

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

ТОШКЕНТ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

САПАРОВ САНЖАРБЕК ЮСУПБОВЕВИЧ

**ҚАТТИҚ ФАЗАДА КАРБОКСИМЕТИЛКРАХМАЛНИНГ НАТРИЙЛИ
ТУЗИ СИНТЕЗИ ВА УНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

**02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар
02.00.04 – Физик кимё**

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

Тошкент – 2022

УЎТ 541.64:664.25:664.286

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on
chemical sciences**

Сапаров Санжарбек Юсупбоевич

Қаттиқ фазада карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи синтези
ва унинг физик-кимёвий хоссалари 3

Сапаров Санжарбек Юсупбоевич

Синтез натриевой соли карбоксиметилкрахмала в твердой фазе и его
физико-химические свойства 21

Saparov Sanjarbek

Synthesis of sodium salt of carboxymethyl starch in the solid phase and its
physico-chemical properties..... 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 42

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

ТОШКЕНТ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

САПАРОВ САНЖАРБЕК ЮСУПБОЕВИЧ

**ҚАТТИҚ ФАЗАДА КАРБОКСИМЕТИЛКРАХМАЛНИНГ НАТРИЙЛИ
ТУЗИ СИНТЕЗИ ВА УНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ**

**02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар
02.00.04 – Физик кимё**

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

Тошкент – 2022

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда табиий полимерлар асосида халқ хўжалиги, саноат, истеъмол ва бошқа соҳалар учун маҳсулот ва материаллар олишга эътибор катта. Чунки табиий полимерларнинг инсон саломатлиги ва атроф-муҳитга зарарли таъсири кам бўлиб, улар вақт ўтиши билан табиий шароитда безарар моддаларга парчаланadi. Ҳар йили захираси қайта тикланувчи хом ашёлардан олинadиган кўп тоннажли табиий полимерлардан бири бу крахмалдир. Ҳозирда крахмал ва унинг ҳосилалари қоғоз ва картон ишлаб чиқариш, нефть ва газ бурғулаш эритмаларини тайёрлаш, тиббиёт, фармацевтика, озиқ-овқат, тўқимачилик, полиграфия ва бошқа соҳаларда кенг қўлланилмоқда.

Бугунги кунда жаҳонда табиий полимерлар асосида биопарчаланувчи материаллар олишга эътибор кучаймоқда. Крахмал таркибида реакцион қобилиятли функционал гуруҳларнинг мавжудлиги эса уни кимёвий модификациялаш орқали у асосида янги материаллар олиш учун кенг имкониятлар яратади. Крахмалдан термопластик материаллар олиш, уни оддий ва мураккаб эфирлари, пайванд сополимерлари ва бошқа ҳосилалари синтези қилиш, уларни ишлаб чиқаришни ресурстежамкор технологияларини яратиш ҳамда улар асосида безарар, биопарчаланувчи янги материаллар олиш ва амалиётга кенг жорий қилишга оид тадқиқотларга катта эътибор қаратилган.

Мамлакатимиз крахмал ажратиб олиш мумкин бўлган ўсимлик хом ашёларига бой ҳисобланади, лекин шунга қарамай ушбу полимернинг энг кенг ишлатилadиган сувда эрувчан ҳосиласи карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи республикамизга импорт қилиб олиб келинмоқда. Республикамизда маҳаллий хом ашёлар асосида янги полимер материаллар яратиш ва уларни импорт қилинувчи маҳсулотлар ўрнига амалиётга жорий этиш муаммосини ечишга алоҳида эътибор қаратилиб, полимерлар асосида турли эритмалар учун стабилизаторлар, қуюқлаштирувчилар ва эмульгаторлар, гидрогеллар, пленкалар, композициялар ҳамда бошқа материаллар олишда муайян натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида “маҳаллий хом ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш, принципиал жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш, шу асосда ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлаш”¹ каби муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада маҳаллий хом ашёлардан табиий полимерлар ажратиб олиш, уларнинг турли ҳосилаларини синтез қилиш, хоссаларини тадқиқ қилиш, фойдаланиш жабҳаларини аниқлаш ва турли соҳаларда амалиётга тадбиқ этиш катта аҳамият касб этади.

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

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 10 апрелдаги ПФ-5707-сон “Республикамизда 2019-2021 йилларда фармацевтика соҳасини жадал ривожлантиришнинг кейинги чора-тадбирлари тўғрисида”ги Фармони, 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сон “Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида” ва 2020 йил 6 ноябрдаги ПҚ-4884-сон “Таълим-тарбия тизимини янада такомиллаштиришга оид қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида”ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация иши муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. “Кимё технологиялари ва нанотехнологиялари” устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи синтези ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш борасидаги тадқиқотлар ҳамдўстлик давлатлари орасида А.И.Жушман, Н.Д.Лукин, Е.К.Коптелова ва С.Ю.Братская каби рус олимлари томонидан кенг миқёсида олиб борилган. Ушбу соҳада ҳозирда, айниқса, интенсив изланишлар Хитойда олиб борилаётган бўлиб, бу борада X.Zhao, D.Zhang ва B.Wang каби хитой олимлари тадқиқотларини алоҳида таъкидлаб ўтиш лозим. Европада полшалик олим Т.Sprychaj крахмални модификациялаш соҳасида кенг кўламли изланишлар олиб бормоқда. Республикамизда крахмал ва унинг ҳосиласи, карбоксиметилкрахмал олиш ҳамда уларнинг хоссаларини тадқиқ қилиш борасида О.Ёриев, Г.А.Ихтиёрова, М.Амонов ва бошқаларнинг ишларини алоҳида таъкидлаб ўтиш лозим. Табиий полимерлар ва уларнинг ҳосилаларини тадқиқ қилишда академиклар Х.У.Усмонов, К.С.Ахмедов, С.Ш.Рашидова, М.А.Асқаров, А.С.Тураев, А.Т.Джалилов, Г.Р.Рахмонбердиев, профессорлар У.Н.Мусаев, Т.М.Бабаев, Ф.А.Магруппов, А.А.Саримсоқов, У.К.Ахмедов, Х.И.Акбаров, М.Г.Мухамедиевлар томонидан олиб борилган илмий тадқиқотлар муҳим аҳамиятга эга.

Крахмални кимёвий модификациялаш орқали карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузини олишнинг турли усуллари ва технологиялари мавжуд, ҳозирда ушбу маҳсулотлар дунёда миллионлаб тоннада ишлаб чиқарилади. Лекин Ўзбекистонда карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи турли соҳаларда катта миқдорда ишлатилишига қарамай ушбу полимерни ишлаб чиқариш мамлакатимизда саноат миқёсида йўлга қўйилмаган, маҳаллий жўхори навлари асосида ушбу маҳсулот олишнинг ресурстежамкор технологиялари ишлаб чиқилмаган. Ушбу полимер мамлакатимизга ҳозирда тўлиқ чет элдан импорт қилиб олиб келинади. Шунинг учун ҳам тадқиқот иши саноат аҳамиятига эга бўлган карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузини олиш технологияларини маҳаллийлаштириш ва янада такомиллаштиришга қаратилган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти А-12-69 “Крахмалнинг сувда эрувчан ва гель ҳосил қилувчи ҳосилалари олишнинг ресурстежамкор технологияларини ишлаб чиқиш” (2015-2017 йй.) ва А-11-5 рақамли “Топинамбур ўсимлиги илдиз меваларидан инулин ва унинг ҳосилаларини олиш технологиясини ишлаб чиқиш” (2015-2017 йй.) мавзусидаги амалий лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади маҳаллий жўхори навларидан ажратиб олинган крахмални қаттиқ фазада модификациялаш орқали карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузини олиш ҳамда олинган маҳсулотнинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

жўхори крахмалини модификациялаш жараёнини тадқиқ қилиш орқали карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузини олишнинг ресурстежамкор усулини аниқлаш;

олинган маҳсулотнинг сирт ва структуравий морфологиясини, термик ва бошқа хусусиятларини тадқиқ қилиш;

карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи сувли эритмаларининг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш;

олинган карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузидан амалиётда фойдаланиш соҳаларини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти жўхори крахмали ҳамда уни карбоксиметиллаш орқали олинган карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети жўхори крахмалининг сувли эритмада ва қаттиқ фазада карбоксиметиллаш жараёни, ҳосил бўлган карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузини физик-кимёвий хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Сканерловчи электрон микроскопия, ИҚ-спектроскопия, гравиметрия, рентгенофаза таҳлил, ротацион вискозиметрия, потенциометрия, термогравиметрия ва бошқа замонавий усуллар.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор маҳаллий жўхори навларидан ажратиб олинган крахмални сувли эритмаларда ва қаттиқ фазада модификация қилиш орқали карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи олинган;

крахмални модификация жараёнига турли омиллар таъсири ўрганилиб, қаттиқ фазада алмашилиш даражаси юқори бўлган маҳсулот олиш шароитлари аниқланган;

қаттиқ фазада крахмални карбоксиметиллашда реакцион аралашмани оз миқдорда спиртлар билан намлаш реакцияга каталитик таъсир кўрсатиши аниқланган;

карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузининг морфологик, термик хоссалари, сувда эрувчанлиги унинг алмашилиш даражаси ҳамда модификациялаш усулига боғлиқ эканлиги аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

маҳаллий жўхори навларидан ажратиб олинган крахмалдан қаттиқ фазада карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи олишнинг ресурстежамкор усули аниқланган;

олинган маҳсулотдан эритмаларнинг қовушқоқлигини оширувчи восита сифатида фойдаланиш мумкинлиги аниқланган;

синтез қилинган карбоксиметилкрахмалнинг натрийли туздан суспензияларни стабиллашда стабилизатор сифатида фойдаланиш мумкинлиги исботланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги ишда қўлланилган замонавий физик-кимёвий усуллар – ИҚ-спектрофотометрия, сканерловчи электрон микроскопия, ротацион вискозиметрия, термик анализ ҳамда моддаларни анализ қилишнинг турли кимёвий усуллари билан фойдаланилгани билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти маҳаллий жўхори крахмали асосида олинган карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузининг алмашиниш даражасига ҳамда физик-кимёвий хоссаларига уни синтез қилиш усули ва турли омиллар таъсири аниқлангани билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти маҳаллий жўхори крахмалидан карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи олишнинг ресурстежамкор усули ишлаб чиқилгани ва олинган маҳсулотларнинг бурғулаш эритмалари компонентлари ҳамда сувли суспензияларнинг стабилизаторлари сифатида амалий синовлардан ўтказилгани билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Маҳаллий жўхори крахмалини қаттиқ фазада кимёвий модификациялаш йўли билан карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи олиш ҳамда унинг физик-кимёвий хоссалари бўйича олинган натижалар асосида:

карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи ўсимликларни кимёвий химоя қилиш воситаларини суспензия концентратини тайёрлаш учун “Elektrokimyozavod” ҚК АЖ амалиётига жорий этилган (“Elektrokimyozavod” ҚК АЖ 2021 йил 3-майдаги № 92-сон маълумотномаси). Натижада суспензия концентратини тайёрлашда импорт қилинувчи кимёвий хом ашё миқдорининг қисман камайишига ва суспензия таннархини 3-5 % арзонлаштириш имконини берган;

карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузини бурғулаш эритмаларини тайёрлаш учун “Gissarneftgaz” ҚК амалиётига жорий этилган (“Gissarneftgaz” ҚК 2020 йил 22-октябрдаги 1703/ОКиНТ-10-сон маълумотномаси). Натижада бурғулаш эритмаларига олинган карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи қўшилиши импорт қилинувчи кимёвий реагентлар миқдорини қисман камайтириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Диссертация ишининг натижалари 7 та, жумладан, 3 та халқаро ва 4 та республика илмий-амалий анжуманларига тақдим қилиниб, муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 18 та илмий иш чоп этилган, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 5 та мақола, жумладан, 3 таси республика ва 2 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат. Диссертациянинг ҳажми 113 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

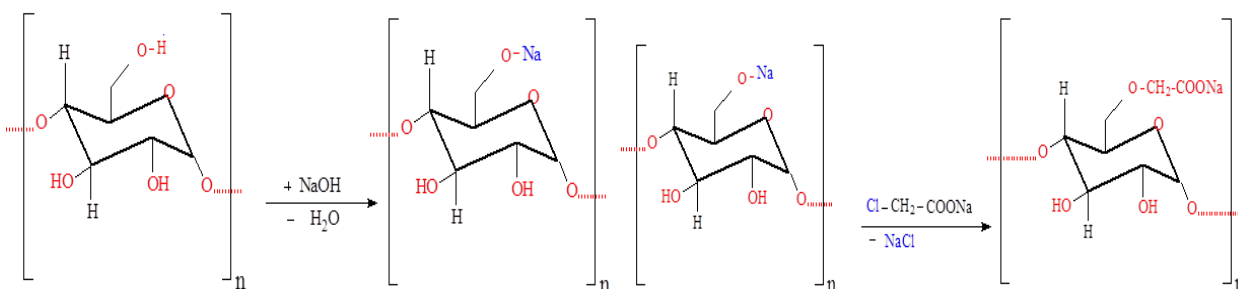
Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти ёритилган, натижаларни амалиётга жорий қилиш, нашр этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Крахмални кимёвий модификациялаш усули билан сувда эрувчан ҳосилаларини олиш ва уларнинг хоссалари”** номли биринчи бобида табиий крахмал, унинг тузилиши, хоссалари ҳамда уни кимёвий модификациялаш йўли билан турли сувда эрувчан ҳосилаларини олиш усуллари, олинган моддаларнинг ишлатилиш соҳалари ҳамда истиқболларига оид адабий маълумотлар кўриб чиқилган ва таҳлил қилинган. Ушбу бобда Na-КМК олиш усуллари, технологияси ва уларнинг бир-биридан фарқлари, унинг хоссалари ҳамда ишлатилиш соҳаларига алоҳида эътибор қаратилган. Адабий маълумотлар умумлаштирилган ва илмий-таҳлилий хулосалар чиқарилган, улар асосида диссертация ишининг мақсади, вазифалари, долзарблиги ва муҳимлиги белгилаб берилган.

Иккинчи боб **“Крахмални карбоксиметиллаш ва олинган маҳсулотларнинг хоссаларини тадқиқ қилиш услублари”** деб номланиб, унда қўлланилган моддалар ва реактивларнинг тавсифи, крахмални карбоксиметиллаш усуллари ҳамда шароитлари, олинган маҳсулотнинг морфологик, термик, гидродинамик ва бошқа хоссаларини тадқиқ қилишда қўлланилган тадқиқот услублари келтирилган.

