

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.02.30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
АСОСИДАГИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ

ЙЎЛДОШОВ ШЕРЗОД АБДУЛЛАЕВИЧ

**ҚУЙИ ҚОВУШҚОҚЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА СИНТЕЗИ:
ТАРКИБИ, ТУЗИЛИШИ ВА ХОССАЛАРИ**

02.00.05 – Целлюлоза ва целлюлоза-қоғоз ишлаб чиқариш кимёси ва технологияси

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2021

Докторлик (Doctor of Science) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата докторской (Doctor of Science) диссертации

Contents of thesis of doctoral (Doctor of Science) dissertation

Йўлдошов Шерзод Абдуллаевич

Қуйи қовушқоқли карбоксиметилцеллюлоза синтези: таркиби, тузилиши ва хоссалари.....3

Йулдошов Шерзод Абдуллаевич

Синтез низковязкой карбоксиметилцеллюлозы: состав, структура и свойства29

Yuldoshov Sherzod Abdullaevich

Synthesis of low-viscosity carboxymethyl cellulose: content, structure and properties55

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works.....59

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.02.30.12.2019.К/ҒМ/Т.36.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
АСОСИДАГИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ

ЙЎЛДОШОВ ШЕРЗОД АБДУЛЛАЕВИЧ

**ҚУЙИ ҚОВУШҚОҚЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА СИНТЕЗИ:
ТАРКИБИ, ТУЗИЛИШИ ВА ХОССАЛАРИ**

02.00.05 – Целлюлоза ва целлюлоза-қоғоз ишлаб чиқариш кимёси ва технологияси

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2021

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2021.2.DSc/K109 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси 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.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Саримсоқов Абдушкур Абдуҳалилович
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Акбаров Ҳамдам Икромович
кимё фанлари доктори, профессор

Набиева Ирода Абдусаматовна
техника фанлари доктори, профессор

Нормаҳаматов Нодирали Саҳобаталиевич
кимё фанлари доктори

Етакчи ташкилот:


Биорганик кимё институти


Диссертация химояси Полимерлар кимёси ва физикаси институти ҳузуридаги DSc.02.30.12.2019.K/FM/T.36.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «24» декабр соат 14:00 даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7⁶ уй. 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. (27 рақами билан рўйхатга олинган) (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7⁶ уй. Тел.:(+99871)241-85-94).

Диссертация автореферати 2021 йил « 10 » 12 кун тарқатилди.
(2021 йил « 10 » 12 даги 29 рақамли реестр баённомаси.)




С.Ш.Рашидова
Илмий даражалар берувчи
бир марталик илмий кенгаш раиси,
к.ф.д., профессор, академик


М.М.Усмонова
Илмий даражалар берувчи
бир марталик илмий кенгаш котиби,
к.ф.н., катта илмий ходим


Г.Раҳмонбердиев
Илмий даражалар берувчи бир марталик
илмий кенгаш ҳузуридаги илмий семинар раиси,
к.ф.д., профессор

КИРИШ (докторлик (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда хомашё базасига эга бўлган, экологик хавфсиз табиий полимерлар, жумладан, целлюлоза асосида махсус хоссаларга эга бўлган ҳосилаларини синтез қилиш ва турли соҳаларда қўллашга алоҳида эътибор берилмоқда. Ушбу йўналишда нефт-газ, тоғ-кон металлургия, озиқ-овқат, фармацевтика саноатлари учун зарур бўлган сувда эрувчан, қуйи қовушқоқли карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) синтез қилишга қаратилган тадқиқотлар алоҳида аҳамият касб этади.

Бугунги кунда жаҳонда целлюлозадан юқори ва ўрта қовушқоқликка эга бўлган КМЦ синтез қилиш бўйича тадқиқотлар кенг ривожланган бўлиб, унинг қуйи қовушқоқли намуналарини олишда кимёвий гидролиз асосида деструкция усулидан фойдаланилади. Бу эса жараёнларнинг мураккаблашишига, маҳсулот сифатини пасайишига ва тан нархининг ортишига олиб келади. Бу борада хомашё турига боғлиқ равишда, илмий асосланган ёндашувларни қўллаган ҳолда қуйи қовушқоқли КМЦ синтез қилиш имкониятларини аниқлаш, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш, юқори самарадорликка эга, истиқболли технологияларини яратиш муҳим вазифалардан бири ҳисобланади.

Республикамизда маҳаллий хом ашёлар асосида импорт ўрнини босувчи ва экспортга мўлжалланган маҳсулотлар яратиш ва амалиётга тадбиқ этишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Жумладан, табиий полимерлар ва уларнинг ҳосилалари асосида рақобатбардош маҳсулотлар олишда муҳим натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ «...маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш...» вазифалари белгилаб берилган. Бу борада маҳаллий хом-ашёлар - пахта целлюлозаси (ПЦ), микрокристаллик целлюлоза (МКЦ) ва кукунсимон целлюлоза (КЦ) асосида қаттиқ фазада ва этил спирти муҳитида нефт-газ, тоғ-кон металлургия, озиқ-овқат, фармацевтика ва бошқа саноатларда кенг қўлланиладиган қуйи қовушқоқли техник ва тозаланган КМЦ синтез қилиш, уларнинг таркиби, тузилиши ва хоссаларини ўрганишга йўналтирилган илмий-амалий тадқиқотлар муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, 2017 йил 29 августдаги ПҚ-3246-сонли «Кимё саноати ташкилотларининг экспорт-импорт фаолиятини такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ 3983-сонли «Ўзбекистон Республикаси кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ва 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805 «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги

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

Қарорлари, шунингдек, мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъерий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга 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.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи. Турли хил целлюлоза тутувчи хом ашёлар асосида КМЦ синтез қилиш, уларнинг таркиби ва физик-кимёвий хоссларини ўрганиш, ишлаб чиқариш технологияларини яратиш, уларни нефт-газ, қурилиш, озиқ-овқат, фармацевтика, тиббиёт, парфюмерия саноатлари ва бошқа соҳаларда фойдаланиш муаммоларини ҳал қилишга қаратилган илмий тадқиқотлар дунёнинг етакчи илмий ва ўқув муассасалари, жумладан, Friedrich Schiller University of Jena (Германия), Centre de Recherchesurle Macromole´cules Ve´ge´tales (Франция), Karlstad University (Швеция), South China University of Technology (Хитой), National Research Centre (Миср), Universiti Kebangsaan Malaysia (Малайзия), Columbia University (АҚШ), North Carolina State University (АҚШ), Chiang Mai University (Таиланд), Babol Noshirvani University of Technology (Эрон), Олтой Давлат Университети (Россия) ва бошқалар томонидан олиб борилмоқда.

Қаттиқ фазада ва турли органик эритувчилар-изопропанол, бензол, толуол, ацетон, диоксан, ксилол муҳитида сувда эрувчан КМЦ синтез қилиш орқали зарур физик-кимёвий хусусиятларни намоён этувчи, керакли эксплуатацион хусусиятларга эга материалларни олишга оид жаҳонда олиб борилган илмий тадқиқотлар натижасида қатор илмий натижалар олинган, жумладан: пахта целлюлозаси асосида юқори полимерланиш, алмашиниш даража ва полидисперли бўлган юқори ковушқоқли ва юқори сорбцион хоссали КМЦ олинган (University Cooperative Research Center for Advanced Studies in Novel Surfactants, АҚШ); ёғоч целлюлозаси асосида олинган КМЦнинг реологик хоссалари ўрганилган (Department of wood and papers science, АҚШ); ҳар хил шароитларда мерсеризация ва этерификация орқали ёғоч целлюлозаси асосида қуйи алмашинган КМЦ синтез қилинган (Department of Chemical Engineering, Швеция); папайя қобиғи целлюлозаси асосида КМЦ олиш ва қўлланилиш имконияти кўрсатилган (Division of Packaging Technology, Faculty of Agro-Industry, Таиланд); пахта линти асосида эпиклорогидрин иштирокида рН сезгир КМЦ синтез қилинган (Cellulose and Paper Department, Миср); пахта ва ёғоч целлюлозаси асосида техник ва тозаланган КМЦ олинган ва уларнинг тозалик даражасига кўра саноатнинг кўплаб соҳаларида қўллаш имконияти кўрсатилган (Center of Excellence for Polysaccharide Research, Германия); фармацевтика ва озиқ-овқат саноатлари учун юмшоқ шароитда қуйи алмашинган, тозаланган КМЦ синтез қилинган (Faculty of Chemical Engineering ва Department of Chemical Engineering, Эрон); бир йиллик ўсимликлар целлюлозаси асосида юқори биологик парчаланиш

хоссасига эга бўлган КМЦ намуналари синтез қилинган (Pharmaceutical Research Laboratory, Faculty of Pharmacy, Малайзия); инерт органик эритувчилар муҳтида КМЦ намуналари синтез қилиш шароитлари тадқиқ этилган ва концентрланган эритмаларининг реологик хоссалари таҳлил этилган (Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, Франция); турли целлюлоза тутувчи хом ашёлар асосида, жумладан, игна ва япроқ баргли ёғоч, бир йиллик ўсимликлар целлюлозасидан КМЦ синтези бўйича кўплаб тадқиқотлар ўтказилган (Олтой давлат университети, Россия).

Дунёда турли хил целлюлоза тутувчи хом ашёлар асосида сувда эрувчан маҳсулотлар синтез қилиш, жумладан, турли сифат кўрсаткичларга эга бўлган КМЦ синтез қилиш, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини бошқариш, таркибидаги қўшимча органик ва ноорганик тузлар ҳамда оғир металл аралашмаларидан тозалаш, замонавий ишлаб чиқариш технологияларини яратиш, КМЦ асосида янги авлод дори воситалари синтези, озик-овқат, фармацевтика саноатлари учун янги марказдаги ассортиментлар олиш ва қўлланилиш соҳаларини кенгайтириш устивор йўналишлардан бири ҳисобланади.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг кўпгина мамлакатларида турли маҳаллий хомашёлар асосида синтез қилинган КМЦ намуналарини тадқиқ этиш ва улардан фойдаланиш бўйича илмий изланишлар Т.Heinze (Германия), Н.А.Ambjornsson (Швеция), А.Benchabane (Франция), А.Vono (Малайзия), Н.Д.Heydarzadeh (Эрон), Н.Togrul (Туркия), А.М.Adel (Миср), J.M.Lee (АҚШ), G.L.Zhang (Хитой), Z.A.Metodiev (Болгария), К.Ворувкова (Чехия), М.А.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 - академиклар С.Ш.Рашидова, А.С.Тураев, С.С.Негматов, профессорлар Ш.Нажмуддинов, А.А.Саримсоқов, Г.Р.Рахмонбердиев, Х.И.Акбаров, фан докторлари А.А.Атаханов, Х.Э.Юнусов, М.М.Муродов ва бошқалар томонидан муваффақиятли ривожлантириб келинмоқда.

Шунга қарамай, қаттиқ фазада ва турли органик эритувчилар муҳтида қуйи қовушқоқли КМЦ синтези, шунингдек, юқори даражада асосий модда миқдори тутган КМЦ намуналарининг олиниш усуллари, уларнинг таркиби, хоссалари ва тузилиши, маҳсулот олиш жараёнини бошқариш бўйича илмий тадқиқотлар етарли даражада олиб борилмаган. КМЦ юқори кристалланиш даражасига эга бўлишига қарамай, макромолекула занжири узунлиги қисқа ҳисобланади. Шунингдек, КМЦ кристалланиш даражасининг кичиклиги ҳисобига юқори реакцион фаоллик намоён қилади. Бу эса ушбу хомашёлар асосида юқори сифатли қуйи қовушқоқли КМЦ намуналарини олиш истиқболлини юзага келтиради.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Мазкур диссертация Полимерлар кимёси ва физикаси институти илмий тадқиқот

ишлари режаларининг А6-055 «Пахта целлюлозаси, линт ва уни қайта ишлаш маҳсулотлари асосида турли марказдаги КМЦ ишлаб чиқариш технологиясини яратиш ва саноат миқёсида ўзлаштириш» (2006-2008 йй.); К-6-014 «Микрокристаллик целлюлоза асосида қийин ёнувчи, экологик хавфсиз материалларни яратиш» (2009-2011 йй.); ФА-А12-Т-13 «Тозаланган КМЦ маркалари ишлаб чиқаришнинг такомиллаштирилган технологиясини яратиш» (2012-2014 йй.), ИОТ-2016-7-18 «Маҳаллий хом-ашё асосида қийин ёнувчан ёғоч қипиғли плиталар ишлаб чиқариш технологиясини яратиш ва ўзлаштириш» (2016-2017 йй.), ЁА-12-3 «Давлат фармакопееysi талаблари даражасида тозаланган карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) ишлаб чиқариш технологияси» (2016-2017 йй.), Т-ФА-2021-162 «Юқори тозаликдаги қуйи қовушқоқли карбоксиметилцеллюлоза ишлаб чиқариш технологиясини ўзлаштириш» (2021 й) мавзуларидаги амалий ва инновацион лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади қуйи қовушқоқли техник ва тозаланган КМЦ синтез қилиш қонуниятларини тадқиқ этиш, уларнинг таркиби, тузилиши, хоссалари ва карбоксиметиллаш жараёнларининг кинетикасини ўрганиш ҳамда уларни ишлаб чиқариш технологиясини яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

ПЦ, КЦ ва МКЦ қаттиқ фазада ва этил спирти муҳитида карбоксиметиллаш реакциясининг ишқор концентрацияси, алкилловчи агент сарфи, ҳарорат ва реакцияси давомийлиги ўртасидаги боғлиқликни белгилаш;

адиабатик шароитда, этил спирти муҳити ва қаттиқ фазада ПЦ, КЦ ва МКЦ нинг карбоксиметиллаш реакцияси кинетикасини ўрганиш, реакциянинг фаоллашиш энергияси ва иссиқлик эффектлари қийматларини аниқлаш;

қаттиқ фазада ва этил спирти муҳитида синтез қилинган қуйи қовушқоқли КМЦ намуналарининг тузилишини ўзига хослигини ўрганиш ва D-ангидроглюкоза халқасида карбоксиметил гуруҳларининг тақсимланишини аниқлаш;

синтез қилинган техник КМЦ намуналарини органик ва ноорганик аралашмалардан тозалаш жараёнида асосий модда миқдорининг ўзгаришини ўрганиш;

техник ва тозаланган КМЦ намуналарининг эрувчанлик, қовушқоқлик, термодинамик ва бошқа физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш;

қуйи қовушқоқли техник КМЦ ишлаб чиқариш технологиясини яратиш, шунингдек, тиббиёт, фармацевтика ва озиқ-овқат саноатлари учун юқори даражадаги асосий модда миқдори тутган КМЦ олишнинг такомиллаштирилган ва янги усулдаги ишлаб чиқариш технологиясини яратиш;

синтез қилинган қуйи қовушқоқли техник ва тозаланган КМЦ намуналарини техник, тиббиёт ва фармацевтика мақсадлари учун амалий қўлланилиш имкониятларини ўрганиш.

Тадқиқотнинг объекти ПЦ, МКЦ ва КЦ асосида олинган техник ва тозаланган КМЦ намуналари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети ПЦ, МКЦ, КЦ намуналарини ишқорий ишлов бериш, этерификациялаш, юқори даражада тозаланган КМЦ намуналарини олиш усуллари, шунингдек, реакция шароитига боғлиқ равишда маҳсулотнинг таркиби ва хоссалари ўртасидаги боғлиқликни аниқлаш, қуйи қовушқоқли техник ва тозаланган КМЦ ишлаб чиқариш технологиясини яратиш жараёнларидан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда вискозиметрик ва реологик тадқиқотлар, ИҚ-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, рентген тузилиш таҳлиллар, атом-адсорбцион таҳлиллар, кимёвий таҳлиллар, термик таҳлиллар ва бошқа усуллардан фойдаланилган.

Дисертация тадқиқотининг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат: қуйи қовушқоқли, сувда эрувчан қуйи (АД-0,38-0,42) ва юқори (АД-1,37) алмашиниш даражали КМЦ намуналари синтез қилинган, хоссалари ва тузилиши аниқланган;

илк бор қаттиқ фазада ва этил спирти муҳитида, дастлабки хомашёларнинг хоссаларига боғлиқ равишда, ПЦ, КЦ ва МКЦ ни карбоксиметиллаш реакция кинетикаси тадқиқ этилиши натижасида реакциянинг тезлиги, фаолланиш энергияси ва иссиқлик эффектлари қийматлари аниқланган;

илк бор карбоксиметиллаш реакцияси шароитига боғлиқ равишда ПЦ, КЦ ва МКЦ нинг ангидроглюкоза халқасидаги углерод атомларида жойлашган гидроксил гуруҳларнинг реакция фаоллиги қаттиқ фазада $C-6 > C-2 > C-3$ ва этил спирти муҳитида $C-6 \approx C-2 > C-3$ эканлиги аниқланган ҳамда бир хил АД ва ПД қийматларида КМЦ намуналарининг хоссалари бир бирдан фарқ қилиши кўрсатилган.

илк бор КМЦ таркибидаги қўшимча органик ва ноорганик тузлардан тозалашда паст концентрацияли органик кислота (0,3-0,6 % сирка кислотаси) қўллаш имконияти кўрсатилган ва этил спирти сарфини 50 % гача пайсайтиришга эришилган;

илк бор техник КМЦ ни ноорганик кислота эритмаси ёрдамида Н-КМЦ шаклига ўтказиб, таркибидаги қўшимча тузлардан сувда ювиш орқали юқори даражада тозалikka эга бўлган қуйи қовушқоқли КМЦ олишнинг янги усули яратилган;

илк бор КЦ ва МКЦ асосида юқори даражада тозалikka эга бўлган, қуйи қовушқоқли, КМЦ ишлаб чиқаришнинг такомиллаштирилган ва янги технологияси яратилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагиларда иборат:

этил спирти муҳитида ПЦ, МКЦ ва КЦ намуналари асосида қуйи ва юқори алмашинган, сувда тўлиқ эрувчан, техник КМЦ синтез қилиш имконини берувчи самарали усули ишлаб чиқилган;

озик-овқат, фармацевтика, тиббиёт саноатлари учун қуйи қовушқоқли, юқори даражада тозаланган КМЦ олишнинг такомиллаштирилган ва янги

усуллари ва ишлаб чиқариш технологиялари яратилган ва жорий қилинган;

«ASDAFOOD» маркали тозаланган карбоксиметилцеллюлоза ишлаб чиқариш учун тажриба-саноат технологик регламенти ишлаб чиқилган;

тозаланган Na-карбоксиметилцеллюлоза ишлаб чиқаришнинг техник-иқтисодий асосномаси ишлаб чиқилган;

қуйи қовушқоқли техник ва юқори даражада тозаланган КМЦ намуналарининг янги амалий қўлланилиш соҳалари аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончилиги.

Қаттиқ фаза ва этил спирти муҳитида қуйи қовушқоқли КМЦ синтез қилиш, улар асосида юқори даражада тозалikka эга намуналар олиш, уларнинг хусусиятларини ўрганиш кимёвий, физик-кимёвий ва физик-механик таҳлиллар орқали қўйилган туб вазифаларнинг тўғрилиги, математик ҳисобларнинг аниқлиги билан тасдиқланган назарий тадқиқотлар ёрдамида асосланган. Олинган амалий натижалар физик-кимёвий (ИҚ-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, рентгенография), кимёвий ва математик (MathCad) анализ усуллари орқали тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти, қаттиқ фазада ва этил спирти муҳитида ПЦ, МКЦ ва КЦ карбоксиметиллаш реакциясида ишқор концентрацияси, реакция ҳарорати, давомийлиги, алкиловчи агент сарфи бошқа омиллар ўртасидаги ўзаро боғлиқликни аниқлашдан иборат. Шунингдек, техник намуналар асосида юқори даражада тозаланган КМЦ олишнинг оптимал шароитлари аниқланган. МКЦ ва КЦ асосида қуйи алмашилиш даражали, сувда тўлиқ эрувчан КМЦ олинган. Этил спирти муҳитида синтез қилинган КМЦ намуналарининг алмашилиш даражаси 0,38-0,42 қийматларида сувда тўлиқ эрувчанлик хоссасини намоён қилиши дастлабки хомашёнинг полимерланиш даражасининг кичиклиги билан изоҳланган.

