

**ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ PhD.03/30.12.2019.Т.78.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

НУРУТДИНОВА ФЕРУЗА МУИДИНОВА

***APIS MELLIFERA* АСАЛАРИЛАРИДАН ХИТИН-ХИТОЗАН
АЖРАТИБ ОЛИШ ВА УЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ
ХОССАЛАРИНИ ЎРГАНИШ**

02.00.14-Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Термиз-2020

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

Нурутдинова Феруза Муидиновна <i>Apis Mellifera</i> асалариларидан хитин-хитозан ажратиб олиш ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш	3
Нурутдинова Феруза Муидиновна Выделение хитина-хитозана из подмора пчёл <i>Apis Mellifera</i> и изучение их физико-химических свойств.....	21
Feruz Nurutdinova Extraction of chitin-chitosan from the death of bees <i>Apis Mellifera</i> and the study of their physic-chemical propertis	39
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	43

**ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.Т.78.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

НУРУТДИНОВА ФЕРУЗА МУИДИНОВА

***APIS MELLIFERA* АСАЛАРИЛАРИДАН ХИТИН-ХИТОЗАН
АЖРАТИБ ОЛИШ ВА УЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ
ХОССАЛАРИНИ ЎРГАНИШ**

02.00.14-Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Термиз – 2020

Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2020.2.PhD/T1526 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Бухоро давлат университетида бажарилган.

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

Илмий раҳбар:

Ихтиярова Гулнора Акмаловна
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Каримов Масъуд Убайдулла ўғли
техника фанлари доктори

Кенжаев Даврон Ражабович
техника фанлари фалсафа доктори (PhD)

Етакчи ташкилот:

Тошкент кимё-технология институти

Диссертация ҳимояси Термиз давлат университети ҳузуридаги PhD.03/30.12.2019.T.78.01 рақамли илмий кенгашнинг «15» 07 2020 йил соат 14⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 190111, Сурхондарё вилояти, Термиз шаҳри Баркамол авлод кўчаси, 43 уй. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

Диссертация билан Термиз давлат университетининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№12 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 190111, Сурхондарё вилояти, Термиз шаҳри Баркамол авлод кўчаси, 43 уй. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

Диссертация автореферати 2020 йил «4» 07 куни тарқатилди.

(2020 йил «4» 07 даги 2 рақамли реестр баённомаси).



И.А. Умбаров

Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш раиси, т.ф.д.

Ш.А. Касимов

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

Ф.Б. Эшқурбонов

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

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Дунё микёсида жадал ривожланаётган табиий полимерлар соҳасидаги муҳим илмий йўналишлар қаторида биопарчаланувчи аминополисахаридлар хитин ва хитозан муҳим ўрин тутди ва тўқимачилик, озиқ-овқат саноатининг турли тармоқларида, тиббиётда истиқболли биоматериаллар сифатида, шунингдек, янги табиий бирикмалар синтезида кенг қўлланилади. Бугунги кунда тўқимачиликда табиий полимерлар асосидаги қуюқлаштирувчиларга бўлган талаб уларни ишлаб чиқариш ҳажмининг ярмидан кўпроғини ташкил этади. Шунинг учун, биополимерларни давр талабига мос бўлган янги хоссаларини яратиш мақсадида уларни кенг қамровли тадқиқ этиш долзарб муаммолардан биридир.

Жаҳонда плёнка ҳосил қилувчи, қовушқоқ, антибактериал, гигиеник, сорбцион, паст токсиклик ва биологик парчалануш каби хусусиятларни намоён қиладиган хитин ва хитозанни ажратиб олишга йўналтирилган илмий-тадқиқот ишларига эътибор қаратилмоқда. Хитозан макромолекуласининг ноёб тузилиши ва мусбат зарядланган бўлиши, унинг амалда қўлланилиш соҳаларини кенгайтиради. Тўқимачилик саноатининг ривожланиши асосан рақобатбардош маҳсулотлар ишлаб чиқаришга қаратилган бўлиб, айниқса, матоларни бўяш учун биопарчаланувчи полисахаридлар асосидаги табиий полимерлардан фойдаланиш долзарб ҳисобланади.

Мамлакатимизда кимё саноатида янги турдаги материаллар ишлаб чиқариш йўналишида маълум натижаларга эришилди, жумладан маҳаллий бозорни импорт ўрнини босувчи кимёвий реагентлар билан таъминлаш соҳасида кенг қўламли тадбирлар амалга оширилди. Таъкидлаш жоизки, Республикаимизда, инновацион технологияларни тадбиқ этиш орқали саноат объектларини юритишнинг илмий асосланган тизими ва атроф-муҳитни муҳофаза қилишнинг чора-тадбирларини амалга оширишга катта эътибор қаратилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ «Маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида, юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни янада жадаллаштириш, сифат жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзгартиришга» қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада республикаимизда маҳаллий хом ашёлардан хитин ва хитозанни ажратиб олиш ҳамда физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш, уларни пахта-ипак аралаш толали матолар учун қуюқлаштирувчилар сифатида тўқимачилик саноати учун қўллаш муҳим аҳамият касб этмоқда.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги ПФ-4947-сонли Фармони ва 2019 йил 3 апрелдаги «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг

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

инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-4265-сонли Қарори ижросини таъминлашда ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Ушбу тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. “Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар” устувор йўналишига мувофиқ амалга оширилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Хитин, хитозан ва унинг ҳосилаларини синтез қилиш, шунингдек уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш соҳасида илмий-тадқиқот ишларини амалга ошириш, ҳамда ривожлантириш бўйича R.A.A. Muzzareli, S.M. Hudson, R. Julia, В.П. Варламов, К.Г. Скрябин, Г.А. Вихорева, В.М. Воробьева, О.С. Ларионова, Н.З. Хисматуллин, С.В. Немцев, В.М. Быкова, В.Ю. Новиков, И.Н. Коновалова, Е.Н. Рипачева, З.Н. Загребина ва бошқа шу каби чет эл олимлари томонидан фундаментал тадқиқотлар олиб борилган.

Республикада ипак курти ғумбагидан хитин, хитозан, карбоксиметил-хитозан олиш ва уларнинг пахта чигитларини капсулалаш учун ишлатилиши академик С.Ш. Рашидова, Н.Р. Вахидова, О.Б. Клычева ва бошқа олимларнинг изанишларида ўз аксини топган. Хитин ва хитозан ёрдамида аралаш толали матоларни бўйлаш ва пардозлаш соҳасида рус олимларидан В.В. Сафонов, Н.Р.Вахитова, И.Ключкова, И.И.Манюкова, Ф.И.Садов, ўзбек олимларидан М.З.Абдукаримова, Г.А. Ихтиярова, И.А.Набиева, Д.Б.Худойбердиева ва бошқаларнинг илмий изланишларида ўз ечимини топган. Бироқ, *Apis Mellifera* жонсиз асаларисидан хитозан синтез қилиш технологияларини, ҳамда хитозаннинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш ва хитозанни чет элдан келтириладиган қимматбаҳо импорт ўрнини босадиган қуюқлаштирувчилар миқдорини камайтириб, қуюқлаштирувчи композиция сифатида бўёқларнинг юқори даражада ранг хусусиятини таъминлаб аралаш пахта ипак толали матоларга гул босишда ишлатилишини ўрганиш бугунги кунда аҳамиятга эга.

Шунга қарамай, айти пайтда *Apis Mellifera* жонсиз асалариларидан хитин-хитозан ажратиб олиш, фаол бўёқлар билан аралаш толали матоларни пардозлашда хитозан билан модификацияланган крахмал асосида қуюқлаштирувчилар яратиш ва матоларнинг босма техник хоссаларини ўрганишга бағишланган тадқиқотлар ечилмаган муаммо бўлиб қолган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажариладиган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Бухоро давлат университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг ОТ-А-12-11 “Полиакрилатлар, хитозан ва унинг ҳосилалари асосида нанокомполитли тўқимачилик материаллар олишнинг лаборатория технологиясини ишлаб чиқиш” мавзусида (2017-2018 йй.), ҳамда ФЗ-20119081633 “Маҳаллий *Apis Mellifera* жонсиз асаларилардан хитин ва хитозан синтез қилиш ва улар асосида биопарчаланувчи полимер плёнкалар

олиш” мавзусидаги (2020-2022 йй.) амалий лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади маҳаллий хом ашёлардан хитин ва хитозан ажратиб олиш технологиясини яратиш, аралаш пахта-ипак толали матоларни фаол бўёқлар билан бўяш учун қуюқлаштирувчи восита сифатида фойдаланган ҳолда, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

Apis Mellifera жонсиз асаларидан хитиназа ферменти ёрдамида хитин ва хитозан ажратиб олиш жараёнининг асосий қонуниятларини ўрганиш ва хитозаннинг макромолекуляр занжирини сувли эритмаларда синтез қилиш учун кинетик қонуниятларни яратиш;

ажратиб олинган хитин ва хитозаннинг физик-кимёвий, реологик хоссалари ва структура тузилишини аниқлаш;

хитозан асосида яратилган қуюқлаштирувчининг *Aspergillus terreus* замбуруғларига нисбатан антибактериал ва гигиеник хусусиятларини аниқлаш;

синтез қилинган хитозан ва карбоксиметилкрахмалдан фойдаланган ҳолда пахта-ипак аралаш толали матолари фаол бўёқлар билан гул босиш технологиясини такомиллаштириш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида жонсиз асаларидан олинган хитин ва хитозан, пахта- арқоқ, ипак -танда аралаш толали мато (64:36), фаол бўёвчи моддалар, полимерлар: гуруч ва маккажўхори крахмали, шунингдек, “Навоиазот” АЖ томонидан ишлаб чиқарилган акрил эмульсияси ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети сифатида хитин ажратиб олиш жараёнлари, хитозан синтези усули, физик-кимёвий ва реологик хоссаларини ўрганиш, шунингдек, гул босиш жараёнини такомиллаштирадиган, пахта-ипак аралаш толали матолар сифатини яхшилаш учун хитозан ва карбоксиметилкрахмал қуюқлаштирувчиларни фаол бўёқлар билан гул босишда қўллаш ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда замонавий назарий ва экспериментал тадқиқот усуллари: ИҚ спектроскопия, оптик микроскопия, вискозиметрия, реология, гул босилган матоларнинг физик-кимёвий, мустаҳкамлиги ва сифат хусусиятларини аниқлаш каби тегишли ГОСТларга мувофиқ усуллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор маҳаллий хомашё *Apis Mellifera* жонсиз асалариларидан хитин ажратиб олинган ва хитозан синтез қилинган;

Apis Mellifera жонсиз асаларисидан хитиназа ферменти муҳитида хитозан синтез қилиш жараёни ишлаб чиқилган ва аминполисахариднинг молекуляр структуралари аниқланган;

синтез қилинган хитозаннинг физик-кимёвий, реологик хоссалари ўрганилган ва *Bombyx mori* хитозанига нисбатан таққослаганда макбул шароитлар аниқланган;

Apis Mellifera жонсиз асаларисидан ажратиб олинган хитозанга асосланган мақбул қуюқлаштирувчи таркиби ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

Apis Mellifera жонсиз асаларисидан хитозан ажратиб олишнинг лаборатория технологияси ишлаб чиқилган;

хитозан ва модификацияланган крахмалдан фойдаланиб аралаш толали матоларга гул босишда қуюқлаштирувчининг янги таркиби ишлаб чиқилган;

пахта-ипак аралаш толали матони пардозлаш учун хитозан ва карбоксиметилкрахмал асосида қуюқлаштирувчининг янги таркиби таклиф этилган;

пахта-ипак толали матоларни фаол бўёвчи моддалар билан гул босиш жараёнининг технологияси такомиллаштирилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. ИҚ спектроскопия, оптик микроскопия, вискозиметрия каби замонавий физик-кимёвий усуллар билан тасдиқланган. Хулосалар математик статистика усуллари билан қайта ишланган ва тажриба натижалари асосида таҳлил қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти маҳаллий хом ашё ресурсларидан хитин ажратиб олиш, *Apis Mellifera* жонсиз асалариларидан хитозан синтез қилиш ва уларнинг физик-кимёвий, реологик, қовушқоқлик хоссаларини ўрганиш, шунингдек аралаш толали матоларга гул босиш учун улар асосида қуюқлаштирувчи таркиби таклиф қилингани билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, ўтказилган саноат синовлари натижасида хитозан ва модификацияланган крахмалдан фойдаланиб ишлаб чиқилган қуюқлаштирувчи таркиблардан аралаш толали матоларга гул босишда қўллаш мумкинлигини кўрсатилган. *Apis Mellifera* жонсиз асаларидан хитиназа ферменти ёрдамида хитин ва хитозан ажратиб олиш жараёнининг асосий қонуниятларидан хитозаннинг макромолекуляр занжирини сувли эритмаларда синтез қилиш учун фойдаланиш мумкин.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Пахта-ипак толали матоларга гул босиш жараёнида хитозандан қуюқлаштирувчи компонент сифатида фойдаланиб рақобатбардош қуюқлаштирувчи ишлаб чиқариш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

Apis Mellifera жонсиз асалариларидан ажратиб олинган хитозан асосида қуюқлаштирувчи олиш технологияси “Buxoro Brilliant Silk - BBS” Бухоро – Хитой қўшма корхонаси МЧЖ да жорий этилган (“Ўзтўқимачиликсаноат” уюшмасининг 2020 йил 12 июндаги СТ/22-110-сонли маълумотномаси). Натижада, олинган хитозанни чет элдан келтириладиган DGT қуюқлаштирувчиси ўрнида пахта-ипак толали матоларга гул босишда қўллаш имконини берган;

хитозан ва модификацияланган крахмал асосида ишлаб чиқилган қуюқлаштирувчи таркиблардан “Buxoro Brilliant Silk -BBS” Бухоро – Хитой қўшма корхонаси МЧЖ да пахта-ипак аралаш матоли синов тўплами партиясига гул босишда қўлланилган (“Buxoro Brilliant Silk -BBS” Бухоро –

Хитой кўшма корхонаси МЧЖ нинг 2020 йил 12 июндаги 37/1-сонли маълумотномаси). Натижада, гул босилган аралаш толали матоларнинг мустаҳкамлиги, босма-техник ва колористик хоссаларини яхшилаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 8 та илмий конференцияда, жумладан 4 та халқаро конференция ва 4 та республика илмий амалий конференцияларида апробациядан ўтган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 16 та илмий иш чоп этилган, Шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг (PhD) докторлик диссертациялари асосий натижаларини чоп этиш учун тавсия этилган нашрларда 5 та мақола жумладан, 1 таси хорижий журналлар ва 4 таси республика журналларида нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 110 бетни ташкил қилади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида олиб борилган илмий тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён этилган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, уларнинг илмий ва амалий аҳамиятлари очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Хитин сақловчи хомашёни қайта ишлаш замонавий технологияси, унинг тузилиши, олиниши, хоссалари ва қўлланилиши”** деб номланган биринчи бобида турли хомашёдан хитин ва хитозан олиш усуллари ва синтезига бағишланган замонавий адабиётларнинг таҳлили келтирилган. Хитин ва хитозан ажратиб олиш, хитозаннинг ҳосилалари синтези бўйича адабиётлар маълумотлари системалаштирилган ва танқидий нуқтаи назардан кўриб чиқилган, шунингдек уларнинг физик-кимёвий хоссалари ўрганилган.