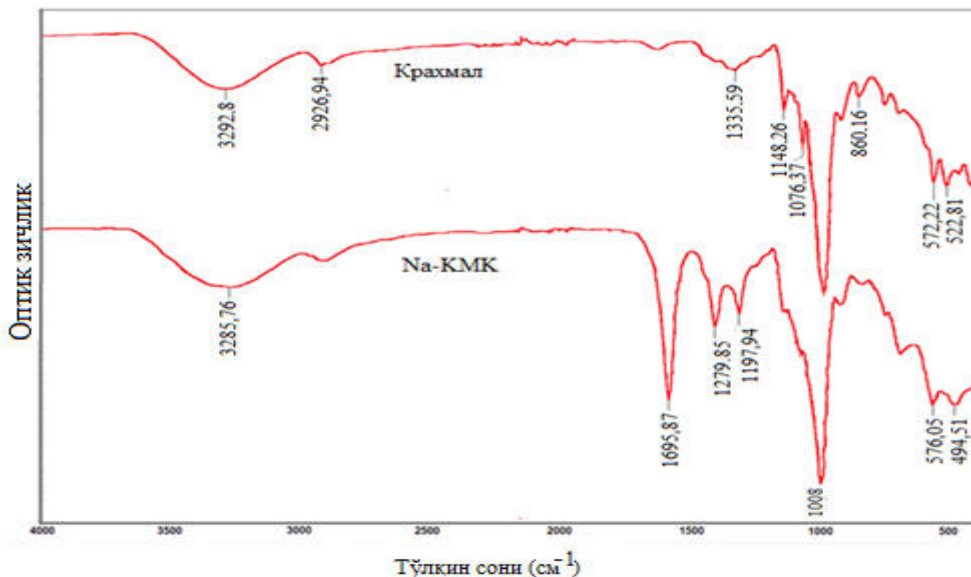
“Жўхори крахмалини карбоксиметиллаш орқали карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузини олиш” номли учинчи бобда маҳаллий жўхори навларидан ажратиб олинган крахмални сувли эритмаларда ҳамда қаттиқ фазада карбоксиметиллаш орқали Na-КМК синтез қилиш ва жараёнларга турли омиллар таъсирини ўрганишга оид тадқиқотлар натижалари келтирилган. Республикада крахмал ажратиб олиш мумкин бўлган ўсимлик манбаларининг бир неча турлари мавжуд бўлиб, улардан

ажратиб олинган крахмалнинг таннархи хом ашё манбасининг тури, уларнинг захираси, ундаги крахмал миқдори ҳамда уни ажратиб олиш технологиясига боғлиқ. Техник ва иқтисодий таҳлиллар ҳозирда мамлакатимизда жўхоридан крахмал ажратиб олиш иқтисодий жиҳатдан ҳамда техник жараёнлар кўрсаткичлари бўйича энг арзон бўлишини кўрсатиб берди. Шунинг учун ҳам ишда Na-КМК синтез қилиш учун маҳаллий жўхори навларидан ажратиб олинган крахмалдан фойдаланилди. Крахмални карбоксиметиллаш сувли эритмада ва қаттиқ фазада амалга оширилиб, бунда крахмалга аввал ишқор билан ишлов берилди, сўнгра ҳосил бўлган маҳсулот монохлорсирка кислотасининг натрийли тузи билан (Na-МХСК) реакцияга киришади. Ушбу икки усул учун ҳам реакцияни қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



1-расм. Na-КМК ҳосил бўлиш механизми.

Олинган маҳсулотнинг идентификацияси унинг ИҚ-спектрларини таҳлил қилиш орқали амалга оширилди (2-расм).



2-расм. Жўхори крахмали ва Na-КМК намуналарининг ИҚ-спектрлари.

2-расмдан кўриниб турибдики, табиий крахмал ва Na-КМКнинг ИҚ-спектрларида 3000-3600 cm^{-1} соҳаларда ОН гуруҳларга тегишли чўкқилар, 2800-2900 cm^{-1} соҳаларда эса С-Н гуруҳларга тегишли унча катта бўлмаган чўкқилар кузатилади. 1150 ва 1300 cm^{-1} соҳалардаги валент тебранишлар $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ боғларга тегишли. Расмдан, шунингдек, крахмал ва Na-КМКнинг ИҚ-спектрлари бир-бири билан таққосланганда сезиларли фарқлар кузатилади. 1635, 1655 ва 1760 cm^{-1} соҳаларда крахмалнинг ИҚ-спектрида

мавжуд бўлмаган, лекин Na-КМКни карбоксил гуруҳларининг С=О боғи тебранишига тегишли интенсив ютилиш чўққилари кузатилади.

Na-КМКнинг идентификацияси, шунингдек, унинг СЭМ микроскопи микроанализатори ёрдамида олинган энергиядисперс рентген спектрлари асосида элемент таркибини аниқлаш орқали ҳам амалга оширилган.

Олинган маҳсулотнинг алмашилиш даражаси (АД) уч хил кимёвий усул билан амалга оширилди: тўғридан тўғри титрлаш, тескари титрлаш ва мис тузлари шаклида чўктириш. Маҳсулотнинг АДни аниқлаш усулларини бир-бирига солиштириш натижасида тўғридан-тўғри титрлаш усули ёрдамида топилган АД қийматлари тескари титрлаш ва мис тузлари шаклида чўктириш усуллари билан ҳисобланган натижалардан кичикроқ қийматларга эга эканлиги аниқланди. Тескари титрлаш ва мис тузлари шаклида чўктириш усуллари ёрдамида топилган АД эса бир-бирига жуда яқин бўлиб, ўзаро фарк 5 %дан камни ташкил қилади. Шунинг учун ҳам ишда кейинчалик синтез қилинган Na-КМК намуналарининг АДни аниқлашда тескари титрлаш усулидан фойдаланилди. Чунки бу усул Na-КМКни мис тузлари шаклида чўктириш усулига қараганда тезкорроқ усул ҳисобланади.

Амалиётда керакли маҳсулот ишлаб чиқаришнинг энг мақбул усулларини аниқлаш, яъни юқори унум билан сифатли маҳсулот олиш шароитларини аниқлаш катта аҳамият касб этади. Бу реагентлар сарфининг камайишига, энергия тежамкорлиги ва иқтисодий жиҳатдан энг арзон маҳсулот ишлаб чиқаришни ташкил қилиш учун муҳим омил ҳисобланади. Шунинг учун ҳам ишда реакция аралашмадаги дастлабки реагентлар нисбатини крахмалнинг сувли эритмада карбоксиметиллаш реакциясига таъсирини ўрганиш мақсадида крахмал NaOH:Na-MXCK нисбатларини ўзгартириш орқали Na-КМК синтези амалга оширилди. Бунда моддалар нисбати моль улушда олиниб, крахмалнинг моль улуши сифатида унинг бир элементар звеноси молекуляр массасидан фойдаланилди. Тадқиқотлар сувли эритмада крахмални карбоксиметиллаш учун энг оптимал ванна модули 20:1 эканлигини кўрсатди. 1-жадвалда сувли эритмада крахмални карбоксиметиллашда ҳосил бўлган Na-КМК намуналарининг АДсига дастлабки реагентлар нисбатининг таъсири келтирилган.

1-жадвал

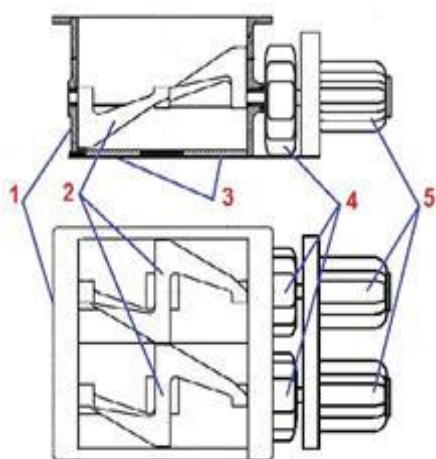
Na-КМК алмашилиш даражасига дастлабки реагентлар нисбатининг таъсири.

Реакция давомийлиги 60 минут, ҳарорат 25 °С. Ванна модули 20:1.

№	Реагентлар моль улуши			АД
	Крахмал	NaOH	Na-MXCK	
1	1	0,25	0,25	0,16
2	1	0,5	0,5	0,38
3	1	0,75	0,75	0,54
4	1	1,0	1,0	0,65
5	1	1,25	1,25	0,74
5	1	1,5	1,5	0,82
7	1	1,75	1,75	0,71
8	1	2,0	2,0	0,62

Жадвалдаги келтирилган натижалардан кўриниб турибдики, реакция аралашмада ишқор ва Na-MXCK концентрацияси ортиши билан ҳосил бўлаётган маҳсулотнинг АДси ҳам ортиб боради, маълум бир нисбатдан сўнг эса унинг ортиб бориши деярли амалда ўзгаришсиз қолади. Бу ҳолатни реагентларнинг қўшимча реакцияларга сарф бўлиши билан тушунтириш мумкин. Тадқиқотлар натижасида Na-КМК синтези учун бошланғич реакция аралашмадаги крахмал Na-MXCK:NaOH ўзаро 1:1,5:1,5 моль улуш нисбатлари оптимал деб топилди ва кейинчалик барча реакцияларда маҳсулот олиш учун ушбу нисбатдан фойдаланилди.

Сувли эритмада Na-КМК олишнинг энг катта камчиликларидан бири бу ҳосил бўлган маҳсулотни эритмадан чўктириб олиш учун нисбатан қиммат бўлган этанол, изопропанол каби спиртларнинг кўп миқдорда сарфланиши ҳисобланади. Бундан ташқари чўктириб олинган маҳсулотни қуриштириш кўп вақт талаб қилиши ва энергия сарфига олиб келиши натижасида ушбу усул катта миқдорда Na-КМК ишлаб чиқариш учун мақбул усул эмас эканлиги аниқланди. Шунинг учун ҳам ишда Na-КМК олишнинг ресурстежамкор усулини аниқлаш мақсадида крахмални қаттиқ фазада ҳам карбоксиметиллаш жараёни тадқиқ қилинди. Ушбу усулда катта миқдорда эритувчидан фойдаланилмайди, натижада ҳосил бўлган маҳсулотнинг қуриш муаммоси ҳам бартараф этилади. Қаттиқ фазада крахмални кимёвий модификациялаш лаборатория шароитида механокимёвий усулда олиб борилди, натижалар ушбу усулнинг истиқболли эканлигини кўрсатди. Шунинг учун ҳам кейинги тадқиқотларда йирик миқдорда маҳсулот олиш мақсадида Na-КМК олиш жараёни махсус қурилма ёрдамида олиб борилди. Ушбу қурилма қарама-қарши томонга айланувчи қўш Z шаклидаги аралаштиргичлар билан жиҳозланган махсус бункер ва аралаштиргичлар ҳаракатини таъминловчи электр мотор ҳамда редуктордан ташкил топган. Қурилманинг схемаси 3-расмда келтирилган.



3-расм. Крахмални қаттиқ фазада карбоксиметиллаш қурилмаси схемаси:
1-бункер, 2-Z-шаклга эга пичоклар, 3-маҳсулотни чиқариб олиш эшикчалари, 4-роторлар, 5-электромоторлар.

Қурилмада реакция, асосан, механокимёвий реакциялар ҳисобига боришини ҳисобга олган ҳолда бошланғич реагентлар бир-бири билан яхшироқ таъсирлашиши учун унинг аралаштиргичлари ва бункер деворлари орасида тиркишлар минимал бўлиши таъминланди. Қаттиқ фазада крахмални карбоксиметиллаш хона ҳароратида (25-28°C) олиб борилди. Тадқиқот натижаларига кўра бошланғич аралашмалар қуруқ ҳолатда бўлганида уларнинг реакцияга киришиши жуда секинлик билан боради.

Реагентларни узок вақт (2 соат) курук ҳолатда аралаштирилганда ҳосил бўлган маҳсулотнинг АДси қиймати 0,24 дан ошмаслиги маълум бўлди. Шунинг учун ҳам ишда реагентлар орасида реакция боришини тезлаштириш мақсадида бошланғич аралашмага маълум миқдорда эритувчилар: сув, турли спиртлар ва сув-спирт аралашмалари қўшилди. Ушбу эритувчиларнинг асосий вазифаси реакцион аралашманинг умумий намлигини ошириш бўлгани учун ҳам улар чекланган ҳажмда қўшилиб, уларнинг миқдори курук реагентлар массасига нисбатан 10-20 %ни ташкил қилди. Эритувчиларнинг бир текисда тақсимланиши учун улар аралашмага махсус қурилма орқали пуркаш йўли билан қўшилди. Тадқиқотлар реакцион аралашманинг маълум даражада намланиши крахмалнинг карбоксиметилланиш реакциясининг тезлиги ортишига ҳамда қўлланилган усулнинг юқори самарага эга эканлигини кўрсатиб берди. Натижада ҳосил бўлган маҳсулот юмшоқ кукунсимон модда ҳолатида бўлиб, у оддий шароитда шароитда 2-3 соат давомида намлигини тўлиқ 5 %гача йўқотади. Ҳароратни 50 °Сгача қўтариш орқали куриш жараёнини 15-20 минутгача камайтириш мумкин. Тадқиқотларда реакцион аралашмани намлаш учун фойдаланилган эритувчилар табиатининг ҳам реакция натижасида ҳосил бўлаётган Na-КМКнинг АДга катта таъсир кўрсатиши аниқланди (2 жадвал).

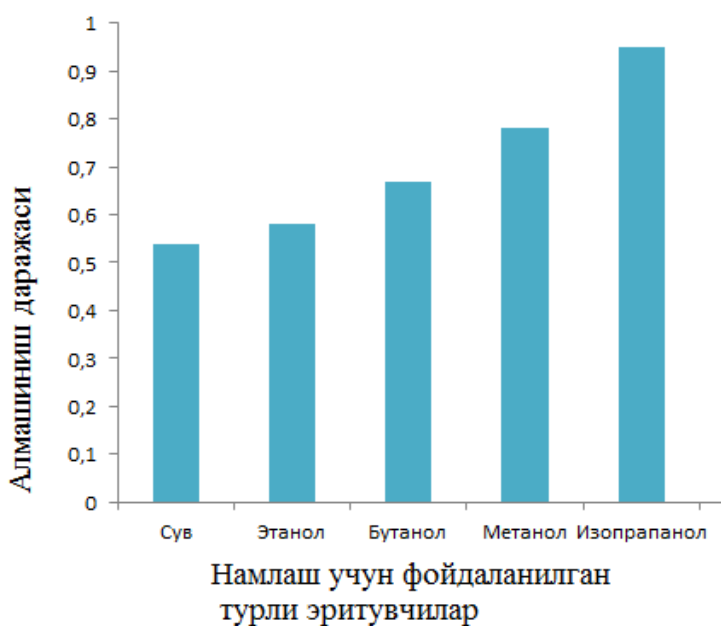
2-жадвал

Бошланғич реагентлар моль нисбатларининг ҳамда бошланғич аралашмани намлаш учун фойдаланилган эритувчилар турининг Na-КМКнинг АДга таъсири (Реакция давомийлиги 30 мин., ҳарорат 25 °С).

