

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

ЙЎЛДОШОВ ШЕРЗОД АБДУЛЛАЕВИЧ

**МИКРОКРИСТАЛЛИК ВА КУКУНСИМОН ЦЕЛЛЮЛОЗА АСОСИДА
ҚУЙИ ҚОВУШҚОҚЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗАНИНГ
ОЛИНИШИ, ХОССАЛАРИ ВА ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.05 – Целлюлозава целлюлоза-қоғоз ишлаб чиқариш кимёси ва технологияси

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

Тошкент - 2017

УДК: 547.458:547.29: 541.6

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати
мундарижаси Оглавление автореферата диссертации доктора
философии (PhD) Contents of dissertation abstract of doctor of
philosophy (PhD)

Йўлдошов Шерзод Абдуллаевич

Микрокристаллик ва кукунсимон целлюлоза асосида қуйи қовушқоқли
карбоксиметилцеллюлозанинг олиниши, хоссалари ва ишлаб чиқариш
технологияси.....
.3

Йўлдошов Шерзод Абдуллаевич

Получение, свойства и технология производства низковязкой
карбоксиметилцеллюлозы на основе микрокристаллической и порошковой
целлюлозы.....
.21

Yuldoshov Sherzod Abdullaevich

Obtaining, properties and production technology of low
viscosity carboxymethyl cellulose based on microcrystalline and
powder cellulose..... .39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works 42

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

ЙЎЛДОШОВ ШЕРЗОД АБДУЛЛАЕВИЧ

**МИКРОКРИСТАЛЛИК ВА КУКУНСИМОН ЦЕЛЛЮЛОЗА АСОСИДА
ҚУЙИ ҚОВУШҚОҚЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗАНИНГ
ОЛИНИШИ, ХОССАЛАРИ ВА ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.05 – Целлюлозава целлюлоза-қоғоз ишлаб чиқариш кимёси ва технологияси

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

Тошкент - 2017

3

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2017.1.PhD/T22 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Полимерлар кимёси ва физикаси институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб саҳифасида (polchemphys.uz) ва «ZiyoNet» ахборот-таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар: Саримсоқов Абдушкур Абдухалилович техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар: Раҳмонбердиев Гаппар

кимё фанлари доктори, профессор

Ҳайитметова Саида

техникафанлари номзоди

Етакчи ташкилот: Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институти

Диссертация ҳимояси Полимерлар кимёси ва физикаси институти ҳузуридаги DSc.27.06.2017.FM/K/T.36.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2017 йил «__» _____ соат ____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7^буй. Тел.:(+99871)241-85-94, факс: (+99871)241-26-60, e-mail: polymer@academy.uz.)

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

Диссертация автореферати 2017 йил «__» _____ куни тарқатилди.
(2017 йил «__» _____ даги ____ рақамли реестр баённомаси.)

С.Ш.Рашидова

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

Н.Р.Вохидова

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

А.А.Атаханов

Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси, т.ф.д., катта илмий ходим

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) целлюлозанинг бошқа оддий эфирларидан фарқ қилиб, дунё бўйича саноат миқёсида ишлаб чиқарилмоқда ва халқ хўжалигининг турли тармоқларида кенг қўлланилиб келмоқда. КМЦнинг ишлаб чиқариш ҳажми йилига 1,8% ўсиб боришига қарамай, кўп талаб этиладиган саноат маҳсулоти бўлиб қолмоқда. Шундан келиб чиқиб, саноатнинг турли соҳаларининг КМЦга бўлган эҳтиёжларини тўла қондиришда целлюлоза тутувчи янги манбаларни аниқлаш фундаментал-амалий жиҳатдан муҳим аҳамият касб этади.

Республикамиз мустақилликка эришганидан буён маҳаллий хом-ашёлар асосида целлюлоза ва унинг ҳосилаларини ишлаб чиқарувчи корхоналарда юқори сифатли, жаҳон бозорида рақобатбардош маҳсулотлар ишлаб чиқариш учун самарадор янги технологиялар яратиш ва мавжудларини такомиллаштиришга алоҳида эътибор берилмоқда. Жумладан, КМЦ ишлаб чиқаришнинг мавжуд классик, даврий технологияларини модернизация қилиш орқали маҳаллий хом-ашё — пахта целлюлозаси асосида таннархи арзон бўлган маҳсулот олиш имконини берувчи яримузлуксиз технологияни амалиётга жорий қилишга эришилган. Ушбу йўналиш Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида принципиал жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш, шу асосида ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлаш

белгиланган. Бу борада маҳаллий хом-ашёлар — пахта целлюлозаси, микрокристаллик целлюлоза (МКЦ) ва кукунсимон целлюлоза (КЦ) асосида ювувчи воситалар ишлаб чиқариш, керамика, қурилиш, гидрометаллургия, тоғ кон металлургия, нефт-газ саноатларида кенг қўлланиладиган қуйи қовушқоқли КМЦ ва полианион целлюлоза (ПАЦ) ишлаб чиқаришга йўналтирилган илмий ва амалий тадқиқотларни алоҳида таъкидлаш мумкин.

Бугунги кунда жаҳонда, целлюлоза тутувчи хом-ашёлар асосида КМЦнинг янги турларини ишлаб чиқариш технологияларини яратиш ҳамда қўлланилиш соҳаларини кенгайтириш муҳим вазифалардан бири ҳисобланади. Ушбу йўналишда МКЦ ва КЦ асосида қуйи қовушқоқли, юқори сифатли, сувда эрувчан КМЦ синтез қилиш, реакциянинг оптимал шароитларини ва сувда тўлиқ эрувчанлик чегараларини аниқлаш, жараённинг фаолланиш энергияси, реакциянинг тезлик константаси, иссиқлик эффекти қийматларини аниқлаш, МКЦ ва КЦ ни бир босқичда карбоксиметиллаш орқали юқори алмашинган ПАЦ олиш шароитларини аниқлаш, уларнинг илмий ечимларни асослаш ҳамда ишлаб чиқариш технологияларини яратиш долзарб ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ 1442-сон «Ўзбекистон Республикасининг саноатини ривожлантириш устунлари тўғрисидаги», 2016 йил 26 декабрдаги ПҚ-2698-сон «2017-2019 йилларда тайёр маҳсулот турлари, бутловчи буюмлар ва материаллар ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштиришнинг истиқболли лойиҳаларини амалга оширишни давом

5

эттириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги қарорлари, 2017 йил 7 февралдаги ПФ 4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳукукий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Республика фан ва технологияларини ривожланиши устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологияларини ривожланишининг VII бўлими «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. КМЦнинг ишлатилиш соҳаларини кенгайтириш билан дунё миқёсида саноатнинг турли соҳалари талабларига мувофиқ келадиган КМЦ намуналарини олиш, янги турдаги хом ашёлардан КМЦ олиш ва саноат миқёсида ишлаб чиқариш имкониятлари, керакли физик-кимёвий, эксплуатацион хоссаларга эга бўлган маҳсулот олиш учун намуналарни модификация қилиш ва функционал гуруҳлар киритиш йўналишида тадқиқотлар сезиларли ортиб борди. Ушбу йўналишдаги тадқиқотларнинг назарий, амалий муаммоларига бағишланган илмий ишлар қуйидаги чет эл олимлари: Thomas Heinze (Германия), H.A.Ambjornsson (Швеция), A.Benchabane (Франция), A.Bono (Малайзия), H.D.Heydarzadeh (Эрон), Hasan Togrul (Туркия), A.M.Adel (Миср), J.M.Lee (АҚШ), Gen Lin Zhang

(Хитой), Z.A.Metodiev (Болгария), K.Boruvkova (Чехия), M.A.Zeenat (Покистон), J.Lisa (Тайланд), шунингдек, МДХ мамлакатларидан Н.Г.Базарнова, В.И.Маркин, М.В.Обрезкова, И.Б.Фаттахов, В.В.Оболенская, И.М.Грубник, В.В.Будаева ҳамда Ўзбекистонда академик Х.У.Усмонов мактаби давомчилари — академик С.Ш. Рашидова, профессор Ш.Нажмуддинов, профессор А.А.Саримсоқов, профессор Г.Р.Рахмонбердиев, профессор А.С.Тураев, т.ф.д. А.А.Атаханов, т.ф.д. Х.Э.Юнусов томонларидан мувоффақиятли ривожлантириб келинмоқда.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот иши режалари билан боғлиқлиги. Мазкур диссертация Полимерлар кимёси ва физикаси институти илмий тадқиқот ишлари режасининг А6-055 рақамли «Пахта целлюлозаси, линт ва уни қайта ишлаш маҳсулотлари асосида турли марқадаги КМЦ ишлаб чиқариш технологиясини яратиш ва саноат миқёсида ўзлаштириш» (2006-2008 йй.); К-6-014 рақамли «Микрокристаллик целлюлоза асосида қийин ёнувчи, экологик хавфсиз материалларни яратиш» (2009-2011 йй.); ИОТ-2016-7-18 рақамли «Маҳаллий хом-ашё асосида қийин ёнувчан ёғоч қипиғли плиталар ишлаб чиқариш технологиясини яратиш ва ўзлаштириш» (2016-2017 йй.) мавзуларидаги амалий ва инновацион лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади микрокристаллик целлюлоза (МКЦ) ва кукунсимон целлюлоза (КЦ) асосида сувда эрувчан қуйи қовушқоқли карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) ва юқори алмашиниш даражасига эга

6

полианион целлюлоза (ПАЦ) синтез қилиш, уларнинг хоссаларини аниқлаш ҳамда ишлаб чиқариш технологияларини яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

МКЦ ва КЦ намуналарини ишқорий ишлов беришнинг оптимал шароитларини танлаш ва тадқиқ этиш;

МКЦ ва КЦ ни ҳар хил усулларда карбоксиметиллаш имкониятларини ўрганиш;

адиабатик шароитда МКЦ ва КЦни гетероген карбоксиметиллаш кинетикасини тадқиқ этиш;

МКЦ ва КЦ асосида КМЦ синтез қилишнинг оптимал шароитларини танлаш;

суспензион усулда МКЦ ва КЦдан ПАЦ синтез қилиш ва оптимал шароитларини аниқлаш;

МКЦ ва КЦ асосида қуйи қовушқоқли КМЦ ва ПАЦ ишлаб чиқаришнинг суспензион ва моноаппарат технологияларини яратиш;

кичик қовушқоқли КМЦ намуналарини қўлланилиш соҳаларини кўрсатиш.

Тадқиқотнинг объекти турли полимерланиш ва кристаллик даражага эга бўлган МКЦ ҳамда КЦ намуналари, улар асосида олинган КМЦ, қийин ёнувчан ёғоч қипиқли плиталар (ЁҚП) дан иборат.

Тадқиқотнинг предмети МКЦ, КЦ намуналарини ишқорий ишлов бериш, ишқорий целлюлоза намуналарини этерификация жараёнлари, МКЦ ва КЦ асосида қуйи қовушқоқли КМЦ ҳамда ПАЦ синтез қилишнинг оптимал шароитлари, уларнинг ишлаб чиқариш технологиясини ва қўлланилиш соҳаларини тадқиқ қилишдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқот жараёнида ИҚ-спектроскопия, рентген тузилиш таҳлиллар, потенциометрия, вискозиметрия ҳамда кимёвий анализ усуллари қўлланилган.

Дисертация тадқиқотининг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат: илк бор моноаппарат усулда МКЦ ва ПЦ асосида алмашиниш даражалари 0,42-0,48 бўлган қуйи қовушқоқли сувда эрувчан КМЦ намуналарини синтез қилиш шароитлари аниқланган;

илк бор МКЦ ва КЦни этил спирти муҳитида бир босқичда карбоксиметиллаш орқали юқори алмашиниш даражали ПАЦ синтез қилинган; адиабатик шароитда МКЦ ва КЦни гетероген карбоксиметиллаш реакциясининг фаолланиш энергияси, реакциянинг тезлик константаси ва иссиқлик эффектлари аниқланган;

МКЦ ва КЦ асосида қуйи қовушқоқли КМЦ олишнинг моноаппарат ва ПАЦ ишлаб чиқаришнинг суспензион технологиялари яратилган; илк бор қуйи қовушқоқли, қуйи алмашинган КМЦни қийин ёнувчан ёғоч композицияси таркибига киритиш маҳсулотнинг ёнғинга чидамлилиги ва физик механик хоссаларини ортишига олиб келиши исботланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагиларда иборат: суспензион ва моноаппарат усулларда МКЦ ва КЦни ишқорий ишлов бериш ва карбоксиметиллаш реакцияларининг оптимал шароитлари аниқланди;

7

моноаппарат ва суспензион усулларда МКЦ ва КЦ асосида қуйи қовушқоқли КМЦ ва ПАЦ ишлаб чиқариш технологияси яратилди ҳамда янги марқадаги қуйи қовушқоқли, қуйи ва юқори алмашинган намуналар олинди;

қуйи қовушқоқли, сувда эрувчан КМЦни экологик хавфсиз, қийин ёнувчан ёғоч қипикли плиталар (ЁҚП) ишлаб чиқаришда фойдаланилди. **Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги** кимёвий, физик-кимёвий ва физик-механик таҳлил натижалар орқали олинган натижалар, қўйилган туб вазифаларнинг тўғрилиги, математик ҳисобларнинг аниқлиги билан тасдиқланган назарий тадқиқотлар ёрдамида асосланади. Олинган амалий натижалар физик-кимёвий (ИҚ-спектроскопия, рентгенография), кимёвий ва математик (MathCad) анализ усуллари орқали тасдиқланди.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти целлюлоза, МКЦ ва КЦ асосида олинган қуйи ҳамда юқори алмашиниш даражаларига эга бўлган КМЦ намуналарининг —таркиби-тузилиши-хоссалари|| ўртасидаги корреляцион боғлиқликни аниқлашдан иборат. Целлюлоза, МКЦ, КЦ асосида КМЦ олишнинг илмий натижалари халқ хўжалигининг турли тармоқларида ишлатиладиган янги

материаллар яратишда асос бўлиши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти МКЦ ва КЦ асосида қуйи алмашилиш даражасига эга бўлган сувда эрувчан КМЦ ҳамда юқори алмашилиш даражали ПАЦ синтез қилиш, уларнинг моноаппарат ва суспензион технологияларини яратиш ҳамда ишлаб чиқаришни йўлга қўйишдан иборат. Мазкур технологиялар асосида қуйи қовушқоқли КМЦ ва ПАЦ ишлаб чиқаришнинг самарадорлигини ошириш билан бир вақтда саноат тармоқларининг турли соҳалари учун импорт ўрнини босувчи, экспортбоп маҳсулот олиш мумкин. Моноаппарат ва суспензион технологиялар кам харажатли, экологик хавфсиз КМЦ ишлаб чиқарувчи корхоналарни барпо этиш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.

