

**ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ВА ТОШКЕНТ КИМЁ
ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
PhD.29.12.2018.Т.78.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

НАМАНГАН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

МАМАЖАНОВ ҒУЛОМЖОН ОДИЛЖОНОВИЧ

**НИТРО- ВА ДИАЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗАЛАРИДАН ЛАК-БЎЁК
МАТЕРИАЛЛАРИНИ ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ЯРАТИШ**

02.00.14-Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Термиз – 2019

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

Мамажанов Фуломжон Одилжонович Нитро- ва диацетат целлюлозаларидан лак-бўёқ материалларини олиш технологиясини яратиш.....	3
Мамажанов Гуломжон Одилжонович Разработка технологии получения лакокрасочных материалов из нитро- и диацетатцеллюлозы.....	21
Мамажанов Gulomjon Odiljonovich Development of a technology for the production of paints and varnishes from nitro and diacetate cellulose.....	39
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	42

**ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ВА ТОШКЕНТ КИМЁ
ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
PhD.29.12.2018.Т.78.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

НАМАНГАН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

МАМАЖАНОВ ҒУЛОМЖОН ОДИЛЖОНОВИЧ

**НИТРО- ВА ДИАЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗАЛАРИДАН ЛАК-БУЁҚ
МАТЕРИАЛЛАРИНИ ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ЯРАТИШ**

02.00.14-Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Термиз – 2019

Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.3.PhD/Т976 рақам билан рўйхатга олинган

Диссертация Наманган давлат университетида бажарилган.

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

Илмий раҳбар:

Мирзакулов Холтура Чориевич
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Каримов Масъуд Убайдулла ўғли
техника фанлари доктори, катта илмий ходим

Сидиқов Абдужалил Сидиқович
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Фарғона политехника институти

Диссертация ҳимояси Термиз давлат университети ва Тошкент кимё-технология илмий-тадқиқот институти ҳузуридаги PhD.29.12.2018.Т.78.01 рақамли Илмий кенгашнинг «__» _____ 2019 йил соат ____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 190111, Термиз шаҳри, Баркамол авлод кўчаси, 43 уй. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail:termizdu@umail.uz).

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

Диссертация автореферати 2019 йил «__» _____ куни тарқатилди.
(2019 йил «__» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

А.Т.Джалилов

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

С.З.Ходжамкулов

Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш котиби, т.ф.н., доц.

Х.С.Бекназаров

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

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Дунёда ҳозирги вақтда лак-бўёқ материаллари ишлаб чиқарадиган корхоналарнинг қурилиш иншоотлари учун самарали антикоррозион химоя воситаларини яратиш асосий муаммолардан бири бўлиб қолмоқда. Шу сабабли, сўнгги йиллардаги оғир иқтисодий вазият, хомашё етишмаслиги туфайли коррозиядан химоя қилиш учун бир қатор корхоналарда лак-бўёқ материаллар ишлаб чиқаришни қисқартиришга олиб келганлиги сабабли коррозияга қарши химоя қопламаларини яратиш муҳим илмий - техник вазифалардан ҳисобланади.

Бугунги кунда бутун дунёда нитро- ва ацетат целлюлоза материалларидан фойдаланишнинг сифати ва самарадорлигини оширишга қаратилган изланишларга эътибор қаратилмоқда. Бу жиҳатдан эса нитро- ва ацетат гуруҳларини ўз ичига олган целлюлоза эфирлари алоҳида илмий ва амалий қизиқиш уйғотади. Бунда нитрат ва ацетат целлюлозалари асосида лак-бўёқ материалларини олиш мақсадида нитрат ва ацетат целлюлозалардан самарали фойдаланиш мумкин. Ушбу целлюлоза ҳосилаларини синтез жараёнини ўрганиш, уларнинг физик-кимёвий хусусиятларини, шунингдек қўллаш соҳаси имкониятларини ва технологиясини яратиш долзарб ва зарур.

Республикамизда целлюлоза ва целлюлоза саноатининг иккиламчи маҳсулотлари асосида лак-бўёқ материалларини, шунингдек кўп компонентли ва функцияли лак-бўёқ материаллар қопламаларини яратиш бўйича маълум илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ушбу йўналишда амалга оширилган меъерий тадбирлар асосида маълум натижаларга эришилди, айниқса кўп компонентли қопламалар ишлаб чиқаришнинг илмий асосларини ишлаб чиқиш ва маҳаллий бозорни импорт ўрнини босувчи маҳсулотлар билан таъминлаш бўйича кенг кўламли чора-тадбирлар амалга оширилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегиясида «мутлақо янги турдаги маҳсулотлар ва технологияларни ишлаб чиқаришни ўзлаштириш, шу асосда ташқи ва ички бозорларда рақобатбардош маҳаллий маҳсулотларни ишлаб чиқаришни таъминлаш»¹га қаратилган муҳим вазифалар белгиланган. Бунда тақчил бўлган компонентларни маҳаллий хомашё ресурсларига - кимё саноатининг кўп тоннали иккиламчи маҳсулотларига алмаштириш муҳим рол ўйнайди.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устивор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, 2018 йил 17 январдаги ПҚ-3479-сонли «Мамлакатимиз иқтисодиёти тармоқларини зарур маҳсулотлар ва хомашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сонли «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ва 2019 йил 3

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

апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибдорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада дастури амал бўлиб хизмат қилади.

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

Муаммони ўрганилганлик даражаси. Целлюлоза ҳосилаларини олиш ва синтезини ривожлантириш бўйича Рой Д., Ченг Ҳ.Н., Гранжа П.Л., Ямамото Ҳ., Саундерс С.В., Тейлор Л.Т., Тейсин Е., Даурман Л., Тажима Й.А., Шимамото С., Грай Д.Г., Коринова В.Ю., Базарнова Н.Г., Захарова А.Г., Падохина В.А., Чемерис М.М., Рахмонбердиев Г., Саримсоков А., Джалилов А.Т., Сиддиков А., Муродов М.М. ва бошқа олимлар илмий тадқиқот ишлари олиб боришган.

Илмий изланишлари натижасида ушбу олимлар томонидан целлюлоза ҳосилаларини олиш усулларини, жараёнларга турли хил технологик омилларнинг таъсирини, нитратлаш ва баъзи ацетилатлаштирувчи агентлар билан синтез қилишни таклиф қилишган, шунингдек, синтез қилинган бирикмаларни қурилиш саноатида лак ва бўёқ материаллари сифатида ишлатишни тавсия этишган.

Айни пайтда, нитратловчи ва ацетатлаштирувчи воситалар асосида целлюлоза нитрат ва ацетатларини ҳамда бошқа турли хил целлюлоза эфирларини олиш мақсадида фаол гуруҳларни ўз ичига олган бирикмалар билан модификациялаш, ишлаб чиқаришнинг самарали технологияларини яратиш ва амалиётла қўллаш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.

Диссертация тадқиқоти «ILM-FAN TECHNOLOGIYALAR» илмий ишлаб чиқариш корхонаси илмий тадқиқот ишлари режасининг И-2017-7-5 «Farg'onaazot» АЖда мавжуд бўлган хомашё ресурслари асосида нитробўёқ (каллоксилин) ва диацетатли бўёқ олиш технологиясини яратиш» (2017-2018 йй.) мавзусидаги инновацион лойиҳаси доирасида ҳамда «Farg'onaazot» АЖ билан 36-05/1161-сонли «Farg'onaazot» АЖда нитро- ва ацетатли лаклар олиш технологиясини ўзлаштириш» (2016-2017 йй.) мавзусидаги шартнома асосида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади таркибида целлюлоза тутган иккиламчи хомашё асосида хоссаларини яхшилаш билан нитробўёқлар (каллоксилин) ва ацетат бўёқларини ишлаб чиқариш технологиясини яратиш ва олишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

паст концентрацияли нитрат кислотаси иштирокида нитрат тутган целлюлоза ҳосилаларини синтез қилишнинг мақбул шароитларини аниқлаш;

сулфат кислота ва ацетилатлаштирувчи воситалардан фойдаланган ҳолда таркибида диацетат тутган целлюлоза ҳосилаларини синтез қилишнинг мақбул шароитларни аниқлаш;

таркибида нитро- ва диацетат тутган целлюлоза ҳосилаларининг тузилишини, физик-кимёвий ва физик-механик хусусиятларини ўрганиш;

нитро- ва диацетат целлюлоза асосида лак-бўёқ композицион материалларини яратиш ва уларнинг хусусиятларини ўрганиш;

олинган нитро- ва диацетат целлюлоза лак ва бўёқларининг физик-механик хусусиятларини ўрганиш ва ушбу материалларни ишлаб чиқаришнинг техник-иқтисодий самарадорлигини асослаш.

Тадқиқотнинг объекти таркибида целлюлоза тутган иккиламчи маҳсулотлар асосида синтез қилинган бирикмалар, нитрат кислотаси, сулфат кислотаси ва сирка алдегиди ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети нитро- ва диацетат целлюлоза олиш жараёнининг мақбул шароитларини ўрнатиш, целлюлоза эфирларини олиш жараёнини, улар асосида олинган целлюлоза эфирлари ва лак-бўёқ маҳсулотларининг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш.

Тадқиқот усуллари. Ишда органик синтез усулларида, шунингдек ИҚ спектроскопия, сканерлаш электрон микроскопи, дифференциал термогравиметрик таҳлил усулларида фойдаланилган. Таркиби ва тузилиши титрлаш ва гравиметрик кимёвий усуллари билан текширилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

янги усул асосида паст концентрацияли нитрат кислотаси иштирокида нитро- ва диацетат целлюлоза синтез қилинган;

синтез қилинган целлюлоза эфирлари таркибининг ҳароратга, синтез давомийлигига, компонентларнинг дастлабки нисбатига ва муҳитнинг рН-га боғлиқлиги аниқланган;

паст концентрацияли кислоталар иштирокида нитро- ва диацетат целлюлозалар олиш жараёни асосланган, уларнинг структуравий таҳлили ва термик барқарорлик ўрганилган;

нитратлаштирувчи восита сифатида паст концентрацияли нитрат кислотасининг киритилиши целлюлоза нитратининг олинишига ва улар асосидаги материалларнинг эксплуатацион хоссаларининг яхшиланишига олиб келиши исботланган;

нитро- ва диацетат целлюлозалар олишнинг технологик усули ва паст концентрацияли кислоталар иштирокида целлюлоза эфирларини олиш жараёнининг мақбул технологик параметрлари ўрнатилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

паст концентрацияли нитрат кислотаси ва целлюлозали иккиламчи маҳсулотлардан нитроцеллюлозалар олиш ҳамда уларни лак-бўёқ материаллари ва антикоррозион қопламалар сифатида фойдаланиш технологияси яратилган;

лак-бўёқ саноатида нитрат ва диацетат целлюлоза эфирларини ишлаб чиқаришда маҳаллий хомашёлардан фойдаланишнинг илмий-амалий асослари аниқланган;

лак-бўёқ материаллари учун нитро- ва диацетат целлюлоза эфирлари олиш жараёнининг мақбул шароитлари, уларнинг таркиби ва бошқа муҳим хусусиятлари аниқланган;

нитро- ва диацетат целлюлоза эфирлари асосида атмосфера ва агрессив ташқи муҳитларга чидамли лак-бўёқ қопламалари ишлаб чиқилган;

нитро- ва диацетат целлюлозалар асосида лак-бўёқ материаллар олиш бўйича техник ва технологик ҳужжатлар ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончилиги.

Термогравиметрик, дифференциал термик (Paylik-Paylik Erdey дериватографи), электрон микроскопик, ИК спектроскопия (Spekord-75UR) каби синтез қилинган бирикмалар таркиби ва тузилишини физик-кимёвий таҳлил қилишнинг замонавий усуллари қўллаш натижалари билан тасдиқланган, шунингдек олинган натижаларнинг ишлаб чиқариш амалиётига мослиги билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти паст концентрацияли нитрат кислотаси ва таркибида целлюлоза тутган иккиламчи маҳсулотлардан нитро- ва диацетат целлюлоза эфирларини олиш, шунингдек таркибий қисмлар ва ишлаб чиқариш технологиясининг илмий асоси яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти лак-бўёқ саноатида муҳим бўлган, минимал полимер қопламали ва лак-бўёқ материалларининг эксплуатацион хусусиятларини яхшилашга ҳисса қўшадиган целлюлоза эфирларининг янги таркибини олишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Лаборатория ва тажриба-саноат синовлари натижалари асосида лак-бўёқ материаллари учун синтез қилинган нитро- ва диацетат целлюлоза эфирларининг келажақда амалиётда қўллашнинг қўйидаги истиқболларини кўрсатиш мумкин:

«Farg'onaazot» АЖ корхонасида таркибида целлюлоза тутган маҳсулотларни нитратлаш жараёнининг технологик параметрлари аниқланган ва амалиётга жорий қилинган. Олинган нитроцеллюлоза ва диацетат целлюлозалар асосида «Universal Mega Color Plus» МЧЖда лак-бўёқ маҳсулотлари ишлаб чиқарилган. («O'zkimyosanoat» АЖнинг 2019 йил 9 декабрдаги 14-7551 - сонли маълумотномаси). Натижада нитро- ва диацетат целлюлоза эфирларининг физик-кимёвий хоссаларини яхшилаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 4 та конференцияда, шундан 2 та халқаро ва 2 та республика илмий-амалий конференцияларда муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 12 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация Комиссиясининг докторлик (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 8 та мақола, шундан, 6 та Республика ва 2 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати, иловалардан иборат бўлиб, 106 бетда тақдим этилган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида тадқиқотнинг долзарблиги, мақсади ва қўйилган вазифалар Ўзбекистон республикасининг фан ва технологияларни ривожлаништириш истиқболларига мос равишда бўлиб, тадқиқот ишининг объекти, предмети, олинган натижаларнинг ҳаққонийлиги асосланган, ишнинг илмий янгилиги ва амалий аҳамияти ҳамда олинган натижалар чоп қилинган ишларда, диссертациянинг структурасида ўз аксини топган.