Диссертациянинг **“Маҳаллий хомашёлар асосида хитин ва хитозан синтез қилиш ва уларнинг хоссаларини ўрганиш”** деб номланган **иккинчи бобида** турли хил хомашёлардан хитин ва хитозан ажратиб олишнинг лаборатория технологияси, синтез жараёнлари (схема), жонсиз асаларидан ажратиб олинган хитозаннинг реологик хоссалари қовушқоқлик, тиксотропия ва оқувчанлик каби усуллари ва унинг физик-кимёвий тадқиқот усуллари билан олиб борилган изланишлар хақида батафсил асослаб берилган.



1-расм. Турли хил хом ашёлардан хитин ва хитозан ажратиб олиш схемаси.

Ажратиб олинган хитозан иштирокида қуюқловчилар таркиби ва олинган карбоксиметилкрахмал билан пахта-ипак толали матоларга гул босиш жараёнларининг анъанавий технологияси ва фаол бўёвчи моддалар билан ҳосил бўлган босма бўёқларнинг ва улар иштирокида гул босилган матоларнинг колористик, босма-техник, эксплуатацион хоссаларини ўрганиш усуллари тадқиқ этилган.

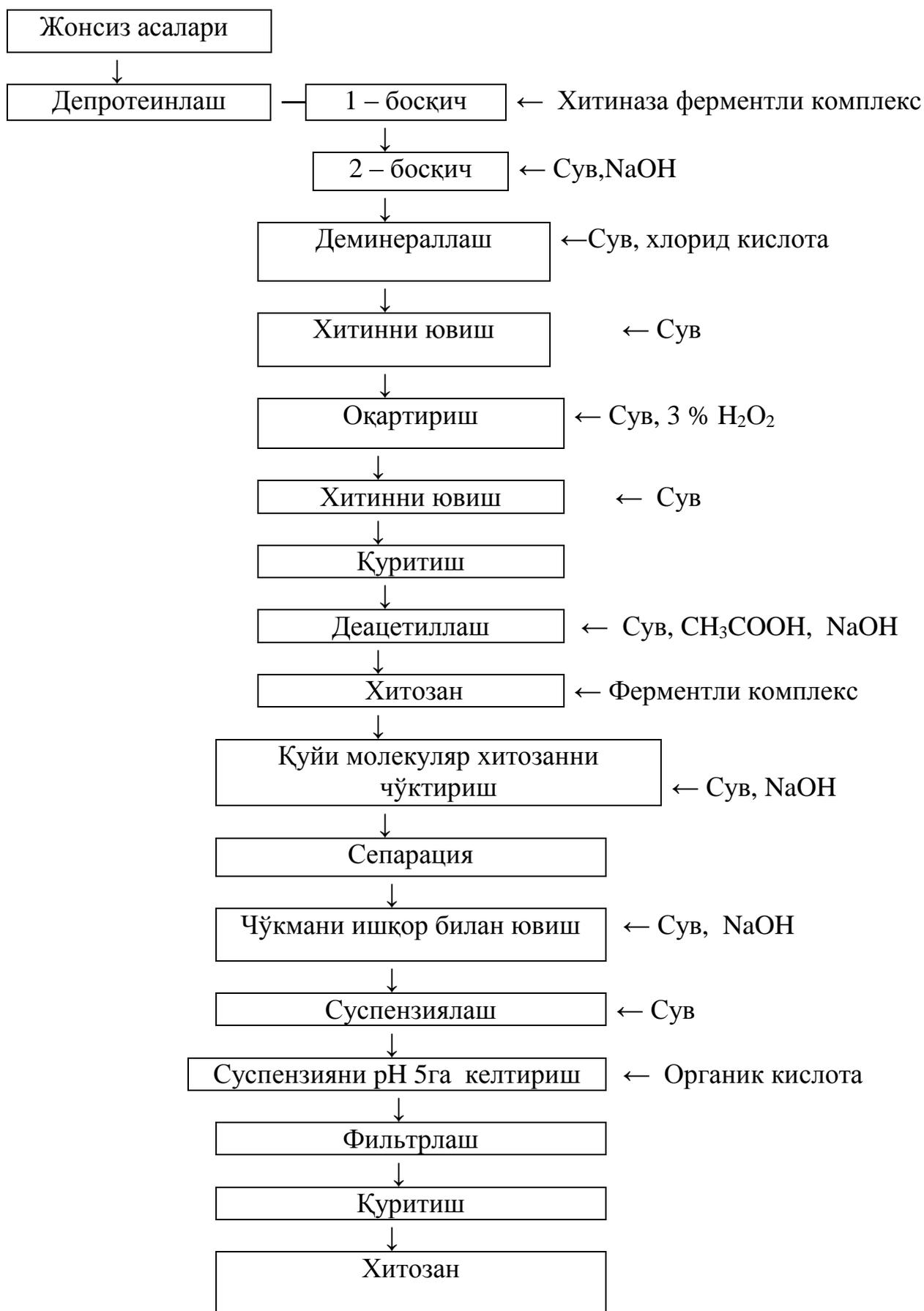
Диссертациянинг “*Apis Mellifera* жонсиз асалариларидан хитин-хитозан биополимерлар ва карбоксиметилкрахмални ажратиб олиш усулини яратилиши” деб номланган учинчи бобида маҳаллий *Apis Mellifera* жонсиз асалариларидан хитин ва хитозаннинг лабораторияда олиш технологияси ишлаб чиқилган. Жонсиз асаларилар юпқа қатлам қилиб тахминан 35°C ҳароратда қуритилди (1-расм). Қуритилган хом ашёнинг 30 г массаси майдаланди ҳамда депротейнлаш (ДП) ва деминераллаш (ДМ) реакциялари ўтказилди.

Депротейнлашни икки босқичда хитиназа ферменти иштирокида хом ашё 100°C ҳароратда 1 соат давомида 0,5 Н ли натрий гидроксид эритмаси билан ишлов берилиб амалга оширилди. Ҳар бир жараёндан ажратиб олинган маҳсулот дистилланган сувда нейтрал муҳит ҳосил бўлгунча (рН= 7) ювилди.

Деминераллаш жараёни Наскман усулида жонсиз асаларини хона ҳароратида 5 соат давомида 2 М хлорид кислотаси билан ишлов бериш орқали амалга оширилди. Хитинни 85°C да 4 соат давомида натрий гидроксиднинг сувдаги 35%-ли эритмаси билан деацетиллаб (ДА) хитозан ажратиб олинди этанолда ювилди, ҳамда 50-55°C да қуритилди.

ДА реакцияси полимердаги гликозид боғларнинг узилиши билан бирга содир бўлади. Хитозан молекуляр массаси бўйича полидисперс D-глюкозамин бўлиб, таркибида 5-15% ацетамид гуруҳларини ва 1% гача аминокислоталар ва пептидлар билан боғланган гуруҳларни сақлайди.

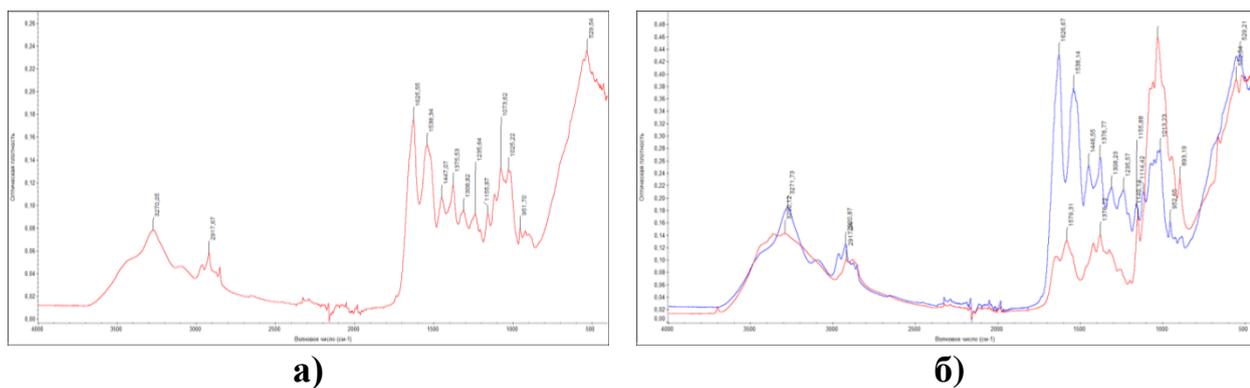
Хитозан юқори ҳароратда қуритилганда зичлиги ортади, қораяди ва эрувчанлигини йўқотади, бу эса унинг қўлланилиш имкониятларини пасайтиради. Кейинчалик олинган маҳсулот масса 3%-ли водород пероксид эритмаси билан оқартирилди ва этанол билан бир неча бор ювилди ва оч-жигар рангли хитозан (рН=5) ажратиб олинди.



2-расм. *Apis Millifera* жонсиз асаларидан хитин ва хитозан ажратиб олишнинг лаборатория технологияси
 Шундан сўнг *Apis Mellifera* жонсиз асалариларидан ажратиб олинган

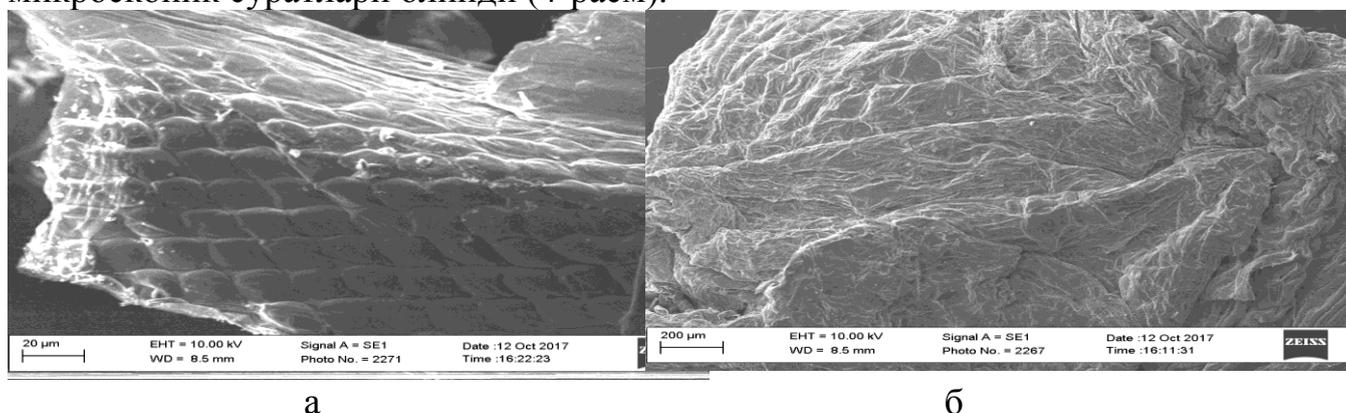
хитин ва хитозаннинг физик-кимёвий хоссалари яъни ИҚ спектрларни олиш орқали ўрганилди.

3-расмдан кўриниб турибдики, хитиннинг ИҚ спектрида $-N-H$ боғланишнинг тебранишларига тегишли бўлган 3290 см^{-1} соҳадаги ютилиш чизиқлари, шунингдек $-CH_3$ гуруҳнинг мавжудлигидан далолат берувчи 1371 см^{-1} соҳадаги ютилиш чизиқлари ва $C=O$ гуруҳи учун хос бўлган 1579 см^{-1} соҳадаги чизиқлар кузатилади. Хитозаннинг ИҚ спектрида NH_2 -гуруҳнинг мавжудлигини кўрсатувчи 3272 см^{-1} ва $1377-1028\text{ см}^{-1}$ соҳалардаги чизиқлар намоён бўлади. Бунда $1360-1000\text{ см}^{-1}$ соҳада барча аминлар учун хос бўлган ютилиш чизиқлари пайдо бўлиб, уларни молекуланинг занжиридаги $C-N$ боғлар келтириб чиқаради. Хитин ва хитозан намунасида, шунингдек CH_2- ва CH_3- гуруҳларнинг деформацион тебранишларига тегишли бўлган чизиқлар максимуми 1446 см^{-1} соҳада ва OH -гуруҳнинг деформацион тебранишлари учун хос бўлган чизиқлар 1373 см^{-1} соҳада намоён бўлади. Хитозан намунасида OH -гуруҳнинг тебранишларига мос келувчи ўртача интенсивликдаги кенг ютилиш чизиғи $1320-1387\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади.



