

ИСЛОМ КАРИМОВ номидаги **ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА
УНИВЕРСИТЕТИ «ФАН ВА ТАРАҚҚИЁТ»** ДАВЛАТ УНИТАР
КОРХОНАСИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.К/Т.03/01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯСИ ИНСТИТУТИ

САФАРОВ ТОЙИР ТУРСУНОВИЧ

**ЦЕЛЛЮЛОЗА ЭФИРЛАРИ ВА АЦЕТИЛЕНЛИ ЧИҚИНДИЛАР
АСОСИДА ЛОК-БЎЁҚ МАҲСУЛОТЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ЯРАТИШ**

**02.00.07 - Композицион, лок-бўёқ ва резина материаллари
кимёси ва технологияси**

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИНИНГ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент–2020

**Техника фанлари бўйича фан доктори (DSc) диссертацияси
автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора наук(DSc) по
техническим наукам
Content of the abstract of dissertation doctor of science (DSc) on
pedagogical sciences**

Сафаров Тойир Турсунович

Целлюлоза эфирлари ва ацетиленли чиқиндилар асосида лок-бўёқ
маҳсулотларини ишлаб чиқариш технологиясини яратиш..... 3

Сафаров Тойир Турсунович

Разработка технологии производства лакокрасочных материалов на
основе эфиров целлюлозы и ацетиленсодержащих отходов..... 29

Safarov Toir Tursunovich

Production technology development of paint work materials based on
cellulose ethers and acetylene-containing wastes..... 55

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 58

ИСЛОМ КАРИМОВ номидаги **ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА
УНИВЕРСИТЕТИ «ФАН ВА ТАРАҚҚИЁТ» ДАВЛАТ УНИТАР
КОРХОНАСИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.К/Т.03/01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯСИ ИНСТИТУТИ

САФАРОВ ТОЙИР ТУРСУНОВИЧ

**ЦЕЛЛЮЛОЗА ЭФИРЛАРИ ВА АЦЕТИЛЕНЛИ ЧИҚИНДИЛАР
АСОСИДА ЛОК-БЎЁҚ МАҲСУЛОТЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ЯРАТИШ**

**02.00.07 - Композицион, лок-бўёқ ва резина материаллари
кимёси ва технологияси**

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИНИНГ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент–2020

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2020.2.DSc/T272 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб саҳифасида www.gupft.uz ва «Ziyonet» Ахборот-таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Мирзакулов Холтура Чорисвич
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Мухиддинов Баходир Фахриддинович
кимё фанлари доктори, профессор

Негматова Комила Сойибжоновна
техника фанлари доктори, профессор

Амонов Мухтор Рахматович
техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Фарғона политехника институти

Диссертация ҳимояси Ислоҳ Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети «Фан ва тараққиёт» ДУК ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.К/Т.03/01 рақамли Илмий кенгашнинг «15» 10 2020 йил соат 11⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Мирзо Ғолиб кўчаси, 7а-уй. Тел.: (+99871) 246-39-28; факс: (+99871) 227-12-73, e-mail: fan va taraqqiyot@mail.ru «Фан ва тараққиёт» ДУК биноси, 2- қават, анжуманлар зали).

Диссертация билан «Фан ва тараққиёт» ДУК Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№26 рақам билан рўйхатга олинган), (100011, Тошкент ш., Мирзо Ғолиб кўчаси, 7а уй). Тел.: (99871) 246-39-28.

Диссертация автореферати 2020 йил «03» 10 куни тарқатилган.
(2020 йил «08» 08 № 25 рақамли реестр баённомаси).



С.С. Негматов
Фан доктори илмий даражасини берувчи илмий кенгаш раиси, ЎзРФА академиги

М.Г. Бабаханова
Илмий даражасини берувчи илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.н., к.и.х.

Н.Х. Талипов
Илмий даражасини берувчи илмий кенгаш ҳузуридаги илмий семинар раиси, т.ф.д., к.и.х.

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда ҳозирги кунда лок-бўёқ ишлаб чиқариш корхоналари қурилиш иншоатларининг самарали антикоррозион химоя воситасини яратиш, шунингдек, катта ҳажмда ҳосил бўладиган саноат чиқиндиларини, факелларда ёқиб юборилаётган газ чиқиндиларини қайта ишлаш муҳим муаммолардан бири бўлиб қоляпти. Ушбу чиқиндилар таркибида қимматли органик бирикмалар, асосан ацетилен бор. Бундан ташқари, ушбу чиқиндиларда винилхлорид, винилацетилен, ацетальдегид, хлоропрен, цианид кислота, нитроакрил кислота (НАК), азот ва бошқа компонентлар ҳам мавжуд. Сўнгги йилларда оғир иқтисодий вазият туфайли хомашёнинг етишмаслиги антикоррозион химоя учун қатор лок-бўёқ материаллари ишлаб чиқаришни қисқартирилишига олиб келган эди, шу сабабли, коррозияга қарши химоя қопламаларини яратиш муҳим илмий-техник вазифалардан ҳисобланади.

Бугунги кунда бутун дунёда полиацетилен (ПА), нитро- ва ацетат целлюлоза бирикмалари асосида лок-бўёқ материалларидан фойдаланиш сифати ва самарадорлигини оширишга қаратилган илмий изланишларга катта эътибор берилмоқда. Ушбу йўналишда тўйинмаган полимерлар, нитро- ва ацетат гуруҳларини сақлаган целлюлоза эфирлари маълум илмий ва амалий аҳамиятга эгадир. Бунда ПА, целлюлоза нитрати ва ацетатидан лок-бўёқ материалларини олиш учун самарали фойдаланилиши мумкин. Ацетиленли газ чиқиндилардан ПА синтези жараёнини ўрганиш, шунингдек, целлюлоза ҳосилаларини, уларнинг физик-кимёвий хусусиятлари ҳамда қўлланилиши мумкин бўлган соҳаларини ўрганиш ва технологияларини ишлаб чиқиш долзарб вазифадир.

Республикада полиацетилен, целлюлоза ва целлюлоза ҳосилалари саноатининг иккиламчи маҳсулотлари асосида лок-бўёқ материалларини, шунингдек, кўп компонентли полифункционал лок-бўёқли қопламаларни яратишнинг илмий ва амалий натижаларига эришилмоқда. Ушбу йўналишда амалга оширилган тадқиқот ишларини меъёрий тартибга солиш чора-тадбирлари асосида маълум натижалар амалга оширилган, хусусан, кўп компонентли лок-бўёқ қопламаларини олишнинг илмий асосларини ишлаб чиқиш ва маҳаллий бозорларни 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 таъминлаш, шу асосда ташқи ва ички бозорларда рақобатбардош маҳаллий маҳсулотларни ишлаб чиқаришни таъминлаш...»¹га қаратилган муҳим вазифалар белгиланган. Бу борада, жумладан, танқис компонентларни маҳаллий хомашё ресурслари, кимё саноатининг иккиламчи маҳсулотлари ва чиқиндилари билан алмаштириш муҳим аҳамият касб этади.

¹ Ўзбекистон Республикасининг Президентининг «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947 - сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, 2018 йил 17 январдаги ПҚ-3479 - сон «Мамлакат иқтисодиёти тармоқларини талаб қилинадиган маҳсулотлар ва хом ашё турлари билан барқарор таъминлаш чора тадбирлари тўғрисида»ги, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983 - сон «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2019 йил 23 майдаги ПҚ-4335 - сон «Қурилиш материаллари саноатини жадал ривожлантиришга оид қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида»ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялари ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи². Хлорли полиацетилен ва целлюлоза эфирлари асосида янги лок ва бўёқ олиш, ҳамда уларни жорий этишга қаратилган тадқиқотлар дунёнинг етакчи илмий марказларида ва олий ўқув юртларида, жумладан, Istanbul Technical University (Туркия), Technische Universitat Munchen (Германия), Slovak University of Technology (Словакия), Chonnam National University (Корея), Ebonyi State University (Нигерия), Indian School of Mines (Хиндистон), Полимер тадқиқот институти (Россия), Қозон Давлат технология университети (Россия), Ўзбекистон Миллий университети (Ўзбекистон), Тошкент кимё-технология институтида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Ишлаб чиқариш иккиламчи хомашёларидан лок ва бўёқлар ишлаб чиқариш ва амалиётга қўллашга оид олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: целлюлоза эфирларини ишлаб чиқариш учун мўлжалланган зиғир хомашёсидан зиғир целлюлозасини олиш технологияси яратилган (Полимер материаллар илмий-тадқиқот институти, Россия); полисахарид асосидаги янги эфирлар ишлаб чиқариш технологияси такомиллаштирилган (Chonnam National University, Жанубий Корея); гетероген усул билан целлюлоза триацетати ҳосил бўлиши исботланган (King Abdullaziz University - Саудия Арабистони); целлюлоза триацетатидан целлюлоза диацетатини олиш технологияси ишлаб чиқилган (University of Ferrara, Италия); газ ацетиленидан ПА олиш технологияси ишлаб чиқилган (Istanbul Technical University, Туркия); целлюлоза ҳосилалари синтез қилинган ва ишлаб чиқариш технологияси такомиллаштирилган (Universitat Jena, Хитой).

² Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи:

<https://www.researchgate.net/publication/24238348>, <https://www.academia.edu/7655786>,

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2635672>, <https://www.academia.edu/4411418>,

<https://doi.org/10.1002/app.27592> ва бошқа ресурслар.

Дунёда янги лок ва бўёқ материаллари ишлаб чиқариш ва улар асосида янги композициялар яратиш бўйича катор, жумладан қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: ацетилен ва асосида полиацетилен олиш технологиясини яратиш; целлюлоза эфирларини олиш технологиясини яратиш, полимерланиш даражаси паст бўлган диацетат целлюлозани олиш; мавжуд целлюлозани кимёвий модификациялаш орқали кимёвий янги самарали лок ва бўёқлар олиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Целлюлоза ҳосилалари синтези ривожланишининг илмий тадқиқотлари тўғрисида Roy D., Cheng H.N., Granja P.L., Yamamoto H., Saunders C.W., Taylor L.T., Theisen E., Dauerman L., Tajima Y.A., Shimamoto S., Gray D.G., Коринов В.Ю., Базарнов Н.Г., Захаров А.Г., Падохин В.А., Чемерис М.М., Рахмонбердиев Г., Саримсоков А., Джалилов А.Т., Сиддиқов А. ва бошқалар илмий ишлар олиб боришган ва соҳани ривожлантиришда ҳиссаларини қўшган.

Олиб борган илмий изланишлар натижасида чиқинди ацетиленли газлар ва целлюлоза ҳосилаларидан ПА, нитроцеллюлоза (НЦ) ва диацетатцеллюлоза (ДАЦ) ишлаб чиқариш усуллари, жараёнга турли омилларнинг таъсири, уларни нитроловчи ва баъзи ацетилловчи агентлар билан синтези, шунингдек, синтез қилинган бирикмалардан лок-бўёқ материаллари олиш технологиялари яратилди ва уларни қурилиш саноатида қўллаш таклиф этилди. Шу билан бирга нитроловчи ва ацетилловчи агентлар асосида целлюлоза нитратлари ва ацетатлари, ПА олиш, улардан турли хил целлюлоза эфирларини олиш мақсадида функционал фаол гуруҳларни ўз ичида сақлаган бирикмалар билан модификациялаш, самарали ишлаб чиқариш технологияларини яратиш ва жорий этиш бўйича илмий изланишлар олиб борилган.

Илмий тадқиқот мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқотлари Тошкент кимё-технология институти ва «Ilm-fan texnologiyalar» илмий-ишлаб чиқариш корхонасининг тадқиқот ишлари режасининг И-2017-7-5 «Farg'onaazot» АЖда мавжуд бўлган хомашё асосида нитро-бўёқлар (каллоксилин) ва диацетат бўёқлари ишлаб чиқариш технологиясини ишлаб чиқиш» (2017-2018 йй.) мавзусидаги инновацион лойиҳаси ҳамда № 36-05/1161-сонли «Нитро-бўёқлар (каллоксилин) ва «Farg'onaazot» АЖда мавжуд бўлган хомашё асосида ацетат бўёқлари ишлаб чиқариш технологиясини ишлаб чиқиш» (2016-2018 йй.) мавзусидаги хўжалик шартномалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади ацетиленли чиқинди газларни қайта ишлаш натижасида полиацетилен, хлорланган полиацетилен (ХПА) олиш, иккиламчи хомашё ресурслари асосида целлюлозанинг нитро- ва ацетат ҳосилаларини синтез қилиш ва улар асосида лок-бўёқлар олиш технологияларини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқот вазифалари:

ацетиленли чиқинди газлардан полиацетилен олиш жараёнини ўрганиш;
хлорланган полиацетилен олиш жараёнига технологик параметрларнинг таъсирини ўрганиш;

хлорланган полиацетиленнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш;
паст концентрацияли нитрат кислотаси иштирокида нитроцеллюлоза синтези жараёнини ўрганиш;

диацетат целлюлоза синтези жараёнининг оптимал технологик параметрларини аниқлаш;

нитроцеллюлоза ва диацетат целлюлозанинг тузилиши, физик-кимёвий ва физик-механик хоссаларини ўрганиш;

хлорланган полиацетилен, нитроцеллюлоза ва диацетат целлюлоза асосида лок-бўёқ композицион материалларини олиш жараёнларини ўрганиш;

лок-бўёқ қопламаларининг физик-механик хоссаларини ўрганиш;

хлорланган полиацетилен, нитроцеллюлоза ва диацетат целлюлоза ҳамда улар асосида лок ва бўёқлар олишнинг технологик схемалари, ишлаб чиқаришнинг моддий балансларини яратиш.

Тадқиқотнинг объекти бўлиб ацетиленли чиқинди газлар, полиацетилен, хлорланган полиацетилен, целлюлоза, нитроцеллюлоза ва диацетат целлюлоза, нитрат ва сульфат кислоталари, сирка альдегиди, лок ва бўёқ материаллари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети полиацетилен, хлорланган полиацетилен, нитроцеллюлоза ва диацетат целлюлозалардан термик ва кимёвий барқарор, ёнғинга ва портлашга хавфсиз, товар хоссалари юқори бўлган композицион лок-бўёқлар синтез қилиш ва жорий қилишдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишини бажаришда кимёвий, физик-кимёвий, ИҚ-спектроскопия, сканерловчи электрон микроскопия, дифференциал-термогравиметрик, ЭПР таҳлил усулларидадан фойдаланилган.

Тадқиқотининг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор ацетиленли чиқинди газлардан полиацетилен синтез қилинган;

хлорланган полиацетилен синтези жараёнининг оптимал шароитлари аниқланган;

полиацетилен ва уни хлорлаш жараёнида маҳсулотлар чиқишининг технологик параметрларга боғлиқлиги қонуниятлари топилган;

илк бор паст концентрацияли нитрат кислотаси иштирокида пахта линтидан нитроцеллюлоза синтез қилинган;

полимерланиш даражаси нисбатан паст бўлган диацетат целлюлозани олиш жараёни аниқланган;

нитроцеллюлоза ва диацетат целлюлоза синтезининг оптимал технологик параметрлари аниқланган;

илк бор нитроцеллюлоза ва диацетат целлюлоза асосида локларнинг суюқ асосини олиш учун янги эритувчилар танланган;

ацетиленли чиқинди газлардан полиацетилен, хлорланган полиацетилен, целлюлозадан нитроцеллюлоза ва диацетат целлюлоза, лок ҳосил қилувчи рецептлар ҳамда физик-механик таснифлари яхшиланган лок ва бўёқлар олишнинг технологиялари яратилган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси қуйидагилардан иборат:

ацетиленли чиқинди газлардан полиацетилен олишнинг технологияси

яратилган;

пахта линти ва паст концентрацияли нитрат кислотасидан нитроцеллюлоза олишни технологияси яратилган;

нисбатан паст полимерланган диацетат целлюлоза олишни технологияси яратилган;

хлорланган полиацетилен, нитроцеллюлоза ва диацетат целлюлоза асосида лок ва бўёқлар олишнинг технологиялари яратилган;

янги турдаги композицион лок-бўёқларни олиш учун технологик ва техник-меъёрий ҳужжатлар тайёрланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги синтез қилинган бирикмаларнинг таркиби ва тузилиши физик-кимёвий, термогравиметрик, дифференциал-термик (дериватограф Paylik-Paylik Erdey), электрон-микроскопик, ИК-спектроскопик (Spekord-75UR), ЭПР-спектрлари замонавий таҳлил усуллари натижалари билан тасдиқланган ҳамда олинган натижаларнинг ишлаб чиқариш амалиётига мослиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, у мамлакат иқтисодиёти учун муҳим бўлган, импорт ўрнини босадиган маҳсулотлар - полиацетилен, хлорланган полиацетилен, нитроцеллюлоза ва диацетат целлюлоза ҳамда маҳаллий хомашёлар асосида термик ва кимёвий барқарор лок-бўёқлар олиш учун асос яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти ацетиленли чиқинди газлардан полиацетилен ва хлорланган полиацетилен, пахта линти ва паст концентрацияли нитрат кислотаси иштирокида нитроцеллюлоза, полимерланиш даражаси паст бўлган диацетат целлюлозалардан локлар ҳамда физик-кимёвий ва механик хусусиятлари яхшиланган бўёқлар олишганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларинининг жорий қилиниши. Целлюлоза эфирлари ва ацетиленли чиқинди газлардан синтез қилинган полиацетилен, хлорланган полиацетилен, нитроцеллюлоза ва диацетат целлюлоза асосида лок-бўёқ материалларини ишлаб чиқариш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

чиқинди газлар таркибидаги ацетилен газидан полиацетилен олиш ва уларни хлорлаш технологияси «O'zkiyosanoat» АЖнинг «амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган («O'zkiyosanoat» АЖнинг 2020 йил 10 январдаги 14-158-сон маълумотномаси). Натижада, чиқинди газларни қайта ишлаш ва улардан керакли полимер маҳсулотлари олиш ҳамда амалиётга қўллаш имконини берган;

целлюлоза эфирлари ва ацетиленли чиқинди газлардан синтез қилинган хлорланган полиацетилен, нитроцеллюлоза ва диацетат целлюлоза асосида композицион лок-бўёқ материаллари ишлаб чиқариш технологияси «O'zkiyosanoat» АЖнинг «амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган («O'zkiyosanoat» АЖнинг 2020 йил 10 январдаги 14-158-сон маълумотномаси). Натижада, илк бор республикада

кимёвий ва термик барқарор қоплама ҳосил қиладиган лок-бўёқ маҳсулотлари олиш имконини беради;

паст концентрацияли нитрат кислотаси иштирокида нитроцеллюлоза ва полимерланиш даражаси паст бўлган диацетат целлюлоза олиш технологияси яратилган ҳамда нитро- ва диацетатли лок-бўёқлар ҳамда улар асосида термик ва кимёвий барқарор бўлган композицион қопламалар «O'zkiimyosanoat» АЖнинг «амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган («O'zkiimyosanoat» АЖнинг 2020 йил 10 январдаги 14-158-сон маълумотномаси). Натижада, нитроцеллюлоза ва полимерланиш даражаси паст бўлган диацетат целлюлоза асосида қоплама ҳосил қилувчи лок-бўёқ маҳсулотларини олиш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 16 та конференцияларда, улардан 13 та Республика ва 3 та Халқаро илмий-амалий анжуманларда маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 34 та илмий ишлар чоп этилган, шулардан 1 таси монография, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 18 та мақола, жумладан, 12 таси республика ва 6 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, 4 та боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 190 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация ишининг 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, лаборатория ҳамда ишлаб чиқаришда олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «Полиацетилен, нитро- ва диацетат целлюлозадан лок-бўёқ материалларини ишлаб чиқариш соҳасидаги тадқиқотлар ривожланишининг замонавий ҳолати ва истиқболлари» деб номланган биринчи бобида ПА, НЦ ва ДАЦ олиш ва синтез қилиш усуллари бўйича замонавий адабиётлар таҳлили атрофлича келтирилган, мақсадга эришиш учун ПА, нитро- ва целлюлоза диацетатлари асосида лок-бўёқ материаллари ва қоплама ҳосил қилувчи маҳсулотлар олишнинг энг мақбул усуллари асосланган; ПА, НЦ, ДАЦ синтези ва синтез қилинган лок-бўёқ материалларининг физик-кимёвий ва қоплама ҳосил қилувчи хусусиятларини ўрганиш бўйича адабиётлар таҳлили атрофлича ўрганилган ҳамда тизимлаштирилган.