МКЦ ва КЦ асосида қуйи қовушқоқли КМЦ ва ПАЦ олиш, ишлаб чиқариш технологиясини яратиш бўйича олинган илмий натижалар асосида: моноаппарат технология асосида «UZBEKNEFTEGAZ» миллий холдинг компанияси тасарруфидаги «Карбонам» МЧЖ корхонаси базасида маҳаллий хомашёлар асосида 370 тонна, умумий қиймати 430 млн. сўм бўлган техник КМЦ ишлаб чиқарилган («UZBEKNEFTEGAZ» миллий холдинг компаниясининг 2017 йил 23 февралдаги 23-10-01/26-677-сон маълумотномаси). Ишлаб чиқилган технология нефть ва газ саноати учун импорт ўрнини босувчи зарур маҳсулот ишлаб чиқариш имконини берган. моноаппарат технологияда маҳаллий хомашёлар асосида КМЦ ишлаб чиқариш учун «Пахта целлюлозаси, линти ва текстил чиқиндилари асосида техник КМЦ ишлаб чиқариш» технологик регламенти ишлаб чиқилган (TR_22235949-002:2016) ва «O'ZLITINEFTGAZ» АЖнинг розилиги асосида «Карбонам» МЧЖ корхонаси томонидан тасдиқланган. Мазкур технология

8

маҳаллий хомашёлар асосида импорт ўрнини босувчи экспортга йўналтирилган янги маркадаги КМЦ олиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари, жумладан, 5 та халқаро ва 5 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 14 та илмий ишчоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация комиссиясининг фалсафа докторлик (PhD) диссертациялари асосий илмий нашрларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 4 та илмий мақола, жумладан, 3 таси республика ва 1 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 118 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

Кириш қисмида диссертация ишининг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва асосий вазифалари тавсифланган, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияси тараққиётининг устивор йўналишларига мослиги аниқланган, уларни ишончилиги, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари, олинган натижаларнинг назарий ва амалий аҳамиятлари, шунингдек, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этиш, чоп этилган илмий ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **«Қуйи қовушқоқли КМЦ ва ПАЦнинг олиниш усуллари, хоссалари, ишлаб чиқариш технологияси ва ишлатилиши»** номли дастлабки бўлимида КМЦ ва ПАЦнинг синтез усулларига тегишли замонавий адабиётлар таҳлил қилинган, шунингдек, уларнинг физик-кимёвий хоссалари, структура тавсифлари, целлюлозани ишқорий ишлов бериш ва этерификация реакцияси механизмларини тадқиқ қилиш, ишлаб чиқариш технологияси ва уларнинг ишлатилиш соҳалари бўйича маълумотлар

келтирилган. Бугунги кунда бир-биридан алмашилиш даражаси (АД), полимерланиш даражаси (ПД), сифат кўрсаткичлари, шунингдек, ишлаб чиқариш технологияси ва целлюлоза тутувчи хом-ашё тури билан фарқ қиладиган КМЦ маркалари саноат миқёсида ишлаб чиқарилиши аниқланди. Шунга қарамай, саноатнинг турли соҳаларида—ювувчи воситалар ишлаб чиқариш, нефт-газ, қурилиш, тўқимачилик, қоғоз, озиқ-овқат, фармацевтика саноатларида ва халқ хўжалигининг турли соҳаларида кенг қўлланиладиган қуйи қовушқоқли КМЦ ва юқори алмашилиш даражали ПАЦ маркаларига бўлган эҳтиёж тўлиқ қондирилмаслиги аниқланди.

Диссертациянинг **«Объектлар, карбоксиметилцеллюлозани олиниши ва тадқиқ этиш усуллари»** номли иккинчи бўлимиқуйи қовушқоқли, техник КМЦ ва ПАЦ олиш усуллари, уларнинг сифат кўрсаткичларини аниқлаш,

9

олинган КМЦ намуналарининг физик-кимёвий тадқиқ этиш усулларига тегишли бўлган методик қисмлардан ташкил топган.

Диссертациянинг **«Микрокристаллик ва кукунсимон целлюлоза асосида қуйи қовушқоқли карбоксиметилцеллюлоза ва полианион целлюлоза олиш усули ва хоссалари»** номли учинчи бўлимида МКЦ ва КЦни ишқорий ишлов бериш, карбоксиметиллаш реакциялари шароитлари ва уларнинг ўзига хослиги бўйича тадқиқот натижалари, олинган ҳар хил АД ва ПДли КМЦ намуналарининг физик-кимёвий хоссаларига таққосланган ҳолда маълумотлар келтирилган.

Целлюлоза хом-ашёсига ишқорий ишлов бериш жараёни КМЦ синтези, технологияси ишлаб чиқарилишидаги асосий объект ҳисобланади. Целлюлозани натрий гидроксид эритмаси билан ишлов беришда толанинг қалинлигини ортиши ва узунлигини камайиши, иссиқлик ажралиши, сиртмолекуляр ва морфологик тузилишларини ўзгариши билан боғлиқ бўлган

бўкиш жараёни содир бўлади. Ушбу жараёнда целлюлозадаги ишқорда эрийдиган куйи молекуляр фракциялар эритмага чиқиб кетади. Юқоридаги комплекс жараёнлар асосида целлюлозанинг натрий гидроксиди билан кимёвий таъсирлашуви ётади. Бунда ишқорий целлюлоза аддукти ҳосил бўлади ишқор концентрацияси ортиши билан реакция мувозанатини аддитив бирикманинг ҳосил бўлиши томонига силжиши максимум орқали ўтади.

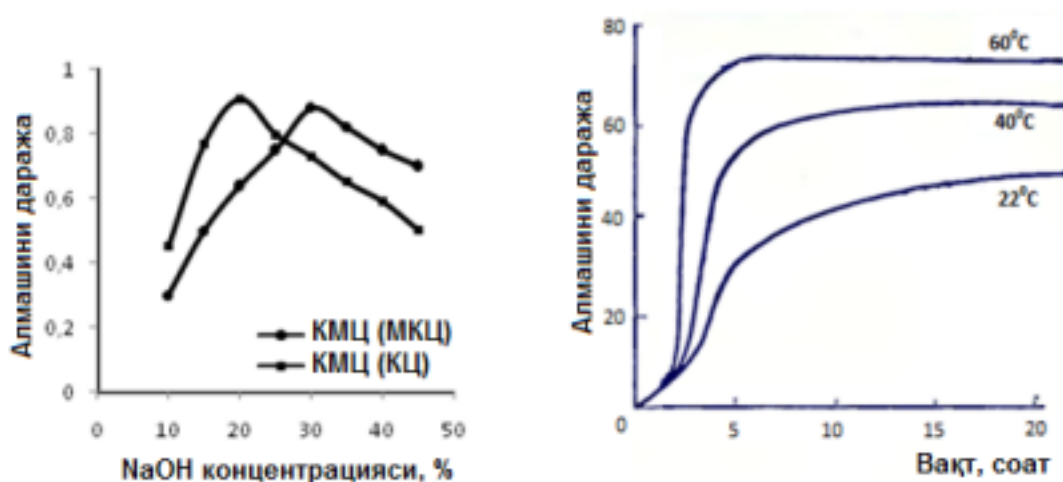
Натрий гидроксид концентрациясининг маълум чегара қийматидаги миқдоридан ортиши билан целлюлоза I кристалл панжарасига ионларни ютилиши содир бўлади ва ишқорий целлюлоза II кристалл тузилиши ҳосил бўлади. Целлюлоза II кўп миқдордаги водород боғларини узилиши ва кристалл структурасини ўзгариши ҳисобига юқори реакцион фаолликни намоён қилади.

Шунинг ҳисобига тадқиқотлар олиб бориш жараёнида маълум бўлган КМЦ ишлаб чиқариш усуллари МКЦ ва КЦ намуналарига қўллаганда уларнинг юқори самара беришлигига алоҳида аҳамият берилди. Ҳар хил ишлаб чиқариш технологияларини қўллаш орқали олинган КМЦ намуналарининг физик-кимёвий хоссалари бир-бирига таққослаб тадқиқ этилди.

Целлюлоза хом-ашёсига даврий, яримузлуксиз ва узлуксиз усулларда ишқорий ишлов бериш жараёнида натрий гидроксид эритмаси юқори модулда (1:10) ишлатилади. МКЦ ва ПЦ намуналарини ишқор эритмасида кучли бўкиши ва ушбу ишқорий массада сикиш орқали ортиқча ишқор ва сувни чиқариш имконининг мавжуд эмаслигини ҳисобга олиб, МКЦ ва КЦ намуналарига ишқорий ишлов бериш ҳамда карбоксиметиллаш реакциялари моноаппарат усулда амалга оширилди. Ушбу усулда ишқорий ишлов бериш кичик модулда, керакли миқдордаги ишқор эритмасидан фойдаланилади.

МКЦ намунасини ишқор эритмаси билан ишлов бериш жараёнида ишқор концентрацияси 20% дан 30% гача ортиши билан маҳсулотнинг АД қиймати 0,83 гача ортиб боради. Аксинча, КЦ учун 20% ли ишқор эритмасидан фойдаланилганда АД=0,87 гача кўтарилганлиги кўринади. Ушбу ҳолат МКЦ ва КЦ намуналари кристаллик даражасининг бир-биридан кескин фарқ қилиши билан тушунтириш мумкин (1-расм).

10



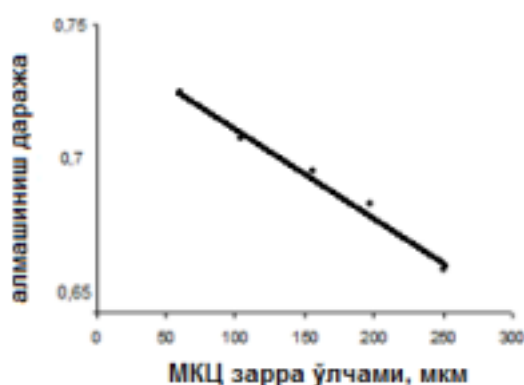
1-расм. Моноаппарат усулда ишқор

эритмаси концентрациясининг

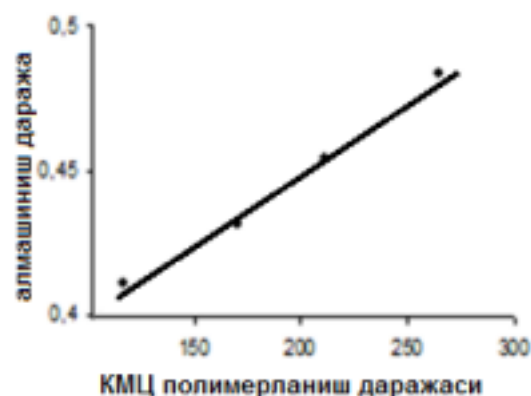
Карбоксиметиллаш реакцияси жараёнининг ҳароратига боғлиқ бўлиб, ҳарорат оритиши билан маҳсулотнинг АД қиймати ортиб боради (2-расм). МКЦга нисбатан натрий монохлорацетат миқдори ортиши билан реакция тезлиги ҳам ортиб боради. Бунда карбоксиметиллаш жараёни реагентлар нисбатига боғлиқ бўлмай, деярли бир хил вақтда 60⁰С да 150 дақиқада якунланади.

КМЦ олиш жараёнида МКЦнинг зарра ўлчами ортиб бориши билан маҳсулотнинг АД қиймати пасайиб бориши аниқланди (3-расм). Бунда, МКЦнинг зарра ўлчамлари кичиклашиб бориши билан унинг реакцион сирт юзаси ортиб боради ҳамда бир хил гетероген шароитда реакцияга киришувчи компонентларнинг бир-бири билан тўқнашувлари сони ортади. Бу эса ўз навбатида алкилловчи агент миқдорининг камайиши ва маҳсулотнинг АД қиймати ортишига сабаб бўлади.

КМЦнинг саноат намуналаридаги сувда тўлиқ эрувчанлик чегарасини уларнинг ПД=450-680 ва АД=0,55-0,65 қийматларида намоён қилади. МКЦ ва КЦ асосида олинган КМЦ намуналарида ПД=100-280 бўлганда, сувда тўлиқ эрувчанлик АД=0,42-0,48 қийматларида намоён қилади (4-расм).



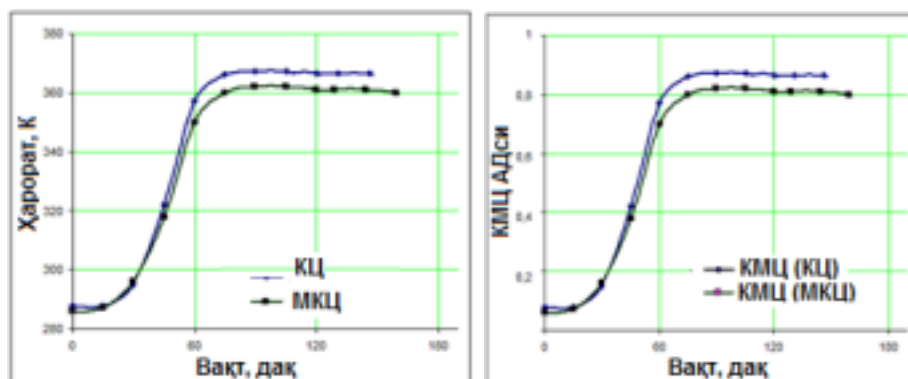
3-расм. КМЦ АД сининг МКЦ зарра ўлчами билан боғлиқлиги

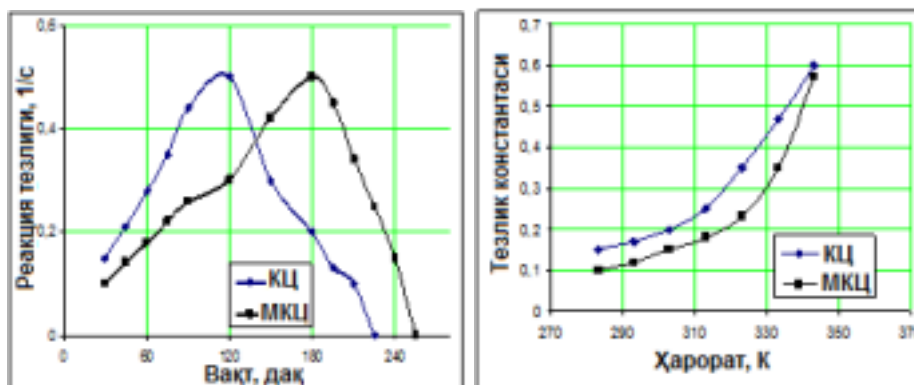


4-расм. КМЦ нинг сувда тўлиқ эриш чегараси

11

5-расмда адиабатик шароитда МКЦ ва КЦ гетероген карбоксиметиллаш реакцияси кинетикаси натижалари келтирилган.