3-расм. Жонсиз асаларилардан олинган а)-хитин ва б)- хитозаннинг ИҚ спектрлари

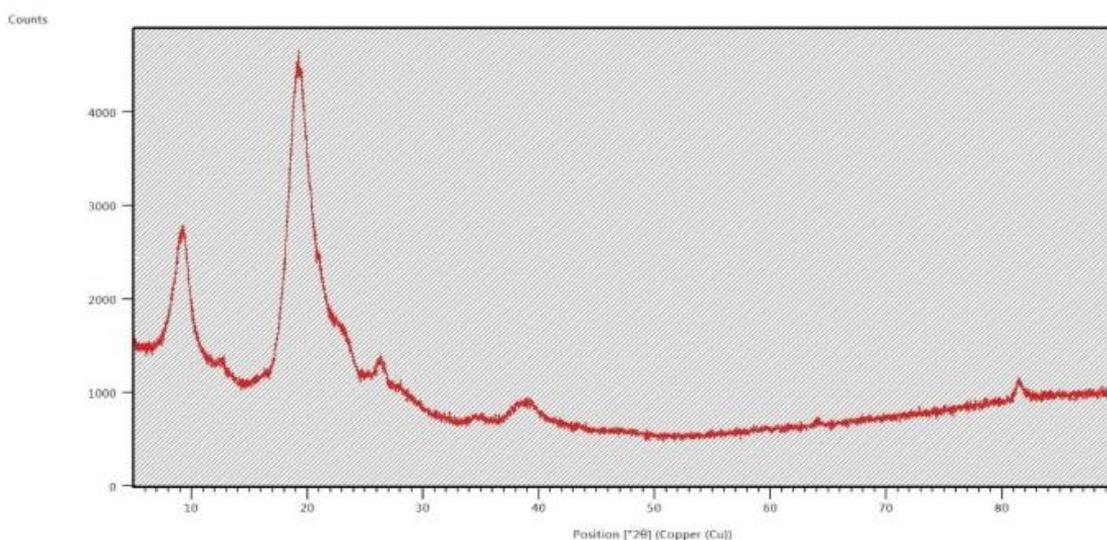
Шу билан бирга асаларилардан олинган хитозаннинг элемент анализи ҳам тадқиқ этилди ва сканерловчи микроскоп ёрдамида хитин ва хитозаннинг микроскопик суратлари олинди (4-расм).



4-расм. а)-хитин ва б)-хитозаннинг электрон микроскопик суратлари

4-расм маълумотларидан кўринадикки, хитинга ишқор эритмаси таъсир қилинганда хитин намунасининг тартибли тахланма устмолекуляр структураси ўзгариб қисман тартбсиз ҳолатга ўтади ва аморфлашади. Аммо аморф ҳолатдан ташқари қисман хитинга хос бўлган кристалл ҳолати ҳам сақланиб қолади.

Шунингдек хитинни деацетиллаш натижасида олинган хитозаннинг рентген дефрактограммаси олиниб натижалар таҳлил қилинди. Рентген дефрактограмма тадқиқотидан кўринадикки, хитозан ва хитин молекулаларининг кристаллик ҳолати деацетиллаш (ДА) турли хил фоизларда олиб борилганда (ДА-8%, 36%, 57%, 81%) хитиннинг кристалланиш даражаси тушиб кетиши, бу эса айниқса деацетиллаш 36%га етганда хитиннинг уч ўлчамли тақсим даражасининг пасайиши маълум бўлди. 5-расм маълумотлари шуни кўрсатадики, хитин ишқор эритмаси билан ишлов берилганда молекулалари тезда аморф ҳолатга, сўнгра кристалл ҳолатга ўтади, аморфланиш содир бўлади, кристалл панжара аста-секин йўқ бўлади. ДА 57% ли намунада ўта сезиларли тузилма аморфизацияси аниқланди. $2\theta = 19.5^\circ$ ва 10.2° бурчакларида интенсив дефракцион максимумлар кузатилди. Хитозан молекуласининг кристалл панжараларининг тузилиши эса бу соҳада сақланиб қолади, аммо бошқа текисликда кристаллик тузилма дефектли ёки бузилган бўлади.



5-расм. Асаларилардан олинган хитозаннинг рентгенограммаси

Молекуляр ва рентгенографик маълумотларга кўра, хитин деацетилланганда у хитозан шаклига ўтади, хитозаннинг молекуляр структураси ва кристаллари хитиннинг молекуляр структураси ва кристалларидан фарқ қилади. Шундай қилиб, янги хом ашё манбаси – *Apis Mellifera* маҳаллий асаларилар асосида хитин ва хитозан аминополисахаридлари молекуляр массаси ва азот миқдори билан фарқ қилиши исботланди.

Хитозаннинг табиий келиб чиқиши ҳамда қайта тикланиш даражасини

хисобга олган ҳолда, бу хом ашё матоларга гул босиш учун қўлланиладиган қуюқлаштирувчилар олишда асосий компонент сифатида катта амалий аҳамият касб этади. Маълумки, хитозан таркибидаги амина гуруҳ кучсиз асос хоссаларини намоён қилади. Қуюқлаштирувчиларнинг концентранган сувли эритмалари ва гул босиш бўёқларнинг асосий реологик хоссалари сифатида қовушқоқлик, тиксотропия ва оқувчанликни кўрсатиш мумкин. Шу мақсадда тадқиқотда тут ипак қуртидан ва асаларилардан олинган хитозанни солиштирган ҳолда физик-кимёвий параметрлари ҳамда қовушқоқлиги ўрганилди (1-жадв.)

1-жадвал

Турли хил хомашёдан олинган хитозаннинг физик-кимёвий параметрлари

№	Номи	Ташқи кўриниши	Намлик, %	Қовушқоқлик Па*с10 ⁻³	Умумий азот миқдори, %	Молекуляр масса, кДа
1	<i>Apis Mellifera</i> асаларидан олинган хитозан	Оч жигар ранг	10,3	3,28	8,31	162
2	<i>Bombyx mori</i> Тут ипак қуртидан олинган хитозан	Оч жигар ранг	9,6	2,86	7,37	282

Тўқимачилик саноатида кўпинча консервантлар (антимикроб воситалар) қўлланилади, улар тайёр қуюқлаштирувчиларнинг бузилиб кетишига йўл қўймайди. Матоларни моғор замбуруғлар таъсиридан биологик ҳимоя қилишнинг истиқболли усули сифатида охириги вақтларда биоцид хусусиятларга эга бўлган қуюқлаштирувчилар қўлланилмоқда.

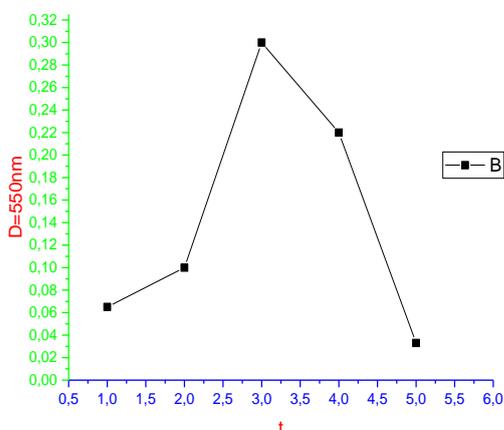
Шунга мувофиқ, матоларга гул босишда қўлланиладиган фаол бўёвчи моддалар учун аралаш қуюқлаштирувчиларнинг фунгицид хоссалари ҳам ўрганилди. Зарар етказувчи бундай микроорганизмлар вакили сифатида мицелиал замбуруғларни кўрсатиш мумкин.

Шунга мувофиқ, мицелиал замбуруғлар учун бой субстрат хисобланган 6° баллингли суслони сақловчи Чапек-Докс электив муҳитидан фойдаландик. Чапек-Докс озик муҳитининг кимёвий таркиби (г/л): глюкоза – 30,0; NaNO₃ – 3,0; K₂HPO₄ – 1,0; MgSO₄·7H₂O – 0,5; KCl – 0,5; FeSO₄·7H₂O – 0,01; агар-агар – 25; дистилланган сув – рН 6-6,5. Муҳит 1,0 атм да стерилизация қилинди.

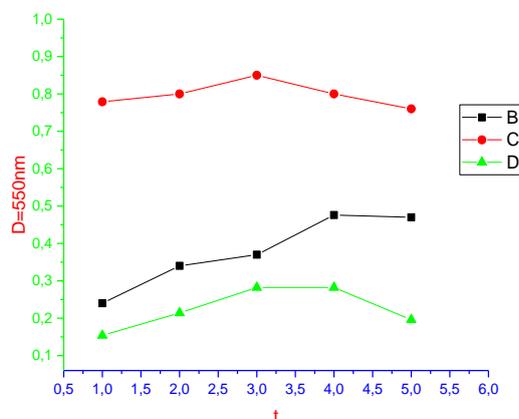
Ўстириш учун ЎзР ФА Микробиология институтининг замбуруғлар коллекциясидан олинган целлюлотик фаол *Aspergillus terreus* замбуруғнинг тоза штамми қўлланилди. Қуюқлаштирувчилар намунасини сақлаган муҳитда замбуруғлар 28°С ҳароратда 5 сутка давомида термостатда ўстирилди. Фунгицид фаоллик *in vitro* шароитида аниқланди. Янги

тайёрланган қуюқлаштирувчилар асептик шароитда нисбатлари 1:2 бўлган миқдорда киритилди. Оптик зичлик 550 нм да спектрофотометрда ўлчанди.

Намуналарнинг оптик зичликлари бу қуюқлаштирувчилар мицелиал замбуруғлар таъсирига чидамли эканлигини кўрсатди.



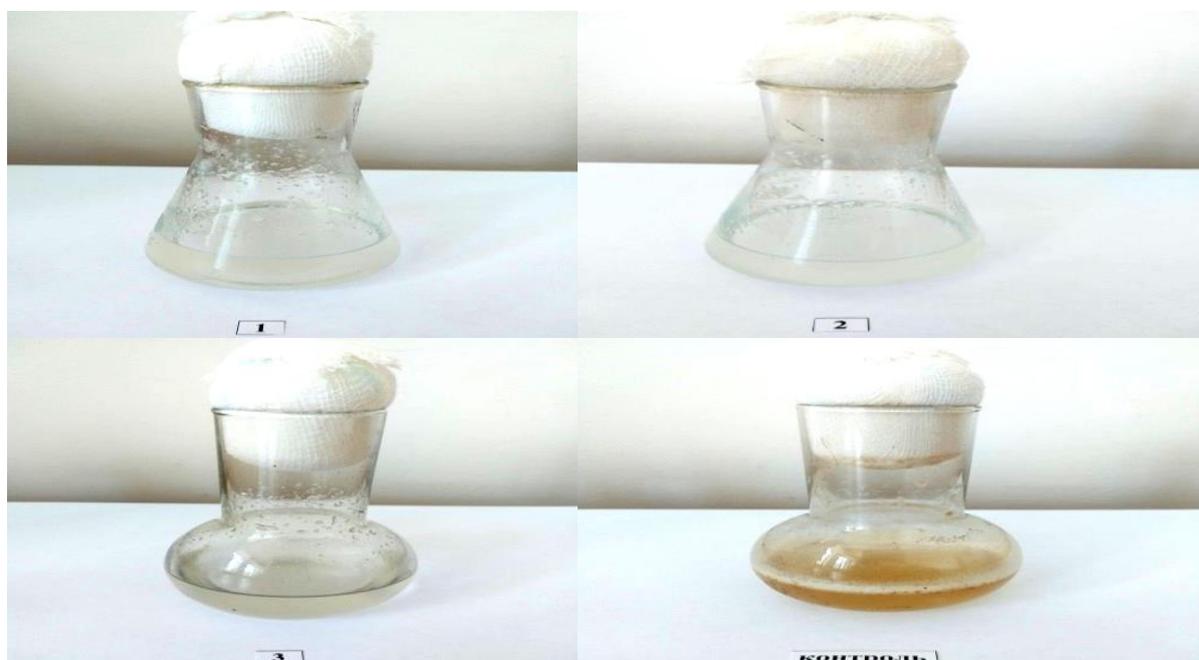
а)



б)

5-расм. Анъанавий ва янги қуюқлаштирувчиларнинг вақт давомида оптик зичлигининг ўзгариши а) анъанавий б) Узхитан- КМК-ГАЭ; С- Узхитан-КМК; D-Узхитан-ГАЭ.

6- Расмдан кўришиб турибдики, *Aspergillus terreus* замбуруғи таъсири остида анъанавий қуюқлаштирувчининг оптик зичлиги кам ўзгаради.



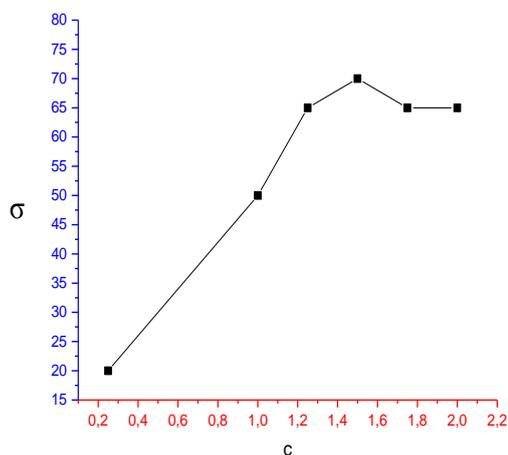
7-расм. Чапек-Докс муҳитида ўстирилган *Aspergillus terreus* нинг 5 суткадан кейин қуюқлаштирувчиларга таъсири

Бу шундан далолат берадики, яратилган қуюқлаштирувчининг таркибий компонентлари микроорганизмлар учун яхши субстрат бўла олмайди 7-расмдан кўринадики, Чапек-Докс муҳитида ўстиришнинг 3-

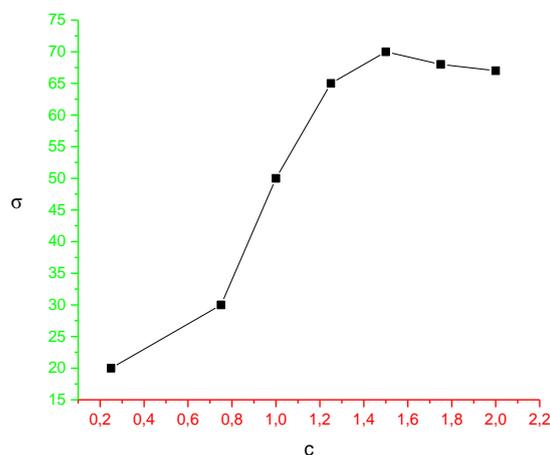
суткасида анъанавий қуюқлаштирувчи сиртида моғор плёнка ҳосил бўлди, бу эса микроорганизмлар ривожланишининг ўзига хос аломати ҳисобланади. Шу билан бирга Узхитан-КМК-ГАЭ асосидаги қуюқлаштирувчи, Узхитан-КМК асосидаги ва Узхитан-ГАЭ асосидаги қуюқлаштирувчи ўзгармаган ҳолда деярли шаффоф қолди. Шундай қилиб, янги аралаш қуюқлаштирувчи бактериялар таъсирига юқори барқарорликка эга ва фунгицид хоссаларни намоён қилади. Қуюқлаштирувчилар орасида яққол бактерицид фаолликни Узхитан-КМК-ГАЭ, Узхитан-КМК асосидаги қуюқлаштирувчилар намоён қилди ва бу қуюқлаштирувчилар анча барқарор, уларни кейинги кун ва ҳатто 2 кундан кейин ҳам аралаш толали матоларга гул босиш учун қўллаш мумкин.