Тадқиқот ишнинг амалий аҳамияти импорт ўрнини босувчи, экспортга йўналтирилган қуйи қовушқоқли техник ва тозаланган КМЦ маркаларини олишдан иборат. Олинган қуйи қовушқоқли техник КМЦ намуналари «Меридиан Азия» МЧЖ ва «Dealmar Discount» МЧЖ корхоналари линиясида экологик тоза, қийин ёнувчан ёғоч қипиқли плиталари ишлаб чиқаришда қўлланилган. Юқори даражада тозаланган КМЦ намуналари тиббий препаратлар олишда, жумладан, «Аспайк», «Баксергель», «Полиардез», ва бошқа препаратлар олишда қўлланиши кўрсатилган. Тадқиқот натижаларининг амалий тадбиқи «PROMXIM IMPEX» МЧЖ корхонаси базасида этил спирти муҳитида қуйи қовушқоқли техник КМЦ, шунингдек, юқори даражада тозаланган КМЦ намуналарини ишлаб чиқариш усулини ўзлаштиришга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Қуйи қовушқоқли КМЦ синтези: таркиби, тузилиши ва хоссалари бўйича олинган илмий натижалар асосида:

қаттиқ фазада натрий КМЦ олиш учун Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтиро патенти олинган (№IAP 04429, 31.10.2011 й.). Натижада қаттиқ фазада юқори сифатли КМЦ олиш имконини берган;

янги усулда тозаланган натрий КМЦ олиш учун Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтиро патенти олинган (№IAP 06198, 30.04.2020 й.). Натижада озиқ-овқат, фармацевтика ва бошқа саноатлар учун юқори даражада тозаланган, қуйи қовушқоқли КМЦ олиш имконини берган;

қуйи қовушқоқли, техник КМЦ иштирокида қийин ёнувчан ёғоч қипиқли плиталар ишлаб чиқаришда қўлланиладиган пресс-композиция учун Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтиро патенти олинган (№IAP 05084, 31.10.2011 й.). Натижада юқори физик-механик кўрсаткичларга эга ёғоч-қипиқли плиталар олиш имконини берган;

Озиқ овқат, фармацевтика саноати учун қўллшга мўлжалланган «ASDAFOOD Premium, FH9 ва Farmaceutical» маркаларидаги тозаланган КМЦ олиш учун техник шарти (Ts 19515439-06:2019) “Ўзстандарт” агентлиги томонидан тасдиқланган. Мазкур техник шарт маҳсулотнинг сифати ва технология жараёнини назорат қилиш имконини берган;

тозаланган КМЦ ишлаб чиқаришнинг такомиллаштирилган технологияси «PROMXIM IMPEX» МЧЖ корхонасида амалиётга жорий қилинган (2021 йил 02 июндаги 02/06-сонли маълумотнома). Натижада озиқ-овқат, фармацевтика ва тиббиёт саноати учун импорт ўрнини босувчи, юқори даражада тозаланган КМЦ маркаларини ишлаб чиқариш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари бўйича олинган асосий натижалар 13 та халқаро ва 10 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича 40 та илмий ишлар нашр этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларида 13 та мақола, жумладан, 6 таси Республика ва 7 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш, олти боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 190 бетдан иборат.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

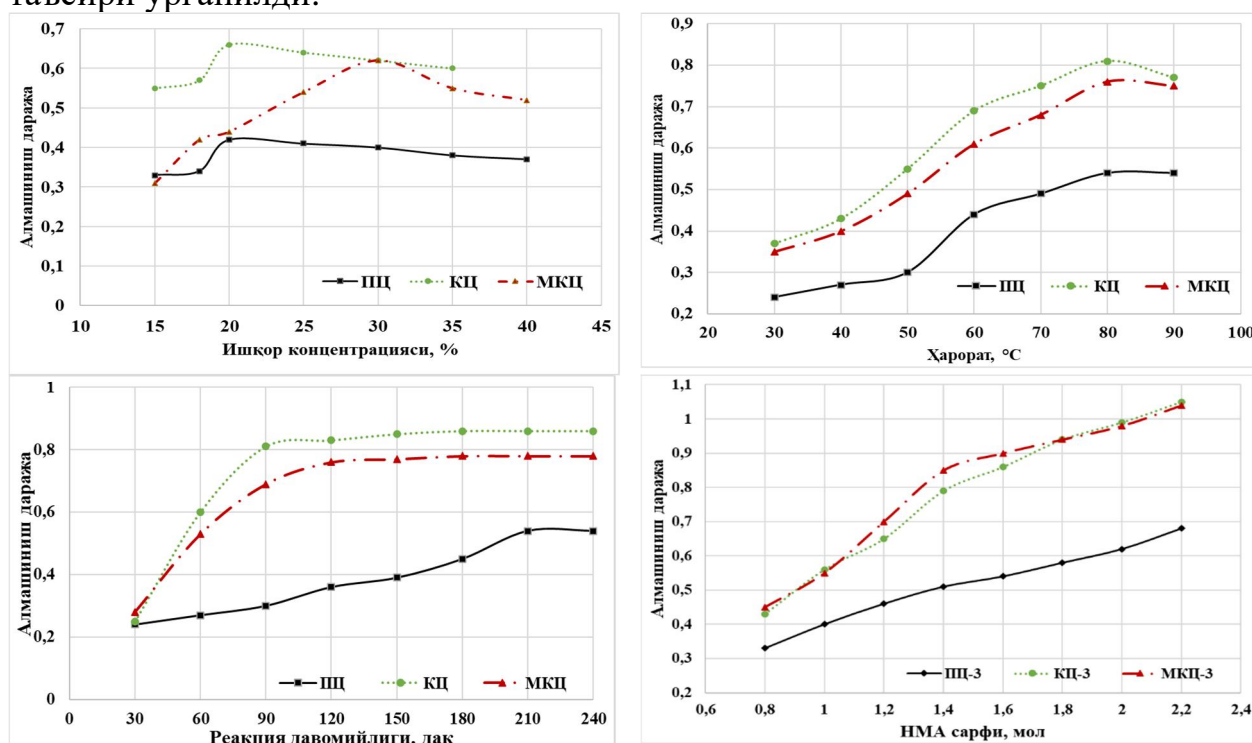
Кириш қисмида диссертация ишининг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва асосий вазифалари тавсифланган, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияси тараққиётининг устивор йўналишларига мослиги аниқланган, уларни ишончлилиги, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари, олинган натижаларнинг назарий ва амалий ахамиятлари, шунингдек, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий

этиш, чоп этилган илмий ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «Техник ва тозаланган карбоксиметилцеллюлозанинг синтези, хоссалари, олиниш усуллари, қўлланилиши» номли биринчи бобида техник ва тозаланган КМЦ синтез қилиш усуллари муаммолари, шунингдек, уларнинг физик-кимёвий хоссалари, тузилиш хусусиятлари, целлюлозага ишқорий ишлов бериш ва этерификация реакциялари механизмлари, ишлаб чиқариш технологияси ва қўлланилиш соҳаларини тадқиқ этиш бўйича замонавий адабиётлар таҳлил қилишга бағишланган.

Диссертациянинг «Объектлар, карбоксиметилцеллюлозани олиниши ва тадқиқ этиш усуллари» номли иккинчи бобида КМЦнинг олиниш усуллари, уларнинг сифат кўрсаткичларини аниқлаш, олинган намуналарнинг физик-кимёвий тадқиқ қилиш усуллари тавсифланган.

Диссертациянинг «Қуйи қовушқоқли карбоксиметилцеллюлозани синтези ва олиниш усуллари» номли учинчи бобида қуйи қовушқоқли қуйи ва юқори алмашинган, сувда эрувчан техник КМЦ олиш бўйича тадқиқот натижалари келтирилган. Дастлабки хом ашё сифатида ПЦ, МКЦ ва КЦ қўлланилган. Карбоксиметиллаш реакцияси қаттиқ фазада ва этил спирти муҳитида олиб борилди ҳамда ҳар хил омилларнинг маҳсулотнинг энг асосий сифат кўрсаткичларидан бир бўлган алмашиниш даража (АД) қийматига таъсири ўрганилди.

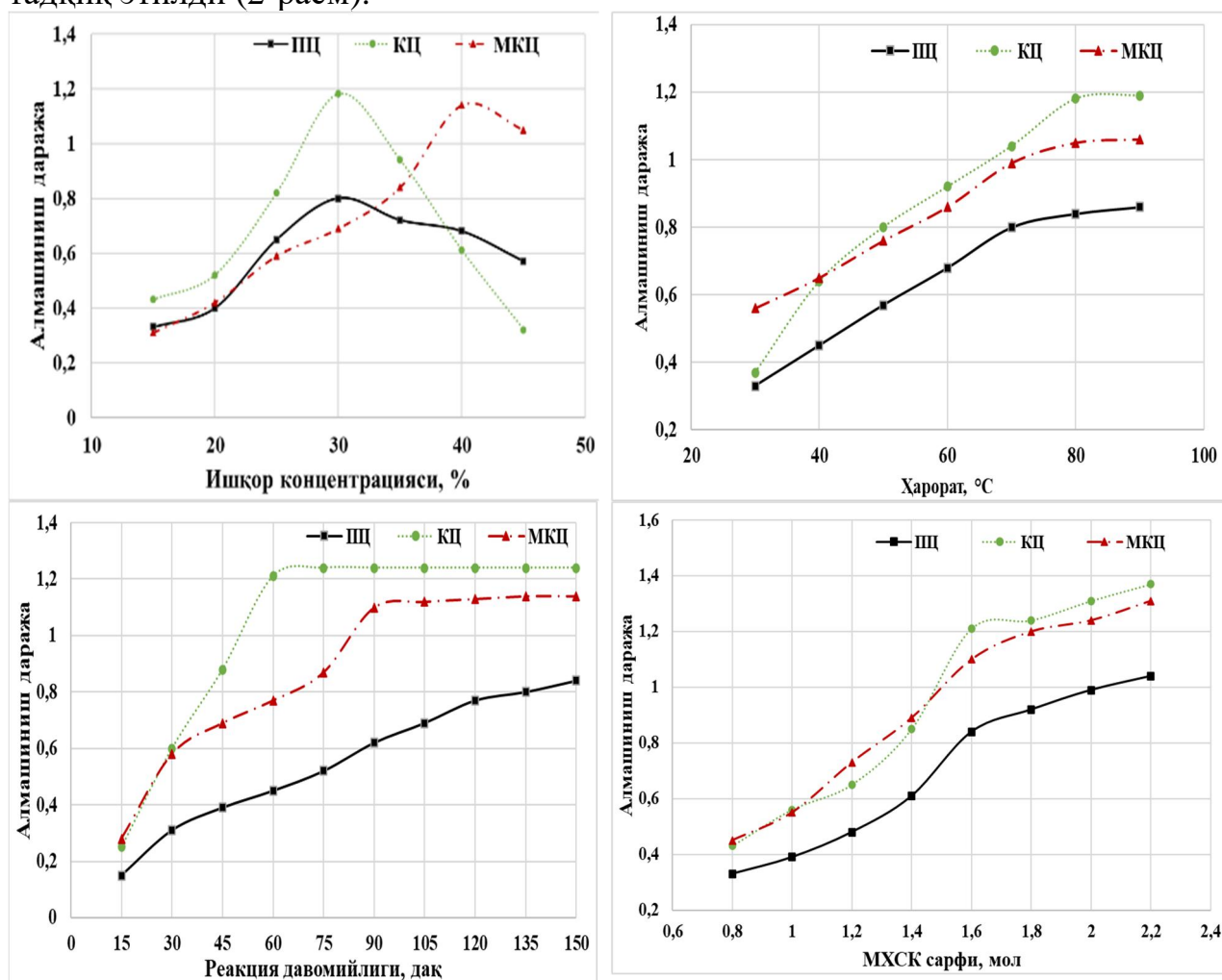


1-расм. Қаттиқ фазада карбоксиметиллаш реакциясида КМЦ намуналарининг АД қийматлари ўзгариши

Қаттиқ фазада ПЦ, КЦ ва МКЦ намуналарини карбоксиметиллаш имкониятлари тадқиқ этилган (1-расм). Қаттиқ фазада карбоксиметиллаш жараёнида КМЦ энг асосий сифат кўрсаткичларидан бири АД қийматига

ишқор концентрацияси, реакция ҳарорати ва давомийлиги ҳамда алкилловчи агент сарфи тўсири ўрганилди. Бунда, ПҚ ва КҚ ва МКҚ намуналарини карбоксиметиллаш реакциясида мос равишда ишқор концентрацияси 20 %, 20 %, 30 %; ҳарорат 80⁰С, реакция давомийлиги 210, 90, 120 дақиқа; натрий монохлорацетат (НМА) сарфи 1 мол целлюлоза элементар звеносига нисбатан 2,2 мол нисбатларида АД- 0,65-0,68; 0,93-1,05; 0,96-1,04 бўлган КМҚ намуналари олинди.

Карбоксиметиллаш жараёнини органик эритувчилар муҳитида олиб бориш орқали асосий реакция самардорлигини ошириш имконияти маълум. Бугунги кунда, саноат миқёсида, органик эритувчилар сифатида асосан изопропил спиртидан фойдаланилади. Бизнинг тадқиқотларда, этил спирти муҳитида ПҚ, КҚ ва МКҚ намуналарини карбоксиметиллаш шароитлари тадқиқ этилди (2-расм).



2-расм. Этил спирти муҳитида карбоксиметиллаш реакциясида КМҚ намуналарининг АД қийматлари ўзгариши

Этил спирти муҳитида ПҚ, КҚ ва МКҚ намуналарини карбоксиметиллаш реакцияси олиб борилганда мос равишда ишқор концентрацияси 30 %, 30 %, 40 %; ҳарорат 80⁰С, реакция давомийлиги 150, 60, 90 дақиқа; натрий монохлорацетат (НМА) сарфи 1 мол целлюлоза

элементар звеносига нисбатан 2,2 мол нисбатларида АД- 0,95-1,04; 01,32-1,37; 1,19-1,31 бўлган КМЦ намуналари олинди.

Олиб борилган тадқиқотлар натижасида бир босқичда карбоксиметиллаш орқали АД қиймати 1,37 гача бўлган юқори даражада алмашинган КМЦ намуналари синтез қилинди.

КМЦ намуналарининг сувда тўлиқ эришини таъминлайдиган АД қийматлари чегаралари аниқланади. Бунда, ПЦ, КЦ ва МКЦ дан этил спирти муҳитида олинган КМЦ намуналарининг сувда тўлиқ эрувчанлик хоссаси мос равишда АД 0,58-0,62, 0,42-0,47 ва 0,38-0,44 қийматларида максимумга эришади.

Олинган натижалар асосида қаттиқ фазада ва этил спирти муҳитида сувда тўлиқ эрувчан КМЦ синтез қилишнинг оптимал шароитлари аниқланди (1- ва 2-жадваллар).

1-жадвал

Қаттиқ фазада ПЦ, КЦ ва МКЦ асосида сувда эрувчан КМЦ олишнинг оптимал шароитлари

Кўрсаткичлар	ПЦ	КЦ	МКЦ
Ишқор концентрацияси (модул 1:2), %	20	20	30
Ҳарорат, °С	80	80	80
Реакция давомийлиги, мин	210	120	120
МХСК сарфи, моль	2,0-2,4	1,0-1,2	1,0-1,2
Сувда тўлиқ эришдаги АД	0,71-0,74	0,51-0,58	0,44-0,54

Бугунги кунда саноат миқёсида техник КМЦ ишлаб чиқаришда импорт ҳисобига келтириладиган алкилловчи агент сарфи 1 мол целлюлозага нисбатан 1,6 мол сарфланади ва кимёвий реагентларга сарфланадиган харажатларнинг асосий қисмини ташкил этади. Қаттиқ фазада КЦ ва МКЦ намуналарни карбоксиметиллаш орқали алкилловчи агент сарфи 1,0-1,2 мол бўлганда, АД-0,44-0,58 бўлган куйи алмашиниш даражали, сувда тўлиқ эрувчан КМЦ олиш имкониятлари кўрсатилди. Ушубу шароитда КМЦ синтез қилиш алкилловчи агент сарфини 25-40 % гачи пасайтириш имконини беради.

ПЦ, КЦ ва МКЦ намуналарини карбоксиметиллаш реакцияси натижасида этил спирти муҳитида алкилловчи агент сарфи мос равишда 1,4; 0,6; 0,8 мол ва АД- 0,38-0,44; 0,42-0,47; 0,58-0,62 бўлган куйи алмашинган, сувда тўлиқ эрувчан КМЦ намуналари синтез қилинди (2-жадвал). Шунингдек, бир босқичда карбоксиметиллаш орқали АД-1,37 гача бўлган юқори даражада алмашинган КМЦ синтез қилиш имконияти кўрсатилди.

2-жадвал

Этил спирти муҳитида ПЦ, КЦ ва МКЦ асосида сувда эрувчан КМЦ олишнинг оптимал шароитлари

Кўрсаткичлар	ПЦ	КЦ	МКЦ
Ишқор концентрацияси, %	35	30	40
Ҳарорат, °C	80	80	80
Реакция давомийлиги, мин	150	60	90
МХСК сарфи, моль	1,4	0,6	0,8
Сувда тўлиқ эришдаги АД	0,58-0,62	0,42-0,47	0,38-0,44

Адиабатик шароитда қаттиқ фазада ва этил спирти муҳитида ПЦ, КЦ ва МКЦ намуналарини карбоксиметиллаш реакцияси кинетикаси тадқиқ этилди. Олинган натижалар асосида, Аррениус тенгламасига ($K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$) мувофиқ қаттиқ фазада ва этил спирти муҳитида ПЦ, КЦ ва МКЦ намуналарини карбоксиметиллаш реакциясининг тезлик константалари, предэкспоненциал кўпайтмаси (А), фаолланиш энергияси ($E=tg\alpha R$) ва иссиқлик эффекти ($Q=cm\Delta t$) қийматлари бир бирига таққослаб аниқланди (3-жадвал).

3-жадвал

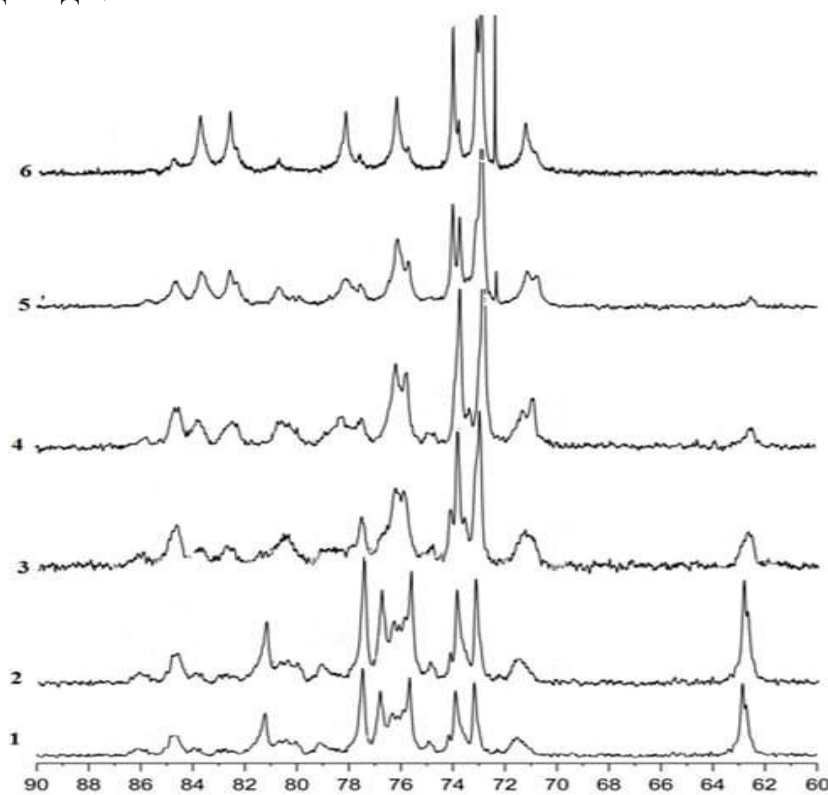
Қаттиқ фазада ва этил спирти муҳитида ПЦ, КЦ ва МКЦ намуналарини карбоксиметиллаш реакциясининг кинетик кўрсаткичлари

Дастлабки намуналар	Этил спирти муҳитида			Қаттиқ фазада		
	А, 1/с	Е, Ж/моль	Q _p , кЖ/моль	А, 1/с	Е, Ж/моль	Q _p , кЖ/моль
ПЦ	3321,0	59948	1221	3179	31118	1091
КЦ	241,7	23680	2160	6,07	15722	1905
МКЦ	663,5	26153	1985	24,6	19753	1797

Олинган маълумотлардан кўринадики, карбоксиметиллаш реакциясида хом ашё тури ва реакцияни олиб бориш шароитига боғлиқ равишда реакция тезлиги, тезлик константалари, иссиқлик эффекти қийматлари бир-биридан фарқ қилади.

Диссертациянинг «Қуйи қовушқоқли КМЦнинг таркиби, тузилиши ва хоссалари» номли тўртинчи бобида техник КМЦ намуналарини тозалаш жараёнида таркибидаги органик, ноорганик тузлар ва оғир металллар аралашмаси миқдори ҳамда маҳсулотнинг хоссалари ўзгариши, шунингдек, карбоксиметил гуруҳларнинг элементар звенода жойлашиши ва гидроксил гуруҳларнинг реакцион фаоллиги, КМЦнинг тозалик даражаси, маҳсулотнинг эрувчанлиги, эритманинг қовушқоқлиги ўртасидаги боғлиқликлар ўрганилган.

Турли усулларда ПЦ, КЦ ва МКЦ асосида синтез қилинган, бир хил АД ва ПД қийматли КМЦ намуналарининг сувда эрувчанлик хосслари ҳар хил бўлишини изоҳлаш мақсадида элементар звенодаги гидроксил гуруҳларнинг реакцион фаоллигига боғлиқлигини ЯМР спектроскопик усулда тадқиқ этилди (3-расм) ва С-2, С-3 ва С-6 гидроксил гуруҳлардаги ўринбосарлар миқдори аниқланди.



3-расм. КМЦ намуналарининг ^{13}C ЯМР спектрлари

- 1- МКЦдан олинган КМЦ (этил спирт);
- 2- МКЦдан олинган КМЦ (қаттиқ фаза);
- 3- КЦдан олинган КМЦ (этил спирт);
- 4- КЦдан олинган КМЦ (қаттиқ фаза);
- 5- ПЦдан олинган КМЦ (этил спирт);
- 6- ПЦдан олинган КМЦ (қаттиқ фаза)

ЯМР спектрларидаги кимёвий силжишларни ^{13}C га боғлаш орқали ҳисоблашлар амалга оширилди. Барча спектрларда 104,3 м.б. соҳадаги силжишлар углероднинг β -полуацетал атомларига мувофиқ келади. С-2 ва С-

3 атомларидаги алмашинган гидроксил гуруҳларнинг кимёвий силжиши шу углерод атомларидаги алмашинмаган гидроксил гуруҳлар силжишидан сезиларли даражада фарқ қилади. С-4 ва С-5 атомларининг кимёвий силжишлари бошқа турдаги хосилалар силжишидан деярли фарқ қилмайди ва 78,9-81,1 м.б. (С-4) ҳамда 76,2–77,3 м.б. (С-5) соҳаларда силжишларни намоён қилади. С-6 атомининг кимёвий силжиши гидроксил гуруҳдаги алмашинган ўринбосарнинг тури ҳамда алмашинмаган ҳолатига боғлиқ равишда сезиларли фарқ қилади. Углерод атомидаги карбоксиметил гуруҳининг кимёвий силжиши 70–85 м.б. соҳани намоён қилади. Шундай қилиб, целлюлоза элементар звеносида жойлашган алмашинмаган углерод атомларининг алмашинмаган (С-1, 104,3; С-2, 76,0; С-3, 76,9; С-4, 81,1; С-5; 77,3 ва С-6, 62,8 м.б.) ва алмашинган силжиш соҳалари 4-жадвалда келтирилган.

КМЦ синтез қилиш жараёнида реакцияни олиб бориш шароитига мувофиқ элементар звеносидаги гидроксил гуруҳларнинг реакция фаллоғи ҳар хил бўлади. Бунда, қаттиқ фазада ва этил спирти муҳитида карбоксиметиллаш реакциясида углерод атомларидаги гидроксил гуруҳларнинг реакция фаоллиги $C-6 > C-2 > C-3$ ва $C-6 \approx C-2 > C-3$ қаторга мувофиқ келиши аниқланди. Элементар звеносидаги гидроксил гуруҳларнинг реакция фаоллиги ҳар хиллиги сабабли қаттиқ фаза ва этил спирти муҳитида олинган КМЦ намуналарида бир хил АД ва ПД қийматларида ҳам сувда эрувчанлиги бир биридан фарқ қилади.