5-расм. Адиабатик шароитда МКЦ ва КЦни моноаппарат усулда карбоксиметиллаш кинетикаси

Олиб борилган кинетик тадқиқотлар карбоксиметиллаш реакциясини биринчи тартибли реакция тенгламаси орқали тавсифлаш мумкинлигини кўрсатди ва МКЦ ва КЦ карбоксиметиллаш реакцияси фаолланиш энергияси мос равишда $E=4,0 \cdot 10^4$ Ж/мол ва $E=3,011 \cdot 10^4$ Ж/мол эканлиги аниқланди. Жараённинг иссиқлик эффекти МКЦ учун $Q_p=1797$ кЖ/кг ва КЦ учун эса ушбу қийматлар $Q_p=1905$ кЖ/кг га тенг эканлиги аниқланди.

Моноаппарат усулда МКЦ ва КЦни карбоксиметиллашнинг оптимал шароитлари аниқланди. Бунда биринчи марта МКЦ ва КЦ асосида натрий монохлорацетат (НМА) сарфи целлюлоза элементар звеносига нисбатан 1,2-1,3 молни ташкил этган ҳолда маҳсулот АД қиймати 0,42-0,43 бўлган қуйи алмашинган, сувда эрувчан КМЦ намуналари олинди (1-жадвал).

1-жадвал

Моноаппарат усулда МКЦдан олинган КМЦ намуналарининг физик кимёвий кўрсаткичлари

Намуналар	ПД	*КД, %	NaOH конц., %	НМА сарфи, мол	КМЦ кўрсаткичлари				
					АД	ПД	Эрувчанлик, %	Асосий мод. миқ., %	рН
МКЦ	250	83	30	1,3	0,42	190	99,5	53,0	9,7
КЦ	380	17	20	1,2	0,43	310	99,8	57,0	9,8

*КД-кристаллик даражаси

1-жадвалдан кўриниб турибдики, МКЦ ва КЦ асосида моноаппарат усулда, оптимал шароитда олинган КМЦ намуналари АДси нисбатан кичик бўлишига қарамай сувда тўлиқ эриш хоссасини намоён қилади.

МКЦ ва КЦни маҳаллий органик эритувчи- этил (ЭС) ва изопропил спирти (ИПС) муҳитида суспензион карбоксиметиллаш реакцияси шароитларини

махсулотнинг физик-кимёвий хоссаларига таъсири тадқиқ қилинди (6-расм).

		(КЦ)											
		10	20	30	40	50	1						
КМЦ АД си (МКЦ) 0,9 0,8 0,7 0,6 0,5 0,4 0,3	А	Ишқор					0,9 0,8 0,7 0,6	ИПС этанол					
		концентрация					0,5 0,4 0,3	Б					
		си, %						10 20 30 40 50					
ИПС этанол		КМЦ АДси						Ишқор					
								концентрация					
								си, %					

6-расм. КМЦ намуналарининг АД қийматини ИПС ва этанол муҳитида ишқор концентрациясига боғлиқлиги (а-МКЦ; б-КЦ)

Ишқор концентрациясини маҳсулотнинг АД қийматига таъсирини тадқиқ этиш натижалари асосида, ишқорий ишлов бериш жараёнида ишқор концентрацияси МКЦ учун 40% ва КЦ учун 30% га етганда КМЦ намуналарининг АД қийматлари мос равишда ИПС муҳитида АД=0,83:0,94 ва ЭС муҳитида АД=0,75:0,88 қийматга эга бўлади.

Ушбу фарқни МКЦнинг юқори даражадаги тартибланган кристалл тузилишга эга (КД=83%) ва КЦ аморф тузилишга (КД=17%) эканлиги билан тушунтириш мумкин. Бунда, алкилловчи агентни МКЦнинг кристалл тузилишига кириши учун КЦга нисбатан янада юқорироқ концентрацияли ишқор эритмаси билан ишлов бериш талаб этилади.

										(КЦ)																			
										2										1									
1,										1,										0,8									
4										4										КМЦ АД си									
1,										КМЦ АД си										(МКЦ)									
1																													
КМЦ АД ^{си}										1																			
0,8 0,6 0,4 0,2										0,8 0,6 0,4 0,2										0,6 0,4 0,2									
КМЦ из МКЦ										КМЦ из ПЦ										80оС 55оС									
0										МХСК концентрацияси, %										80оС 55оС									
0,5 1 1,5 2 2,5										0 50 100 150 200 250 300 Реакция										0 50 100 150 200 250 300 Реакция									
										давомийлиги, мин										давомийлиги, мин									

7-расм. КМЦ намуналарининг АДсини 55⁰С и 80⁰С да МХСК сарфи ва реакция давомийлигига боғлиқлиги

Алкилловчи агент монохлор сирка кислотаси (МХСК) сарфи 1 мол целлюлоза элементар звеносига нисбатан 2,0-2,0 молгача ортиши билан МКЦ ва КЦ асосида суспензион усулда олинган КМЦ ва ПАЦ намуналарининг АД қийматлари мос равишда 0,93 ва 1,2 гача ортиб боради (7-расм).

Оптимал шароитда 1 мол целлюлоза звеносига нисбатан 2,0-2,2 мол МХСК

сарфлаб, МКЦ ва КЦни моноаппарат усулда бир босқичда карбоксиметиллаш орқали юқори АД ли ПАЦ олиш мумкинлиги аниқланди.

Карбоксиметиллаш реакцияси давомийлиги ортиб бориши билан КМЦ намуналарининг АД қийматлари максимумга яқинлашади. Реакция ҳарорати 55⁰С дан 80⁰С гача кўтарилиши билан реакциянинг давомийлиги кескин қисқаради. МКЦ ва КЦнинг юқори реакция қобиляти ва молекуляр массасининг кичиклиги алкиллаш жараёнида қисқа вақт ичида ва юмшоқроқ шароитда реагентларнинг реакция самарасини ортишига сабаб бўлади.

2-жадвал

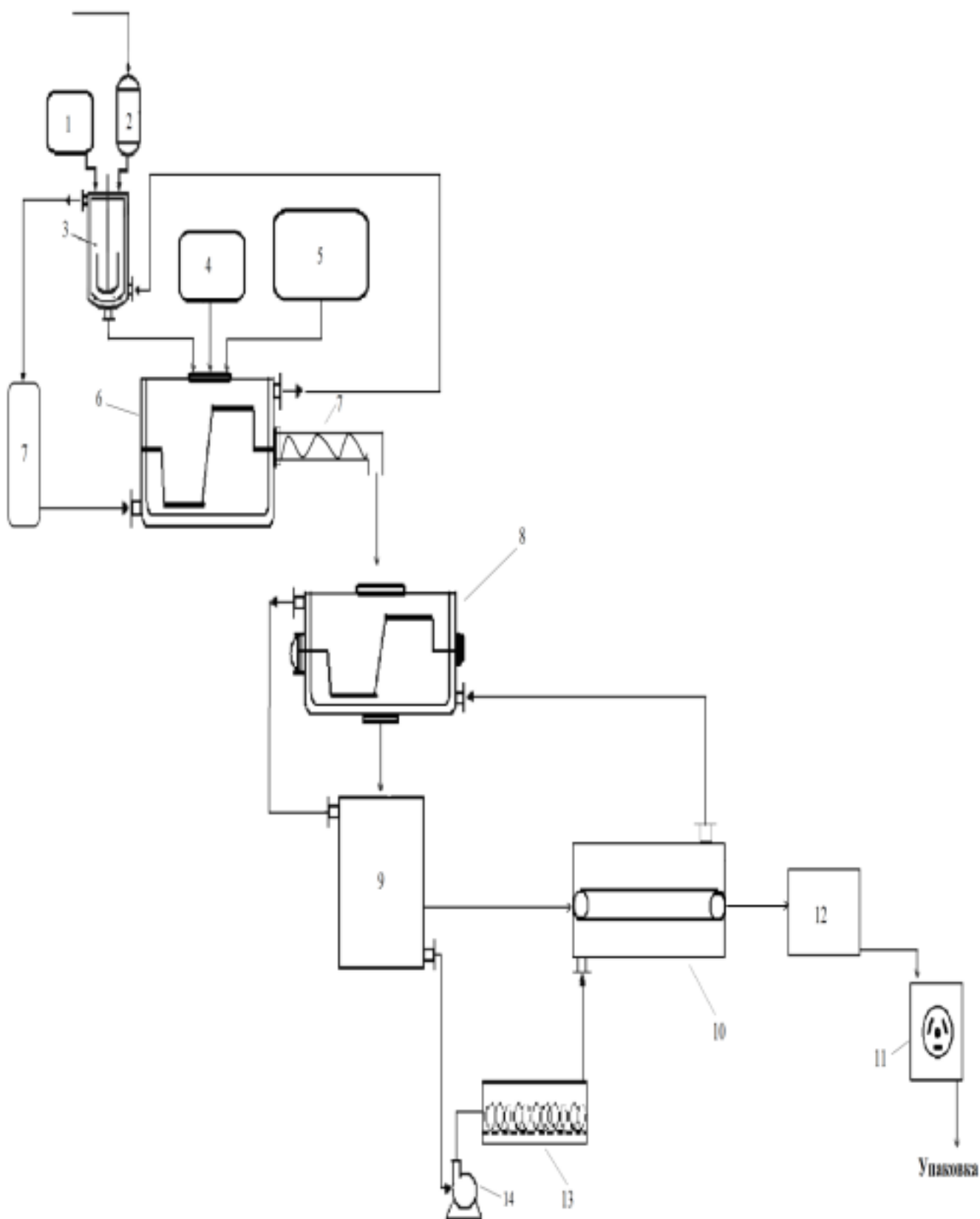
Суспензион усулда ЭС муҳитида олинган КМЦ намуналарининг сифат кўрсаткичлари

Дастлабки хом-ашё			NaOH конц, %	МХСК сарфи, моль	КМЦ кўрсаткичлари				
Намуналар	ПД	КД, %			АД	ПД	Эрув чанли к, %	Асосий мод. миқ, %	рН
МКЦ	250	83	40	2,2	0,93	210	100	77,0	8,7
КЦ	380	17	30	2,0	1,13	340	100	75,5	8,3

2-жадвалдан кўришиб турибдики, оптимал шароитда бир босқичда КЦ ва МКЦни карбоксиметиллаш орқали суспензион усулда ЭС муҳитида юқори алмашинган ПАЦ олиш мумкин.

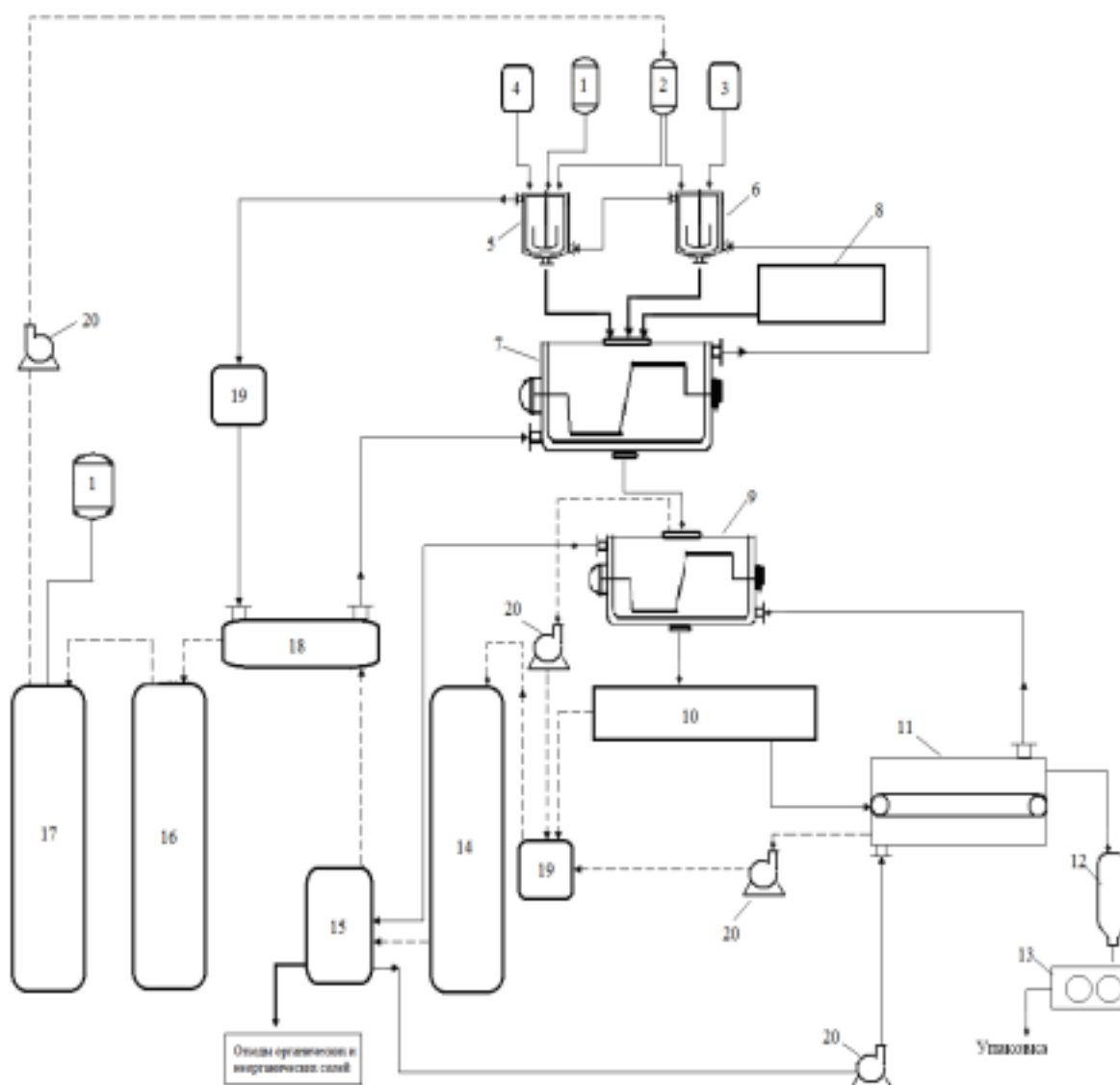
Суспензион усулда МКЦ ва КЦ асосида олинган намуналарида ўринбосарларни макромолекулада бир текис тақсимланганлиги ҳисобига АД=0,35-0,38 қийматли КМЦ ҳам сувда тўлиқ эриш чегарасини намоён қилади.