№	Реагентлар моль нисбати, АГУ:NaOH:Na-MXCK	Реакцион аралашмани намлаш учун фойдаланилган эритувчи	АД, Na-КМК
1	1:0,5:0,5	Сув	0,25
2	1:1:1	Сув	0,54
3	1:1,5:1,5	Сув	0,70
4	1:1:1	Этанол	0,38
5	1:1,5:1,5	Этанол	0,52
6	1:1:1	Этанолнинг 20 % эритмаси	0,71
7	1:1,5:1,5	Этанолнинг 20 % эритмаси	0,75
8	1:1:1	Этанолнинг 80 % эритмаси	0,77
9	1:1,5:1,5	Этанолнинг 80 % эритмаси	0,81
10	1:1:1	Изопропанол	0,74
11	1:1,5:1,5	Изопропанол	0,79
12	1:1:1	Изопропанолнинг 20 % эритмаси	0,83
13	1:1,5:1,5	Изопропанолнинг 20 % эритмаси	0,86
14	1:1:1	Изопропанолнинг 80 % эритмаси	0,89
15	1:1,5:1,5	Изопропанолнинг 80 % эритмаси	0,95

Жадвалда келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, крахмалга нисбатан ишқор ҳамда Na-MXCK моль нисбатининг ортиб бориши билан ҳосил бўлаётган Na-KMKнинг ҳам АД қиймати ошиб бормоқда. Шунингдек, намловчи сифатида турли спиртлардан фойдаланиш реакциянинг боришига каталитик таъсир кўрсатиши аниқланди. Адабий маълумотларда бошқа полисахарид – целлюлозанинг карбоксиметиллаш реакциясида ҳам спиртларнинг бундай каталитик таъсирга эга эканлиги келтирилган.

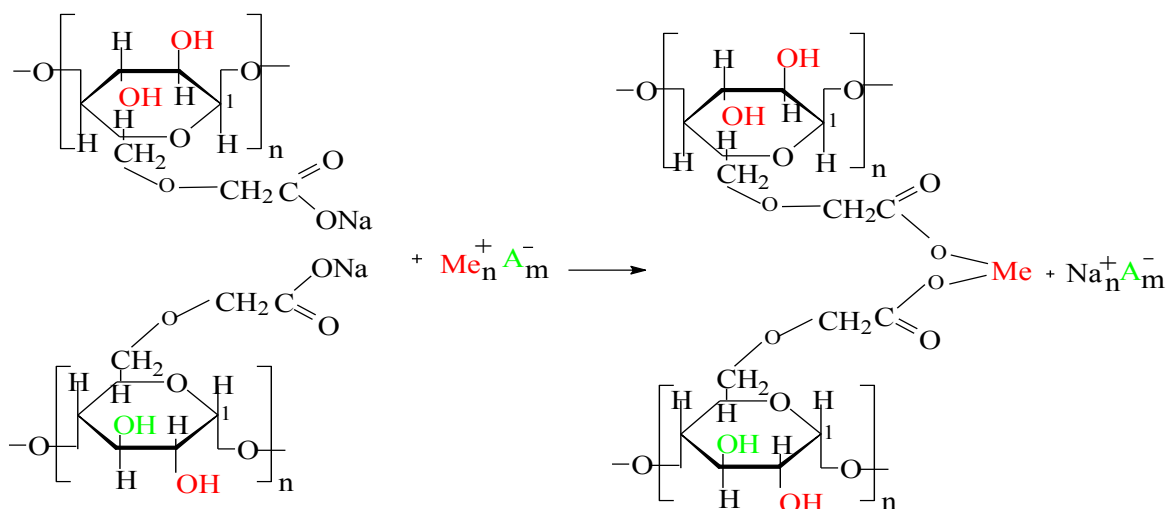
4-расмда келтирилган диаграммада қаттиқ фазада крахмални модификациялашда реакцион аралашмани намлаш учун фойдаланилган эритувчилар турининг ҳосил бўлаётган Na-KMKнинг АДсига таъсири келтирилган.



4-расм. Бошланғич реакцион аралашмани намлаш учун фойдаланилган турли эритувчиларнинг ҳосил бўлган Na-KMKнинг алмашиниш даража-сига таъсири.

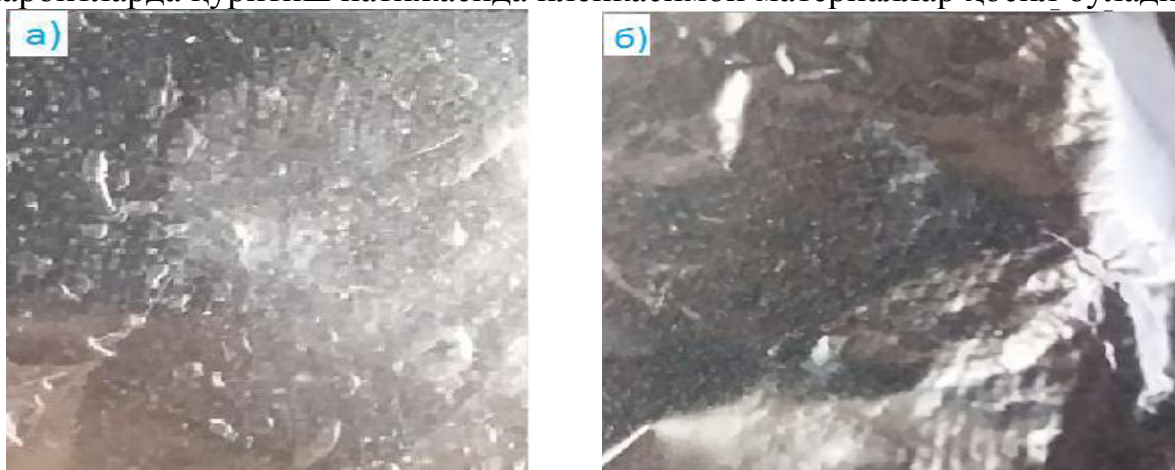
Тадқиқотлар натижасида қаттиқ фазада крахмални карбоксиметиллаш усули билан олинган Na-KMKнинг АДси сувли эритмада олинган Na-KMKнинг АДсига нисбатан пастроқ қийматга эга бўлиши аниқланди. Шу билан бирга қаттиқ фазада Na-KMK олишда эритувчи микдори 25-30 баробар камроқ сарфланади. Бу олинган маҳсулотни қуриштириш учун вақт ва энергия сарфининг бир неча баробар камайишига ҳам олиб келади.

Тадқиқотларда Na-KMK сувли эритмаларига турли икки ва уч валентли металл тузлари қўшилганда уларнинг чин эритмаларида ивиқланиш ҳодисаси юз бериши кузатилди. Ушбу ивиқлардан маълум шароитларда пленкалар олиш мумкинлиги аниқланиб, бу Na-KMK асосида табиий шароитларда безарар моддаларга парчаланувчи биопарчаланувчи пленкалар олиш имконини беради. Шунинг учун ҳам ишда Na-KMKнинг сувли эритмаларига турли металл тузларини таъсир қилиш орқали пленкалар ҳосил бўлиш жараёни тадқиқ қилинди. Кўп валентли металл ионлари сувли эритмаларда Na-KMK макромолекулаларидаги функционал гуруҳлар билан ўзаро реакцияга киришиб, макромолекулалараро чоклар ҳосил қилиш реакциясини куйидаги схема бўйича тасвирлаш мумкин:



5-расм. Na-КМК макромолекулаларининг металл ионлари иштирокида чокланиш механизми.

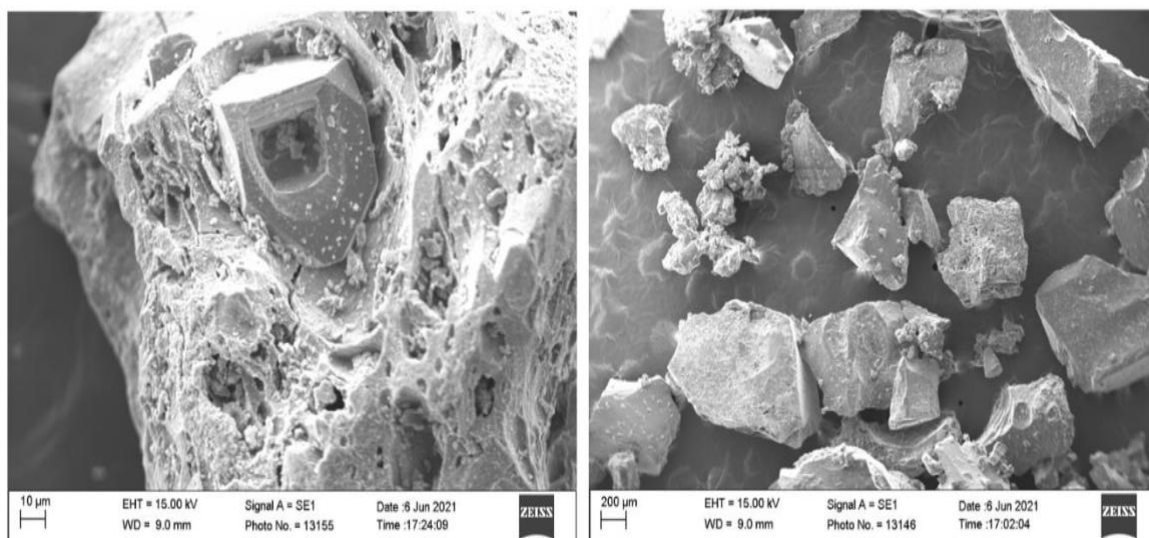
Келтирилган реакция натижасида ҳосил бўлган ивиқларни маълум шароитларда қуритиш натижасида пленкасимон материаллар ҳосил бўлади.



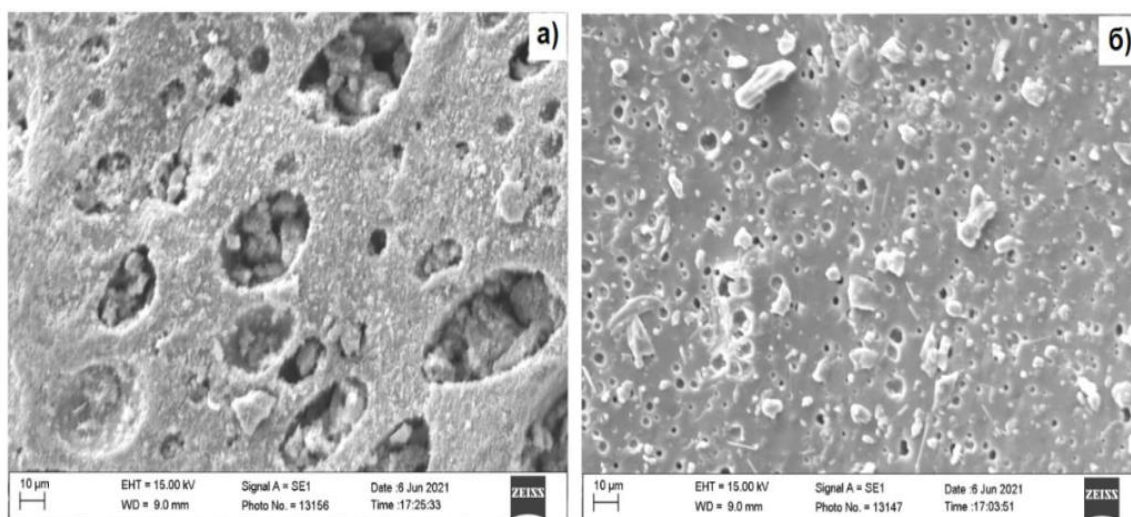
6-расм. Na-КМК эритмасига $ZnSO_4$ эритмаси қўшиш орқали олинган полимер плёнкасининг ташқи кўриниши. А) 0,025 М $ZnSO_4$ қўшиш орқали олинган плёнка; Б) 0,05 М $ZnSO_4$ қўшиш орқали олинган плёнка.

Олинган плёнкалар сувли эритмаларда эримайди, фақат маълум даражада бўкиши аниқланди. Na-КМК эритмаларидан пленкалар олиш учун икки валентли металл тузлари сифатида $CaCl_2$, $MgCl_2$, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, уч валентли металл тузлари сифатида $FeCl_3$, $Al(NO_3)_3$ фойдаланилди. Полимерларнинг эритмаларига қўшилаётган металл тузлари концентрацияси қанчалик катта бўлса ивиқланиш шунчалик тез бориши ҳамда ҳосил бўлаётган пленкаларнинг бўкиш даражаси кичик бўлиши аниқланди. Бундай пленкалардан келгусида турли биопарчаланувчи гидрогеллар олиш ҳамда доривор моддаларни ташишда фойдаланиш мумкин.

Диссертациянинг “**Карбоксиметилкрахмални натрийли тузини сирт юзаси ва структуравий морфологияси ҳамда термик анализи**” номли тўртинчи бобида қаттиқ фазада синтез қилинган Na-КМК намуналарининг морфологик ва термик анализлари натижаларининг таҳлиллари келтирилган.



7-расм. Сувли эритмада олинган Na-КМК намунасининг турли масштабдаги СЭМ микрофотосуратлари.

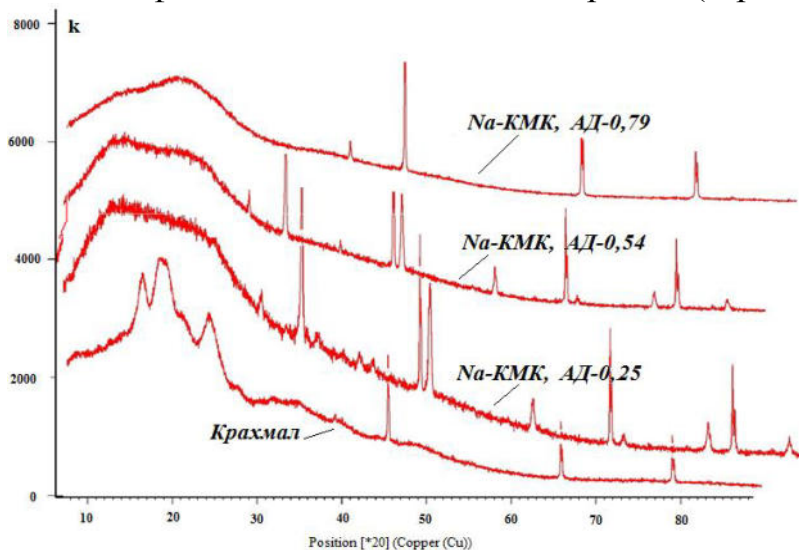


8-расм. Спирт эритмаси иштирокида қаттиқ фазада олинган Na-КМК намунасининг турли масштабдаги СЭМ микрофотосуратлари.

7 ва 8-расмларда келтирилган микрофотосуратлардан кўришиб турибдики, сувли эритмада ва қаттиқ фазада олинган Na-КМК намуналарининг тузилиши бир-биридан катта фарқ қилади. Сувли эритмада олинган маҳсулотнинг ғоваклари қаттиқ фазада олинган маҳсулотникига нисбатан кам эканлиги яққол кўришиб турибди. Na-КМК намуналаридаги ушбу фарқ уларнинг сувда эрувчанлигига ҳам таъсири қилади, яъни қаттиқ фазада олинган Na-КМК намунаси АДдан фарқли равишда сувли эритмада олинган маҳсулотга нисбатан тезроқ ва осонроқ эрийди. Бунинг сабабини қаттиқ фазада спирт эритмаси билан намланган аралашма реакцияси натижасида ҳосил бўлган Na-КМКнинг микроғоваклари кўп бўлгани учун ҳам унинг ички қисмига эритувчининг кириши осонлиги билан тушунтириш мумкин.

Маълумки, крахмал донларида кристалл ва аморф ҳудудлар мавжуд бўлиб, кристалл ҳудудларга эритувчи молекулалари кириб бориши жуда қийин бўлганлиги учун ҳам у оддий шароитда сувда эримайди.