Диссертациянинг «Полиацетилен ва унинг ҳосилаларини синтез қилиш ва улар асосида лок-бўёқ материалларини олиш» деб номланган иккинчи боби объектларни танлаш, ПА ва унинг ҳосилаларини синтез қилиш усуллари ҳамда физик-кимёвий хоссаларини ўрганишга асосланган. ИҚ-спектроскопия ва рентген фазали таҳлил усуллари ёрдамида синтез қилинган бирикмаларнинг таркиби ва тузилиши аниқланган. ПА ва ХПА гравиметрик, термодинамик тадқиқотларининг натижалари ўрганилди. ПАни олиш тадқиқотлари катализатор иштирокида, таркибида VIII гуруҳ металл тузлари ва Латинжер катализаторлари қайтарувчи агентлари бўлган маълум комплекслар таъсирида зарядни ўтказиш билан олиб борилди.

Эритувчи табиати, катализатор концентрацияси нафақат маҳсулотнинг унумига кучли таъсир этади, балки полимернинг тузилиши ва хоссаларида ҳам ўз ифодасини топиши кўрсатилган. Полимернинг энг юқори чиқиш кўрсаткичи $\text{NaBH}_4:\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1:4 моль нисбатда диметилформаид муҳитида бўлган. Бунда массаси 100000-120000 бўлган цис-тузилишли ПА ҳосил бўлади ва унинг унуми 42 г/г катализатордан юқорини ташкил этади.

ПА синтези учун уч оғизли колбага органик эритувчи ва катализатор – кобальт нитрат тузи солинади ва маълум ҳароратгача совутилади (-5 - 0°C). Сўнгра органик эритувчида намликдан тозаланган ацетиленли чиқинди газ 1,5-2 соат давомида юттирилди. Катализатор сифатида эритманинг умумий ҳажмига нисбатан 0,1% миқдорда натрий боргидрид, литий боргидрид ёки литий алюмогидрид ишлатилди (ацетилен миқдоридан 0,3 %). Шундан сўнг қаттиқ гель ҳосил бўлгунга қадар ҳарорат аста секин оширилиб борилди (40-55°C). Ҳосил бўлган суспензия филтрланди, ацетилен ва катализатор қолдиқларидан тозалаш учун қўшимча равишда N-метилпирролидон билан ювилди.

Бундай шароитларда энг мақбул эритувчи N-метилпирролидон эканлиги аниқланди. N-метилпирролидон муҳитида полимернинг миқдор чиқиши 44-45 г/г катализаторда муқобил ҳароратларда (таҳминан 0°C) аниқланди ва бу ацетиленни мазкур эритувчида осон ютилиши билан изоҳланади (1-жадвал).

1-жадвал

ПА синтези шароитлари

Эритувчи	Ҳарорат, °C	Катализаторлар нисбати, г		Маҳсулот чиқиши, г/г катализатор	
		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	LiBH_4	Лаб. шароити	Саноат шароити.
N-метилпирролидон	-5 - 0	0,1	0,025	45	38
		0,05	0,05	40	32
		0,025	0,1	29	22
Диметилформаид	-5 - 0	0,1	0,025	39	27
		0,05	0,05	26	17
		0,025	0,1	25	21
Диоксан	-5 - 0	0,1	0,025	8	3
		0,05	0,05	3,6	1,9
		0,025	0,1	1,8	0,7

Эритувчи сифатида N-метилпиридондан фойдаланиш унинг амалийлиги нуқтаи назаридан ижобий фарқ қилади, чунки N-метилпиридон «Navoiazot» АЖда саноат ишлаб чиқариш шароитида ацетиленни ажратиш жараёнида кенг қўлланилади.

Ҳозирги вақтда «Navoiazot» АЖда тахминан соатига 400 м³ ацетиленли чиқинди газлар ёқиб юборилмоқда. 2-жадвалда саноат шароитида 0 °С ҳароратда N-метилпиридонда 1, 2 ва 3 соат давомида ацетиленли чиқинди газлар юттирилгандан сўнг газ аралашмаларининг таркиби келтирилган. Жадвалдан кўриниб турибдики, бу аралашманинг асосий таркибини ацетилен (83 % гача) ва винилхлорид (10 % гача) ташкил этади, бошқа компонентлар нисбатан кам миқдорда мавжуд.

2-жадвал

Газ аралашмасининг N-метилпиридон орқали ўтиши натижасида ўзгариши

№	Газ номи	Тўйингунча, %	Тўйингандан 1 соат сўнг, %	Тўйингандан 2 соат сўнг, %	Тўйингандан 3 соат сўнг, %
1	Винилхлорид	10,1	12,26	13,6	13,6
2	Винилацетилен	0,2	0,16	0,14	0,16
3	Ацетальдегид	0,05	0,04	0,03	0,04
4	Хлоропрен	0,5	0,34	0,39	0,60
5	Ционид кислота	1,8	0,40	0,44	1,5
6	НАК	0,7	0,13	0,15	0,4
7	Ацетилен	82,9	80,47	79,26	78,8
8	Азот	7,2	1,55	1,55	1,21

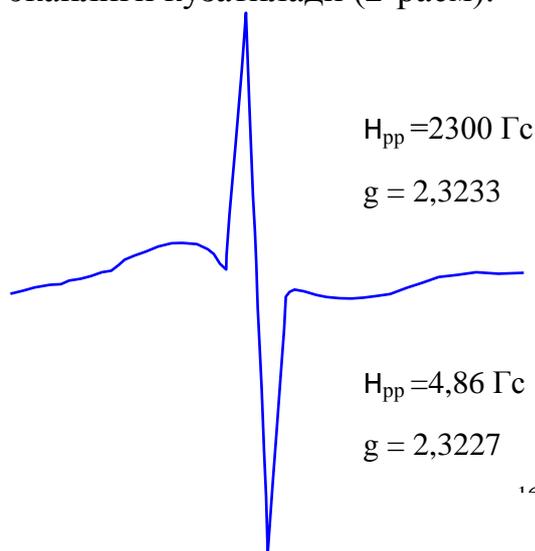
Жараён давомийлиги ортиши билан, асосан, эритувчининг ацетилен билан тўйиниши ва газ аралашмасида винилхлорид улушининг ортиши кузатилади. Газ аралашмасидаги бошқа компонентларнинг миқдори деярли ўзгармайди ва улар каталитик тизимнинг унумдорлигини камайтирмайди.

Таъкидлаш жоизки, ПА олиш усулига киритилган ижобий ўзгаришлар олинаётган полимерларнинг асосий физик-кимёвий хусусиятларига салбий таъсир кўрсатмаган ва адабиётларда келтирилган маълумотларга мос келади. ПАнинг асосий физик-кимёвий хоссаларини ўрганишда унинг атмосферадаги ҳаво кислороди билан ўзаро таъсири хусусиятлари ўрганилди.

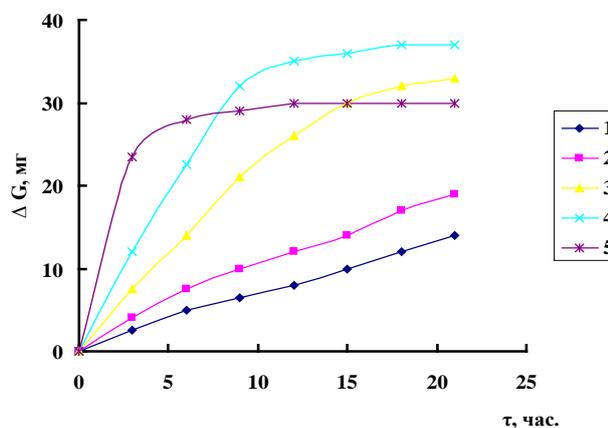
ЭПР спектрлари натижаларига кўра, КПЦни $4,7 \cdot 10^{17}$ спин/г-дан $3,15 \cdot 10^{16}$ спин/г-гача пасайиши кузатилган ва бу поликонъюгацияланган занжирларга ҳаво кислородини кирганидан далолат беради. Шу билан бирга, янги, кенгроқ, нисбатан кам интенсивланган g-2,3233 факторли сигнал пайдо бўлади. Кейинчалик бир неча соат давом этган термик оксидланиш ЭПР сигналларида сезиларли ўзгаришларга олиб келмайди (1-расм).

Турли хил ҳароратда атмосферадаги ҳаво кислородининг ПАга бирикиш кинетикаси ўрганилди (2-расм). 25, 75, 100 ва 150 °С ҳароратда кислород

бирикиши тезлигининг доимий равишда ортиши кузатилади. Аммо 150 °С ҳароратда оксидланган полимернинг парчаланиш жараёни кечади. Энг муқобил ҳарорат 120 °С ҳисобланади, бунда 15-18 соат давомида ПАнинг массасига нисбатан таркибидаги кислороднинг максимал миқдори (37%) эканлиги кузатилади (2-расм).



1-расм. 120 °С ҳароратда термооксидланган полиацетиленни ЭПР спектри



2-расм. Ҳаво кислородини полиацетилен билан ютилишининг вақтга боғлиқлиги (°С): 1 – 25, 2 – 75, 3 – 100, 4 – 120, 5 – 150

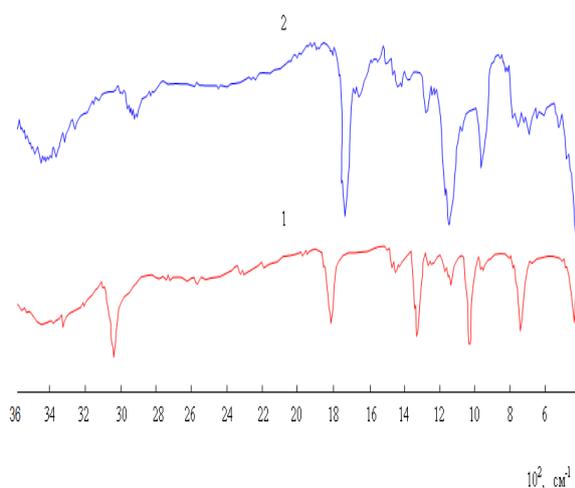
Ушбу жараённи янада чуқурроқ ўрганиш учун дериватографик тадқиқотлар 0,6 °С/дақиқа тезликда амалга оширилди ва ТГА эгри томонида учта бўлим ташкил этилди. 20-120 °С ҳарорат оралиғида намуна оғирлигида сезиларли ўзгаришлар кузатилмайди, аммо 100 дан 150°Сгача кислороднинг жадал ютилиши кузатилади. 30-37% вазнга эришилганда, 200°С ҳароратда карбонат ангидрид чиқарилиши билан боғлиқ вазн йўқотиш кузатилади. Дастлабки ҳолатга ўтиш учун тахминан 18 соат вақт кераклиги аниқланди. Бу ПА газ муҳитини ва атмосфера кислородини ютиш ва карбонат ангидридни чиқарадиган махсус омборларни тартибга солишда самарали фойдаланиш мумкин эканлигини кўрсатди.

Сув таъминоти маҳсулотларини ишлаб чиқариш учун композит материалларда ПВХнинг кенг қўлланилиши уларни барқарорлаштириш учун токсик оғир металлларни чиқариб ташлашни талаб қилади. Оғир металлларнинг ўрнини босувчи сифатида ПАни 1% миқдориди тадбиқ қилишини динамик термик барқарорликнинг 1,5-2 баравар ошишига олиб келади. ПВХ композицияларининг айланиш моментига ПАнинг таъсирини ўрганаётганда киритилаётган қўшимчанинг таъсири остида релаксация ва пластификация вақтининг пасайиши кузатилди. ПАнинг барқарорлаштирувчи таъсири, ПВХнинг термооксидатив парчаланиши пайтида чиқарилган HCl газининг ажралиши билан боғлиқ. Бундан ташқари, термостабилизатор хлор атомларининг лабил ютилишига олиб келади, бу эса полимернинг термик барқарорлигини оширади. ПА турли хил ацетилен

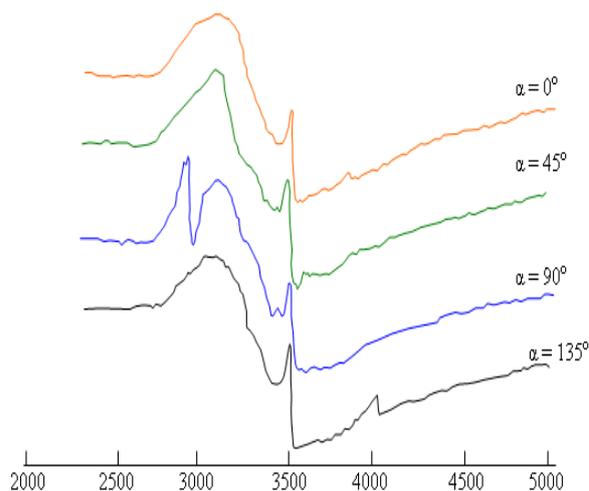
ҳосилаларини олиш учун асос бўлиб, улар орасида хлорланган ПА (ХПА) кенг қўлланилади. ПА хлорлаш жараёни хлороформ муҳитида (углерод тетрахлориди) куруқ газсимон хлорни 0 - +5°C ҳароратда, суспензиянинг қуюқ ранги йўқолгунча, яъни полимер таркибидаги хлор миқдори 56-65% бўлгунча, ПА қўшбоғлари тўйингунча олиб борилди. Ҳосил бўлган шаффоф ХПА эритмасидан реакцияга киришмай қолган хлор ҳайдаш усули ёрдамида чиқарилди. Ажратиб олинган ХПА физик-кимёвий таҳлил усуллари билан тадқиқ қилинди ва ХПАнинг амалий хусусиятлари ўрганилди.

ХПАнинг ИҚ- спектрларида асосан иккита аниқ ўзгаришлар кузатилади: 1640 см^{-1} ва 770 см^{-1} да кўш конъюгацияланган боғларнинг камайиши, 1265 (кучсиз) см^{-1} , 1130 (интенсив) см^{-1} ва 960 (ўртача) см^{-1} соҳаларда янги С-С1 боғ сигналларининг пайдо бўлиши, шунингдек, 3020, 1800 см^{-1} тўлқин узунлигида сигналларнинг қисқа тўлқинлар томонига силжиши (3-расм). Ушбу далиллар ПАнинг асосий занжирига хлор ва кислород каби бирикмаларнинг эркин кириб олишини тасдиқлайди. Намунавий ампуланинг турли хил бурилиш бурчакларида ЭПР спектрлари олинган ва уларнинг ташқи магнит майдонига боғлиқлиги аниқланган (4-расм).

ХПА намуналарини майда дисперс ҳолатигача майдаланиши натижасида сигнал янада силлиқроқ бўлади.



3-расм. ПА (1) ва ХПА (2) ИҚ-спектрлари



4-расм. ЭПР сигналларининг ХПА ампуласининг бурилиш бурчаклиги боғлиқлиги

Хлорни ПА занжирига киритилиши куйидаги таснифли янги сигналларнинг пайдо бўлишига олиб келади: $g = 1,9788$, $H = 21,7$ Гс, $N = 2,8 \cdot 10$ спин/г. Чизиқ шакли Дейсон характериға эга, бу кўпинча металлларда кузатилади. Боғланган хлорнинг эритувчининг табиати ва муҳит ҳароратига боғлиқлигини миқдорий аниқлаш учун олинган ХПА полимер намуналарини элементар таҳлили амалга оширилди. Боғланган хлор миқдори хлорлаш жараёнининг шароитларига боғлиқ.

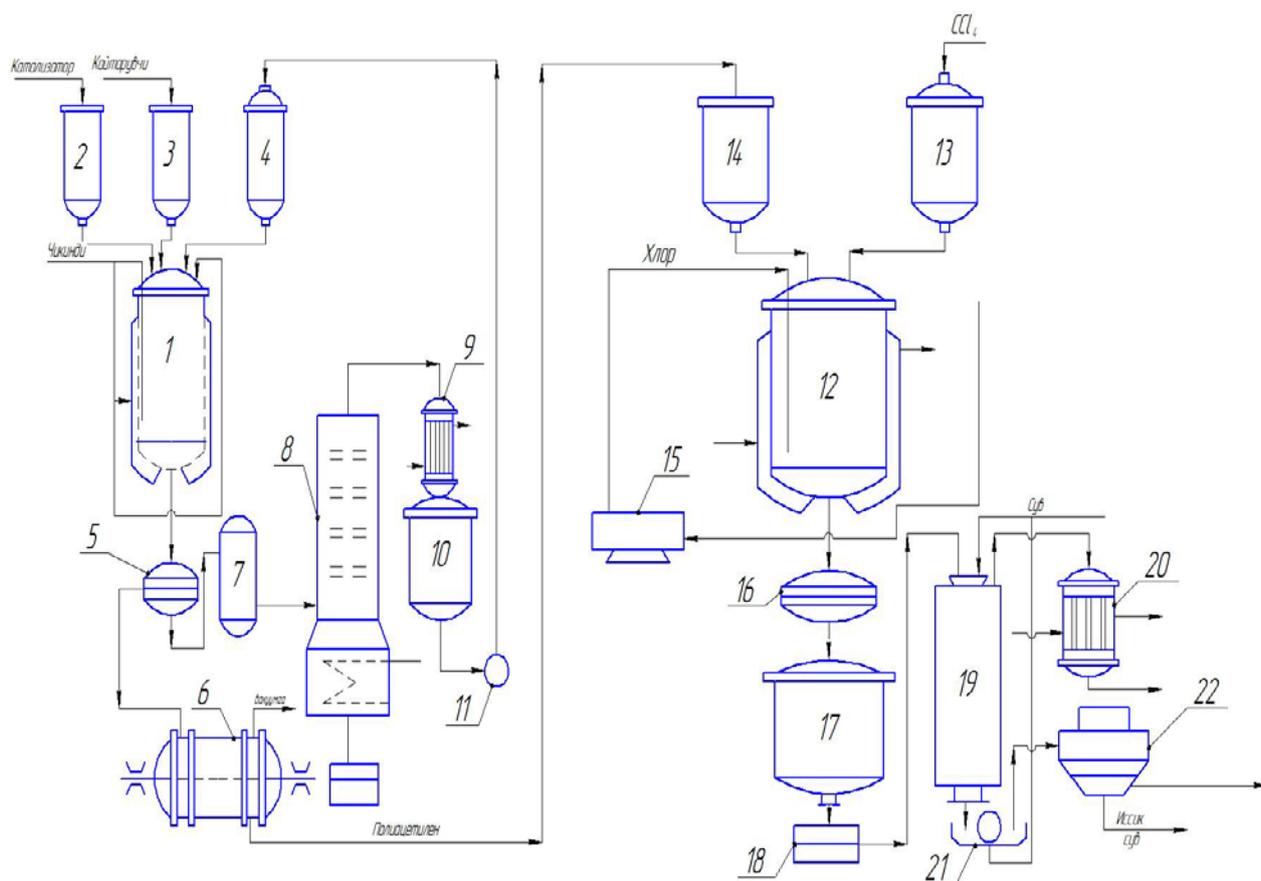
Углерод тетрахлорид муҳитида хлорлаш ҳароратининг -5 дан 0 °С - гача кўтарилиши натижасида киритилган хлор миқдори 56% дан 65% - гача ўзгаради, аммо ХПАнинг эрувчанлиги 85-90% - гача кузатилади. Бу

полимердаги хлорнинг ҳаддан ташқари юқори миқдорда бўлиши ҳам мақсадга мувофиқ эмаслигини кўрсатади.