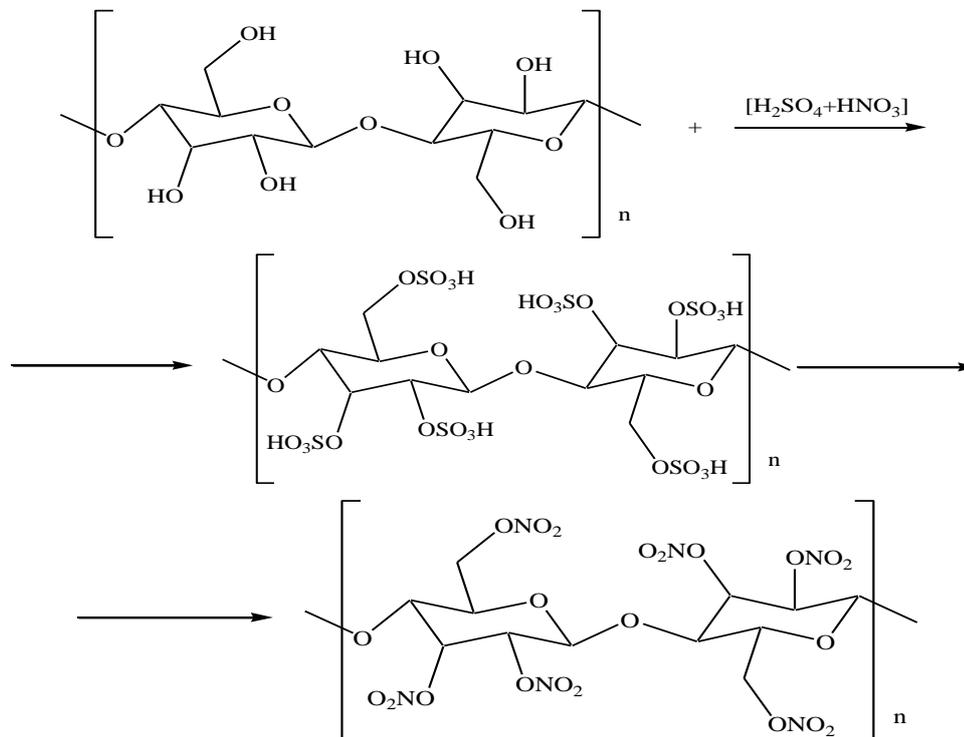
Диссертациянинг «Нитро- ва ацетат целлюлозадан лак-бўёқ материалларини яратиш соҳасидаги тадқиқотларнинг замонавий ҳолати ва ривожланиш истиқболлари» деб номланган биринчи боби адабиётлар шарҳида берилган бўлиб, унда нитро- ва ацетат целлюлоза ҳосилалари синтези ва улар асосида турли материаллар олиш усуллари ҳамда ривожланиш истиқболларига бағишланган ишлар таҳлил қилинган. Таркибида нитро- ва ацетат тутган целлюлоза маҳсулотларини олиш усуллари, уларнинг физик-кимёвий хоссалари муҳокама қилинган ва бу изланиш истиқболли йўналишлардан бири эканлиги ёритилган.

Адабиётлар шарҳида целлюлоза эфирлари ҳосилаларини синтез қилиш ва физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш, шунингдек уларни лак-бўёқ материаллари сифатида қўллаш тизимлашган ва танқидий нуқтаи назар билан ўрганиб чиқилган.

Диссертациянинг иккинчи боби «Нитро- ва ацетат целлюлозаларни синтез ва тадқиқ қилиш усуллари» деб номланиб, у объектларни танлаш, синтез қилиш усуллари ва физик-кимёвий хоссаларни тадқиқ қилиш билан асосланган. Рентгенфаза ва ИҚ-спектроскопик таҳлил усулларида кўра синтез қилинган бирикмаларнинг тузилиши аниқланган. Целлюлоза ҳосилаларини синтез қилишда нитроловчи ва ацетилловчи аралашмалар асосида нитро- ва диацетат целлюлозаларнинг ўрин алмашиниш даражалари, ковушқоқлиги, зичликларини тадқиқ қилиш натижалари кўриб чиқилган.

Нитроцеллюлозани нитроловчи агентлар билан тозаланган целлюлоза асосида олиш. Ушбу бўлимнинг вазифаси технологик параметрларни целлюлозанинг гидроксил гуруҳларига нитроланган агентлар билан ўзаро таъсири ва уларни эритувчидаги этерефикация жараёни боришини баҳолашдан иборатдир. Маълумки, эритмадаги целлюлоза гидроксил гуруҳлари ва нитрилловчи бирикмаларнинг ўзаро таъсири уларнинг тузилиши, концентрацияси ва бошқа факторларга боғлиқ. Реакциялардаги концентрацион самарадорликларни кўриб чиқиш кўпгина ҳолларда реагентларнинг реакцияга киришиш хоссаларига боғлиқ эканлигини баҳолашга имконият беради.

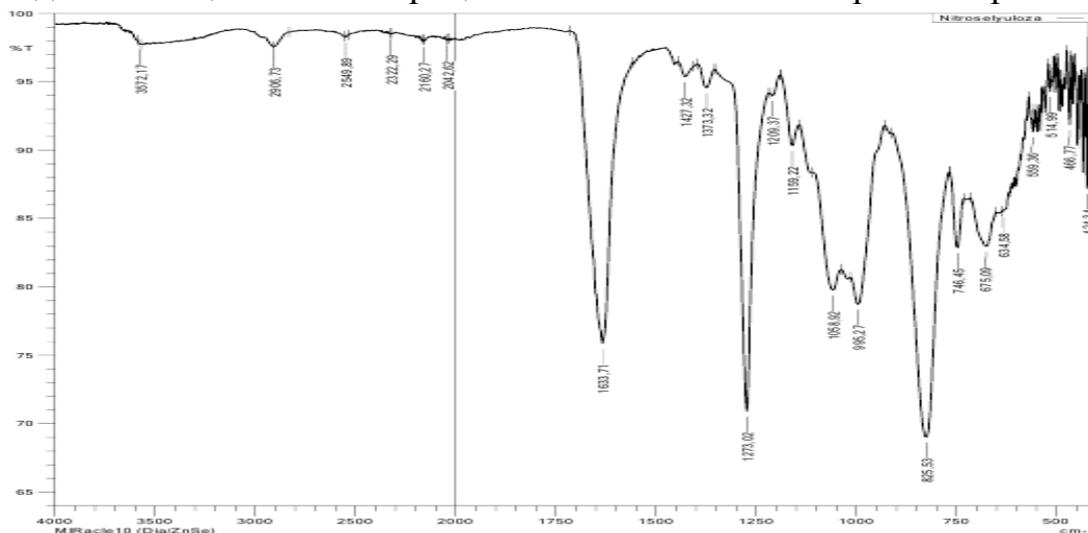
Реакцион-кислотали аралашмада (РКА) нитроцеллюлозаларни синтез қилишда дастлаб гидроксил гурухлари бўлган сульфат гурухлари ҳосил бўлиш реакциялари кетади, сўнг бу гурухларнинг қуйидаги схема бўйича нитролаши кетади:



Целлюлоза ва нитрат гурухларининг нисбати 1:3 ни ташкил этади. Реакция РКА да 303-313 К ҳароратда олиб борилади. Дастлаб 55-70 % РКА кушилади, шундан сўнг совутилади ва қолган РКА солинади.

Олинган маҳсулот целлюлозани нитрирланган агент билан ўзаро таъсирдан сўнг қуйидаги тавсифга эга бўлади: оқ рангли қаттиқ модда, учувчан эмас, асосий компонент миқдори 98,7%, аралашмалар - 1,3% ни ташкил этади. Ишчи эритмасини тайёрлаш учун олинган маҳсулот 80-85%-гача суюлтирилади.

Бу бирикмани тузилишини ИК спектр ва элемент анализи тасдиқлади, 1-расмда синтез қилинган нитроцеллюлозанинг ИК спектри келтирилган.



1-расм. Нитроцеллюлозанинг ИК-спектри.

ИҚ спектрлар SHIMADZU ускуна (жихоз)да олинди. Намуна сифатида моддаларни суспендирлаш усулидан калий бромли таблеткадан фойдаланилди. Дастлабки олинган целлюлозанинг ИҚ спектр миқдори соҳаси 3406 см^{-1} га мос ОН гидроксил гурухи тўғри келади, 1060 см^{-1} соҳасига эса целлюлозанинг мос С-О-С боғлари тўғри келади.

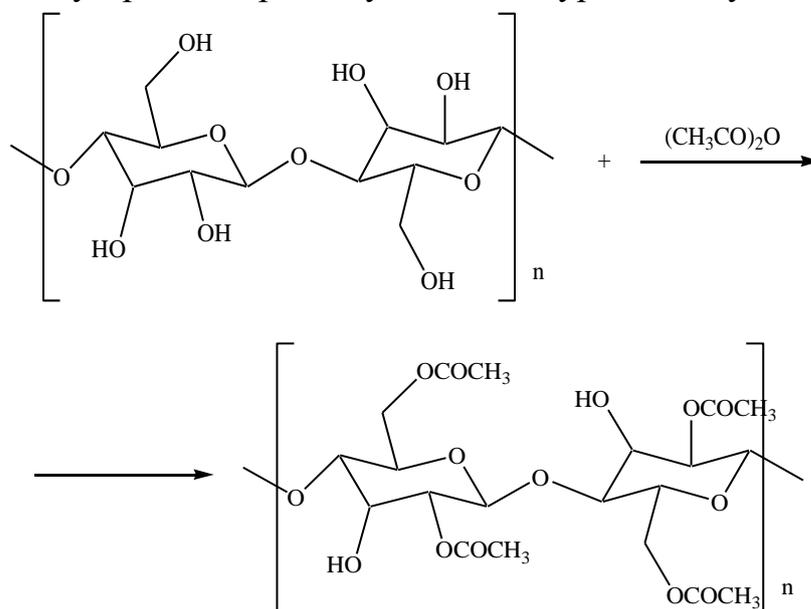
Нитроцеллюлозанинг ИҚ-спектрида (1-расм) нитроцеллюлоза 3040 см^{-1} соҳасида кўринмайди, бу гидроксил гуруҳларни борлиги билан изоҳланади, 1633 ва 1273 см^{-1} соҳада эса янги чизиклар ҳосил бўлиб, нитро $-\text{NO}_2-$ гуруҳларни борлиги билан изоҳланади. Булар нитроцеллюлозани ҳосил бўлганлигини исбот қилади. Эркин нитрат NO_2- гуруҳлар ИҚ спектрларнинг 995 ва 825 см^{-1} соҳасида ва 1058 см^{-1} соҳасидаги чизиклар эса $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ боғларни борлигидан дарак беради.

Шундай қилиб, олиб борилган тадқиқотлар шу нарсани исбот қиладики, синтез жараёнининг ҳарорат режими маҳсулотнинг чиқишига сезиларли даражада таъсир қилар экан.

Целлюлоза ва сирка ангидриди асосида диацетат целлюлоза олиш.

Целлюлозани сирка ангидриди билан конденсация реакцияси хона ҳароратида сирка кислотасида олиб борилди.

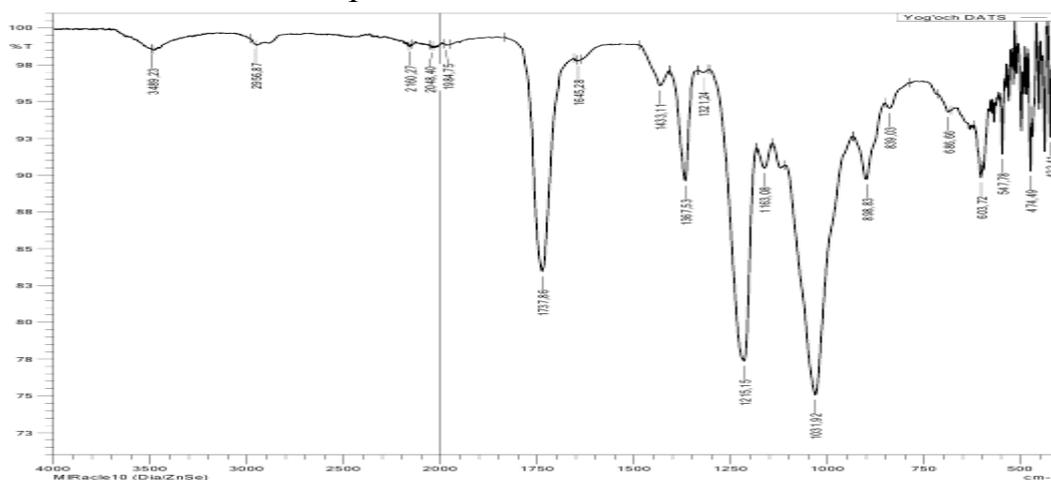
Целлюлозани сирка ангидриди билан ўзаро таъсир эттириб маҳсулот олишнинг турли хил технологик параметрлари ўрганилди. Олиб борилган тадқиқотлар асосида целлюлозани сирка ангидриди билан ўзаро таъсир эттиришнинг оптимал режими ишлаб чиқилди. Целлюлозани сирка ангидриди билан ўзаро таъсирини қуйидагича кўрсатиш мумкин:



Целлюлозани сирка ангидриди билан ўзаро таъсир эттириб олинган маҳсулот қуйидаги тавсифга эга: сарик рангли порошок, учувчанлиги йук, асосий компонентнинг миқдори $98,3\%$, аралашмалар - $1,7\%$.

ИҚ спектрда (2-расм) пахта целлюлозасида олинган диацетат целлюлоза келтирилган. Олинган диацетат целлюлозанинг ИҚ-спектрида деформацион тебранишли интенсив чизиклар мавжуд бўлиб, бу 1737 см^{-1} соҳада $\text{C}=\text{O}$ карбонил гуруҳларнинг борлигини билдиради, шунингдек 2 та

интенсив симметрик ва асимметрик тебранишли чизиклар C–O гурухларини ва 1217 ва 1031 см⁻¹ соҳаларда CO₂ гурухи борлигини кўрсатади. ИҚ спектрнинг 3400 см⁻¹ соҳасида гидроксил гурухлари йўқолади, бу эса янги ацетат гурухларини пайдо бўлганлигини, дастлабки моддалар реакцияга киришаётганлигини билдиради.