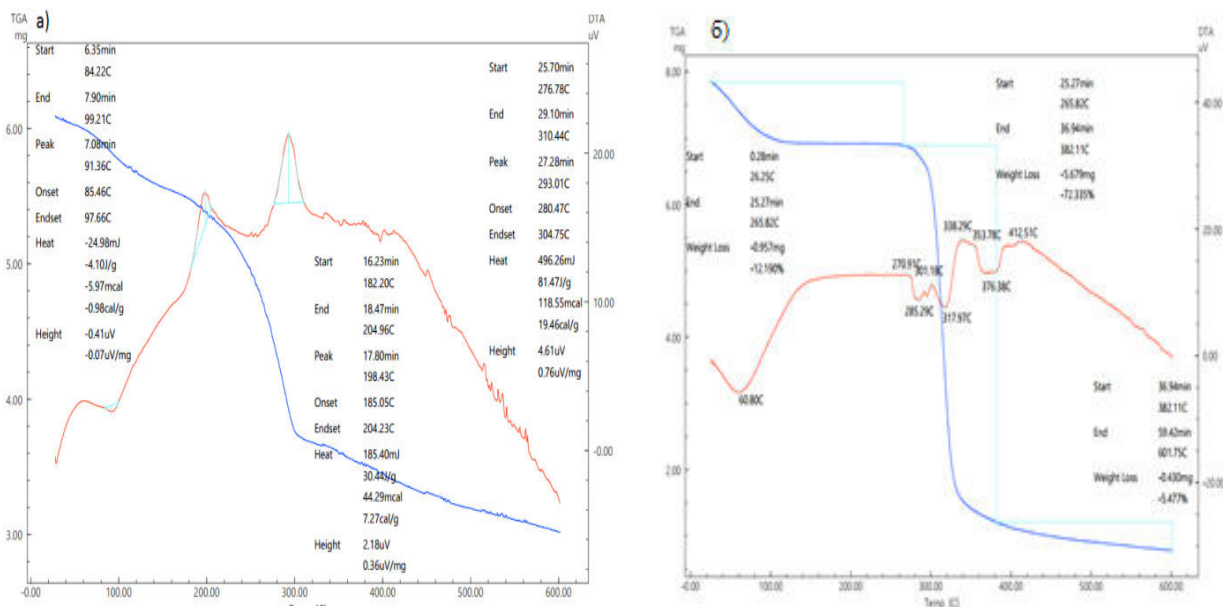
Карбоксиметиллаш жараёни крахмалнинг фазавий тузилишига қандай таъсир кўрсатишини аниқлаш мақсадида унинг ва Na-КМК намуналарнинг рентгенофаза анализи амалга оширилди (9-расм).



9-расм. Крахмал ва турли АДга эга бўлган Na-КМК намуналарининг дифрактограммалари

9-расмдан кўришиб турибдики, жўхори крахмали дифрактограммасида 18-27° оралиғидаги соҳаларда аниқ чўққилар мавжудлиги унинг таркибида маълум даражада кристалл ҳудудлар борлигидан далолат беради. Na-КМК дифрактограммасида ушбу соҳадаги чўққилар йўқолган, бу эса крахмалдан

модификациялаш жараёнида унинг таркибидаги кристалл ҳудудларнинг парчаланишидан дарак беради. Бу Na-КМКни крахмалдан фарқли равишда тўлиқ аморф полимер деб қараш мумкинлигини кўрсатади.



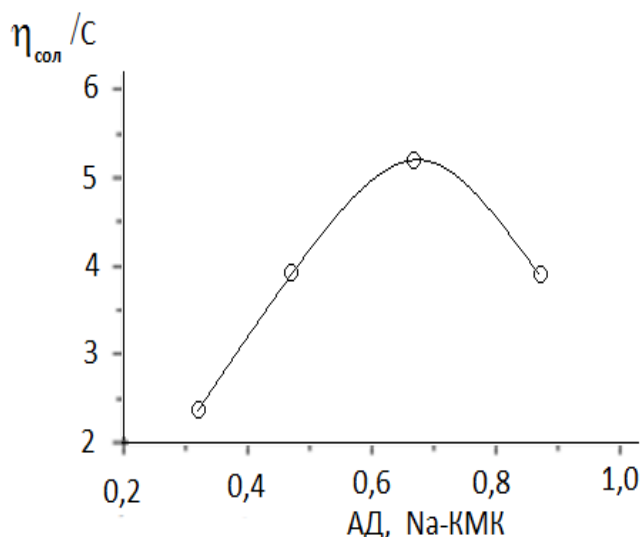
10-расм. Жўхори крахмали (а) ва (б) қаттик фазада изопропанол билан реакцион аралашмани намлаш ёрдамида олинган Na-КМК намуналарининг ДТА ва ТГА анализ эгри чизиқлари.

Моддаларнинг структураси ҳамда термик хусусиятлари тўғрисидаги маълумотлар уларнинг хоссаларини тадқиқ қилишда муҳим аҳамиятга эга. Шунинг учун ҳисобга олган ҳолда ишда Na-КМК намуналарини дериватограф ёрдамида термогравиметрик (ТГА) ва дифференциал термик анализи (ДТА)

амалга оширилди. 10-расмда каттиқ фазада изопропанол иштирокида олинган Na-КМК намуналари ва крахмалнинг ДТА ва ТГА анализ деривотограммалари келтирилган. Олинган натижалардан кўриниб турибдики, Na-КМК крахмалдан кўра пастроқ ҳароратда парчалана бошлайди. Шу билан биргаликда крахмалда боғланган сувнинг миқдори кўпроқ эканлигини ҳам кузатиш мумкин. Крахмалнинг максимал парчаланиш тезлиги 16 %/минутни ташкил қилса Na-КМК намунасининг парчаланиш тезлиги 13 %/минни ташкил қилади. Намуналарни 600 °С ҳароратгача қиздириш натижасида Na-КМК намунасида учувчи моддалар ҳосил қилган қолдиқ миқдори 32 % атрофида эканлиги, крахмал учун эса бу кўрсаткич 9,9 %ни ташкил қилиши аниқланди. Буни Na-КМК парчаланиши натижасида нисбатан ҳароратга барқарор натрий тутган тузлар ҳосил бўлиши билан изоҳлаш мумкин.

Диссертациянинг **“Карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузини сувли эритмаларининг физик-кимёвий хоссалари”** номли бешинчи бобида каттиқ фазада синтез қилинган Na-КМК намуналарининг суюлтирилган ва юқори концентрацияли сувли эритмаларининг гидродинамик ва реологик хоссалари ўрганилган.

Крахмални модификация қилишнинг асосий мақсадларидан бири унинг сувда эрувчан ва бўқувчан ҳосилаларини олиш ҳисобланади, чунки улардан турли эритмалар, суспензиялар ва эмульсиялар тайёрлашда кенг фойдаланилади. Шу сабабли ҳам ишда каттиқ фазада олинган Na-КМКнинг суюлтирилган ва концентрланган сувли эритмаларининг гидродинамик хоссалари тадқиқ қилинди. Суюлтирилган эритмаларнинг гидродинамик хоссалари вискозиметрик усулда, 10 %ли концентрланган эритмалари эса ротацион вискозиметрия усули билан тадқиқ қилинди.

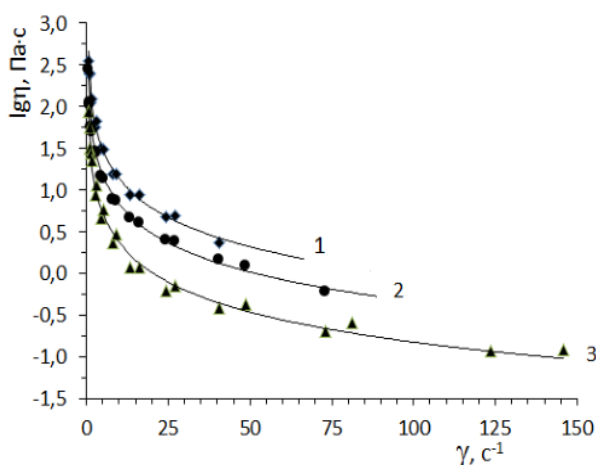


11-расм. Na-КМК сувли эритмаларининг келтирилган қовушқоқлиги уларнинг АД қийматига боғлиқлиги.

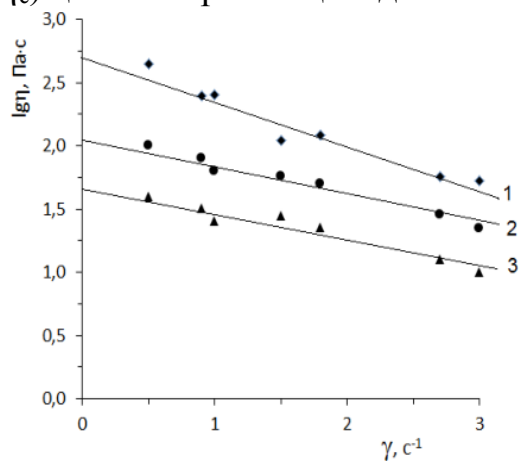
Вискозиметрия усули билан Na-КМК эритмаларининг келтирилган қовушқоқлигини эритма концентрациясига боғлиқлиги ўрганилганда намуналарининг АДдан қатъий назар эритма концентрацияси камайиши билан уларнинг келтирилган қовушқоқлиги ошиб бориши, яъни эритмаларнинг полиэлектродитларга хос хоссага эга эканлиги аниқланди. Шу билан биргаликда Na-КМК эритмасининг келтирилган қовушқоқлигини унинг АДсига боғлиқлиги максимум орқали ўтиши ҳам аниқланди (11-расм).

11-расмдан кўриниб турибдики, Na-КМК намуналарининг $AD=0,70$ гача ортиб бориши билан уларнинг келтирилган қовушқоқлиги секин-аста ортиб боради, лекин AD нинг келтирилган қийматдан кўпайиши билан уларнинг қовушқоқлиги бирдан камайиши кузатилди. Бу аввал Na-КМК макромолекулаларининг электростатик итарилиш кучларининг ҳисобига ёйилиши, сўнгра эса макромолекулаларнинг ҳажми кичрайишидан дарак беради. Макромолекула ҳажмининг камайишини полимернинг AD маълум қийматга етганидан кейин унинг макромолекуласида структуравий ўзгаришлар содир бўлиши ва натижада унинг букилувчанлигининг ортишига олиб келади деган фараз билан тушунтириш мумкин. Тадқиқотлар полимер эритмасининг келтирилган қовушқоқлиги ҳароратининг ортиши билан камайиб боришини ҳам кўрсатди. Бу ҳолатни ҳарорат кўтарилиши билан полимер макромолекулларининг букилувчанлигининг ортиши билан изоҳлаш мумкин. Na-КМКнинг сувли эритмаларда келтирилган қовушқоқлигини эритманинг pH кўрсаткичига боғлиқлигини ўрганиш натижаси қовушқоқликнинг эритма pH кўрсаткичи 10 гача ортиб бориши, сўнгра эса кескин камайишини кўрсатди. Полимернинг тузли эритмаларида эса эритманинг келтирилган қовушқоқлигининг юқори pH қийматларида камайиб кетиши кузатилмайди.

Полимерлар тизимлари реологияси, яъни суюқ фазали тизимларнинг оқиш жараёнлари молекуляр занжирларнинг ўзаро тартибланиши ва таъсирланиши асосида амалга ошади. Ушбу таъсирларни ўрганиш учун ишда Na-КМК 10 % сувли эритмаларининг реологик хоссалари ҳам тадқиқ қилинди. Натижада полимернинг сувли эритмаларининг турли ҳароратларда тезлик градиенти ($\dot{\gamma}$) ўзгаришига мос равишда аниқланган силжиш кучланиши (σ) ва самарали қовушқоқлик (η_c) қийматлари аниқланди.



12-расм. Алмашиниш даражаси 0,70 га тенг бўлган Na-КМК сувли эритмасининг самарали қовушқоқлиги қийматининг силжишли оқим тезлигига боғлиқлик графиклари.
1-25 °C, 2-40 °C, 3-55° C.



13-расм. Алмашиниш даражаси 0,70 га тенг бўлган Na-КМК сувли эритмасининг динамик қовушқоқлигининг силжишли оқим тезлигига боғлиқлик графиклари.
1-25 °C, 2-40 °C, 3-55 °C.

12-расмдан Na-КМКнинг 10 % сувли эритмасининг $lg\eta-\dot{\gamma}$ боғлиқлик графигидан ноньютон суюқликлар учун хос кўринишга эга эканлиги кўриниб

турибди. Шунингдек, ҳарорат ортиши билан эритманинг самарали қовушқоқлиги ҳам камайишини кузатиш мумкин.

Ушбу ҳолатда эритманинг динамик қовушқоқлиги $lg\eta$ - γ боғлиқликдан тезлик градиенти миқдори нолга интилганда $\gamma \rightarrow 0$ самарали қовушқоқликка тенг бўлади ($\eta_c \approx \eta$). Шунинг учун ҳам полимер эритмалари учун γ кичик қийматларидаги $lg\eta$ - γ боғлиқлигининг графиклари тузилиб ундаги эгрилар ноль нуқтагача экстрополяция қилинди ва улар асосида полимер эритмасининг динамик қовушқоқликлари аниқланди (13-расм). Ушбу усул билан турли АДсига эга Na-КМК намуналарининг сувли эритмаларининг динамик қовушқоқликлари ҳисоблаб топилди. Натижада Na-КМК намунасининг АДси ортиши билан улар эритмаларининг динамик қовушқоқлик қийматлари камайиб бориши аниқланди. Ҳарорат ортиши Na-КМК эритмасининг динамик қовушқоқлигининг камайишига олиб келиши ҳам исботланди. Олинган натижалар Na-КМК намуналарининг АДси ҳамда эритма ҳароратининг ортиши полимер макромолекулаларининг букилувчанлигининг ошишига олиб келишини кўрсатади.

ХУЛОСАЛАР

1. Илк бор маҳаллий жўхори навларидан ажратиб олинган крахмални сувли эритмада ва қаттиқ фазада карбоксиметиллаш орқали карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузини олиш усуллари таклиф қилинди.

2. Қаттиқ фазада карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузини олиш жараёнига турли омиллар таъсири ўрганилиб, жараённинг мақбул шароитлари аниқланди. Натижада турли алмашилиш даражасига эга маҳсулот олишнинг ресурстежамкор усули таклиф қилинди.

3. Крахмал ва олинган карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузининг морфолок ҳамда термик хоссалари тадқиқ қилинди. Натижада карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузининг структураси, термик хусусиятлари ҳамда эрувчанлиги крахмални модификация қилиш усулига боғлиқ эканлиги кўрсатиб берилди.

4. Карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузининг сувли эритмалари қовушқоқлиги тадқиқ қилинди. Унинг сувли эритмалари полиэлектролитларга ҳамда ноньютон суюқликларига хос хусусиятларни намоён қилиши кўрсатиб берилди.

5. Карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи сувли эритмаларини турли металл ионлари билан комплекс ҳосил қилиши натижасида ивиқлар ҳосил бўлиши ва улардан полимер пленкалар олиш мумкинлиги аниқланди. Ушбу пленкалардан турли соҳаларда биопарчаланувчи материаллар сифатида фойдаланиш таклиф қилинди.

