, А.Ю. Яркулов, Б.Х. Файзуллаев, У.К. Кабулова. Целлюлоза эфирлари асосидаги механик аралашмалар ва нанокомпозицияларнинг физик-кимёвий хоссалари // ЎзМУ хабарлари. Тошкент, -2017. -№3/2. -Б. 396-398. (02.00.00, № 12).
11. Х.И. Акбаров, А.Ю. Яркулов, Б.С. Умаров, У.К. Кабулова, В.Г. Калядин. Термодинамическая совместимость натрийкарбоксиметил-

целлюлозы с белками // Науч. вестник СамГУ. - Самарканд, - 2018. -№ 5. - С. 85-89. (02.00.00, № 9).

12. Х.И. Акбаров, А.Ю. Яркулов, Б.С. Умаров, В.Г. Калядин. Физико-химические, коллоидно-химические и термодинамические подходы к исследованию наночастиц, наноструктур и наноматериалов // Вестник НУУз. - Ташкент, - 2018. -№ 3/2. - С. 280-284. (02.00.00, № 12).

13. А.Ю. Яркулов, Б.У. Сагдуллаев, З.А. Сманова, Х.И. Акбаров. Адсорбция ионов тяжелых металлов гибридными нанокomпозиционными материалами диацетатцеллюлоза-кремнезем // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. –Москва, -2020. № 3(69). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8905>. С. 48-53. (02.00.00, №2).

14. А.Ю. Яркулов, Б.С. Умаров, М.Р. Зияева, Х.И. Акбаров. Адсорбционные и термодинамические свойства механических смесей и нанокomпозиций хитозан-кремнезем // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. –Москва, -2020. № 3(69). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8907>. С. 54-60. (02.00.00, №2).

15. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Мухамедов Н.Р., Рахматкариева Ф.Г., Мирзаахмедов Ш.Я., Бозоров С.С., Акбаров Х.И. Адсорбция воды гибридными нанокomпозициями хитозан-кремнезема // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. Яркулов А.Ю. [и др.]. 2020. № 6(72). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/9475>. С. 108-111. (02.00.00, №2).

16. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Мухамедов Н.Р., Рахматкариева Ф.Г., Мирзаахмедов Ш.Я., Бозоров С.С., Акбаров Х.И. Адсорбция бензола гибридными нанокomпозициями хитозан-кремнезема // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. Яркулов А.Ю. [и др.]. 2020. № 6(72). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/9479>. С. 103-107. (02.00.00, №2).

17. A.Yu. Yarkulov, B.U. Sagdullayev, B.S. Umarov, F.G. Rakhmatkariyeva, Kh.I.Akbarov. Precision Adsorption–Calorimetric Investigations Of Thermodynamic Properties Of Hybrid Nanocompositions Of Diacetate Cellulose–Silica. International Journal of Advanced Science and Technology Vol. 29, No. 12s, (2020), P. 2936-2943. (IF=0,41 Scopus).

### **II бўлим (II часть; II part)**

18. Яркулов А.Ю., Акбаров Х.И. Термодинамика взаимодействия ацетатов целлюлозы с водой // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. -Москва, -2014. -№ 2. -С. 14-17.

19. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Маулянов С.А., Юнусов М.Ю., Рахманбердиев Г.Р., Акбаров Х.И. Сравнение сорбционных и термодинамических свойств эфиров целлюлозы в разных растворителях // Вестник Современной науки. –Волгоград, 2016. -№1 в 2-х частях Часть I. -С. 36-40.

20. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Хажиев Л.О., Юнусов Ф.У., Юнусов М.Ю., Акбаров Х.И. Сорбционные свойства наногибридных композиционных материалов на основе тетраэтоксисилана с диацетатом целлюлозы // Межд. науч. техн. конф. «Ресурсо- и энергосберегающие,

экологически безвредные композиционные материалы». 19-21 сентября, - Ташкент, -2013. -С. 162-164.

21. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Акбаров Х.И. Термодинамические свойства системы натрийкарбоксиметилцеллюлоза и декстран // “Техника ва технологияларни модернизациялаш шароитида иқтидорли ёшларнинг инновацион ғоялари ва ишланмалари” илмий-амалий анжумани. 17-18 май, - Тошкент, -2013. -С. 8-9.