2-расм. Пахта линтидан олинган диацетат целлюлозанинг ИҚ-спектри.

Доимий нисбатдаги реагентларни реакция ҳароратини 293 дан 303 К гача ошириш ацетат целлюлозанинг миқдорини кўпайтиради, ҳароратни яна ошириш эса диацетатни триацетат целлюлозага айланишига олиб келади. Бу эса диацетат целлюлозанинг молекуляр массасини (қовушқоқлик бўйича) бироз 0,055 дан 0,04 д/г гача камайишига олиб келади. Бундай ўзига хос хусусиятлар қиздириш жараёнидаги сирка ангидридидини ацетат гурухларга айланаётганлигини англатади.

Диссертациянинг «Нитро- ва диацетат целлюлоза олишнинг тадқиқот натижалари ва асосий қонуниятлари» номли учинчи бобида тозаланган ва тозаланмаган целлюлозадан нитро- ва диацетат целлюлозаларни синтез қилиш жараёни кинетикасининг натижалари, шунингдек синтез қилинган целлюлозанинг индивидуал ҳосилалари тадқиқ қилинган.

Сульфат кислотанинг роли нитролаш аралашмаларида етарли даражада мураккаб. Нитролаш жараёнида реакция сув ажралиб чиқади. Реакцион мухитда сув миқдорининг 20% дан кўп бўлиши нитролаш жараёнини тўхтатади. Сув йиғилиб қолишини тўхтатиш учун сульфат кислотаси киритилади, қайсики у реакция сувни боғлаб гидратлар ҳосил қилади ва жараённи мувозанатлаб реакцияни ўнг томонга кетишини таъминлайди.

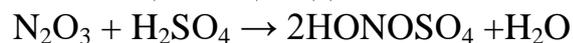
Сульфат кислота целлюлозани бўкишига таъсир этиб, нитроловчи аралашмаларни реакция марказга диффузиялайди. Бундан ташқари сульфат кислотанинг иштирок этиши нитролаш реакциясини секинлаштиради ва нитрат целлюлозадаги азот миқдорини камайтиради.

Сульфат кислота миқдори кам бўлган нитроловчи аралашмаларни қўллаганда ванна модулларини кўпайтириш керак, чунки бундай шароитда

ажралиб чиқаётган реакцион сув етарли даражада реакцион мухитнинг таркибини ўзгартрмайди.

Нитроловчи аралашмадаги сув нитрат гурухларидаги гидроксил гурухини алмашишини бошқаришда муҳим рол ўйнайди (нитроловчи аралашмада сув миқдори қанча кўп бўлса, коллоксилин таркибидаги азот миқдори шунча кам бўлади).

Нитроцеллюлоза намуналаридаги азот миқдорини таъсирини ўрганишда моль нисбатлари $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ бўлиши экстремаль характерга эга, C_N миқдори максимумга $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4=0,38:0,62$ нисбатда эришади. Бунда мухитда N_2O_4 ва N_2O_3 миқдорларини бўлиши ҳам муҳим рол уйнайди. Реакция кетиши натижасида азот оксидлари сульфат кислота билан нитрозил сульфат ва нитрат кислотаси ҳосил қилади:



Нитроцеллюлоза намуналаридаги азот миқдорининг $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 > 0,38:0,62$ нисбатларда камайиши, N_2O_5 ва N_2O_3 лар концентрациясини қандайдир критик ўлчамдан кам бўлиши, этерификация реакцияси натижасида ҳосил бўлган сувни бирикиши зонасидан самарали ажратишни таъминлай олмаганлиги билан боғлиқ бўлиши мумкин.

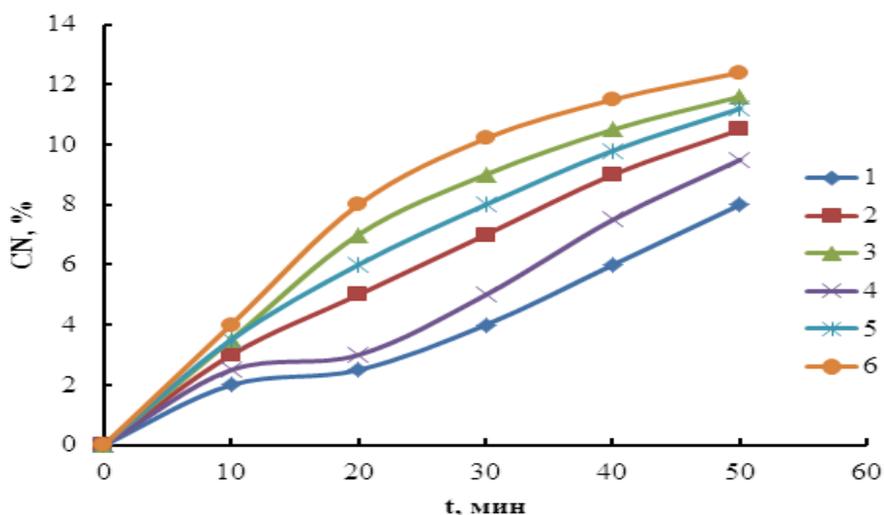
Нитроцеллюлоза намуналаридаги азот миқдори бир хил моль $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ нисбатларда бўлганда азот оксидларини нитроловчи аралашмалардаги миқдори унга мос бўлган $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,32:0,58$ моль нисбатда максимум орқали ўтади.

Ушбу тизимдаги нитролашда сув сульфат кислота ва нитрат кислотани суюлтириш учун қўлланилиши маълум, унинг гидролизланиш хоссалари ва целлюлозага нисбатан эритувчилик таъсири ҳамда гетероген шароитларда этерификация реакцияларини кетишини таъминлаши барчага маълум. Сувнинг белгиланган концентрациясигача, хажмий нитролаш радикалларининг мавжудлиги ва сувда яхши эрувчанлик ҳисобига целлюлозанинг структурасига фаол таъсир қилади ва нитроловчи агентлар фаолиятини яхшилайти. Ундан кейин тизимга сув миқдорини ошириб бориб яна киритилиши реакция зонасидаги нитроловчи агентларнинг концентрацияси ва этерификация реакцияси самарадорлигини камайишига олиб келади.

3-расмда НЦ намуналари таркибидаги азот миқдорини вақт ва целлюлоза нитроловчи этерификация реакцияси аралашмаларининг ҳароратига, сувнинг бир хил миқдор ҳамда $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{N}_2\text{O}_4+\text{N}_2\text{O}_3$ турли моль нисбатлари келтирилган.

Натижалардан шу нарса маълум бўлдики, целлюлозани сульфат кислота билан қайта ишлаш устмолекуляр структураларни қисман бузилишига, яъни деструкцияга олиб келади: водород боғлар ва целлюлоза макромолекуласини енгил парчаланиши содир бўлади. Бундан ташқари сульфат кислота сувни ютиб олиб, целлюлоза микропоралари юзасида жойлашган қуйи молекуляр фракцияларни эритади. Бунинг натижасида

целлюлозанинг гидроксил гурухига нитроловчи агентнинг диффузияланиш тезлиги ошади.



3-расм. (К) 293 (1, 2), 303 (3, 5) ва 313 (4, 6) ҳароратда азот миқдорини (мас. %) НЦ намуналарида нитролаш жараёни вақти t га боғлиқлиги.
 $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{N}_2\text{O}_4+\text{N}_2\text{O}_3 = 0,31:0,67:0,2$ (1, 3, 4) ва $0,38:0,58:0,4$ (2, 5, 6) моль нисбатларда.

Шунинг учун биз турли концентрацияли сульфат кислотасини целлюлоза билан ўзаро таъсирларини, кейинчалик уларни азотлаш, шунингдек уларни ацетон ва спирт-эфирли аралашмаларда эрувчанликлари ўрганилди (1-жадвал).

1-жадвал

Нитрат целлюлоза хоссаларининг целлюлозанинг 92% ва 95% ли сульфат кислота билан ўзаро таъсирлашиш давомийлигига боғлиқлиги

Сульфат кислота билан таъсирлашиш давомийлиги, соат	Азот миқдори, %	Алмашиниш даражаси, %	Эрувчанлик, %	
			Ацетонда	Спирт-эфир аралашмаси
92%- ли сульфат кислота иштирокида				
1	11,2	2,04	100	92
2	9,5	1,56	99	92
3	8,0	1,27	98	75
24	7,0	1,06	46	24
48	7,2	1,09	52	30
72	7,3	1,11	53	35
95%-ли сульфат кислота иштирокида				
1	12,7	2,4	100	93
2	11,6	2,0	93	100
3	11,3	2,0	98	100
24	7,2	1,0	53	60
48	7,3	1,1	50	57
72	7,3	1,1	48	55

Келтирилган экспериментал тажриба натижаларига кўра, целлюлоза нитратларини ўрин алмашиш даражалари сульфат кислота билан олдиндан ўзаро таъсир эттириш вақтига боғлиқ экан. Целлюлоза дастлаб сульфат кислота билан олтинчи ҳолатдаги гидроксил гуруҳ бўйича ўзаро таъсирлашади, сўнг иккиламчи гидроксил гуруҳ билан реакцияга киришади.

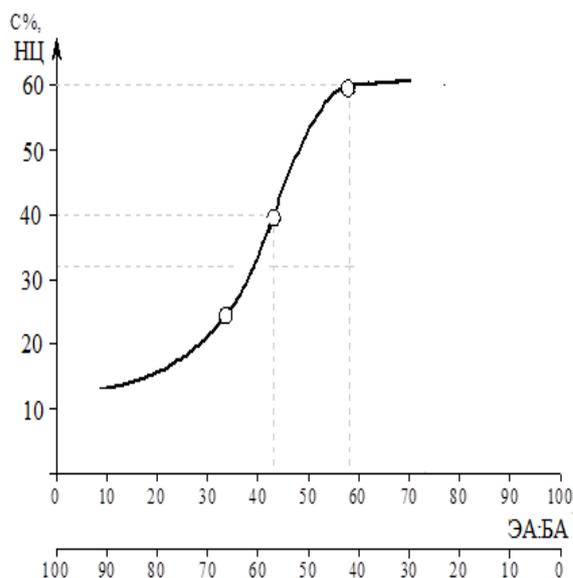
24 соат давомида сульфат кислотада сақланган целлюлоза таркибидаги сульфат гуруҳлари миқдори аниқланди. Бунинг учун целлюлозани сиқиб, ундан сульфат кислота қолдиклари чиқариб юборилди ва кўп марта бензол билан нейтрал реакциягача ишланди. Қуритишдан сўнг намуналарга 75% этанол қўшилди.

Целлюлозанинг гидролизи 24 соат давомида турли ҳароратларда олиб борилди: $t = 20^{\circ}\text{C}$ ва $t = 60^{\circ}\text{C}$. Сульфат гуруҳларининг миқдори 60,6-63,5% ни ташкил этди, яъни целлюлоза таркибида сульфат кислота билан ишлангандан сўнг бир кун давомида, хона ҳароратида битта звено учун иккита сульфат гуруҳини ташкил этди.

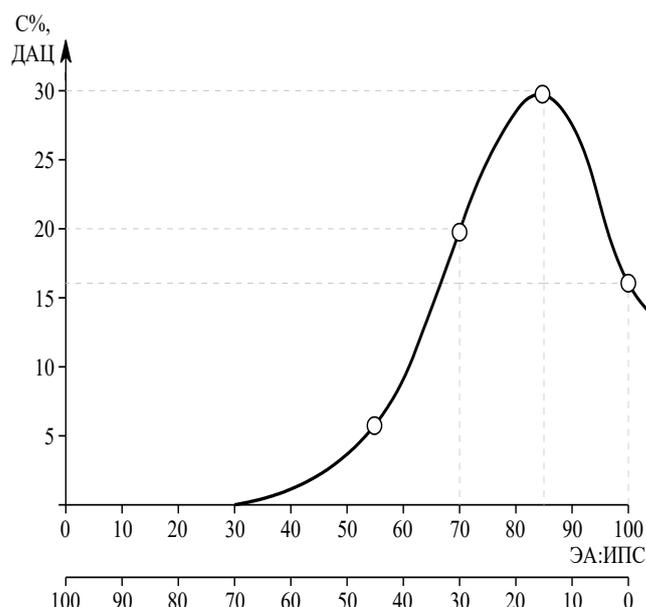
Ушбу тадқиқотларнинг асосий мақсади икки ва ундан ортиқ органик эритувчилардан ташкил топган янги эритувчиларни яратишдан иборат.

НЦнинг эрувчанлиги бинар эритувчиларнинг хажмий нисбатларига боғлиқ. Эритувчи сифатида этилацетат (ЭА), бутилацетат (БА), амилацетат (АА), ацетон ва изопропил спирти (ИПС) олинган.

ЭА ва БА ларнинг оптимал хажмларини аниқлаш учун уларнинг турли хажмий нисбатдаги аралашмалари олинди (ЭА:БА = 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10). Сўнг ҳар бир қолбага тарозида аниқ тортиб олинган НЦ солинди. Бир неча соатдан кейин ҳар бир эритма филтрлаб олинди ва НЦ нинг эришдан олдинги ва кейинги массалар фарқи бўйича концентрациялари аниқланди. Олинган натижалар 4-расмда келтирилган.



4-расм. НЦ эрувчанлигининг эритувчи таркибига боғлиқлиги



5-расм. ДАЦ эрувчанлигининг эритувчи таркибига боғлиқлиги

4-расмдан куриниб турибдики, НЦ тоза ЭА да кам эрийди ва этилацетат енгил учувчан эритувчи. Эрувчанлик куйидаги нисбатларда ЭА:БА = 35:65 кузатилади. Бинар аралашмадаги ЭА миқдорининг 60% гача ошиши билан НЦ нинг эрувчанлиги ортади. Аралашмадаги ЭА миқдорини яна ошириш эса НЦ лакининг буғланиш ҳароратини ёмонлашишига олиб келади.