4-жадвал

КМЦ элементар звеносидаги С-2, С-3 ва С-6 гидроксил гуруҳлар билан алмашинган карбоксиметил гуруҳларнинг миқдорий қиймати

№	Намуналар	АД кимёвий	АД ^{С-2}	АД ^{С-3}	АД ^{С-6}	АД ^{умумий}	Нисбий фаоллик С-2:С-3:С-6
1	КМЦ (ПЦ, қат.фаз.)	0,60	0,16	0,12	0,34	0,62	1,3:1:2,8
2	КМЦ (ПЦ, эт.спирт.)	0,58	0,19	0,17	0,21	0,57	1,3:1,0:1,4
3	КМЦ (МКЦ, қат.фаз.)	0,41	0,11	0,08	0,23	0,42	1,4:1,0:2,9
4	КМЦ (МКЦ, эт.спирт.)	0,38	0,13	0,10	0,16	0,39	1,4:1,0:1,6
5	КМЦ (КЦ, қат.фаз.)	0,45	0,12	0,09	0,23	0,44	1,3:1,0:2,5
6	КМЦ (КЦ, эт.спирт.)	0,42	0,15	0,13	0,16	0,44	1,4:1,0:1,6

ПЦ, КЦ ва МКЦ асосида қаттиқ фаза ва этил спирти муҳитида синтез қилинган техник ҳамда юқори даражада асосий модда миқдори тутган сувда

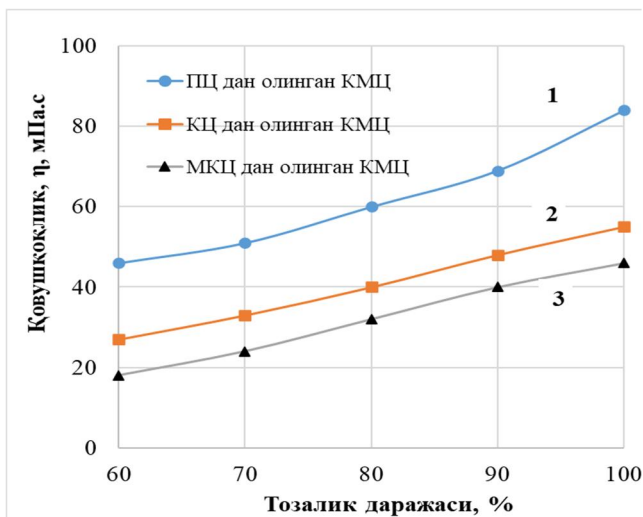
эрувчан КМЦ намуналари эритмаларининг реологик хоссалари бир бирига таққослаб тадқиқ этилди (КМЦ намуналарининг ПД қийматлари мос равишда 810-850; 320-350; 220-240).

ПЦ, КЦ ва МКЦ асосида қаттиқ фазада синтез қилинган КМЦ намуналарининг бир хил концентрацияли (5%) эритмалари учун гестерезис майдони камайиб боришини гел зарралари миқдори камайиши билан изохлаш мумкин.

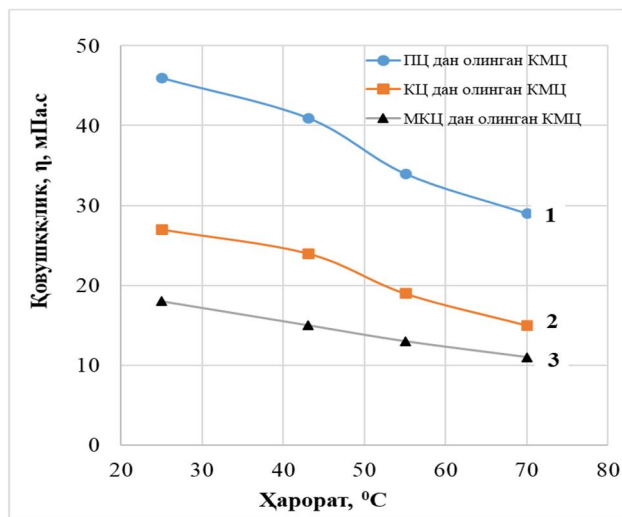
Этил спирти муҳитида синтез қилинган КМЦ намуналари эритмалари учун тўғри ва тесқари йўналишда силжиш кучланиши ($\tau = \alpha \cdot Z$) ҳамда тезлиги (γ) қийматлари бир хил нуқталарда кесишади ва гестерезис сиртмоғини ҳосил қилмайди. Бу эса эритма таркибида гел зарралари миқдори камлиги ва деформацион структураларни камайишидан далолат беради.

Ҳар хил концентрацияли КМЦ эритмаларининг самарадор қовушқоқлигига ($\eta_{\text{эфф.}} = \tau / \gamma \cdot 100$) силжиш тезлигининг (γ) таъсири ўрганилган. Бунда, эритмада КМЦ концентрацияси ортиб бориши билан ўринбосарларнинг ионларга диссоцияланиши қийинлашиб боради. Бунда, макрмолекула спирал кўринишда йиғилиб бориши билан эритманинг самарадор қовушқоқлиги камайишига олиб келади.

КМЦ намуналари таркибидаги асосий модда миқдорининг эритманинг қовушқоқлигига таъсири ўрганилган (4-расм). Бунда, КМЦ намуналарининг асосий модда миқдори ортиб бориши билан таркибидаги органик ва ноорганик тузлар миқдори камайиб боради ва натижада қарама қарши зарядлар миқдори камаяди. Карбоксил гуруҳлардаги манфий зарядлар ортиб бориши билан макрмолекула ёйилиб боради ва эритманинг қовушқоқлиги ортишига олиб келади.



4-расм. КМЦ таркибининг эритманинг қовушқоқлигига таъсири
ПЦ (1); КЦ (2) ва МКЦ (3) асосида олинган КМЦ



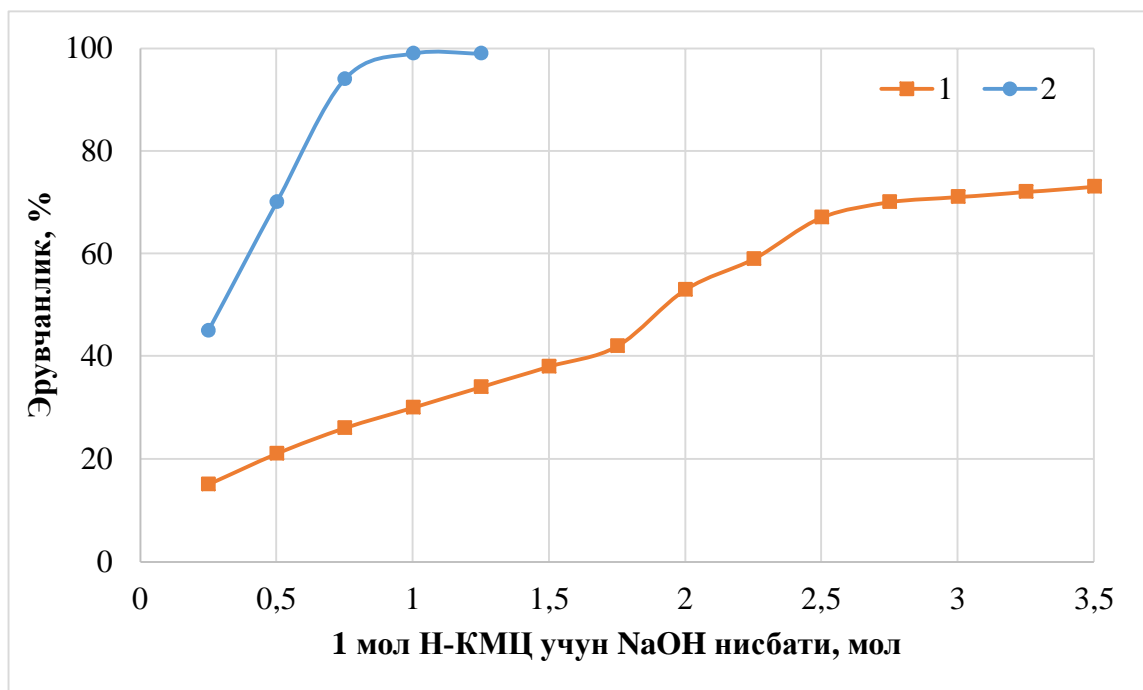
5-расм. КМЦ эритмасининг қовушқоқлигига ҳароратнинг таъсири
ПЦ (1); КЦ (2) ва МКЦ (3) асосида олинган КМЦ

Ҳарорат ортиб бориши билан макромолекулалар ҳаракати кучайиши ҳисобига деформацион структурланиш минималлашади ва эритманинг қовушқоқлиги пасайишига олиб келади (5-расм). Олинган натижалар асосида Френкел–Эйринг тенгламасига мувофиқ қовушқоқ оқувчанликнинг фаолланиш энергияси ПҚ, КҚ ва МКҚ асосида олинган КМҚ намуналарининг 2% эритмалари учун мос равишда 42,1; 29,7 и 17,3 кЖ/мол қийматларни намоён қилиши, бунда молекулалараро таъсирлашиш водород боғлар даражасида эканлиги аниқланди.

Маълумки, КМҚ синтез қилиш жараёнида қўшимча реакциялар ҳисобига маҳсулот таркибида 30-50 % гача органик ва ноорганик тузлар аралашмаси ҳосил бўлиши натижасида КМҚнинг хоссалари ўзгаришига олиб келади. Бугунги кунда КМҚ таркибидаги қўшимча тузлардан тозалашнинг асосан икки тури узлуксиз ва даврий усуллар мавжуд бўлиб, улар техник маркаларни этил спирти эритмаси билан ювишга асосланган. Узлуксиз усулда тозалаш Сокслет тамойилидаги ишлаш турига асосланган. Ушбу усулда маҳсулот таркибидаги қўшимчалардан тозлаш жараёни давомийлиги узок ва энергия сарфи юқори ҳисобланади.

Даврий усулда қўшимчалардан тозалаш этил спиртининг 60-70 % ли эритмаси билан такрорий ювишга асосланган бўлиб, саноат миқёсида 1 тонна тозаланган маҳсулот ишлаб чиқариш учун 10-12 т этил спирти сарфланади. Тадқиқотлар давомида органик ва ноорганик аралашмалардан тозалашнинг такомиллаштирилган усули ишлаб чиқилди. Бу усулнинг ўзига ҳослиги дастлабки босқичда таркибида 0,3-0,6 % сирка ксилотаси тутуган 40-50% ли ва кейинги босқичларда 60-70 % этил спирти иштирокида ювилади. Бунда маҳсулот таркибидаги ортикча ишқорни нейтраллаш, рН кўрсаткичини пасайтириш ҳисобига 1 тонна маҳсулот учун этил спирти сарфини 50 % гача камайтириш имкони кўрсатилди.

Юқоридаги усуллардан кескин фарқ қилувчи янги тозалаш усули ишлаб чиқилди. Ушбу усулнинг ўзига ҳослиги сувда эрувчан Na-КМҚ ни минерал кислоталар иштирокида сувда эримайдиган Н-КМҚ шаклига ўтказилади ва таркибидаги барча қўшимчалар сув билан ювиш орқали тозаланadi. Тозаланган Н-НКМҚ ишқорни этил спиртдаги эритмаси билан ишлов бериш орқали сувда эрувчан Na-КМҚ шаклига ўтказиди. Маҳсулотнинг хоссаларига минерал кислота турлари ва реакция шароитлари таъсири ўрганилди. Техник Na-КМҚ 20-25⁰С, 120 дақиқа давомида 20 % ли сульфат кислота эритмаси билан ишлов берилганда тўлиқ Н-КМҚ ҳосил бўлиши аниқланди. Қуритилган ва нам ҳолдаги Н-КМҚни ишқорни этил спиртдаги эритмаси иштирокида сувда эрувчан Na-КМҚ шаклига ўтказиш жараёни тадқиқ этилди.



6-расм. КМЦ эрувчанлигига ишқор миқдори таъсири
(1-нам ҳолатдаги ва 2-қуритилган Н-КМЦ дан олинган Na-КМЦ)

6-расмдан кўриниб турибдики, нам ҳолда ва қуритилган, яъни термик ишлов берилган Н-КМЦ асосида олинган маҳсулотнинг сувда эрувчанлик қийматлари фарқ қилади. Қуритиш жараёнида ҳарорат таъсирида КМЦ макромолекулалари ўртасида молекулалараро мустаҳкам боғ ҳосил бўлиши билан изоҳлаш мумкин.

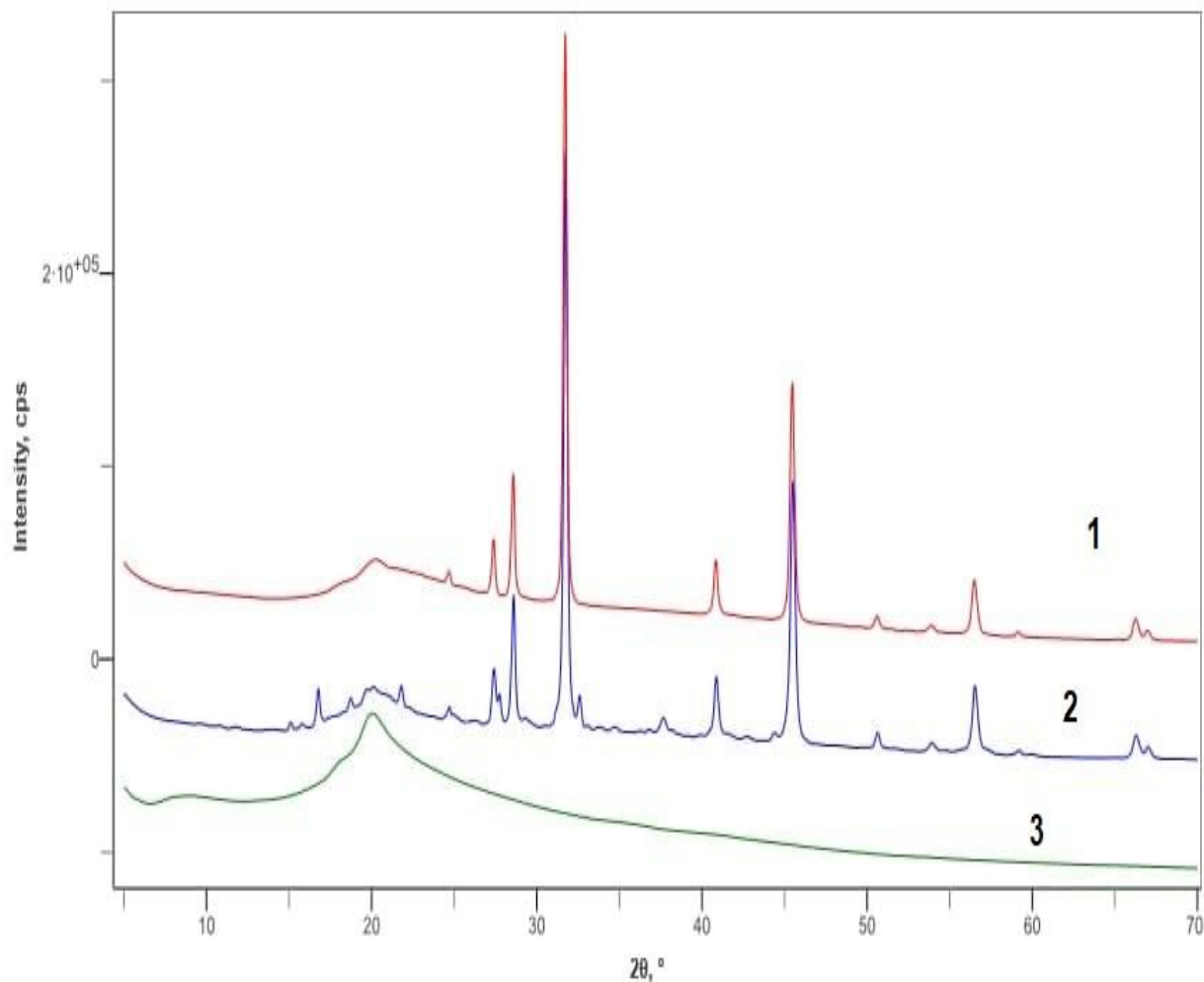
Н-КМЦ макромолекулалари ўртасида тикилган боғларнинг ҳосил бўлиш имкониятлари унинг таркибидаги карбоксил ва карбонил гуруҳлар сони ҳамда термик таҳлиллар орқали ўрганилган.

5-жадвал. Н-КМЦ таркибидаги карбоксил гуруҳлар сони

Функционал гуруҳлар	Na-КМЦ (дастлабки)	Н-КМЦ (қуритилган)	Н-КМЦ (нам)
-COOH	-	18.00	26,5
-COONa	27,7	-	-

5-жадвалдан термик ишлов берилган Н-КМЦ таркибида карбоксил гуруҳлар сони термик ишлов берилмаган намунадаги карбоксил гуруҳларга нисбатан камлигини кўриш мумкин. Шунингдек, юқоридаги намуналарининг термик таҳлили шуни кўрсатадики, нам ҳолдаги ва қуритилган Н-КМЦ асосида олинган Na-КМЦ намуналарининг ўзига хос парчланиш ҳароратлари мос равишда 240-280⁰С и 220-320⁰Сни ташкил этган. Буни маълум миқдордаги гидроксил ва карбоксил гуруҳларнинг макромолекуларо боғлар ҳосил бўлганлиги билан изоҳлаш мумкин.

Шундай қилиб, олинган натижалар асосида, янги усулда, КМЦ таркибидаги органик ва ноорганик аралашмалардан юқори даражада тозалашнинг оптимал шароитлари аниқланди.



7-расм Органик эритувчи муҳити (1) ва қаттиқ фазада (2) олинган техник КМЦ саноат намунаси ва янги усулда юқори даражада тозаланган (3) намуналарининг рентгенограммаси

Саноат миқёсида яримузлуксиз усулда ишлаб чиқарилган қуйи қовушқоқли КМЦ намуналарининг ҳар хил усулларда органик ва ноорганик аралашмалардан тозаланган КМЦ намуналарининг оғир металллар бўйича таркиби рентген тузилиш таҳлиллар ёрдамида ўрганилди (7-расм).

Шунингдек, техник ва ҳар хил усулда тозаланган КМЦ намуналари таркибидаги оғир металллар миқдорини атом адсорбсион таҳлили ёрдамида ўрганилди (6-жадвал).

6-жадвалдан кўриниб турибдики, такомиллаштирилан ва янги усулда тозаланган намуналар Давлат Фармакопеяси талабларига жавоб беради. Атом-адсорбцион спектроскопия таҳлил натижаларига кўра, янги усулда тозаланган Na-КМЦ намуналари таркибидаги оғир металллар миқдори фармацевтика ва озиқ-овқат саноати қўлланилиш учун рухсат этилган

концентрациядан юқори эмаслиги ва ушбу талабларга мувофиқ келиши аниқланди.

6-жадвал

КМЦ таркибидаги оғир металлар миқдори

Тозалаш усуллари	Na-КМЦ (ПД-400 АД-0,80)					Na-КМЦ (ПД-450 АД-0,85)				
	Асосой мод. мик., %	Zn, мг/кг	Fe, мг/кг	Pb, мг/кг	Cu, мг/кг	Асосой мод. мик., %	Zn, мг/кг	Fe, мг/кг	Pb, мг/кг	Cu, мг/кг
Дастлабки КМЦ	49,6	250	120	3,5	230	50,2	280	170	3,0	280
Узлуксиз	97,6	210	64	2,2	170	97,1	220	87	2,1	190
Даврий	98,5	170	27	1,7	118	98,2	150	35	1,5	120
Такомиллаштирилган	98,5	100	14	1,3	67	98,5	80	12	1,2	71
Янги	99,7	45	6	0,8	32	99,8	30	5	1,0	30
ДФ-11 бўйича		130	15	2	100					

Ишлаб чиқилган тозалаш усулининг афзаллиги шундаки, мазкур усул орқали олинган намуналарнинг юқори даражадаги тозаллиги таъминланади, шунингдек, олиш жараёнида материаллар ва энергия сарфининг кам эканлиги сабабли, маҳсулот таннархи ҳам кам бўлишига олиб келади.

Такомиллаштирилган ва янги усулда тозаланган КМЦ намуналарининг сув буғлари сорбциясига асосан капилляр-пор тузилиши ўрганилди (7-жадвал).