Диссертациянинг тўртинчи «МКЦ ва КЦ асосида қуйи қовушқоқли КМЦ ва ПАЦ ишлаб чиқариш технологияси» бўлимида моноаппарат усулда МКЦ асосида қуйи қовушқоқли, қуйи алмашинган, сувда эрувчан КМЦ ишлаб чиқариш технологияси келтирилган.



8-расм. МКЦ дан қуйи қовушқоқли, қуйи алмашинган ва сувда эрувчан КМЦ ишлаб чиқаришнинг моноппарат технологик схемаси

1- сув ўлчагичлар; 2- натрий гидроксид учун йиғгич; 3- ишқор эритмасини тайёрлаш учун реактор; 4 –НМА учун йиғгич; 5 – МКЦ учун йиғгич; 6- реактор; 7- музлатгич; 8 – этерификация учун реактор; 9- этилтиргич; 10- туннелли қурутгич; 11- ротацион майдалагич; 12 – КМЦ йиғгич; 13- колорифер; 14- компрессор.



9-расм. Суспензион усулда КЦ асосида қуйи қовушқокли юқори алмашинган ПАЦ ишлаб чиқаришнинг технологик схемаси

1- сув ўлчагичлар; 2 – спирт ўлчагичлар; 3- МХСК учун йиғич; 4 – натрий гидроксид учун йиғич; 5 – ишқор эритмасини тайёрлаш учун реактор; 6 – МХСК эритмасини тайёрлаш учун реактор; 7 –этерификация учун реверсив Z-симон аралаштиргичли реактор; 8 –ПЦ учун йиғич; 9 – этерификация учун реактор; 10 – центрифуга; 11 – вакуум-тикловчи қуритгич; 12 – ПАЦ учун йиғич; 13 – ротацион майдалагич; 14 – спирт йиғич; 15 – калорифер; 16 – тоза этанол йиғичи; 17 –60-70 % этанол эритмасини тайёрлаш учун йиғич; 18 –спирт ректификацияси учун конденсатор; 19- музлатгич; 20 – компрессор.

Диссертациянинг «**Қуйи қовушқокли КМЦнинг амалиётда қўлланилиш соҳалари**» деб номланган бешинчи бобида қуйи қовушқокли КМЦ, антипирен ва бошқа тўлдирувчилар билан ишлов бериш орқали физик механик ва ёнувчанлик хоссалари бўйича амалдаги стандартлар талабларига жавоб берадиган мустаҳкам, экологик хавфсиз, қийин ёнувчан ЁҚП олиш имкониятлари йўналишидаги тадқиқот натижалари келтирилган.

Қийин ёнувчан пресс-материаллар олиш учун ёғоч қипиқли масса

таркибига фосфор ва азот тутувчи маҳаллий антипирен, жумладан, ёғоч

16

структураси таркибига ортофосфат кислотаси ва аммиак иштирокидаги кимёвий реакция ҳисобига ҳосил бўлган аммоний дигидрофосфат киргизилди.

3-жадвал

Ортофосфат кислотаси ва аммиак билан ишлов берилган ЁҚП намуналарининг ёнувчанлик кўрсаткичлари

№	Антип и ренко нц. , %	Намунанинг массаси, г		Масса йўқоти лиши, %	Ажралаётган газлар ҳарорати, °С				
		Синовгач а, г	синовд ан кейин, г		1 дақи қа	2 дақи қа	3 дақи қа	4 дақи қа	5 дақи қа
ЁҚП нинг саноат намунаси									
1	0	113	5	96,0	260	700	750	-	-
Антипирен билан ишлов берилган ЁҚП									
1	5	123	81	34	200	260	365	485	475
2	8	117	82	30	247	244	240	236	238
3	10	110	85	23	243	285	430	442	436
4	14	117	95	19	260	365	200	485	475
5	16	114	100	12	205	260	350	360	365
6	18	119	107	10	167	169	166	166	166
7	20	120	113	6	184	242	319	338	376

Ушбу жадвалдан кўриниб турибдики, ЁҚП нинг саноат намунаси уч дақиқа ичида оловли трубада тўлиқ ёниб, ажралиб чиқаётган газлар ҳарорати максимал қийматга эришади ваёниш жараёнида 96% масса йўқотилади. Антипирен концентрацияси 20 % гача оширилганда ёниш жараёнида намуналарининг массаси йўқотилиши 6 % ни ташкил этади.

4-жадвал

ЁҚП намуналарининг физик-механик кўрсаткичлари

Кўрсаткичлар	Саноат ЁҚП	Қийин ёнувч ан ДСП	Қийин ёнувчан ДСП (КМЦ)	ГОСТ бўйича
--------------	---------------	-----------------------------	----------------------------------	----------------

Қалинлик, мм	16,0	16,0	16,0	14-20
Намлик, %	4,8	4,4	4,5	5-11
24 соатда қалинлик бўйича бўйиши, %	24,4	36,2	17,5	20дан юқори эмас
Зичлик, кг/м ³	620	640	710	550-820
Букилишга мустахкамлиги, МПА	13,6	9,9	14,0	14,0
2 соатда сув ютиши, %	13,6	26,0	12,5	12,0

Шунга қарамай, композиция таркибига антипирен киргизилиши билан ЁҚП намунасининг физик-механик хоссалари кескин пасайиб кетиши аниқланди. ЁҚП намуналарининг физик-механик хоссаларини яхшилаш учун унинг таркибига қуйи қовушқоқли КМЦ киргизиш устида тадқиқотлар олиб борилди. Бунда қуйи қовушқоқли КМЦ ёғоч композицияси тузилишида антипирен ва боғловчи агент молекулалари билан кимёвий боғ ҳосил бўлишига ёрдам бериши кўрсатилди. Бундан ташқари, ушбу тўлдирувчилар тузилишдаги

17

микропораларни тўлдириши ва компонентлар ўртасида кимёвий боғ воситасида тикилган тузилма ҳосил бўлиши ҳисобига физик-механик хоссалари юқори бўлган ЁҚП намуналари олишга эришилди (4-жадвал).

Композиция таркибига Na-КМЦ киритилиши ёғоч массасида антипиренни бир хил тақсимланишига ёрдам беради ва унинг термик барқарорлигини оширади ҳамда ёғоч массасидаги микропораларни тўлдириши ҳисобига ЁҚП нинг зичлигини ортишига сабаб бўлади.

Ёғоч массасини орфосфат кислотаси билан ишлов бериш жараёнида кислота ва КМЦ ўртасида мураккаб эфир боғи ҳосил бўлади ва аммиак билан кимёвий реакцияси натижасида бутун юза бўйича бир хил тақсимланган кимёвий боғланган аммоний дигидрофосфат антипирени ҳосил бўлади.

Юқоридаги усул ЁҚП таркибидаги ортофосфор кислотаси ва аммиак миқдорини камаймши билан бир вақтда унинг физик-механик ҳамда ёнишга чидамлилик хоссаларини яхшиланишига олиб келади.

Олиб борилган тадқиқотлар асосида қийин ёнувчан пресс-композициянинг оптимал таркиби яратилди ва «Dealmar Discount» МЧЖ корхонасининг технологик линиясида қийин ёнувчан ЁҚП тажриба-саноат партияси олинди.

5-жадвал

ЁҚП тажриба-саноат партиясининг физик-механик кўрсаткичлари

Кўрсаткичлар	ЁҚПнинг саноат намунаси	Қийин ёнувчан ЁҚП	ГОСТ бўйича 10632-2007
--------------	-------------------------------	----------------------	---------------------------

Қалинлик, мм	15	17	14-20
Намлик, %	7	11	5-13
2 соатда қалинлик бўйича бўйиши, %	21	22	20-30
Зичлик, кг/м ³	760	738	550-820
Букилишга мустаҳкамлиги, МПА	14,0	13,1	11,5-13,0

Олинган ЁҚП тажриба-саноат партиясининг физик-механик хоссалари ГОСТ 10632-2007 «Ёғоч-қипиқли плиталар» меъёрий хужжат талабларига мувофиқ келиши аниқланди.

Ушбу тажриба-саноат партиясининг ёнишга чидамлилиқ хоссалари ЎзР ИИБ Ёнғин хавфсизлиги институти ва ЎзР ИИБ Ёнғин хавфсизлиги бош бошқармасилабораториясида тадқиқ этилди (6-жадвал).

«DealmarDiscount» МЧЖ корхонасида олинган ЁҚП тажриба-саноат намунасининг ёнувчанлиқ хоссаларини ўрганиш бўйича олиб борилган тадқиқотлар асосида олинган натижалар ГОСТ 12.1.044. —Модда ва материалларнинг ёнғин хавфсизлигига биноан —қийин ёнувчан материаллар гуруҳига киритилди.

Қийин ёнувчан ЁҚП копозицияси таркибига қуйи қовушқоқли КМЦ киритиш билан ГОСТ 10632, ГОСТ 12.1.044 га мувофиқ равишда маҳсулотнинг физик-механик ва ёнишга чидамлилиқ хоссалари ортиб бориши тажриба асосида аниқланди.

6-жадвал

ЁҚП тажриба-саноат намунасининг ёнувчанлиқ хоссалари

«Dealmar Discount» МЧЖ саноат намунаси						
№	Дастлабки ҳарорати, °C	Максим ал ҳарорат, °C	Максима л ҳароратг а эришиш вақти, с	Масса, г		Масса йўқотили ши, %
				Синовгача	Синовд ан кейин	
«Dealmar Discount» МЧЖ саноат намунаси						
1	200	740	220	89	12	86.4
2	200	625	280	82	10	88,3
3	200	557	295	95	22	76,4

ўргача		640,6	265,0			83,7
Қийин ёнувчан ЁҚП тажриба-саноат намунаси						
1	200	260	300	120	104	13,28
2	200	255	300	126	112	11,23
3	200	255	300	125	12	11,12
ўргача		256,6	300,0			11,87

ХУЛОСА

1. Даврий, яримузлуксиз, суспензион ва моноаппарат усулларда МКЦ ва КЦ намуналарини ишқорий ишлов бериш ва карбоксиметиллаш шароитлари таққослаб ўрганилди. МКЦ ва КЦ асосида қуйи қовушқоқли, сувда эрувчан КМЦ олиш учун фақатгина суспензион ва моноаппарат усуллар самарали эканлиги аниқланди. Бошқа усулларнинг ноқулайлиги ишқорий МКЦ ва КЦни ортиқча ишқор ва сувдан сиқиб бўлмаганлиги, натижада этерификация жараёнида натрий монохлорацетатнинг қўшимча реакциялари тезлигининг ортиб кетиши билан изоҳланади.

2. Моноаппарат усулда маҳсулот хоссасига ишқор концентрацияси, ҳарорат, НМА сарфи, реакция давомийлиги, дастлабкихом-ашёларнинг зарра ўлчамларининг таъсири ўрганилди. Моноаппарат усулда МКЦ ва КЦни қаттиқ фазада карбоксиметиллашнинг оптимал шароитлари топилди. Бунда биринчи марта МКЦ ва КЦ асосида НМА сарфи 1,2-1,3 моль бўлганда АД=0,42-0,48 бўлган сувда эрувчан қуйи алмашинган КМЦ намуналари олинди.

3. Адиабатик шароитда қаттиқ фазада МКЦ ва КЦни этерификация реакцияси кинетикаси ўрганилди. Бунда, МКЦ ва КЦни карбоксиметиллаш реакцияси фаолланиш энергияси мос равишда $E=4,0 \cdot 10^4$ Ж/мол ва $E=3,011 \cdot 10^4$ Ж/мол эканлиги аниқланди. МКЦ намуналарини карбоксиметиллаш реакциянинг иссиқлик эффекти $Q_p=1797$ кЖ/кг ва КЦ карбоксиметиллаш реакцияси учун $Q_p=1905$ кЖ/кг ни ташкил этди.

4. Суспензион усулда юқори алмашинган ПАЦ олиш учун МКЦ ва КЦни карбоксиметиллашнинг оптимал шароитлари аниқланди. Этил спирти муҳотида КЦ асосида бир босқичда карбоксиметиллаш орқали (МХСК сарфи 2,0-2,2 мол) АД=0,93-1,21 бўлган ПАЦ олиш имконияти аниқланди. Суспензион усулда МКЦ ва КЦ асосида олинган КМЦ намуналарининг сувда тўлиқ эрувчанлик чегараси аниқланди. Бунда, суспензион усулда МКЦ ва КЦдан олинган КМЦ намуналарининг АД=0,35-0,38 қийматларида сувда тўлиқ эриши аниқланди.

19

5. МКЦ ва КЦ асосида (алкилловчи агент сарфи 1,2-1,3 мол) АД=0,42-0,48 бўлган қуйи қовушқоқли, қуйи алмашинган, сувда эрувчан КМЦ ишлаб чиқаришнинг моноаппарат технологияси яратилди. МКЦ ва КЦ асосида

(алкилловчи агент сарфи 2,0-2,2 моль) $AD=0,93-1,21$ бўлган қуйи қовушқоқли, юқори алмашинган ПАЦ ишлаб чиқаришнинг суспензион технологияси яратилди.

6. Қуйи қовушқоқли КМЦ намуналарини янги йўналишда - экологик хавфсиз, қийин ёнувчан ЁҚП ишлаб чиқаришда қўлланилиш имконияти кўрсатилди ва унинг иштирокида қийин ёнувчан ЁҚПнинг лаборатория ҳамда тажриба-саноат намуналари олинди. Қийин ёнувчан ЁҚП композицияси таркибига қуйи қовушқоқли КМЦ киргизилиши маҳсулотнинг физик-механик ҳамда ёнишга чидамлилиқ хоссаларини ортишига олиб келиши аниқланди. —Деалмар Дискаунт|| МЧЖ корхонасида олинган тажриба саноат намунасининг ёнувчанлиқ хоссалари ЎзР ИИВ Ёнғин хавфсизлиги институти ва ЎзР ИИВ ЁХББ лабораториясида тадқиқ этилди ҳамда ГОСТ 12.1.044 «Материал ва моддаларнинг ёнғин хавфсизлиги» бўйича —қийин ёнувчан материаллар|| гуруҳига киргизилди. Қийин ёнувчан ЁҚП тажриба-саноат партияси физик механик хоссалари бўйича ГОСТ 10632-2007 «Ёғоч-қипиқли плиталар» стандарт талабларига мувофиқ келди.