Шу нарса аниқландики, НЦнинг бинар эритувчидаги нисбатан юқори эрувчанлиги компонентлар миқдори ЭА:БА = 60:40% бўлганда кузатилар экан. Эритмада НЦнинг максимал эриш концентрацияси 60%-гача етади.

ДАЦнинг эрувчанлиги бинар эритувчиларнинг хажмий концентрациясига боғлиқ. Эритувчи сифатида этилацетат (ЭА) ва изопропил спирти (ИПС) олинган.

ЭА ва ИПСларнинг оптимал хажмларини топиш учун улар аралашмаларининг ҳар хил нисбатлари олинди: (ЭА : ИПС = 10 : 90, 20 : 80, 30 : 70, 40 : 60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10).

Сўнг ҳар бир колбага аниқ ўлчаб олинган ДАЦ намуналари солинди. Бир неча соатдан кейин ҳар бир эритма филтрлаб олинди ва уларнинг концентрациялари ДАЦ массалар фарқи бўйича аниқланди. Олинган натижалар 5-расмда келтирилган.

5-расмдан кўриниб турибдики, ДАЦ тоза ИПСда эримайди. ДАЦнинг қисман эриши куйидаги нисбатда, яъни ИПС : ЭА = 70:30 ва бинар аралашмадаги ЭА миқдори 85%-гача ошириб борилганда кузатилади. Аралашмадаги ЭА миқдорини янада ошириш ДАЦ эрувчанлигини ёмонлаштиради.

Шу нарса аниқландики, ДАЦнинг бинар эритувчидаги нисбатан юқори эрувчанлиги компонентлар миқдори ЭА : ИПС = 85:15% бўлганда содир бўлади. Эритувчида ДАЦнинг максимал эриш концентрацияси 30%-гача етади.

Пахта линтидан нитроцеллюлоза олиш технологияси. Ушбу технологияни ўзлаштириш белгиланган механик хоссаларга эга бўлган лак ва лак-бўёк материалларини олиш имкониятини беради. Бу ўз навбатида саноат корхоналарига маҳаллий хомашёлар асосида тезда қурийдиган лак-бўёк материаллари ишлаб чиқариш ва Республиканинг экспорт потенциалини ошириш имкониятини беради.

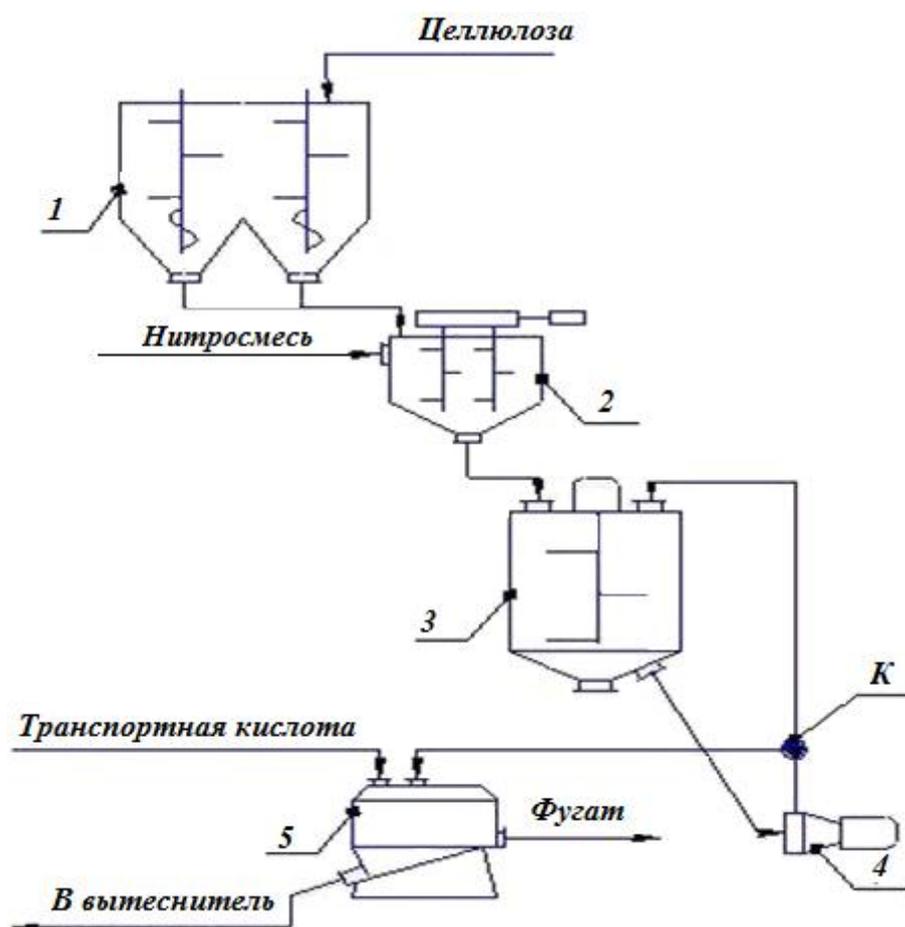
Ишни бажариш билан бир вақтда коллоксилин, диацетатацеллюлоза ва нитроцеллюлозадан, нитро- ва ацетат лаклар ишлаб чиқариш учун саноат қурилмаларини лойихалаш назарда тутилган. Ушбу маҳсулотларни «Farg'onaazot» АЖда доимий технологик регламентга асосан ишлаб чиқариш, оптимал технологик параметрларни аниқлаш, техник-иқтисодий ҳисобларни амалга ошириш ва бошқалар кўзда тутилган.

Тадқиқот ишнинг моҳиятида нитроцеллюлозани пахта линтидан синтез қилиб олиш қуйидаги схема бўйича олинади.

Нитроцеллюлозани пахта линтидан олиш линияси, целлюлоза сақловчи материал ёки тозаланмаган целлюлоза (6-расм).

Таклиф этилаётган технологик линияда целлюлоза сақловчи материалдан, жумладан пахта линтидан нитроцеллюлоза ишлаб чиқариш жараёнлари қуйидагича амалга оширилади. Пахта линти бункер-дозатордан (1) навбатма-навбат вақт оралиғида нитраторларнинг (2) бирига юкланади, у олдиндан нитроаралашма билан тўлдирилган бўлади. Белгиланган вақт ўтгандан сўнг нитратор ўз оқими билан оралиқ реакторга (3) тушади.

Нитромасса реактордан (3) узлуксиз равишда роторли-пульсацион аппаратга келиб (4) тушади ва марказдан қочма куч таъсирида РПА дискининг парраклари ёрдамида ҳаракатга келиб, навбатма-навбат ротор ва статор оралиғидан ўтади. РПА роторининг айланиши материални ротор ва статорлар оралиғидан тезроқ ўтишини таъминлайди. Бунда линт аралашмалари таркибидаги целлюлоза бўлмаган моддалар юқори частотали пульсация ва гидравлик зарбага учрайди, шунингдек ротор ва статор оралиғидаги силжувчи кучлар таъсирида янада майда заррачаларга диспергирланиш имкониятини беради.



6-расм. – Тозаланмаган целлюлоза, пахта линти ёки целлюлоза сақловчи материалдан нитроцеллюлоза ишлаб чиқариш технологик линияси. 1 – бункер-дозатор целлюлоза сақловчи материал. 2 – нитратор. 3 – оралиқ реактор. 4 – роторли-пульсацион аппарат. 5 – узлуксиз ишлайдиган кислота сиқувчи фильтрли центрифуга ва ювувчи аппарат. К – масса тақсимлаш крани.

Аралашмаларнинг дисперс заррачаларининг нисбий хажмлари тезлик билан тўлиқ кимёвий деструкцияга учраб, сувда эрувчан қуйи молекуляр бирикмалар ҳосил қилади. НЦни стабиллаш босқичларидаги сув ва карбон кислоталар нитроцеллюлозанинг юқори сифатли саноат маркаларини олиш имкониятини беради.

Ушбу ишларни исботи сифатида пахта линтини қайта ишлаб олинган 2 навли коллоксин лакининг сифат кўрсаткичлари I тип (пишган 84,2%, толанинг узунлиги 13-16 мм, ифлосланиш 5,6%, бутун уруғлар миқдори 0,18%, намлик 3,2%) кўрсатиш мумкин. Бунга прототип сифатида таклиф этилаётган технологик линиянинг технологик режимларини келтирамиз:

- нитролаш: нитроаралашма таркиби, %: HNO_3 22,8; H_2O 16,1; H_2SO_4 – қолганлари; линтни юклашдан олдинги нитроаралашманинг ҳарорати 32°C , нитрация модули 1:38; нитрация давомийлиги 40 минут.

- стабиллаш: 98°C да буғлатиш ва 6 соат давомидаги водород перекиснинг бошланғич концентрацияси 0,4%; 139°C да автоклавлаш ва 1,5 соат давомидаги нитрат кислота концентрацияси 0,2%; совуқ ювиш.

Ротор ва статор оралиғидаги содир бўладиган пульсация, гидравлик зарбалар ва силжувчан кучланишлар нитроаралашмаларнинг заррачалар билан кимёвий таъсирлашувини тезлаштиради. Бу кейинги босқичларда кимёвий деструкция ва целлюлоза бўлмаган аралашмаларни эришига ижобий таъсир қилади. Сўнг нитромасса РПАдан радиаль қувурлар орқали бошқарилувчи кран К ёрдамида чиқариб олинади. Сиқиб чиқарувчи қувурлар иккита оқимга бўлинади. Биринчи оқимда нитромасса узлуксиз ишлайдиган кислота сиқувчи фильтрловчи центрифугага (5) берилади, иккинчи оқим оралик реакторга (3) қайтарилади.

Нитромасса реактор (3) контури – РПА (4) реактор бўйича айланма ҳаракатда бўлади, целлюлоза бўлмаган аралашмаларнинг заррачалари бир неча марта РПА майдони таъсиридан ўтказилади. Битта узлуксиз ишлайдиган центрифуга (5) ўрнига параллел ўрнатилган даврий ишлайдиган центрифугадан ҳам фойдаланиш мумкин. Чунки бундай центрифугалар узлуксиз ишлайдиган роторли-пульсацион аппаратлар (4) ни нормал ишлашини таъминлайди.

Олиб борилган тадқиқот натижалари қуйи концентрланган нитрат кислота асосида коллоксилин олиш технологиясини яратишга илмий асос бўлди.

Паст концентрацияли нитрат кислотаси асосида пахта целлюлозасини нитролаш жараёни ўрганилди ва «Farg'onaazot» АЖдаги мавжуд хомашё ресурслари асосида эритувчи танлаб олинди.

Нитроцеллюлоза олиш жараёнининг оптимал технологик ва кинетик параметрлари аниқланди. 58% ли концентрланган нитрат кислотаси асосида, реакцион-кислотали аралашма (РКА) тайёрлаб, нитролаш вақтини 45-50 минутгача, нитролаш ҳароратини эса 42°C гача ошириб лак коллоксилин олиш мумкин эканлиги кўрсатилган.

Синтез қилиб олинган лакнинг пластификатор билан яхши аралашшига алоҳида эътибор қаратилган.

Композиция таркибига диоктилфталат киритилганда ҳеч қандай хира тортиш, қатламларга ажралиб қолиш ёки бошқа технологик кўрсаткичларига салбий таъсир кўрсатиши кузатилмади.

2-жадвалда олинган лак ва улар асосидаги плёнкаларни рецептлари ва шунга мувофиқ асосий физик-кимёвий натижалари ҳамда киритилган пластификатор миқдорининг таъсири келтирилган.

2-жадвал

Нитроцеллюлоза асосида лак олиш рецептураси

№	Компонентлар	Стандарт рецептура, %	Компонентлар миқдори, %			
1	Нитроцеллюлоза	20	20	17	15	18
2	Этилацетат	14	70	70	70	70
3	Этил спирти	15	9	12	14	11
4	Диоктилфталат	1	1	1	1	1
5	Этилцеллюлоза	10	-	-	-	-
6	Бутилацетат	10	-	-	-	-
7	Бутил спирти	10	-	-	-	-
8	Ацетон	10	-	-	-	-
9	Ксилол	5	-	-	-	-
10	Толуол	5	-	-	-	-
ЖАМИ		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Лак ва улар асосида олинган лак-бўёқ плёнкаларини синов натижалари уларни юқори эксплуатацион хоссаларга эга эканлиги учун амалиётда ишлатиш мумкинлигини кўрсатади. Рецепттурада фойдаланилган пластификаторнинг энг оптимал миқдори асосий массага нисбатан 1,0% эканлиги аниқланди.

Нитроцеллюлоза асосида олинган плёнка оптимал эластик хусусиятга эга ва шу синфга мансуб қопламалар талабларига ва давлат андозаси кўрсаткичларига мос келади.

Шундай қилиб, пахта целлюлозасидан НЦ олишда ишлаб чиқариш таннарни 20166,33 минг сўмни, маркетинг харажатлари билан эса 20447,70 минг сўмни ташкил этади. 1 т НЦ (коллоксилин)нинг биржадаги ўртача нархи 4060 АҚШ доллари ($8025 \cdot 4060 = 32581,5$ минг сўм). Коллоксилин ишлаб чиқариш қуввати йилига 1650 тонна бўлганда соф иқтисодий фойда 20,02 млрд. сўмни ташкил қилади.

ХУЛОСА

1. Таркибида сульфат кислотаси ва азот оксиди бўлган турли нисбатларда целлюлозани нитролайдиган аралашмалар билан этерификация реакцияси механизми кўрсатилган, нитроцеллюлозанинг таркибида 11,2% гача азот бўлган турли хилдаги намуналари олинган. Нитроцеллюлозанинг ўрин алмашилиш даражаси нитроловчи аралашма таркибидаги ортикча N_2O_4 ва N_2O_3 миқдори ошиши билан ортади, бу эса реакцияга киришиш зонасидан сувни чиқариб юбориш самарадорлиги билан боғлиқ.