Ҳозирги вақтда пахта толали матоларни бўяшда ва уларга гул босишда модификацияланган крахмал ва хитозан қўлланилади, пахта-ипак, пахта-вискоза, пахта-нитрон каби аралаш толали матоларга гул босишда эса, табиий ва синтетик полимерлар асосидаги аралаш қуюқлаштирувчилардан фойдаланилади. Айни пайтда мавжуд экспериментал тадқиқотлар аралаш толали матолар учун махсус танлаб олинган биополимерлар ва карбоксиметилкрахмал асосида янги турдаги сувда эрувчан аралаш қуюқлаштирувчилар яратилишининг долзарблигини кўрсатди.

Тадқиқотимизнинг мақсади қаттиқ фазали усул билан гуруч ва маккажўхори крахмалидан карбоксиметилкрахмалнинг (КМК) натрийли тузини синтез қилиш ва олинган намуналарни ишлаб чиқариш шароитида қуюқлаштирувчи компонент сифатида пахта ипак толали матоларга гул босиш жараёнида синовдан ўтказиш ҳисобланади.



NaOH, моль улуши
8-расм. Бошланғич реакция аралашмадаги NaOH моль улушининг ҳосил бўладиган Na-КМК нинг алмашиниш даражасига таъсири. Реакцион аралашмада крахмал : Na-МХСК нисбати 1:1.5 га тенг.

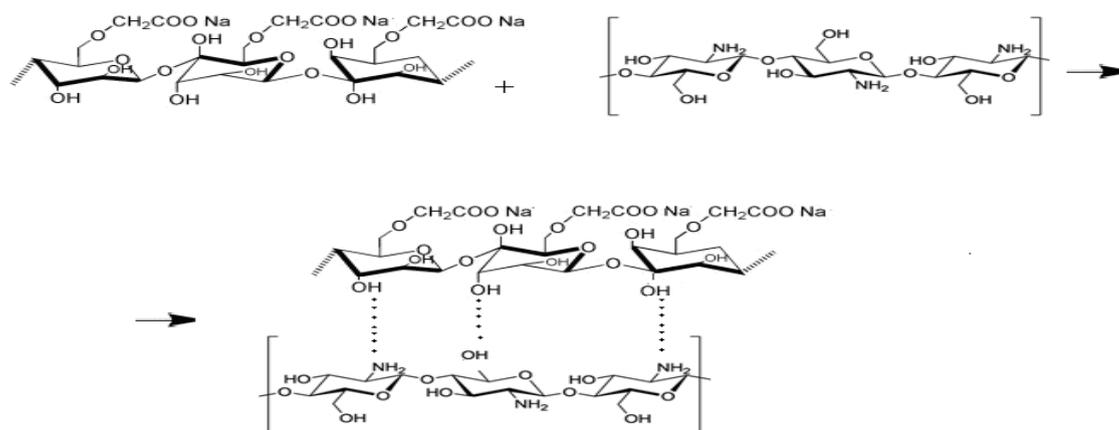


NaOH, моль улуши
9-расм. Бошланғич аралашмадаги Na-МХСК моль улушининг ҳосил бўладиган Na-КМК нинг алмашиниш даражасига таъсири. Реакцион аралашмада крахмал: NaOH нисбати 1:1.5 га тенг.

Карбоксиметиллаш реакциясини ўтказиш учун қаттиқ фазали усул билан

гуруч крахмали монохлорсирка кислотанинг натрийли тузи (Na-MXCK) ва NaOH иштирокида КМК олинди. Тажриба натижасида олинган Na-КМК намуналари хона ҳароратида сувда яхши эриган ҳолда бир жинсли шаффоф қовушқоқ эритмалар ҳосил қилади, улар узоқ вақт сақланганда ҳам барқарордир. Карбоксиметилкрахмалнинг водородли шакли эса хона ҳароратларида яхши бўлади ва гелсимон массани ҳосил қилиб, уни эритиш учун эритма ҳароратини 50-60 °С гача кўтариш керак (бошланғич крахмалнинг клейстерланиш ҳарорати 75 °С). Крахмалнинг карбоксиметиллаш реакциясига бошланғич реагентлар нисбатининг таъсирини ўрганиш мақсадида турли нисбатлардаги крахмал:NaOH:Na-MXCK билан бир қатор тажрибалар ўтказилди. Ҳисоблашларда крахмалнинг моль улуши полимернинг битта элементар звеноси учун ҳисобланди. 8-расмда бошланғич аралашмадаги NaOH моль улушининг олинган Na-КМК нинг алмашилиш даражасига таъсири кўрсатилган. 9-расмдан кўринадики, реакция аралашмада ишқор концентрациясининг 1,5 мольгача оширилганда Na-MXCK нинг алмашилиш даражаси аста-секин кўпаяди, кейинчалик эса камайиб боради.

10-расмда карбоксиметилкрахмалнинг хитозан билан таъсирланиш механизми кўрсатилган. Схемадан кўринадики, КМК ва хитозан орасида водород боғланиш вужудга келади.



10-расм. Карбоксиметилкрахмал ва хитозаннинг таъсирланиш механизми

Диссертациянинг “Хитозан иштирокида пахта-ипак толали матоларга гул босиш технологиясини ишлаб чиқиш” деб номланувчи тўртинчи бобида *Apis Mellifera* асалариларидан олинган хитозан КМК ва гидролизланган акрил эмульсияси асосида биопарчаланадиган тежамкор полимер қуюқлаштирувчилар таркибини яратиш ва уларни пахта-ипак толали матоларга гус босишда қўлланилиш имкониятлар кўрсатилган.

Тажрибалар вақтида қуюқлаштирувчини тайёрлашнинг қуйидаги тартибига амал қилинди: реакторга 30 л сув қуйилади ва Узхитан:Na-КМК:ГАЭ (2,0:4,0:1,0 масса нисбатда) солинади. Қуюқлаштирувчини эритиш учун 30 дақиқа давомида узлуксиз аралаштириб турилади, шундан сўнг тайёр

композицияга мочевина, сода қўшилади. Кейинчалик асосий реакторга ўтказган ҳолда жараён мавжуд технология бўйича олиб борилади.

Юқоридаги усул бўйича олинган қуюқлаштирувчи пахта-ипак матога гул босишда қўлланилди. Корхона шароитида 4000 погон метрга яқин пахта-ипак толали матога гул босилди ва унинг колористик хоссалари ўрганилди.

2-жадвал

Гул босилган пахта-ипак толали матоларнинг колористик кўрсаткичлари

Қуюқлаштирувчи компонентлари, г/кг	Рангнинг туслари, λдом, Нм	Матонинг қаттиқлиги, мкН·см ²	Рангнинг иитенсивлиги, К/С	Рангнинг ноте-кислиги, Ср.мах
Манутекс	488	8324	20,2	0,06
DGT	466	8824	18,5	0,18
Узхитан : На-КМК : ГАЭ	484	8450	22,3	0,09

2-жадвалдан кўришиб турибдики, гул босилган пахта-ипак толали матоларнинг колористик ва босма-техник хоссалари яхшиланади, матонинг қаттиқлиги камаяди. Композицион қуюқлаштирувчи иштирокида гул босилган матонинг интенсивлиги хориждан келтириладиган DGT асосидаги қуюқлаштирувчи қўлланилганига нисбатан юқори бўлди.

3-жадвал

Гул босилган матоларнинг босма-техник хоссалари

Қуюқлаштирувчи, Фаол бўёвчи модда	Сингиш даражаси, %	Интенсивлиги, К/С	Матонинг қаттиқлиги, мкН·см ²
УЗХИТАН- КМК ГАЭ			
Yellow 4R	72,1	22,3	8450
Red 2B	68,8	21,4	9387
Blue 2R	76,3	19,8	9450
Анаънавий, DGT			
Yellow 4R	62,7	18,5	8824
Red 2B	58,1	17,5	9780
Blue 2R	64,0	16,8	10150

3-жадвалдан кўришиб турибдики, узхитан КМК ва ГАЭ асосида ишлаб чиқилган аралаш қуюқлаштирувчилар иштирокида гул босилган мато юқори интенсивлик ва сингиш даражасини таъминлайди.

Синовларни ўтказиш вақтида қурилмалар ва қуюқлаштирувчини тайёрлаш жараёни билан боғлиқ ҳеч қандай техник қийинчиликлар кузатилмади.

Шундай қилиб, Узхитан ва ГАЭ гул босилган пахта-ипак толали матолар сифатини яхшилайти. Узхитан, КМК ва ГАЭ таркибли аралаш композициялар хориж (Хитой) дан келтириладиган DGT қуюқлаштирувчига нисбатан ижобий натижаларни кўрсатди. Фаол бўёвчи моддаларнинг сингиш даражаси ва матонинг колористик хоссалари нуқтаи назаридан композицион қуюқлаштирувчилар ўзининг юқори самарадорлигини буғ иштирокида пахта-ипак аралаш толали матоларга гул босишнинг бир босқичли усулида намоён қилади. Синовлар «Bukhara Brilliant Silk – BBS» Бухоро-Хитой қўшма корхонасида бажарилиб, ишлаб чиқаришда қўлланилиш ва жорий қилиниш далолатномалари олинди (2019 йил 16 декабрь).

4-5000 погон метр пахта-ипак толали матоларга анъанавий (DGT) ва аралаш қуюқлаштирувчилар билан гул босиш учун зарур бўладиган харажатларни солиштириш йўли билан иқтисодий самарадорлик ҳисобланди. Яратилган гул босиш композициялар таркибида маҳаллий хом ашёни сақлаган қуюқлаштирувчилар бўлиб, улар чет элдан киритиладиган қимматбаҳо ингирдиентларнинг ўрнини боса олади.

Гул босиш сифатининг ортиши маҳсулотга бўлган талабнинг ва бинобарин, савдо-сотик ҳажмининг кўпайишига олиб келади. Савдо-сотикнинг кўпайиши қўшимча даромаднинг ва бинобарин, самарадорликнинг ортишига олиб келади.

Анъанавий қуюқлаштирувчи асосида 600 кг гул босиш бўёғини тайёрлаш учун жами 1 883500 сўм сарфланади, яратилган аралаш қуюқлаштирувчи учун эса “BBS” МЧЖ кўламида 324500 сўмни ташкил қилади.

Ҳисоблаш натижаларига кўра, таклиф этилаётган янги хитозан, карбоксиметилкрахмал ва акрил полимери асосидаги аралаш қуюқлаштирувчилар қўлланилганда 600 кг гул босиш бўёғи учун 324500 сўм миқдорда кимёвий материаллар тежаллади (2019 йил 16 декабрь нархлари бўйича).

Тажриба-синовлар регламенти асосида яратилган технологиянинг жорий қилиниши натижасида чет элдан келтириладиган қимматбаҳо манутекснинг алмаштирилиши ҳисобига иқтисодий самарадорликка эришилади.

5000 погон метр мато ҳисобига гул босиш бўёқлари учун яратилган аралаш қуюқлаштирувчиларнинг қўлланилиши натижасида кутиладиган иқтисодий самарадорлик фаол бўёвчи моддалар учун алоҳида ва «Bukhara Brilliant Silk» МЧЖ кўламида ҳисобланди.

4-5000 пм пм аралаш толали матоларга гул босишда 600 кг босма бўёк ва 60 кг DGT қуюқлаштирувчи сарфланади. «Bukhara Brilliant Silk BBS» МЧЖ да 1 суткада 1 та гул босиш машинасида 4-5000 пм, 1 ойда 625 минг пм матога гул босилади. Узхитан, карбоксиметилкрахмал ва акрилатлар асосидаги қуюқлаштирувчи қўлланилганда умумий самарадорлик йилига тахминан 235 437 500 сўмни ташкил қилади (2019 йил 16 декабрь нархлари бўйича).

ХУЛОСА

1. Маҳаллий хомашё *Apis Mellifera* жонсиз асариларидан хитиназа ферменти муҳиtida хитозан олишнинг технологик жараёнлари ишлаб чиқилди ва уларнинг физик-кимёвий хоссалари, шунингдек аминополисахариднинг молекуляр тавсифи кўрсатиб берилди.

2. Пахта-ипак аралаш толали матоларга гул босиш учун қуюқлаштирувчи компонент сифатида хитозан билан қўлланиладиган карбоксиметилкрахмални қаттиқ фазали усулда олиш учун гуруч крахмалини модификациялаш жараёнининг қонуниятлари аниқланди. Аралаш толали матоларга гул босишда *Apis Mellifera* хитозани асосида қўлланиладиган Узхитан-КМК-ГАЭ қуюқлаштирувчининг юқори самарали янги таркиби тақлиф этилди.

3. Хитозан ва карбоксиметилкрахмал асосидаги аралаш қуюқлаштирувчиларнинг *Aspergillus terreus* замбуруғининг таъсирига нисбатан яққол антимикроб фаолликни намоён қилиши кўрсатиб берилди. Бу қуюқлаштирувчилар барқарор бўлиб, уларни фаол бўёвчи моддалар билан пахта-ипак толали матоларга гул босиш учун қўллаш тавсия этилди.

4. Хитозаннинг биологик фаоллиги, фунгицид ва бактериостатик хоссаларга эга эканлиги ҳисобига пахта ипак толали матоларнинг антибактериал ва гигиеник хоссалари яхшиланиши исботланди, аралаш толали матоларнинг мустақамлигини ошириши кўрсатиб берилди.