**ПРИ ИНСТИТУТЕ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ
ИНСТИТУТ
ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ**

ЙУЛДОШОВ ШЕРЗОД АБДУЛЛАЕВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА
НИЗКОВЯЗКОЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ОСНОВЕ
МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

02.00.05 –Химия и технология целлюлозы и целлюлозно-бумажного производства

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD) ПО ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ Ташкент-2017**

21

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за **B2017.1.PhD/T22.**

Диссертация выполнена в Институте химии и физики полимеров.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (polchemphys.uz) и информационно образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziynet.uz).

Научный руководитель: Сарымсаков Абдушкур Абдухалилович доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Рахмонбердиев Гаппар
доктор химических наук, профессор
Хайтметова Саида
кандидат технических наук

Ведущая организация: Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности

Защита диссертации состоится «__» _____ 2017 года в ____ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.FM/K/T.36.01 при Институте химии и физики полимеров (Адрес: 100128, г.Ташкент, ул.Абдулла Кадыри, 7^б, Тел.:(+99871)241-85-94, факс: (+99871)241-26-60, e-mail:polymer@academy.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института химии и физики полимеров за № ____ (Адрес: 100128, г.Ташкент, ул.Абдулла Кадыри, 7^б, Тел.:(+99871) 241-85-94).

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2017 года.
(протокола рассылки № _____ от «__» _____ 2017 года.)

С.Ш.Рашидова

Председатель научного совета по присуждению
учёной степени, д.х.н., профессор, академик

Н.Р.Вохидова

Учёный секретарь научного совета
по присуждению ученой степени,
д.х.н., старший научный сотрудник

А.А.Атаханов

Председатель научного семинара при научном совете
по присуждению ученой степени,
д.т.н., старший научный сотрудник

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее

время в мире среди различных эфиров целлюлозы карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) производится в промышленных масштабах и широко применяется в различных отраслях народного хозяйства. Несмотря на увеличение объемов производства КМЦ на 1,8% в год, она остаётся востребованным промышленным продуктом. В связи с этим, для полного удовлетворения потребностей различных сфер промышленности на КМЦ поиск новых целлюлозосодержащих источников представляет особый интерес в фундаментально-прикладном аспекте.

После обретения независимости республики особое внимание уделяется в предприятия, производящие целлюлозу и ее производные на основе местного сырья, усовершенствованию действующих и разработку новых эффективных технологий для производств высококачественных, конкурентоспособных продуктов на мировой рынке. В настоящее время, внедрена полунепрерывная технология производства КМЦ путем модернизации классической периодической технологии, которая позволяет производить продукты низкой себестоимостью. В данном направлении, освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение на этой основе конкурентоспособных отечественных товаров на внешних и внутренних рынках указаны в стратегии Действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан. В этом направлении можно отдельно выделить научные и практические исследования по производству низковязкой КМЦ и полианионной целлюлозы (ПАЦ) на основе хлопковой, микрокристаллической (МКЦ) и порошковой целлюлозы (ПЦ), широко используемые для получения синтетических моющих средств, также используемые в керамической, строительной, гидрометаллургической, нефтегазовой и горно металлургической промышленности.

В настоящее время в мире основной задачей является разработка технологии производства новых видов КМЦ на основе различного целлюлозосодержащего сырья и расширение областей их применения. В данном направлении, синтез низковязкой, высококачественной, водорастворимой КМЦ на основе МКЦ и ПЦ, установление оптимальных условий реакций и границ полной растворимости в воде, установление энергии активации, константы скорости и теплового эффекта реакций, определение условия реакции высокозамещенной ПАЦ в одном этапе карбоксиметилирования МКЦ и ПЦ, обоснование научных аспектов и разработка технологий их производства являются весьма актуальным.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в постановлении Президента Республики Узбекистан ПП №-1442 от 15 декабря 2010 года «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан», ПП-2698 от 26 декабря 2016 года «О мерах по дальнейшей реализации перспективных проектов локализации

производства готовых видов продукции, комплектующих изделий и материалов на 2017-2019 годы», в Указе УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии

действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики Узбекистан в рамках программы: VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. С повышением роста сферы использования КМЦ в мире существенно возросло число исследований в направлении получения ассортимента КМЦ, отвечающих требованиям различных отраслей промышленности, возможности получения и промышленного производства КМЦ из новых видов целлюлозосодержащего сырья, условий их модификации и функционализации, с целью создания материалов с заданными физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Теоретические и прикладные вопросы исследований в данном направлении активно развиваются зарубежными учеными - Thomas Heinze (Германия), H.A.Ambjornsson (Швеция), A.Benchabane (Франция), A.Bono (Малайзия), H.D.Heydarzadeh (Иран), Hasan Togrul (Турция), A.M.Adel (Египет), J.M.Lee (США), GenLin Zhang (Китай), Z.A.Metodiev (Болгария), K.Boruvkova (Чехия), M.A.Zeenat (Пакистан), J.Lisa (Тайланд), учеными из стран СНГ Н.Г.Базарновой, М.В.Обрезковой, В.И.Маркиным, И.Б.Фаттаховым, А.В.Оболенскиной, И.М.Грубниковым, В.В.Будаевой, а также в Узбекистане - учеными научной школы академика Х.У.Усманова - акад. С.Ш.Рашидовой, проф. Ш.Нажмуддиновым, проф. А.А.Сарымсаковым, проф. Г.Рахманбердиевым, проф. А.С.Тураевым, д.т.н. А.А.Атахановым, д.т.н. Х.Э.Юнусовым и другими.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ фундаментальных и прикладных проектов Института химии и физики полимеров по теме: А6-055 «Разработка технологии и освоение промышленного производства различных марок КМЦ из хлопковой целлюлозы, линта и продуктов его переработки» (2006-2008 гг.); К-6-014 «Создание экологически безопасных, трудногорючих материалов на основе микрокристаллической целлюлозы» (2009-2011 гг.); ИОТ-2016-7-18 «Разработка и освоение технологии производства трудногорючих древесно-стружечных плит из местного сырья» (2016-2017 гг.).

Целью исследования является синтез низковязкой водорастворимой КМЦ и высокозамещенной ПАЦ на основе МКЦ и ПЦ, определение их состава и разработка их технологий производства.

Задачи исследования:

- выявление оптимальных условий щелочной обработки МКЦ и ПЦ;

- изучение возможности карбоксиметилирования МКЦ и ПЦ различными способами;
- исследование кинетики гетерогенного карбоксиметилирования МКЦ и ПЦ в адиабатических условиях;
- выбор оптимального способа синтеза КМЦ на основе МКЦ и ПЦ; - исследование возможности и выбор оптимальных условий синтеза низковязких, высокозамещенных образцов ПАЦ суспензионным способом; - разработка суспензионной и моноаппаратной технологии производства низковязкой КМЦ и ПАЦ на основе МКЦ и ПЦ;
- выявление возможных областей практического применения низковязких образцов КМЦ.

Объектом исследования являются образцы МКЦ и ПЦ различной степени полимеризации (СП), степени кристалличности (СК), образцы КМЦ полученные на их основе, трудногорючие древесно-стружечные плиты (ДСП).

Предметом исследования являются процессы щелочной обработки МКЦ, ПЦ, этерификации щелочных образцов целлюлозы. Определение оптимальных условий синтеза, разработка технологии производства низковязкой КМЦ и ПАЦ на основе МКЦ и ПЦ и их области применения.

Методы исследования. В процессе исследования использовались современные физико-химические экспериментальные методы исследования, такие как ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, потенциометрия, вискозиметрия, химический анализ.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

впервые выявлены условия синтеза низкозамещенной, водорастворимой КМЦ с $SZ=0,42-0,48$ на основе МКЦ и ПЦ моноаппаратным способом; впервые синтезирована высокозамещенная ПАЦ одноэтапным карбоксиметилированием МКЦ и ПЦ в среде этилового спирта; определены энергия активации, скорость реакции и тепловой эффект гетерогенного карбоксиметилирования МКЦ и ПЦ в адиабатических условиях; разработаны моноаппаратная технология производства низковязкой КМЦ и суспензионная технология производства низковязкой ПАЦ из МКЦ и ПЦ; доказано повышение огнестойкости и улучшение физико-механических свойств древесностружечных плит (ДСП) при включении в ее состав т низковязкую КМЦ.

Практические результаты исследования заключаются в следующем: установлены оптимальные условия процесса щелочной обработки и реакции карбоксиметилирования МКЦ и ПЦ суспензионным и моноаппаратным способами;

разработана технология производства низковязкой КМЦ и ПАЦ на основе МКЦ и ПЦ моноаппаратным и суспензионным способами. Получены низковязкие, низкозамещенные и высокозамещенные новые марки КМЦ;

использована низковязкая, водорастворимая КМЦ в производстве экологически безопасной, трудногорючей ДСП.

Достоверность результатов исследования. Обоснованы теоретическими исследованиями, подтверждены экспериментами, корректностью задач, точностью математических расчетов, подтвержденных результатами химических, физико-химических и физико-механических испытаний. Полученные экспериментальные результаты подтверждены физико-химическими (ИК-спектроскопия, рентгенография), химическими и математическими (MathCad) методами.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость исследования заключается в установлении корреляционной зависимости между «состав-структура-свойства» низко- и высокозамещенных образцов КМЦ, полученной на основе целлюлозы, МКЦ и ПЦ. Пояснены, что научные результаты получения КМЦ на основе целлюлозы, МКЦ и ПЦ будет основа на разработке новых материалов, используемый в различных отраслей народного хозяйства.

Практическая значимость работы заключается в синтезе низкозамещенной водорастворимой КМЦ и высокозамещенной ПАЦ, разработке и организации моноаппаратной и суспензионной технологий их производства. Данные технологии повышением эффективности производств низковязкой КМЦ и ПАЦ одновременно можно получить импортозамещающие, экспортоориентированные продукты для различных сферах промышленности. Моноаппаратная и суспензионная технология способствует строит низкочастотный, экологически безопасный предприятий производящий КМЦ.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов по получению низковязкой КМЦ и ПАЦ на основе МКЦ и ПЦ, разработаны технологии их производства:

по разработанной технологии на базе ООО «Карбонам» предприятий «UZBEKNEFTEGAZ» произведено 370 тонн технической КМЦ общей стоимостью 430 млн. сум на основе местного сырья (письмо Национальной Холдинговой компании «UZBEKNEFTEGAZ» 23-10-01/26-677 от 23.01.2017 г.). В результате разработанная технология дала возможность производства импортозамещающих продуктов для нефтегазовой промышленности.

разработан технологический регламент «Производства технической На КМЦ из ХЦ, линта и текстильных отходов» на производство КМЦ на основе местного сырья моноаппаратным технологическим (TR_22235949-002:2016), утвержденный в ООО «Карбонам» и согласованный с АО «O'ZLITINEFTGAZ». Разработанная технология дала возможность на производства импортозамещающих, экспортоориентированных новых марок КМЦ.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований апробированы на 5 республиканских и 5 международных конференциях

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 14 научных работ, из них 4 научных статей, в том числе 3 в республиканских и 1 в зарубежных журналах рекомендованных Высшей

аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторской диссертации.

26

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 118 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, выявлены объекты и предметы исследования, определено соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, обоснованы их достоверность, изложены научная новизна и практическое значение результатов исследований, раскрыта теоретическая и практическая значимость полученных результатов и внедрения их в практику, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Способы получения, свойства, технология производства и применения низковязкой КМЦ и ПАЦ»** обсуждены литературные данные, посвященные анализу современного состояния вопроса о способах синтеза КМЦ и ПАЦ, также приведены литературные данные о результатах исследования их физико-химических свойств, структурных характеристик, механизмов щелочной обработки и этерификации целлюлозы, технологии производства и возможных областях их применения. Установлено, что в настоящее время производятся различные марки КМЦ, отличающиеся СЗ, СП, качественными показателями, также технологиями их производства из различных видов целлюлозосодержащего сырья. Несмотря на это, низковязкие марки КМЦ и ПАЦ полностью не удовлетворяют потребности различных отраслей промышленности, которые применяются, в частности, в производстве синтетических моющих средств, а также в нефтегазовой, строительной, текстильной, бумажной, пищевой, фармацевтической промышленности и других отраслях народного хозяйства.

Вторая глава диссертации **«Объекты, способы получения и методы исследований карбоксиметилцеллюлозы»** состоит из методической части, в которую входят способы получения низковязкой КМЦ и ПАЦ, определение их качественных показателей, физико-химические методы исследований полученных образцов КМЦ.

Третья глава диссертации **«Способы получения и свойства низковязкой карбоксиметилцеллюлозы и полианионной целлюлозы на основе микрокристаллической и порошковой целлюлозы»** посвящена результатам исследований условий и особенностей щелочной обработки, реакции карбоксиметилирования щелочной МКЦ и ПЦ, с сопоставлением физико-химических свойств полученных образцов КМЦ различной СЗ и СП.

Щелочная обработка целлюлозосодержащего сырья является основной

стадий при синтезе, получении и производстве КМЦ. При обработке целлюлозы растворами гидроксида натрия происходит ее набухание, сопровождающееся увеличением толщины волокон выделяется тепло, изменяется надмолекулярная и морфологическая структура, растворяются и

27

удаляются из волокна низкомолекулярные щелочорастворимые фракции целлюлозы. В основе всего этого комплекса явлений лежит химическое взаимодействие целлюлозы с едким натром. При этом, образуется аддукт щелочной целлюлозы, который с повышением концентрации едкого натра происходит сдвиг равновесия в сторону большего образования аддитивного соединения, проходящий через максимум.

При увеличении концентрации гидроксида натрия выше определенного граничного значения происходит проникновение ионов натрия в кристаллическую решетку целлюлозы I и образование кристаллической структуры щелочной целлюлозы II. Целлюлоза II более реакционноспособна за счет расщепленных многочисленных водородных связей и впоследствии измененной кристаллической структуры.

Из-за этого в проведении исследований особое внимание было обращено приемлемости известных промышленных способов производства КМЦ в случае, когда в качестве целлюлозосодержащего сырья применяется МКЦ и ПЦ. Представлены результаты сравнительных исследований физико-химических свойств образцов КМЦ, полученных с использованием различных технологий их производства.