Диметилформамиддаги ХПА эритмаларининг реологик хусусиятлари ўрганилди ва келтирилган қовушқоқлик концентрацияга боғлиқлиги аниқланди ҳамда характерли қовушқоқлиги 0,40-0,42 дл/гни ташкил этди, бу ҳосил бўлган полимернинг етарлича юқори молекуляр оғирлигини кўрсатади.

ХПА термомеханик эгри чизиклари аниқ реологик характерга эга ва аморф полимерлага мос равишда 120-150 °С ҳароратда эластик ва 130 °С дан бошлаб қовушқоқ хусусиятга эга эканлиги аниқланди.

Олинган натижалар асосида чиқинди газлардан ПА ва ХПА ишлаб чиқариш технологияси яратилди (5-расм) ва қуйидаги босқичлардан иборат: реакторга эритувчи, ацетилендан иборат бўлган реакцион муҳитни киритиш, каталитик тизим, ацетилен полимеризацияси, ювиш, эритувчи ва ПАни реактор-хлораторга киритиш, ПАни хлорлаш, реакцияга киришмай қолган газларни чиқариб ташлаш, ХПАни эритмадан ажратиш, ХПАни қуриштириш, эритувчи ва хлор газининг регенерацияси.



- 1, 12–реактор; 2, 3, 14–ўлчагич; 4, 13–бункер; 5, 16–фильтр; 6, 22– қуритгич;
7, 10, 17–оралиқ сиғимлар; 8–ректификацион колонна; 9, 20–совутгич; 11, 18–насос;
15–газпуфлагич; 19–чўктириш колоннаси; 21–барабанли фильтр

5-расм. Чиқинди газлардан ПА ва ХПА олиш принципиал технологик схемаси

ХПА 60-70 °С ҳароратда органик эритувчилар муҳитида эритилиб, олинган материаллар композициясига дибутилфталат (ДФФ) кўшилиши билан локларнинг физик-кимёвий хусусиятлари ўрганилди.

2-6% миқдорда ДБФни киритиш қатламларга ажралиш, хиралашиш ва бошқа исталмаган жараёнларни келтириб чиқармади. 3-жадвалда ХПАдан локлар олиш бўйича рецептуралар таркиби келтирилган.

3-жадвал

ХПА асосида локлар олиш рецептураси

№	Компонентлар	Стандарт рецепт. оғирлиги, %	Компонентларнинг миқдори. оғир.,%			
			1-намуна	2-намуна	3-намуна	4-намуна
1.	Қуруқ перхлор-винил смоласи	16,4	-	-	-	-
2.	Смола N 135	4,7	-	-	-	-
3.	ХПА	-	21,1	21,1	21,1	21,1
4.	Толуол	45,6	47,6	45,6	45,6	44,6
5.	Ацетон	17,8	19,8	19,8	17,8	16,8
6.	Совол	11,4	11,5	11,5	11,5	11,5
7.	Бутилацетат	4,1	-	-	-	-
8.	Дибутилфталат	-	-	2,0	4,0	6,0
ЖАМИ		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Энг мақбул таркиб - бу асосий массададан 4 % миқдорда ДБФни қўллашдир. Локлар ва улар асосида олинган қопламаларнинг синов натижалари уларнинг амалий қўлланилишида юқори самарадорлик хусусиятларини кўрсатди.

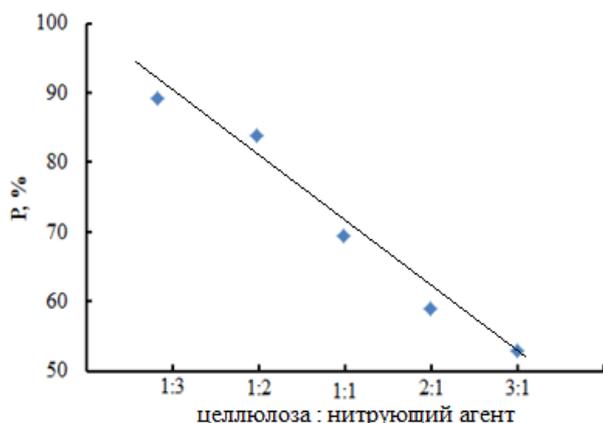
«Нитро- ва диацетатцеллюлозаларни олишда асосий қонуниятларни ўрганиш натижалари» деб номланган учинчи бобда тозаланган ва тозаланмаган целлюлозадан НЦ ва ДАЦ синтези жараёнининг кинетикаси, технологик омилларнинг физик-кимёвий ва товар хоссаларига таъсири келтирилган.

НЦ - бу целлюлоза ва нитрат кислотанинг мураккаб эфирлари бўлиб, целлюлозани нитроловчи аралашма билан этерификациялаш натижасида олинади. Тозаланган целлюлозани нитроловчи агентлар билан таъсирланиши натижасида НЦни олиш учун технологик параметрларнинг целлюлозанинг гидроксил гуруҳларини нитроловчи агентлар билан ўзаро таъсири ҳамда уларнинг эритувчида этерификацияланиш жараёнига таъсири ўрганилди. Колоксиллинни олиш учун (НЦ, N=11,5-12%) концентрланмаган нитрат кислотаси (58-60%) ва 92-95 % - ли сульфат кислотасидан ҳамда нитроза газлардан иборат бўлган нитроловчи аралашмаси ишлатилган.

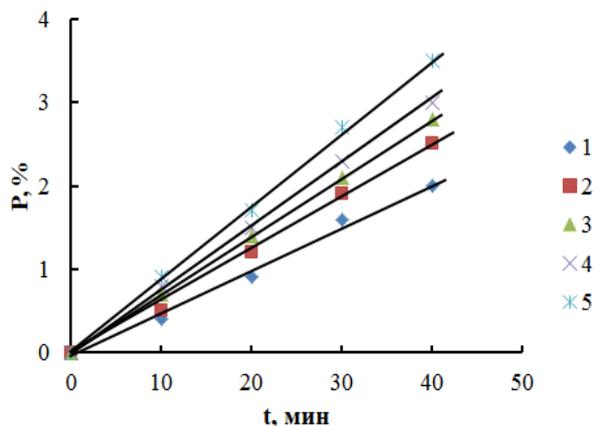
Реактивларнинг доимий нисбатида реакция ҳароратининг 30 дан 40 °С - гача кўтарилиши натижасида маҳсулот унумининг ошишига олиб келади. Ҳароратнинг янада кўтарилиши маҳсулотни бир текис ҳосил бўлишига ва НЦнинг молекуляр оғирлигини (қовушқоқлигига кўра) 0,12 дан 0,06 дл/г - гача пасайишига олиб келади. Аниқланган хусусиятлар, эҳтимол иситиш

вақтида парчаланиши билан боғлиқдир. Олигомер ҳосиласининг бошланғич реактивлари нисбатига боғлиқлиги ўта юқори, максимал унуми 1:3 нисбатга тўғри келади (6-расм).

7-расмда РКАда $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ бўлганда целлюлоза : нитрат кислота тизимида нитролаш реакцияларининг кинетик боғлиқликлари келтирилган.



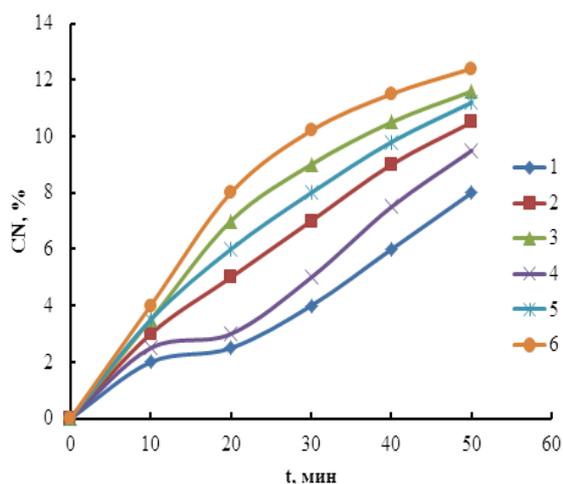
$t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, давомийлиги - 1 соат
6-расм. Реакциядаги дастлабки моддаларнинг нисбатига НЦ чиқишини боғлиқлиги



1 - 3:1; 2 - 2:1; 3 - 1:1; 4 - 1:2; 5 - 1:3
7-расм. РКАда целлюлоза : нитрат кислота тизимида нитролаш реакцияларининг кинетик боғлиқлиги

Нитролаш агентларининг сарфланиш тезлиги ва бошланғич реагентларининг нисбати билан аниқланадиган дастлабки моддаларнинг реакция тезлигига боғлиқлигини ўрганиш шуни кўрсатдики, НЦ ҳосил бўлишининг кинетик боғлиқлиги эквимоллик бузилганда тангенс бурчагини пасайиши билан тавсифланади. Целлюлозани нитроловчи моддалар билан ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлган маҳсулот қуйидаги хусусиятларга эга: оқ қаттиқ, учмайдиган модда, асосий таркибий қисми 98,7%, аралашмалар 1,3%. Ишчи эритмани олиш учун ҳосил бўлган маҳсулот 80-85%-гача суюлтирилади.

НЦни ИҚ-спектрида целлюлозанинг гидроксил гуруҳлари мавжудлигини тасдиқлайдиган 3040 см^{-1} соҳада чизик йўқолади ва 1633 ва 1273 см^{-1} соҳасида нитро- (NO_2) гуруҳларига тўғри келадиган янги чизиклар пайдо бўлади. Бу НЦни синтезини тасдиқлайди. Эркин нитрат NO_2 гуруҳлари



995 ва 825 см^{-1} соҳаларда ИҚ спектрларида мавжудлиги билан тавсифланади, -1058 см^{-1} гуруҳнинг пайдо бўлиши - C - O - C - тегишли гуруҳларни боғланганлигини билдиради.

Ҳарорат ($^{\circ}\text{C}$) 20 (1, 2), 30 (3, 5) ва 40 (4, 6). Моль нисбатлари $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{N}_2\text{O}_4+\text{N}_2\text{O}_3 = 0,31:0,67:0,2$ (1, 3, 4) ва $0,38:0,58:0,4$ (2, 5, 6).

8-расм. НЦ намуналаридаги азот миқдорининг (масс. %) нитролаш жараёни вақтига t боғлиқлиги

8-расмда НЦ намуналаридаги азот миқдорининг (масс. %) нитролаш жараёнини сув миқдори бир хил бўлган целлюлозани нитроловчи аралашмалар билан этерефикацияланиш реакциясининг вақтига τ ва ҳароратга ва турли моль нисбатларга $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{N}_2\text{O}_4+\text{N}_2\text{O}_3$ боғлиқлиги келтирилган. Даствлабки целлюлоза ва ҳосил бўлаётган НЦ қаттиқ моддалардир, целлюлозани сульфат кислотаси ва азот оксидлари билан сувли муҳитдаги этирефикация жараёни максимал тезликда амалга ошади ва у камайиб кичик натижаларга эришади. Бу эса целлюлозани нитролаш реакциясининг топокимёвий характеридан далолат беради ва Ерофеев – Колмогоровнинг топокинетиқ тенгламасини қўллаб эксперимент натижаларини баҳолашга имкон беради.

$$\frac{C_{3t}}{C_{3max}} = 1 - \exp(-Kt^n),$$

4-жадвалда целлюлозани нитролаш жараёнининг кинетик параметрлари келтирилган ва бу диффузион механизмни самарадорлигини ифодалайди.

Целлюлозани нитролаш жараёнида сульфат кислотанинг вазифани аниқлаш учун даствлаб целлюлозани сульфат кислотаси билан ишлов берилган. Олинган маълумотлар шуни кўрсатадики, целлюлозани сульфат кислота билан ишлов бериш натижасида молекула усти тузилиши қисман парчаланаяди, яъни водород боғлари ва целлюлоза макромолекулаларининг оз миқдорда парчаланиши кузатилаяди. Бундан ташқари, сульфат кислотаси сувни ютади, бу эса целлюлоза толасининг юзасидаги ва микроғоваклардиги куйи молекуляр фракцияларни эритади.

4-жадвал

Целлюлозани нитролаш реакциясининг шароитлари ва кинетик параметрлари

Нитролаш шароитлари		Кинетик параметрлар		
Моль нисбати $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{N}_2\text{O}_4+\text{N}_2\text{O}_3$	$t, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^2, \text{ч}^{-n}$	n	$E_a, \text{кДж/моль}$
0,31:0,67:0,2	20	4,0	0,5	11,9
	30	4,3	0,6	
	40	8,1	0,6	
0,38:0,58:0,4	20	5,3	0,5	12,6
	30	7,4	0,4	
	40	10,2	0,5	

Натижада целлюлозанинг гидроксил гуруҳларига нитроловчи модданинг диффузия тезлиги ортади. Шунинг учун биз ҳар хил концентрацияли сульфат кислотанинг целлюлоза билан ўзаро таъсири давомийлигини нитролашда алмаштириш даражасига таъсирини, шунингдек НЦнинг ацетон ва спирт-эфир аралашмасида эрувчанлиги ўрганиб чиқилди (5-жадвал).

Юқоридаги экспериментал маълумотлардан шуни тахмин қилиш

мумкинки, целлюлоза нитратларининг алмашилиш даражаси сульфат кислота билан ўзаро таъсир қилиш вақтига боғлиқ. Шубҳасиз, целлюлоза дастлаб олтинчи ҳолатдаги гидроксил гуруҳи сульфат кислота билан реакцияга киришади, сўнгра иккиламчи гидроксил гуруҳи реакцияга киришади. Целлюлозада сульфат гуруҳлари миқдори аниқланди.

5-жадвал

Целлюлоза нитратлари хоссаларининг 92 ва 95%ли сульфат кислота билан целлюлозанинг ўзаро таъсири давомийлигига боғлиқлиги

Сульфат кислота билан ўзаро таъсирланиши давомийлиги, соат	Азот миқдори, %	Алмашилиш даражаси, %	Эрувчанлиги, %	
			Ацетонда	Спирт-эфирли аралашмада
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

Целлюлоза гидролизи 24 соат давомиди турли ҳароратда $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ва $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ амалга оширилди. Сульфат гуруҳларининг миқдори 60,6-63,5 %, яъни целлюлоза, сульфат кислота билан ишлов берилгандан сўнг битта қатор учун иккита сульфат гуруҳига эга бўлади.

Нитроланган целлюлозанинг ИҚ-спектрларида максимумлари 1793, 775–725 ва 610 см^{-1} бўлган янги ютилиш чизиқлари пайдо бўлади, бу α -ҳолатда электроманфий гуруҳли $-\text{OSO}_3$ валент тебранишлар билан боғлиқ бўлиши керак $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{OS}$ валент тебранишларга тегишли, $\text{C}=\text{O}$ гуруҳининг пайдо бўлиши эса деформацион тебранишларга тегишлидир. Кун давомиди сульфат кислотаси билан ишлов берилган целлюлоза 60%ли нитрат кислотаси билан ўзаро таъсирлашади, бунда целлюлозадаги OH гуруҳининг биттаси нитрогуруҳ билан алмашинади ва целлюлозанинг мононитрати ҳосил бўлади.

Сульфат кислотасида синтезланган целлюлоза мононитратининг ўртача полимерланиш даражаси сульфат – нитрат кислотаси аралашмасида ва азот диоксиди ва фосфор пентоксиди муҳитида олинган нитратларга қараганда анча юқори. Бунинг сабаби шундаки, сульфат кислота дастлабки целлюлозани озроқ парчалайди ва уни Люис кислоталари каби бир хил майдонларга парчалайди.

Целлюлозани дастлаб сульфат кислотаси билан ишлов бериб, сўнгра паст

концентрацияли нитрат кислотаси ва нитроза газлари билан О-нитролаш орқали целлюлозанинг моно, ди- ва тринитрати олиш усули таклиф этилди.

Ишлов бериш жараёнининг давомийлиги ва сульфат кислота концентрациясининг нитратларни алмашилиш даражасига (АД) ва органик эритувчиларда эрувчанлигига таъсири аниқланди. О-нитролаш иккиламчи гидроксил гуруҳларида содир бўлиши кўрсатилган.

Нитроловчи аралашмада сульфат кислотанинг роли анча мураккаб. Нитролаш жараёнида реакция сув ажралиб чиқади. Реакция тизимда сувнинг миқдори 20 %дан кўп бўлса нитролаш реакцияси бормайди. Сувнинг миқдорини ортиб кетишини олдини олиш мақсадида сульфат кислотаси киритилади ва у реакция сувлар билан гидратлар ҳосил қилади ҳамда мувозанатни ўнганга силжитади. Сульфат кислотаси целлюлозани бўктиради, бу эса реакция марказларда нитроловчи аралашмани диффузиясини тезлаштиради. Бир вақтнинг ўзида сульфат кислотанинг иштироки нитролаш реакциясини секинлаштиради ва НЦдаги азотнинг миқдорини камайтиради. Таркибида сульфат кислотаси кам бўлган нитроловчи аралашма ишлатилганда ванна модулини катталаштириш тавсия этилади, чунки бу шароитларда ажралаётган реакция сув етарлича реакция тизимнинг таркибини ўзгартирмайди. Нитроловчи аралашмадаги сувнинг роли гидроксил гуруҳларининг нитрат гуруҳлари билан алмашилиш даражасини назорат қилишдир (нитроловчи аралашмада қанча сув кўп бўлса, коллоксилин таркибидаги азот миқдори шунча паст бўлади). $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 > 0,38:0,62$ нисбатида НЦ намуналарида азот миқдорининг пасайиши N_2O_5 ва N_2O_3 концентрациясининг баъзи бир критик қийматдан паст бўлишига боғлиқ бўлиши мумкин, бу реакция зонасида этерификация реакциясидан сувни самарали олиб чиқишни таъминламайди.

$\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ нинг бир хил моль нисбатларда НЦ намуналарида азот оксиди миқдорининг $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,32:0,58$ моляр нисбатига тўғри келадиган максимал даражадан ўтади. Ушбу тизимларда нитролаш жараёнида сув сульфат ва нитрат кислоталарини суюлтирувчи ролини ўйнаши маълум, унинг гидролизланиш хусусиятларини пасайтиради ва целлюлоза таркибидаги эритувчи таъсири кучайтиради, гетероген шароитда этерификация реакциясини таъминлайди.