5. Хитозан асосида яратилган янги таркибли қуюқлаштирувчи матонинг ранг интенсивлиги ва босма техник хоссаларини яхшиланиши ва фаол бўёвчи модданинг сарфини камайтириши аниқланди.

6. Синтез қилинган хитозан ва карбоксиметилкрахмал асосидаги қуюқлаштирувчи фаол бўёвчи моддалар билан пахта-ипак толали матоларга гул босиш жараёнининг технологияси такомиллаштирилди ва “Bukhara Brilliant Silk” Бухоро-Хитой МЧЖ қўшма корхонасида синовдан ўтказилди, ишлаб чиқаришда пахта-ипак толали матоларга гул босиш жараёнида қўлланилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.Т.78.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ
ТЕРМЕЗСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

БУХАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НУРУТДИНОВА ФЕРУЗА МУИДИНОВНА

**ВЫДЕЛЕНИЕ ХИТИНА-ХИТОЗАНА ИЗ ПОДМОРА
ПЧЁЛ *APIS MELLIFERA* И ИЗУЧЕНИЕ ИХ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

**02.00.14–Технология органических веществ и материалы
на их основе**

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

Термез – 2020

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована под номером B2020.2.PhD/T1526 в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Диссертация выполнена в Бухарском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета www.tersu.uz и на информационно-образовательном портале ZIYONET по адресу www.ziyonet.uz.

Научный руководитель:

Ихтиярова Гулнора Акмаловна
Доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Каримов Масъуд Убайдулла угли
Доктор технических наук

Кенжаев Даврон Ражабович
Доктор философии по техническим наукам (PhD)

Ведущая организация:

Ташкентский химико-технологический институт

Защита диссертации состоится «15» 07 2020 г. в «14⁰⁰» часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.T.78.01 при Термезском государственном университете по адресу: 190111, Сурхандарьинская область, г. Термез, ул. Баркамол авлод, 43. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Термезского государственного университета за № 12, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (Адрес: 190111, г. Термез, ул. Баркамол авлод, 43. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, электронная почта: termizdu@umail.uz).

Автореферат диссертации разослан «4» 07 2020 года.
(протокол рассылки № 2 от «4» 07 2020 г.).



[Signature] И.А.Умбаров
Председатель научного совета
по присуждению ученой степени, д.т.н.

[Signature] Ш.А.Касимов
Ученый секретарь научного совета
по присуждению ученой степени, д.ф.х.н.

[Signature] Ф.Б.Эшкурбонов
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
ученой степени, д.х.н.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация к диссертации (PhD) доктора философии)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире среди важных научных направлений быстро формирующихся в области природных полимеров, все более заметное место занимают биоразлагаемые аминополисахариды хитин и хитозан, которые являются перспективными биоматериалами в различных отраслях текстильной, пищевой промышленности, в медицине, а также широко применяются в синтезе новых природных соединений. Потребление природных полимеров в текстильной промышленности на сегодняшний день достигает более половины от общего объема их производства. Поэтому, одной из актуальных проблем является всестороннее изучение биополимеров с целью создания новых свойств, соответствующих требованиям времени.

Во всем мире, уделяется внимание исследовательским работам, направленным на получение хитина и хитозана, обладающих рядом уникальных свойств, такие как пленкообразующие, загущающие, антибактериальные, гигиенические, сорбционные, низкую токсичность, а также способность к биодegradации. Уникальная структура макромолекулы хитозана и наличие положительного заряда расширяет области его применения. Текстильная промышленность в своем развитии главным образом ориентируется на выпуск конкурентоспособных продукции, особенно применение природных полимеров на основе биоразлагаемых полисахаридов для колорирования тканей являются актуальными.

В нашей стране в химической промышленности были достигнуты определенные результаты, в частности, проведены широкомасштабные практические мероприятия по обеспечению местного рынка импорт замещаемыми химическими реагентами. Следует отметить, что в Республике уделяется большое внимание мероприятиям по системе научно обоснованного ведения промышленных объектов и охраны окружающей среды через внедрение инновационных технологий. В Стратегии действия по дальнейшему развитию Республики Узбекистан¹ намечены задачи по «Совершенствованию промышленности на качественно новый уровень, дальнейшей интенсификации производства готовой продукции на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, освоению выпуска принципиально новых видов продукции и технологий». В связи с этим в республике получение хитина и хитозана из местных сырьевых ресурсов и изучение их физико-химических свойств, их применение в качестве загустителя для набивки хлопко-шёлковых смесовых тканей приобретает важную значимость в текстильной промышленности.

Данное диссертационное исследование в определенной степени направлено на выполнение задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан в 2017-2021

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

годах» и в Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологии Республики. Данное исследование выполнено в соответствии приоритетным направлением развития науки и технологии Республики VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Исследования в области получения хитина и хитозана, его производных, а также изучением их физико-химических свойств, с применением занимались многие зарубежные ученые, такие как R.A.A.Muzzareli, S.M.Hudson, R.Julia, В.П. Варламов, К.Г.Скрябин, Г.А..Вихорева, В.М.Воробьева, О.С.Ларионова, Н.З.Хисматуллин, С.В.Немцев, В.М.Быкова, В.Ю. Новиков, И.Н.Коновалова, Е.Н.Рипачева, З.Н. Загребина и другие.

В нашей республике вопросы по получению хитина, хитозана, карбоксиметилхитозана из куколок тутового шелкопряда и применение их для капсулирования семян хлопчатника нашли свое отражения в исследованиях академика С.Ш.Рашидовой, Н.Р.Вахидовой, О.Клычевой и других учёных. А также российские учёные, занимающие в области колорирования и отделки смесовых тканей, используя хитин и хитозан нашли своё решение в исследованиях В.В.Сафонова, Н.Р.Вахитовой, И.Ключковой, И.И.Манюковой, Ф.И.Садова и отечественных учёных М.З.Абдукаримовой, Г.А.Ихтияровой, И.А.Набиевой, Д.Б.Худойбердиевой и др. Однако, изучение технологий получения хитозана из подмора пчел *Apis Mellifera* с применением фермента хитиназа, а также изучение физико-химических свойств хитозана и применение в качестве загущающих композиций на их основе для активных красителей на базе местного сырья, обеспечивающая высокую степень фиксации красителя и колористические свойства смесовых тканей, приводящие к уменьшению расхода дорогостоящего привозимого из за рубежа загустителя на сегодняшний день носит эпизодический характер.

Несмотря на большое количество исследований, проведённых до настоящего времени, остаются нерешенными проблемами создания научных основ направленного выделения хитозана *Apis Mellifera* и загусток на его основе с модифицированным крахмалом для отделки и колорирования смесовых тканей активными красителями.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование проводилось в рамках плана научно-исследовательских работ прикладных проектов Бухарского государственного университета по теме ОТ-А-12-11 Разработка лабораторной технологии получения полимерных нанокомпозитных текстильных материалов на основе полиакрилатов, хитозана и его производных (2017-2018 гг.), а также Ташкентского государственного технического университета по теме

ФЗ 20119081633 Выделение хитина и хитозана из местного подмора пчёл *Apis Mellifera* и получение на их основе биоразлагаемых полимерных плёнок (2020-2022 гг.).

Целью исследования является разработка технологии выделения хитина и хитозана из местного сырья, исследование их физико-химических свойств с применением в качестве загустителя для колорирования смесовой хлопко-шелковой ткани активными красителями.

Задачи исследования:

исследование основных закономерностей процесса получения хитина из подмора пчел *Apis Mellifera* с помощью фермента хитиназы и установление кинетических закономерностей синтеза макромолекулярных цепей хитозана в водных растворах;

изучение физико-химических, реологических свойств и структурных особенностей хитина и хитозана полученного из пчелиного подмора;

выявление антибактериальных и гигиенических свойств загусток на влияние гриба *Aspergillus terreus* и набивных тканей на основе хитозана;

усовершенствование технологии процесса печатания хлопко-шелковых тканей активными красителями с использованием синтезированного хитозана и карбоксиметилкрахмала.

Объектом исследования является пчелиный подмор *Apis Mellifera*, хитин и хитозан полученный из него, смесовая ткань основа-хлопок-уток шелк (64:36), активные красители, полимеры: кукурузный и рисовый крахмал, а также акриловая эмульсия производимое в АО «Навоиазот».

Предметом исследования являются процессы получения хитина, метод синтеза хитозана и изучение физико-химических свойств, а также применение хитозана для печатания смесовых тканей активными красителями, обеспечивающих интенсификацию процесса печатания, улучшения качества хлопко-шелковых материалов.

Методы исследования. В диссертации использованы современные теоретические и экспериментальные методы исследования: ИК-спектроскопия, оптическая микроскопия, вискозиметрия, реология, методы определения физико-химических, прочностных и качественных свойств набивных тканей, согласно соответствующим ГОСТам.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые выделен хитин и синтезирован хитозан на основе местного сырья из подмора пчёл *Apis Mellifera*;

разработан способ выделения хитозана из подмора пчёл *Apis Mellifera* в среде фермента хитиназы и определены молекулярные структуры аминополисахарида;

определены физико-химические, реологические свойства синтезированного хитозана и установлены оптимальные условия по сравнению с хитозаном *Bombyx mori*;

разработан оптимальный состав загустителя на основе выделенного хитозана из подмора пчёл *Apis Mellifera*.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработана лабораторная технология для выделения хитозана из подмора пчёл *Apis Mellifera*;

разработан новый оптимальный состав загустителя для печатания смесовой ткани с применением хитозана и модифицированного крахмала;

предложен новый состав смешанной загустки на основе синтезированного хитозана и карбоксиметилкрахмала для отделки хлопко-шёлковой ткани;

усовершенствована технология печатания хлопко-шёлковой ткани активными красителями.

Достоверность полученных результатов доказана современными физико-химическими методами как ИК-спектроскопия, оптическая микроскопия, вискозиметрия. Выводы сделаны на основе экспериментальных результатов, обработанных методами математической статистики.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в получении хитина из местного сырьевых ресурсов, синтез хитозана из пчелиного подмора *Apis Mellifera* и изучению физико-химических, реологических, загущающих свойств, а также разработка состава загусток на их основе для колорирования хлопко-шелковых тканей.

Практическая значимость работы заключается в результатах проведенных промышленных испытаний, показана возможность применения для печатания смесовой ткани с разработанного нового состава загустителя с использованием хитозана и модифицированного крахмала. Определенные закономерности процесса получения хитина из подмора пчел *Apis Mellifera* с помощью фермента хитиназа могут быть использованы при синтеза макромолекулярных цепей хитозана в водных растворах.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов, полученных в производстве конкурентоспособных загустителей с использованием хитозана в процессе набивки хлопко-шелковых тканей:

технология разработки загустителей на основе хитозана выделенного из подмора пчел *Apis Mellifera* внедрена на совместной предприятие Бухара – Китай ООО «Bukhara Brilliant Silk» (справка ассоциации «Узтекстильпром» за № СТ/22-110 от 12 июня 2020 года). В результате синтезированный хитозан дал возможность к применению для печатания хлопко-шелковых тканей взамен привозимого импортного из за рубежа загустителя DGT;

загустители на основе хитозана и модифицированного крахмала использованы для печатания партии тестового набора из хлопко-шелковых тканей на совместном предприятии Бухара – Китай ООО «Bukhara Brilliant Silk» (справка совместной предприятия Бухара – Китай ООО «Bukhara Brilliant Silk» за № 37/1 от 12 июня 2020 года). В результате этого улучшаются эксплуатационные, печатно-технические и колористические свойства напечатанных хлопко-шелковых тканей.

Апробация результатов исследования. Основные результаты по материалам диссертации были обсуждены на 8 конференциях, в том числе 4 международных и 4 Республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По материалам диссертационной работы опубликовано 16 научных работ, в том числе статей 5, из которых 1 опубликованы в международных журналах и 4 в республиканских журналах рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, общих выводов, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 110 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введение обоснована актуальность и востребованность результатов, сформулирована цель и поставлены задачи исследований, соответствующие приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике Узбекистан, приведены объекты предметы исследования, обоснована достоверность научных результатов исследования, изложены научная новизна и практическая значимость полученных результатов исследования, приводятся сведения об опубликованных работах о структуре диссертации.

«Современные технологии переработки хитин-содержащего сырья. структура, получение, свойства и применение» приводится критический анализ современной литературы, посвященный способам получения и синтезу хитина и хитозана из разного сырья. Систематизированы и в критическом аспекте рассмотрены литературные данные по синтезу хитина и хитозана его производных, а также изучению их физико-химических свойств.

Во второй главе диссертации озаглавленной **«Методы синтеза хитина и хитозана на основе местного сырья и изучение их свойств»** подробно описаны лабораторные технологии выделения хитина и хитозана из различного сырья, процессы (рис1.(схема) синтеза, методы реологических свойств хитозана, выделенного из подмора пчел, таких как вязкость, тиксотропия и текучести, а также методы его физико-химических исследований.

С выделенным хитозаном и карбоксиметилкрахмалом разработан состав загустителей и технологический процесс традиционного печатания хлопок-шелковых тканей, а также приведены колористические, печатно-технические, эксплуатационные свойства печатных красок активными красителями и набивных тканей.



Рис. 1. Схема выделения хитина и хитозана из разных видов сырья

В третьей главе «Получение и выделение биополимеров хитина–хитозана из подмора пчёл *Apis Mellifera* и карбоксиметилкрахмала» разработана лабораторная технология получения хитина и хитозана из местного подмора пчёл *Apis Mellifera*. Выложенную тонким слоем массу подмора, подсушивали при температуре около 35°C (рис. 2.). Измельченное высушенное сырье массой 30г, депротенировали (ДП) затем деминерализовали (ДМ). Депротенирование провели в двух стадиях путем обработки измельченного пчелиного подмора 0,5Н раствором гидроксида натрия в течение 1 часа при 100⁰С, используя фермент хитиназу. Далее обработкой пчелиного подмора 2 М раствором соляной кислоты в течение 5 часов при комнатной температуре по методу Наскмана провели реакцию деминерализации (ДМ). Полученную массу отфильтровывали и высушивали при комнатной температуре. Все процесс сопровождали промывкой сырья до нейтральной среды промывных вод (рН=7).