2. «Farg'onaazot» АЖдаги мавжуд хомашё ресурслари асосида танланган эритувчи ва паст концентрацияли нитрат кислота асосида пахта целлюлозасини нитролаш жараёни кўрсатилган. Нитроцеллюлоза олиш жараёнининг оптимал технологик ва кинетик параметрлари аниқланган. 58% ли концентрланган нитрат кислотаси асосида, реакцион-кислотали аралашма (РКА) тайёрлаб, нитролаш вақтини 45-50 минутгача, нитролаш ҳароратини эса 42 °С гача ошириб лак коллоксилин олиш мумкин эканлиги кўрсатилган.

3. Целлюлозани сульфат кислотаси ва сўнг паст концентрацияли нитрат кислотаси билан олдиндан қайта ишлаб моно-, ди- ва тринитрат целлюлоза олишнинг янги усули таклиф этилди.

4. Нитроцеллюлозанинг нисбатан юқори эрувчанлиги бинар эритмада кузатилди, компонентлар нисбати ЭА:БА= 60:40 % ни ташкил этди. Эриган НЦнинг юқори концентрацияси 60% гача етади.

5. Кимёвий қайта ишланган линтдан ацетат целлюлоза олинди. Кимёвий қайта ишланмаган линтни ацетиллашда реакция вақти 48 соатни ташкил этди ва олинган материал диацетат целлюлозадан иборат бўлди. Кимёвий қайта ишланган линт учун реакция вақти 24 соатни ташкил этди ва триацетат целлюлоза олишга эришилди.

6. Яратилган ДАЦ бинар эритувчи таркибидаги компонентларнинг оптимал таркиби ЭА:ИПС = 85:15 ҳажмий нисбатда бўлиши аниқланди. Бунда эрувчанлик 35% гача, мустаҳкам плёнка олиш учун эса ДАЦнинг полимерланиш даражаси 140-150 дан кам бўлмаслиги аниқланди.

7. Пахта целлюлозасидан НЦ олишда ишлаб чиқариш таннарни 20166,33 минг сўмни, сотилиш нархи эса 20447,70 минг сўмни ташкил этади. 1 т НЦ (коллоксилин)нинг биржадаги ўртача нархи 4060 АҚШ доллари ташкил этди ($8025 \cdot 4060 = 32581,5$ минг сум). НЦ - коллоксилин ишлаб чиқариш куввати йилига 1650 тонна бўлганда соф иқтисодий фойда 20,02 млрд. сўмни ташкил қилади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.29.12.2018.Т.78.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ТЕРМЕЗСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
УНИВЕРСИТЕТЕ И ТАШКЕНТСКОМ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ИНСТИТУТЕ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ
НАМАНГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

МАМАЖАНОВ ГУЛОМЖОН ОДИЛЖОНОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИЗ НИТРО- И ДИАЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

02.00.14–Технология органических веществ и материалы на их основе

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

Термез – 2019

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2019.3.PhD/T976.

Диссертация выполнена в Наманганском государственном университете
Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице научного совета www.terdu.uz и на информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziyo.net.uz.

Научный руководитель: **Мирзакулов Холтура Чориевич**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Каримов Масъуд Убайдулла угли**
доктор технических наук, старший научный сотрудник

Сидиков Абдужалил Сидикович
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация: **Ферганский политехнический институт**

Защита диссертации состоится «__» __ 2019 г. в «__» часов на заседании Ученого совета PhD.29.12.2018.T.78.01 при Термезском государственном университете и Ташкентском научно-исследовательском институте химической технологии по адресу: 190111, Сурхандарьинская область, г. Термез, ул. Баркамол авлод, 43. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail:termizdu@umail.uz

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Термезского государственного университета и Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии за № __, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (190111, Сурхандарьинская область, г. Термез, ул. Баркамол авлод, 43. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail:termizdu@umail.uz).

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2019 года.

(протокол рассылки № ____ от «__» _____ 2019 г.).

А.Т.Джалилов
Председатель научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., проф., академик

С.З.Ходжамкулов
Ученый секретарь научного совета по
присуждению ученых степеней, к.т.н., доц.

Х.С.Бекназаров
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
ученых степеней, д.т.н.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация к диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире в настоящее время одной из важных проблем остается создание достаточно эффективной противокоррозионной защиты строительных конструкций предприятий по производству лакокрасочных материалов. В связи с тем, что сложная экономическая обстановка последних лет привела, из-за отсутствия сырья, к свертыванию производства ряда лакокрасочных материалов для антикоррозионной защиты, создание коррозионностойких защитных покрытий является важной научно-технической задачей.

На сегодняшний день во всем мире, уделяется внимание исследовательским работам, направленным на повышение качества и эффективности использования нитро- и ацетатно целлюлозных материалов. В этом аспекте определенный научный и практический интерес представляют эфиры целлюлозы, содержащие нитро- и ацетатные группы. При этом нитрат и ацетат целлюлозы могут быть эффективно использованы с целью получения лакокрасочных материалов на основе нитрата и ацетата целлюлозы. Изучение процесса синтеза этих целлюлозных производных, их физико-химических характеристик, а также возможные области применения и разработка технологии являются актуальными.

В республике достигнуты определенные научные и практические результаты по созданию лакокрасочных материалов на основе целлюлозы и вторичных продуктов целлюлозной промышленности, а также многокомпонентных полифункциональных лакокрасочных покрытий. На основе проведенных нормативных мероприятий в данном направлении достигнуты определённые результаты, особенно, по разработке научных основ получения многокомпонентных лакокрасочных покрытий, осуществлены широкомасштабные мероприятия в области обеспечения местного рынка импортозамещаемыми продуктами. В стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан намечены важные задачи, направленные на «освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение на этой основе конкурентоспособных отечественных товаров на внешних и внутреннем рынках»². При этом важную роль играет замена дефицитных компонентов местными сырьевыми ресурсами - многотоннажными вторичными продуктами химической промышленности.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», в Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-3479 от 17 января 2018 года «О мерах по стабильному обеспечению отраслей экономики страны востребованными видами продукции и сырья», ПП-3983 от 25 октября 2018

² Указ Президента Республики Узбекистан УП №4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

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

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

Степень изученности проблемы. Научным исследованиям по развитию синтеза и получению производных целлюлозы и их производных были посвящены работы Roy D., Cheng H.N., Granja, P.L., Yamamoto, H., Saunders C.W., L.T. Taylor, Theisen, E., Dauerman, L., Tajima, Y.A., Shimamoto, S., Gray, D.G., Коринова В.Ю., Базарнова Н.Г., Захарова А.Г., Падохина В.А., Чемерис М.М., Рахмонбердиева Г., Саримсокова А., Джалилова А.Т., Сиддикова А., Муродова М.М. и другие.

В результате проведенных ими научно-исследовательских работ предложены методы получения целлюлозных производных, влияние различных факторов на процессы, их синтеза с нитрирующими и некоторыми ацетилирующими агентами, а также рекомендованы технологии применения синтезированных соединений в строительной промышленности в качестве лакокрасочных материалов.

Вместе с тем, на сегодняшний день ведутся научные исследования по получению нитратов и ацетатов целлюлозы на основе нитрирующих и ацетилирующих агентов, модифицирование ее соединениями, содержащими функционально-активные группы в целях получения различных эфиров целлюлозы, разработке и внедрению эффективных технологий получения и их применению.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего учебного заведения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с планом научно-исследовательских работ научно-производственного предприятия “ILM-FAN TECHNOLOGIYALAR” в рамках инновационного гранта И-2017-7-5 «Разработка технологии получения нитрокрасок (каллоксилин) и диацетатных красок на основе сырьевых ресурсов, существующих на АО «Farg’onaazot» (2017-2018 годы), а также договора с АО «Farg’onaazot» №36-05/1161 «Освоение технологии нитро- и ацетатного лаков АО «Farg’onaazot» (2016-2017 годы).

Целью исследования является получение и разработка технологии получения нитрокрасок (каллоксилин) и ацетатных красок на основе вторичных целлюлозосодержащих сырьевых ресурсов с улучшенными свойствами.

Задачи исследования:

определение оптимальных условий синтеза нитросодержащих целлюлозных производных из низкоконцентрированной азотной кислоты;

определение оптимальных условий синтеза диацетатсодержащих целлюлозных производных с использованием серной кислоты и ацетилирующих агентов;

изучение строения, физико-химических и физико-механических свойств нитро- и диацетатсодержащих производных целлюлозы;

создание лакокрасочных композиционных материалов на основе нитро- и диацетатцеллюлозы и изучение их свойств;

изучение физико-механических свойств полученных нитро- и диацетатцеллюлозных лакокрасочных материалов и обоснование технико-экономической эффективности производства этих материалов.

Объектами исследования являются синтезированные соединения на основе вторичных целлюлозосодержащих продуктов, азотная кислота, серная кислота, уксусный альдегид.

Предметом исследования является установление оптимальных условий получения нитро- и диацетатцеллюлозы, изучение процесса получения эфиров целлюлозы, физико-химические свойства полученных эфиров целлюлозы и лакокрасочных продуктов на их основе.

Методы исследования. В работе использованы методы органического синтеза, а также методы ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, дифференциально-термогравиметрического анализа. Состав и структура исследована химическими методами.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

синтезированы нитро- и диацетатцеллюлоза на основе нового метода из низкоконцентрированной азотной кислоты;

выявлены зависимость состава синтезированных эфиров целлюлозы от температуры, продолжительности синтеза, исходного соотношения компонентов и pH - среды;

обоснованы процессы получения нитро- и ацетатцеллюлозы из низкоконцентрированной кислотой, исследованы их структурная и термическая устойчивость;

доказано, что введение в качестве нитрирующих агентов низкоконцентрированной азотной кислоты приводит к получению нитрата целлюлозы и к улучшению эксплуатационных свойств материалов на их основе;

разработан технологичный способ получения нитро- и диацетатцеллюлозы и установлены оптимальные технологические параметры получения эфиров целлюлозы из низкоконцентрированных агентов.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработана технология получения нитроцеллюлозы из низкоконцентрированной азотной кислоты и вторичных целлюлозосодержащих продуктов и использование их в качестве лакокрасочных материалов и антикоррозионных покрытий;

определены научно-практические основы применения местных сырьевых ресурсов для получения нитратных и диацетатных эфиров целлюлозы в лакокрасочной промышленности;

определены условия получения оптимальных эфиров нитро- и диацетатцеллюлозы для лакокрасочных материалов, их состав и другие важнейшие его свойства;

разработаны лакокрасочные покрытия на основе эфиров нитро- и диацетатцеллюлозы, атмосферостойкие и устойчивые к агрессивным средам;

разработаны технические документы по получению лакокрасочных материалов на основе нитро- и диацетата целлюлозы.

Достоверность результатов исследования подтверждена результатами применения современных методов физико-химического анализа состава и строения синтезированных соединений, таких как термогравиметрический, дифференциально-термический (дериватограф Paylik-Paylik Erdey), электронно-микроскопический, ИК-спектроскопический (Spekord-75UR), а также совпадением полученных результатов с производственной практикой.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в получении нитро- и диацетатных эфиров целлюлозы из низкоконтрированной азотной кислоты и вторичных целлюлозосодержащих продуктов, а также разработкой научного обоснования состава и технологии производства.

Практическая значимость результатов исследования заключается в получении важного для лакокрасочной промышленности нового состава из эфиров целлюлозы с минимальным содержанием полимерного покрытия и способствующего улучшению эксплуатационных свойств лакокрасочных материалов.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов лабораторных и опытно-промышленных испытаний можно заметить перспективность практического применения синтезированных эфиров нитро- и диацетатцеллюлозы для лакокрасочных материалов:

внедрена и определены технологические параметры проведения нитрирующего процесса целлюлозосодержащих продуктов на предприятии АО «Farg'onaazot», так же на основе полученных нитроцеллюлозы и диацетатцеллюлозы выпущено лако-красочные продукции на ООО «Universal Mega Color Plus» (справка № 14-7551 9 декабря 2019 г АО «Узкимёсаноат»). В результате, улучшены физико-химические свойства полученных нитро- и диацетатных производных целлюлозы.