6. Ишда олинган карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузидан бурғулаш эритмаларини тайёрлаш ҳамда кимёвий химоя қилиш воситаларининг суспензия концентратини тайёрлашда стабилизатор сифатида қўллаш тавсия қилинди.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ НА ОСНОВЕ УЧЕНОГО СОВЕТА DSc.
03/30.12.2019.К.01.03 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

САПАРОВ САНЖАРБЕК ЮСУПБОВИЧ

**СИНТЕЗ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛКРАХМАЛА В
ТВЕРДОЙ ФАЗЕ И ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**02. 00. 06 – Высокмолекулярные соединения
02. 00. 04 – Физическая химия**

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

Тошкент – 2022

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2021.1.PhD/K365.

Диссертация выполнена в Ташкент химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (www.cspi.uz.ilmiy-kengash) Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziynet.uz)

Научный руководитель: **Махкамов Музаффар Абдуғаппорович**
доктор химических наук, доцент

Сидиков Абдужалол Сидикович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты **Исмоилов Равшан Исроилович**
доктор химических наук, профессор

Катгаев Нуритдин Тураевич
доктор химических наук, доцент

Ведущая организация: Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности

Защита диссертации состоится « 22 » январь 2022 г. в 10⁰⁰ часов на заседании разового Научного совета на основе Научного совета DSc.27.06.2017.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, г.Ташкент, ул. Университетская, 4.Тел.: (+99871) 227-12-24, факс: (+99824) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № 3). Адрес:100174, г.Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: nauka@nuu.uz.

Автореферат диссертации разослан « 07 » январь 2022 года.
(протокол рассылки № 1 от « 07 » январь 2022 года).



З.А. Сманова

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

Д.А. Гафурова

Ученый секретарь разового научного совета по присуждению учёных степеней, д.х.н. доцент

М.Г. Мухамедиев

Председатель разового научного семинара при научном совете по присуждению учёных степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире большое внимание уделяется производству продуктов для народного хозяйства, промышленности, потребления и других отраслей на основе природных полимеров, поскольку они являются малотоксичными для здоровья человека и окружающей среды, так как они со временем распадаются на безвредные вещества в естественных условиях. Крахмал является одним из крупнейших, многотоннажных природных полимеров, получаемого из сырья, запасы которого ежегодно возобновляются. В настоящий день крахмал и его производные широко используются в таких областях как в производство бумаги и картона, приготовление нефтегазовых буровых растворов, медицина, фармацевтика, пищевая и текстильная промышленности, полиграфия.

На сегодняшний день в мире большое внимание уделяется получению биоразлагаемых материалов на основе природных полимеров. Наличие реакционноспособных функциональных групп в структуре крахмала создает широкие возможности для его химической модификации и получения на его основе новых материалов. Поэтому большое внимание уделяется получению термопластических материалов на основе крахмала, синтезу его простых, сложных эфиров и привитых сополимеров, получению нетоксичных и биоразлагающих материалов, разработке ресурсосберегающих технологий производства данных материалов, а также их широкому практическому применению.

Наша страна богата растительным сырьем, из которого можно выделить крахмал, но, несмотря на это, его наиболее широко используемое водорастворимое производное - натриевая соль карбоксиметилкрахмала импортируется из за границы. В нашей республике особое внимание уделяется созданию новых полимерных материалов на основе местного сырья и внедрению их в практику замещения импортной продукции. Достигнуты определенные успехи в создании на основе полимеров стабилизаторов, загустителей и эмульгаторов для различных растворов, гидрогелей, пленок и других материалов. В Стратегии действия по дальнейшему развитию Республики Узбекистан намечены задачи по «производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, освоению выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечению на этой основе конкурентоспособности отечественных товаров на внешних и внутренних рынках»¹. В связи с этим большое значение имеют выделение природных полимеров из местного сырья, синтез различных их производных, исследование их свойств, определение областей использования и применения их в различных областях.

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

Данная диссертационная работа послужит в значительной степени обеспечению задач, изложенных в нормативно-правовых актах, связанных с этой деятельностью, а также реализации задач в представленных Указах Президента Республики Узбекистан от 10 апреля 2019 г. № УП-5707 «О дальнейших мерах по ускоренному развитию фармацевтической отрасли в республике в 2019-2021 гг.», 12 августа 2020 года, ПП-4805 «О мерах по повышению качества и эффективности непрерывного образования в областях химии и биологии» и ПП-4884 «О дополнительных мерах по совершенствованию системы образования» от 6 ноября 2020 года.

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

Степень изученности проблемы. Обширные исследования по синтезу натриевой соли карбоксиметилкрахмала и изучению её физико-химических свойств проводились в странах содружества такими российскими учеными, как А.И.Жушман, Н.Д.Лукин, Е.К.Коптелова и С.Ю.Братская. В настоящее время в этой области особенно интенсивные исследования проводятся в Китае и следует отметить исследования таких китайских ученых, как D.Zhang и B.Wang. В Европе польским ученым T.Spychaj проведены обширные исследования в области модификации крахмала. В нашей Республике можно особенно отметить работы О.Ёриева, Г.А.Ихтиёрова, М.Амонова по получению крахмала и его производного карбоксиметилкрахмала, а также изучению их свойств. Важное значение имеют научные исследования, проведенные академиками Х.У.Усмановым, К.С.Ахмедовым, С.Ш.Рашидовой, М.А.Аскарковым, А.С.Тураевым, А.Джалиловым, Г.Р.Рахмонбердиевым и профессорами У.Н.Мусаевым, Т.М.Бабаевым, Ф.А.Магруповым, А.А.Саримсоковым, У.К.Ахмедовым, Х.А.Акбаровым, М.Г.Мухамедиевым в области изучения природных полимеров и их производных.

Существуют различные методы и технологии получения натриевой соли карбоксиметилкрахмала химической модификацией крахмала, который сейчас производится миллионами тонн по всему миру. Однако, несмотря на широкое использование натриевой соли карбоксиметилкрахмала в различных отраслях промышленности в Узбекистане производство этого полимера не налажено в промышленном масштабе, не выработаны ресурсосберегающие технологии его производства на основе местных сортов кукурузы. В нашей стране этот полимер в данное время полностью импортируется из-за границы. Поэтому данное исследование направлено на локализацию и дальнейшее совершенствование технологий производства натриевой соли карбоксиметилкрахмала, имеющей промышленное значение.

Взаимосвязь темы диссертации с научно-исследовательской работой вуза, в котором выполнялась диссертация. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с темами прикладных проектов «Разработка

ресурсосберегающих технологий для получения водорастворимых и гель образующих производных крахмала» А-12-69 (2015-2017 гг.) и «Разработка технологии получения инулина и его производных из корнеплодов растения топинамбур» А-11-5.

Цель исследования получение натриевой соли карбоксиметилкрахмала модификацией крахмала в твердой фазе, выделенного из местных сортов кукурузы, и определение физико-химические свойства полученного продукта.

Задачи исследования:

определение ресурсосберегающего метода получения натриевой соли карбоксиметилкрахмала путем исследования процесса модификации кукурузного крахмала;

изучение морфологических, термических свойств полученного продукта;

исследование физико-химических свойств водных растворов натриевой соли карбоксиметилкрахмала;

определение областей практического применения полученной натриевой соли карбоксиметилкрахмала.

Объектами исследования являлись кукурузный крахмал и натриевая соль карбоксиметилкрахмала, полученная его карбоксиметилированием.

Предметом исследования является процесс карбоксиметилирования кукурузного крахмала в водном растворе и твердой фазе и определение физико-химических свойств образующейся натриевой соли карбоксиметилкрахмала.

Методы исследования. Сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, гравиметрия, рентгенофазовый анализ, вискозиметрия, потенциометрия, термогравиметрия и другие современные методы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые получена натриевая соль карбоксиметилкрахмала модификацией крахмала, выделенного из местных сортов кукурузы, в водных растворах и твердой фазе;

изучением влияние различных факторов на процесс модификации крахмала определены условия получения продуктов в твердой фазе с высокой степенью замещения;

установлено каталитическое влияние увлажнения реакционной смеси малыми количествами спиртами на реакцию карбоксиметилирование крахмала в твердой фазе;

установлена зависимость морфологических, термические свойств и водорастворимости натриевой соли карбоксиметилкрахмала от степени ее замещения и метода модификации.

Практические результаты исследования:

определен ресурсосберегающий метод получения натриевой соли карбоксиметилкрахмала в твердой фазе из крахмала, выделенного из местных сортов кукурузы;

установлена возможность использования полученного продукта в качестве средства для повышения вязкости растворов;

доказана возможность использования синтезированной натриевой соли карбоксиметилкрахмала в качестве стабилизатора при стабилизации суспензий.

Достоверность результатов исследования. Достоверность результатов исследования обосновывается применением таких физико-химических методов как ИК-спектрофотометрия, сканирующая электронная микроскопия, ротационная вискозиметрия, термический анализ и различные химические методы анализа веществ.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования обосновывается тем, что установлено влияние метода синтеза и различных факторов на степень замещения и физико-химические свойства натриевой соли карбоксиметилкрахмала, полученной на основе кукурузного крахмала, выделенного из местного сырья.

Практическая значимость результатов исследования обосновывается разработкой ресурсосберегающего метода получения натриевой соли карбоксиметилкрахмала и практической апробацией полученных продуктов в качестве компонентов буровых растворов и стабилизаторов водных суспензий.

Внедрение результатов исследования. На основании результатов, полученных по получению натриевой соли карбоксиметилкрахмала химической модификацией местного кукурузного крахмала в твердой фазе и изучением её физико-химических свойств:

натриевая соль карбоксиметилкрахмала внедрена в практику АО СП «Elektrokimyozavod» для приготовления концентрата суспензии химических средств защиты растений (справка АО СП «Elektrokimyozavod» от 3 мая 2021 г. № 92). Результаты дали возможность частично уменьшить количество импортного химического сырья и снизить стоимость суспензии на 3-5% при приготовлении её концентрата.

натриевая соль карбоксиметилкрахмала внедрена в практику СП «Gissarneftgaz» для приготовления буровых растворов (справка СП «Gissarneftgaz» от 22 октября 2020 г. №1703/ОКИНТ-10). Результаты дали возможность частично снизить количество импортных химических реагентов при добавлении полученной в работе натриевой соли карбоксиметилкрахмала к буровым растворам.

Апробация результатов исследования. Результаты диссертации были представлены и обсуждены на 7, в том числе 3 международных и 4 республиканских научных конференциях.

Опубликованность результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 18 научных работ, из них 5 статей в научных журналах, в том числе 3 отечественных и 2 зарубежных журналах, которые рекомендованы для публикации основных научных результатов докторских диссертаций Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы. Объем диссертации 113 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность проведенных исследований, охарактеризованы цель и задачи, объект и предмет исследований, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии республики, изложены научная новизна и практические результаты, раскрыты научная и практическая значимость полученных результатов, приведены данные по внедрению в практику результатов исследования, опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием **«Получение водорастворимых производных крахмала методом его химической модификации и их свойства»** рассмотрены и проанализированы литературные данные о природном крахмале, его строении, свойствах и методах получения его различных водорастворимых производных химической модификацией, сферах и перспективах использования полученных веществ. В данной главе отдельное внимание уделено методам и технологиям получения Na-КМК и их отличия друг от друга, его свойствам и сферам использования. Обобщены литературные данные и приведены научно-аналитические выводы, на основе которых определены цель, задачи, актуальность и значимость диссертационной работы.

Во второй главе диссертации под названием **«Карбоксиметилирование крахмала и методы исследования свойств полученных продуктов»** представлены характеристики использованных веществ и реактивов, методы и условия карбоксиметилирования крахмала, использованные методики исследования морфологических, термических, гидродинамических и других свойств полученного продукта.

В третьей главе диссертации **«Получение натриевой соли карбоксиметилкрахмала карбоксиметилированием кукурузного крахмала»** представлены результаты исследований, полученные при синтезе Na-КМК в водном растворе и твёрдой фазе карбоксиметилированием крахмала, выделенного из местных сортов кукурузы, и влиянию различных факторов на данный процесс.

В нашей республике существуют несколько видов растительных источников, из которых можно выделить крахмал, и его себестоимость зависит от вида источников сырья, их запасов, а также содержания в них крахмала и технологии его выделения. Технические и экономические анализы показали, что в данное время в нашей стране по экономическим аспектам и показателям технических процессов самую низкую себестоимость имеет крахмал, выделенный из кукурузы. Именно поэтому в работе для

синтеза Na-КМК был использован крахмал, выделенный из местных сортов кукурузы.

Карбоксиметилирование крахмала проводилось в водном растворе и в твёрдой фазе. При этом в обоих случаях крахмал сначала обрабатывали щелочью, полученный продукт в дальнейшем вступал в реакцию с натриевой солью монохлоруксусной кислоты (Na-МХУК). Реакцию для этих обоих методов можно выразить следующей схемой:

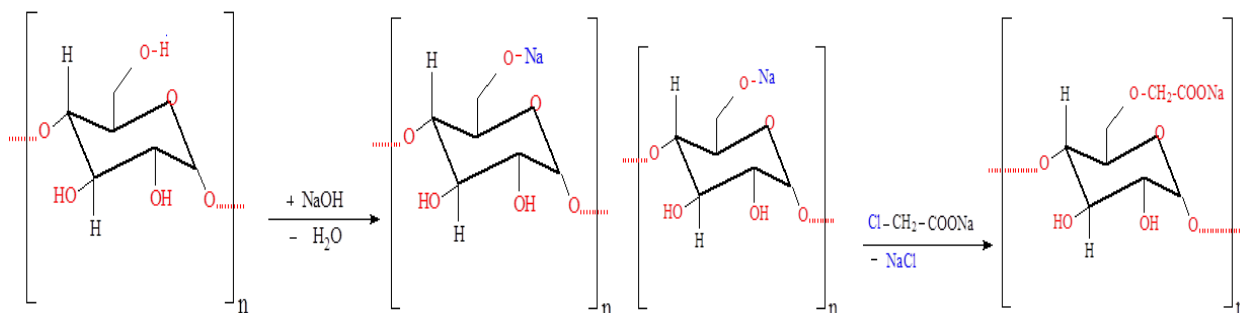


Рис.1. Механизм образования Na-КМК

Идентификация полученного продукта проводилась посредством анализа его ИК-спектров (рис.2).