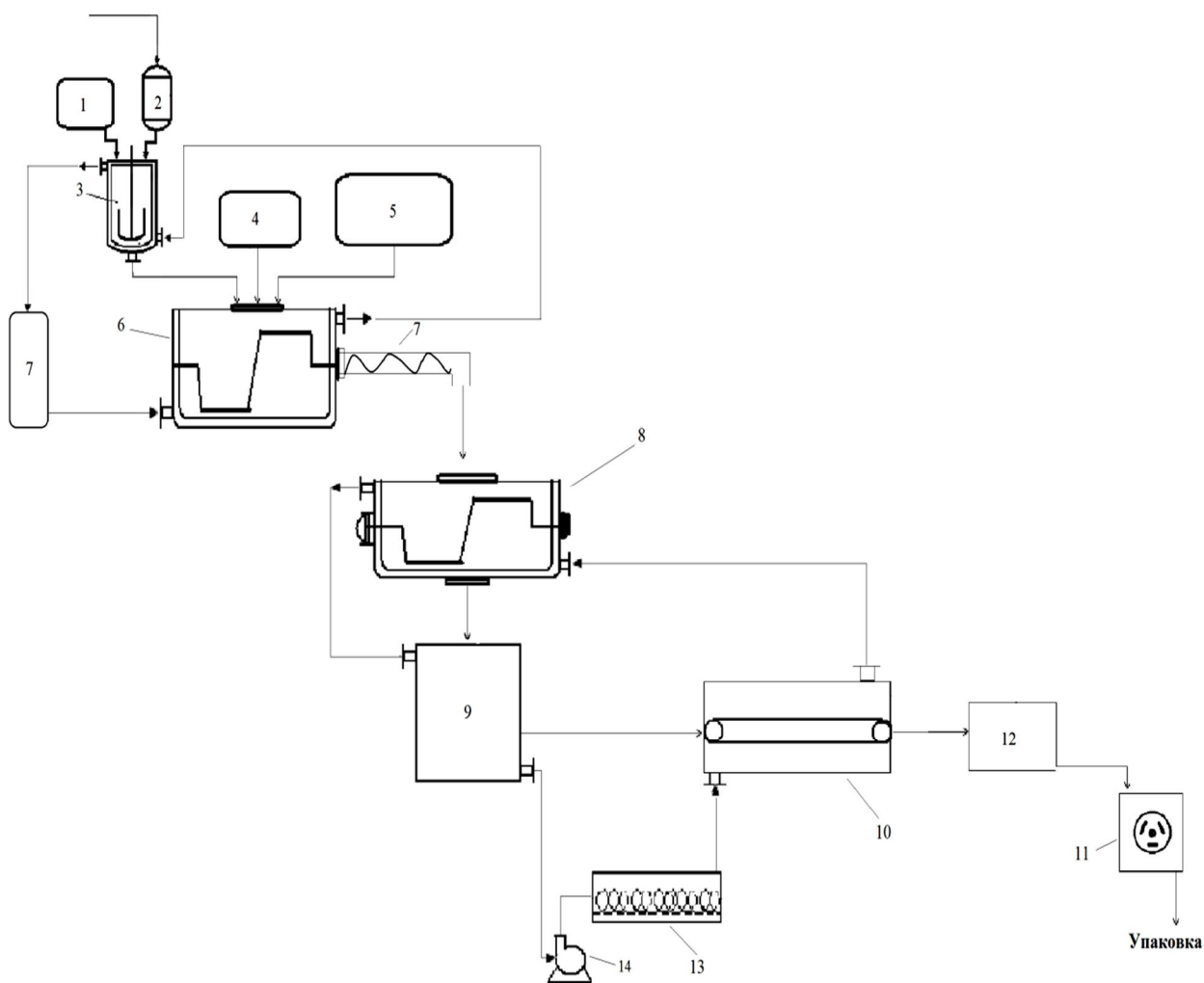
7-жадвал

Тозаланган КМЦ намуналарининг капилляр-пор тузилиши

№	Кўрсаткичлар	КМЦ тозалаш усули	
		Такомиллаштирилган	Янги
1	X/м, Г/Г	0,585	0,323
2	S см ² /Г	65,09	67,15
3	W _o см ³ /Г	0,6765	0,7772
4	r _k А°	59,3	71,8
5	W _{мезо} см ³ /Г	0,08	0,11
6	W _(мик) см ³ /Г	0,117	0,13
7	a ^m ммол/Г	1,001	1,033
8	V _S см ³ /Г	0,193	0,24

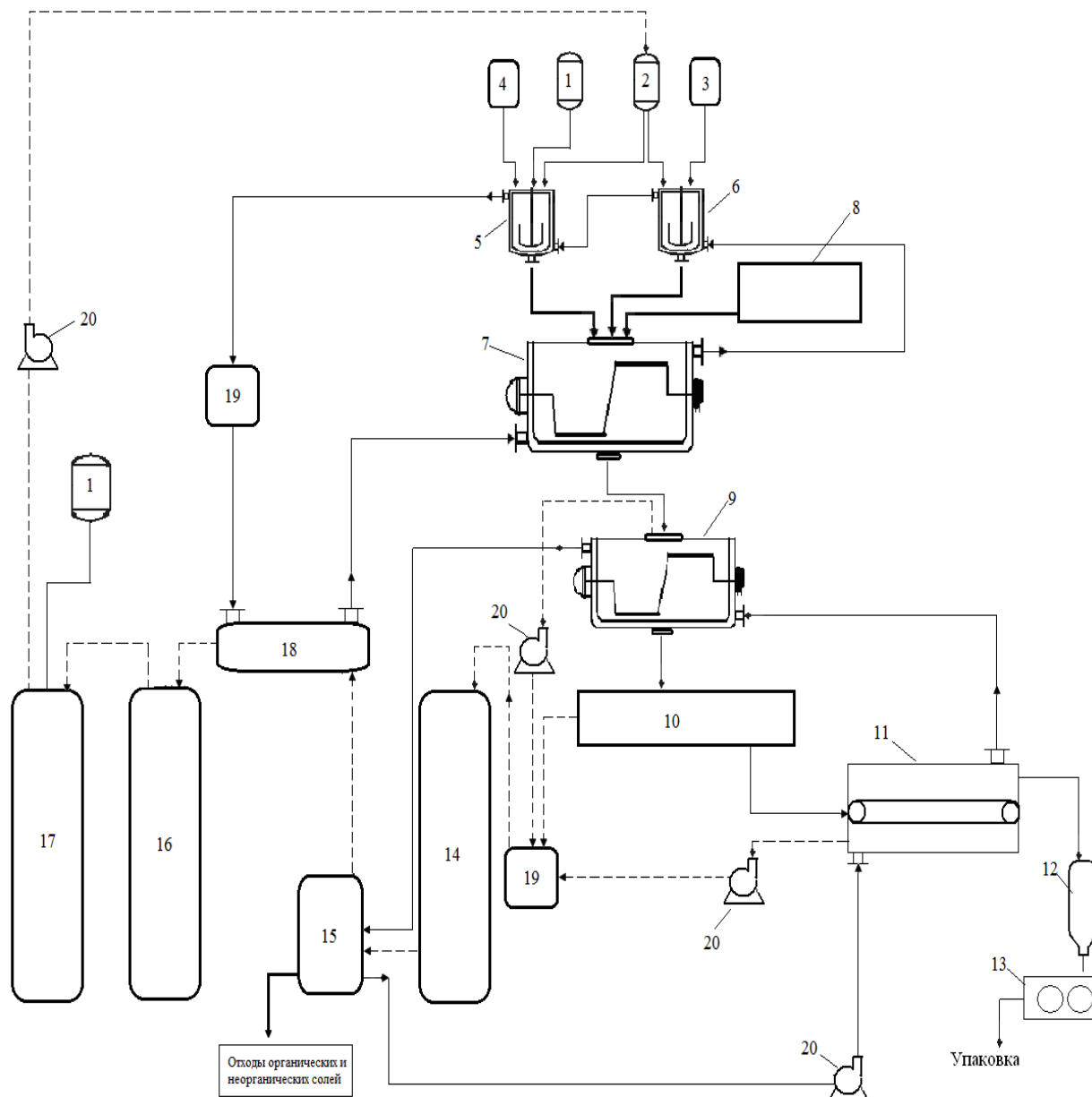
7-жадвалдан кўриниб турибдики, янги усулда тозаланган КМЦ намуналарнинг сорбцион хусусияти такомиллаштирилган усулга нисбатан юқори кўрсаткичларга эга. Бунда тозаланган КМЦ макромолекулаларининг эритувчи молекулалари билан ўзаро таъсирини баҳолаш учун сув буғлари сорбцияси изотермаси ва унинг асосида Гиббс энергияси қийматлари аниқланди. Такимиллаштирилган усулда тозаланган КМЦ учун Гиббс энергияси ($\Delta G=-10$) янги усулда олинган намунага ($\Delta G=-6,5$) нисбатан манфий қийматни ташкил этиб, сув молекулалари билан яхшироқ таъсирлашишини кўрсатади.

Диссертациянинг «Карбоксиметилцеллюлоза ишлаб чиқариш технологияси» номли бешинчи бобида қаттиқ фазада ва этил спирти муҳитида қуйи қовушқоқли, сувда эрувчан техник КМЦ ишлаб чиқариш, шунингдек, тозаланган КМЦ ишлаб чиқаришнинг такомиллаштирилган ва янги технологиялари тавсифлари келтирилган.



1- сув ўлчагичлар; 2- натрий гидроксид учун йиғгич; 3- ишқор эритмасини тайёрлаш учун реактор; 4 –НМА учун йиғгич; 5 – дастлабки целлюлоза учун йиғгич; 6- реактор; 7- совутгич; 8 – карбоксиметиллаш учун реактор; 9- этилтиргич; 10- туннелли қуритгич; 11- ротацион майдалагич; 12 – КМЦ йиғгич; 13- колорифер; 14- компрессор

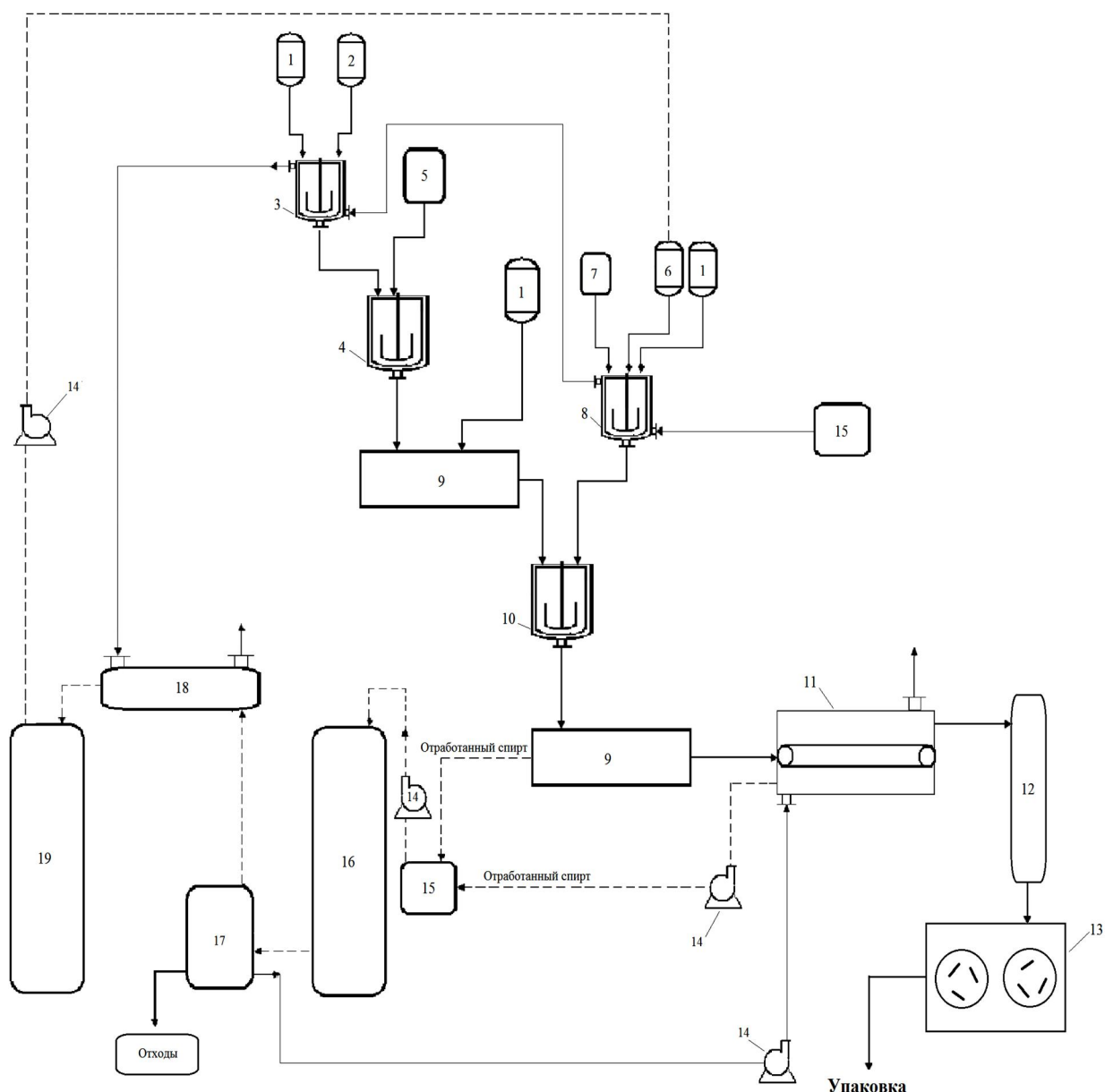
8-расм. Қаттиқ фазада қуйи қовушқоқли техник КМЦ ишлаб чиқаришнинг принципиал технологик схемаси



1-сувни ўлчагич; 2-этил спирти ўлчагичи; 3-МХСК учун бункер; 4-натрий гидроксиди учун бункер; 5-ишқор эритмасини тайёрлаш учун реактор; 6-МХСКнинг спиртли эритмасини тайёрлаш учун реактор; 7- реверсив Z-шакли аралаштиргичли реактор; 8-дастлабки хом ашё учун бункер; 9-карбоксиметиллаш реактори; 10-центрифуга; 11-вакуумли қайтарувчи қуритгич; 12-КМЦ сақлаш бункери; 13-ротацион майдалагич; 14-чиқинди спирт бункери; 15-калорифер; 16-тоза этанол бункери; 17-этанол эритмасини тайёрлаш бункери; 18-конденсатор; 19-совутгич; 20-компрессор

9-расм. Этил спирти муҳиtida қуйи қовушқоқли КМЦ ишлаб чиқаришнинг технологик схемаси

Шунингдек, олиб борилган тадқиқотлар асосида юқори даражада асосий модда тутган тозаланган КМЦ ишлаб чиқаришнинг такомиллаштирилган ва янги технологияси яратилди.



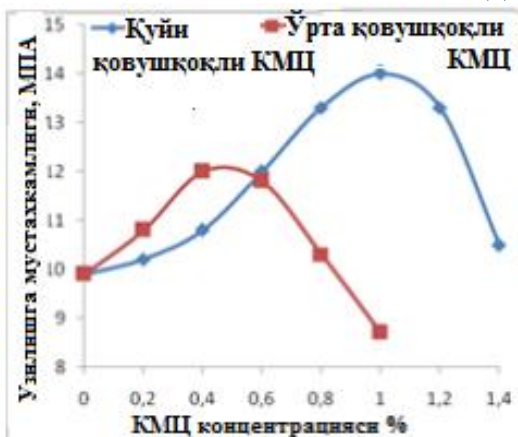
1-сув ўлчагич; 2-кислота ўлчагич; 3-20% ли сульфат кислотаси тайёрлаш учун реактор; 4- техник Na-KMЦни кислотали ишлов бериш учун реактор; 5-техник Na-KMЦ учун бункер; 6-этанол учун ўлчагич; 7- натрий гидроксид учун бункер; 8-ишқорнинг спиртли эритмасини тайёрлаш учун реактор; 9-центрифуга; 10-N-KMЦ га ишқорий ишлов бериш учун реактор; 11-тунелли курутгич; 12-KMЦ учун йиғгич; 13-ротацион майдалагич; 14-компрессор; 15-совутгич; 16-чиқинди спирт йиғгич; 17-калорифер; 18-конденсатор; 19-тоза спирт учун йиғгич.

10-расм. Янги усулда тозаланган KMЦ ишлаб чиқариш технологияси

Диссертациянинг «Техник ва тозаланган карбоксиметилцеллюлозани амалий қўлланилиш имкониятлари» номли олтинчи бобида сувда тўлиқ эрувчан, қуйи қовушқоқли, техник ва тозаланган KMЦ намуналарининг амалий қўлланилиш имкониятлари ўрганилган.

Қуйи қовушқоқли техник KMЦ ни қийин ёнувчан ёғоч композиция таркибига киритиш орқали маҳсулотнинг физик-механик хоссалари ортиши

кўрсатилган. Ёғоч кипиқларини қуйи қовушқоқли КМЦ, антипирен ва бошқа тўлдирувчилар билан ишлов бериш орқали физик-механик хоссалари бўйича амалдаги стандартлар талабларига жавоб берадиган қийин ёнувчан ёғоч кипиқли плиталар (ЁҚП) олиш имконияти ўрганилган. Ёғоч кипиқлари таркибига ортофосфат кислотаси ва аммиак иштирокидаги кимёвий реакция ҳисобига ҳосил бўлган аммоний дигидрофосфат антипирен киргизилиши билан қийин ёнувчан ЁҚП намунаси олинишига қарамай, унинг физик-механик хоссалари кескин пасайиб кетишига олиб келади.



11-расм. Қуйи ва ўрта қовушқоқли КМЦ намуналарининг қийин ёнувчан ЁҚП физик-механик хоссаларига таъсири

Антиперен билан ишлов берилган қийин ёнувчан ЁҚП композицияси таркибига умумий массага нисбатан 1 % гача қуйи қовушқоқли КМЦ киритиш орқали маҳсулотнинг букилишга бўлган мустаҳкамлигини 14 МПа гача ошириш мумкин.

Ҳар хил АД ва ПД га эга бўлган қуйи қовушқоқли КМЦ намуналарини қоғознинг физик механик кўрсаткичларига таъсири тадқиқ этилди. Бунда қоғоз таркибига 0,5-1% гача қуйи қовушқоқли КМЦ ((СЗ-0,55, рН-8,5, эрувчанлик-99,8 %, СП-320, АММ-73 %) киритилганда маҳсулотнинг физик-механик хоссаларини ортишига олиб келиши аниқланди.

Қуйи қовушқоқли юқори даражада тозаланган КМЦ намуналарини янги қўлланилиш соҳалари тадқиқ этилди. Бунда, қатор дори воситаларини боғловчи полимер матрицаси сифатида такомиллаштирилган ва янги усулда юқори даражада тозаланган, қуйи қовушқоқли КМЦ намуналаридан фойдалнилды.

ХУЛОСА

“Қуйи қовушқоқли карбоксиметилцеллюлоза синтези: таркиби, тузилиши ва хоссалари” мавзусидаги докторлик диссертацияси бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосалар тақдим этилди:

1. Қаттиқ фазада ва этил спирти муҳитида ПЦ, КЦ ва МКЦ асосида КМЦ намуналари синтез қилинди ҳамда карбоксиметиллаш реакциясининг оптимал шароитлари аниқланди. Этил спирти муҳитида целлюлоза: МХСК 1: 2,0-2,2 мол сарфида бир босқичда карбоксиметиллаш орқали АД-1,4 гача КМЦ намуналари олиш имконияти кўрсатилди. Қуйи қовушқоқли КМЦ намуналарининг АД-0,38-0,58 қийматларида сувда тўлиқ эрувчанликка эришилди ва алкилловчи агент сарфини 0,8-0,9 молгача (40-50%) камайтириш имконини беради.

2. Қаттиқ фазада ва этил спирти муҳитида, адиабатик шароитда ПЦ, МКЦ ва КЦнинг карбоксиметиллаш реакцияси кинетикаси ўрганилди. Қаттиқ фазада ПЦ, КЦ ва МКЦ карбоксиметиллаш реакцияси учун фаолланиш энергияси мос равишда 31118, 15722, 19753 Ж/мол ва этил спирт муҳитидаги реакция учун ушбу қийматлар 59948, 23680, 26153 Ж/мол ни ташкил этиши аниқланди. Натижада хом ашё турига боғлиқ равишда реакция шароити ҳар хил бўлиши изоҳланди.

3. Карбоксиметиллаш реакцияси шароитига боғлиқ равишда ПЦ, КЦ ва МКЦ нинг ангидроглюкоза халқасидаги углерод атомларида жойлашган гидроксил гуруҳларнинг реакция фаоллиги қаттиқ фазада $C-6 > C-2 > C-3$ ва этил спирти муҳитида $C-6 \approx C-2 > C-3$ каторида ўзгариши аниқланди ҳамда бир хил АД ва ПД қийматларида намуналарининг хоссалари бир биридан фарқ қилиши кўрсатилди.

4. Синтез усули, эритма концентрацияси, АД, таркиб ва ҳароратнинг КМЦ эритмалари реологиясига таъсири ўрганилиб, ПЦ, КЦ ва МКЦ асосида олинган КМЦ намуналарининг 2 % эритмалари учун қовушқоқ оқувчан фаолланиш энергияси мос равишда 42,1; 29,7; 17,3 кЖ/мол бўлиши аниқланди ва водород боғлар асосида макромолекулалараро таъсирлашишлар тасдиқланди.

5. КМЦ намуналарини қўшимча тузлардан тозалаш жараёнида озиқ-овқат, фармацевтика саноатлари талабларига жавоб берадиган тозаланган КМЦ олишнинг такомиллаштирилган ва янги усуллари ишлаб чиқилди. Бунда, энергия ва материаллар сарфи камайтириш ҳисобига тозаланган КМЦ тан нархининг пасайишига олиб келди.

6. Қаттиқ фазада ва этил спирти муҳитида қуйи қовушқоқли КМЦ ишлаб чиқариш технологияси яратилди. Шунингдек, озиқ-овқат, фармацевтика саноати ва бошқа соҳалар учун тозаланган КМЦ ишлаб чиқаришнинг такомиллаштирилган ва янги технологияси яратилди. “Promxim Imprex” МЧЖ корхонасида лицензион шартнома асосида йилига 400 тонна қувватга эга бўлган тозаланган КМЦ ишлаб чиқаришнинг такомиллаштирилган технологияси амалиётга жорий этилди.

7. Тозаланган КМЦ ишлаб чиқариш учун тажриба-саноат технологик регламенти ва техник-иқтисодий асоснома ишлаб чиқилди. Шунингдек, маҳсулотнинг сифати ва технологик жараёнига назорат қилиш имконини берувчи, озиқ овқат, фармацевтика саноати учун қўллашга мўлжалланган, «ASDAFOOD Premium, FH9 ва Farmaceutical» маркаларидаги тозаланган КМЦ ишлаб чиқариш учун корхона стандарти (Ts 19515439-06:2019) “Ўзстандарт” агентлиги томонидан рўйхатдан ўтказилди.

8. Қуйи қовушқоқли техник ва тозаланган КМЦ намуналарининг амалий қўлланилиш соҳалари тадқиқ этилди. Қуйи қовушқоқли КМЦ намуналарини қийин ёнувчан ёғоч қипиқли плиталар ва қоғоз ишлаб чиқариш саноатида қўллаш имконияти кўрсатилди. Шунингдек, қуйи қовушқоқли юқори даражада тозаланган КМЦ намуналарини фармацевтика соҳасида дори воситаларини боғловчи полимер матрицаси ва пролонгатор сифатида қўлланилди.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02.30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
ПРИ ИНСТИТУТЕ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ**

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ

ЙУЛДОШОВ ШЕРЗОД АБДУЛЛАЕВИЧ

**СИНТЕЗ НИЗКОВЯЗКОЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ:
СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

02.00.05 –Химия и технология целлюлозы и целлюлозно-бумажного производства

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

Ташкент-2021

Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2021.2.DSc/K109.

Докторская 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.ziyo.net).