Деацелированием (ДА) хитина 35%-ным водным раствором NaOH в течение 1,5 часов при температуре 85⁰С и сушкой при 50-55⁰С получили хитозан. Реакция деацетилования сопровождается одновременным разрывом гликозидных связей полимера. В результате образуется полидисперсный порошок хитозана, представляющий собой D-глюкозамин по молекулярной массе, содержащий 5-15% ацетамидные группы, и до 1% группы, соединенных с аминокислотами и пептидами.

При сушки в более высоких температурах, хитозан темнеет, уплотняется и теряет растворимость в воде, что сокращает возможность его применения.

Далее обработкой 3%-ным раствором перекиси водорода, полученную массу обесцвечивали и промывали этанолом. Образованный продукт реакции представляет собой бежевую массу со специфическим запахом. Поскольку наиболее важными технологическими параметрами при реакции деацетилования являются температура, концентрация щелочи и время процесса, нами осуществлен синтез ХЗ при варьировании этих трех параметров.

Получены образцы ХЗ при температуре 80-100-120-140⁰С, концентрации щелочи 30, 40, 50 % и времени реакции 1-2-4-6-7-8 ч.

Физико-химические свойства хитина и хитозана, синтезированного из пчелиного подмора *Apis Mellifera* исследованы снятием ИК-спектров на ИК-Фурье, спектрометре Nicolet S 50 (Thermo Fisher Scientific, США).

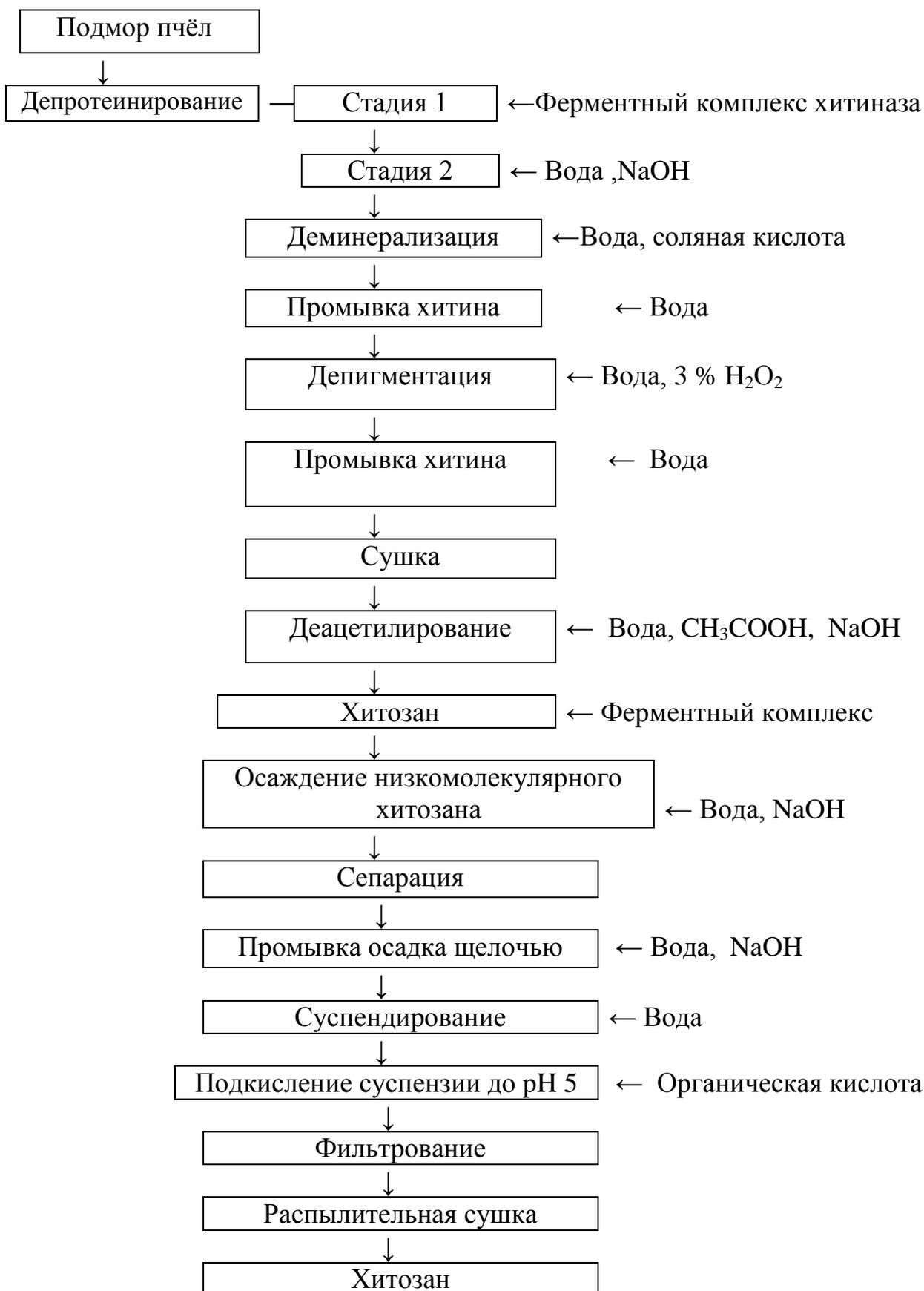


Рис. 2. Лабораторная технология получения хитина-хитозана из местного подмора пчёл *Apis Mellifera*

Как видно из рис.3. в ИК-спектре хитина имеются характерные полосы

поглощения в областях 3290 см^{-1} характерные колебаниям связи -N-H групп, а также полосы поглощения 1371 см^{-1} , которые свидетельствуют о наличии -CH_3 группы, поглощения в области 1579 см^{-1} характерны C=O группе. Пики в области 3272 см^{-1} и $1377\text{--}1028\text{ см}^{-1}$ показывают присутствие NH_2 -группы. Полосы поглощения, вызванные участием C-N связи в скелетных колебаниях молекулы проявляются у всех типов аминов в области $1360\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения, вызванные участием C-N связи в скелетных колебаниях молекулы проявляются у всех типов аминов в области $1360\text{--}1000\text{ см}^{-1}$.

В образцах хитина и хитозана отмечены также полосы деформационного колебания CH_2 - и CH_3 -групп с максимумами при 1446 см^{-1} , деформационного колебания OH -связи при 1373 см^{-1} (перегиб). Широкая полоса средней интенсивности в области $1320\text{--}1387\text{ см}^{-1}$ у образца хитозана соответствует колебанию OH -связи.

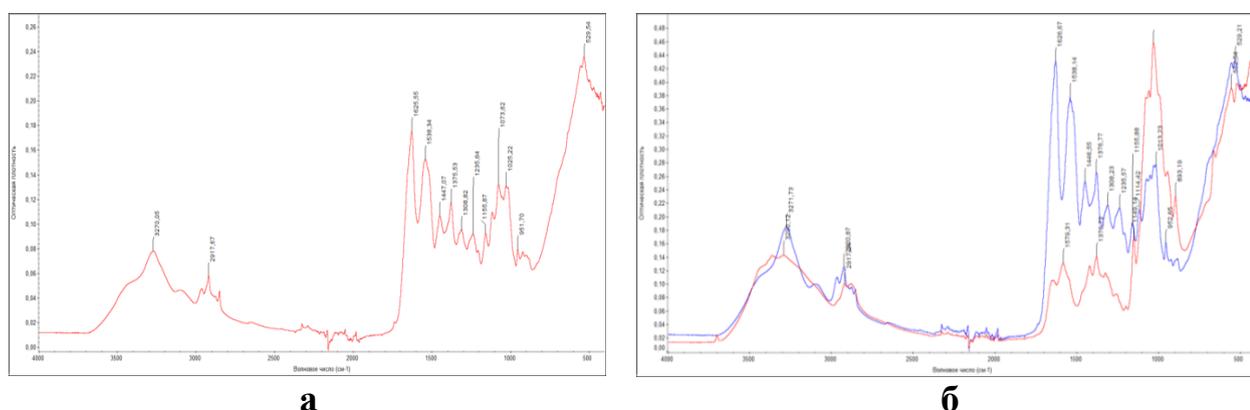


Рис. 3. ИК- фурье спектры а) - хитина и б) – хитозана, полученных из пчелиного подмора

Также проведен элементный анализ хитозана, полученного из подмора пчел, и сняты микроскопические снимки структуры хитин и хитозана методом сканирующего микроскопа на рис.4.

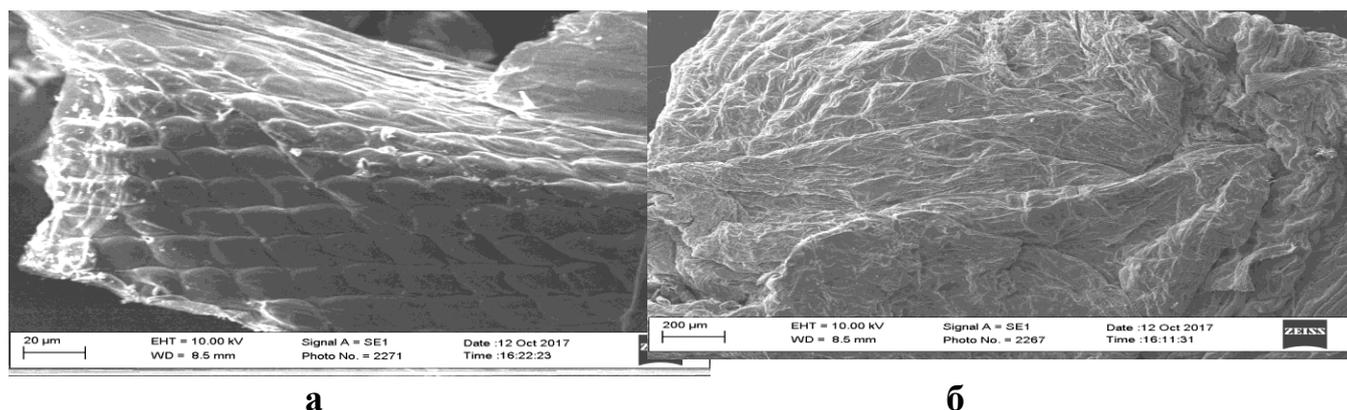


Рис. 4. Электронные микрофотографии а) - хитина и б) – хитозана из пчелиного подмора

Данные рис.4 свидетельствует о том, что при обработки хитина раствором щелочи молекулы хитина быстро проходит в аморфном состоянии, а затем в кристалльное состояние, то есть происходят аморфизация, кристалльные решётки постепенно разрушается. Проведением электронно-микроскопических исследований дисперсий гидролизированных образцов

хитозанов с разной степенью деацетилирования показали, что после удаления аморфной фракции в результате гидролиза в исходном хитине сохраняются слои фибриллярного типа с продольно- поперечным расщеплением и с большим количеством тонких четких кристаллитов удлиненной игольчатой формы.

Также был получен и проанализирован рентгенографическая дефрактограмма хитозана, полученного деацетилированием хитина. Рентгеноструктурные исследования показывают, что скорость кристаллизации молекул хитозана и хитина снижается, когда деацетилирование (ДА) проводится с разным процентом (ДА-8 %, 36 %, 57 %, 81 %), особенно когда деацетилирование достигает 36 % наблюдалось снижение уровня трехмерного распределения.

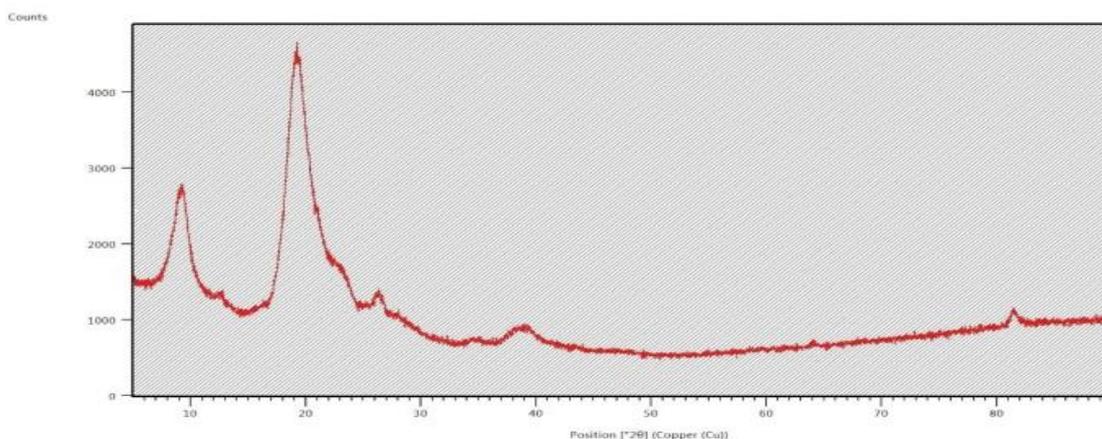


Рис. 5. Рентгенограмма хитозана из пчелиного подмора и механизм взаимодействия карбоксиметилкрахмала с хитозаном

Данные рис. 5 свидетельствует о том, что при обработки хитина с раствором щелочи молекулы хитина быстро переходить в аморфном состоянии, а затем в кристалльное состояние, то есть происходит аморфизация, кристалльные решётки постепенно разрушается. Значительная структурная аморфизация была обнаружена в образце 57 % ДА. Максимумы интенсивной дифракции наблюдались под углами $2\theta=19.5^\circ$ и 10.2° . Структура кристаллической решетки молекулы хитозана сохраняется в этой области, но в другой плоскости кристаллическая структура является дефектной или разрушается.

Из структурно молекулярных и рентгенографических данных можно сделать вывод, что при деацетилирование хитина превращает форму хитозана, то есть молекулярные структуры и кристаллы хитозана отличаются от молекулярных структур и кристаллов хитина. Это можно представить как сополимеры хитина и хитозана.

Таким образом, получены и характеризованы аминополисахариды хитин и хитозан на основе нового перспективного источника – сухого местного подмора пчел *Apis Mellifera*. Учитывая природное происхождение пчелиного подмора и ее степени возобновляемости, можно заключить, что данное сырье имеет большое практическое значение как исходный материал

при получении загусток для печатания смесовых тканей.