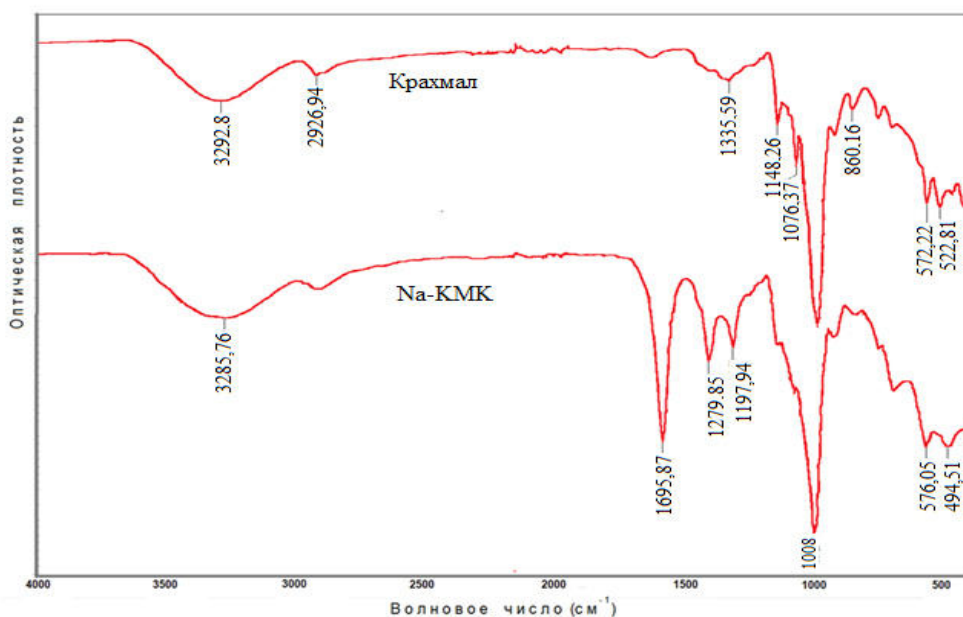


Рис.2. ИК-спектры образцов кукурузного крахмала и Na-КМК

Как видно из рис.2, в ИК-спектрах природного крахмала и Na-КМК в областях 3000-3600 см⁻¹ наблюдаются пики, соответствующие ОН-группам, а в областях 2800-2900 см⁻¹ небольшие пики, соответствующие С-Н-группам. Валентные колебания в областях 1150 и 1300 см⁻¹ относятся к связям СН₂-О-СН₂. На рисунке также наблюдаются заметные различия при сравнении ИК-спектров крахмала и Na-КМК. Так в областях 1635, 1655 и 1760 см⁻¹ наблюдаются интенсивные пики поглощения, относящихся колебаниям связи С=О карбоксильных групп Na-КМК, что не существуют в ИК-спектре крахмала.

Идентификация Na-КМК также проводилась определением его элементного состава на основе энергодисперсных спектров, полученных с помощью микроанализатора СЭМ микроскоп. Определение степени замещения (СЗ) полученного продукта проводилось тремя химическими методами: прямого титрования, обратного титрования и осаждением в виде медных солей. При сравнении методов определения СЗ продукта установлено, что значения СЗ, выявленные методом прямого титрования меньше по сравнению с значениями выявленных на основе методов обратного титрования и осаждения в виде солей меди. А значения СЗ, определённые методами обратного титрования и осаждения в виде солей меди очень близки друг к другу и различия между ними составляет менее 5%. Поэтому в работе в дальнейшем для определения СЗ синтезированных образцов Na-КМК был использован метод обратного титрования, так как он является более экспрессным по сравнению с методом осаждения Na-КМК в форме соли меди. На практике определение оптимального методов производства требуемых продуктов, а именно определение условий получения качественного продукта с высокой производительностью имеет большое значение. Это является важным фактором при производства экономически дешёвого продукта, для снижения расходов реагентов и экономии энергии. Поэтому в работе в целях изучения влияния отношения исходных реагентов в реакционной смеси на карбоксиметилирование крахмала в водном растворе осуществлен синтез Na-КМК при различных соотношениях крахмал:NaOH:Na-MXUK. При этом соотношение веществ было взято в мольных долях, и в качестве мольной доли крахмала было использовано молекулярная масса его элементарного звена. Исследование также показали, что оптимальным модулем ванны при карбоксиметилировании крахмала является соотношение 20:1. В табл.1 представлено влияние соотношения исходных реагентов на СЗ образцов Na-КМК, полученных при карбоксиметилировании крахмала в водном растворе.

Таблица 1

Влияние соотношения исходных реагентов на степень замещения Na-КМК.

Продолжительность реакции 60 минут, при температуре 25°C и модуле ванны 20:1.

№	Мольная доля реагентов			СЗ
	Крахмал	NaOH	Na-MXUK	
1	1	0,25	0,25	0,16
2	1	0,50	0,50	0,38
3	1	0,75	0,75	0,54
4	1	1,0	1,0	0,65
5	1	1,25	1,25	0,74
5	1	1,5	1,5	0,82
7	1	1,75	1,75	0,71
8	1	2,0	2,0	0,62

Как видно из представленных результатов, с увеличением концентрации щёлочи и Na-MXУК в реакционной смеси увеличивается и СЗ образующегося продукта, после определённого соотношения она практически не увеличивается. Данное обстоятельство можно объяснить расходом реагентов на дополнительные реакции. В результате исследований было установлено, что для синтеза Na-КМК соотношение крахмал:Na-MXУК:NaOH=1:1,5:1,5 (в мольных долях) является оптимальным, и поэтому оно использовалось в дальнейших исследованиях.

Одним из самых больших недостатков получения Na-КМК в водном растворе является расход большого количества органических растворителей как этанола и изопропанол для осаждения полученного продукта. Кроме этого выявлено, что данный метод не является самым оптимальным для крупнотоннажного производства Na-КМК вследствие длительной продолжительности процесса и большого расхода энергии на сушку осаждённого продукта.

Поэтому в работе для выявления более ресурсосберегающего метода получения Na-КМК было исследовано карбоксиметилирование крахмала в твердой фазе. В этом методе не используется большое количество растворителя и в результате устраняется проблема сушки образующегося продукта. Твёрдофазную химическую модификацию крахмала проводили в лабораторных условиях механохимическим методом и полученные результаты показали его перспективность. Поэтому в целях получения большого количества продукта последующие исследования проводились в специальной установке, которая состоит из бункера, оборудованного двойными лопастями Z формы и вращающиеся в противоположном направлении, а также электродвигателя и редуктора. Схема установки приведена на рис.3.

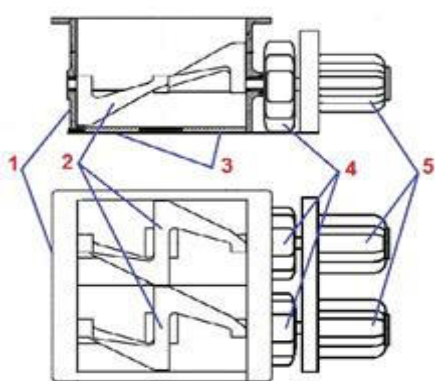


Рис.3. Схема установки карбоксиметилирования крахмала в твердой фазе. 1-бункер, 2-Z-образные лопасти, 3-ниши для отгрузки продукта, 4-редукторы, 5-электродвигатели

Учитывая, что в установке реакция между исходными реагентами протекает за счет механохимических реакций зазоры между его лопастями и стенками бункера были сведены к минимуму, чтобы обеспечить лучшее взаимодействие реагентов. Карбоксиметилирование крахмала в твердой фазе проводилось при комнатной температуре (25-28°C). Результаты исследований показали, что в сухом состоянии исходных реагентов они очень медленно вступают в реакцию.

Установлено, что при длительном (около 2 часов) смешивании сухих реагентов значение СЗ образующегося продукта не превышало значения 0,24. Поэтому в работе в целях увеличения скорости реакции в исходную смесь были добавлены такие растворители как вода, различные спирты и их смеси. Так как основной задачей данных растворителей было увеличение общей влажности реакционной смеси их добавляли в ограниченном объеме, не более 10-20% от массы сухих реагентов. Добавление растворителей к смеси проводилась их опрыскиванием с помощью специальных устройств. Исследования показали, что увеличение влажности исходной смеси до определенного степени приводит к возрастанию скорости реакции, что служит доказательством правильности выбранного метода. При этом получается мягкий порошкообразным продукт, который в обычных условиях теряет влажность в течение 2-3 часов до 5%. При повышении температуры до 50°C процесс сушки можно сократить до 15-20 минут. Исследования также показали, что тип растворителя использованного для увлажнения исходной реакционной смеси также сильно влияет на СЗ образующегося Na-КМК (табл.2).

Таблица 2

Влияние мольного соотношения исходных реагентов и типа растворителей, использованных в качестве увлажнителей, на значение СЗ Na-КМК (длительность реакции 30 мин., температура 25°C)

№	Мольное соотношение реагентов, АГУ:NaOH:Na-МХУК	Растворитель, использованный для увлажнения реакционной смеси	СЗ, Na-КМК
1	1:0,5:0,5	Вода	0,25
2	1:1:1	Вода	0,54
3	1:1,5:1,5	Вода	0,70
4	1:1:1	Этанол	0,38
5	1:1,5:1,5	Этанол	0,52
6	1:1:1	20% раствор этанола	0,71
7	1:1,5:1,5	20% раствор этанола	0,75
8	1:1:1	80% раствор этанола	0,77
9	1:1,5:1,5	80% раствор этанола	0,81
10	1:1:1	Изопропанол	0,74
11	1:1,5:1,5	Изопропанол	0,79
12	1:1:1	20% раствор изопропанола	0,83
13	1:1,5:1,5	20% раствор изопропанола	0,86
14	1:1:1	80% раствор изопропанола	0,89
15	1:1,5:1,5	80% раствор изопропанола	0,95

Как видно из данных таблицы с повышением мольного соотношения щёлочи и Na-MXCK по отношению к крахмалу также увеличивается СЗ образующегося Na-MXCK. Установлено, что использование различных спиртов в качестве увлажнителя оказывает каталитическое влияние на ход реакции. В литературных источниках приводится такое каталитическое влияние спиртов и на карбоксиметилирование другого полисахарида - целлюлозы. На диаграмме, приведенной на рис.4, представлено влияние типа растворителей, использованных для увлажнения реакционной смеси, при твёрдофазной модификации крахмала на СЗ образующегося Na-КМК.

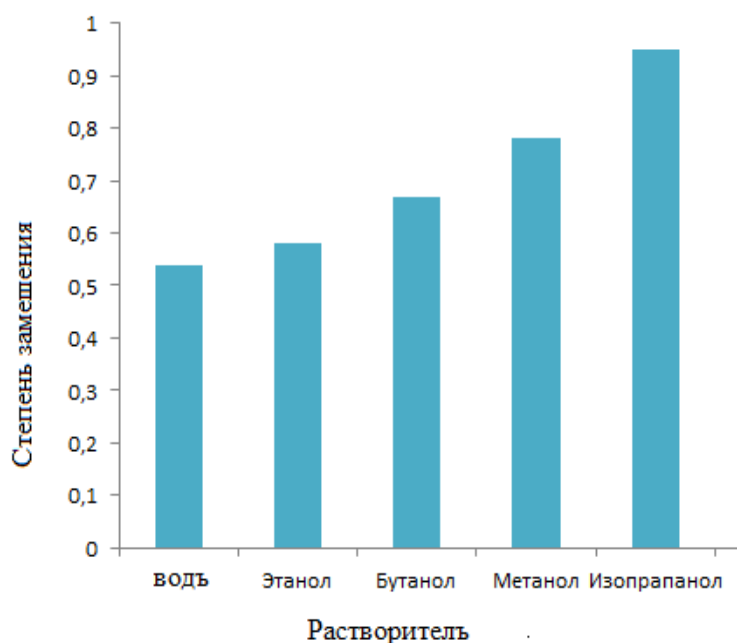


Рис.4. Влияние типа растворителей, использованных для увлажнения исходной реакционной смеси, на СЗ образующегося Na-КМК.

В результате исследований установлено, что СЗ Na-КМК, полученного карбоксиметилированием крахмала в твердой фазе, имеет сравнительно более низкое значение по сравнению с Na-КМК, полученного в водном растворе. В тоже время, при получении Na-КМК твёрдофазным методом расход растворителя уменьшается в 20-30 раза, что в свою очередь приводит к уменьшению времени

сушки полученного продукта и расхода энергии, потребляемой при этом в несколько раз. Исследования также показали каталитическое воздействие спиртов на процесс модификации.

При исследованиях выявлено, что при добавлении солей двух и трёх валентных металлов в водные растворы Na-КМК наблюдается гелеобразование в растворах. Установлено, что при определенных условиях данные гели можно сформировать в пленки, что даёт возможность получения на основе Na-КМК различных биоразлагаемых плёночных материалов, разлагаемых до безопасных веществ в естественных условиях. Поэтому в работе было исследовано образование пленок взаимодействием солей различных металлов в водных растворах Na-КМК. Образование макромолекулярных сшивок взаимодействием многовалентных ионов металлов с функциональными группами макромолекул Na-КМК в растворе можно описать следующей схемой:

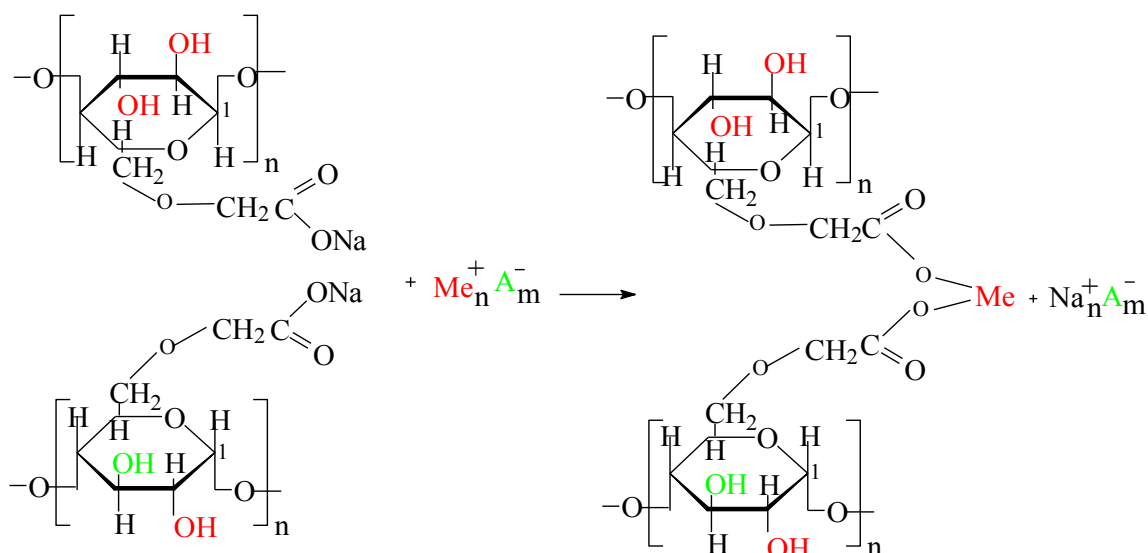


Рис.5. Механизм сшивания макромолекул Na-КМК с участием ионов металлов.

В результате сушки гелей, полученных на основе вышеприведенной реакции, в определенных условиях образуются пленочные материалы, которые приведены на рис.6.