Научный консультант: **Сарымсаков Абдушкур Абдухалилович**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Акбаров Хамдам Икромович**
доктор химических наук, профессор

Набиева Ирода Абдусаматовна
доктор технических наук, профессор

Нормахаматов Нодирали Сахобаталиевич
доктор химических наук

Ведущая организация: **Институт биоорганической химии**

Защита диссертации состоится «24» декабря 2021 года в 14.00 часов на заседании Научного совета DSc.02.30.12.2019.K/FM/T.36.01 при Институте химии и физики полимеров (Адрес: 100128, г.Ташкент, ул.Абдуллы 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 № 27 (Адрес: 100128, г.Ташкент, ул.Абдуллы Кадыри, 7^б, Тел.:(+99871) 241-85-94), факс: (+99871) 241-26-60.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2021 года.
(протокола рассылки №_____ от «__» _____ 2021 года.)

С.Ш.Рашидова

Председатель разового Научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор, академик

М.М.Усманова

Учёный секретарь разового Научного совета по
присуждению учёных степеней,
к.х.н., старший научный сотрудник

Г.Рахмонбердиев

Председатель разового Научного семинара при
Научном совете по присуждению
учёных степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора наук (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире, особое внимание уделяется синтезу экологически безопасных производных природных полимеров, в том числе, целлюлозы с специальными свойствами, на основе местных источников сырья и их применению в различных областях промышленности. В связи с этим особое значение имеют исследования, направленные на синтез водорастворимой, низковязкой карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), необходимой для нефтегазовой, горнодобывающей, металлургической, пищевой и фармацевтической промышленности.

В настоящее время, в мире, активно развивается исследования по синтезу КМЦ высокой и средней вязкости на основе целлюлозы, а низковязкие образцы получают дополнительной деструкцией с помощью химического гидролиза готовой продукции. Это приводит к усложнению процесса, снижению качества продукции и увеличению ее себестоимости. Одним из приоритетных задач является проведение целенаправленных исследований в таких направлениях, как оптимизация способов синтеза низковязкой КМЦ с применением научно-обоснованных подходов, изучение ее физико-химических свойств, разработка высокоэффективной перспективной технологии.

В нашей Республике ключевую роль в сохранении высоких темпов экономического роста играет поддержка отечественных производителей, где особое внимание уделяется вопросам создания импортозамещающей и экспортноориентированной продукции, достижение значительных результатов в сфере получения простых эфиров целлюлозы и продуктов на их основе. В Стратегии действия по дальнейшему развитию Республики Узбекистан¹ намечены задачи по «...производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов...». В связи с этим, актуальными являются исследования синтеза низковязкой технической и очищенной КМЦ для нефтегазовой, горно-металлургической, пищевой и фармацевтической промышленности на основе местных источников сырья – хлопковой целлюлозы (ХЦ), микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и порошковой целлюлозы (ПЦ) твердофазным и суспензионным способами, а также изучение состава, структуры и свойств полученной КМЦ на их основе.

Данное диссертационное исследование, в определенной степени, служит выполнению задач, поставленных Указом Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и Постановлениями Президента Республики Узбекистан ПП-3246 от 29 августа 2017 года «О мерах по совершенствованию экспортно-импортной деятельности

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года УП-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

организаций химической промышленности», ПП-3983 от 25.10.2018 г «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», ПП-4805 от 12.08.2020 «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям «химия» и «биология»», а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики Узбекистан VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации. Научные исследования, направленные на решение проблем производства технических и очищенных марок КМЦ из различных видов целлюлозосодержащего сырья; их применения в фармацевтической, медицинской, пищевой, парфюмерной, строительной и ряде других отраслях проводятся в ведущих научных и образовательных учреждениях мира, в частности, в Friedrich Schiller University of Jena (Германия), Centre de Recherchesurle Macromole´cules Ve´ge´tales (Франция), Karlstad University (Швеция), South China University of Technology (Китай), National Research Centre (Египет), Universit Kebangsaan Malaysia (Малайзия), Columbia University (США), North Carolina State University (США), Chiang Mai University (Таиланд), Babol Noshirvani University of Technology (Иран), Алтайский государственный университет (Россия) и других.

В результате научных исследований, проведенных в мире, по получению материалов с необходимыми эксплуатационными и физико-химическими свойствами посредством синтеза водорастворимой КМЦ твердофазным способом и в среде различных органических растворителей (изопропанола, бензола, толуола, ацетона, диоксана и ксилола) достигнуты определенные результаты. В их числе: получена высоковязкая КМЦ на основе ХЦ, обладающая высокой сорбционной способностью с высокой степенью замещения (СЗ) и полимеризации (СП) (University Cooperative Research Center for Advanced Studies in Novel Surfactants, США); изучены реологические свойства КМЦ, полученной на основе древесной целлюлозы (ДЦ) (Department of wood and papers science, США); получены низкозамещенные образцы КМЦ на основе ДЦ в различных условиях мерсеризации и этерификации (Department of Chemical Engineering, Швеция); показана возможность получения и применения очищенной КМЦ на основе целлюлозы кожуры папайи (Division of Packaging Technology, Faculty of Agro-Industry, Таиланд); на основе хлопкового линта синтезирована рН-чувствительная КМЦ со сшитой структурой с использованием эпихлоргидрина (Cellulose and Paper Department, Египет); получены техническая и очищенная КМЦ на основе ХЦ и ДЦ, а также показана возможность их применения во многих сферах промышленности в

зависимости от степени их чистоты (Center of Excellence for Polysaccharide Research, Германия); получена низкозамещенная, очищенная КМЦ в мягких условиях для использования в фармацевтической и пищевой промышленности (Faculty of Chemical Engineering и Department of Chemical Engineering, Иран); синтезированы очищенные образцы КМЦ с высокими значениями биоразлагаемости на основе целлюлозы из однолетних растений (Pharmaceutical Research Laboratory, Faculty of Pharmacy, Малайзия); исследованы условия получения полуочищенных образцов КМЦ и подробно охарактеризованы реологические свойства концентрированных растворов (Centre de Recherchesurle Macromole'cules Ve'ge'tales, Франция); проведены многочисленные исследования по синтезу КМЦ из различного целлюлозосодержащего сырья, в частности, целлюлозы из древесины хвойных и лиственных пород, однолетних растений и др. (Алтайский государственный университет, Россия).

Во всем мире в приоритете проводятся исследования по синтезу и разработке технологии производства водорастворимой продукции, в том числе КМЦ с различными качественными показателями на основе различного целлюлозосодержащего сырья, управлению их физико-химическими свойствами, очистке от органических и неорганических солей и тяжелых металлов, созданию современных технологий получения, синтезу нового поколения лекарственных препаратов, получению ассортимента новых марок для фармацевтической, пищевой отраслей промышленности и расширению областей их применения.

Степень изученности проблемы. Во многих странах мира развиваются исследования по изучению образцов КМЦ, полученной на основе различного местного сырья и их использованию. Следует отметить работы таких зарубежных ученых, как Т. Heinze (Германия), Н.А. Ambjornsson (Швеция), А. Benchabane (Франция), А. Vono (Малайзия), Н.Д. Heydarzadeh (Иран), Н. Togrul (Турция), А.М. Adel (Египет), J.M. Lee (США), G.L.Zhang (Китай), Z.A. Metodiev (Болгария), К. Voruvkova (Чехия), М.А. Zeenat (Пакистан), J. Lisa (Тайланд), а также работы ученых стран СНГ - Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина, М.В. Обрезковой, И.Б. Фаттахова, В.В. Оболенской, И.М. Грубника, В.В. Будаевой, В Узбекистане работы по данному направлению впервые были начаты акад. Х.У. Усмановым; продолжены и успешно развиты академиком С.Ш. Рашидовой, академиком А.С. Тураевым, академиком С.С. Негматовым, профессором Ш. Нажмуддиновым, профессором А.А. Сарымсаковым, профессором Г.Р. Рахмонбердиевым, профессором Х.И. Акбаровым, д.т.н. А.А. Атахановым, д.т.н. Х.Э. Юнусовым, д.т.н. М.М. Мурадовым и другими учеными.

Несмотря на это, синтез низковязкой КМЦ твердофазным способом в среде различных органических растворителей, а также методы получения образцов КМЦ с высоким содержанием основного вещества изучены не в достаточной степени. МКЦ считается короткоцепным полимером, имеющий

высокую степень кристалличности. ПЦ обладает повышенной реакционной способностью за счет низкого значения степени кристалличности. Это обуславливает возможность получения высококачественных, низковязких образцов КМЦ на основе вышеприведенных видов сырья.

Связь темы диссертационного исследования с научно-исследовательскими работами высшего образовательного или научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с научно-исследовательскими планами Института химии и физики полимеров по прикладному и инновационному проектам по темам: 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); ФА-А12-Т-013 «Разработка усовершенствованной технологии производства очищенных марок КМЦ» (2012-2014 гг); ИОТ-2016-7-18 «Разработка и освоение технологии производства трудногорючих древесно-стружечных плит из местного сырья» (2016-2017 гг); ЁА-12-3 «Технология производства очищенной карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), соответствующей требованиям Государственной Фармакопеи» (2016-2017 гг), Т-ФА-2021-162 «Освоение технологии производства высокоочищенной низковязкой карбоксиметилцеллюлозы» (2021 г).

Целью исследования является изучение закономерностей синтеза, состава, структуры и свойств низковязкой технической и очищенной КМЦ, изучение кинетических аспектов процессов карбоксиметилирования и разработка технологии производства.

Задачи исследования:

установление корреляционной зависимости между концентрацией щелочи, расходом алкилирующего агента, температуры и продолжительности реакции карбоксиметилирования ХЦ, МКЦ и ПЦ с использованием и без использования этилового спирта;

исследование кинетики реакции карбоксиметилирования ХЦ, МКЦ и ПЦ в адиабатических условиях в твердой фазе и в среде этилового спирта, установление значений их энергии активации и тепловых эффектов при карбоксиметилировании;

изучение структурных особенностей образцов низковязкой КМЦ, синтезированных в твердой фазе и в среде этилового спирта, установление распределения карбоксиметильных групп в ангидроглюкозном звене;

исследование изменения содержания основного вещества при очистке синтезированных технических образцов КМЦ от сопутствующих органических и неорганических примесей;

исследование свойств технических и очищенных образцов КМЦ: растворимость, вязкость, термодинамические и другие физико-химические свойства;

разработка технологии производства низковязкой технической КМЦ, а также разработка технологий производства усовершенствованного и нового способов получения КМЦ с высоким содержанием основного вещества для медицинской, фармацевтической и пищевой промышленности;

установление возможности практического применения синтезированных низковязких технической и очищенной КМЦ для технических, медицинских, фармацевтических целей.

Объектом исследования являются образцы технической и очищенной КМЦ, полученные на основе ХЦ, МКЦ и ПЦ.

Предметом исследования являются процессы щелочной обработки ХЦ, МКЦ, ПЦ, этерификации, способы получения очищенных образцов КМЦ, а также выявление зависимости изменения состава и свойств продукта от условий реакций, разработка технологий производства низковязкой технической и очищенной КМЦ.

Методы исследования. В диссертации применены вискозиметрические и реологические исследования, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, атомно-адсорбционный анализ, термический анализ, химический анализ и др.

Научная новизна работы заключается в следующем:

синтезированы образцы низковязкой, водорастворимой КМЦ с низкой (СЗ-0,38-0,42) и высокой (СЗ-1,37) степенью замещения, определены их свойства и структура;

впервые в результате проведения исследований по кинетике реакции карбоксиметилирования ХЦ, ПЦ, и МКЦ в твердой фазе и в среде этилового спирта в зависимости от свойств исходного сырья определены значения скорости реакции карбоксиметилирования, энергии активации и тепловых эффектов;

впервые установлено, что реакционная активность гидроксильных групп в реакции карбоксиметилирования ХЦ, ПЦ и МКЦ в твердой фазе и в среде этилового спирта изменяется ряду $C-6 > C-2 > C-3$ и $C-6 \approx C-2 > C-3$ соответственно в зависимости от условий реакции. При этом показано, что свойства образцов КМЦ отличается при одинаковых значениях их СЗ и СП.

впервые показана возможность использования органической кислоты с низкой концентрацией (0,3-0,6% уксусной кислоты) при очистке от примесей органических и неорганических солей в сотаве КМЦ и достигнуто снижение расхода этилового спирта до 50%;

впервые разработан новый способ получения низковязкой КМЦ с высокой степенью чистоты, включающий перевод технической Na-КМЦ в нерастворимую H-КМЦ форму с использованием раствора неорганической кислоты и промывку от содержащихся примесей.

впервые разработана усовершенствованная и новая технология производства высокоочищенной, низковязкой КМЦ на основе ПЦ и МКЦ.

Практические результаты исследований заключаются в следующем:

разработан эффективный способ, позволяющий синтезировать

низковязкую, водорастворимую КМЦ с низким и высоким значением СЗ на основе ХЦ, МКЦ и ПЦ в среде этилового спирта;

разработаны усовершенствованный, новый способы и технологии производства низковязкой, высокоочищенной КМЦ для пищевой, фармацевтической, медицинской промышленности;

разработан опытно-производственный технологический регламент производства очищенной КМЦ марки «ASDAFOOD». В результате появилась возможность управлять и обеспечить безопасность производственным процессом продукта;

разработано технико-экономическое обоснование производства очищенной Na-карбоксиметилцеллюлозы. В результате появилась возможность определения расхода сырья, химических реагентов, энергии и материалов, а также других экономических затрат при производстве продукта;

определены новые области практического применения низковязкой технической и высокоочищенной КМЦ.

Степень достоверности проведенных исследований. 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, ЯМР-спектроскопия, рентгенография), химическими и математическими (MathCad) методами.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в установлении корреляционной зависимости между концентрацией щелочи, расходом алкилирующего агента, температуры и продолжительности реакции карбоксиметилирования ХЦ, МКЦ и ПЦ в твердой фазе и в среде этилового спирта. Также установлены оптимальные условия получения высокоочищенной КМЦ на основе технической КМЦ. Получены водорастворимые КМЦ с низкими значениями СЗ на основе МКЦ и ПЦ. Высокая растворимость образцов КМЦ при СЗ=0,38-0,42 может быть объяснена низким значением СП продукта.

Практическая значимость работы заключается в получении импортозамещающих, экспортоориентированных, низковязких марок технической и очищенной КМЦ. Полученные образцы низковязкой технической КМЦ использованы в производстве экологически безопасных, трудногорючих древесностружечных плит на производственной линии ООО «Меридиан Азия» и «Dealmar Discount». Показана возможность использования образцов высокоочищенной КМЦ в получении медицинских препаратов, в том числе препаратов «Аспайк», «Баксергель», «Полиардез» и другие. Внедрение в практику результатов исследований на базе ООО «PROMXIM IMPEX» способствует освоению способа получения

технической КМЦ в среде этилового спирта, а также производства высокоочищенных образцов КМЦ.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов исследований по синтезу низковязкой КМЦ и изучению их состава, структуры и свойства внедрены:

способ получения натрий карбоксиметилцеллюлозы в твердой фазе патент на изобретение Агентства интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (IAP №04429 от 31.10.2011 г.). В результате появилась возможность получения высококачественной КМЦ в твердой фазе;

способ получения очищенной натрий карбоксиметилцеллюлозы патент на изобретение Агентства интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (IAP №06198 от 30.04.2020 г.). В результате появилась возможность получения высокоочищенной, низковязкой КМЦ для пищевой, фармацевтической и других отраслей промышленности;

пресс-композиция для производства трудногорючих древесно-стружечных плит с использованием низковязкой, технической КМЦ патент на изобретение Агентства интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (IAP №05084 от 30.09.2015 г.). В результате появилась возможность получения трудногорючих ДСП, отвечающих требованиям стандарта по физико-механическим показателям, посредством ввода низковязкой КМЦ в состав трудногорючих композиций;

разработано техническое условие Ts 19515439-06:2019 на Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы очищенная «ASDAFOOD» для применение пищевой и фармацевтической промышленности, которое утверждено агентством «Узстандарт». Данное техническое условие дает возможность контролировать качество продукта и технологические процессы;

усовершенствованная технология производства очищенной КМЦ внедрена на базе ООО «Promxim Imprex» (справка №02/06 от 02-июня 2021 г.). В результате внедренная технология дала возможность производства импортозамещающих марок высокоочищенной КМЦ для пищевой, фармацевтической и медицинской промышленности;

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на 13-ти международных и 10-ти республиканских научно-практических конференциях.

Публикации результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 40 научных работ, из них 13 научных статей, в том числе, 6 - в республиканских и 7 - в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций (DSc).

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 190 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, определено соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты, обоснована их достоверность, раскрыты теоретическая и практическая значимость полученных результатов и внедрение их в практику, приведены сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Синтез, свойства, способ получения, применение технической и очищенной карбоксиметилцеллюлозы»** обсуждены литературные данные, посвященные анализу современного состояния вопроса о способах синтеза технической и очищенной КМЦ, также приведены современные данные по исследованиям их физико-химических свойств, структурных характеристик, механизмам щелочной обработки и этерификации целлюлозы, технологии производства и областям их применения.

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

В третьей главе диссертации **«Способы получения и свойства технической карбоксиметилцеллюлозы»** представлены результаты исследований по получению низковязкой низко- и высокозамещенной водорастворимой технической КМЦ. В качестве исходного сырья выбраны хлопковая, микрокристаллическая и порошковая целлюлоза. Реакция карбоксиметилирования проведена в твердой фазе и в среде этилового спирта, изучено влияние различных факторов на значение СЗ, являющейся одной из самых основных показателей.

Исследованы возможности карбоксиметилирования ХЦ, ПЦ и МКЦ в твердой фазе (рис.1). В процессе карбоксиметилирования в твердой фазе изучено влияние различных концентраций щелочи, температуры, продолжительности реакции и расход алкилирующего агента на СЗ продукта. В результате реакции карбоксиметилирования ХЦ, ПЦ и МКЦ при концентрации щелочи 20%, 20%, 30%, при температуре 80⁰С в течение 210, 90, 120 минут соответственно при расходе монохлорацетата натрия (МАН) 2,2 моль на 1 моль элементарного звена целлюлозы получены КМЦ с максимальными СЗ - 0,65-0,68 (ХЦ); 0,93-1,05 (ПЦ); 0,96-1,04 (МКЦ).

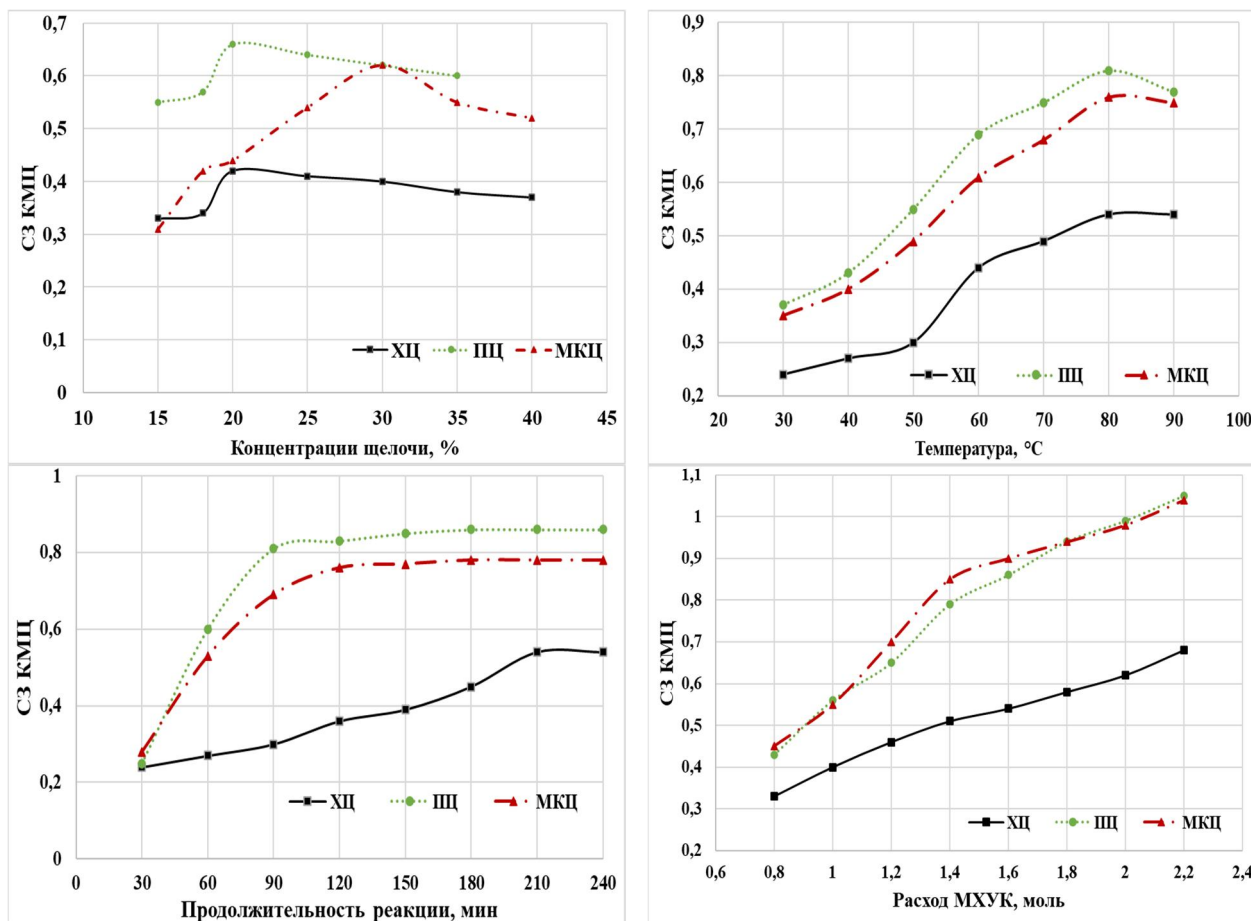


Рис. 1 Изменение значения СЗ КМЦ при карбоксиметилировании в твердой фазе

Известно, что проведением карбоксиметилирования в среде органических растворителей можно повысить эффективность реакции. В настоящее время в качестве органического растворителя, в основном, используется изопропиловый спирт. Нами проведены исследования по карбоксиметилированию ХЦ, ПЦ и МКЦ в среде этилового спирта (рис.2). В результате проведения реакции карбоксиметилирования ХЦ, ПЦ и МКЦ в среде этилового спирта, где концентрация щелочи составила 30%, 30%, 40%, температура 80°C , продолжительность реакции 150, 60, 90 минут, расход монохлоруксусной кислоты (МХУК) 2,2 молей на 1 моль элементарного звена целлюлозы получены образцы КМЦ с СЗ - 0,95-1,04; 1,32-1,37; 1,19-1,31 соответственно.