Известно что аминокруппы хитозана проявляют свойства слабых оснований. Основными реологическими свойствами концентрированных водных растворов загустителей и печатных красок является вязкость, упругость и тягучесть. Эти свойства изучаются реологией - наукой о текучести веществ, рассматривающей процессы, связанные с необратимыми, остаточными деформациями. Для этой цели мы изучали некоторые физико-химические параметры и вязкость водных растворов хитозана полученного из подмора пчел.

Таблица 1

Некоторые физико-химические параметры хитозана полученного из подмора пчел и куколок тутового шелкопряда

№	Наименование	Внешний вид	Влажность, %	Вязкость, Па*с 10 ⁻³	Содержание общего азота, %	Молекулярная масса, кДа
1	Хитозан, из подмора пчел <i>Apis Mellifera</i>	светло-бежевый	10,3	3,28	8,31	162
2	Хитозан, из куколок тутового шелкопряда <i>Bombyx mori</i>	светло-бежевый	9,8	2,86	7,85	282

В текстильной промышленности часто используются консерванты (антимикробные средства) антимикробные средства, которые способны предотвращать разжижение готовых загусток.

В качестве перспективного метода биозащиты тканей от воздействия плесневых грибов в последнее время рассматривается применение загустителей, обладающих биоцидными свойствами.

В связи с этим, нами изучены фунгицидные свойства смешанных загусток для активных красителей используемые при печатания ткани.

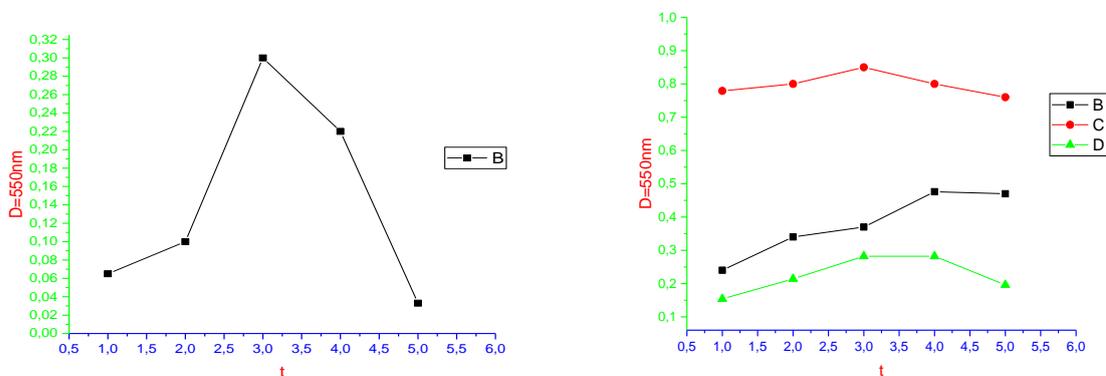
Наиболее вероятными представителями, вызывающими повреждения, являются мицелиальные грибы.

В связи с этим, мы использовали селективную среду Чапека-Докса, содержащую 6-баллинговое сусло, которые является богатым субстратом для мицелиальных грибов. Химическая состав питательная среда Чапека-Докса (г/л): глюкоза-30,0; NaNO₃-3,0; K₂HPO₄-1,0; MgSO₄ x 7H₂O-0,5; KCl-0,5; FeSO₄ x 7H₂O-0,01; агар-агар 25; вода дистиллированная – pH 6-6,5.

Среду стерилизовали при 1,0 атм. Для культивирования использовали целлюлолитический активный штамм чистой культур гриба *Aspergillus terreus*, получены из коллекций культур Института Микробиологии АН РУз. Среду с засеянными образцами загусток инкубировали в термостате 28°C в течение 5ти суток. Определение

фунгицидной активности проводили в условиях *in vitro*. Свеже приготовленные загустки вносили в среде в асептических условиях в количестве в отношении одного к двум (1:2). Оптическую плотность измеряли в спектрофотометре при 550 нм.

Оптическая плотность образцов показывают, что эти загустки устойчивы на мицелиальных грибов.



а)

б)

Загустка В.- Узхитан- КМК-ГАЭ, Загустка С – Узхитан- КМК,
Загустка D- Узхитан-ГАЭ

Рис.6. Зависимость оптической плотности загустки в сутки

Из рисунка 6 видно, что оптические плотности загусток мало изменились под влиянием гриба *Aspergillus terreus*. Это свидетельствует о том, что составные части разработанной загустки не являются хорошим субстратом для микроорганизмов.

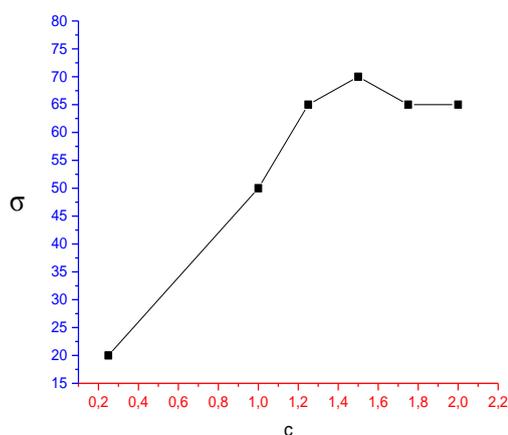


Рис.7. Фотография загустителей и среда Чапека-Докса культивирование *Aspergillus terreus* после 5 сутки

Из рисунка видно, что на 3 сутки культивирования, на поверхности загустки 4 среды Чапека-Докса наблюдалось образование массивной пленки,

что является характерным признаком роста микроорганизмов. В то же время загустки 1 Узхитан- КМК-ГАЭ, Загустка 2 – Узхитан- КМК Загустка 3- Узхитан-ГАЭ оставались практически прозрачными, что также отображено на рис.7.

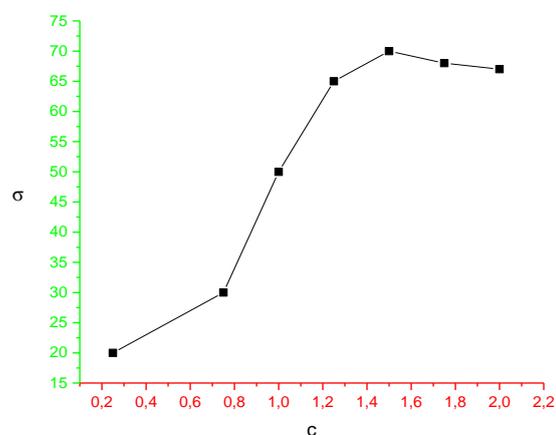
Для крашения и печатания хлопчатобумажных тканей в настоящее время применяют модифицированный крахмал и хитозан, а естественно смешанные загустители на основе природных и синтетических полимеров можно использовать для набивки смесовых тканей, таких как хлопок-шелк, хлопок-нитрон, хлопок-лавсан. Ранее проведенные экспериментальные исследования показывают, что поиск и разработка новых типов водорастворимых смешанных загущающих препаратов для смесовых тканей на основе карбоксиметилкрахмала, со специально подобранными биополимерами, производимыми в нашей Республике Узбекистан, является актуальным, перспективным и своевременным. Далее целью нашего исследования является синтез натриевой соли карбоксиметилкрахмала из рисового и кукурузного крахмала твердофазным методом и испытания полученных образцов в промышленных условиях в качестве компонента загустителя при печатании смесовых тканей. Реакцию карбоксиметилирования проводили взаимодействием рисового крахмала с натриевой солью монохлоруксусной кислоты (Na-МХУК) в присутствии NaOH твердофазным методом.



NaOH, мольная доля

Рис.8. Влияние мольной доли NaOH в исходной реакционной смеси на степень замещения образующегося Na-КМК.

Соотношение крахмал: Na-МХУК в реакционной смеси равно 1:1.5.



NaOH, мольная доля

Рис. 9. Влияние мольной доли Na-МХУК в исходной реакционной смеси на степень замещения образующегося Na-КМК

Соотношение крахмал: NaOH в реакционной смеси равно 1:1.5.

С целью изучения влияние соотношения исходных реагентов на реакцию карбоксиметилирования крахмала были проведены серия экспериментов с различным соотношением мольных долей крахмал: NaOH:Na-МХУК. При расчетах мольную долю крахмала рассчитывали для одного

элементарного звена полимера. На рисунке 8 приведено влияние мольной доли NaOH в исходной реакционной смеси на степень замещения полученного Na-КМК. Как видно из рисунка 9, с увеличением концентрации щелочи в реакционной смеси до 1.5 моля в расчете на одно элементарное звено крахмала, степень замещения Na-МХУК постепенно увеличивается, далее наблюдается ее заметное уменьшение.

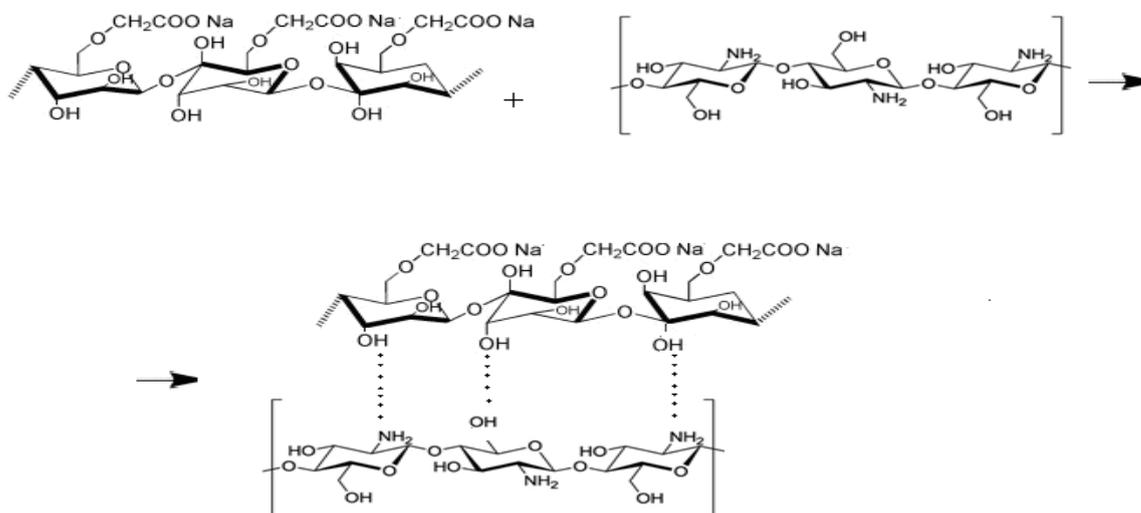


Рис. 10. Механизм взаимодействия хитозана и карбоксиметилкрахмала

На рисунке 10 показано механизм взаимодействия карбоксиметилкрахмала и хитозана. Как видно из схемы здесь образуется водородная связь между КМК и хитозаном.

Таким образом, новая смешанная загустка обладает высокой устойчивостью к воздействию бактерий и проявляет фунгицидные свойства. Среди загусток наиболее выраженной бактерицидной активностью обладают загустители на основе Узхитан-КМК-ГАЭ, Узхитан -КМК и эти загустки более устойчивы, их можно использовать на следующий день и даже на 2 день для печатания смесовых тканей.

В четвертой главе «**Разработка технологии печатания хлопко-шёлковых тканей с применением хитозана**» приводятся результаты исследований создания нового состава загусток и печатных красок с активными красителями при использовании для печатания хлопко-шёлковых тканей.

Разработка экономичных загущающих составов и оценка пригодности использования этих биоразлагаемых полимеров синтезированных из подмора пчёл *Apis Mellifera* с добавлением КМЦ с КМК и гидролизованной акриловой эмульсии для печатания ткани хлопок-шелк. При испытаниях приготовление загустки осуществляли по следующей схеме: в реактор заливается холодная вода объемом 30 л и помещается хитозан:КМЦ:Na-КМК:ГАЭ (в масс. соотношении 0,05:1,95:4,0:1,0). При непрерывном

перемешивании проводится растворение сухого загустителя в течение 30 минут, после чего в готовую композиционную загустку добавляют мочевины, соду и сульфат натрия. Далее загустку перекачивают в расходную ёмкость и проводят процесс по существующей технологии. Полученную вышеуказанным способом печатную краску использовали для набивки хлопко-шелковой ткани. В условиях предприятия было напечатано около 4000 погонных метров ткани хлопок-шелк и изучены колористические свойства напечатанных тканей.

Таблица 2

Колористические показатели набивных тканей хлопок-шелк

Компоненты входящие в состав загустки	Цветовой тон, λдом, Нм	Жесткость ткани, мкН·см ²	Интенсивность цвета, К/S	Неровнота окраски, Ср.мах
Альгинат	488	8324	20,2	0,06
DGT	466	8824	18,5	0,18
Узхитан:КМК: ГАЭ (масс.соотношение 2,0:4,0:1,0)	484	8450	22,3	0,09

Как видно из табл.2 колористические и печатно-технические свойства набивных тканей хлопок-шелк улучшаются, жесткость ткани уменьшается. Интенсивность печатного рисунка, полученного с использованием композиционного загустителя выше, чем при использовании загустки на основе импортной DGT.

Таблица 3

Печатно-технические свойства напечатанных тканей

Загустка, краситель	Степень фиксации, %	Интенсивность, К/S	Жесткость ткани, мкН·см ²
Разработанная узхитан-ГАЭ-КМК			
Активный Yellow 4R	72,1	22,3	8450
Активный Red 2B	68,8	21,4	9387
Активный Blue 2R	76,3	19,8	9450
Традиционная, DGT			
Активный Yellow 4R	62,7	18,5	8824
Активный Red 2B	58,1	17,5	9780
Активный Blue 2R	64,0	16,8	10150

Как видно из табл.3, разработанные смешанные загустители на основе КМК, узхитан и ГАЭ обеспечивают высокую интенсивность окрасок и степень фиксации красителя. При проведении испытаний не было выявлено

технических осложнений, связанных с оборудованием и процедурой приготовления загустки.