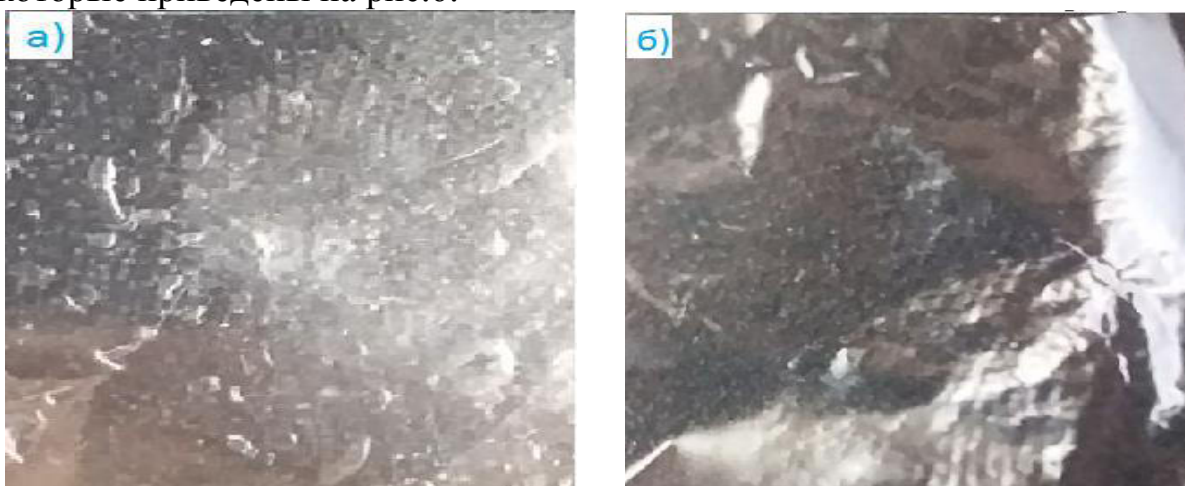


Рис.6. Внешний вид полимерных пленок, полученных добавлением ZnSO₄ к раствору Na-КМК: а) 0,025 М раствора ZnSO₄, б) 0,05 М раствора ZnSO₄.

Установлено, что полученные пленки в водных растворах не растворяются, но имеют ограниченное набухание. Для получения полимерных пленок из растворов Na-КМК были использованы соли двухвалентных металлов таких как CaCl₂, MgCl₂, BaCl₂, Ba(NO₃)₂, ZnSO₄, а в качестве солей трехвалентных металлов FeCl₃ и Al(NO₃)₃. При этом было установлено, что с увеличением концентрации растворов солей металлов при добавлении в раствор полимеров увеличивается скорость гелеобращения и уменьшается степень набухания полученных полимерных пленок.

В четвертой главе диссертации «Поверхностная и структурная морфология, а также термический анализ натриевой соли карбоксиметилкрахмала» приведены результаты морфологических и термических исследований образцов Na-КМК, синтезированных в твердой фазе.

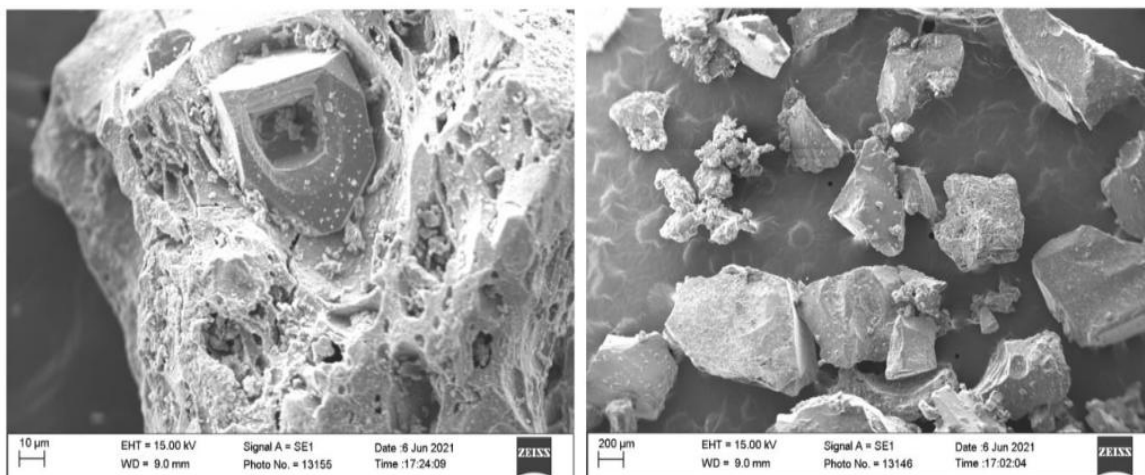


Рис.7. СЭМ микрофотоснимки различных масштабов образца Na-КМК, полученного в водном растворе.

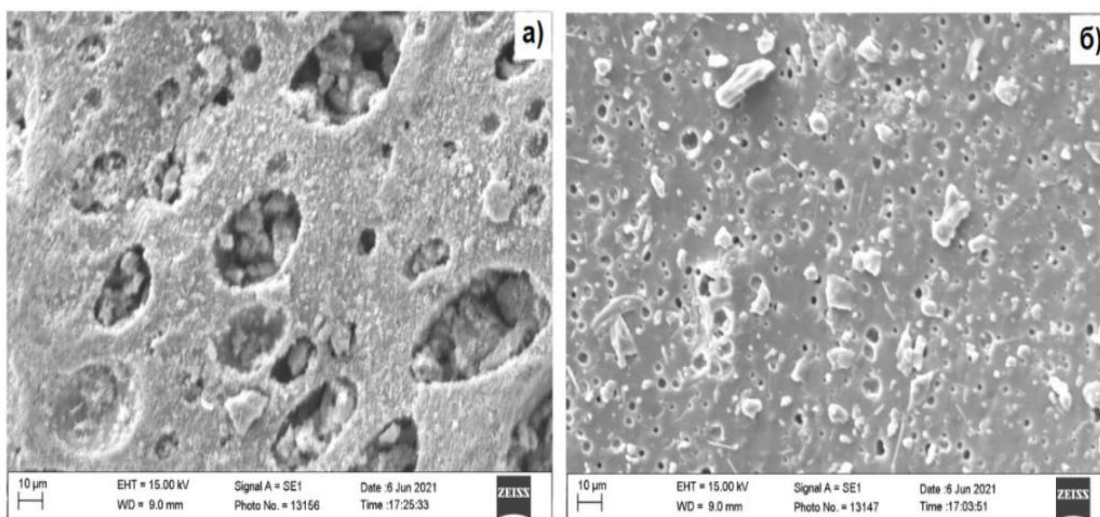


Рис.8. СЭМ микрофотоснимки различных масштабов образца Na-КМК, полученного в твердой фазе с участием спиртового раствора.

Как видно из микрофотоснимков, приведенных на рис.7 и 8, строение образцов Na-КМК, полученных в водном растворе и твёрдой фазе, сильно отличаются друг от друга. Видно, что пористость продукта, полученного в водном растворе, меньше по сравнению с продуктом, полученным в твёрдой фазе. Это отличие между образцами Na-КМК также влияет и на их водорастворимость, а именно образцы Na-КМК, полученные в твёрдой фазе, вне зависимости от их СЗ растворяются в воде относительно быстрее и легче, чем продукт, полученный в водном растворе. Это можно объяснить микропористостью продукта, полученного в твердой фазе с использованием спиртового раствора, что обеспечивает более лёгкое проникновение растворителя внутрь образца Na-КМК.

Известно, что в зернах крахмала имеются кристаллические и аморфные участки, и одной из причин его нерастворимости в водных растворах в обычных условиях является затрудненность проникновения молекул растворителя в данные кристаллические области. В целях определения

влияния карбоксиметилирования на фазовое состояние крахмала был проведён рентгенофазный анализ его образцов и Na-КМК (рис.9).

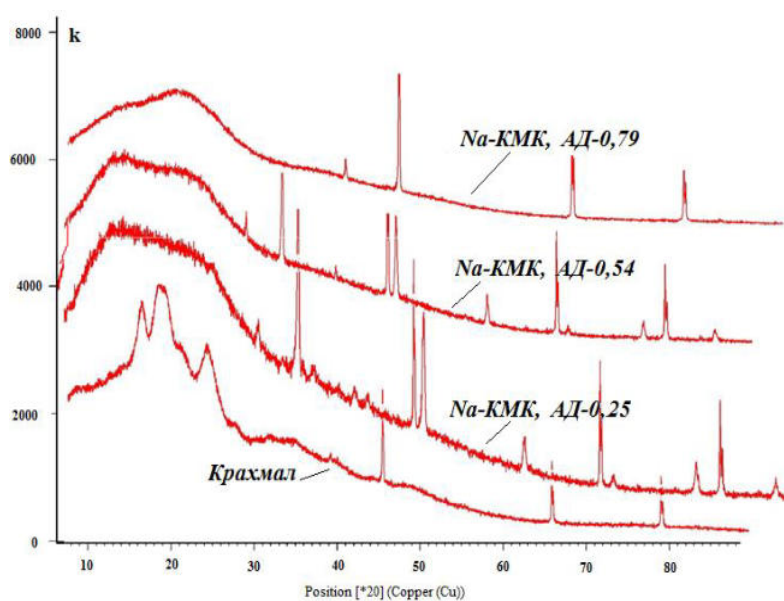


Рис.9. Дифрактограммы образцов крахмала и Na-КМК с различной СЗ

Как видно из рис.9, наличие явных пиков в интервале 18-27° на дифрактограмме кукурузного крахмала свидетельствует о наличии кристаллических участков в его структуре. На дифрактограмме Na-КМК данные пики отсутствуют, что показывает, отсутствие кристаллических

участков в структуре Na-КМК, т.е в отличие от крахмала Na-КМК можно считать полностью аморфным полимером.

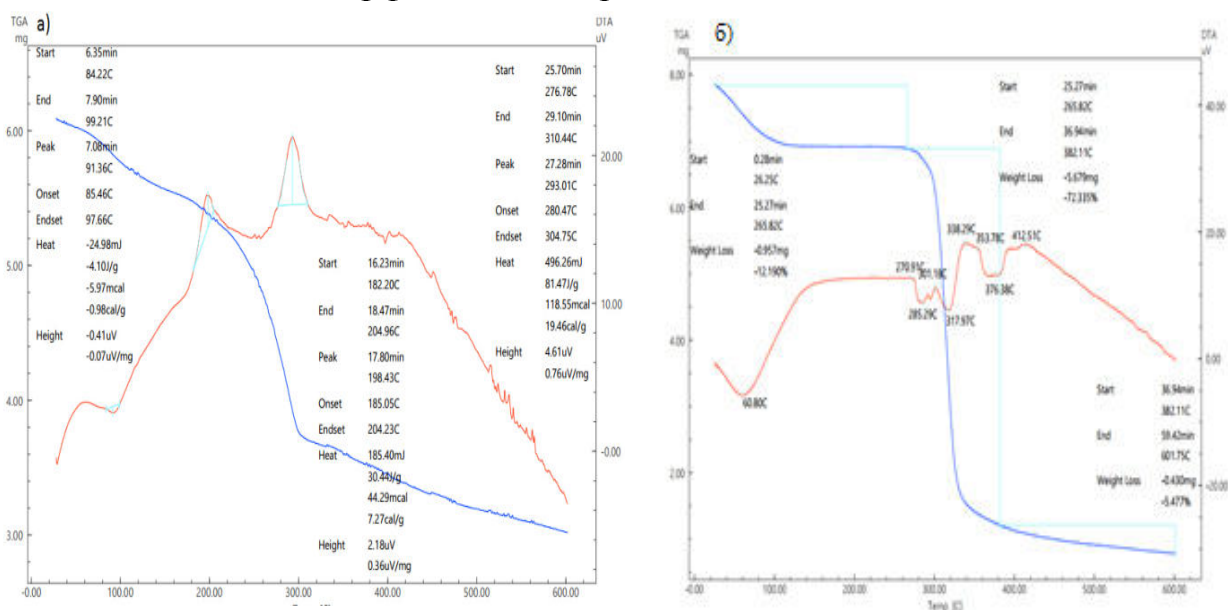


Рис.10. Кривые ДТА и ТГА образцов кукурузного крахмал (а) и Na-КМК, полученного в твердой фазе, с использованием изопропанола для увлажнения реакционной смеси (б).

Сведения о структуре и термических особенностях веществ имеют важное значение при исследовании их свойств. Учитывая это, в работе с помощью дериватографа проведено термогравиметрический (ТГА) и дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов Na-КМК. На рис.10

представлены деривотограммы ТГА и ДТА образцов крахмала и Na-КМК, полученные в в твёрдой фазы в присутствии изопропанола. Как видно из полученных результатов исследования Na-КМК распадается при более низкой температуре, чем крахмал. Вместе с этим выявлено, что количество связанной воды в крахмале немного больше. Максимальная скорость распада крахмала составляет 16% в мин., а Na-КМК составляет 13% в мин. Также установлено, что при нагреве до 600°C в образце Na-КМК нелетучий остаток составляет около 32%, а у крахмала этот показатель составляет 9,9%. Это можно объяснить образованием термостабильных натрийсодержащих солей при разложении Na-КМК.

В пятой главе диссертации «**Физико-химические свойства водных растворов натриевой соли карбоскимерилкрахмала**» были изучены гидродинамические и реологические свойства разбавленных и высококонцентрированных водных растворов Na-КМК, синтезированных в твёрдой фазе.

Одной из основных целей модификации крахмала является получение его водорастворимых и водонабухающих производных, так как они широко используются для приготовления различных растворов, суспензий и эмульсий. Поэтому в работе были исследованы гидродинамические свойства разбавленных и концентрированных водных растворов Na-КМК, полученного в твёрдой фазе. Гидродинамические свойства разбавленных растворов исследованы вискозиметрическим методом, а 10% ных концентрированных растворов - методом ротационной вискозиметрии.

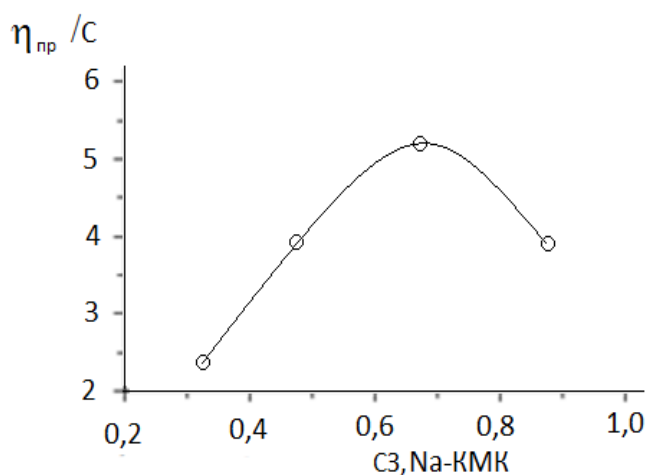


Рис.11. Зависимость приведенной вязкости водных растворов Na-КМК от его СЗ.

При изучении зависимости приведенной вязкости растворов Na-КМК от его концентрации выявлено, что независимо от СЗ образцов с понижением концентрации растворов их приведенная вязкость увеличивается, что характерно для растворов полиэлектролитов. Также установлено, что кривая зависимости приведенной вязкости раствора Na-КМК от его СЗ проходит через максимум (рис.11).

Как видно из рис.11, с увеличением СЗ образцов Na-КМК до 0,78 их приведенная вязкость постепенно увеличивается. Однако, с увеличением СЗ от представленного значения наблюдается резкое снижение их вязкости, что показывает, что сначала наблюдается разворачивание макромолекул Na-КМК за счёт сил электростатического отталкивания, а затем резкое снижение их объёма. Очевидно, что данное снижение вязкости связано тем, что при

достижении определённого значения C_3 полимера происходят структурные изменения в его макромолекулах, которые и приводит к увеличению его гибкости. Исследования также показали, что приведенная вязкость раствора полимера уменьшается с увеличением температуры раствора. Это можно объяснить тем, что с увеличением температуры увеличивается и гибкость макромолекул полимера. Изучение зависимости приведенной вязкости водных растворов Na-КМК от значения pH показало, что вязкость раствора увеличивается до pH-10, после чего наблюдается её резкое уменьшение. В солевых растворах полимера не наблюдается уменьшение приведенной вязкости с увеличением pH раствора.