Известно, что в процессе щелочной обработки целлюлозосодержащего сырья периодическим, полунепрерывным и непрерывным способами этерификации используются растворы гидроксида натрия при высоких модулях (1:10). Из-за трудности осуществления процесса отжима, с целью удаления избытка щелочи и воды до остаточного 3-х кратного веса, известными способами, нами проведены исследования обработки МКЦ и ПЦ раствором гидроксида натрия моноаппаратным способом этерификации, где процесс щелочной обработки осуществляется использованием расчетного количества раствора щелочи.

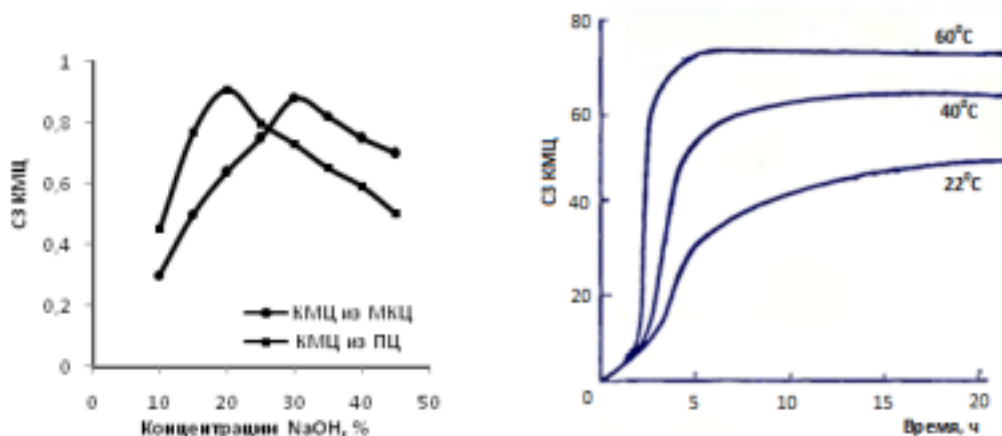


Рис. 1. Влияние концентрации раствора щелочи на СЗ КМЦ, полученной моноаппаратным способом

Рис. 2. Зависимость изменения СЗ КМЦ от продолжительности реакции карбоксиметилирования МКЦ при различных температурах

При обработке МКЦ растворами щелочи, с увеличением концентрации щелочи от 20 до 30% СЗ этерифицированной щелочной целлюлозы постепенно

28

повышается до 0,83 по сравнению с ПЦ, где при концентрации щелочи 20% СЗ КМЦ из щелочной ПЦ достигает 0,87, что объясняется различием их структуры, в частности значений СК (рис. 1).

Реакция карбоксиметилирования в значительной степени зависит от температуры и резко возрастает с повышением последней (рис. 2). Скорость реакции повышается также при увеличении соотношения монохлорацетат натрия: МКЦ. При этом процесс карбоксиметилирования, независимо от соотношения реагентов, заканчивается практически одновременно — примерно через 150 мин после подогрева реакционной смеси до 60°C.

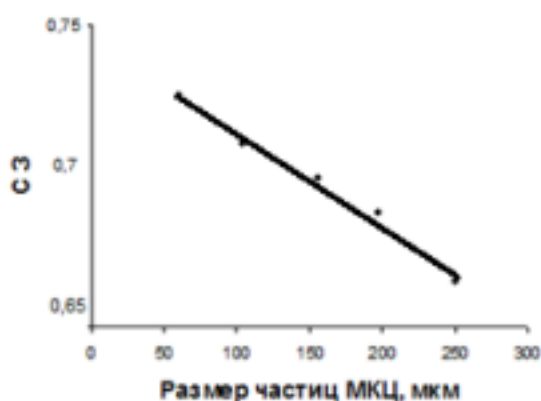
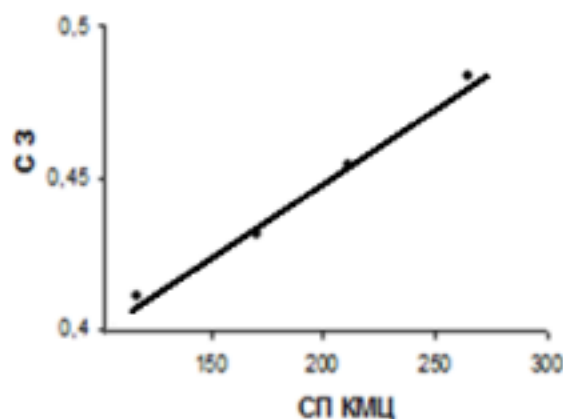


Рис 3. Зависимость СЗ КМЦ от размера частиц МКЦ



растворимости в воде в зависимости от СЗ и СП КМЦ

Рис. 4. Границы полной

Установлено, что увеличением размера частиц МКЦ уменьшается СЗ полученной КМЦ (рис. 3). Данный факт может быть объяснен тем, что с повышением температуры реакционной массы превалирует действие размеров частиц МКЦ на скорость этерификации. С уменьшением значений размера частиц МКЦ увеличивается число эффективных соударений реагирующих компонентов в одинаковых условиях и СЗ КМЦ возрастает в гетерогенном процессе. С уменьшением размеров частиц исходной МКЦ увеличивается ее реакционная поверхность, что приводит к увеличению СЗ КМЦ.

В отличие от промышленных образцов КМЦ, где нижняя граница их полной растворимости находится, в зависимости от их СП (450-850), в диапазоне $СЗ=0,55-0,65$, образцы КМЦ из МКЦ и ПЦ со СП=100-280 полностью растворяются в воде при значениях СЗ, равных 0,42-0,48 (рис.4).

Также представлены результаты исследований кинетики гетерогенного карбоксиметилирования МКЦ и ПЦ в адиабатических условиях.

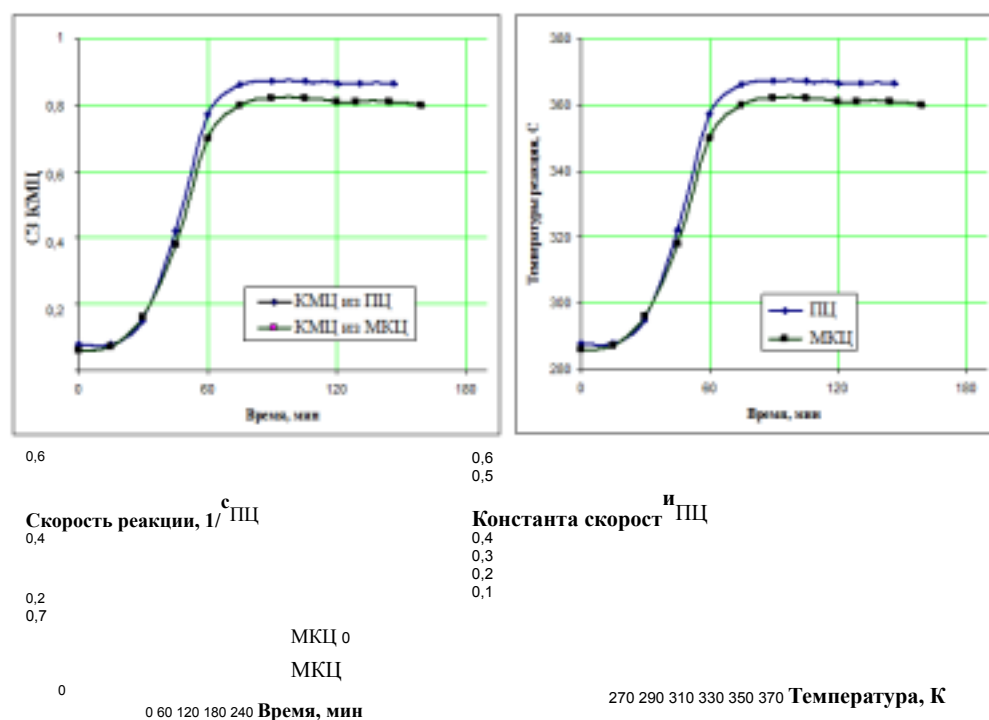


Рис.5. Кинетика моноаппаратного карбоксиметилирования МКЦ и ПЦ в адиабатических условиях

Исследована кинетика карбоксиметилирования щелочной МКЦ и ПЦ в адиабатических условиях. На основании результатов исследований установлено, что значения энергии активации реакции карбоксиметилирования МКЦ и ПЦ равны $E=4,0 \cdot 10^4$ Дж/моль и $E=3,011 \cdot 10^4$ Дж/моль соответственно. Удельный тепловой эффект МКЦ и ПЦ равны $Q_p=1797$ кДж/кг и $Q_p=1905$ кДж/кг соответственно. Определены оптимальные условия карбоксиметилирования МКЦ и ПЦ моноаппаратным способом. При этом впервые получены низкозамещенные, водорастворимые образцы КМЦ из МКЦ и ПЦ со $СЗ=0,42-0,43$ при расходе монохлорацетата натрия (МАН) 1,2-1,3 моль на 1 элементарное звено целлюлозы (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические характеристики КМЦ из МКЦ, полученные моноаппаратным способом

Образцы	СП	СК, %	Конц	Расход	Характеристики КМЦ
---------	----	-------	------	--------	--------------------

			NaOH, %	МАН, моль	СЗ	СП	Раство римо сть в воде, %	Сод. основн в-ва, %	рН 1 % раст - вора
МКЦ	250	83	30	1,3	0,42	190	99,5	53,0	9,7
ПЦ	380	17	20	1,2	0,43	310	99,8	57,0	9,8

30

Как видно из таблицы 1, образцы КМЦ, полученные на основе МКЦ и ПЦ моноаппаратным способом в оптимальных условиях, полностью растворяются в воде.

Далее, нами проведены исследования влияния условий реакции карбоксиметилирования МКЦ и ПЦ в среде органического растворителя – этилового (ЭС) и изопропилового спиртов (ИПС) на физико-химические показатели получаемых образцов КМЦ.

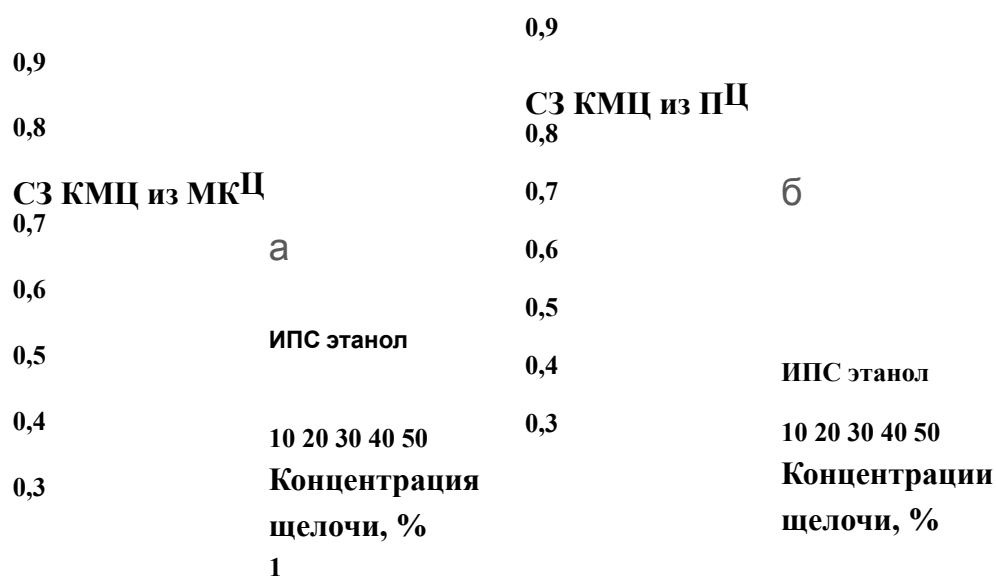


Рис. 6. Зависимости СЗ образцов КМЦ (а-из МКЦ; б-из ПЦ) от концентрации щелочи в среде ИПС и ЭС

Сравнительные результаты исследования влияния концентрации гидроксида натрия на СЗ продуктов показали, что при увеличении концентрации щелочи для МКЦ до 40% и для ПЦ до 30% достигают максимального значения СЗ КМЦ - 0,82:0,94 в среде ИПС и СЗ-0,75:0,88 в среде ЭС соответственно.

Данный факт объясняется тем, что МКЦ имеет высокоупорядоченную кристаллическую структуру и ее СК равна 83%, а СК ПЦ 17%. Поэтому для проникновения алкилирующего агента в кристаллическую структуру МКЦ требуются более концентрированные растворы щелочи, чем в случае ПЦ.

Увеличение расхода МХУК до 2,0-2,2 относительно 1 моля ангидроглюкозного звена, СЗ образцов КМЦ в случае использования ПЦ достигает 1,2, а в случае МКЦ 0,93, при суспензионном способе синтеза.

31

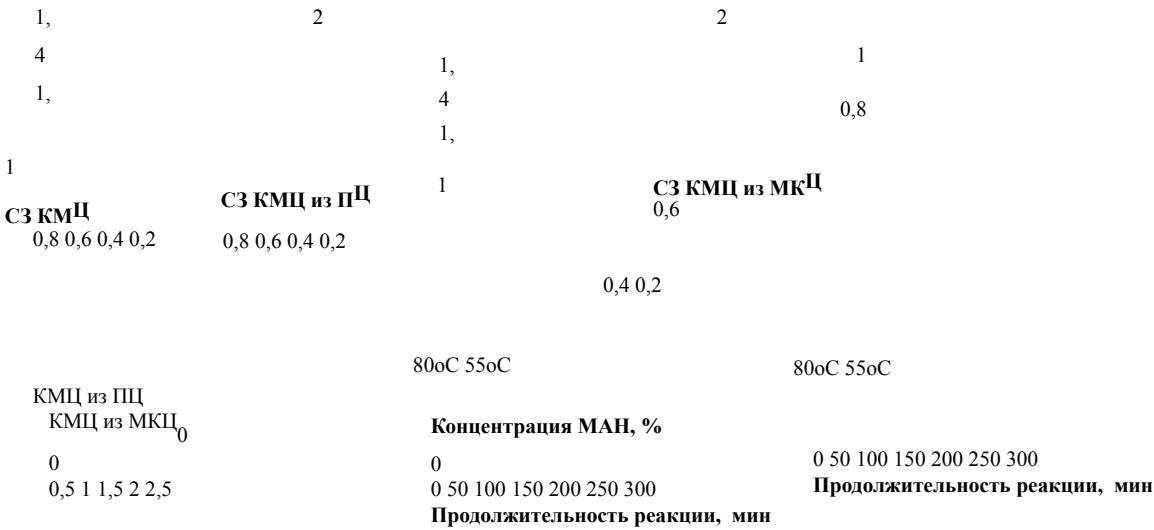


Рис. 7. Зависимость СЗ образцов КМЦ от расхода МХУК и продолжительности реакции при температуре 55⁰С и 80⁰С

Установлено, что в оптимальных условиях карбоксиметилирования ПЦ можно получить ПАЦ с высокой СЗ при расходе МХУК 2,0-2,2 моль на ангидроглюкозное звено целлюлозы в среде ЭС.