22. Яркулов А.Ю., Хажиев Л.О., Умаров Б.С., Юнусов М. Ю., Акбаров Х.И. Физико-химические свойства наногибридных композиционных материалов на основе тетраэтоксисилана с диацетатом целлюлозы // Ишлаб чиқариш корхоналарининг долзарб муаммоларини ечишда инновацион технологияларнинг аҳамияти. 19-20 апрель, -Қарши, -2013. -С. 66-67.

23. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Акбаров Х.И. Термодинамическая устойчивость системы натрийкарбоксиметилцеллюлоза и декстран // Табиий бирикмалардан кишлоқ хўжалигида фойдаланиш истиқболлари. Респуб. илмий амалий анжумани. 4-5 май, -Гулистон, -2013. -С. 145-147.

24. Яркулов А.Ю., Хажиев Л.О., Умаров Б.У., Маулянов С.А., Юнусов М.Ю., Акбаров Х.И. Термодинамические свойства различных водорастворимых форм целлюлозы и препарата САВРАЦ // Респуб. науч. техн. конф. «Ингредиенты из местного и вторичного сырья для получения новых композиционных материалов». 10-11 апреля, -Ташкент, -2014. -С. 44-46.

25. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Акбаров Х.И. Сорбционные свойства водорастворимых эфиров целлюлозы // Биоорганик кимё фани муаммолари (Академик О.С. Содиков хотирасига бағишланган). VIII-Республика ёш кимёгарлар анжумани. 21-22 ноябрь, -Наманган, -2014. -С. 152-153.

26. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Хажиев Л.О., Абдуллаева Г.А., Юнусов Ф.У., Юнусов М.Ю., Акбаров Х.И. Капиллярно- пористая структура наногибридных композиционных материалов на основе диацетата целлюлозы и тетраэтоксисилана // Респуб. науч. техн. конф. «Ингредиенты из местного и вторичного сырья для получения новых композиционных материалов». 10-11 апреля, -Ташкент, -2014. -С. 89-91.

27. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Ашуров Н.Ш., Юнусов М.Ю., Сагдуллаев Б.У., Акбаров Х.И. Сорбционные и физико-химические свойства наногибридных композиционных материалов на основе диацетата целлюлозы и тетраэтоксисилана // Респуб. науч. практ. конф. “Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане” (к 100-летию со дня рождения академика К.С. Ахмедова). 24-25 ноября, -Ташкент, -2014. -С. 41-43.

28. Яркулов А.Ю., Самаров З.У., Умаров Б.С., Акбаров Х.И., Рахманбердиев Г.Р. Сорбционные и термодинамические свойства различных эфиров целлюлозы // Респуб. науч. практ. конф. “Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане” (к 100-летию со дня рождения академика К.С. Ахмедова). 24-25 ноября, - Ташкент, 2014. -С. 98-99.

29. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Маулянов С.А., Юнусов М.Ю., Акмалова Г.Ю., Рахманбердиев Г.Р., Акбаров Х.И. Сорбционные свойства водорастворимая композиций ацетилцеллюлоза-коллаген // Респуб. науч. конф. Роль интеграции науки о полимерах и образования в инновационном развитии отраслей экономики. 6-ноября, -Ташкент, 2015. –С. 122-123.

30. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Самаров З.У., Маулянов С.А., Акбаров Х.И. Сравнение сорбционных свойств эфиров целлюлозы в разных растворителях // Респуб. науч. техн. конф. “Прогрессивные технологии получения композиционных материалов и изделий из них”. 28-29 апреля, -Ташкент, -2015. -С. 102-104.

31. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Юнусов М.Ю., Акбаров Х.И. Сравнительные термодинамические исследования нанокomпозиций на основе диацетата целлюлозы и кремнезема // Респуб. науч. техн. конф. “Прогрессивные технологии получения композиционных материалов и изделий из них”. 28-29 апреля, -Ташкент, -2015. -С. 266-267.

32. Akbarov Kh.I., Yarkulov A.Yu., Umarov B.S., Ashurov N.Sh., Yunusov M.Yu., Sagdullaev B.U. Thermodynamical properties of diacetate cellulose-silica nanocomposition materials // 11<sup>th</sup> Nanoscience and nanotechnology Conference (NanoTR-11) 22-25 June, -Ankara, (Turkey). -2015.

33. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Маулянов С.А., Кадиров Т.Ж., Акбаров Х.И. Термодинамическая совместимость системы водорастворимая ацетилцеллюлоза-коллаген // “Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривож ва келажаги” илмий-амалий конф. 18-19 май, -Тошкент, -2016. -С. 171-172.

34. Исакжанова Н.Р., Сагдуллаев Б.У. Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Юнусов Ф.У., Акбаров Х.И. Физико-химические свойства гибридных нанокomпозиций на основе диацетата целлюлозы и кремнезема // Современные проблемы науки о полимерах. 14 ноября. Ташкент 2016. -С. 122-124.

35. Акбаров Х.И., Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Юнусов Ф.У., Исакжанова Н.Р., Сагдуллаев Б.У. Сорбция тяжелых металлов гибридными нанокomпозиционными материалами // Респуб. науч. техн. конф. «Горно-металлургический комплекс: достижения, проблемы и перспективы инновационного развития» 15-16 ноября, -Навои, -2016. –С. 421.

36. G.R. Rakhmanberdiyev, Kh.I. Akbarov, A.Yu. Yarkulov, G.Yu. Akmalova, B.U. Umarov, M.Mr. Murodov. Thermodynamics of interaction of different esters of cellulose with solvents in light of // VII International workshop. «Specialty polymers for environment protection, oil industry, bio, nanotechnology and medicine» September 7-9, 2017. Almaty, 2017. -P. 75.

37. Kh.I. Akbarov, G.U. Rakhmatkariev, Yo'.Yu. Yakubov, A.Yu. Yarkulov. Precession adsorption-calorimetric investigations of hybrid diacetate cellulose-silica nanocompositions // VII International workshop. «Specialty polymers for environment protection, oil industry, bio, nanotechnology and medicine» September 7-9, 2017, Almaty, 2017. -P. 41.

38. Kh.I. Akbarov, A.Yu. Yarkulov, M.Mr. Murodov, G.Yu. Akmalova, G.R.

Rakhmanberdiyev. Thermodynamic stability of systems on the base of water-soluble esters of cellulose // VII International workshop. «Specialty polymers for environment protection, oil industry, bio, nanotechnology and medicine» September 7-9, 2017, Almaty, 2017. -P. 60.

39. Б.С. Умаров, А.Ю. Яркулов, Х.И. Акбаров, Н.К. Кадырова, У.К. Кабулова. Термические свойства хитозан-кремнеземных композиционных материалов // Кимё, нефт-газни қайта ишлаш ҳамда озиқ-овқат саноатлари инновацион технологияларини долзарб муаммолари. Республика илмий-техника анжумани. 2017 йил 22-23 ноябрь. Тошкент 2017. -С. 160-161.

40. Х.И. Акбаров, А.Ю. Яркулов. Целлюлоза эфирлари асосидаги композицияларнинг термодинамик хоссалари // Композицион ва нанокomпозицион материалларни олиш ва қайта ишлашнинг замонавий технологиялари. Республика илмий-техникавий анжумани. 25-26 май 2017. Ташкент 2017. -С. 18-19.

41. Kh.I. Akbarov, V.G. Kalyadin, B.U. Sagdullaev, A.Yu. Yarkulov, B.S. Umarov, N.R. Isakjanova. Physico-chemical properties of hybrid nanocompositional diacetate cellulose-silica materials // Академик А.Ф. Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари V Республика илмий-амалий анжумани. 26-28 апрель 2017 йил. Термиз. P. 37-38.

42. Kh.I. Akbarov, G.U. Rakhmatkariev, Yo'.Yu. Yakubov, A.Yu. Yarkulov, B.S. Umarov. Precession adsorption-calorimetric investigations of hybrid diacetate cellolose-silica nanocompositions // Кимё саноати инновацион технологиялар ва уларни ривожлантириш истиқболлари. Республика илмий-амалий анжумани. Урганч -2017. P. 66-67.