Апробация результатов исследования. Результаты работы доложены и обсуждены на 4 конференциях, из них 2 международные и 2 республиканские научно-практические конференции.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, из них 6 статьи в республиканских и 2 статьи в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной

комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы, приложения и изложена на 106 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

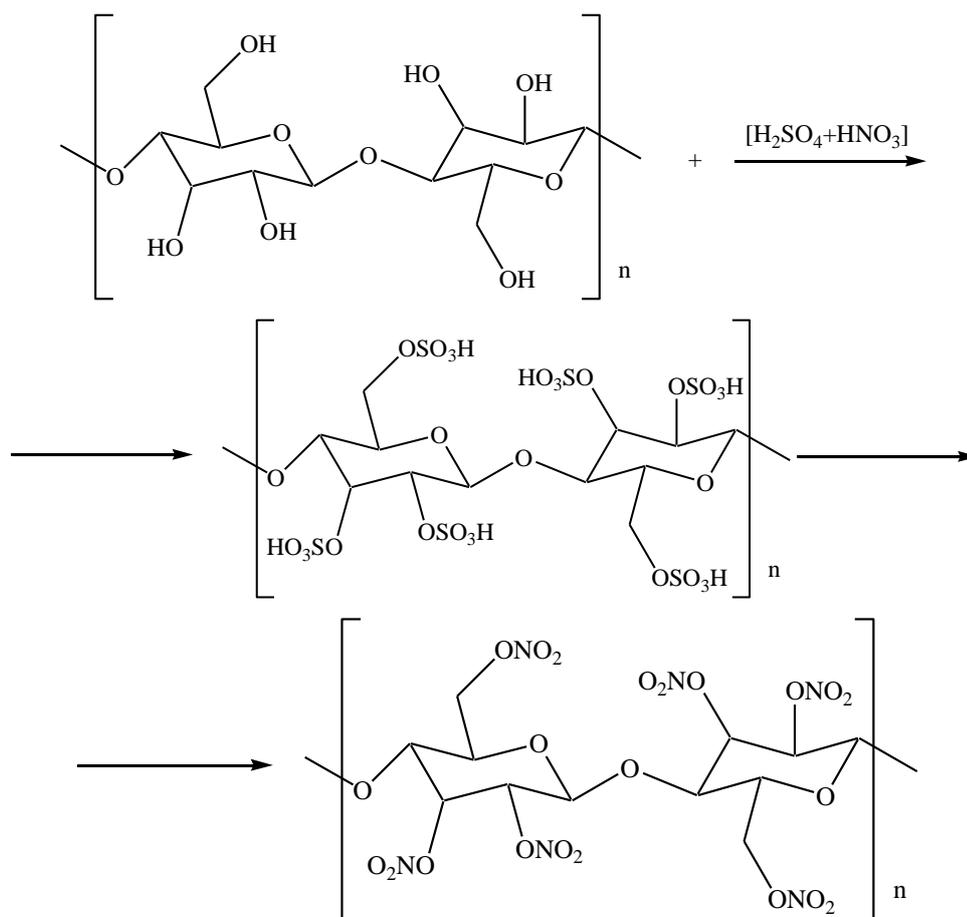
В первой главе диссертации «**Современное состояние и перспективы развития исследований в области создания лакокрасочных материалов из нитро- и ацетатцеллюлозы**» приводится критический анализ современной литературы, посвященный способам получения и синтезу производных нитро- и диацетатцеллюлозы, обоснованы наиболее приемлемые для достижения цели методы, основанные на применении производных целлюлозы и лакокрасочных материалов на их основе. Систематизированы и в критическом аспекте рассмотрены литературные данные по синтезу производных эфиров целлюлозы и исследованию физико-химических свойств, а также применению их в качестве лакокрасочных материалов.

Во второй главе диссертации: «**Синтез и методы исследования нитро- и ацетатцеллюлозы**» обоснован выбор объектов, методов синтеза и исследования физико-химических свойств. Методом рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлена структура синтезированных соединений. Рассмотрены результаты определения степени замещения, оптимальные условия при синтезе производных целлюлозы, вязкости, плотности и методы исследований нитро- и диацетатцеллюлозы на основе нитрирующей и ацетилирующей смеси.

Получение нитроцеллюлозы на основе очищенной целлюлозы с нитрирующими агентами. Задачей данного раздела была оценка влияния технологических параметров на взаимодействие гидроксильных групп целлюлозы с нитрирующими агентами и на протекание их этерификации в растворителе. Известно, что взаимодействие гидроксильных групп целлюлозы и нитрирующих соединений в растворе зависит от их строения, концентрации и других факторов и рассмотрение концентрационных эффектов в реакциях позволяет в ряде случаев оценить влияние реагентов на их реакционную способность.

При синтезе нитроцеллюлозы в реакционно-кислотной смеси (РКС) сначала протекает реакция с образованием сульфатных групп с

гидрофильными, далее происходит нитрация этих групп по следующей схеме:



Соотношение целлюлоза и нитратных групп составляет 1:3. Реакцию проводят в растворе РКС при температуре 303-313 К. Первоначально вводят 55-70 % РКС, после чего продукт охлаждают и добавляют оставшуюся РКС.

Полученный продукт взаимодействия целлюлозы с нитрирующими агентами имеет следующие характеристики: твердое вещество белого цвета, нелетучее, содержание основного компонента 98,7%, примеси - 1,3%. Для получения рабочего раствора полученный продукт разбавляют до 80-85%.

Строение этого соединения подтвердили ИК спектроскопическим и элементным анализом. ИК спектры снимались на приборе SHIMADZU. Для образцов использовался метод суспендирования веществ в таблетках с бромистым калием. ИК спектр исходной целлюлозы содержит полосы в области 3406 см⁻¹, соответствующие гидроксильным группам. в области 1060 см⁻¹ появляются полосы соответствующая С-О-С мостиковым связям целлюлозы.

В ИК-спектре (рис. 1) нитроцеллюлозы исчезает полоса в области 3040 см⁻¹, обуславливающая гидроксильные группы целлюлозы, появляются новые полосы в области 1633 и 1273 см⁻¹, соответствующие нитро -NO₂- группам. Это доказывает о получении нитроцеллюлозы. Свободные нитратные NO₂- группы характеризуются наличием в ИК спектрах полос, соответственно, в областях 995 и 825, см⁻¹, появление полос в области 1058 см⁻¹ свидетельствует о связанных группах -С-О-С-.

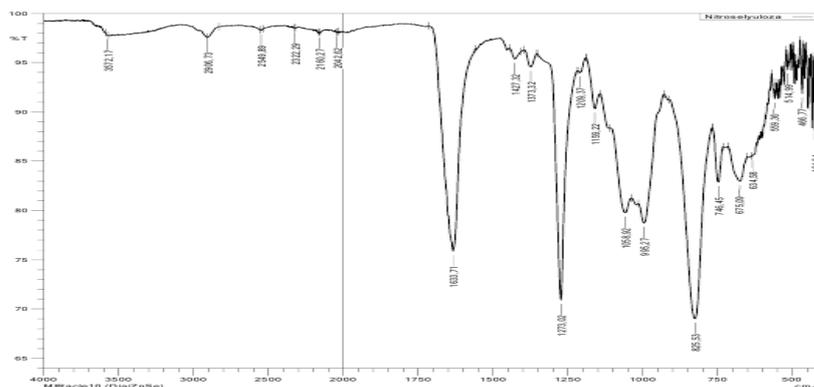
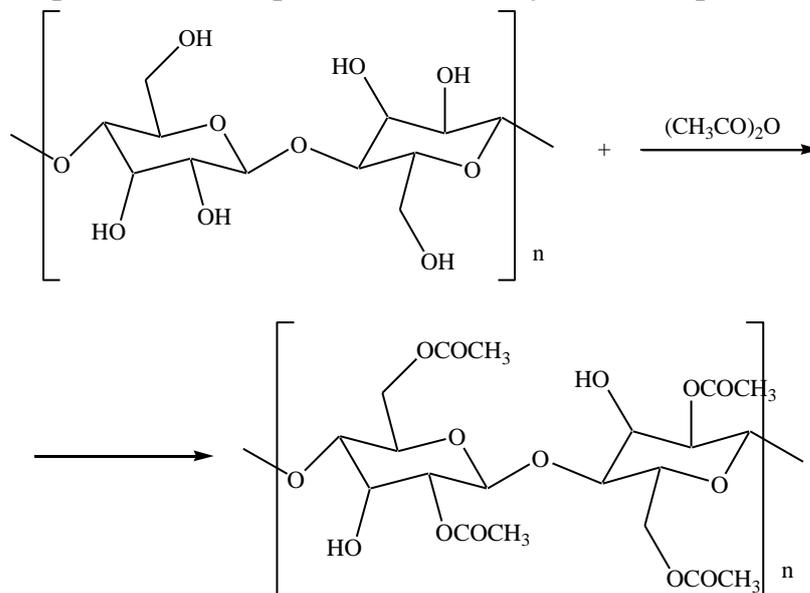


Рис. 1. ИК-спектр нитроцеллюлозы.

Однако, проведенные исследования показали, что температурный режим синтеза значительно влияет на их соотношение в конечном продукте.

Получение диацетатцеллюлозы на основе целлюлозы и уксусного ангидрида. Реакцию конденсации целлюлозы с уксусным ангидридом проводили при комнатной температуре в уксусной кислоте.

Изучали влияние различных технологических параметров на целлюлозы с уксусным ангидридом. На основе исследований разработан оптимальный режим процесса получения продукта взаимодействия целлюлозы с уксусным ангидридом. Схему взаимодействия целлюлозы и уксусного ангидрида можно представить следующим образом:



Полученный продукт взаимодействия целлюлозы с уксусным ангидридом имеет следующие характеристики: порошок желтоватого цвета, нелетучий, содержание основного компонента 98,3%, примеси - 1,7%.

На рис. 2 приведены ИК спектрах диацетатцеллюлозы, полученной из хлопковой целлюлозы. На ИК-спектре полученной диацетатцеллюлозы имеются интенсивные полосы деформационных колебаний С=О карбонильных групп при 1737 см^{-1} , а также две интенсивные полосы симметричного и асимметричного колебаний С–О связей группы CO_2 в области 1217 и 1031 см^{-1} . В ИК спектре полоса, соответствующие

гидроксильным группам при 3400 см^{-1} исчезает. Это свидетельствует о появлении новых ацетатных групп, что доказывают о реагировании исходных веществ.

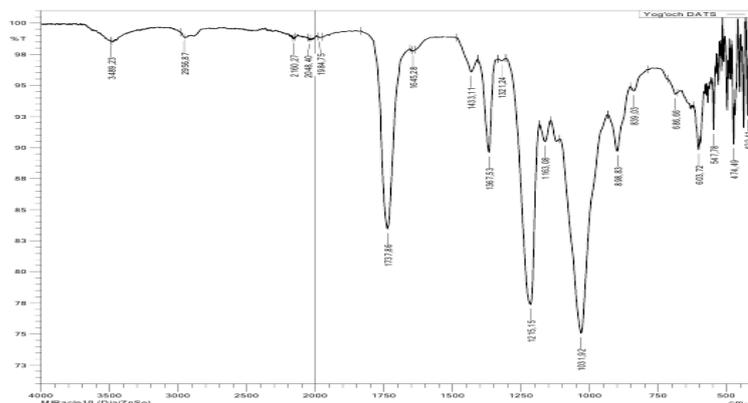


Рис. 2. ИК-спектр диацетатцеллюлозы из хлопкового линта.

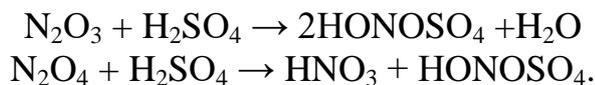
Повышение температуры реакции с 293 до 303 К, при постоянном соотношении реагентов, приводит, к увеличению доли ацетатцеллюлозы. Дальнейшее увеличение температуры способствует переходу диацетата в триацетат целлюлозы, причем это вызвало и незначительное уменьшение молекулярной массы (по вязкости) диацетатцеллюлозы с 0,055 до 0,04 дл/г. Выявленные особенности, вероятно, связаны с образованием ацетатных групп уксусного ангидрида в процессе нагревания.

В третьей главе «Результаты исследований основных закономерностей при получении нитро- и диацетатцеллюлозы» обсуждены результаты кинетики процесса синтеза нитро- и диацетатцеллюлозы из неочищенной и очищенной целлюлозы, а также исследований синтезированных индивидуальных производных целлюлозы.

Роль серной кислоты в нитрующей смеси достаточно сложна. В процессе нитрования выделяется реакционная вода. При содержании воды в реакционной системе выше 20% реакция нитрования прекращается. Для предотвращения накопления воды выше установленного предела вводят серную кислоту, которая связывает реакционную воду с образованием гидратов и сдвигает равновесие процесса вправо. Серная кислота способствует набуханию целлюлозы, чем ускоряет диффузию нитрующей смеси к реакционным центрам. В то же время, присутствие серной кислоты замедляет реакцию нитрования и снижает содержание азота в нитрате целлюлозы. При использовании нитрующей смеси с пониженным содержанием серной кислоты рекомендуется увеличивать модуль ванны, так как в этих условиях выделяющаяся реакционная вода не будет значительно изменять состав реакционной системы. Роль воды в нитрующей смеси сводится к регулированию степени замещения гидроксильных групп нитратными группировками (чем больше воды в нитрующей смеси, тем меньше содержание азота в коллоксилине).

При изучении зависимости содержания азота в образцах НЦ от мольного соотношения $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ имеет экстремальный характер, а максимум C_N достигается при соотношении $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,38:0,62$. При

этом второй переменной в системе является содержание N_2O_4 и N_2O_3 , уменьшающееся с ростом количества добавляемой в систему серной кислоты из-за протекания реакции окислов азотов с серной кислотой с образованием нитрозилсерной и азотной кислоты:



Уменьшение содержания азота в образцах НЦ при соотношении $HNO_3:H_2SO_4 > 0,38:0,62$ может быть связано с достижением концентрации N_2O_5 и N_2O_3 ниже какой-то критической величины, не обеспечивающей эффективного отвода из зоны реагирования воды, образующейся в результате реакции этерификации.

Содержания азота в образцах НЦ, полученных при одних и тех же мольных соотношениях $HNO_3:H_2SO_4:H_2O$, от количества окислов азота в нитрирующей смеси проходит через максимум, соответствующий мольному соотношению $HNO_3:H_2SO_4 = 0,32:0,58$. Известно, что при нитрировании в данных системах вода выполняет роль разбавителя серной и азотной кислоты, уменьшая ее гидролизующее свойства и растворяющее действие на целлюлозу и обеспечивая проведение реакции этерификации в гетерогенных условиях. Вероятно, до определенной концентрации воды, благодаря наличию объемных нитрирующих радикалов и хорошей растворимости вода, оказывает активирующее действие на структуру целлюлозы и увеличивает ее доступность для нитрирующих агентов. Дальнейшее увеличение количества вводимого в систему воды приводит к уменьшению концентрации нитрирующих агентов в зоне реакции и снижению эффективности реакции этерификации. На рис. 3 приведены зависимости содержания азота в образцах НЦ от времени и температуры реакции этерификации целлюлозонитрирующими смесями с одинаковым содержанием воды и от различных мольных соотношений $HNO_3:H_2SO_4:N_2O_4+N_2O_3$.