С увеличением продолжительности реакции карбоксиметилирования, значение СЗ КМЦ увеличивается, приближаясь к максимуму. При увеличении температуры от 55⁰С до 80⁰С продолжительность реакции резко уменьшается. Высокая реакционная способность и низкая молекулярная масса МКЦ и ПЦ позволяют проводить их алкилирование при малых жидкостных модулях, более эффективно используя реагенты в течение более короткого времени и в более мягких условиях.

Таблица 2

Качественные показатели образцов КМЦ, полученных суспензионным способом в среде ЭС

Исходное сырьё	Конц NaOH, Н,	Расход МАН, моль	Характеристики КМЦ				
			СЗ	СП	Раство	Сод.осн	рН

Образцы	СП	СК, %	%				римо сть в воде, %	овн в-ва, %	1 % раст вора
МКЦ	250	83	40	2,2	0,93	210	100	77,0	8,7
ПЦ	380	17	30	2,0	1,13	340	100	75,5	8,3

Как видно из таблицы 2, в оптимальных условиях, при однократном карбоксиметилировании щелочной ПЦ можно получить высокозамещенную ПАЦ суспензионным способом в среде ЭС.

Границы полной растворимости образцов КМЦ, полученных из МКЦ и ПЦ суспензионным способом, сравнительно ниже, чем моноаппаратным способом, при СЗ 0,35-0,38.

В четвертой главе «Технология производства низковязкой КМЦ и ПАЦ на основе МКЦ и ПЦ» приведены технологии производства низковязкой, низкозамещенной, водорастворимой КМЦ на основе МКЦ моноаппаратным способом и технологии производства низковязкой, высокозамещенной ПАЦ на основе ПЦ суспензионным способом.

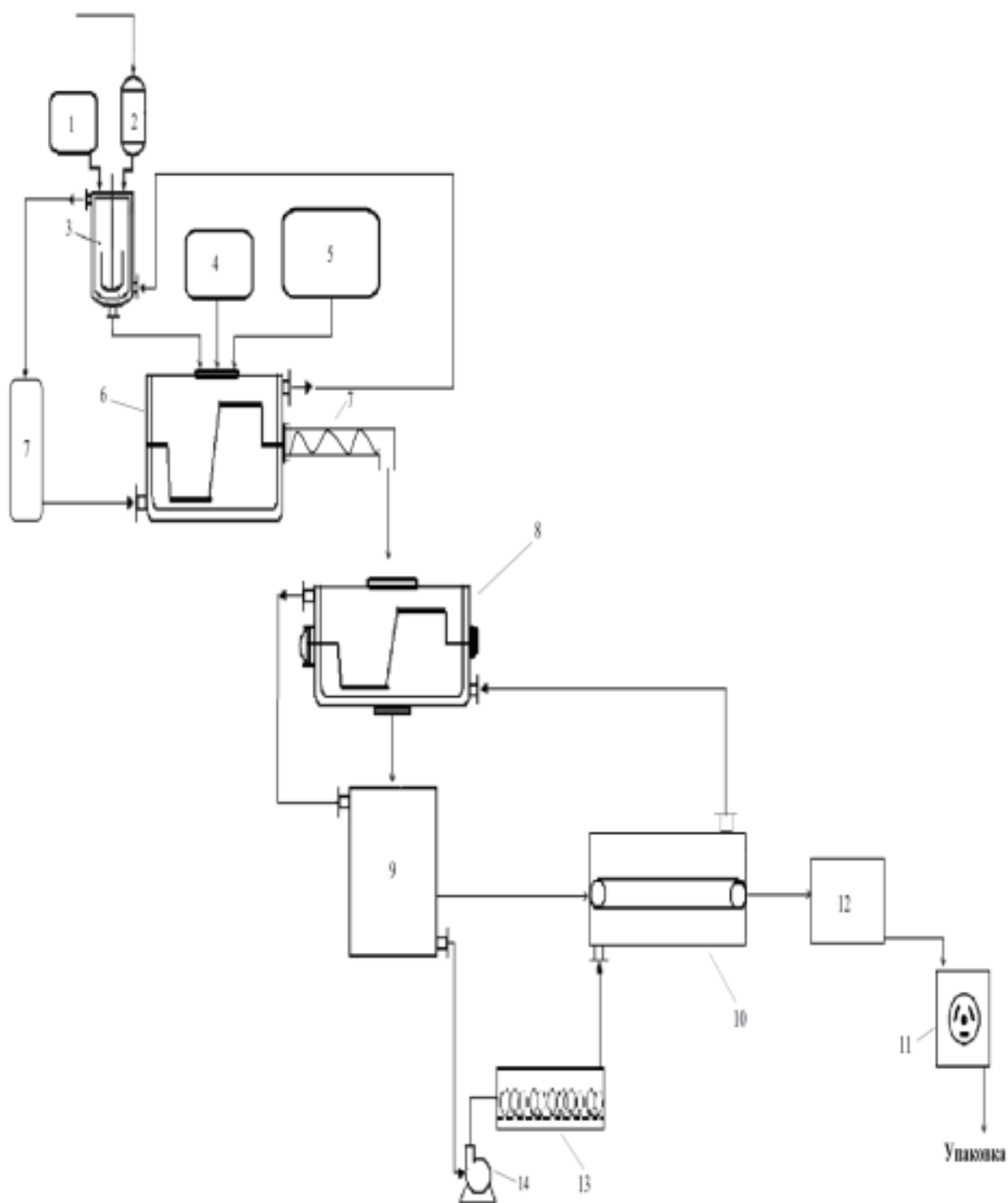


Рис. 8. Технологическая схема моноаппаратного производства низковязкой, низкозамещенной водорастворимой КМЦ из МКЦ

1- мерник для воды; 2- бункер для гидроксида натрия; 3- реактор для приготовления раствора щелочи; 4 – бункер для МАН; 5 – бункер для МКЦ; 6- реактор; 7- морозильник для охлаждения; 8 –реактор этерификации; 9- дозреватель; 10- туннельная сушилка; 11- ротационная мельница; 12 - бункер накопитель для КМЦ; 13- калорифер; 14- компрессор

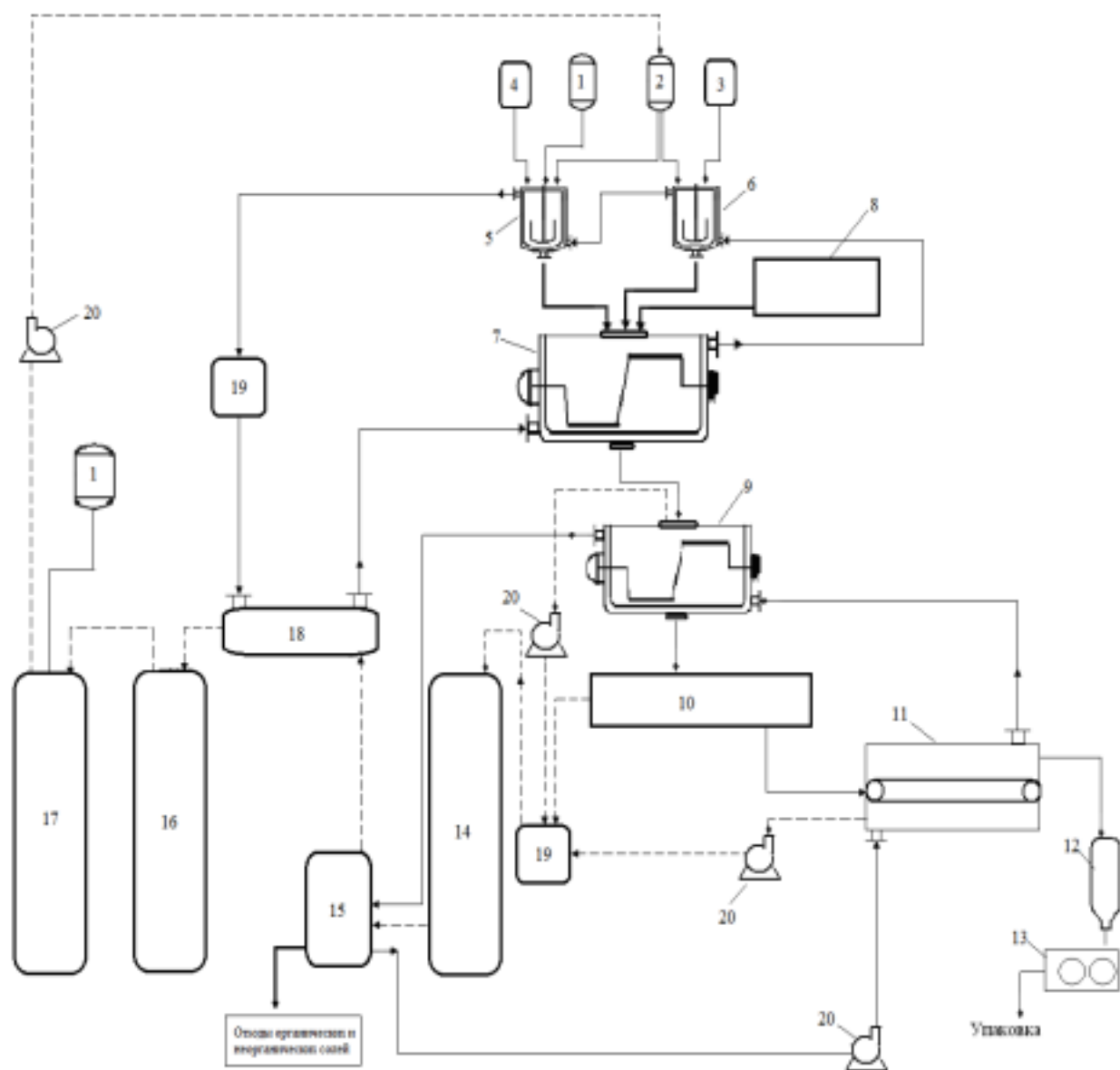


Рис. 9. Технологическая схема производства низковязкой, высокзамещенной ПАЦ на основе ПЦ суспензионным способом

1- мерники для измерения воды; 2 – мерники для этилового спирта; 3- бункер для МАН; 4 – бункер для гидроксида натрия; 5 – реактор для приготовления раствора щелочи; 6 – реактор для приготовления спиртового раствора МХУК; 7 – реактор реверсивной Z образной мешалкой для этерификации щелочной ПЦ; 8 – бункер для ПЦ; 9 – реактор этерификации; 10 – центрифуга; 11 – вакуумно-восстановительная сушилка, сушилка грабельная; 12 - бункер накопитель для ПАЦ; 13 – ротационная мельница; 14 – бункер накопитель для отработанного спирта; 15 – калорифер; 16 – бункер накопитель для чистого этанола; 17 – бункер для приготовления 60-70 % раствора этанола; 18 – конденсатор для ректификации спирта; 19- морозильник для охлаждения и конденсации спирто-водного раствора; 20 - компрессор

В пятой главе «**Возможные области практического применения низковязкой КМЦ**» приведены результаты экспериментальных исследований и возможности получения трудногорючих, высокопрочных, экологически безопасных отделочных материалов на основе древесной щепы и опилок посредством добавления низковязкой КМЦ и последующей обработки композиции растворами антипиренов, связующих и отвердителей и их

прессованием при высокой температуре, получены образцы трудногорючей ДСП, отвечающих по физико-механическим показателям и горючести действующим стандартам.

Для получения трудногорючих пресс-материалов состав древесно стружечной массы обрабатывали растворами фосфор- и азотосодержащих соединений, которые в структуре древесной щепы образуют дигидрофосфат аммония за счет химической реакции.

Таблица 3

Показатели горючести образцов ДСП, обработанных последовательно растворами ортофосфорной кислоты и аммиака

№	Конц. антипирена, %	Масса образца, г		Потеря массы, %	Температура отходящих газов, °С				
		До испытания	После испытания		1 мин	2 мин	3 мин	4 мин	5 мин
Промышленный образец ДСП									
1	0	112,5	4,6	96,0	260	700	750	-	-
ДСП обработанный антипиреном									
1	5	123	81,2	34	200	260	365	485	475
2	8	116,5	81,5	30	247	244	240	236	238
3	10	110,0	84,7	23	243	285	430	442	436
4	14	117,3	95	19	260	365	200	485	475
5	16	113,7	100,0	12	205	260	350	360	365
6	18	119,0	107,1	10	167	169	166	166	166
7	20	120,0	112,8	6	184	242	319	338	376

Как видно, потеря массы промышленного образца ДСП при горении в стандартных условиях составляла 96%. За 3 минуты образцы полностью сгорали в огненной трубе, и температура отходящих газов достигала максимального значения. Увеличение концентрации антипирена до 20% в структуре ДСП способствовало, в стандартных условиях их горения, потере массы всего 6%.

Несмотря на это, при включении в состав древесной щепы антипирена наблюдается резкое ухудшение физико-механических свойств образцов ДСП. Для повышения физико-механических показателей нами проведены исследования по добавлению в состав ДСП низковязкой КМЦ, которые способствуют химическому связыванию антипиренов в структуре древесной

щепы. Кроме того, заполнение микропор ДСП способствует увеличению её плотности и показателей физико-механических свойств получаемой ДСП (табл.4.).

Добавление в композицию ДСП низковязкой КМЦ способствует повышению равномерности распределения антипирена в древесной массе и повышению его термической устойчивости, а также увеличению плотности ДСП за счет заполнения пор древесной массы, что способствует снижению объема кислорода в порах ДСП.

35

Таблица 4

Физико-механические показатели образцов ДСП

Показатели	Пром. ДСП	Трудн. ДСП	Трудн. ДСП (с КМЦ)	По ГОСТу
Толщина, мм	16,0	16,0	16,0	14-20
Влажность, %	4,8	4,4	4,5	5-11
Разбухание по толщине за 24 часа, %	24,4	36,2	17,5	Не более 20
Плотность, кг/м ³	620	640	710	550-820
Предел прочности при изгибе МПА	13,6	9,9	14,0	14,0
Водопоглощение, % за 2 часа	13,6	26,0	12,5	12,0

При обработке древесной щепы ортофосфорной кислотой образуются химические связи с КМЦ в форме сложного эфира по всему объему и с аммиаком образуется однородно распределенный химически связанный антипирен - дигидрофосфат аммония.