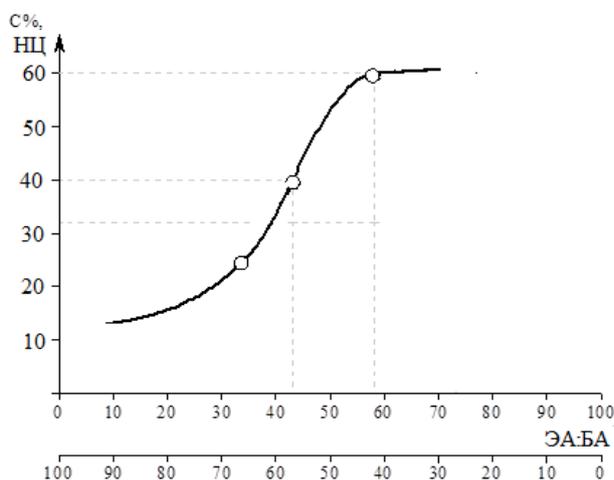
Эҳтимол, сувнинг маълум бир концентрациясига қадар, ҳажмий нитроловчи радикалларнинг мавжудлиги ва яхши эрувчанлиги туфайли сув целлюлоза таркибига фаоллаштирувчи таъсир кўрсатади ва нитроловчи агентларни фаоллигини оширади. Тизимга киритилган сув миқдорининг янада ошиши реакция зонасида нитроловчи моддалар концентрациясининг ва этерификация реакциясининг самарадорлигини пасайишига олиб келади.

9-расмда НЦнинг эрувчанлиги яъни эритувчининг, этилацетат ва бутилацетат аралашмалари таркибига боғлиқлиги келтирилган.

НЦ яхши қоплама ҳосил қилувчи материалдир ва у этил спирти, ацетонда яхши эрийди. Республикамизда ацетон ишлаб чиқарилиги, этил спирти эса озиқ-овқат мақсадлари учун ишлатилиши сабабли, икки ёки ундан кўп мавжуд бўлган органик эритувчилардан ташкил топган бинар эритувчиларни яратиш

бўйича тадқиқотлар олиб борилди.

Тадқиқотлар учун этилацетат (ЭА), бутилацетат (БА), амилацетат (АА), ацетон ва изопропил спирти (ИПС) ишлатилди. НЦнинг энг юқори эрувчанлиги бинар эритувчида кузатилиши аниқланган, бунда компонентларнинг миқдори, %да ЭА:БА = 60:40. Эритмада НЦни максимал концентрацияси 60 %-гача етади.



9-рasm. НЦ эрувчанлигининг эритувчи таркибига боғлиқлиги

Тозаланган целлюлоза ва сирка ангидриди асосида ДАЦни олиш жараёни тадқиқи хона хароратида сирка кислота муҳитида олиб борилди. Синтез жараёнига технологик омилларнинг таъсири ўрганилди ва жараённинг оптимал режими аниқланди.

Целлюлоза ва сирка ангидридининг доимий нисбатларида реакция хароратини 20 дан 30 °С - гача ортиши АЦ улушини ортишига олиб келади, хароратнинг янада ортиши ДАЦ триацетатга ўтишига олиб келади

ва ДАЦни молекуляр массасини (қовушқоклик бўйича) сезилмас равишда камайиши 0,055 дан 0,04 дл/г-гача кузатилади. Аниқланган хоссалар, иситиш вақтида сирка ангидриди ацетат гуруҳларининг шаклланиши билан боғлиқдир. Олинган маълумотлар шуни кўрсатдики, ДАЦ максимал унуми 1:2 нисбатига тўғри келади ва ДАЦ ҳосил бўлишининг дастлабки моддалар нисбатига боғлиқлиги экстремал характерга эгадир. Целлюлоза билан сирка ангидридининг ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлган маҳсулот қуйидаги хусусиятларга эга: сарғиш тусли, учувчан бўлмаган кукун, асосий компонентлар миқдори 98,3%, аралашмалар 1,7%.

ДАЦни ИҚ-спектрида 1737 см⁻¹ да С=О карбонил гуруҳларининг деформацион тебранишларини интенсив чизиқлари мавжуд, шунингдек, 1217 и 1031 см⁻¹ соҳаларда СО₂ гуруҳининг С-О боғларида симметрик ва асимметрик тебранишлар чизиқларининг мавжудлиги кўрсатилган. ИҚ-спектрада 3400 см⁻¹ соҳасида гидроксил гуруҳларига тегишли чизиқ йўқ бўлади. Бу эса дастлабки моддаларнинг реакцияга киришиб янги ацетат гуруҳларининг пайдо бўлишидан далолат беради.

Ҳозирги вақтда ДАЦ олиш учун муқобил хомашё манбаларини излашга катта эътибор берилмоқда. Ушбу турдаги хомашёлардан бири пахта линти ҳисобланади. Тадқиқотлар учун тозаланган ва тозаланмаган целлюлоза ишлатилди. Тозаланган целлюлоза (АЦ24) ва тозаланмаган целлюлоза (АЦ48) дан ДАЦ хусусиятларини ўрганиш учун физик-кимёвий таҳлил усуллари қўлланилди. АС24 АС48 га қараганда термик беқарордир.

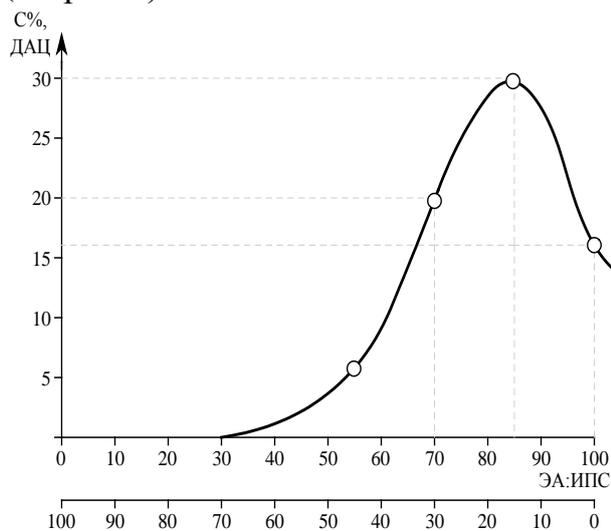
Ишлов берилмаган линтни ацетиллашда реакция давомийлиги 48 соатни ташкил қилади ва натижада ДАЦ ҳосил бўлади. Кимёвий қайта ишланган линт

учун реакция вақти 24 соатни ташкил этади, натижада целлюлоза триацетат ҳосил бўлади. ДАЦ локлар ва бўёқлар ишлаб чиқариш учун яхши қоплама ҳосил қилувчи материалдир. ДАЦ триацетатцеллюлозани қисман гидролиз қилиш натижасида олинган.

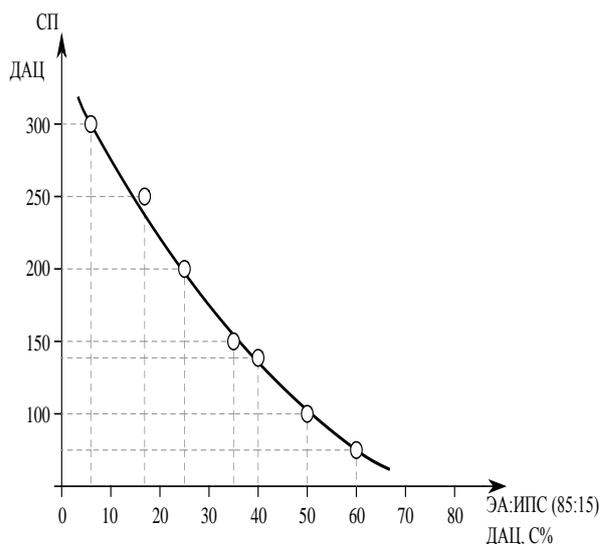
ДАЦ учун бинар эритувчини яратиш мақсадида ЭА ва ИПС олинди. ЭА ва ИПСни оптимал ҳажмларини аниқлаш учун турли ҳажмий нисбатлардаги аралашмалари тайёрланди (ЭА:ИПС = 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10). Сўнгра ҳар бир колбага аниқ ўлчамдаги ДАЦ солинди ва ДАЦнинг массаси эришдан олдин ва кейин аниқланди. Олинган маълумотлар 10-расмда келтирилган.

ДАЦ тоза ИПСда эримайди. ДАЦнинг максимал эриши ИПС:ЭА = 70:30 нисбатда ва бинар аралашмада ЭА нинг миқдори 85% гача бўлганда кузатилади. ЭА миқдорининг аралашмада ортиб бориши ДАЦнинг эришини ёмонлаштиради. ДАЦнинг нисбатан энг юқори эрувчанлиги ЭА:ИПС = 85:15 нисбатдаги компонентлари бўлган бинар аралашмада кузатилиши аниқланган. ДАЦнинг максимал концентрацияси 30%-гача эканлиги маълум бўлди.

Эритувчида полимернинг эрувчанлиги унинг ўртача молекуляр массасига ҳам боғлиқ (10-расм). Бинар эритувчида (ЭА:ИПС= 85:15) ДАЦ эрувчанлигини боғлиқлигини аниқлаш учун ДАЦ намунаси ацетонда эритилади ва ДАЦ эритмасига маълум ҳажмгача сув қўшилади, турбодиметрик титрлаш орқали фракцияларни қисман чўктириш усули билан олиб борилди. Аввал полимерланиш даражаси (ПД) юқори бўлган ДАЦ фракцияси чўктирилди. Сўнгра ҳар бир порцияга сувни қўшиб ПД кичик бўлган ДАЦнинг бошқа фракциялари чўктириб олинди. Ҳар фракциянинг ПД қийматлари вискозиметрик усул билан аниқланди. Фракцияларнинг ПД 300; 250; 200; 150; 100 га тенг. Кейинчалик бинар эритувчидаги компонентларнинг оптимал нисбатида ДАЦнинг ҳар бир фракциясини эрувчанлиги аниқланди (11-расм.).



10-расм. Эритувчилар таркибининг ДАЦ эрувчанлигига боғлиқлиги



11-расм. ДАЦ эрувчанлигининг полимерланиш даражасига боғлиқлиги

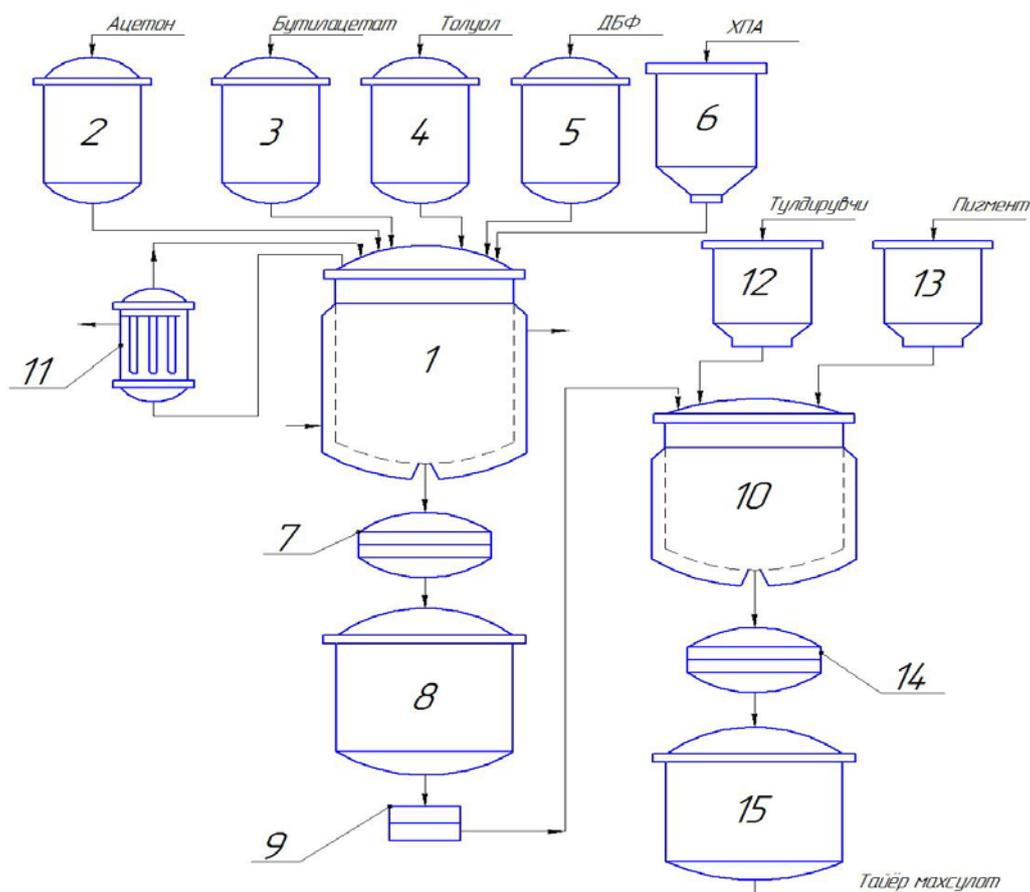
ПД = 300 бўлгандаги ДАЦ эритмасининг максимал концентрацияси 7% - гача этади, ПД камайиши билан ДАЦ фракциясининг эрувчанлиги ортади. ПД

100 бўлганда ДАЦнинг энг юқори эрувчанлиги - 46%-ни ташкил этади. Аммо ПД 150 дан кам бўлганда ДАЦни олиш технологик жиҳатдан мураккабдир. ДАЦнинг юқори эрувчанлигига эришиш учун ПД 150-175 бўлиши аниқланди ва технологик жиҳатдан ҳам қулайдир.

«Лок-бўёқ материалларини олиш технологияларини ўзлаштириш ва олинган қопламаларнинг асосий физик-механик хусусиятларини ўрганиш» деб номланган тўртинчи бобда ХПА, НЦ, ДАЦ ҳамда НЦ ва ДАЦ аралашмаларидан лок-бўёқ материалларини олиш натижалари муҳокама қилинди.

ХПА асосида лок ва бўёқларни олиш технологик жараёни қуйидаги босқичлардан иборат: ХПАни эритиш ва ҳосил бўлган локни пигментлаш. 12-расмда ХПАдан лок ва бўёқларни олиш технологияси келтирилган.

Коллоксилиннинг саноат миқёсида ишлаб чиқарилиши даврий ёки узлуксиз схемаларга мувофиқ гомоген ва гетероген усуллар билан ташкил этилиши мумкин. Гетероген усул кўп қўлланилади, чунки ушбу усул ёрдамида целлюлоза толали тузилиши бутун жараён давомида сақланиб қолади (жараён эритувчисиз амалга оширилади).



1-реактор; 2, 3, 4-ўлчагичлар; 5, 6, 12, 13-бункерлар; 7, 14-фильтрлар; 8, 15-оралик сифимлар; 9-насос; 10-диссольтвер; 11-совутгич

12-расм. ХПАдан лок ва бўёқларни ишлаб чиқаришнинг принципиал технологик схемаси

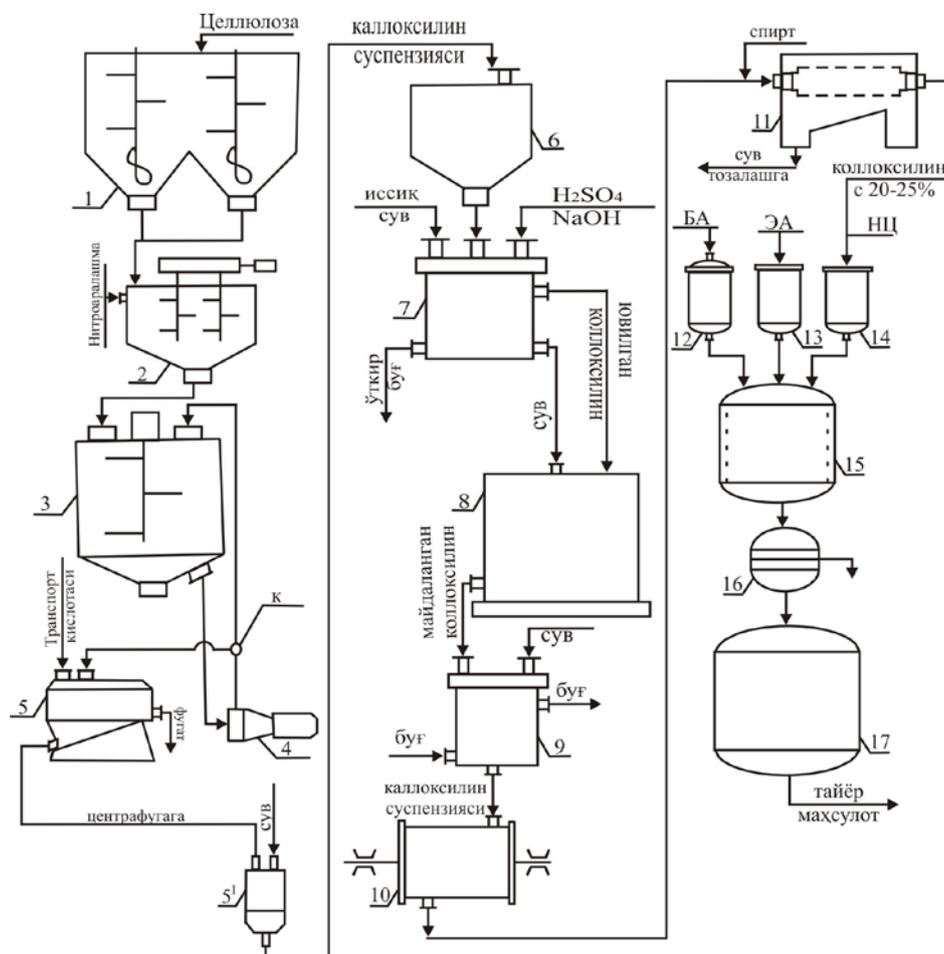
6-жадвалда НЦ, ДАЦ ҳамда НЦ ва ДАЦ аралашмаси асосида композит локлар олиш учун ишлаб чиқилган рецептлар берилган.

**НЦ, ДАЦ ҳамда НЦ ва ДАЦ аралашмаси асосида композит локлар олиш
учун ишлаб чиқилган рецептлар**

№ п/п	Компонентлар номи	НЦ асосида					ДАЦ асосида		НЦ ва ДАЦ асосида		
		Станд. таркиб	Компонентлар миқдори, %				Компонентлар миқдори, %		Компонентлар миқдори, %		
			Олинган локлар намунаси				Олинган локлар намунаси		Станд. таркиб	Олинган локлар намунаси	
			1	2	3	4	1	2		1	2
1	НЦ	20	20	17	15	18	-	-	20	10	19
2	ДАЦ (СП 150-180)	-	-	-	-	-	15	14	-	-	4
3	ГФ	-	-	-	-	-	-	6	-	-	4
4	ИПС	-	-	-	-	-	12,5	10	-	-	6
5	ЭА	14	70	70	70	70	-	-	14	-	34
6	ЭС	15	9	12	14	11	72	60	15	-	6,5
7	ДБФ	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	0,5
8	О-ксилол	-	-	-	-	-	-	9	-	15	-
9	ДОФ	1	1	1	1	-	-	1	1	1	-
10	ЭЦ	10	-	-	-	-	-	-	10	-	-
11	БА	10	-	-	-	-	-	-	10	14	30
12	Р-646	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-
13	БС	10	-	-	-	-	-	-	10	-	-
14	Ацетон	10	-	-	-	-	-	-	10	-	-
15	Ксилол	5	-	-	-	-	-	-	5	-	-
16	Толуол	5	-	-	-	-	-	-	5	-	-
Жами:		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

13-расмда паст концентрацияли нитрат кислотадан фойдаланиб, НЦ олиш ва уни нитролокга қайта ишлашнинг асосий технологик схемаси берилган. Қўлланиладиган хомашё туридан, фарқ қиладиган икки турдаги целлюлоза ёки целлюлозали материали асосида НЦ ишлаб чиқариш схемаси таклиф этилади. НЦ ишлаб чиқаришнинг ушбу технологик схемасида тозаланган целлюлоза ва паст концентрацияли нитрат кислотасидан фойдаланиш таклиф этилди.