В результате проведенных исследований посредством одноэтапного карбоксиметилирования синтезированы образцы КМЦ с высокими значениями степени замещения до СЗ=1,37.

Определены предельные значения СЗ, способствующие полному растворению образцов КМЦ. При этом полная растворимость образцов КМЦ, синтезированных в среде этилового спирта из ХЦ, ПЦ и МКЦ, достигала максимума при СЗ - 0,58-0,62; 0,42-0,47 и 0,38-0,44 соответственно.

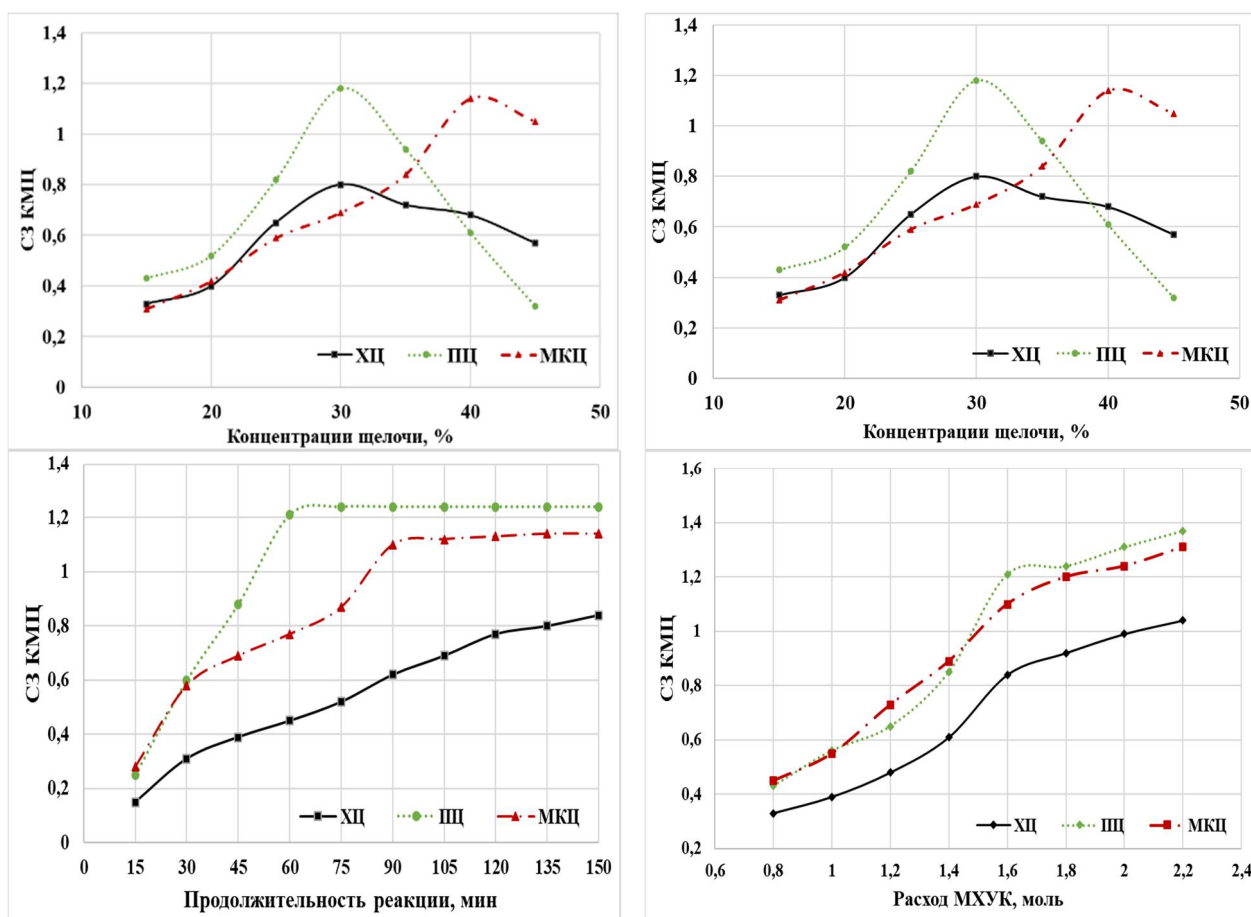


Рис. 2 Изменение значений СЗ КМЦ при карбоксиметилировании в среде этилового спирта

На основе полученных результатов определены оптимальные условия синтеза полностью растворимой в воде КМЦ в твердой фазе и в среде этилового спирта (таблицы 1).

Таблица 1
Оптимальные условия получения водорастворимой КМЦ на основе ХЦ, ПЦ и МКЦ

Параметры	ХЦ	ПЦ	МКЦ
Концентрации щелочи (модуль 1:2), %	20	20	30
Температура, °С	80	80	80
Продолжительность, мин	210	120	120
Расход МАН, моль	2,0-2,4	1,0-1,2	1,0-1,2
СЗ КМЦ при полной растворимости в воде	0,71-0,74	0,51-0,58	0,44-0,54

В настоящее время при получении КМЦ в промышленном масштабе расход импортируемого алкилирующего агента (МАН) составляет 1,6 молей на 1 моль целлюлозы и является основной частью расходов на химические реагенты. Показана возможность получения полностью растворимого в воде КМЦ с низкой СЗ=0,44-0,58 при расходе алкилирующего агента 1,0-1,2 молей на карбоксиметилирование ХЦ, ПЦ и МКЦ в твердой фазе. При данных условиях имеется возможность снижения расхода алкилирующего агента на 25-40 %.

В результате карбоксиметилирования образцов ХЦ, ПЦ и МКЦ в среде этилового спирта с расходом алкилирующего агента 1,4; 0,6; 0,8 молей получены низкозамещенные водорастворимые образцы КМЦ с СЗ - 0,38-0,44; 0,42-0,47; 0,58-0,62 соответственно (таблица 2). Также, показана возможность получения высокозамещенной КМЦ с СЗ=1,37 одноэтапным карбоксиметилированием.

Таблица 2

Оптимальные условия получения водорастворимой КМЦ на основе ХЦ, ПЦ и МКЦ в среде этилового спирта

Параметры	ХЦ	ПЦ	МКЦ
Концентрации щелочи, %	35	30	40
Температура, °С	80	80	80
Продолжительность реакции, мин	150	60	90
Расход МХУК, моль	1,4	0,6	0,8
СЗ КМЦ при полной растворимости в воде	0,58-0,62	0,42-0,47	0,38-0,44

Исследована кинетика реакции карбоксиметилирования образцов ХЦ, ПЦ и МКЦ в твердой фазе и в среде этилового спирта. На основе полученных данных по уравнению Аррениуса $K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ определены константы скорости, предэкспоненциальный множитель (А), энергия активации ($E=tg\alpha R$) и тепловой эффект ($Q=cmd\tau$) реакции карбоксиметилирования ХЦ, ПЦ и МКЦ в среде этилового спирта и в твердой фазе (таблица 3).

Из приведенных данных видно, что в зависимости от вида сырья и условий реакции значения скорости реакции, константы скорости и теплового эффекта различны.

Таблица 3

Кинетические параметры реакции карбоксиметилирования ХЦ, ПЦ и МКЦ в твердой фазе и в среде этилового спирта

Исходные образцы	В среде этилового спирта			В твердой фазе		
	А, 1/с	Е, Ж/моль	Q _p , кЖ/моль	А, 1/с	Е, Ж/моль	Q _p , кЖ/моль
ПЦ	3321,0	59948	1221	3179	31118	1091
КЦ	241,7	23680	2160	6,07	15722	1905
МКЦ	663,5	26153	1985	24,6	19753	1797

В четвертой главе «Состав, структура и свойства низковязкой карбоксиметилцеллюлозы» исследовано изменение свойств продукта в процессе очистки образцов технической КМЦ от смесей органических, неорганических солей и тяжелых металлов, взаимосвязи между расположением карбоксиметильных групп в элементарном звене и реакционной активности гидроксильных групп, степенью чистоты, растворимости продукта и вязкости раствора.

С целью объяснения разной водорастворимости образцов КМЦ, синтезированных на основе ХЦ, ПЦ и МКЦ различными способами с близкими значениями СЗ и СП, изучены реакционные активности гидроксильных групп в ангидроглюкозном звене (АГЗ) методом ЯМР-спектроскопии. По ЯМР-спектрам (рис.3) определено количество заместителей в гидроксильных группах, находящихся в С-2, С-3 и С-6.

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹³С было произведено с использованием расчётных данных. Так, сигналы в области 104,3 м.д. во всех спектрах соответствуют β-полуацетальным атомам углерода. Химические сдвиги атомов С-2 и С-3, имеющих замещённый гидроксил, значительно отличаются от аналогичных атомов с незамещённой гидроксо-группой. Химические сдвиги атомов С-4 и С-5 не сильно отличаются от типа производных и находятся в области 78,9-81,1 м.д. (С-4) и 76,2–77,3 м.д. (С-5). Химический сдвиг атома С-6 достаточно сильно зависит как от типа заместителя при гидроксо-группе, так и от его отсутствия. Химический сдвиг углеродного атома карбоксиметильной группы находится в области 70–85 м.д. Таким образом, наряду с пиками углерода в кольце незамещённой целлюлозы (т.е. С-1, 104,3; С-2, 76,0; С-3, 76,9; С-4, 81,1; С-5; 77,3 и С-6, 62,8 м.д.), пики углерода в кольце для всех возможных замещённых форм целлюлозы. Количество карбоксиметильных групп, замещающих гидроксильные группы в С-2, С-3 и С-6, приведено в таблице 4.

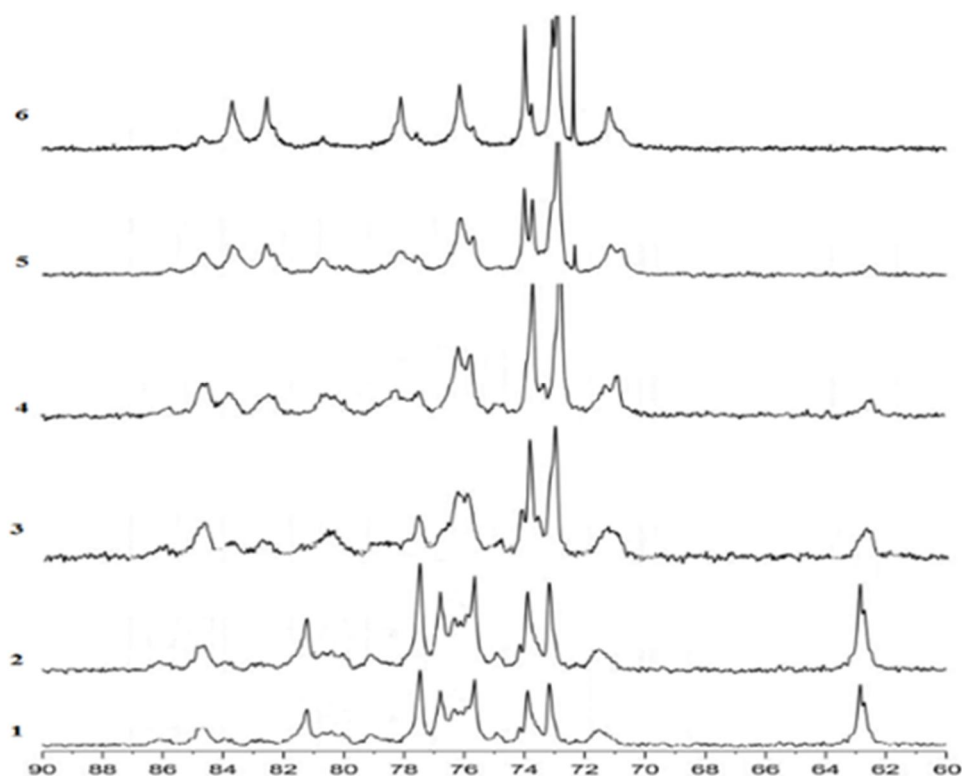


Рис. 3 ЯМР-спектры ^{13}C образцов КМЦ

- 1- КМЦ, полученная из МКЦ (в среде этилового спирта);
- 2- КМЦ, полученная из МКЦ (в твердой фазе);
- 3- КМЦ, полученная из ПЦ (в среде этилового спирта);
- 4- КМЦ, полученная из ПЦ (в твердой фазе);
- 5- КМЦ, полученная из ХЦ (в среде этилового спирта);
- 6- КМЦ, полученная из ХЦ (в твердой фазе)

Таблица 4

Результаты вычислений параметров замещения карбоксиметильных групп в макромолекуле КМЦ

№	Образцы	C3 (химический)	C3 ^{C-2}	C3 ^{C-3}	C3 ^{C-6}	C3 ^{общ}	Относительная активность C-2:C-3:C-6
1	КМЦ из ХЦ (в твердой фазе)	0,60	0,16	0,12	0,34	0,62	1,3:1,0:2,8
2	КМЦ из ХЦ (в среде этанола)	0,58	0,19	0,17	0,21	0,57	1,3:1,0:1,4
3	КМЦ из МКЦ (в твердой фазе)	0,41	0,11	0,08	0,23	0,42	1,4:1,0:2,9
4	КМЦ из МКЦ (в среде этанола)	0,38	0,13	0,10	0,16	0,39	1,4:1,0:1,6
5	КМЦ из ПЦ (в твердой фазе)	0,45	0,12	0,09	0,23	0,44	1,3:1,0:2,5
6	КМЦ из ПЦ (в среде этанола)	0,42	0,15	0,13	0,16	0,44	1,4:1,0:1,6

В процессе синтеза КМЦ реакционная активность гидроксильных групп в элементарном звене варьируется в зависимости от условий реакции. Установлено, что реакционная активность гидроксильных групп в реакции карбоксиметилирования в твердой фазе и в среде этилового спирта соответствует ряду $C-6 > C-2 > C-3$ и $C-6 \approx C-2 > C-3$ соответственно. Из-за отличия реакционной активности гидроксильных групп АГЗ растворимость образцов КМЦ, полученных в твердой фазе и в среде этилового спирта, отличается даже при одинаковых значениях СЗ и СП.

Проведено сравнительное исследование реологических свойств растворов технических образцов КМЦ, синтезированных в твердой фазе и в среде этилового спирта на основе ПЦ, КЦ и МКТ (СП - 810-850; 320-350 ; 220-240 соответственно) и их очищенных образцов.

Область гистерезисной петли уменьшается в ряду растворов образцов КМЦ одинаковой концентрации (5%), синтезированных в твердой фазе, на основе ХЦ, ПЦ и МКЦ, что может быть объяснено уменьшением содержания гелевых частиц.

В растворах образцов КМЦ, синтезированных в среде этилового спирта, значения прямого и обратного напряжения ($\tau = \alpha \cdot Z$) и скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) пересекаются в одних и тех же точках, и не образуется гистерезисной петли. Это свидетельствует о малом количестве гелевых частиц в растворах и снижении деформационной структуризации макромолекулы при течении раствора.

Изучено влияние скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) на эффективную вязкость ($\eta_{\text{эфф.}} = \tau / \dot{\gamma} \cdot 100$) растворов КМЦ различной концентрации. При этом, увеличение концентрации КМЦ приводит к увеличению межмолекулярных взаимодействий, поэтому полимерные клубки сближаются друг с другом. В течение данного процесса межмолекулярное электростатическое взаимодействие заставляет макромолекулы КМЦ скручиваться в спираль.

В зависимости от состава вязкость 2 % растворов КМЦ отличается из-за изменения количества органических и неорганических сопутствующих солей (рис.4). В процессе очистки КМЦ от солей вязкость повышается. В данном случае макромолекулы Na-КМЦ с ионогенными боковыми функциональными группами (полимерный клубок) расширяются в воде, в отличие от несодержащих солей, за счёт электростатического взаимодействия между одноименными зарядами. Это приводит к повышению характеристической вязкости, и, следовательно, к дополнительному увеличению вязкости по сравнению с незаряженными полимерами (эффект полиэлектролита).

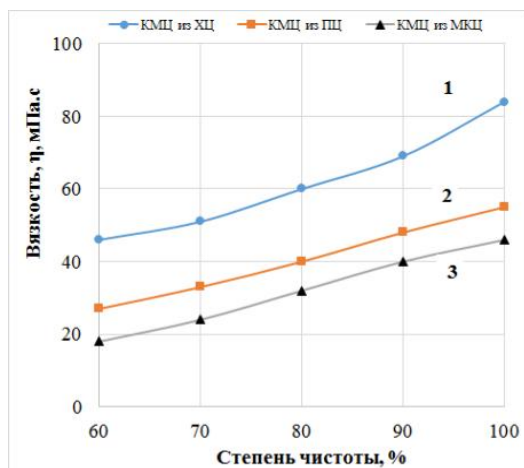


Рис. 4 Зависимость вязкости 2 % раствора КМЦ от состава (1-КМЦ из ХЦ; 2-КМЦ из ПЦ; 3-КМЦ из МКЦ)

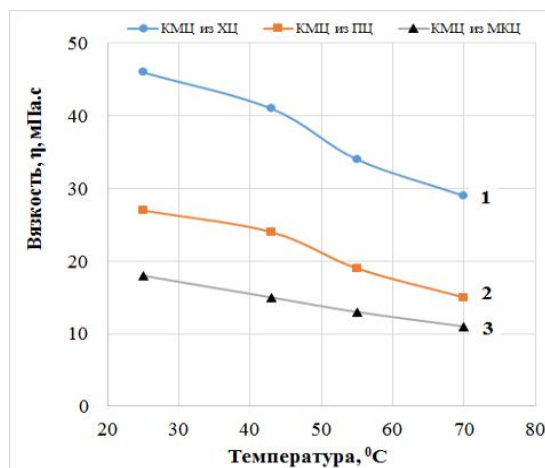


Рис. 5 Зависимость вязкости 2 % раствора КМЦ от температуры (1-КМЦ из ХЦ; 2-КМЦ из ПЦ; 3-КМЦ из МКЦ)

Повышение температуры раствора приводит к уменьшению вязкости растворов, что характеризуется ускорением движения макромолекул КМЦ и, в результате, минимизируется деформационная структуризация при течении раствора (рис.5). На основе полученных данных по формуле Френкеля–Эйринга рассчитаны энергии активации вязкого течения 2 % водных растворов КМЦ, полученных из ХЦ, ПЦ и МКЦ, и равны 42,1; 29,7 и 17,3кДж/моль соответственно, что говорит о наличии межмолекулярного взаимодействия на уровне водородных связей.

Также изучено изменение свойств продукта в процессе очистки технической КМЦ от смесей органических, неорганических солей и тяжелых металлов. Известно, что в процессе синтеза КМЦ за счет побочных реакций в составе продукта образуется смесь органических и неорганических солей до 30-50 %, которые приводят к изменению свойств КМЦ. В настоящее время имеется два вида очистки КМЦ от примесей – непрерывный и периодический способы, которые основаны на промывке технических марок КМЦ раствором этилового спирта. Сущность непрерывного способа очистки технической КМЦ основана на осуществление процесса в специальном реакторе, работающем по принципу Сокслета. Очистка технических марок КМЦ на аппарате Сокслета является достаточно длительным и энергозатратным процессом.

Периодический способ основан на повторной промывке 60-70 % водным раствором этилового спирта, где для производства 1 тонны очищенного продукта расходуется 10-12 т этилового спирта. Нами разработан усовершенствованный способ очистки от органических и неорганических примесей. Особенностью данного способа является то, что в начальном этапе проводится промывка раствором 40-50 % этилового спирта, содержащим 0,3-0,6 % уксусной кислоты, в последующих этапах промывают 60-70 %-ным раствором этилового спирта. При этом показана возможность снижения

расхода этилового спирта на 5-6 тонн, используемых для получения 1 тонны продукции за счет нейтрализации избыточной щелочи и снижения показателя рН.

Разработан принципиально новый способ, отличающийся от вышеуказанных способов. В этом способе Na-КМЦ с помощью минеральных кислот переводится в форму Н-КМЦ, нерастворимую в воде, и проводится водная промывка продукта от примесей. Очищенная Н-КМЦ обработкой раствором щелочи в этиловом спирте переводится в форму Na-КМЦ. Изучено влияние видов кислот и условий реакции на свойства продукта. Установлено, что при обработке технической Na-КМЦ 20%-ным раствором серной кислоты при температуре 20-25⁰С в течение 120 минут образуется Н-КМЦ. Исследован процесс перевода термически обработанной и влажной Н-КМЦ в водорастворимую форму Na-КМЦ с использованием раствора щелочи в этиловом спирте.

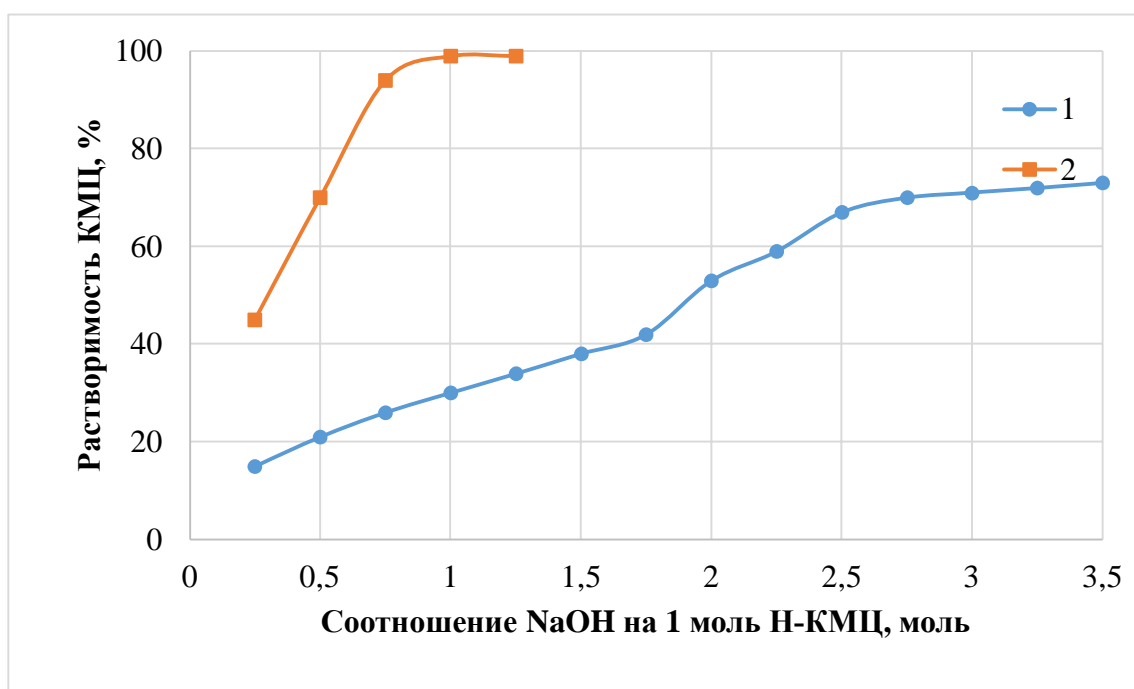


Рис. 6 Влияние содержания щелочи на растворимость КМЦ (Na-КМЦ, полученная из высушенной - 1 и влажной Н-КМЦ - 2)

На рисунке 6 видно, что значения растворимости продукта, полученного из влажной и высушенной, т.е. термически обработанной Н-КМЦ отличаются. Это может быть объяснено тем, что в процессе сушки образуется прочная межмолекулярная связь между макромолекулами КМЦ.