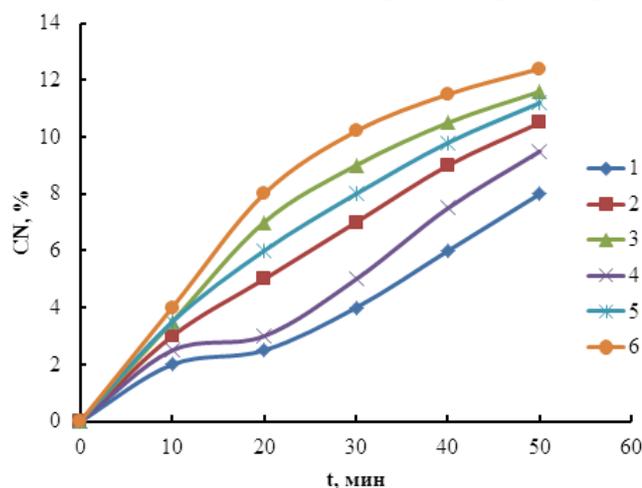


Рис. 3. Зависимость содержания азота (масс. %) в образцах НЦ от времени t процесса нитрирования при температуре (К) 293 (1, 2), 303 (3, 5) и 313 (4, 6).

Мольные соотношения $HNO_3:H_2SO_4:N_2O_4+N_2O_3 = 0,31:0,67:0,2$ (1, 3, 4) и $0,38:0,58:0,4$ (2, 5, 6).

Из данных видно, что в результате обработки целлюлозы серной кислотой происходит частичное разрушение надмолекулярной структуры, то есть деструкция: происходит легкое разрушение водородных связей и макромолекулы целлюлозы. Кроме того, серная кислота поглощает воду, которая растворяет низкомолекулярные фракции, расположенные на поверхности целлюлозного волокна в микропорах целлюлозы. В результате этого увеличивается скорость диффузии нитрующего агента к гидроксильным группам целлюлозы. Поэтому нами было изучено влияние продолжительности взаимодействия серной кислоты различных концентраций с целлюлозой на степень замещения при последующем азотировании, а также растворимость в ацетоне и спирто-эфирной смеси (таблицы 1).

Из приведенных экспериментальных данных можно предположить, что степень замещения нитратов целлюлозы зависит от времени предварительного взаимодействия с серной кислотой. Очевидно, что целлюлоза сначала взаимодействует с серной кислотой по гидроксильной группе в шестом положении, а затем реагирует вторичная гидроксильная группа. Определяли количество сульфатных групп в целлюлозе, которую хранили в серной кислоте в течение 24 часов. Для этого целлюлозу отжимали от избытка серной кислоты и многократно обрабатывали бензолом до нейтральной реакции. После сушки к образцу добавляли 75% этанол.

Таблица 1

Зависимость свойств нитратов целлюлозы от продолжительности взаимодействия целлюлозы с 92%-й и 95%-й серной кислотой

Продолжительность взаимодействия с серной кислотой, час	Содержание азота, %	Степень замещения, %	Растворимость, %	
			В ацетоне	В спирто-эфирной смеси
В присутствии 92%-й серной кислотой				
1	11,2	2,04	100	92
2	9,5	1,56	99	92
3	8,0	1,27	98	75
24	7,0	1,06	46	24
48	7,2	1,09	52	30
72	7,3	1,11	53	35
В присутствии 95%-й серной кислотой				
Продолжительность взаимодействия с серной кислотой, час	Содержание азота, %	Степень замещения, %	Растворимость, %	
			В ацетоне	В спирто-эфирной смеси
1	12,7	2,4	100	93
2	11,6	2,0	93	100
3	11,3	2,0	98	100
24	7,2	1,0	53	60
48	7,3	1,1	50	57
72	7,3	1,1	48	55

Гидролиз целлюлозы проводили при разных температурах в течение 24 часов: $t = 20^{\circ}\text{C}$ и при $t = 60^{\circ}\text{C}$. Количество сульфатных групп составило 60,6-63,5%, то есть целлюлоза содержит где, то две сульфатные группы для одного звена после обработки серной кислотой в течение одного дня при комнатной температуре.

Целью данного исследования является создание нового хорошего растворителя, состоящего из смеси двух и более доступных органических растворителей.

Растворимость НЦ зависит от объёмных соотношений бинарных растворителей. В качестве растворителей были взяты этилацетат (ЭА), бутилацетат (БА), амилацетат (АА), ацетон и изопропиловый спирт (ИПС).

Для определения оптимальных объемов ЭА и БА были приготовлены их смеси с различными объёмными соотношениями (ЭА:БА = 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10).

Затем в каждую колбу были помещены НЦ с точной навесной. Через несколько часов каждый раствор фильтровали и были определены их концентрации по разности массы НЦ до и после растворения. Полученные данные приведены в рис. 4.

Как видно из рис. 4 НЦ в чистом ЭА мало растворяется и этилацетат легко летучий растворитель. Растворение наблюдается при соотношении ЭА:БА = 35:65 и с увеличением содержания ЭА в бинарном смеси до 60% растворимость НЦ возрастает. Дальнейшее увеличение содержания ЭА в смеси приводит к ухудшению температуры испарения НЦ лака.

Установлена, что относительно высокая растворимость НЦ наблюдается в бинарном растворителе где содержание компонентов составляет в % ЭА:БА= 60:40. Максимальная концентрация растворенного НЦ в растворе достигает до 60%.

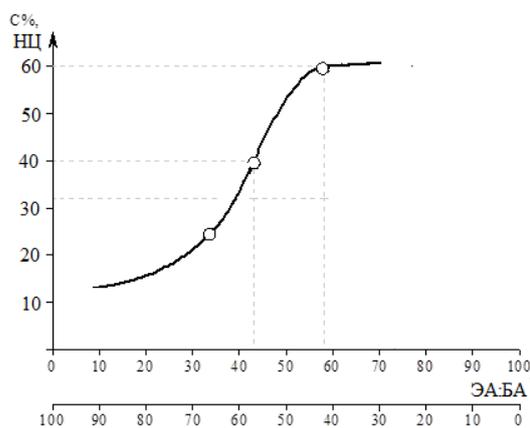


Рис. 4. Зависимость растворимости НЦ от состава растворителя

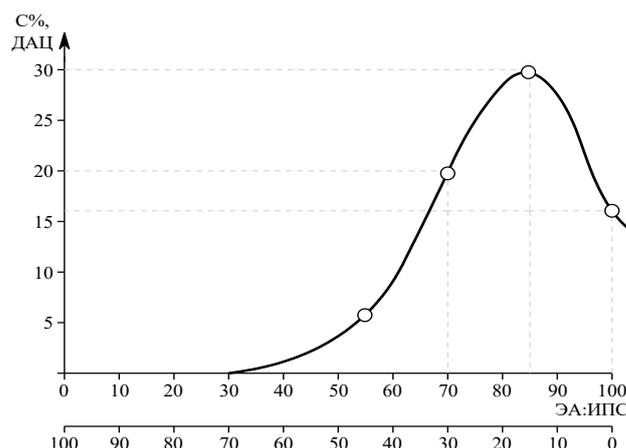


Рис. 5. Зависимость растворимости ДАЦ от состава растворителя

Растворимость ДАЦ зависит от объёмных соотношений бинарных растворителей. В качестве растворителей были взяты этилацетат (ЭА) и изопропиловый спирт (ИПС).

Для определения оптимальных объемов ЭА и ИПС были приготовлены их смеси с различными объемными соотношениями. (ЭА : ИПС = 10 : 90, 20 : 80, 30 : 70, 40 : 60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10)

Затем в каждую колбу были помещены ДАЦ с точной навесной. Через несколько часов каждый раствор фильтровали и были определены их концентрации по разности массы ДАЦ до и после растворения. Полученные данные приведены на рис. 5.

Как видно из рис.5 ДАЦ в чистом ИПС не растворяется. Частичное растворение ДАЦ наблюдается при соотношении ИПС:ЭА = 70:30 и с увеличением содержания ЭА в бинарной смеси до 85 % растворимость ДАЦ возрастает. Дальнейшее увеличение содержания ЭА в смеси приводит к ухудшению растворимости ДАЦ.

Установлена, что относительно высокая растворимость ДАЦ наблюдается в бинарном растворителе, где содержание компонентов составляет в % ЭА:ИПС=85:15. Максимальная концентрация растворенного ДАЦ в растворе достигает до 30%.

Технология получения нитроцеллюлозы из хлопкового линта.

Освоение данной технологии позволит получить лаки и лакокрасочные материалы с заданными механическими свойствами. Это в свою очередь даст возможность обеспечить промышленные предприятия быстро сохнущими лакокрасочными материалами, увеличить экспортный потенциал Республики и выпускать продукцию с высокой добавленной стоимостью из местного сырья.

При выполнении работы предусматривается разработка исходных данных для проектирования промышленной установки по получению нитро- и ацетатных лаков из коллоксилина, диацетатацеллюлозы и нитроцеллюлозы, которые производятся на АО «Farg'onaazot», постоянного технологического регламента производства лаков и красок, отработка оптимальных технологических параметров процесса, проведение технико-экономических расчётов.

Сутью работы явилось исследование синтеза нитроцеллюлозы из хлопкового линта по следующей схеме. Линия производства нитроцеллюлозы предлагается при использовании хлопкового линта, целлюлоза содержащего материала или неочищенной целлюлозы (рис. 4.).

Процесс изготовления нитроцеллюлозы из целлюлозосодержащего материала, в том числе из хлопкового линта, посредством предлагаемой технологической линии осуществляется следующим образом. Хлопковый линт из бункера-дозатора (1) поочередно через заданные промежутки времени выгружается в один из нитраторов (2), предварительно заполненный нитросмесью. По истечении заданного промежутка времени содержимое нитратора самотеком выгружается в промежуточный реактор (3).

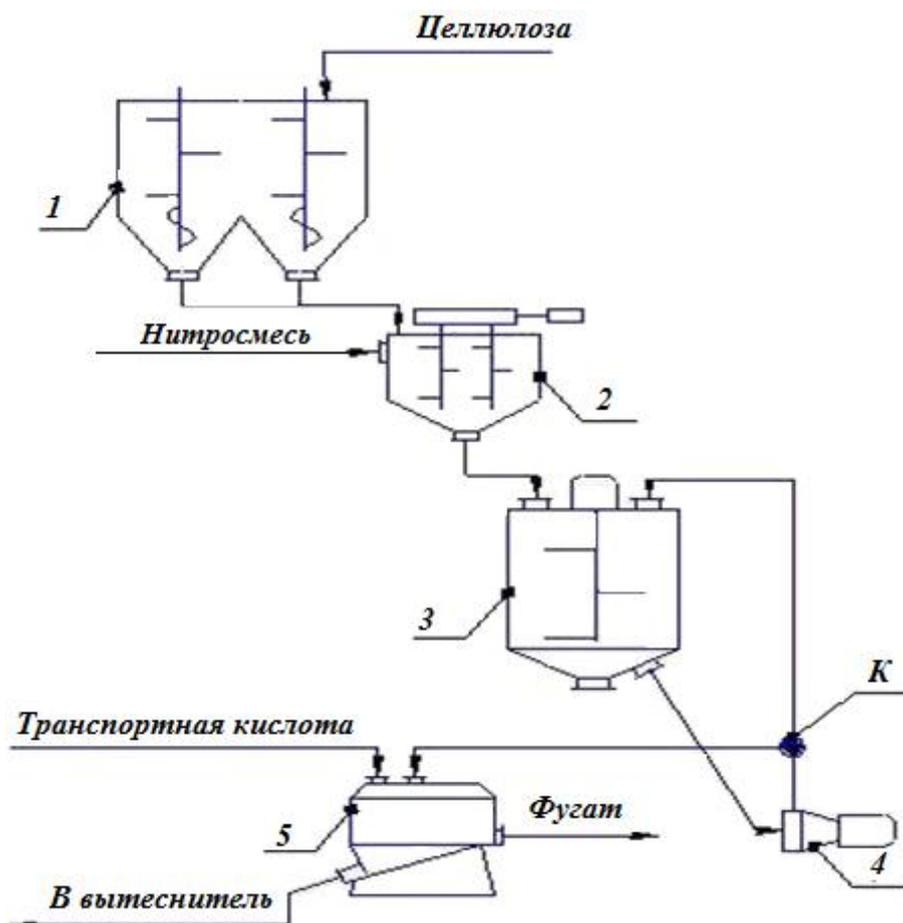


Рис. 4. – Технологическая линия производства нитроцеллюлозы из неочищенной целлюлозы, хлопкового линта или целлюлоза содержащего материала. 1 – бункер-дозатор целлюлозосодержащего материала. 2 – нитратор. 3 – промежуточный реактор. 4 – роторно-пульсационный аппарат. 5 – непрерывно-действующая кислотоотжимочная фильтрующая центрифуга и смывной аппарат. К – регулирующий кран массопровод.

Из реактора (3) нитромасса непрерывно поступает в центроосевой патрубок роторно-пульсационного аппарата (4) и под действием центробежной силы, развиваемой лопастями диска РПА, последовательно проходит через прорезы ротора и статора. Вращение ротора РПА приводит к быстрому чередованию совмещений и несовмещений прорезей ротора и статора. При этом частицы нецеллюлозных примесей линта испытывают воздействие высокочастотных пульсаций и гидравлические удары, а также сдвиговые усилия в зазоре между ротором и статором, что приводит к их диспергированию с образованием более мелких частиц с развитой удельной поверхностью.

Дисперсные частицы примесей благодаря развитой удельной поверхности быстрее подвергаются полной химической деструкции с образованием низкомолекулярных водорастворимых продуктов, воды и углекислоты на стадии стабилизации НЦ, что в конечном итоге позволяет получить высококачественную нитроцеллюлозу промышленных марок из дешевых целлюлозосодержащих материалов (хлопкового линта, льняного волокна). Подтверждением этого являются, например, показатели качества лакового коллоксилина, получаемого переработкой хлопкового линта 2 сорта I типа (зрелость 84,2%, длина волокна 13-16 мм, засоренность 5,6%,

содержание целых семян 0,18%, влажность 3,2%) с использованием линии-прототипа и предлагаемой линии (таблица 2) по следующим технологическим режимам:

- нитрация: состав нитросмеси, %: HNO_3 22,8, вода 16,1; H_2SO_4 - остальное; температура нитросмеси перед загрузкой линта 32°C , модуль нитрации 1:38, продолжительность нитрации 40 мин;

- стабилизация: варка при 98°C и начальной концентрации перекиси водорода 0,4% в течение 6 час; автоклавирование при 139°C и концентрации азотной кислоты 0,2% в течение 1,5 ч; холодные промывки.