НЦ ишлаб чиқаришнинг технологик жараёни нитролаш, центрифугалаш ва полимерни барқарорлаштириш босқичларидан иборат. Барқарорлаштиришнинг моҳияти кислоталарни нейтраллаш, целлюлоза эфирларини, гидролиз ва целлюлоза оксидланишида беқарор маҳсулотларнинг совунланиши, аралашмаларни ювиш, қовушқоқликни олдиндан белгиланган қийматгача камайтиришдан иборат. Сўнгра, дастлабки коллоксилинни майдалаш амалга оширилади, охириги марта барқарорлаштирилади, центрифугаланади ва этил спирти билан ювилади. Этил спиртида эритилган НЦ бинар эритувчида тўлиқ эритиб совутилади, филтрланади ва қадоклаш учун идишга қуйилади.



1-бункер-дозатор; 2-нитратор; 3-оралиқ реактор; 4-ротор-пульсацияли аппарат; 5-центрифуга; 6-мутильник; 7-тубли сиғим; 8-голландер; 9-лаверлар; 10-аралаштиргич; 11-центрифуга; 12, 13, 14-сиғимлар; 15-дисольвер; 16-фильтр; 17-оралиқ идиш; 5¹ - коллоксиллин-хомашёни сув билан аралаштиргич идиши; К-масса узатишни назорат қилувчи кран

13-расм. Паст концентрацияли нитрат кислотаси иштирокида НЦ ва улар асосида нитролок олишнинг принципиал технологик схемаси

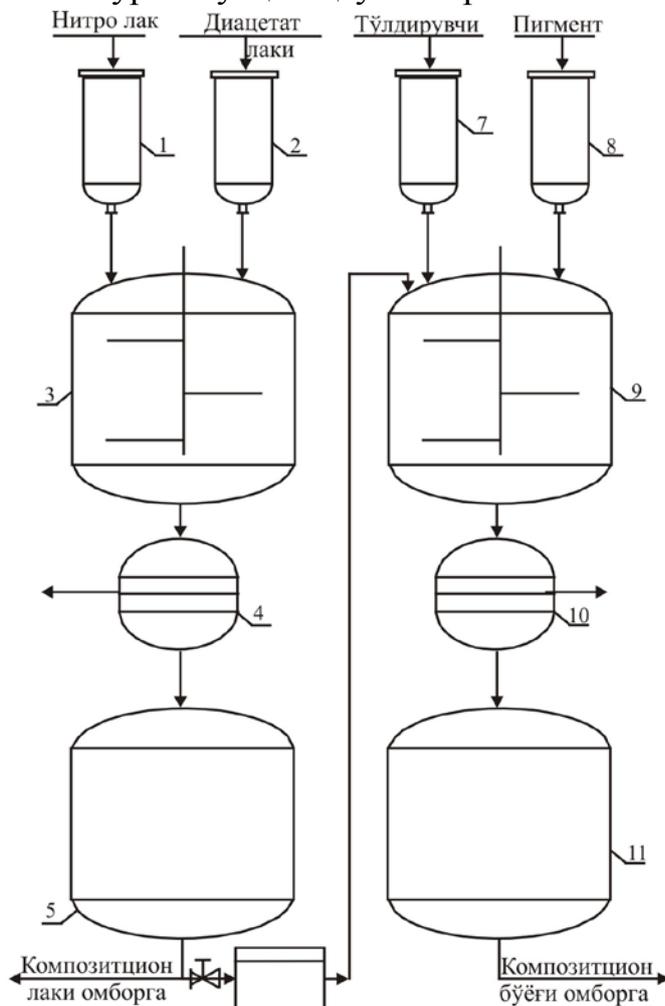
НЦ асосидаги қопламалар оптимал эластикликка эга ва асосий массадан оғирлиги 1% миқдорда бўлган ДОФ пластификаторловчи таркиби ушбу синф учун қўйилган талабларга тўлиқ жавоб беради.

Ўтказилган илмий тадқиқот ишлари натижасида турли хил эритувчилар ва пластификаторлардан фойдаланган ҳолда НЦ, паст полимерланган ДАЦ ва глицеринфталат (ГФ) ёрдамида локлар олиш учун янги рецептлар таркиби яратилди. 6-жадвалда НЦ, ДАЦ ҳамда НЦ ва ДАЦ аралашмаси асосида локлар олиш учун ишлаб чиқилган рецептларнинг таркиби келтирилган.

Ушбу рецептлар натижасида паст полимерланган ДАЦдан олинган локлар, нитролокларга нисбатан қопламаларнинг қалинлиги, мустаҳкамлиги ва шаффофлигининг пастлиги билан фарқ қиладиган, термик ва кимёвий барқарор бўлган қопламаларни ҳосил қилади. Локлар таркибида паст полимерланган ДАЦ миқдорининг янада ошиши композицион локларнинг шаффофлигини пасайишига олиб келади. Физик-кимёвий ва физик-механик хусусиятларига кўра ДАЦ асосида олинган локлар барча белгиланган талабларга тўлиқ жавоб беради.

14-расмда НЦ ва ДАЦ асосида композицион лок ва бўёқлар ишлаб чиқаришнинг принципиал технологик схемаси келтирилган.

НЦ, ГФ ва паст полимерланган ДАЦ асосида композит локлар ва бўёқлар ишлаб чиқаришнинг технологик жараёни қуйидаги босқичлардан иборат: НЦни эритиб нитролоклар олиш, паст полимерланган ДАЦларни эритиб ДАЦ локларини олиш, олинган НЦ ва ДАЦ локларини оптимал нисбатларда аралаштириб композицион локлар ҳамда пигментлар қўшиш билан турли бўёқ маҳсулотларини олиш.



1, 2-сиғимлар; 3, 9-реактор - аралаштиргич; 4, 10- фильтрлар; 5, 11 - оралик сиғимлар; 6 - насос; 7, 8 - бункер-дозатор

14-расм. НЦ ва ДАЦ асосида композицион лок ва бўёқлар ишлаб чиқаришнинг принципиал технологик схемаси

НЦ, ДАЦ ва уларнинг аралашмалари асосидаги лок рецептларининг таркиби республикада мавжуд бўлган эритувчиларни ҳисобга олган ҳолда ва стандарт рецептларга нисбатан импорт қилинадиган компонентлардан минимал фойдаланиш билан ишлаб чиқилган. НЦ асосидаги локлар таркибида 17-20 % НЦ, 9-14 % ЭС ва 70 % ЭА мавжуд. ДАЦ асосидаги композициялар 14-15 % ДАЦ, 10-12,5 % ИПС ва 60-72 % ЭС - дан иборат. НЦ ва ДАЦ асосидаги композицион локлар таркибида 10-19 % НЦ, 4 % ДАЦ

ва ГФ, 6 % ИПС, 6.5 % ЭС, 34 % ЭА ва 30 % БА мавжуд бўлиб, улар таркибидаги БС, ацетон, ксилол ва толуоллар Республикамизда ишлаб чиқарилмайди.

Бундан ташқари, ДАЦ асосидаги локлар ёнмайди ва портламайди, термик ва кимёвий барқарор, қопламалари мустаҳкамлиги юқори. Паст полимерланган ДАЦ, НЦ ва ГФдан олинган композицион лок рецептуралари ДАЦ асосидаги локлар билан таққослаганда юқори шаффофлик ва нисбатан юпқа қопламалар ҳосил қилади. НЦ ва паст полимерланган ДАЦ асосида композицион лок ва бўёқлар олишнинг принципиал технологик схемалари ишлаб чиқилган.

НЦ ва ДАЦ асосида локлар ишлаб чиқаришнинг асосий техник ва иқтисодий кўрсаткичлари. Техник-иқтисодий ҳисоблар ва тадқиқотлар

ўтказилди. Улар ПА, ХПА, НЦ, ДАЦ ҳамда улар асосидаги лок ва бўёқларни ишлаб чиқариш юқори иқтисодий самарадорлигини кўрсатди. «Navoiyazot» АЖ ацетиленли чиқинди газлардан йилига 1000 тонна ХВ маркали лок ишлаб чиқарилганда, импорт қилинган ХВ маркали локга нисбатан олинган иқтисодий самарадорлик 19,59 млрд. сўмни ташкил этади.

Пахта целлюлозасидан НЦ ишлаб чиқаришда иқтисодий самарадорлик 1 тонна НЦ учун 12133,8 минг сўмни ташкил этади. Йилига 1650 тонна коллоксилин ишлаб чиқарилганда соф фойда 20,02 млрд. сўмни ташкил этади. Маҳсулотлар импорт ўрнини босувчи ва экспортга йўналтирилган бўлиб, Давлат андозалари талабларига жавоб берадиган юқори қўшимча қийматга эга ҳамда зарурий кимёвий маҳсулотларни маҳаллийлаштириш ва ишлаб чиқариш муаммолари ҳал қилинади.

ХУЛОСАЛАР

1. Органик эритувчи муҳитида Латинжер катализатори иштирокида «Navoiyazot» АЖнинг ацетиленли чиқинди газлардан ПА синтез қилинди. Эритувчи сифатида N-метилпирролидондан фойдаланиш ПА синтези жараёнини ўртача ҳароратда (тахминан 0°C) юқори унум билан олиш технологияси таклиф этилди.

2. ПА ва уни хлорлаб ХПА синтези жараёнларига технологик параметрларнинг таъсири қонуниятлари ўрнатилди, бу эса эритувчида чиқинди газларни ютилиш вақтига, хомашё ва катализатор нисбати, контакт вақтига, эритувчининг полярлиги ва ҳароратга боғлиқлиги билан изоҳланади. Лок-бўёқ қопламалар олиш бўйича лаборатория регламенти ишлаб чиқилди ва ишлаб чиқаришга тавсия этилди.

3. Органик эритувчиларда ПАни хлор газни билан ўзаро таъсирланиши натижасида лок ва бўёқлар олишда самарали боғловчи материал бўлган ХПА олинди. ХПА асосида лок олишнинг янги рецептураси яратилди. Дибутилфталат пластификаторининг қўшимча сифатида қўшилиши қопламалар эластиклигини ва бошқа физик-механик хусусиятларини яхшилаши кўрсатилган. Олинган қопламаларнинг юзасига, қаттиқлиги ва эластиклигига турли хил мойлар, бензин, ишқор ва кислоталарнинг агрессив муҳитини таъсири аниқланган. Лок ва бўёқ қопламалари олиш учун лаборатория регламентлари ишлаб чиқилган ва ишлаб чиқариш учун тавсия этилган.

4. «Navoiyazot» АЖнинг ацетиленли чиқинди газлари асосида ПА ва унинг хлор ҳосилаларини ҳамда у асосида кимёвий барқарор лок ва бўёқ қопламаларини олиш учун чиқиндисиз ва ресурстежамкор технологиялари яратилди. ХПА асосида лок-бўёқларни ишлаб чиқариш учун технологик регламент ишлаб чиқилди. ХПА асосида лок ва бўёқларни маҳаллий саноат чиқиндилари асосида ишлаб чиқаришни жорий қилиш Республикамизга хорижий мамлакатлардан валюта эвазига кимёвий барқарор лок-бўёқ материалларини импорт қилишдан воз кечишга имкон беради.

5. Таркибида сульфат ва нитрат кислотаси ҳамда азот оксидлари бўлган

нитроловчи аралашмалар ёрдамида целлюлозани этерификацияси реакциялари механизми ўрнатилди. Уларнинг турли хил нисбатларида азот миқдори 11,2 % гача бўлган НЦ намуналари олинди. Нитроловчи аралашмасида N_2O_4 ва N_2O_3 нинг ортиши билан НЦни алмашилиш даражаси ортади, бу эса реакция зонасидан сувни чиқариб юбориш самарадорлиги ошиши билан изоҳланади.

6. «Farg'onaazot» АЖ тажриба-синов қурилмасида пахта целлюлозасини паст концентрланган нитрат кислота асосида нитролаш жараёни ўрганилди ва ушбу корхона хомашё ресурслари асосида эритувчилар танланди. НЦни олиш жараёнининг оптимал технологик ва кинетик параметрлари ўрнатилди. 58%ли нитрат кислотаси асосида РКА тайёрланиб, нитролаш вақти 45-50 дақиқа, нитролаш ҳароратини 40-42 °С бўлганда коллоксилин олиш мумкинлиги таклиф этилди.

7. Тадқиқотлар натижасида НЦнинг нисбатан юқори эрувчанлиги ЭА ва БА бинар эритувчисида кузатилди, бу ерда компонентларнинг миқдори қуйидагича, %, ЭА:БА=60:40. Ушбу нисбатдаги эритмада НЦнинг максимал эриши 60 % ни ташкил этганлиги билан изоҳланади.

8. Кимёвий ишланган линтдан ДАЦни ишлаб чиқаришнинг мақбул технологик параметрлари ўрнатилди. Ишлов берилмаган линт иштирокида ацетиллаш жараёни олиб борилганда реакция вақти 48 соатни ташкил қилади ва ДАЦ олинди. Кимёвий қайта ишланган линт учун реакция вақти 24 соатни ташкил қилади ва ҳосил бўлган маҳсулот учацетат целлюлоза эканлиги билан изоҳланади.

9. Яратилган бинар эритувчидаги ЭА:ИПСнинг муқобил нисбати 85:15 ҳажм фоизни ташкил этади, бунда эрувчанлик 35% га етади ва барқарор плёнкасини олиш учун ДАЦнинг оптимал ПД 150-200 бўлиши керак. Қуйи полимерланган ДАЦ асосида ёнғин ва портлашга чидамли локлар олиш учун рецептураларнинг янги таркиби таклиф этилди.

10. НЦ, ГФ ва паст полимерланган ДАЦ асосида композицион лок ва бўёқлар олиш учун янги рецептуралар ишлаб чиқилди. Композицион лок ва бўёқлар олиш бўйича ишлаб чиқилган технологиялар синовдан ўтказилди ва маҳсулотларнинг синов партиялари олинди ҳамда меъёрий-техник ҳужжатлар тайёрланди.

11. Ацетиленли чиқинди газлардан ПА, ХПА, паст концентрланган нитрат кислота, паст полимерланган ДАЦ ҳамда улар асосида лок-бўёқлар ишлаб чиқаришнинг технологик схемалари ишлаб чиқилди, ишлаб чиқаришнинг моддий баланслари тузилди, лок ва бўёқлар олишнинг самарадорлиги бўйича техник-иқтисодий ҳисоб ишлари амалга оширилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSC.03/30.12.2019.К/Т.03/01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО
ПРЕДПРИЯТИЯ «ФАН ВА ТАРАККИЁТ» ПРИ ТАШКЕНТСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ ТЕХНИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ имени
ИСЛАМА КАРИМОВА**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

САФАРОВ ТОЙИР ТУРСУНОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И АЦЕТИЛЕНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ**

**02.00.07 – Химия и технология композиционных, лакокрасочных и резиновых
материалов**

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

Ташкент–2020

**Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована под номером B2020.2.DSc/T272.
Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан**

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации размещен на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) на веб-странице Научного совета по адресу www.gupft.uz и Информационно-образовательном портале «Ziynet» по адресу www.ziynet.uz.

Научный консультант:

Мирзакулов Холгура Чориевич
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Мухиддинов Баходир Фахриддинович
доктор химических наук, профессор

Негматова Комила Сойибжонова
доктор технических наук, профессор

Амонов Мухтор Рахматович
доктор технических наук, профессор

Ведущая организация:

Ферганский политехнический институт

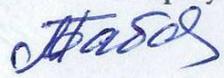
Защита состоится «15» 10 2020 г. в «11⁰⁰» часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K/T.03/01 при ГУП «Фан ва Тараққиёт» Ташкентского государственного технического университета по адресу: 100174, г.Ташкент, Алмазарский р-н, ул. Мирзо Голиб, 7-а. Тел.: (+99871) 246-39-28; факс: (99871) 227-12-73; e-mail: fan_va_taraqqiyot@mail.ru.

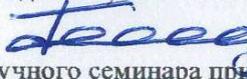
Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института за №26, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (100011, г.Ташкент, ул. Навои, 32). Тел.: (+99871) 244-79-20.

Автореферат диссертации разослан «13» 10 2020 года
(реестр протокола рассылки №25 от «08» 08 2020 года.




С.С. Негматов
Председатель научного совета
по присуждению ученой степени,
академик АНРУз


М.Г. Бабаханова
Ученый секретарь научного совета
по присуждению ученой степени, к.х.н., с.н.с.


Н.Х. Талипов
Председатель научного семинара при научном совете
по присуждению ученой степени, д.т.н., с.н.с.

ВВЕДЕНИЕ аннотация диссертации доктора наук (DSc)

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, а также переработка промышленных газовых выбросов, образующихся в значительных объемах, которые сжигаются на факелах. Указанные выбросы содержат ценнейшие органические соединения, в основном, ацетилен. Кроме этого, указанные газы содержат винилхлорид, винилацетилен, ацетальдегид, хлоропрен, синильную кислоту, нитроакриловую кислоту, азот и др. В связи с тем, что сложная экономическая обстановка последних лет привела к свертыванию производства ряда лакокрасочных материалов для антикоррозионной защиты, из-за отсутствия сырья, создание коррозионностойких защитных покрытий является важной научно-технической задачей.

На сегодняшний день во всем мире уделяется большое внимание исследовательским работам, направленным на повышение качества и эффективности использования полиацетиленовых, нитро- и ацетатных целлюлозных материалов. В этом аспекте определенный научный и практический интерес представляют непереломные полимеры, эфиры целлюлозы, содержащие нитро- и ацетатные группы. При этом полиацетилен (ПА), нитрат и ацетат целлюлозы могут быть эффективно использованы для получения лакокрасочных материалов. Изучение процесса синтеза ПА из газовых выбросов, а также целлюлозных производных, их физико-химических характеристик, возможных областей применения и разработка технологии являются актуальными.

В республике достигнуты определенные научные и практические результаты по созданию лакокрасочных материалов на основе ПА, целлюлозы и вторичных продуктов целлюлозной промышленности, а также многокомпонентных полифункциональных лакокрасочных покрытий. На основе проведенных нормативных мероприятий в данном направлении достигнуты определенные результаты по разработке научных основ получения многокомпонентных лакокрасочных покрытий, осуществлены широкомасштабные мероприятия в области обеспечения местного рынка импортозамещающими продуктами. В стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан намечены важные задачи, направленные на «...освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение конкурентоспособными отечественными товарами как внешних, так и внутренних рынков...»¹. При этом важную роль играет замена дефицитных компонентов местными сырьевыми ресурсами, вторичными продуктами и отходами химической промышленности.

¹Указ Президента Республики Узбекистан УП №4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан в 2017-2021 годах»

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 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан» и ПП-4335 от 23 мая 2019 года «О дополнительных мерах по ускоренному развитию промышленности строительных материалов», а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

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

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации². Научные исследования, направленные на получение и внедрение новых лакокрасочных материалов на основе хлорированного полиацетилена и эфиров целлюлозы осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе Istanbul Technical University (Туркия), Technische Universitat Munchen (Германия), Slovak University of Technology (Словакия), Chonnam National University (Корея), Ebonyi State University (Нигерия), Indian School of Mines (Индия), Yunnan University (Китай), Southwest Petroleum University (Китай), Научно-исследовательском институте полимерных материалов (Россия), Казанском государственном технологическом университете (Россия), Национальном университете Узбекистана (Узбекистан), Ташкентском химико-технологическом институте (Узбекистан).