Возможности образования сшитых связей между макромолекулами Н-КМЦ изучены по результатам определения количества карбоксильных и карбонильных групп в ее составе и термическими анализами (таблица 5).

Таблица 5

Количество карбоксильных групп в составе Н-КМЦ

Функциональные группы	Na-КМЦ (исходный)	Н-КМЦ (высушенный)	Н-КМЦ (влажный)
-COOH	-	18,00	26,5
-COONa	27,7	-	-

Из таблицы 4 видно, что содержание карбоксильных групп в высушенной Н-КМЦ относительно меньше, чем влажной образец. А также, потеря веса на термограмме, соответствовала разложению Na-КМЦ, полученных из влажной и высушенной Н-КМЦ при 240-280⁰С и 220-320⁰С соответственно, что могут быть свидетельствовать об образовании межмолекулярных сложноэфирных связей между карбоксильными и гидроксильными группами макромолекул.

Таким образом, на основе проведённых исследований определён оптимальный режим очистки технической КМЦ новым способом от органических и неорганических примесей.

Изучена состав по тяжелым металлам с использованием рентгеноструктурного метода анализа низковязкой КМЦ, полученной полунепрерывным способом в промышленных условиях и её очищенного образца от органических и неорганических соединений (рис.7).

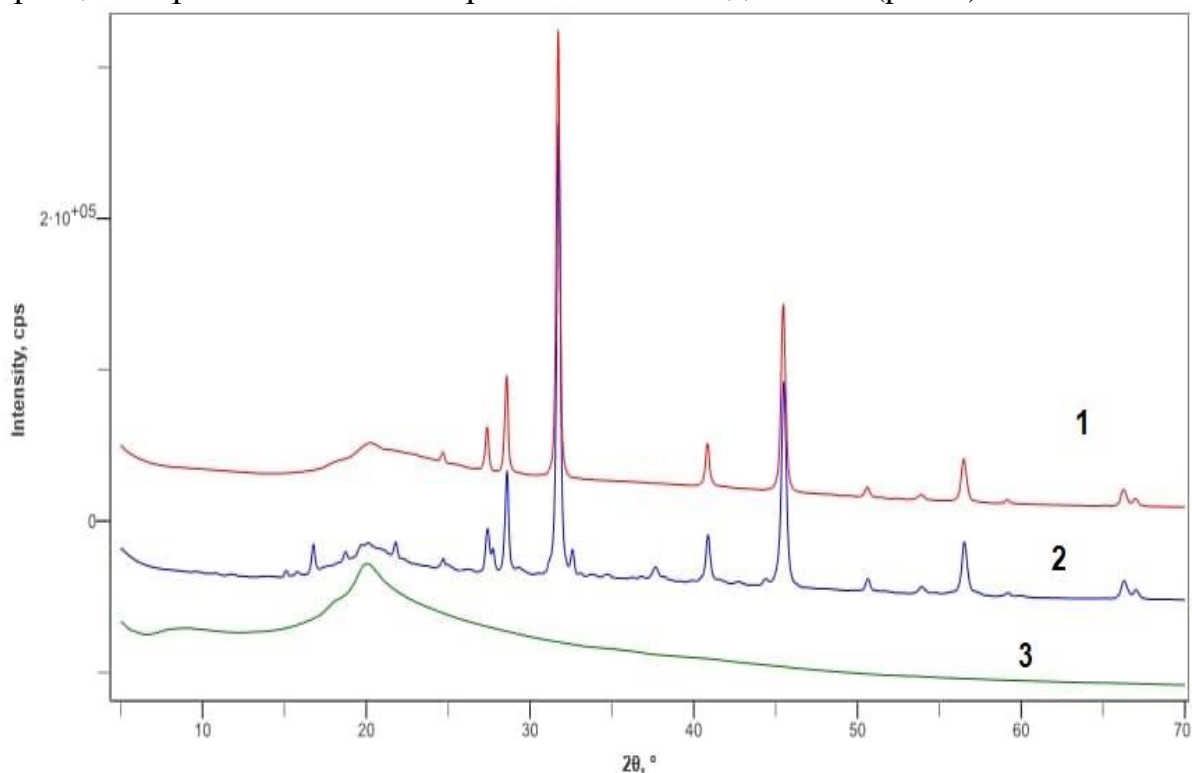


Рис.7 Рентгенограммы промышленных образцов технической КМЦ, полученных в среде органического растворителя (1) в твердой фазе (2) и высокоочищенной новым способом (3)

Также изучено содержание тяжёлых металлов в составе очищенной КМЦ методом атомно-адсорбционного анализа (таблица 6).

Таблица 6

Количество тяжелых металлов в составе КМЦ

Способы очистки	Na-КМЦ (СП-400 С3-0,80)					Na-КМЦ (СП-450 С3-0,85)				
	Сод. осн в-ва, %	Zn, мг/кг	Fe, мг/кг	Pb, мг/кг	Cu, мг/кг	Сод. осн в-ва, %	Zn, мг/кг	Fe, мг/кг	Pb, мг/кг	Cu, мг/кг
Исходная КМЦ	49,6	250	120	3,5	230	50,2	280	170	3,0	280
Непрерывный	97,6	210	64	2,2	170	97,1	220	87	2,1	190
Периодический	98,5	170	27	1,7	118	98,2	150	35	1,5	120
Усовершенствованный	98,5	100	14	1,3	67	98,5	80	12	1,2	71
Новый способ	99,7	45	6	0,8	32	99,8	30	5	1,0	30
По ГФ-11		130	15	2	100					

В таблице 6 приведены количественные составы образцов очищенной КМЦ, полученных различными способами очистки. Установлено, что образцы, очищенные усовершенствованным и новым способами, соответствуют требованиям Государственной Фармакопеи (ГФ).

Методом атомно-адсорбционной спектроскопии установлено, что в составе очищенных образцов Na-КМЦ, полученных по новому способу содержание тяжёлых металлов не превышает их допустимые концентрации, что отвечает требованиям предъявляемых к Na-КМЦ, используемых в фармацевтической и пищевой промышленности.

Одним из достоинств разработанного способа очистки является высокая степень чистоты полученных образцов, с одной стороны, и снижение себестоимости продукта за счёт снижения материало- и энергозатрат в процессе, с другой

Исследованы капиллярно-пористые структуры очищенных образцов КМЦ, полученных усовершенствованным и новым способами, на основе сорбции паров воды (таблица 7).

Таблица 7

Капиллярно-пористая структура образцов КМЦ

№	Показатели	Очищенная КМЦ	
		Усов. способом	Новым способом
1	X/м, г/г	0,585	0,323
2	S _{см²} /г	65,09	67,15
3	W _о см ³ /г	0,6765	0,7772
4	г _к A ^о	59,3	71,8
5	W _{мезо} см ³ /г	0,08	0,11
6	W _(мик) см ³ /г	0,117	0,13
7	a ^м ммол/г	1,001	1,033
8	V _S см ³ /г	0,193	0,24

Как видно из таблицы 7, в образцах КМЦ, очищенных усовершенствованным способом, сорбционные свойства выше, чем у нового способа. Для оценки взаимодействия макромолекул очищенной КМЦ с молекулами растворителя были составлены изотермы сорбции паров воды и на их основе определены значения энергии Гиббса.

Из полученных результатов видно, что для образца КМЦ, очищенной усовершенствованным способом, энергия Гиббса имеет более отрицательное значение ($\Delta G = -10$), чем у образца, полученного новым способом ($\Delta G = -6,5$) и лучше взаимодействует с молекулами воды.

В пятой главе диссертации «Технология производства карбоксиметилцеллюлозы» представлены технологии производства низковязкой, водорастворимой КМЦ, а также усовершенствованная и новая технологии производства очищенной КМЦ.

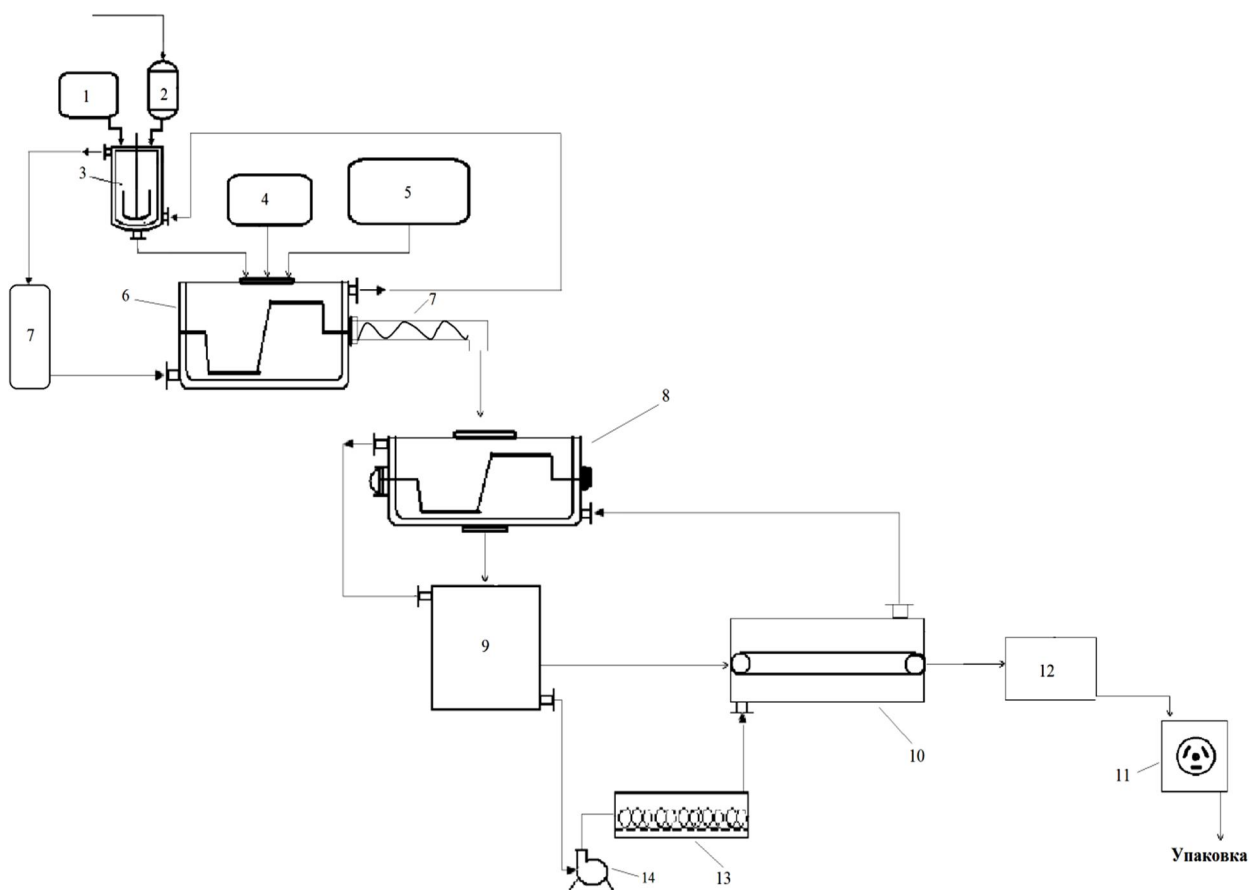


Рис. 8 Принципиальная технологическая схема производства низковязкой технической КМЦ в твердой фазе

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

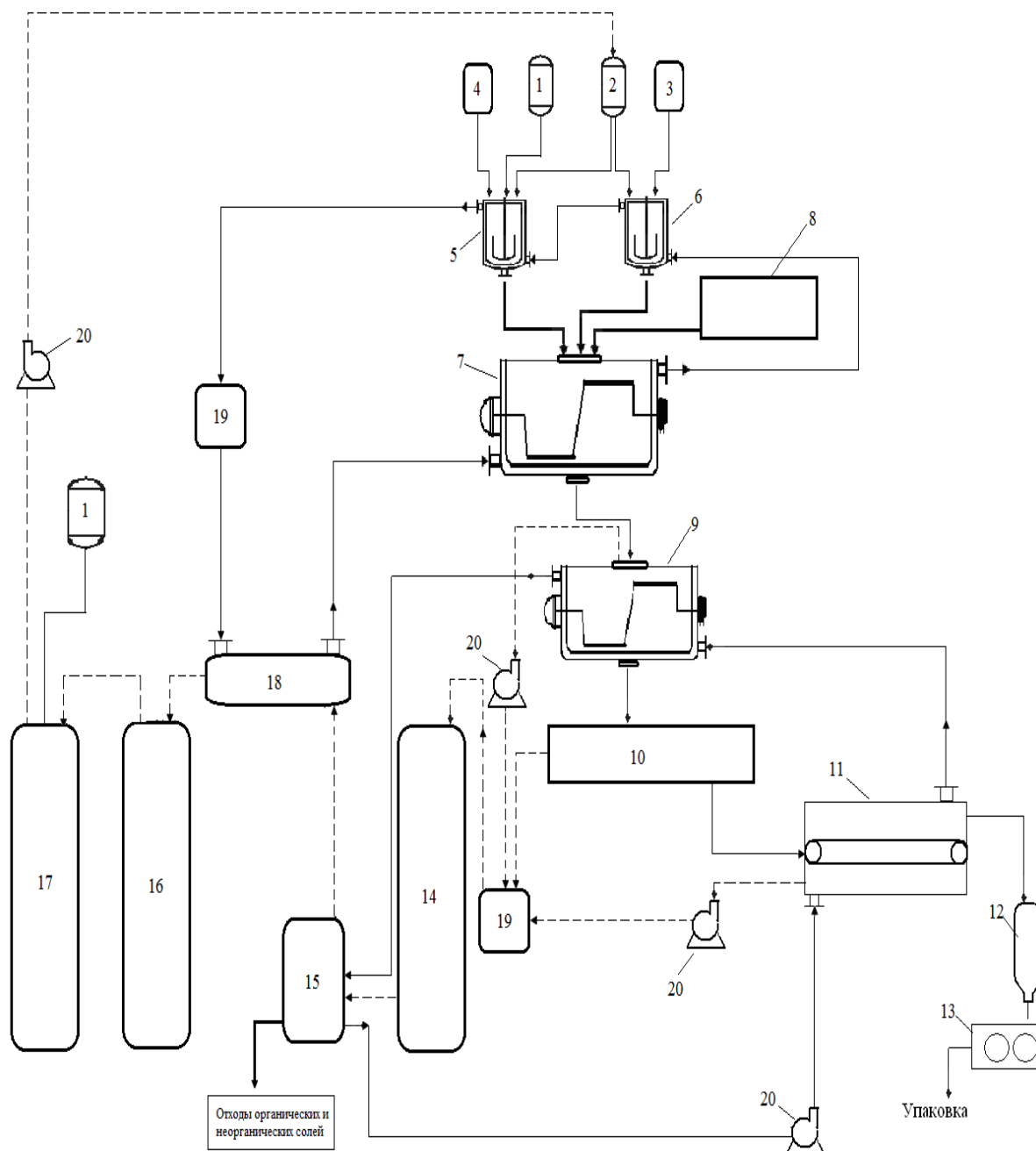


Рис. 9 Технологическая схема производства низковязкой КМЦ в среде этилового спирта

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 с реверсивной Z-образной мешалкой; 8 – бункер для МКЦ и ПЦ; 9 – реактор этерификации; 10 – центрифуга; 11 – вакуумно-восстановительная сушилка, грабельная; 12 - бункер накопитель для КМЦ; 13 – ротационная мельница; 14 – бункер накопитель для отработанного спирта; 15 – калорифер; 16 – бункер накопитель для чистого этанола; 17 – бункер для приготовления раствора этанола; 18 – конденсатор; 19- морозильник; 20 - компрессор

Также, на основе проведенных исследований разработана усовершенствованная и новая технология производства очищенной КМЦ, с высоким содержанием основного вещества

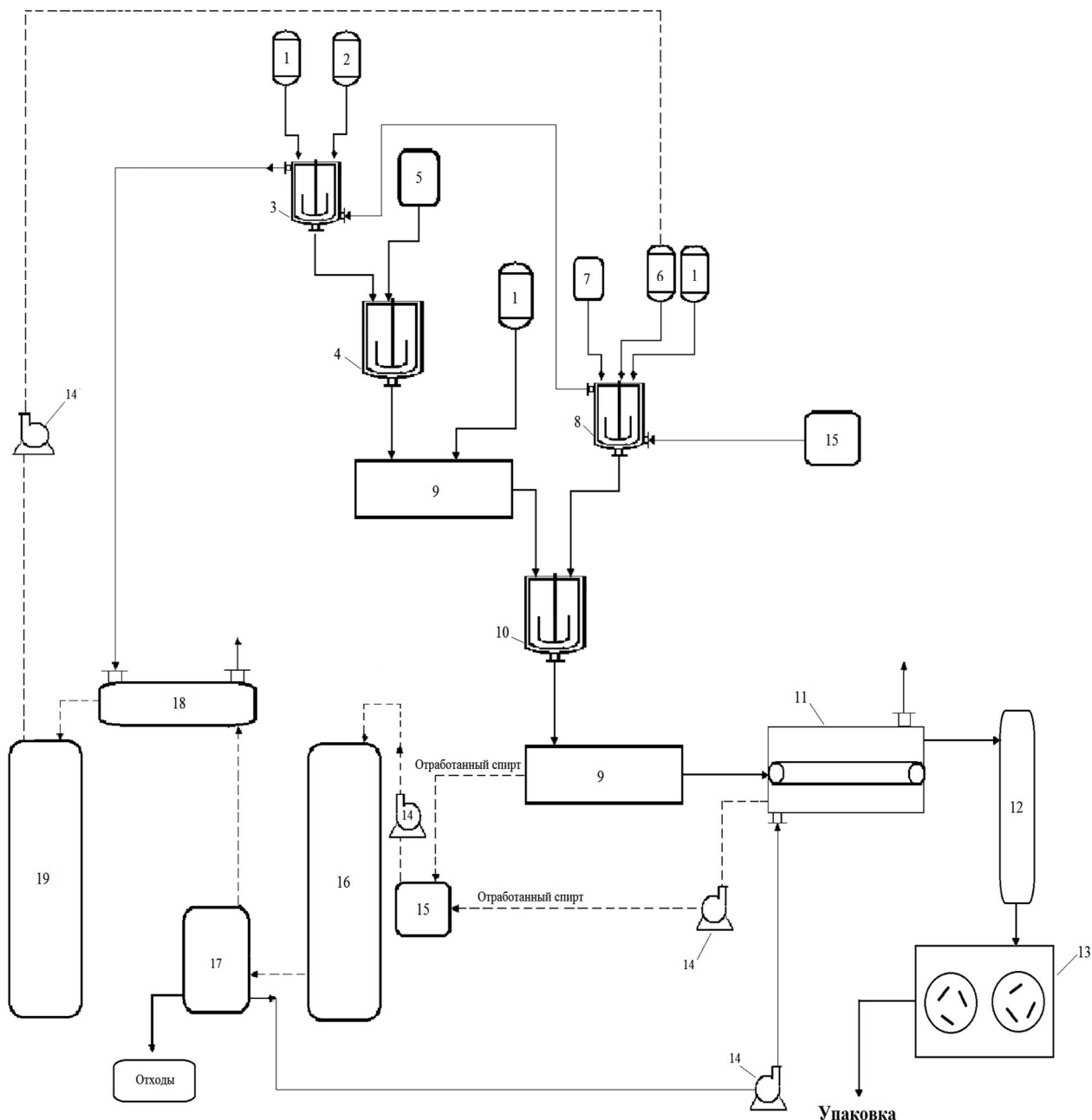


Рис. 10 Технология производства очищенной Na-KMЦ новым способом

1- мерник для воды, 2 - мерник для кислоты, 3- реактор для приготовления 20 % раствора серной кислоты, 4- реактор для кислотной обработки технической Na-KMЦ, 5- бункер для технической Na-KMЦ, 6 - мерник для этанола, 7- бункер для гидроксида натрия, 8 – реактор для приготовления спиртового раствора щелочи, 9 - виброцентрифужная центрифуга, 10 –реактор для обработки H-KMЦ спиртовым раствором щелочи, 11 - туннельная сушилка, 12 – бункер-накопитель для KMЦ, 13 - ротационная мельница, 14- компрессор, 15- морозильник для охлаждения, 16 – бункер-накопитель для отработанного спирта, 17 – калорифер, 18 – конденсатор для ректификации спирта, 19 – бункер-накопитель для чистого этанола

В шестой главе «Возможные области практического применения технической и очищенной KMЦ» изучена возможность практического

применения низковязкой, полностью растворимой в воде, технической и очищенной КМЦ.

Изучена возможность получения трудногорючих древесно-стружечных плит (ДСП), соответствующих требованиям действующего стандарта по физико-механическим показателям, в результате обработки древесной щепы низковязкой КМЦ, антипиреном и других наполнителей.

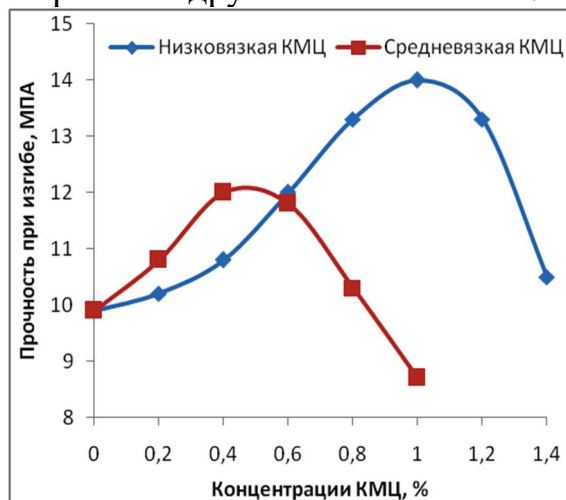


Рис. 11 Изменение прочности трудногорючей ДСП от марок и концентрации КМЦ

Выявлено, что введение в состав трудногорючей древесной композиции дигидрофосфата аммония антипирена, образующегося в результате химической реакции в присутствии ортофосфорной кислоты и аммиака, приводит к резкому снижению физико-механических свойств ДСП, несмотря на образование трудногорючего материала.