Воздействие пульсаций, гидравлические удары и сдвиговые усилия, возникающие между ротором и статором, ускоряют химическое взаимодействие нитросмеси с веществом частиц примесей, что также благоприятно сказывается на последующих процессах химической деструкции и растворения нецеллюлозных примесей на стадии стабилизации НЦ. Далее нитромасса выводится из РПА через радиальный патрубок и с помощью регулирующего крана К, установленного на нагнетательном трубопроводе РПА, разделяется на два потока. Первый поток нитромассы подается в непрерывнодействующую фильтрующую кислотоотжимочную центрифугу (5), а второй поток возвращается в промежуточный реактор (3). Нитромасса циркулирует по контуру реактор (3) - РПА (4) - реактор (3), и частицы нецеллюлозных примесей подвергаются неоднократному воздействию поля РПА. Вместо одной непрерывнодействующей центрифуги (5) могут быть использованы параллельно установленные центрифуги периодического действия, причем количество таких центрифуг должно быть достаточным для обеспечения непрерывной работы роторно-пульсационного аппарата (4).

Результаты проведенных исследований явились научной основой для создания технологии получения коллоксилина на основе низкоконцентрированной азотной кислоты.

Изучен процесс нитрирования хлопковой целлюлозы на основе низкоконцентрированной азотной кислоты и подобран растворитель на основе имеющихся сырьевых ресурсов АО «Фаргонаазот». Установлены оптимальные технологические и кинетические параметры процесса получения нитроцеллюлозы. Показано, что основываясь на 58% концентрированной азотной кислоте, приготавливая реакционно-кислотную смесь (РКС), увеличивая время нитрирования до 45 – 50 минут, температуру нитрирования до 42°C можно получить коллоксилин.

Особое внимание уделено на совместимость синтезированного лака с пластификатором. При добавлении диоктилфталата в композицию не наблюдается помутнения, расслоения или другие нежелательны процесса. В таблице 2 приводятся рецепты и соответствующие основные физико-химические результаты по показателям полученных лаков и пленок на их основе и влияние количества введенного пластификатора.

Рецептура для получения лака на основе нитроцеллюлозы

№	Компоненты	Стандартная рецептура	Содержание вес. %, % компонентов			
1	Нитроцеллюлоза	20	20	17	15	18
2	Этилацетат	14	70	70	70	70
3	Этиловый спирт	15	9	12	14	11
4	Диоктилфталат	1	1	1	1	1
5	Этилцеллозольв	10	-	-	-	-
6	Бутилацетат	10	-	-	-	-
7	Бутиловый спирт	10	-	-	-	-
8	Ацетон	10	-	-	-	-
9	Ксилол	5	-	-	-	-
10	Толуол	5	-	-	-	-
ИТОГО		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Полученные результаты по испытанию лака и полученных плёнок на их основе показывают, их можно использовать на практике из за высоких эксплуатационных свойств. Установлено, что в рецептуре наиболее оптимальным является состав с использованием пластификатора в количестве 1,0 % от основной массы. При этом полученные пленки на основе нитроцеллюлозы обладают оптимальной эластичностью, соответствуют требованиям для этого класса покрытий.

Производственная себестоимость НЦ из хлопковой целлюлозы составляет 20166,33 тыс. сум, а реализационная цена 20447,70 тыс. сум. При средней цене коллоксилина на рынке 4060 долларов США ($8025 \cdot 4060 = 32581,5$ тыс. сум) за 1 т экономия составляет 12133,8 тыс. сум с каждой тонны. При мощности производства 1650 т коллоксилина в год прибыль составит 20,02 млрд. сум.

Заключение

1. Выявлен механизм реакции этерификации целлюлозонитрирующими смесями, содержащими серную кислоту и окислы азота при их различных соотношениях, получены разные образцы нитроцеллюлозы с содержанием азота до 11,2 %. Степень замещения нитроцеллюлозы увеличивается с ростом избыточного количества N_2O_4 и N_2O_3 в составе нитрирующей смеси, что связано с повышением эффективности отвода воды из зоны реагирования.

2. Показан процесс нитрирования хлопковой целлюлозы на основе низкокцентрированной азотной кислоты и подобран растворитель на основе имеющих сырьевых ресурсов АО «Ферганаазот». Установлены оптимальные технологические и кинетические параметры процесса получения нитроцеллюлозы. Показано, что основываясь на 58% концентрированном азотном кислоте, приготавливая реакционно-кислотную смесь (РКС), увеличивая время нитрирования до 45 – 50 минут, температуру нитрирования до 42°C можно получить лаковый коллоксилин.

3. Предложен новый способ получения моно-, ди- и тринитрата целлюлозы с путем предварительной обработки целлюлозы серной кислотой с последующим О-нитрованием концентрированной азотной кислотой.

4. Установлена, что относительно высокая растворимость НЦ наблюдается в бинарном растворителе, где содержание компонентов составляет в % ЭА:БА= 60:40. Максимальная концентрация растворенного НЦ в растворе достигает до 60%.

5. Показано, что производство ацетата целлюлозы из химически переработанного линта. При ацетилировании с использованием непереработанного линта, время реакции составляло 48 ч, и полученный материал представляет собой диацетатцеллюлозы. Для химически переработанного линта время реакции составляло 24 часа, что приводит к триацетату целлюлозы.

6. Установлено, что оптимальный состав компонентов в созданном бинарном растворителя ДАЦ составляет ЭА:ИПС = 85:15, при котором растворимость достигает 35%, а для получения прочной плёнки СП ДАЦ должна быть не менее 140-150.

7. Производственная себестоимость НЦ из хлопковой целлюлозы составляет 20166,33 тыс. сум, а реализационная цена 20447,70 тыс. сум. При средней цене коллоксилина на рынке 4060 долларов США ($8025 \cdot 4060 = 32581,5$ тыс. сум) за 1 т экономия составляет 12133,8 тыс. сум с каждой тонны. При мощности производства 1650 т коллоксилина в год прибыль составит 20,02 млрд. сум.

**SCIENTIFIC COUNCIL PhD.29.12.2018.T.78.01 ON AWARDING
ACADEMIC DEGREES AT THE TERMESK STATE UNIVERSITY AND
TASHKENT RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY
NAMANGAN STATE UNIVERSITY**

MAMAJANOV GULOMJON ODILJONOVICH

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCING PAINT AND
VARNISHING MATERIALS FROM NITRO- AND DIACETATEL
CELLULOSE**

02.00.14 – Technology of organic substances and materials based on them

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

Termez - 2019

The topic of the dissertation of the Doctor of Philosophy (PhD) in technical sciences is registered at the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the number B2019.3.PhD/T976 .

The dissertation was completed at Namangan State University.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) is available on the website of the Scientific Council www.terdu.uz and on the information and educational portal "ZiyoNet" at www.ziynet.uz.

Scientific adviser: **Mirzakulov Xoltura Choriyevich**
Doctor of Technical Sciences, Professor

Official opponents: **Karimov Masud Ubaydulla coals**
Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher

Sidikov Abduljalil Sidikovich
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Leading organization: **Ferghana Polytechnic Institute**

The dissertation will be defended on ____ ____ 2019 at ____ hours at a meeting of the Academic Council PhD.29.12.2018.T.78.01 at Termez State University and the Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology at 190111, Surkhandarya Region, Termez, st. Barkamol Avlod, 43. Tel .: (+99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz

The dissertation is registered in the Information Resource Center of Termez State University and the Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology under No. ____, which can be found in the IRC (190111, Surkhandarya region, Termez, 43 Barkamol Avlod St. Tel .: (+ 99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

Abstract of the dissertation sent " ____ " _____ 2019.

(distribution protocol No. _____ of " ____ " _____ 2019).

A.T. Jalilov
Chairman of the Scientific Council
by awarding degrees
Prof., Academician

S.Z.Khojamkulov
Scientific Secretary of the Scientific Council for
awarding scientific degrees, Ph.D., Assoc.

H.S. Beknazarov
Chair of the Scientific Seminar
at the scientific advice on awarding
scientific degrees, doctor of technical sciences

INTRODUCTION (abstract of candidate dissertation)

The aim of the research work is to obtain and develop a technology for the production of nitro-paints (calloxylin) and acetate paints based on secondary cellulose-containing raw materials with improved properties.

The object of study are synthesized compounds based on secondary cellulose-containing products, nitric acid, sulfuric acid, acetic aldehyde.

The scientific novelty of the study:

synthesized nitro and diacetate cellulose based on a new method from low concentrated nitric acid;

the dependence of the composition of the synthesized cellulose ethers on temperature, the duration of synthesis, the initial ratio of the components and the pH of the medium is revealed ;

the processes of obtaining nitro- and cellulose acetate from low-concentrated acid are substantiated, their structural and thermal stability are investigated;

it is proved that the introduction of low-concentrated nitric acid as nitrating agents leads to the production of cellulose nitrate and to the improvement of the operational properties of materials based on them;

a technologically advanced method for producing nitro- and diacetate cellulose was developed, and optimal technological parameters for the production of cellulose ethers from low-concentration agents were established.

Implementation of research results. Based on the results of laboratory and pilot tests, one can notice the promise of the practical application of the synthesized esters of nitro and diacetate cellulose for paints and varnishes:

the technological parameters of the nitrating process of cellulose-containing products were introduced and determined at the company Farg'onaazot, as well as on the basis of the obtained nitrocellulose and cellulose diacetate, paint and varnish products were launched at Universal Mega Color Plus LLC (certificate No. 14-7551 on December 9, 2019 JSC "Uzkimyosanoat"). As a result, the physicochemical properties of the resulting nitro and diacetate derivatives of cellulose are improved.

The structure and scope of the dissertation. The dissertation consists of introduction, four chapters, conclusion, list of used literature, appendix and is presented on 106 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; part I)

Илмий мақолалар (научные статьи, scientific articles)

1. Мамажонов Г.О., Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Кодиров О.Ш. Исследование структуры модификационных эфиров целлюлозы методом рентгеноструктурного анализа. Научно-технический журнал «Химии и химическая технология». – Ташкент, 2018. – №4. С. 43-46 (02.00.00 №3)
2. Мамажонов Г.О., Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С., Турсунова Т.С. Изучение летучести синтезированных пластификаторов в ацетат- и нитроцеллюлозных полимерных материалах. Узбекский химических журнал. – Ташкент, 2018 год. - №6, С. 63-68 (02.00.00 №6)
3. Мамажонов Г.О., Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С. Исследование синтеза нитроцеллюлозы из хлопкового линта. Наманган муҳандислик-технология институти илмий-техника журнали 2019 йил. № 1. 150-155 бетлар (02.00.00 №33)
4. Мирзакулов Х.Ч., Сафаров Т.Т., Бекназаров Х.С., Мамажанов Г.О. Разработка технологии получения нитроцеллюлозы из хлопкового линта для производство лаков. Научно-технический и производственный журнал «Горный вестник Узбекистана». Навои. №3 (78) июль -сентябрь 2019 год. С. 97-99. (02.00.00 №7)
5. Мирзакулов Х.Ч., Сафаров Т.Т., Бекназаров Х.С., Мамажанов Г.О. Получение азотнокислых эфиров целлюлозы в среде низкокцентрированной азотной кислоты. « Горный вестник Узбекистана». Навои. № 4 (79) Октябрь-Декабрь 2019 год. С. 89-91 (02.00.00 №7)
6. Мамажонов Г.О., Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С. Получение и исследование ацетата целлюлозы из хлопкового линта. UNIVERSUM: Технические науки № 10 (67) октябрь, 2019 год. С. 17-21 (02.00.00 №1)
7. Мамажонов Г.О., Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С. Исследование синтеза нитроцеллюлозы из хлопкового линта. UNIVERSUM: Технические науки № 10 (67) октябрь, 2019 год. С. 22-25 (02.00.00 №1)
8. Мамажонов Г.О., Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С. Исследование кинетики процесса синтеза нитроцеллюлозы из очищенной целлюлозы. Узбекский химических журнал. – Ташкент, 2019 год. - №5, С. 55-60 (02.00.00 №6)

II бўлим (II часть, part II)

9. Мамажонов Г.О., Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч. Исследование летучести пластификаторов в ацетат - и нитроцеллюлозных полимерных материалов. II - Международной научно -практической конференции. «GLOBAL SCIENCE AND INNOVATIONS 2018: CENTRAL ASIA». КР, АСТАНА – 2018. –С. 428-429.

10. Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Мамажонов Г.О., Бекназаров Х.С. Исследование структуры модифицированной нитроцеллюлозы методом рентгеноструктурного анализа. IV - Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: Достижения и перспектива». РФ, 27-28 ноября 2018 г. -С. 219.1-219.5.

11. Мамажонов Г.О., Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С. Исследование свойств синтезированной нитроцеллюлозы. Ўзбекистон Республикаси фанлар академиясининг академиги, техника фанлари доктори, профессор Тулқин Миромилевич Миркомиллов таваллудининг 80-йиллик хотираларига бағишланган “Табиий ва синтетик полимерлар кимёси ва технологиясининг ривожланиш истиқболлари” илмий-таҳнакавий конференцияси. ТКТИ 2019 йил 25 сентябр 28-29 бетлар.

12. Мамажонов Г.О., Мирзакулов Х.Ч., Сафаров Т.Т., Бекназаров Х.С. Исследование лакокрасочных свойств синтезированного диацетата целлюлозы. Ўзбекистон Республикаси фанлар академиясининг академиги, техника фанлари доктори, профессор Тулқин Миромилевич Миркомиллов таваллудининг 80-йиллик хотираларига бағишланган “Табиий ва синтетик полимерлар кимёси ва технологиясининг ривожланиш истиқболлари” илмий-таҳнакавий конференцияси. ТКТИ 2019 йил 25 сентябр 30-31 бетлар.