В результате исследований, проведенных в мире по получению новых лакокрасочных материалов, получен ряд научных результатов, в том числе: обоснованы основные критерии пригодности льняного сырья для его переработки в льняную целлюлозу, предназначенную для производства эфиров целлюлозы (Научно-исследовательский институт полимерных материалов, Россия), синтезированы новые эфиры на основе полисахаридов (Chonnam National University, Южная Корея), триацетат целлюлозы гетерогенным методом (King Abdullaziz University – Саудовская Аравия), синтезированы диацетат целлюлозы (University of Ferrara, Италия), ПА из газового ацетилена (Istanbul Technical University, Туркия) исследованы производные целлюлозы (Universitat Jena, Китай).

² Обзор иностранных научных исследований по теме диссертации:
<https://www.researchgate.net/publication/24238348>, <https://www.academia.edu/7655786>,
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2635672>, <https://www.academia.edu/4411418>,
<https://doi.org/10.1002/app.27592> и других источников.

В мире ведутся научно-исследовательские работы по перспективным направлениям разработки новых лакокрасочных материалов, по их синтезу, совершенствованию способов получения производных ПА и эфиров целлюлозы, сочетающие в своей структуре одновременно нужные функциональные группы и имеющие специфические свойства.

Степень изученности проблемы. Научным исследованиям по развитию синтеза и получению производных целлюлозы были посвящены работы Roy D., Cheng H.N., Granja P.L., Yamamoto H., Saunders C.W., Taylor L.T., 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. и др.

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

Вместе с тем, на сегодняшний день ведутся научные исследования по получению ПА, нитратов и ацетатов целлюлоз на основе нитрирующих и ацетилирующих агентов, модифицирование их 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 инновационных проектов Ташкентского химико-технологического института и научно-производственного предприятия «ILM-FAN TECHNOLOGIYALAR» И-2017-7-5 «Разработка технологии получения нитрокрасок (каллоксилин) и диацетатных красок на основе сырьевых ресурсов, существующих на АО «Farg'onaazot» (2017-2018 гг.), а также хоздоговора № 36-05/1161 «Разработка технологии получения нитрокрасок (каллоксилин) и ацетатных красок на основе сырьевых ресурсов, существующих на АО «Farg'onaazot» (2016-2018 гг.).

Целью исследования является разработка технологий переработки ацетиленсодержащих газовых выбросов на полиацетилен и хлорированный полиацетилен (ХПА), синтез нитро- и ацетатных производных целлюлозы на основе вторичных сырьевых ресурсов и получения лаков и красок на их основе.

Задачи исследования:

исследование процесса получения полиацетилена из отходящих ацетиленсодержащих газов;

изучение влияния технологических параметров на процесс получения

хлорированного полиацетилена;

изучение физико-химических свойств хлорированного полиацетилена;
исследование процесса синтеза нитроцеллюлозы с использованием низкоконцентрированной азотной кислоты;

установление оптимальных технологических параметров процесса синтеза диацетата целлюлозы;

изучение строения, физико-химических и физико-механических свойств нитроцеллюлозы и диацетата целлюлозы;

исследование процессов получения лакокрасочных композиционных материалов на основе хлорированного полиацетилена, нитроцеллюлозы и диацетата целлюлозы;

изучение физико-механических свойств лакокрасочных материалов;

разработка технологических схем, материальных балансов производств полиацетилена, хлорированного полиацетилена, нитроцеллюлозы и диацетата целлюлозы, лаков и эмалей на их основе.

Объектами исследования являются ацетиленсодержащие газовые выбросы, полиацетилена, хлорированного полиацетилена, целлюлоза, нитроцеллюлозы и диацетата целлюлозы, азотная, серная кислоты, уксусный альдегид, лаки и краски.

Предметом исследования являются технологии получения полиацетилена, хлорированного полиацетилена, нитроцеллюлозы и диацетата целлюлозы, лаков, эмалей, красок.

Методы исследования. Химические и физико-химические - ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, дифференциально-термогравиметрический, ЭПР методы анализа.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

впервые синтезирован полиацетилен из отходящих ацетиленсодержащих газов;

выявлены оптимальные условия процесса синтеза хлорированного полиацетилена;

установлены закономерности выхода полиацетилена и продуктов его хлорирования в зависимости от технологических параметров;

впервые синтезирована нитроцеллюлозы из хлопкового линта с использованием низкоконцентрированной азотной кислоты;

обоснован процесс получения диацетата целлюлозы с относительно низкой степенью полимеризации;

установлены оптимальные технологические параметры синтеза нитроцеллюлозы и диацетата целлюлозы;

впервые подобраны новые растворители для получения жидкой основы лаков на основе нитроцеллюлозы и диацетата целлюлозы;

разработаны технологии получения полиацетилена из отходящих газовых выбросов, хлорированного полиацетилена, нитроцеллюлозы и диацетата целлюлозы, лакообразующих рецептов, лаков и красок с

улучшенными физико-механическими характеристиками.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработана технология получения полиацетилена и хлорированного полиацетилена из отходящих, выбросных ацетиленсодержащих газов;

разработана технология получения нитроцеллюлозы из хлопкового линта и низкоконцентрированной азотной кислоты;

разработана технология низкополимеризованного диацетата целлюлозы;

разработана технология получения лаков, эмалей, красок на основе хлорированного полиацетилена, нитроцеллюлозы и диацетата целлюлозы;

подготовлены технологические и нормативно-технические документы на получение новых видов композиционных лакокрасочных материалов.

Достоверность полученных результатов исследования подтверждена результатами физико-химических исследований состава и строения синтезированных соединений, таких как термогравиметрический, дифференциально-термический (дериватограф Paylik-Paylik Erdey), электронно-микроскопический, ИК-спектроскопический (Spekord-75UR), ЭПР-спектрами, а также при испытаниях в опытных и опытно-промышленных условиях.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что она заложила основы для получения важных для экономики страны импортозамещающих продуктов - полиацетилена, хлорированного полиацетилена, нитроцеллюлозы и диацетата целлюлозы, лаков, эмалей и красок на основе местных сырьевых ресурсов.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке технологий получения полиацетилена и хлорированного полиацетилена из отходящих, ацетиленсодержащих газовых выбросов, нитроцеллюлозы из хлопкового линта и неконцентрированной азотной кислоты, низкополимеризованного диацетата целлюлозы, лаков, эмалей, красок с улучшенными физико-механическими свойствами.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных данных по разработке технологии производства лакокрасочных материалов на основе эфиров целлюлозы и ацетиленсодержащих газовых отходов разработаны:

технология получения полиацетилена и хлорированного полиацетилена из отходящих ацетиленсодержащих газовых отходов были включена в «перечень перспективных разработок для реализации АО «Uzkimyosanoat» (справка АО «Uzkimyosanoat» № 14-158 от 10 января 2020 г.). В результате этого позволило переработать отходящие газы и получить из них необходимые полимерные продукты и реализовать их на практике;

технология производства композиционных лакокрасочных материалов на основе хлорированного полиацетилена, нитроцеллюлозы и диацетатцеллюлозы, синтезированных из эфиров целлюлозы и отходящих

газов ацетилена были включены «перечень перспективных разработок для реализации АО «Uzkimyosanoat» (справка АО «Uzkimyosanoat» № 14-158 от 10 января 2020 г.). В результате впервые в республике удалось получить лакокрасочные изделия, образующие химически и термически стойкое покрытие;

технология получения нитроцеллюлозы с использованием низкоконцентрированной азотной кислоты, низкополимеризованного диацетатцеллюлозы были включены «Перечень перспективных разработок для реализации АО «Uzkimyosanoat» (справка АО «Uzkimyosanoat» № 14-158 от 10 января 2020 г.). В результате удалось получить лакокрасочные изделия, образующие покрытие на основе нитроцеллюлозы и диацетатцеллюлозы с низкой степенью полимеризации.

Апробация результатов исследования. Результаты работы доложены и обсуждены на 16 конференциях, из них 3 международных и 13 республиканские научно-практические конференции.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 34 научных работ, из них 18 статей, в том числе 12 статей в республиканских и 6 статей зарубежных журналах, рекомендованных ВАК РУз для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы, приложения и изложена на 190 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, выявлены объекты и предметы исследования, определено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследования, раскрыты теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения о состоянии внедрения в практику результатов исследования, по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Современное состояние и перспективы развития исследований в области создания лакокрасочных материалов из полиацетилена, нитро- и ацетатов целлюлозы**» приводится критический анализ современной литературы, посвященный способам получения и синтезу ПА, НЦ и ДАЦ, обоснованы наиболее приемлемые для достижения цели методы, основанные на применении лакокрасочных материалов и покрытий на основе ПА, нитро- и диацетатных целлюлозных материалов. Систематизированы и в критическом аспекте рассмотрены литературные данные по синтезу ПА, НЦ, ДАЦ и исследованию физико-химических и плёнкообразующих свойств синтезированных лакокрасочных

материалов (ЛКМ).

Вторая глава диссертации «Синтез полиацетилена и его производных и получение лакокрасочных материалов на их основе», посвящена обоснованию выбора объектов, методов синтеза и исследованию физико-химических свойств ПА и его производных. Методом ИК-спектроскопии и рентгенофазного анализа установлены состав и структура синтезированных соединений. Рассмотрены результаты гравиметрических, термодинамических исследований ПА и ХПА.

Исследования по получению ПА проводили в присутствии катализатора под действием известных комплексов с переносом заряда, состоящих из солей металлов VIII группы и гидридного, восстанавливающего агента на катализаторах Латинжера.

Показано, что природа растворителя, концентрация катализаторов, сильно меняют не только выход продукта, но и отражаются на структуре и свойствах полимера. Выход полимера наибольший при мольном соотношении 1:4 $\text{NaBH}_4:\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в среде диметилформамида. При этом образуется ПА преимущественно цис-структуры с молекулярной массой 100000-120000 и выход превышает 42 г/г катализатора.

Трехгорлую колбу заполняли органическим растворителем и охлаждали до необходимой температуры (-5 - 0°C). Затем добавляли катализатор - соли азотнокислого кобальта или никеля с восстановителем. В качестве катализатора использованы натрий боргидрид, литийборгидрид или литийалюмогидрид в количестве 0,1% от общего объема раствора (0,3 % от количества ацетилена). Очищенный от влаги и различных примесей ацетилен подавали в колбу с растворителем в течение 1,5-2 часов. После этого температуру медленно поднимали до образования твердого геля (40-55°C). Полученную суспензию фильтровали, промывали дополнительно N-метилпирролидоном для удаления остатков ацетилена и катализаторов.

Таблица 1

Условия проведения синтеза ПА

Растворитель	Температура, °C	Соотношение катализаторов, г		Выход продукта, г/г катализатора	
		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	LiBH_4	лаб. усл.	пром. усл.
N-метилпирролидон	-5 - 0	0,1	0,025	45	38
		0,05	0,05	40	32
		0,025	0,1	29	22
ДМФА	-5 - 0	0,1	0,025	39	27
		0,05	0,05	26	17
		0,025	0,1	25	21
Диоксан	-5 - 0	0,1	0,025	8	3
		0,05	0,05	3,6	1,9
		0,025	0,1	1,8	0,7

Установлено, что наиболее подходящим растворителем при прочих равных условиях, оказался N-метилпирролидон. В среде N-

метилпирролидона количественный выход полимера 44-45 г/г катализатора достигается при более умеренных температурах (около 0°C), что, по-видимому, связано с легкостью поглощения ацетилена этим растворителем (табл. 1.).

Использование в качестве растворителя N-метилпирролидона выгодно отличается, с точки зрения его практичности, т.к. этот растворитель широко используется в процессе выделения ацетилена в производственных условиях АО «Navoiyazot».

В настоящее время на АО «Navoiyazot» сжигается около 400 м³/час отходящих газов, содержащих ацетилен. В таблице 2 приведены составы исходной газовой смеси и через 1, 2 и 3 часа пропускания через N-метилпирролидон в промышленных условиях при температуре около 0°C.

Из таблицы видно, что основными составляющими этой смеси являются ацетилен (до 83 %) и винилхлорид (до 10 %), другие компоненты присутствуют в сравнительно малых количествах. С увеличением продолжительности процесса, в основном, происходит насыщение растворителя ацетиленом и увеличение в газовой смеси доли винилхлорида. Содержание остальных компонентов газовой смеси практически не изменяется и они не снижают работоспособность каталитической системы.

Следует отметить, что внесенные положительные изменения в способе получения ПА не повлияли на основные физико-химические свойства получаемых полимеров и их свойства, и в основном, идентичны с литературными данными. При изучении основных физико-химических свойств ПА было уделено внимание на некоторые особенности при его взаимодействии с кислородом воздуха – способность поглощать кислород из воздуха.

Таблица 2

**Изменение состава газовой смеси в результате пропускания ее
через N-метилпирролидон**

№	Наименование газов	до насыщения, %	через 1 час поглощения, %	через 2 часа поглощения, %	через 3 часа поглощения, %
1	Винилхлорид	10,1	12,26	13,6	13,6
2	Винилацетилен	0,2	0,16	0,14	0,16
3	Ацетальдегид	0,05	0,04	0,03	0,04
4	Хлоропрен	0,5	0,34	0,39	0,60
5	Синильная кислота	1,8	0,40	0,44	1,5
6	НАК	0,7	0,13	0,15	0,4
7	Ацетилен	82,9	80,47	79,26	78,8
8	Азот	7,2	1,55	1,55	1,21

Для детального подтверждения свойств ПА проведены физико-химические исследования чистого цис-полиацетилена и окисленного транс-производного. Обнаружено, что по результатам спектров ЭПР наблюдается снижение КПЦ с $4,7 \cdot 10^{17}$ спин/г до $3,15 \cdot 10^{16}$ спин/г, которое свидетельствует в пользу введения кислорода воздуха в цепь полисопряженных связей.

Наряду с этим появляется новый, широкий, менее интенсивный сигнал с фактором $g=2,3233$. Дальнейшее термоокисление в течении нескольких часов не приводит к заметным изменениям в сигналах ЭПР (рис. 1).

Исследована кинетика присоединения кислорода воздуха к ПА при различных температурных условиях (рис.2). При температурах 25, 75, 100 и 150°C наблюдается закономерное возрастание скорости присоединения кислорода. Однако, при температуре 150 °C протекает процесс разложения окисленного полимера. Оптимальной является температура 120 °C, при которой наблюдается максимальное содержание кислорода (37%) от собственной массы ПА за 15-18 часов времени (рис. 2).

Для более детального изучения этого процесса проведены дериватографические исследования при скорости нагрева 0,6 °C/мин и на кривой ТГА установлено три участка. В области температур 20-120°C существенных изменений веса образца не наблюдается, но начиная от 100 до 150°C происходит интенсивное поглощение кислорода воздуха. При достижении 30-37% привеса наблюдается снижение веса, связанное с выделением углекислого газа при температуре 200°C. Установлено, что для перехода в первоначальное состояние необходимо около 18 часов.

Это указывает на то, что ПА можно эффективно использовать при регулировании газовых сред и специальных хранилищах для поглощения кислорода воздуха и выделения карбонат ангидрида.

Широкое использование ПВХ в композиционных материалах для изготовления изделий водоснабжения требует исключения из них токсичных тяжелых металлов для стабилизации. Исследования ПА в качестве заменителя тяжелых металлов в количестве 1% приводит к повышению динамической термостабильности в 1,5-2 раза.

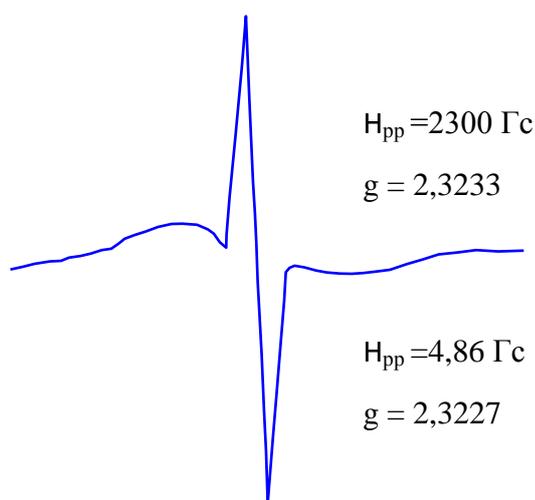
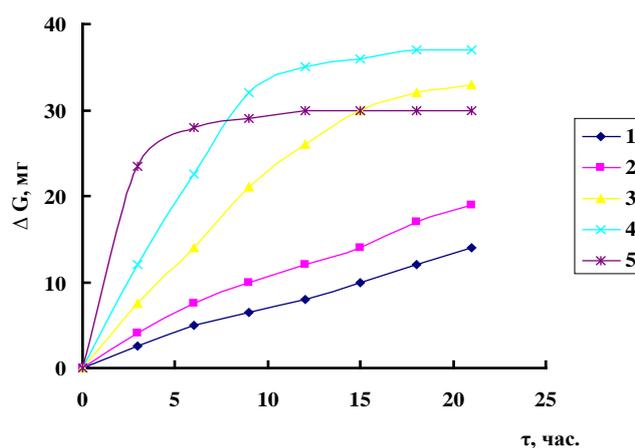


Рис. 1. Спектр ЭПР термоокисленного полиацетилена при температуре 120 °C



1 – 25, 2 – 75, 3 – 100, 4 – 120, 5 – 150
Рис. 2. Зависимость поглощения кислорода воздуха полиацетиленом от времени при температуре (°C)

При исследовании влияния ПА на крутящий момент ПВХ композиций, обнаружено уменьшение времени релаксации и пластикации под влиянием

введенной добавки. Стабилизирующее действие ПА обусловлено связыванием выделяющегося HCl при термоокислительном разложении ПВХ. Кроме того, термостабилизатор способствует поглощению лабильных атомов хлора, что повышает термостабильность полимера. ПА является основой для получения различных производных ацетилена, среди которых выделяется хлорированный ПА (ХПА). Процесс хлорирования ПА проводили в среде хлороформа (четырёххлористый углерод) пропусканием сухого газообразного хлора при температуре 0 - +5°C до исчезновения темной окраски суспензии, т.е. практически до содержания хлора 56-65% в полимере, где протекает насыщение кратных связей ПА. Из образованного прозрачного раствора ХПА непрореагировавший хлор удаляли методом отгонки. Выделенный ХПА исследовали методами физико-химического анализа и изучены прикладные свойства ХПА.

На ИК-спектрах ХПА наблюдается, в основном, два явных изменения - это уменьшение кратных сопряженных связей при 1640 см⁻¹ и 770 см⁻¹, появление новых сигналов C-Cl связи в области 1265 (слабый) см⁻¹, 1130 (интенсивный) см⁻¹ и 960 (средний) см⁻¹, а также смещение сигналов при длине волны 3020, 1800 см⁻¹ в область коротких волн (рис. 3). Эти факты подтверждают о свободном вовлечении таких соединений, как хлор и кислород, в основную цепь ПА. Были сняты спектры ЭПР при различных углах поворота ампулы образца, и установлена их существенная зависимость от внешнего магнитного поля (рис. 4).