Прочность ДСП при изгибе достигает максимального значения в случае включения в состав трудногорючей древесной композиции низковязкой КМЦ с концентрацией 1,0 %, который соответствует требованиям стандарта (рис.10).

Исследовано влияние низковязких образцов КМЦ с различными СЗ и СП на физико-механические показатели бумаги. Установлено, что включение в состав бумаги 0,5-1,0 % низковязкой КМЦ (СЗ-0,55, рН-8,5, растворимость-99,8%, СП-320, содержание основного вещества-73%) приводит к повышению физико-механических свойств продукта.

Исследовано применение низковязкой, высокоочищенной КМЦ в производстве фармацевтических препаратов и медицинских изделий. При этом для получения ряд лекарственных средств в качестве полимерной матрицы были использованы образцы низковязкой, высокоочищенной КМЦ, полученные усовершенствованным и новым способами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследований, проведённых по теме докторской диссертации: «Синтез низковязкой карбоксиметилцеллюлозы: состав, структура и свойства» представлены следующие выводы:

1. Синтезированы образцы КМЦ на основе ХЦ, МКЦ и ПЦ в твердой фазе и в среде этилового спирта, определены оптимальные условия реакции карбоксиметилирования. Показана возможность получения высокозамещенной КМЦ с $SZ=1,4$, однократном карбоксиметилированием, при расходе целлюлоза: МХУК 1:2,0-2,2 моль в среде этилового спирта. Была достигнута в полная растворимость низковязкой КМЦ при $SZ=0,38-0,58$, что даёт возможность сократить расход алкилирующего агента до 0,8-0,9 моль (40-50%).

2. Изучены кинетические зависимости скорости реакции карбоксиметилирования ХЦ, ПЦ и МКЦ в твердой фазе и в среде этилового спирта в адиабатических условиях. Установлено, что энергии активации реакции карбоксиметилирования ХЦ, ПЦ и МКЦ в твердой фазе равняются 31118, 15722, 19753 Дж/моль и в среде этилового спирта - 59948, 23680, 26153 Дж/моль соответственно.

3. Установлено, что реакционная активность гидроксильных групп в реакции карбоксиметилирования ХЦ, ПЦ и МКЦ в твердой фазе и в среде этилового спирта изменяется ряду $C-6 > C-2 > C-3$ и $C-6 \approx C-2 > C-3$ соответственно в зависимости от условий реакции. При этом показано, что свойства образцов КМЦ отличается при одинаковых значениях их SZ и SP .

4. Изучено влияние способов синтеза, концентрации раствора, SZ , состава и температуры на реологические свойства растворов КМЦ. Установлено, что энергии активации вязкого течения 2 % водных растворов КМЦ, полученных из ХЦ, ПЦ и МКЦ, равны 42,1; 29,7 и 17,3 кДж/моль соответственно, что говорит о наличии межмолекулярного взаимодействия на уровне водородных связей.

5. Исследовано влияние процесса очистки технической КМЦ от сопутствующих солей на состав продукта. В результате разработаны усовершенствованный и новый способы получения очищенной КМЦ, отвечающей требованиям фармацевтической промышленности, и способствующие снижению ее себестоимости за счёт сокращения расхода энергии и материалов.

6. Разработана технология производства низковязкой технической КМЦ в твердой фазе и в среде этилового спирта. Также, разработана усовершенствованная и новая технология производства очищенной КМЦ для пищевой, фармацевтической и других отраслей промышленности. Внедрена усовершенствованная технология производства очищенной КМЦ мощностью 400 тонн в год на базе ООО «Promxim Imprex» на основе лицензионного соглашения.

7. Разработаны опытно-производственный технологический регламент и

технико-экономическое обоснование производства очищенной КМЦ. Также, разработан и зарегистрирован в агентстве «Узстандарт» стандарт предприятия (Ts 19515439-06:2019) для производства очищенных марок КМЦ «ASDAFOOD Premium, FH9 ва Farmaceutical» предназначенной для применения в пищевой и фармацевтической промышленности обеспечивающий возможность контроля качества продукта и технологических процессов.

8. Изучены области практического применения низковязких технических и очищенных образцов КМЦ. Показаны возможности применения низковязкой, технической КМЦ в производстве трудногорючих древесно-стружечных плит и бумаги. Также была изучена возможность использования низковязких высокоочищенных образцов КМЦ в получении фармацевтических препаратов, где в качестве полимеров-носителей и пролонгаторов использована очищенная КМЦ.

**ONCE-ONLY SCIENTIFIC COUNCIL FOR AWARDING THE
SCIENTIFIC DEGREES DSc.02.30.12.2019.K/FM/T.36.01
AT THE INSTITUTE OF POLYMER CHEMISTRY AND PHYSICS**

INSTITUTE OF POLYMER CHEMISTRY AND PHYSICS

YULDOSHOV SHERZOD ABDULLAEVICH

**SYNTHESIS OF LOW VISCOSITY CARBOXYMETHYL
CELLULOSE: CONTENT, STRUCTURE AND PROPERTIES**

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

**DISSERTATION ABSTRACT
FOR THE DOCTOR OF CHEMICAL SCIENCES (DSc)**

Tashkent – 2021

The title of the doctoral dissertation has been registered by the the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration number of B2021.2.DSc/K109.

The doctoral dissertation has been carried out at the Institute of Polymer Chemistry and Physics Academy Sciences of Uzbekistan.

The abstract of doctoral dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available on the website of the Research Council (polchemphys.uz) and the «ZiyoNET» information and educational portal (www.ziynet.uz)

Scientific consultant:

Sarymsakov Abdushkur

Doctor of Technical Sciences, Professor

Official opponents:

Akbarov Khamdam

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Nabieva Iroda

Doctor of Technical Sciences, Professor

Normahamatov Nodirali

Doctor of Chemical Sciences

Leading organization:

Institute of Bioorganic Chemistry

The defense of the dissertation will take place on «24» December 2021 at «14:00» at a meeting of Scientific council DSc.02.30.12.2019.K/FM/T.36.01 at the Institute of Polymer Chemistry and Physics (Address: 100128, Tashkent, Abdulla Kadiri str., 7⁶, Tel.: (998-71)-241-85-94; fax: (998-71) 241-26-61; e-mail: polymer@academy.uz).

The doctoral dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of Institute of Polymer Chemistry and Physics (registration number 27) (Address: 100128, Tashkent, Abdulla Kadiri str., 7⁶, Ph.: (998-71)-241-85-94;).

The abstract of the dissertation is distributed on «____» _____ 2021 y.
(Protocol at the register № _____ dated «____» _____ 2021 y).

S.Sh.Rashidova

Chairman of once-only Scientific Council for awarding
the scientific degrees, Doctor of Chemical
Sciences, Professor, Academician

M.M.Usmanova

Scientific Secretary of once-only Scientific Council for
Awarding the scientific degrees, Candidate of
Technical Sciences, senior researcher

G.Rahmonberdiev

Chairman of once-only Scientific Seminar
under Scientific Council for
awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Science, professor

INTRODUCTION (abstract of doctorof philosophy dissertation)

Purpose of research work is studying of synthesis, content, structure and properties of low-viscosity technical and purified carboxymethyl cellulose (CMC), investigation of kinetical aspects of carboxymethylation processes and development of their production technology.

The object of research work are technical and purified CMC samples obtained from cotton (CC), powder (PC) and microcrystalline cellulose (MCC).

Scientific novelty of the research work:

low-viscosity water-soluble samples of CMC with low (DS-0.38-0.42) and high (DS-1.37) degree of substitution (DS) were synthesized, their properties and structure were determined;

for the first time, on basis of study of carboxymethylation reaction kinetics of CC, PC, and MCC in the solid phase and in ethanol, the reaction rate, activation energy and thermal effects values were determined;

for the first time, it was found that the reaction activity of hydroxyl groups in carboxymethylation reaction of CC, PC and MCC in solid phase and in ethyl alcohol medium, depending on reaction conditions, changes on rate of C-6 > C-2 > C-3 and C-6 ≈ C-2 > C-3, respectively. It was shown that the properties of CMC samples were different at the same values of their DS and DP.

for the first time, the possibility of using of organic acid with a low concentration (0.3-0.6% acetic acid) for purifying of CMC from impurities of organic and inorganic salts was shown and a decrease in the consumption of ethyl alcohol was achieved up to 50%;

for the first time, it was developed a new obtaining method of low-viscosity CMC with a high degree of purity, including the conversion of technical Na-CMC into an insoluble H-CMC form using by a solution of inorganic acid and washing from the impurities.

for the first time, improved and new production technology of high purified, low-viscosity CMC based on PC and MCC was developed.

Implementation of research results. Based on the results of scientific research in field of synthesis of low-viscosity CMC and study of their content, structure and properties, the following are implemented:

patent of invention of the Agency for Intellectual Property of the Republic Uzbekistan (No. IAP 04429, 31.10.2011) to a method of obtaining sodium carboxymethylcellulose in the solid phase. As a result, it became possible to obtain of high-quality CMC in the solid phase;

patent of invention of the Agency for Intellectual Property of the Republic Uzbekistan (No. IAP 06198, 04.30.2020) to a method of obtaining purified sodium carboxymethyl cellulose. As a result, it became possible to obtain highly purified, low-viscosity CMC for food, pharmaceutical and other industries;

patent of invention of the Agency for Intellectual Property of the Republic Uzbekistan (No. IAP 05084, 09.30.2015) to press-composition for production of fire-resistant wood-particle boards by using of low-viscosity, technical CMC. As a result, it became possible to obtain low-combustible particle boards that meet the

requirements of the standard on physico-mechanical properties, by introducing of low-viscosity CMC into the content of low-combustible compositions;

the technical condition of Ts 19515439-06: 2019 was developed for the sodium salt of purified carboxymethyl cellulose "ASDAFOOD" for using in the food and pharmaceutical industries, which was approved by the agency of "Uzstandard". This technical condition makes it possible to control the quality of the product and technological processes;

improved production technology of purified CMC was implemented on "Promxim Impex" LLC (reference letter No. 02/06 from 02.06.2021 yy). As a result, the implemented technology made it possible to produce import-substituting grades of highly purified CMC for food, pharmaceutical and medical industries.

The structure and volume of dissertation. The dissertation has been written in total 190 pages and it consist of introduction, 6 chapters, conclusion, bibliographical list and supporting information.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I част; part I)

1. Йулдошов Ш.А., Рашидова С.Ш., Сарымсаков А.А. Рахмонбердиев Ғ., М.М.Болтаева, Юнусов Х.Э Сравнительные исследования реакции карбоксиметилирования целлюлозы и наноцеллюлозы// Журнал химия и химическая технология. 2009. -№ 1. - С. 34-39. (02.00.00. №3)

2. Йулдошов Ш.А., Ходжаева М.А., Сарымсаков А.А., Гусматов А.Ф., Туриева Г.М. Изучение механизма взаимодействия лекарственных веществ и полимера в пленках «левомексидин»// Ўзбекистон фармацевтика хабарномаси/ 2011. -№3. -С. 74-77. (02.00.00. №5)

3. Йулдошов Ш.А., Сайпиев Т.С., Сарымсаков А.А., С.Ш. Рашидова Новый способ получения очищенной КМЦ для фармацевтической и пищевой промышленности// Узб. хим. журнал. 2011. Спец. выпуск. -С. 229-231. (02.00.00. №6)

4. Йулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Получение и изучение свойств очищенной карбоксиметилцеллюлозы// Журнал Вестник НУУз. 2015. -№3 (2). -С. 249-252. (02.00.00. №12)

5. Йулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Получение очищенной карбоксиметилцеллюлозы и стандартизация// Фармацевтический журнал. 2016. -№ 2. -с.32-36. (02.00.00. №2)

6. Йулдошов, Ш.А., Шукуров А.И., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Получение растворов карбоксиметилцеллюлозы методом замораживания-оттаивания// Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2016. -№5 (23). (02.00.00. №2)

7. Yuldoshov Sh.A., Shukurov A.I., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh. Kinetic studies of carboxymethylation reaction of microcrystalline and powdered cellulose// Узбекский химический журнал. 2017. Спец. вып. -С. 272-278. (02.00.00. №6)

8. Йулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А. Исследование процесса очистки технической карбоксиметилцеллюлозы с использованием минеральных кислот // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2020. -№ 3 (69). (02.00.00. №2)

9. Yuldoshov Sh.A., Bokieva I.T. The analysis of the influence of carboxymethylcellulose on qualitative parameters of paper// International Journal of Research in Engineering and Innovation. 2020. -V. 4 (3), -pp.143-148. (DOI:10.36037/IJREI.2020.4305). (SJIF=4.782)

10. Yuldoshov Sh.A., Goyibnazarov I.Sh., Sarymsakov A.A. Thermodynamic parameters of technical and purified carboxymethylcellulose samples// Academia

An International Multidisciplinary Research Journal. 2020. -V. 10 (5). -pp.697-707. (DOI:10.5958/2249-7137.2020.00271.2). (SJIF=7.126)

11. Yuldoshov Sh.A., Sarymsakov A.A. Low and highly substituted carboxymethyl cellulose synthesis from powdered and microcrystalline cellulose// The American Journal of Applied Sciences. 2020. -V. 2 (10), -pp. 83-96. (DOI: 10.37547/tajas/Volume 02 Issue10-13). (SJIF 2020=5,2).

12. Yuldoshov Sh.A., Goyibnazarov I.Sh., Karabaeva B.S., Azizova M.A., Nishanova S.R., Sarymsakov A.A. Synthesis of purified carboxymethyl cellulose for pharmaceutical, medical and food industries// Turkish Journal of Physiotherapy and Rehabilitation. 2021. -V.32, -№ 3. -pp. 3764-3772. (<https://www.turkjphysiotherrehabil.org/pub/pdf/321/32-1-454.pdf>). (Scopus: **IF=0,1**)

13. Yuldoshov Sh., Ergashova J.J., Bokieva I.T. Investigation of the Effect of the Concentration of Carboxymethyl Cellulose on the Physical and Mechanical Properties of Paper // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology Vol. 8, Issue 4 , April 2021, -pp.17215-17221.

II бўлим (II част; part II)

14. Yuldoshov Sh.A., Sarymsakov A.A., Ashurov N.Sh., Rashidova S.Sh. Kinetics of solid-phase carboxymethylation of cotton and microcrystalline cellulose// Macromolecules: An Indian Journal. 2014. -V. 10 (2). -pp. 69-72.

15. Atakhanov A.A., Yuldoshov Sh.A., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh. Investigation of reaction activity of cellulose and its products of acid hydrolysis// Macromolecules: an Indian Journal. 2015. -V.11 (2). -pp.051-057.

16. Yuldoshov Sh. A., Sarymsakov A. A., Goyipov I.Sh. Purified Carboxymethyl Cellulose for the Pharmaceutical Industry// International Journal of Advanced Science and Technology. 2020. -V.29(9s). -pp. 4733 - 4737.

17. Yuldoshov Sh.A., Goyipnazarov I.Sh., Nishonova S.R., Sarymsakov A.A., Karabaeva B.S., Azizova M.A. Synthesis of Carboxymethyl Cellulose from Powder and Microcrystalline Cellulose in Isopropyl Alcohol and Ethanol Medium// International Journal of Trend in Scientific Research and Development. 2021. Special Issue. -pp.56-60.

18. Yuldoshov Sh.A., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh. Investigation of solid-phase carboxymethylation of cotton and microcrystalline cellulose// Intern. conf. on Nanopolymeric systems on bases natural and synthetic polymers: Synthesis, properties and applications. -Tashkent, 2014, Book of abstracts, -pp. 99.

19. Йулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Карбоксиметилцеллюлоза для получения композиционных лекарственных препаратов// Республика илмий анжумани. -Наманган, 2015. -С. 10-11

20. Йулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Получение и физико-химические свойства низковязкой очищенной карбоксиметилцеллюлозы// Республиканская научно-техническая конференция. -Ташкент, 2015. -С. 53-55.

21. Ёулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Получение растворов карбоксиметилцеллюлозы методом замораживания-оттаивания// Республиканская научная конференция: Роль интеграции науки о полимерах и образования в инновационном развитии отраслей экономики. -Ташкент, 2015, -С. 75-76.

22. Yuldoshov Sh.A., Shukurov A.I., Sarymsakov A.A. Obtaining of purified carboxymethylcellulose with different degree of polymerization and degree of substitution// Международная конференция: Современные проблемы науки о полимерах. -Ташкент: ИХФП АН РУз, 2016. -С. 111-112

23. Ёулдошов Ш.А., Шукуров А.И., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Получение низковязкой карбоксиметилцеллюлозы на основе микрокристаллической и порошковой целлюлозы// Республика ил.амал анжумани.: Кимё саноатида инновацион технологиялар ва уларни ривожлантириш истиқболлари, -Ургенч: УрГУ, 2017. -С. 28.

24. Ёулдошов Ш.А., Шукуров А.И., Сарымсаков А.А. Исследование возможности получения низко- и высокозамещенных образцов карбоксиметилцеллюлозы на основе микрокристаллической и порошковой целлюлозы// Международная конференция: Актуальные проблемы физики и химии полимерных композитов а также технология конструктивных материалов. -Наманган, 2017. -С. 306.

25. Ёулдошов Ш.А., Шукуров А.И., Атабаев Ш., Сарымсаков А.А. Получение трудногорючей ДСП и повышение ее физико-механические свойства// Международная конференция: Актуальные проблемы физики и химии полимерных композитов а также технология конструктивных материалов. -Наманган, 2017. -С. 419.

26. Yuldoshov Sh.A., Shukurov A.I., Sarymsakov A.A. Suspension and monoapparatus obtaining technology of carboxymethylcellulose based on microcrystalline and powder cellulose// 12th International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds. -Tashkent, 2017. –pp. 247.

27. Yuldoshov Sh.A., Shukurov A.I., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh. Obtaining of fireproof, fire-retardant wood chipboard by using of carboxymethylcellulose// 12th International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds. Tashkent, 2017. –pp. 245

28. Ёулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А. Получение фармакопейной карбоксиметилцеллюлозы// Сборник материалов межд. конф.: Перспективы интенсивного подхода к инновационному развитию. -Наманган, 2018. -С. 155-157.

29. Ёулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А. Кинетика твердофазного карбоксиметилирования микрокристаллической и порошковой целлюлозы// Сборник материалов межд. конф.: Перспективы интенсивного подхода к инновационному развитию. -Наманган, 2018. -С. 157-158.

30. Ёулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А. Очищенная карбоксиметилцеллюлоза: получение, свойства и технология производства//

Узбекско-Казахский Симпозиум: Современные проблемы науки о полимерах. -Ташкент, 2018. -С132-134.

31. Йулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А. Реологические свойства растворов очищенной карбоксиметилцеллюлозы// Республика илмий-техникавий конференцияси: Табиий ва синтетик полимерлар кимёси ва технологиясининг ривожланиш истиқболлари. -Тошкент, 2019. -С. 26-27.

32. Yuldoshov Sh.A., Sarymsakov A.A. Purification of technical carboxymethylcellulose// VIII International Symposium on specialty polymers. - Karaganda, 2019. -pp. 54.

33. Йулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А., Курбанбаев Ш. Получение трудногорючей древесностружечных плит использованием низковязкой карбоксиметилцеллюлозы// Республиканская конференция: Современные проблемы науки о полимерах. -Ташкент, 2019. -С. 103-104.

34. Йулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А. Способы получения и свойства очищенной карбоксиметилцеллюлозы// Республиканская конференция: Современные проблемы науки о полимерах. -Ташкент, 2019. -С. 43-44.

35. Йулдошов Ш.А., Гойибназаров И.Ш., Бокиева И.Т., Сарымсаков А.А. Усовершенствованный и новый способ получения очищенной карбоксиметилцеллюлозы// Фан ва таълимни ривожлантиришда ёшларнинг ўрни: Республика миқёсидаги илмий ва илмий-техник конференцияси. - Тошкент, 2019. -С. 83-84.

36. Йулдошов Ш.А., Бакиева И.Т. Влияния содержание карбоксиметилцеллюлозы на физико-механические свойства бумаги// Международный научно- практический семинар: Инновационные технологии в производстве бумаги и отделки текстильных материалов. - Ташкент: ТИТЛП, 2019. -С. 126-127.

37. Йулдошов Ш.А. Очистка технической натрий карбоксиметилцеллюлозы// Илм-фан ва таълимнинг ривожланиш истиқболлари. -Тошкент, 2020. -С. 542-543.

38. Йулдошов Ш.А., Сарымсаков А.А., Курбанбаев Ш., Джураев С.М. Композиция из низковязкой КМЦ для производства трудногорючих древесно-стружечных плит// Международная Узбекско-Белорусская научно-техническая конференция: Композиционные и металлополимерные материалы для различных отраслей промышленности и сельского хозяйства. -Ташкент, 2020. -С. 248-250.

39. Йулдошов Ш.А., Холтураев Б., Гойибназаров И.Ш., Сарымсаков А.А. Очищенная карбоксиметилцеллюлоза: синтез, свойства и технология производства// Республиканская научная конференция: Современные проблемы науки о полимерах. -Ташкент, 2020. -С. 35-37.

40. Goyipnazarov I.Sh., Yuldoshov Sh.A., Nishonova S.R., Sarymsakov A.A. Purification of technical sodium of carboxymethyl cellulose by sulfuric acid// 3rd Global Congress on Contemporary Sciences and Advancements. -Rome, 2021. - pp. 201-203.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журнали» таҳририяида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Босишга рухсат этилди: 10.12.2021 йил.
Бичими 60x84 1/16, «Times New Roman»
гарнитурда рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табоғи:4,0. Адади 100. Буюртма № 228
Тел (99) 832 99 79, (97) 815 44 54.
Гувоҳнома reestr № 10-3279
“IMPRESS MEDIA” МЧЖ босмаҳонасида чоп этилган.
100031, Тошкент ш., Яккасарой тумани, Қушбеги кўчаси, 6-уй