Таким образом, синтетический полимер (ГАЭ) и хитозан наряду с улучшением качества печатания ткани хлопок-шелк, сокращают содержание КМК в печатных композициях. Исследование печатно-технических свойств набивных тканей, разработанной загусткой на основе КМК, ГАЭ, КМЦ и хитозан, показывают наилучшие результаты по сравнению с привозимой импортной загусткой из за рубежа DGT. С точки зрения степени полезного использования активных красителей и колористических показателей окрасок, композиционные смешанные загустки проявляют наибольшую эффективность в запарных одностадийных способах печатания ткани хлопок-шелк. Испытания проводились на совместном предприятии Бухара-Китай «Bukhara Brilliant Silk» и получен АКТ производственного испытания и АКТ внедрения.

Расчет экономического эффекта произвели путем сравнения затрат необходимых для печатания 8000 погонных метров хлопко-шёлковой ткани традиционными и разработанными загустителями. Разработанные печатные композиции включают в себя загустки на основе местных сырьевых ресурсов, заменяющие дорогостоящие ингредиенты завозимых из-за рубежа.

Общая сумма для приготовления 600 кг печатной краски из традиционной загустки составляет 1 883500 сум, а на разработанную смешанную загустку 324500 сум в масштабе ООО «Bukhara Brilliant Silk».

В результате расчетов, выявлено, что при использовании смешанных загусток по разработанной технологии экономия на химические материалы для 600 кг печатной краски, составляет 324500 сум (по тарифным ставкам 16 декабря 2019г.).

Из полученных данных, экономический эффект от внедрения разработанной технологии на основе опытно-промышленного технологического регламента достигается в результате замены дорогостоящего импортного манутекса.

Расчет ожидаемого экономического эффекта от использования разработанных смешанных загусток для печатных красок в расчете на 5000 погонных метров ткани определяли для активных красителей отдельно в масштабе ООО «Bukhara Brilliant Silk».

Повышение прочности печатания приведет к повышению спроса на продукцию и, следовательно, к повышению объема продаж.

Повышения объема продаж приведет к получению дополнительной прибыли а, следовательно, к повышению эффективности.

При печатании 4-5000 пм смесовых тканей расходуется 600 кг загустителя. На ООО «Bukhara Brilliant Silk» в сутки печатается более 10 тыс. пм ткани (при выпуске примерно 625 тысяч. пм колорированной ткани в год) при использовании загустки на основе узхитана, карбоксиметилкрахмала и акрилатов общий годовой экономический эффект составляет примерно 235 437 500 сум в год (по ценам 16 декабря 2019г.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана технология процесса получения хитина и хитозана из подмора пчёл *Apis Mellifera* в среде фермента хитиназы и определены физико-химические свойства, а также молекулярные характеристики аминополисахарида.

2. Определены закономерности процесса модификации рисового крахмала для получения карбоксиметилкрахмала твердофазным методом для использования его с хитозаном в качестве загустителя для печатания смесовой хлопко-шелковой ткани. Предложен новый состав высокоэффективной загустки Узхитан-КМК-ГАЭ на основе хитозана *Apis Mellifera* с карбоксиметилкрахмалом и акрилового полимера для набивки смесовой ткани.

3. Показаны бактерицидные свойства смешанных загусток на основе хитозана и карбоксиметилированного крахмала в отношении гриба *Aspergillus terreus*, которые вызывают порчу загусток. Новая устойчивая смешанная загустка рекомендовано для печатания смесовых тканей активными красителями.

4. Доказано, что при использовании хитозана благодаря его биологической активности улучшаются антибактериальные и гигиенические свойства набивных смесовых тканей, и хитозан дополнительно придает текстильным материалам фунгицидные, бактериостатические свойства с повышением долговечности изделий.

5. Выявлено, что разработанные новые смешанные загустители на основе хитозана обеспечивают высокую интенсивность окрасок, печатно-технические свойства набивных тканей и снижает расход активного красителя.

6. Усовершенствовано технология процесса печатания хлопко-шелковых тканей активными красителями с использованием синтезированного хитозана с карбоксиметилкрахмалом, а также проведены испытания и получены акты внедрения на совместном предприятии Бухара-Китай «Bukhara Brilliant Silk» для набивки хлопко-шелковой ткани.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
PhD.03/30.12.2019.T.78.01 AT TERMEZ STATE UNIVERSITY**

BUKHARA STATE UNIVERSITY

FERUZA NURUTDINOVA

**EXTRACTION OF CHITIN-CHITOSAN FROM THE DEATH
OF BEES *APIS MELLIFERA* AND THE STUDY OF THEIR
PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES**

02.00.14 – Technology of organic substances and materials based on them

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

Termez – 2020

The title of the dissertation of the Doctor of Philosophy (PhD) in technical sciences has been registered in the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2020.2.PhD/T1526.

The dissertation has been prepared at the Bukhara State University.

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

Supervisor:

Ikhtiyarova Gulnora

Doktor of Chemical sciences, Professor

Official opponents:

Karimov Masud

Doctor of Technical sciences

Kenjaev Davron

Doctor of Philosophy on technical sciences, (PhD)

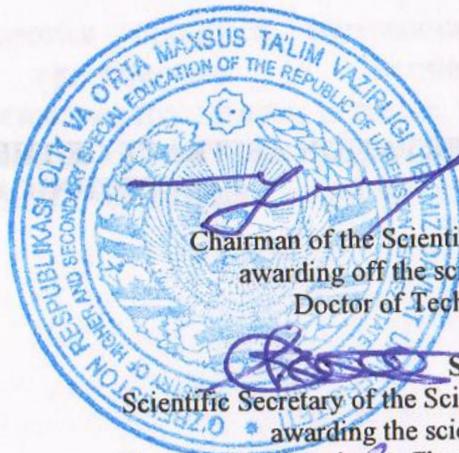
Leading Organization:

Tashkent Chemical technology Institute

The defense of the dissertation will take place on "15" 07 2020 in "14⁰⁰" at the meeting Scientific council PhD.03/30.12.2019.T.78.01 at Termez State University at the address: 190111, 43 Barkamol Avlod Street, Termez, Surkhandarya region. Phone: (+99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz.

The dissertation has been registered at the Information Resource Center of Termez State University at: under No. 12 which can be found at the IRC (Address: 190111, 43 Barkamol Avlod Street, Termez, Surkhandarya region. Phone: (+99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

The abstract of the dissertation has been distributed on «4» 07 2020 year Protocol at the register № 2 dated «4» 07 2020 year



I.A. Umbarov
Chairman of the Scientific Council for
awarding off the scientist degrees,
Doctor of Technical Sciences

Sh.A. Kasimov
Scientific Secretary of the Scientific Council
awarding the scientific degrees,
Doctor of Philosophy on Chemical Sciences,

F.B. Eshkurbonov
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences.

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of this research work is to obtain chitin and synthesis of chitosan from local raw materials, as well as to study their physical and chemical properties with the use of active dyes as a thickener for coloring of mixed tissue.

The object of the research work is chitin and chitosan obtained from the death of bees *Apis Mellifera*, mixed fabric cotton-silk, reactive dyes, polymers: corn and rise starch, as well as acrylic emulsion produced in "Navoiazot".

Scientific novelty of this dissertation work is as follows:

for the first time, chitin was extracted and chitosan was synthesized based on local raw materials from the death of bees *Apis Mellifera*;

a method for isolating chitosan from the death of bees *Apis Mellifera* in the environment of the chitinase enzyme was developed, and the molecular structures of the aminopolysaccharide were determined;

the physicochemical and rheological properties of the synthesized chitosan are determined and optimal conditions are established in comparison with the chitosan *Bombyx mori*;

an optimal thickener composition based on isolated chitosan from *Apis Mellifera* bee mortality was developed.

Implementation of the research results. Based on scientific results obtained in the production of competitive thickeners using chitosan in the printing process of cotton and silk fabrics:

the technology for developing thickeners based on chitosan extracted from the death of bees *Apis Mellifera* was introduced at the joint venture Bukhara-China LLC "Bukhara Brilliant Silk" (Uztekstilprom association certificate No. ST/22-110 of June 12, 2020). As a result, the resulting chitosan made it possible to use when printing cotton-silk fabrics in the place of imported foreign thickener DGT;

thickeners based on chitosan and modified starch were used for printing a batch of test kits made of cotton and silk fabrics at the joint venture Bukhara-China LLC "Bukhara Brilliant Silk" (certificate from Bukhara Brilliant Silk LLC No. 37/1 dated June 12, 2020). As a result, the operational, printing, technical and coloristic properties of printed cotton and silk fabrics are improved.

The structure and scope of the dissertation. The thesis consists of an introduction, four chapters, general conclusions, a list of references and applications. The volume of the thesis is 110 pages.

Эълон қилинган ишлар рўйхати
Список опубликованных работ
List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Нурутдинова Ф.М., Ихтиярова Г.А. Использование загустителя на основе пчелозана и акриловых полимеров для набивки хлопка – шёлковых тканей// *Universum: Технические науки: электрон. науч. журн.* –2020., №2(71). –С 47-50. (02.00.00, №1);
2. Нурутдинова Ф.М. Синтез из пчелиного подмора – *Apis Mellifera* хитина и хитозана для использование в медицине// *Научный вестник Наманганского государственного университета.*–2020., -№1, –С.79-85. (02.00.00, №18);
3. Ихтиярова Г.А., Нурутдинова Ф.М., Курбонова Ф.Н. Получение и применение биоразлагаемого аминополисахарида хитозана из пчелиного подмора// *Доклады Академии наук Республики Узбекистан.* –2017., №6, –С. 37-41. (02.00.00., №8)
4. Ихтиярова Г.А., Нурутдинова Ф.М., Ахадов М.Ш., Сафарова М.А. Новая технология получения воспроизводимых биополимеров хитина и хитозана из подмора пчел// *Химия и химическая технология.* –2017., №4(58), –С.31-33. (02.00.00, №3);
5. Ихтиярова Г.А., Таджиходжаев З.А., Нурутдинова Ф., Ёриев О.М. Разработка технологии получения печатных красок на основе смешанного загустителя// *Химия и химическая технология* –2014., №1(43),–С. 33-36. (02.00.00, №3);

II бўлим (II часть; II part)

6. Ихтиярова Г.А., Нурутдинова Ф.М., Сафарова М.А., Мажидов А.А. Получения биоразлагаемых полимеров хитина и хитозана из подмора пчел *Apis Millefera* для лечения ожоговых ран// *Республиканский научный Журнал “Вестник” Казахстана.* –2017., №4 (81) Том 5,–С.98-101.
7. Нурутдинова Ф.М., Ихтиярова Г.А., Турдиева С.Р. Аспекты использования загустителей на основе хитозана и акриловых полимеров в технологии печатания тканей// *Международный журнал Ученый XXI века.* – 2016. №10-1 (18),–С. 28-32.
8. Ихтиярова Г.А., Нурутдинова Ф.М., Курбанова Ф.Н., Фозилов С.Ф. Изучение возможности использования смесовой загустки на основе карбоксиметил крахмальных и акриловых полимеров в процессе печатания ткани// *Научный журнал: Аспирантов и докторантов.* –2014., № 11(101),–С. 127-130.
9. Ихтиярова Г.А., Нурутдинова Ф.М., Муинова Н. Новый перспективный метод получения хитина, хитозана из подмора пчел и его применение // *Международная конференция “Современные проблемы науки о полимерах”* 14 ноябрь Ташкент, –2016., –С. 77-79.

10. Ихтиярова Г.А., Ёриев О.М., Нурутдинова Ф.М., Амонова Х.И. Высокоэффективные смешанные загустители на основе карбоксиметил-крахмала и водорастворимых акрилатов для печатания тканей// Сборник статей VII международной научной конференции «Приоритетные направления в области науки и технологии в XXI веке». Том 1. –Ташкент, – 2014 г –С. 224-231.

11. Нурутдинова Ф.М., Ихтиярова Г.А., Курбонова Ф.Н. Современное состояние применения загустителей при печатании тканей// Международная конференция. “Современные проблемы науки о полимерах” .–Ташкент, –2016 г –С. 193-195.

12. Ихтиярова Г.А., Нурутдинова Ф.М., Курбонова Ф., Хазратова Д.А. Лабораторная технология получения биоразлагаемых полимеров хитина и хитозана из подмора пчел// Республиканская конференция “Углубление интеграции науки о полимерах и образования в инновационном развитии отраслей экономики”. –Ташкент, –2017., –С. 21-23.

13. Ихтиярова Г.А., Нурутдинова Ф.М., Курбонова Ф.Н. Жонсиз асаларидан хитин ва хитозан биополимерларини олишнинг кимёвий асослари// Республика илмий-назарий конференцияси “Аёл – фаол тадбиркорлик субъекти ва инновацион ғоя ташаббускори” –Бухоро, –2018 йил. –Б.71-73.

14. Ихтиярова Г.А., Нурутдинова Ф.М., Курбонова Ф.Н., Менглиев А. Nobud bo'lgan asalarilardan xitin va xitozan ajratib olishning laboratoriya texnologiyasi// «Замонавий инновация: ацетил бирикмалар кимёси ва кимёвий технологияси. Нефткимё. Катализ» Халқаро конференция материаллари. 15-16 ноябрь –Тошкент, –2018 йил. –Б.138-139.

15. Нурутдинова Ф.М., Эргашова Н., Жахонкулова З. Получение экологического чистого хитозана из местного серья// Минтақада юзага келган экологик муаммоларни юмшатиш омиллари мавзусидаги Республика илмий-амалий анжуманининг материаллари. 5 июнь –Бухоро, 2019 йил. –Б. 157-158.

16. Ихтиярова Г.А., Нурутдинова Ф.М. Инновационная технология синтез хитозана из медоносного пчелинного подмора и их применение// III - Международная конференция-симпозиум «Внедрение достижений наук в практику и устранение в ней деятельности коррупции». –Ташкент, 2019. –С. 189-193.

Автореферат Ўзбекистон кимё журналі тахририятида
тахрирдан ўтказилди

Босишга рухсат этилди: 03.07.2020
Бичими 60x84 1/16. Times New Roman
гарнитурда рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табоғи 2,95. Адади: 100. Буюртма: № 74

EZOZA-PRINT босмахонасида чоп этилди.
Термиз ш., И.Каримов кўчаси, 64.