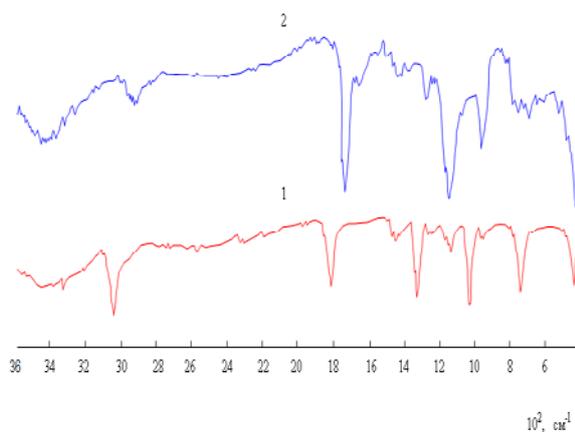


Рис. 3. ИК-спектры ПА (1) и ХПА (2)

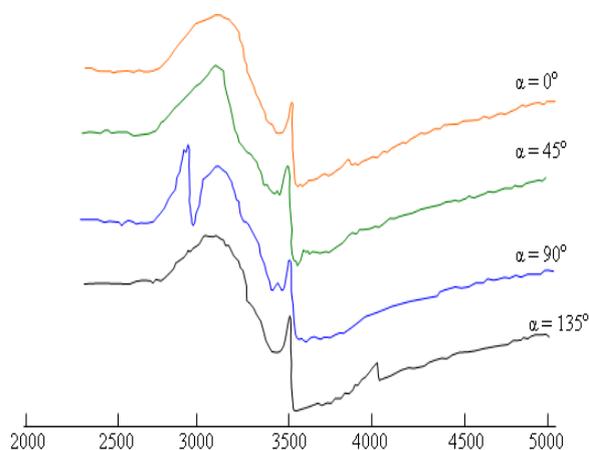


Рис. 4. Зависимость сигналов ЭПР от угла поворота ампулы ХПА

С измельчением образцов ХПА до мелкодисперсного сигнал становится более гладким. Введение хлора в цепь ПА приводит к появлению нового сигнала с характеристиками: $g = 1,9788$, $H = 21,7$ Гс, $N = 2,8 \cdot 10$ спин/г. Форма линии имеет Дайсоновский характер, который часто наблюдается в металлах. Для количественного определения связанного хлора в зависимости от природы растворителя и температуры среды проводили элементный анализ полученных полимерных образцов ХПА. Количество связанного хлора зависит от условий процесса хлорирования.

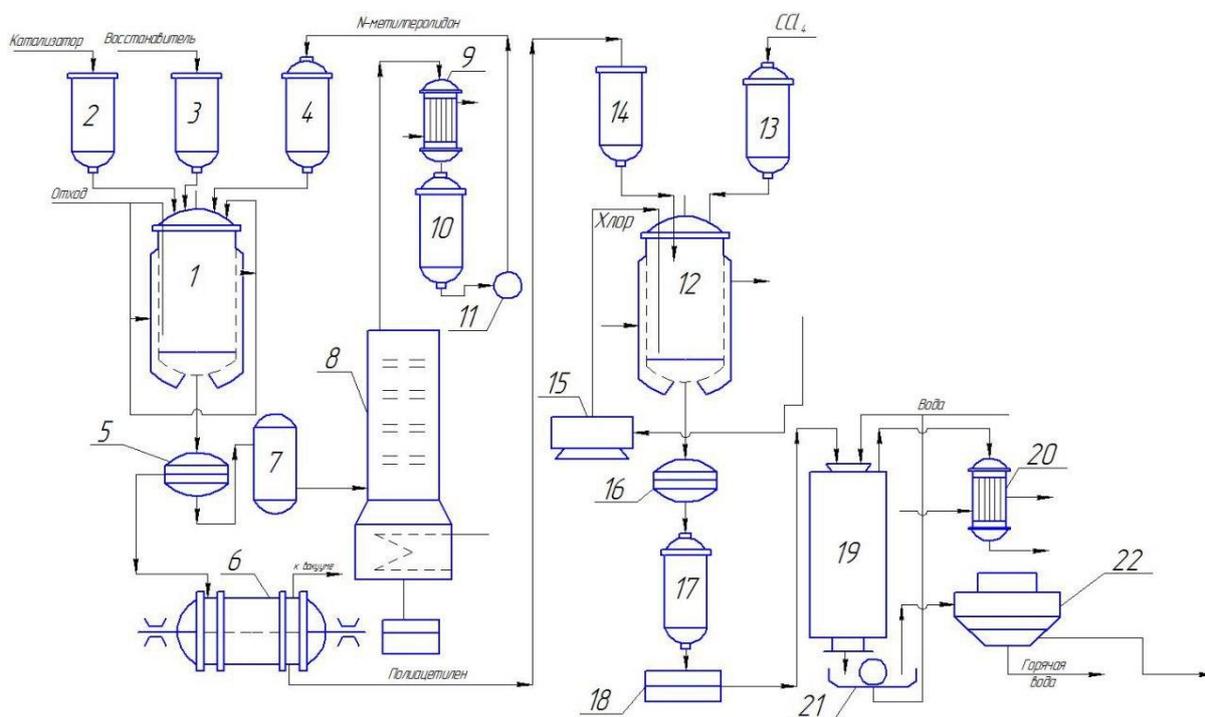
С повышением температуры хлорирования от -5 до 0°C в среде

четырёххлористого углерода количество введенного хлора колеблется от 56 до 65%, однако при этом растворимая часть ХПА находится в пределах от 85 до 90%. Это свидетельствует о том, что чрезмерно высокое содержание хлора в полимере нежелательно. Вместе с этим этот факт является немаловажным при технологическом оформлении данного производства с целью получения лаков и красок на его основе.

Изучены реологические свойства растворов ХПА в диметилформамиде и установлено, что зависимость приведенной вязкости от концентрации носит прямолинейный характер и характеристическая вязкость составляет 0,40-0,42 дл/г, что указывает на достаточно большую молекулярную массу образующегося полимера.

Термомеханические кривые ХПА имеют явно выраженный релаксационный характер и имеют эластическое при 120-150 °С и вязкотекучее начиная со 130°С, присущее для линейных, типичных аморфных полимеров.

На основе полученных результатов разработана технология получения ПА и ХПА из отходящих газов (рис. 5), которая состоит из следующих стадий: приготовление реакционной среды, состоящее из введения в реактор растворителя, ацетилена, каталитической системы, полимеризации ацетилена, промывки, подача растворителя и ПА в реактор-хлоратор, хлорирование ПА, удаление не прореагировавших газов, выделение ХПА из раствора, сушки ХПА, регенерации растворителя и хлора.



1, 12–реактор; 2, 3, 14–мерник; 4, 13–бункер; 5, 16–фильтр; 6, 22– сушилка; 7, 10, 17–промежуточные емкости; 8–ректификационная колонна; 9, 20–холодильник; 11, 18–насос; 15–газовушка; 19–осадительная колонна; 21–барабанный фильтр

Рис. 5. Принципиальная технологическая схема получения ПА и ХПА из отходящих газов

На основе ХПА, путем растворения в среде органических растворителей, при температуре 60-70⁰С с добавлением в композицию лакокрасочных материалов дибутилфталата (ДБФ) изучены физико-химические свойства лаков. Введение ДБФ в количестве 2-6% не приводит к расслоению, помутнению или другим нежелательным процессам. В таблице 3 приведены рецепты для получения лаков из ХПА.

Таблица 3

Рецептуры для получения лаков на основе ХПА

№	Компоненты	Стандарт рецепт. вес., %	Содержание компонентов, вес., %			
			Обр.1	Обр.2	Обр.3	Обр.4
1.	Сухая перхлор-виниловая смола	16,4	-	-	-	-
2.	Смола N 135	4,7	-	-	-	-
3.	ХПА	-	21,1	21,1	21,1	21,1
4.	Толуол	45,6	47,6	45,6	45,6	44,6
5.	Ацетон	17,8	19,8	19,8	17,8	16,8
6.	Совол	11,4	11,5	11,5	11,5	11,5
7.	Бутилацетат	4,1	-	-	-	-
8.	Дибутилфталат	-	-	2,0	4,0	6,0
ИТОГО		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Наиболее оптимальным составом является рецептура с использованием ДБФ в количестве 4% от основной массы. Результаты испытаний лаков и, полученных на их основе пленок, показали высокие эксплуатационные свойства при их практическом использовании.

В третьей главе **«Результаты исследований основных закономерностей при получении нитро- и диацетатцеллюлозы»** приведены результаты исследований кинетики процесса синтеза НЦ и получения НЦ и ДАЦ из неочищенной и очищенной целлюлозы, влияние технологических факторов на физико-химические и товарные свойства.

НЦ это сложные эфиры целлюлозы и азотной кислоты, получаемые этерификацией целлюлозы нитрирующей смесью. Для получения НЦ на основе очищенной целлюлозы с нитрирующими агентами изучено влияние технологических параметров на взаимодействие гидроксильных групп целлюлозы с нитрирующими агентами и на протекание их этерификации в растворителе. Для получения коллоксилина (НЦ с N=11,5-12%) использовали нитрирующую смесь, состоящую из неконцентрированной азотной кислоты (58-60%) и серной кислоты с концентрацией 92-95%.

Повышение температуры реакции от 30 до 40 ⁰С, при постоянном соотношении реагентов приводит к увеличению выхода продукта. Дальнейшее увеличение температуры способствует большей однородности продукта, причем вызывает и незначительное уменьшение молекулярной массы (по вязкости) НЦ с 0,12 до 0,06 дл/г. Выявленные особенности, вероятно, связаны с деструктурированием в процессе нагревания. Зависимость выхода олигомера от соотношения исходных реагентов носит экстремальный характер, причем максимальный выход соответствует

соотношению 1:3 (рис.6).

На рисунке 7 приведены кинетические зависимости реакции нитрования в системе целлюлоза : азотная кислота в РКС при $t = 40^{\circ}\text{C}$.

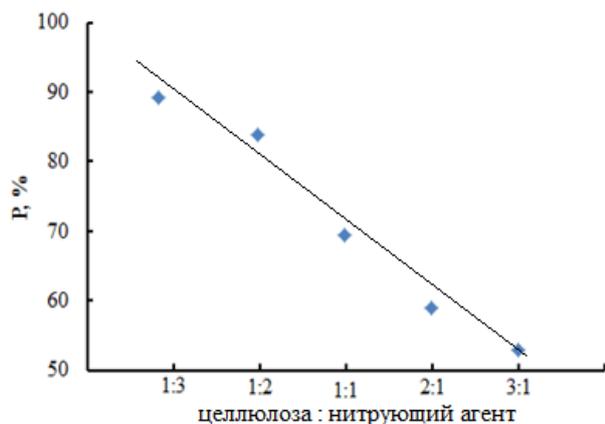
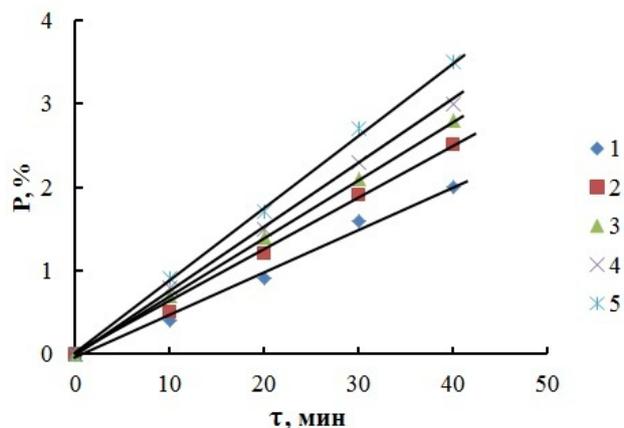


Рис. 6. Зависимость выхода нитроцеллюлозы от реакции соотношения исходных веществ. $t = 40^{\circ}\text{C}$, время 1 час

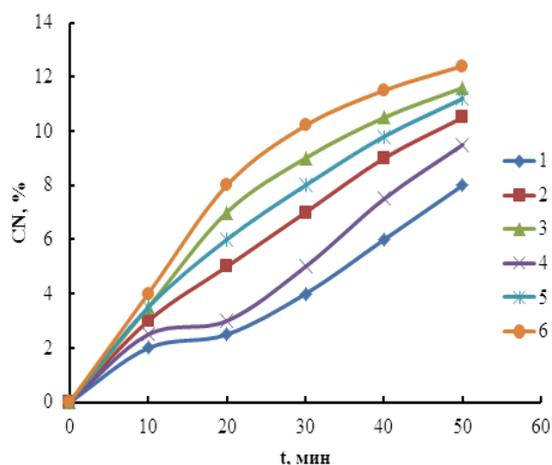


1 - 3:12 - 2:1; 3 - 1:1; 4 - 1:2; 5 - 1:3

Рис.7. Кинетическая зависимость нитрования в системе целлюлоза: азотная кислота в РКС

Исследование зависимости скорости реакции получаемых веществ, определяемой скоростью расходования нитрирующих агентов от соотношения исходных реагентов показало, что кинетическая зависимость образования НЦ характеризуется уменьшением тангенса угла наклона в случае нарушения эквимольности. 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%.

На ИК-спектре НЦ исчезает полоса в области 3040 см^{-1} обуславливающая гидроксильные группы целлюлозы и появляются новые полосы в области 1633 и 1273 см^{-1} , соответствующие нитро (NO_2) группам. Это доказывает получение НЦ. Свободные нитратные NO_2 группы характеризуются наличием на ИК спектрах полос в областях 995 и $825, \text{ см}^{-1}$, появление полосы в области 1058 см^{-1} свидетельствует о связанных группах – $\text{C}-\text{O}-\text{C}-$.



Температура, $^{\circ}\text{C}$. 20 (1, 2), 30 (3, 5) и 40 (4, 6).
Мольные соотношения $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{N}_2\text{O}_4+\text{N}_2\text{O}_3 = 0,31:0,67:0,2$ (1, 3, 4) и $0,38:0,58:0,4$ (2, 5, 6)

Рис. 8. Зависимость содержания азота (масс. %) в образцах НЦ от времени t процесса нитрования при температуре ($^{\circ}\text{C}$)

На рисунке 8 приведены зависимости содержания азота в образцах НЦ от времени и температуры реакции этерификации целлюлозы

нитрирующими смесями с одинаковым содержанием воды и от различных мольных соотношений $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{N}_2\text{O}_4+\text{N}_2\text{O}_3$.

Исходная целлюлоза и образующийся НЦ являются твердыми веществами, а сам процесс этерификации целлюлозы смесями серной кислоты и окислов азота в водной среде начинается с максимальной скорости, которая далее уменьшается во времени и достигает очень малых значений. Это свидетельствует о топохимическом характере реакции нитрирования целлюлозы и возможность применения топокинетического уравнения Ерофеева – Колмогорова для оценки экспериментальных данных.

$$\frac{C3_t}{C3_{max}} = 1 - \exp(-Kt^n),$$

В таблице 4 приведены кинетические параметры процесса нитрования целлюлозы, которые свидетельствуют о преимущественном диффузионном механизме.

Для выяснения роли серной кислоты в процессе нитрования целлюлозы провели предварительную обработку целлюлозы серной кислотой. Полученные данные свидетельствуют, 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 и в микропорах целлюлозы.

Таблица 4

Условия проведения и кинетические параметры реакции нитрирования целлюлозы

Условия нитрирования		Кинетические параметры		
Мольное соотношение $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{N}_2\text{O}_4+\text{N}_2\text{O}_3$	t, °C	$K \cdot 10^2, \text{ч}^{-n}$	n	$E_a, \text{кДж/моль}$
0,31:0,67:0,2	20	4,0	0,5	11,9
	30	4,3	0,6	
	40	8,1	0,6	
0,38:0,58:0,4	20	5,3	0,5	12,6
	30	7,4	0,4	
	40	10,2	0,5	

В результате этого, увеличивается скорость диффузии нитрующего агента к гидроксильным группам целлюлозы. Поэтому, далее нами было изучено влияние продолжительности взаимодействия серной кислоты различных концентраций с целлюлозой на степень замещения при последующем азотировании, а также растворимость НЦ в ацетоне и спирто-эфирной смеси (табл. 5).

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. Определено количество сульфатных групп в целлюлозе.

Таблица 5

Зависимость свойств нитратов целлюлозы от продолжительности взаимодействия целлюлозы с 92 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				
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 при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Количество сульфатных групп составляет 60,6-63,5 %, то есть целлюлоза, после обработки серной кислотой, содержит где то две сульфатные группы для одного звена.

На ИК-спектрах нитрированной целлюлозы появляются новые полосы поглощения с максимумами 1793, 775–725 и 610 cm^{-1} , что должно быть связано с валентными колебаниями $\text{C} = \text{O}$ с электроотрицательной группой – OSO_3 в α -положении, $\text{C} - \text{OS}$ относится к валентным колебаниям, а появление $\text{C} = \text{O}$ групп относится к деформационным колебаниям. Обработанная серной кислотой в течение дня целлюлоза взаимодействует с 60% азотной кислотой, в которой одна группа OH в целлюлозе заменяется нитрогруппой и получается моонитрат целлюлозы.

Средняя степень полимеризации (СП) моонитрата целлюлозы, синтезированного в серной кислоте, значительно выше, чем у нитратов, полученных в серно-азотной смеси и в среде диоксида азота и пятиоксида фосфора. Это можно объяснить тем фактом, что серная кислота в меньшей степени разлагает исходную целлюлозу, разбивая ее примерно на те же области, что и кислоты Льюиса.

Предложен способ получения моно-, ди- и тринитратов целлюлозы с использованием предварительной обработки целлюлозы серной кислотой с последующим O -нитрованием неконцентрированной азотной кислотой.

Установлено влияние продолжительности обработки и концентрации серной кислоты на C_3 нитратов и растворимость в органических

растворителях. Показано, что О-нитрование происходит во вторичных гидроксильных группах.

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). Уменьшение содержания азота в образцах НЦ при соотношении $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 > 0,38:0,62$ 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 $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$, от количества окислов азота в нитрирующей смеси проходит через максимум, соответствующий мольному соотношению $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,32:0,58$. Известно, что при нитровании в данных системах вода выполняет роль разбавителя серной и азотной кислот, уменьшая ее гидролизующие свойства и растворяющее действие на целлюлозу, 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 рисунке 9 приведена зависимость растворимости НЦ от состава растворителя – смеси этилацетата и бутилацетата.

НЦ является хорошим пленкообразующим материалом и растворяется в этиловом спирте, ацетоне. В связи с отсутствием производства ацетона и использованием этилового спирта, в основном, для пищевых целей проведены исследования по созданию бинарных растворителей, состоящих из двух и более доступных органических растворителей.

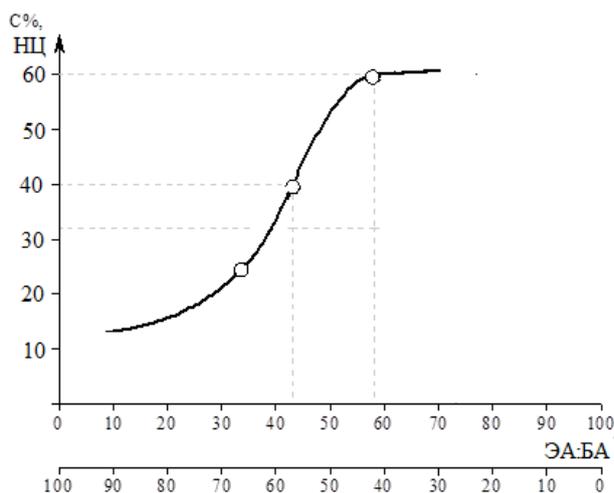


Рис. 9. Зависимость растворимости НЦ от состава растворителя

Для исследований использовали этилацетат (ЭА), бутилацетат (БА), амилацетат (АА), ацетон и изопропиловый спирт (ИПС). Установлено, что относительно высокая растворимость НЦ наблюдается в бинарном растворителе, где содержание компонентов составляет в % ЭА:БА = 60:40. Максимальная концентрация НЦ в

растворе достигает до 60 %.