43. А.Ю. Яркулов, Х.И. Акбаров. Целлюлоза эфирлари асосидаги композицияларнинг физик-кимёвий хоссалари // Актуальные проблемы физики и химии полимерных композитов а также технология конструктивных материалов. Международная конференция. 12-13 Июль 2017. Наманган 2017. -С. 300-303.

44. Х.И. Акбаров, Ф.У. Юнусов, А.Ю. Яркулов, Х.Б. Мусаев, Ж.К. Маматов. Термодинамика взаимодействия компонентов гибридных полимер-неорганических нанокomпозиций // Новые композиционные и нанокomпозиционные материалы: структура, свойства и применение. 5-6 апреля 2018. Ташкент. -С. 299-301.

45. Х.И. Акбаров, А.Ю. Яркулов, Б.С. Умаров, В.Г. Калядин, Б.У. Сагдуллаев, М.С. Худайберганов, А.Р. Юлдашов. Термодинамические свойства модифицированных крахмалов // Новые композиционные и нанокomпозиционные материалы: структура, свойства и применение. 5-6 апреля 2018. Ташкент. -С. 214-216.

46. Х.И. Акбаров, А.Ю. Яркулов, Б.У. Сагдуллаев. Термодинамические свойства гибридных нанокomпозиций диацетатцеллюлозы и кремнезема // Современные инновации: химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ. Международная Конференция. 15-16 ноября 2018. Ташкент-2018. -С. 194-195.

47. А.Ю. Яркуллов, Б.С. Умаров, М.С. Худайбергатов, Ж.К. Маматов, Д.К. Адинаева, Х.И. Акбаров. Сорбция тяжелых металлов наноконпозиционными материалами диацетатцеллюлоза-кремнезем // Современные инновации: химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ. Международная Конференция. 15-16 ноября 2018. Ташкент-2018. - С. 296.

48. Kh.I. Akbarov, A.Yu. Yarkulov, J.K. Mamatov, M.K. Urazov, B.U. Sagdullaev, G.R. Rakhmanberdiyev. Thermodynamics of interaction interpolymer nanocompositions an the base of sodium salt of carborboxmethylcellulose // Қозоғистон ФА академиги ва Россия табиий ФА мухбир аъзоси, кимё фанлари доктори, профессор Рахмонбердиев Гаффор Рахмонбердиевични 80-ёшларига бағишланади. Целлюлоза ва унинг ҳосилаларини кимёси ва технологиясини долзарб муаммолари. Республика илмий-техникавий конференцияси. 2018 йил 15-17 май. Тошкент 2018. -С. 256.

49. Х.И. Акбаров, Г. Рахмонбердиев, Б.У. Сағдуллаев, А.Ю. Яркуллов, Б.С. Умаров, С.А. Маулянов, У.К. Кабулова. Сувда эрувчан целлюлоза эфирлари асосидаги конпозицияларнинг термодинамик хоссалари // Қозоғистон ФА академиги ва Россия табиий ФА мухбир аъзоси, кимё фанлари доктори, профессор Рахмонбердиев Гаффор Рахмонбердиевични 80-ёшларига бағишланади. Целлюлоза ва унинг ҳосилаларини кимёси ва технологиясини долзарб муаммолари. Республика илмий-техникавий конференцияси. 2018 йил 15-17 май. Тошкент 2018. -С. 128-129.

50. Н.К. Кадирова, Д. Ниязова, Б.С. Умаров, А.Ю. Яркуллов, Ф.У. Юнусов, Б.У. Сағдуллаев, Х.И. Акбаров. Кинетические и термические свойства хитозан-кремнеземных конпозиционных материалов // Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни. Республика илмий-амалий анжумани 2018 йил 24-25 май. Самарқанд- 2018. -С. 90-91.

51. Х.И. Акбаров, А.Ю. Яркуллов. Термодинамика взаимодействия компонентов гибридных полимер-кремнеземных наноконпозиций // Современные проблемы науки о полимерах. Узбекско-Казахский Симпозиум. 28-29 сентября 2018. Ташкент 2018. -С. 75-76.

52. Х.И. Акбаров, А.Ю. Яркуллов. Термодинамические свойства гибридных полимер-кремнеземных наноконпозиций // Современные проблемы науки о полимерах. 31 октября-1 ноября 2019 года. Ташкент 2019. -С. 138-139.



Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журналида тахрирдан ўтказилди.