Реология полимерных систем, а именно, процессы текучести жидкофазных систем, происходят за счет взаимного упорядочения и воздействия молекулярных цепей. В работе для изучения этих взаимодействий также были исследованы реологические свойства 10% водных растворов Na-КМК. В результате были определены показатели напряжения сдвига (σ) и эффективной вязкости ($\eta_{эф}$), соответствующие изменению градиента скорости (γ) водных растворов полимеров при различных температурах.

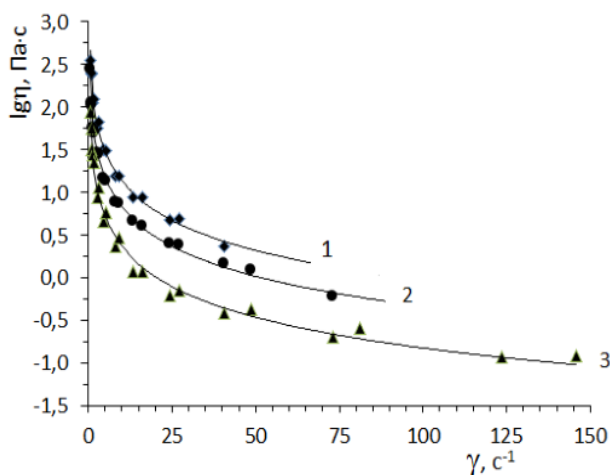


Рис.12. График зависимости эффективной вязкости водного раствора Na-КМК со степенью замещения 0,70 от скорости сдвигового течения. 1-25°C, 2-40°C, 3-55°C.

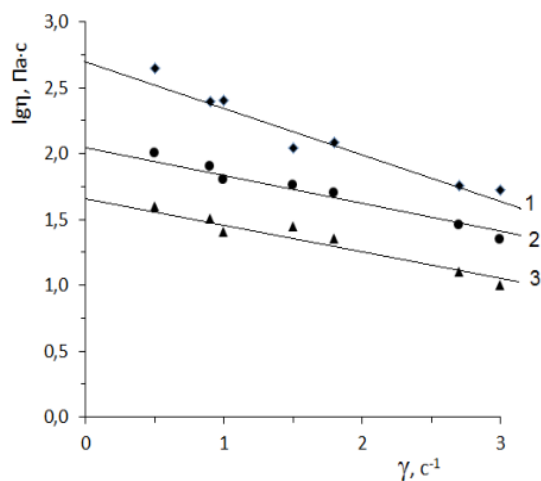


Рис.13. График зависимости динамической вязкости водного раствора Na-КМК со степенью замещения 0,70 от скорости сдвигового течения. 1-25°C, 2-40°C, 3-55°C.

Из рис.12 видно, что график зависимости $lg\eta-\gamma$ 10%ного водного раствора Na-КМК имеет вид, характерный для неньютоновских жидкостей. Также видно, что с повышением температуры наблюдается снижение эффективной вязкости раствора.

В данном случае динамическая вязкость раствора будет равна эффективной вязкости ($\eta_{эф} \approx \eta$) при приближении её к нулевому значению $\gamma \rightarrow 0$ в зависимости $lg\eta-\gamma$. Поэтому были построены графики зависимости $lg\eta-\gamma$ при малых значениях γ , на основе экстраполяции кривых до точки 0 и определена динамическая вязкость растворов (рис.13). На основе данного метода были рассчитаны её значения водных растворов Na-КМК, имеющие

различные СЗ. В результате выявлено, что с увеличением СЗ образцов Na-КМК снижается значения динамической вязкости их растворов. Установлено, что увеличение температуры приводит к снижению динамической вязкости растворов Na-КМК. Полученные результаты показывают, что увеличение СЗ образцов Na-КМК и температуры приводит к повышению гибкости макромолекул полимера.

ВЫВОДЫ

1. Впервые предложены методы получения натриевой соли карбосиметилкрахмала карбоксиметилированием крахмала, выделенного из местных сортов кукурузы в водном растворе и твердой фазе.

2. Изучено влияние различных факторов на процесс получения натриевой соли карбосиметилкрахмала в твердой фазе, и выявлены оптимальные условия процесса. В результате было предложено ресурсосберегающий метод получения продукта с различной степенью замещения.

3. Изучены термические и морфологические свойства крахмала и полученной натриевой соли карбоксиметилкрахмала. В результате показана взаимосвязь метода модификации крахмала с структурой, термическими свойствами и растворимостью натриевой соли карбосиметилкрахмала.

4. Исследована вязкость водных растворов натриевой соли карбосиметилкрахмала. Показано что его водные растворы проявляют свойства характерные для полиэлектролитов и неньютоновским жидкостям.

5. Выявлено, что водные растворы натриевой соли карбосиметилкрахмала образуют комплексы с ионами различных металлов в результате которого образуются гели на основе которых можно получить полимерные пленки. Предложено использование данных плёнок в различных сферах в качестве биоразлагаемых материалов.

6. Рекомендовано использование полученной в работе натриевой соли карбосиметилкрахмала для приготовления буровых растворов и в качестве стабилизаторов при изготовлении концентратов суспензий средств химической защиты.

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

TASHKENT INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY

SAPAROV SANJARBEK

**SYNTHESIS OF SODIUM SALT OF CARBOXYMETHYL STARCH IN
THE SOLID PHASE AND ITS PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES**

**02.00.06 - High molecular compounds
02.00.04 - Physical Chemistry**

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

Tashkent – 2022

The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number of B2021.1.PhD/K365

The dissertation was completed at the Tashkent Institute of Chemical Technology

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

Scientific supervisors:

Makhkamov Muzaffar

Doctor of chemical sciences, associate professor

Sidikov Abdusalil

Doctor of chemical sciences, professor

Official opponents:

Ismoilov Ravshan

Doctor of Chemical Sciences, professor

Kattaev Nuritdin

Doctor of Chemical Sciences, assistant professor

Leading organization:

Tashkent Institute of Textile and Light Industry

Defense of the dissertation will on "22" January 2022 at 10⁰⁰ at a meeting of the one-time Scientific Council at Scientific Council DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National university of Uzbekistan. (Address: 100174, Tashkent, street Universitetical 4. Chemical faculty of the National University of Uzbekistan. Ph.: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru)

The dissertation has been registred at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under № 3 (Address: 100174, 4 University street, Tashkent, National University of Uzbekistan, tel.: (99871) 246-67-71).

The abstract of the dissertation has been distributed on « 07 » January 2022 year

Protocol at the register № 1 dated « 07 » January 2022 year



Z. Smanova

Chairman of the one-time Scientific council on awarding scientific degrees, doctor of chemical sciences, professor

D. Gafurova

Scientific Secretary of the one-time Scientific council on awarding scientific degrees, doctor of Chemical sciences

M. Mukhamediev

Chairman of scientific seminar at one time Scientific council at on awarding of scientific degrees, doctor of Chemical science, professor

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

The aim of research- to obtain the sodium salt of carboxymethyl starch by modifying starch isolated from local corn, and to determine the physico-chemical properties of the product.

Object of research. corn starch and sodium salt of carboxymethyl starch obtained by its carboxymethylation

The scientific novelty of the research is as follows:

The scientific novelty of the study is as follows: the

sodium salt of carboxymethyl starch was first obtained by modifying starch isolated from local corn varieties in aqueous solutions and in the solid phase;

the influence of various factors on the process of starch modification is studied and the conditions for obtaining products with a high degree of metabolism in the solid phase are shown;

it is shown that the morphological and thermal properties of the sodium salt of carboxymethyl starch depend on the viscosity, the degree of its exchange and the method of modification.

Implementation of research results.

The scientific significance of the research results is explained by the presence of various factors in the process of obtaining the sodium salt of carboxymethyl starch based on local corn starch, as well as the effect of the method of synthesis of the product according to its physico-chemical properties.

The practical significance of the research results is explained by the development of a resource-saving method for obtaining the sodium salt of carboxymethyl starch and practical testing of the obtained products as part of drilling fluids and stabilizers of aqueous suspensions.

Sodium salt of carboxymethyl starch has been introduced into the practice of JSC JV "Electrochemical Plant" for the preparation of a suspension concentrate of chemical plant protection products (reference of LLC JV "Electrochemical Plant" dated May 3, 2021 №. 92). As a result, the production of suspension concentrate allowed to partially reduce the amount of imported chemical raw materials and reduce the cost of suspension by 3-5%.

Implementation of research results. On the basis of the results obtained for obtaining sodium salt of carboximetilkrahmal by chemical modification of the local corn starch in the solid phase, and its physical and chemical properties:

The sodium salt of carboximetilkrahmal implemented JV "Gissarneftgaz" for the preparation of drilling fluids (reference JV "Gissarneftgaz" of October 22, 2020 No. 1703/ACINT-10). As a result, the addition of the resulting sodium salt of carboxymethyl starch to drilling fluids allowed to partially reduce the amount of imported chemicals.

The structure and volume of the thesis. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a bibliography and annexes. The volume of the thesis is 113 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Сапаров С.Ю., Махкамов М.А., Сидиков А.С., Ихтиярова Г.А. Полимерные композиционные загустки на основе натриевой соли карбоксиметилкрахмала для печатания смешанных тканей // Kompozitsion materiallar ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnal. – Toshkent, 2019. – № 4. – В. 79-82 (02.00.00. № 4).
2. Сапаров С.Ю., Махкамов М.А., Холмуминов А.А. Реологические свойства водных растворов натриевой соли карбоксиметилкрахмала // Universum: химия и биология. – Москва, 2020. – № 10 (76). – С. 45-48 (02.00.00. № 2).
3. Saparov S.Y., Mahkamov M.A., Sidiqov A.S. Mexanokimyoviy usulda olingan karboksimetilkraxmalning natriyli tuzi suvli eritmalarining qovushqoqligini tadqiq qilish // Ilmiy axborotnoma tabiiy fanlar seriyasi. – Samarqand, 2020. – № 3 (121). – В. 80-83 (02.00.00. № 9).
4. Сапаров С.Ю., Махкамов М.А. Карбоксиметилкрахмални натрийли тужи эритмаларининг реологик хоссалари // Kompozitsion materiallar ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnal. – Toshkent, 2021. – № 2. – В. 81-83 (02.00.00. № 4).
5. Сапаров С.Ю., Махкамов М.А., Ихтиярова Г.А., Абдуллаева Н.Н., Сидиков А.С. Синтез и свойства Карбоксиметилкрахмала // Химическая промышленность, 2017. – № 6. – С. 286-290 (02.00.00. № 21).

II бўлим (II часть; II part)

6. Saparov S.Y., Mahkamov M.A., Kholmuminov A.A. Study of physico-chemical properties of sodium salt carboxymethyl starch // European Journal of Molecular Clinical Medicine, 2020. Volume 07. Issue 07. – P. 1034-1038.
7. Сапаров С.Ю., Махкамов М.А., Ихтиярова Г.А., Сидиков А.С. Твердофазный синтез и свойства кабоксиметилкрахмала / (ТІК-ТІТІ) III Международная конференция-симпозиум “Ташкентский инновационный химико-технологический научно-технический институт”. – Ташкент, 2019. 30-ноябрь. – С. 89-93.
8. Сапаров С., Махкамов М.А. Карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тужи сувли эритмаларининг реологик хоссалари / “Табийий фанлар соҳасидаги долзарб муаммолар ва инновацион технологиялар” мавзусидаги Халқаро илмий-амалий on-line анжуман материаллари. – Тошкент, 2020. 20-21 ноябрь. – В. 117-121.
9. Сапаров С.Ю., Махкамов М.А., Ихтиярова Г.А., Сидиков А.С. Исследования вязкости водных растворов карбоксиметилкрахмал /

Международная научно-техническая конференция. – Ташкент, 2018. 1 декабря. – С. 57-58.

10. Сапаров С.Ю., Махкамов М.А., Сидиков А.С. Загустки на основе натриевой соли карбоксиметилкрахмала для печатания смешанных тканей / “Кимё-технология фанларининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Халқаро олимлар иштирокидаги республика илмий-амалий анжумани. – Тошкент, 2021. 10-11 март. – Б. 39-41.

11. Сапаров С.Ю., Махкамов М.А., Ихтиярова Г.А., Сидиков А.С. Композиционные загустители на основе производных крахмала и целлюлозы / “Целлюлоза ва унинг ҳосилаларини кимёси ва технологиясининг долзарб муаммолари” Республика илмий-техникавий конференция материаллари. – Тошкент, 2018. 15-17 май. – Б. 112-113.

12. Жалолидинов З.И., Сапаров С.Ю. Синтез и применение карбоксиметилкрахмала / “Умидли кимёгарлар-2018” ёш олимлар, магистрантлар ва бакалавриат талабаларининг XXVII илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. – Тошкент, 2018. 3-7 Апрель. – Б. 23-24.

13. Жонимкулова В.Д., Сапаров С.Ю., Сидиков А.С. Вязкость водных растворов карбоксиметилкрахмала / “Умидли кимёгарлар-2019” ёш олимлар, магистрантлар ва бакалавриат талабаларининг XXVIII илмий-техникавий анжумани. – Тошкент, 2019. 9-16 апрел. – Б. 115-116.

14. Сапаров С.Ю., Худойбердиев И.И., Махкамов М.А., Ихтиярова Г.А., Сидикова А.С. Загустители для печатания тканей на основе производных крахмал и Целлюлозы / “Кимёнинг долзарб муаммолари” илмий-амалий анжуман материаллари. – Тошкент, 2019. 24-25 май. – Б. 35-37.

15. Сапаров С.Ю., Махкамов М.А., Сидиков А.С. Механокимёвий усулда олинган карбоксиметилкрахмалнинг натрийли тузи сувли эритмаларининг қовушқоқлигини тадқиқ қилиш / “Кимё, нефт-газни қайта ишлаш ҳамда озик-овқат саноатлари инновацион технологияларининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-техника анжумани материаллари. – Тошкент, 2019. 20-21 ноябрь. – Б. 28-30.

16. Худойбердиев И.И., Сапаров С.Ю., Самандаров Ш.К. Карбоксиметил крахмал асосида гидрогеллар олиш ва унинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш / “Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари” мавзусидаги профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани. – Тошкент, 2020. 19-20 март. – Б. 242.

17. Saparov S.Y., Samandarov SH.K., Sharofiddinova Z.U. Karboksimetilkraxmalning natriyli tuzini qattiq fazada olinishi / “Кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани. – Тошкент, 2021. 4-5 февраль. – Б. 108-109.

18. Сапаров С.Ю., Махкамов М.А. Қаттиқ фазада олинган карбоксиметилкрахмални натрийли тузи эритмаларининг реологик хоссалари / “Замонавий органик кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани. – Қарши, 2021. 1 май. – Б. 27-29.

Автореферат “ЎзМУ хабарлари” таҳририятида таҳрирдан ўтказилди.
(30.12.2021 й.)

Босишга рухсат этилди: _____ йил.

Қўғоз бичими 60x84 1/16. Адади __-нуска.

Буюртма № _____

“ _____ босмахонасида чоп этилди.

Тошкент ш.