Все вышеуказанное позволило нам сократить содержание в составе ортофосфорную кислоту и аммиак при одновременном повышении физико механических свойств и огнестойкости.

На основании результатов исследований разработан оптимальный состав для производства трудногорючих пресс-композиций и выпущена опытно промышленная партия трудногорючей ДСП на технологической линии ООО «Dealmar Dicount».

Таблица 5

Физико–механические показатели опытно-промышленной партии

ДСП

Показатели	Промышленн ый образец	Трудногорюче й ДСП по разработанной рецептуре	По ГОСТу 10632-2007
Толщина, мм	15	17	14-20
Влажность, %	7	11	5-13
Разбухание по толщине за 2 часа, %	21	22	20-30
Плотность, кг/м ³	660	738	550-820
Предел прочности при изгибе, МПа	14,0	13,1	11,5-13,0

Физико-механические показатели полученной опытно-промышленной партии трудногорючей ДСП соответствовали требованиям ГОСТ 10632-2007. Испытания на огнестойкость опытно-промышленной партии трудногорючей ДСП были проведены в технической лаборатории Институт пожарной безопасности МВД РУз и ГУП МВД РУз.

36

Таблица 6

Показатели горючести опытно-промышленный партии ДСП

№	Температура в реакционно й камере до введения образца, °С	Максимальн ая температура, °С	Время достижения максимальн ой температур ы, с	Масса, г		Потеря массы, %
				До испытания	После испытания	
Промышленные образцы ООО «Dealmar Discount»						
1	200	740	220	89	12	86,4
2	200	625	280	82	10	88,3
3	200	557	295	95	22	76,4
Средней		640,6	265,0			83,7
Опытно-промышленные образцы трудногорючей ДСП						
1	200	260	300	120	104	13,28
2	200	255	300	126	112	11,23

3	200	255	300	125	11	11,12
Средней		256,6	300,0			11,87

На основании проведенных исследований по определению горючести опытно-промышленная партия ДСП отнесена к группе «трудногорючие материалы» в соответствии требований ГОСТ 12.1.044.

Установлено, что добавление низковязкой КМЦ в состав композиции трудногорючей ДСП способствует повышению физико-механических показателей продукции, соответствующей требованиям ГОСТ 10632 «Древесно-стружечные плиты».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены сравнительные исследования условий щелочной обработки и этерификации МКЦ и ПЦ периодическим, полунепрерывным, суспензионным и моноаппаратным способами. Установлено, что для получения низковязких, водорастворимых образцов КМЦ из МКЦ и ПЦ приемлемы только суспензионные и моноаппаратные технологии их производства. Неприемлемость других способов обоснована не возможностью удаления избытка раствора щелочи и воды из щелочной МКЦ и ПЦ, что будет способствовать ускорению скорости побочной реакции разложения монохлорацетата натрия до гликолята натрия на стадии их этерификации.

2. Изучены влияния концентрации щелочи, температуры, расхода МАН, продолжительности реакции этерификации, размера частиц исходного сырья и других факторов на свойства конечного продукта, полученной моноаппаратным способом. Найдены оптимальные условия карбоксиметилирования МКЦ и ПЦ моноаппаратным способом. Впервые получены низкозамещенные, водорастворимые образцы КМЦ из МКЦ и ПЦ со СЗ 0,42-0,48 при расходе МАН 1,2-1,3 моль на 1 ангидроглюкозное звено целлюлозы.

3. Изучены кинетические зависимости скорости реакции этерификации МКЦ и ПЦ твердофазным способом в адиабатических условиях. Установлено,

37

что значения энергии активации реакции карбоксиметилирования МКЦ и ПЦ равна $E=4,0 \cdot 10^4$ Дж/моль и $E=3,011 \cdot 10^4$ Дж/моль соответственно. Удельный тепловой эффект МКЦ и ПЦ равны $Q_p=1797$ кДж/кг и $Q_p=1905$ кДж/кг соответственно.

4. Проведены исследования по получению высокозамещенных образцов КМЦ (ПАЦ) суспензионным способом. Определены оптимальные условия щелочной обработки и этерификации МКЦ и ПЦ в среде водно-органических растворителей. Установлено, что карбоксиметилированием щелочной ПЦ и МКЦ можно получить ПАЦ со СЗ 0,89-1,2 при расходе МХУК 2,0-2,0 моль на

элементарное звено целлюлозы в среде этилового спирта. Показаны границы полной растворимости образцов КМЦ, полученных из МКЦ и ПЦ суспензионным способом. При этом, образцы КМЦ из МКЦ и ПЦ, полученные суспензионным способом полностью растворимы в воде при $C_3=0,35-0,38$.

5. Разработана моноаппаратная технология производства низковязкой, низкозамещенной, водорастворимой КМЦ из МКЦ и ПЦ со $C_3=0,42-0,48$ (при расходе алкилирующего агента 1,2-1,3 моль). Разработана технология производства низковязкой ПАЦ из МКЦ и ПЦ суспензионным способом $C_3=1,13-1,21$ (при расходе алкилирующего агента 2,0-2,2 моль).

6. Показано новое направление в применении низковязкой КМЦ в производстве экологически безопасных, огнезащитных ДСП и получены лабораторные и опытно-промышленные партии трудногорючей ДСП. Установлено, что добавление низковязкой КМЦ в состав композиции трудногорючей ДСП повышает физико-механические показатели продукта. Показатели горючести опытно-промышленной партии ДСП, полученной на предприятии ООО «Dealmar Discount» исследованы в лаборатории ПТУ МВД РУз по ГОСТу 12.1.044 и отнесены к классу «трудногорючие материалы». Физико-механические показатели опытно-промышленной партии трудногорючей ДСП соответствовали требованиям ГОСТ 10632-2007.

YULDOSHOV SHERZOD ABDULLAEVICH

**OBTAINING, PROPERTIES AND DEVELOPMENT TECHNOLOGY OF
LOW VISCOSITY CARBOXYMETHYL CELLULOSE ON THE BASIS OF
MICROCRYSTALLINE AND POWDER CELLULOSE**

02.00.05 – Chemistry and technology of cellulose and cellulose-paper production

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

Tashkent – 2017

39

Subject of dissertation of the doctor of philosophy (PhD) is registered at the Supreme Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan № B2017.1.PhD/T22.

The dissertation was carried out at the Institute of Polymer Chemistry and Physics. The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is placed on the website of the Scientific Council (polchemphys.uz) and on the website of —ZiyoNET|| information-educational portal (www.ziynet.uz.)

Scientific supervisor: Abdushkur Abdukhalilovich Sarymsakov Doctor of Technical Sciences, Professor

Official opponents: Gappar Rakhmanberdiev

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Haytmetova Saida

Doctor of Philosophy on Chemical Sciences

Leading organization: Tashkent Institute of Textile and Light Production

The defense of the dissertation will take place on «__» _____ 2017 at «__» o'clock at a meeting of Scientific council DSc.27.06.2017.FM/K/T.36.01 at the Institute of Polymer Chemistry and Physics (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiri str., 7⁶, Tel.: (998-71)-241-85-94; fax: (998-71) 241-26-61; e-mail: polymer@academy.uz)

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of Institute of Polymer Chemistry and Physics (registration number_____) (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiri str., 7⁶, Ph.: (998-71)-241-85-94;).

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

S.Sh.Rashidova

Chairman of scientific council for
awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science
Professor, Academician

N.R.Vohidova

Scientific secretary of scientific council
on award of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science, Senior researcher

A.A.Atakhanov

Chairman of scientific Seminar under Scientific
council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Technical Science, Senior researcher

aim of the research work. Synthesis of low viscosity, water-soluble carboxymethyl cellulose (CMC) and high substituted polyanion cellulose (PAC) based on microcrystalline cellulose (MCC) and powder cellulose (PC), study of its properties and development of production technology.

The object of the research work. MCC and PC samples with different degree of polymerization (DP), degree of crystallinity (DC), synthesized CMC samples, fire retardant wood chipboard.

Scientific novelty of the research work:

for the first shown conditions of synthesis of a low-substituted, water-soluble CMC with DS of 0.42-0.48 on the basis of MCC and PC by monoapparatus way; for the first synthesized highly substituted PAC by carboxymethylation of MCC and PC in an ethyl alcohol medium;

it has established that kinetic parameters of heterogeneous carboxymethylation of MCC and PC as activation energy, reaction rate and thermal effect in adiabatic condition;

it has been developed a monoapparatus production technology of low-viscosity CMC and suspension technology production of low-viscosity PAC from MCC and PC;

it has established that including of low-viscosity CMC to the content of hard combustible press-composition improved physical-mechanical properties of wood particle board.

Implementation of there search results. Based on obtained results on synthesizing of low-viscosity CMC and PAC from MCC and PC, development of their production technology and application in practice:

It has obtained development batches of low-viscosity technical CMC from MCC and PC by a monoapparatus way on the pilot installation of Werner-Pfleiderer in the laboratory conditions (the act of operating a development batch of low-viscosity technical CMC in a pilot installation of Verner-Pfleiderer). According to developed technology in LLC Karbonam was produced 370 tons of technical CMC from local sources of raw materials for oil and gas industry (letter of —Uzbekneftegaz|| 23-10-01/26-677from23.02.2017y).

It was developed technological regulation of №TR_22235949-002:2016 "Production of technical Na-CMC from CC, lint, MCC and textile wastes", approved in LLC "Karbonam" and coordinated by JSC "O'ZLITINEFTGAZ". As a result, the developed technology could be made of import-substituting, export-oriented, low viscosity, low-substituted CMC grades based on local raw materials. **The structure and volume of the thesis.** Structure of dissertation consists of an introduction, five chapters, conclusion, list of references and applications. The volume of the thesis is 118 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I част; part I)

1. Йулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А., Сайпиев Т.С. Рашидова С.Ш.

Карбоксиметилцеллюлоза, перспективы производства и возможные области практического применения. // Ж. Композиционные материалы. Ташкент, 2010. - №3, -С. 63-71. (02.00.00. №4)

2. Йулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Получение

карбоксиметилцеллюлозы высокой степени чистоты // Журнал Доклады Академии наук Республики Узбекистан. Ташкент, 2016. -№2, -С.47-49 (02.00.00.№8).

3. Yuldoshov Sh.A., Atakhanov A.A.,Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh.

Carboxymethylation and oxidation reaction activity of cotton cellulose, microcrystalline cellulose and nanocellulose. // Journal of Nanoscience and nanotechnology: an Indian Journal. India, 2016, -vol.10, Iss. 6, -pp. 1-8. (02.00.00. №6)

4. Йулдошов Ш.А., Шукуров А.И., Сарымсаков А.А. Технология

производства огнезащитных, трудногорючих древесно-стружечных плит на основе местных источников сырья. // Журнал Химия и химическая технология. Ташкент, 2017. -№2, -С.54-60. (02.00.00. №3).

II бўлим (II част; part II)

5. Йулдошов Ш.А., Саримсоков А.А., Рашидова С.Ш. Низковязкая,

очищенная карбоксиметилцеллюлоза из МКЦ // Межд. конф.: «Actual problems of polymer chemistry and physics», 17-18 октября, 2006, Ташкент, ИХФП АН РУз, Сборник тезисов, -С. 156-158.

6. Йулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. «Обратный» способ

получения карбоксиметилцеллюлозы из микрокристаллической целлюлозы. // Региональная центрально-азиатская международная по химической технологии «ХТ-12», 27-28 марта, 2012, Ташкент, Сборник тезисов, -С. 145-147.

7. Йулдошов Ш.А., Сайпиев Т.С., Сарымсаков А.А. Низковязкая

карбоксиметилцеллюлоза из микрокристаллической целлюлозы. // Конф.молод.учен.: «Актуальные проблемы науки о полимерах». 8-9 октября, 2010, Ташкент, ИХФП АН РУз, Сб. тезисов, -С. 17-18.

8.Йулдошов Ш.А.,Сайпиев Т.С., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Новый

способ получения КМЦ из микрокристаллической целлюлозы // Межд. конф.: «Наука о полимерах: вклад инновационное развитие экономики», 8-10 ноября, 2011, Ташкент, ИХФП АН РУз, Сб. тезисов, -С. 124-126

9. Йулдошов Ш.А., Влияние параметров реакции на свойств получаемой

карбоксиметилцеллюлозы при этерификации микрокристаллической целлюлозы // Респ. конф.: «Роль полимерных материалов в инновационном развитии промышленности», 23 май, 2014, Ташкент, ИХФП АН РУз, Сбоник тезисов, -С. 38.

10. Йулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Исследование возможности получения полианионной целлюлозы. // Intern. conf. on Nanopolymeric systems on bases natural and synthetic polymers: Synthesis, properties and applications, November 5-6, 2014, Tashkent, Book of abstracts, -pp. 100.

11. Yuldoshov Sh.A., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh. Properties of high purified carboxmethyl cellulose solutions with various degree of substitution and degree of polymerization XVI Международной конференции по науке и технологиям СНГ-Корея, г. Москва, с 19 по 21 июля 2015 г, с. 273-279.

12. Йулдошов Ш.А., Шукуров А.И., Сарымсаков А.А. Суспензионная технология получения карбоксиметилцеллюлозы и способ ее очистки. // Республиканская конференция молодых ученых: Биоорганическая химия в решении актуальных задач здравоохранения и сельского хозяйства, 15-16 октября, 2016, Ташкент, ИБОХ им акад. С.А.Садыкова АН РУз, Сборник тезисов, -С.69-70.

13. Йулдошов Ш.А., Шукуров А.И., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Исследование получения карбоксиметилцеллюлозы на основе микрокристаллической и порошковой целлюлозы. // Республиканская научная конференция молодых ученых: «Высокотехнологические разработки в производстве», 14-декабря, 2016, Ташкент, ИОНХ АН РУз, Сборник тезисов, - С.48-49.

14. Йулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А. Производство экологически безопасных трудногорючих ДСП // Республиканская конференция молодых ученых: Биоорганическая химия в решении актуальных задач здравоохранения и сельского хозяйства, 15-16 октября, 2016, Ташкент, ИБОХ им акад. С.А.Садыкова АН РУз, Сборник тезисов, -С.70.

Автореферат «Ўзбекистон кимè журнали» таҳририятида таҳрирдан ўтказилди

Босишга рухсат этилди: 25.09.2017 йил.
Бичими 60x84¹/₁₆, «Times New Roman»
гарнитурда рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табағи: 2,75 Адади 70. Буюртма № ____.
Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институти босмахонаси.
Босмахона манзили: 100100, Тошкент ш., Шохжаҳон-5