Исследование процесса получения ДАЦ на основе очищенной целлюлозы и уксусного ангидрида проводили при комнатной температуре в среде уксусной кислоты. Изучено влияние технологических параметров на процесс синтеза и установлен оптимальный режим процесса.

Увеличение температуры реакции с 20 до 30 °С, при постоянном соотношении реагентов – целлюлозы и уксусного ангидрида, приводит к увеличению доли АЦ, дальнейшее увеличение температуры способствует переходу диацетата в триацетат целлюлозы, причем это вызывает и незначительное уменьшение молекулярной массы (по вязкости) диацетата с 0,055 до 0,04 дл/г. Выявленные особенности, вероятно, связаны с образованием ацетатных групп уксусного ангидрида в процессе нагревания.

Полученные данные показывают, что максимальный выход ДАЦ соответствует соотношению реагентов 1:2, а зависимость выхода ДАЦ от соотношения исходных веществ носит экстремальный характер.

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

На ИК-спектре ДАЦ 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 СО₂, появляющиеся в области 1217 и 1031 см⁻¹. На ИК-спектре полоса, соответствующая гидроксильным группам при 3400 см⁻¹, исчезает. Это свидетельствует о появлении новых ацетатных групп, что доказывает о реагировании исходных веществ.

В настоящее время уделяется большое внимание поиску альтернативных источников сырья для получения ДАЦ. Одним из таких видов сырья является хлопковый линт. Для исследований использовали очищенную и неочищенную целлюлозу. Физико-химическими методами анализа изучены свойства ДАЦ из очищенной целлюлозы (АЦ24) и неочищенной целлюлозы (АЦ48). АЦ24 термически менее стабилен, чем АЦ48. При проведении

ацелирования с использованием не переработанного линта время реакции составляет 48 часов и полученный продукт представляет собой ДАЦ. Для химически переработанного линта время реакции составляет 24 часа, что приводит к получению триацетата целлюлозы. ДАЦ является хорошим пленкообразующим материалом для производства лаков и красок. ДАЦ получали частичным гидролизом триацетата целлюлозы.

Для создания бинарного растворителя для ДАЦ, в качестве растворителей были взяты ЭА и 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 помещен ДАЦ с точной навеской и определены массы ДАЦ до и после растворения. Полученные данные приведены на рисунке 10.

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

Растворимость полимера в растворителе также зависит от его средней молекулярной массы. Для установления зависимости растворимости ДАЦ в бинарном растворителе (ЭА:ИПС = 85:15) образец ДАЦ подвергли к дробному осаждению на фракции турбодиметрическим титрованием с дробным добавлением воды определенного объема в раствору ДАЦ в ацетоне. Сначала осаждается фракция ДАЦ с большей СП. Затем с добавлением каждой порции воды осаждаются другие фракции с меньшей СП. Вискозиметрическим методом были определены значения СП каждой фракции. СП фракция составляла, соответственно, 300; 250; 200; 150; 100. В дальнейшем были определены растворимости каждой фракции ДАЦ в бинарном растворителе с оптимальным соотношением компонентов (рис.11).

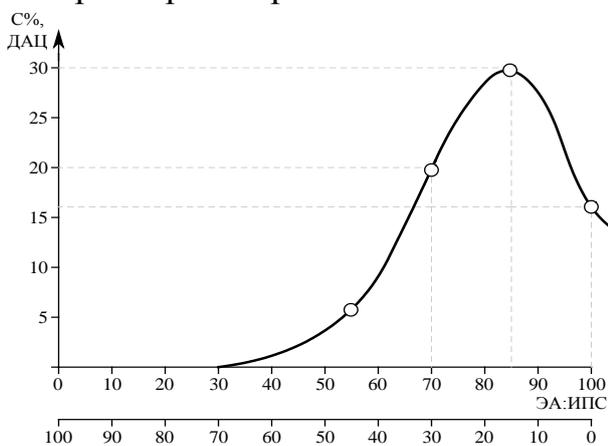


Рис. 10. Зависимость растворимости ДАЦ от состава растворителя

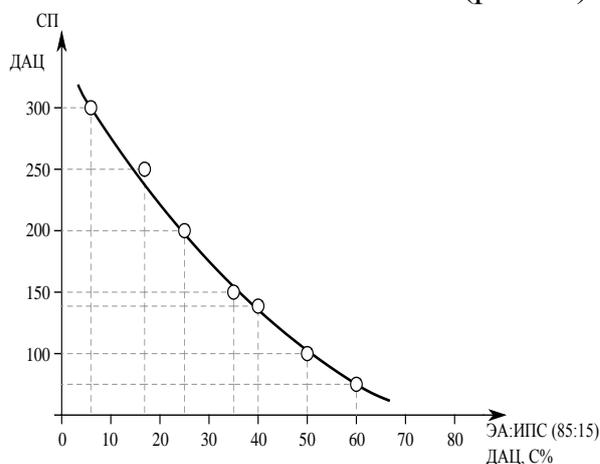


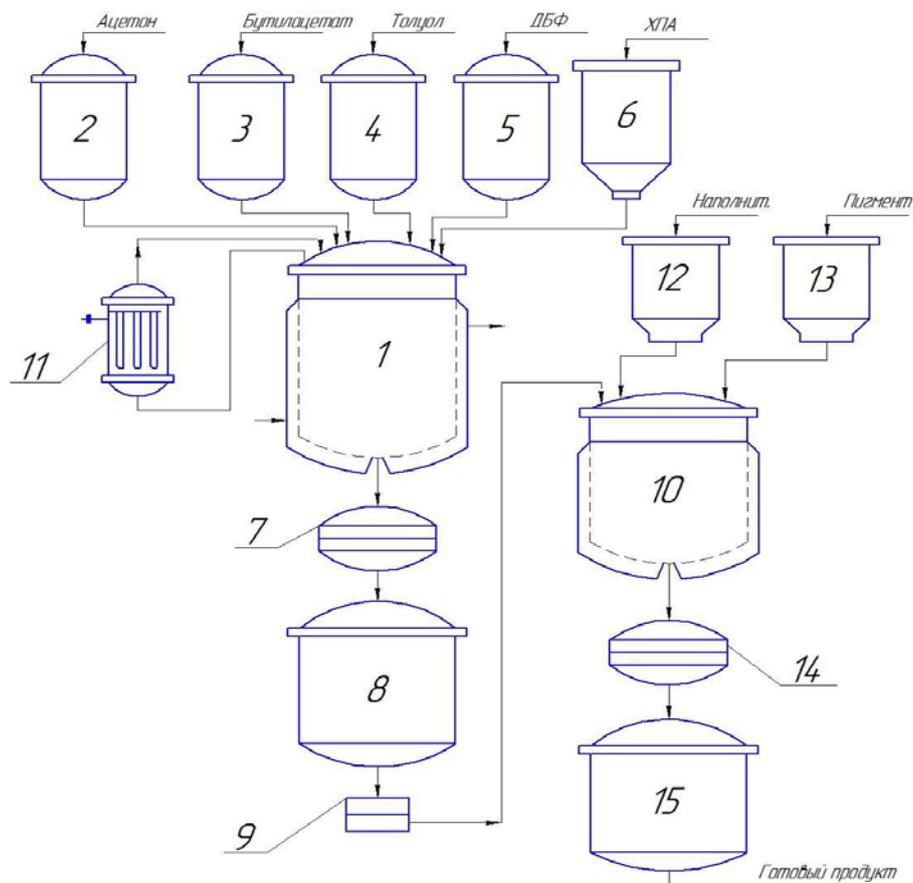
Рис. 11. Зависимость растворимости ДАЦ от ее степени полимеризации

Максимальная концентрация фракции ДАЦ с СП = 300 достигает до 7%, с понижением СП ДАЦ растворимость фракции возрастает. Растворимость ДАЦ со СП 100 имеет самую высокую растворимость - 46%. Однако получить ДАЦ со СП менее 150 технологически сложно. Установлено, что для достижения максимальной растворимости ДАЦ, при получении лаков, СП ДАЦ должна быть в пределах 150-175.

В четвертой главе «Освоение технологии получения лакокрасочных материалов и исследование основных физико-механических свойств полученных покрытий» обсуждены результаты по получению лакокрасочных материалов из ХПА, НЦ, ДАЦ и смеси НЦ и ДАЦ.

Технологический процесс производства лаков и красок на основе ХПА состоит из следующих стадий: растворение ХПА (лак) и далее пигментирование полученного лака (эмаль). На рис. 12 представлена технологическая схема получения лаков и красок из ХПА.

Промышленное производство коллоксилина может быть организовано как гомогенным, так и гетерогенным способами по периодической или непрерывной схемам. Наибольшее применение нашел гетерогенный способ, так как при этом способе в течение всего процесса сохраняется волокнистая структура целлюлозы (процесс ведут в отсутствие растворителя).

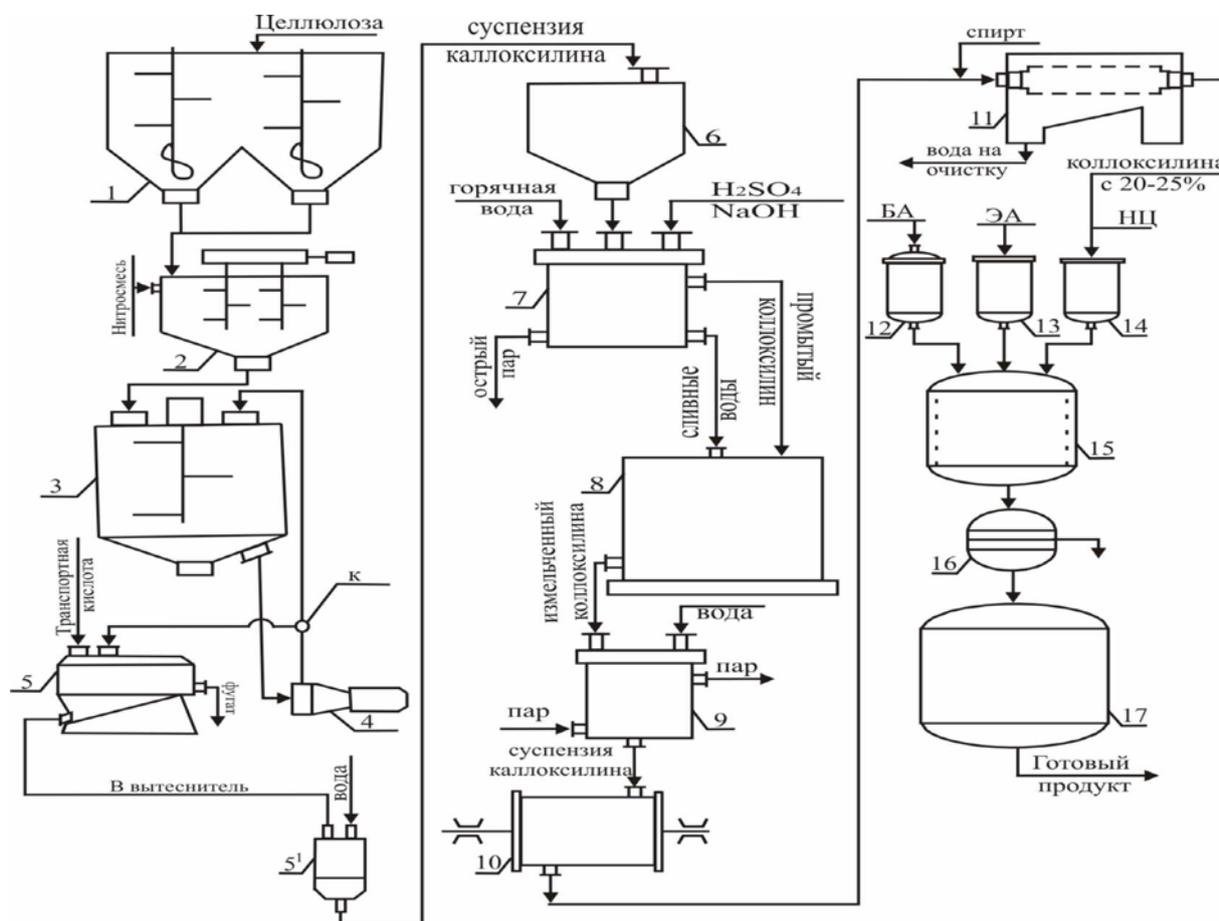


1-реактор, 2, 3, 4-мерники, 5, 6, 12, 13-бункеры, 7, 14-фильтры, 8, 15-промежуточные ёмкости, 9-насос, 10-диссольтвер, 11-холодильник

Рис. 12. Принципиальная технологическая схема производства лаков и красок из ХПА

На рис. 13 приведена принципиальная технологическая схема получения НЦ и ее переработки на нитролак с использованием неконцентрированной азотной кислоты. Предложены два вида технологической линии производства НЦ, отличающиеся от вида используемого сырья – целлюлозы или целлюлозосодержащего материала. В данной технологической схеме производства НЦ предлагается использование очищенной целлюлозы и неконцентрированной азотной кислоты.

Технологический процесс производства НЦ состоит из стадии нитрирования, центрифугирования, стабилизации полимера. Суть стабилизации состоит в нейтрализации кислот, омылении сернокислых эфиров целлюлозы, нестойких продуктов гидролиза и окисления целлюлозы, отмывке примесей, снижении вязкости до заданного значения. Далее проводят измельчение коллоксилина, окончательную стабилизацию, центрифугируют, промывают этиловым спиртом. Растворенную в этиловом спирте НЦ смешивают с бинарным растворителем до полного растворения, охлаждают, фильтруют и сливают в емкость для ее затаривания.



1-бункер-дозатор, 2-нитратор, 3-промежуточный реактор, 4-роторно-пульсационный аппарат, 5-центрифуга, 6-мутильник, 7-чан с ложным дном, 8-голландер, 9-лаверы, 10-смеситель, 11-центрифуга, 12, 13, 14-емкости, 15-дисольвер, 16-фильтр, 17-ромежуточная емкость, 5¹-смеситель коллоксилин-сырца с водой, К-регулирующий крану массaproвoда

Рис. 13. Принципиальная технологическая схема получения НЦ с использованием неконцентрированной азотной кислоты и нитролака на ее основе

Пленки на основе НЦ обладают оптимальной эластичностью и отвечают требованиям к этому классу покрытий при содержании пластификатора ДОФ в количестве 1% от основной массы.

В результате проведенных научно-исследовательских работ разработаны составы рецептов получения лаков с использованием НЦ, низкополимеризованного ДАЦ и глицеринофталата (ГФ) с применением различных растворителей и пластификаторов. В таблице 6 приведены составы разработанных рецептов получения лаков на основе НЦ, ДАЦ и смеси НЦ и ДАЦ.

Таблица 6

Рецептура для получения композитных лаков на основе НЦ, ДАЦ и смеси НЦ и ДАЦ

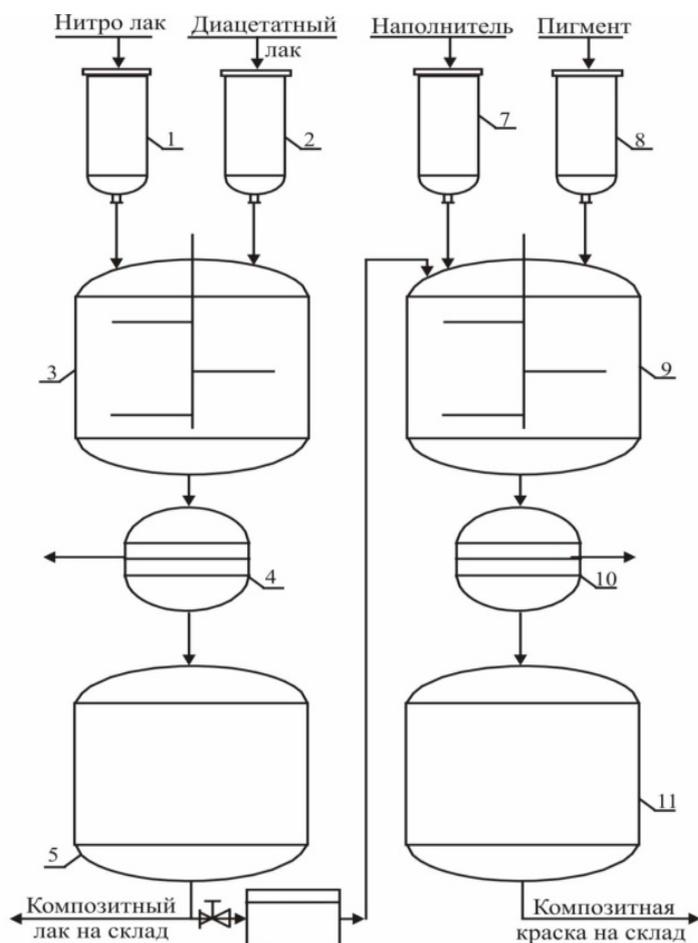
№ п/п	Наименование компонентов	На основе НЦ					На основе ДАЦ		На основе НЦ и ДАЦ			
		Станд. состав	Содержание компонентов, %					Содержание комп-тов, %		Содержание компонентов, %		
			Образцы пр-х лаков					Образцы пр-х. лаков		Станд. состав	Образцы пр-х лаков	
			1	2	3	4	1	2	1		2	
1	НЦ	20	20	17	15	18	-	-	20	10	19	
2	ДАЦ (СП 150-180)	-	-	-	-	-	15	14	-	-	4	
3	ГФ	-	-	-	-	-	-	6	-	-	4	
4	ИПС	-	-	-	-	-	12,5	10	-	-	6	
5	ЭА	14	70	70	70	70	-	-	14	-	34	
6	ЭС	15	9	12	14	11	72	60	15	-	6,5	
7	ДБФ	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	0,5	
8	О-ксилол	-	-	-	-	-	-	9	-	15	-	
9	ДОФ	1	1	1	1	-	-	1	1	1	-	
10	ЭЦ	10	-	-	-	-	-	-	10	-	-	
11	БА	10	-	-	-	-	-	-	10	14	30	
12	Р-646	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	
13	БС	10	-	-	-	-	-	-	10	-	-	
14	Ацетон	10	-	-	-	-	-	-	10	-	-	
15	Ксилол	5	-	-	-	-	-	-	5	-	-	
16	Толуол	5	-	-	-	-	-	-	5	-	-	
Итого:		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

Полученные по данным рецептам лаки из низкополимеризованного ДАЦ образуют прочные пленки, обладающие повышенной толщиной и относительной прозрачностью по сравнению с нитролаками. Дальнейшее повышение количества низкополимеризованного ДАЦ в составе лаков приводит к снижению их прозрачности и помутнению. По физико-химическим и физико-механическим свойствам полученные лаки на основе ДАЦ соответствуют требованиям к лакам.

На рис. 14 приведена принципиальная технологическая схема получения композитных лаков и красок на основе нитро- и диацетата целлюлозы.

Технологический процесс получения композитных лаков и красок на

основе НЦ, ГФ и низкополимеризованного ДАЦ состоит из следующих стадий: растворение НЦ и смешение с низкополимеризованным ДАЦ, пигментирование полученных лаков с целью получения эмалей и красок.



1, 2- емкости, 3, 9- реактор-смеситель, 4, 10- фильтры, 5, 11- промежуточные емкости, 6- насос, 7, 8- бункер-дозатор

Рис. 14. Принципиальная технологическая схема получения композитных лаков и красок на основе нитро- и диацетатных лаков.

Составы рецептов лаков на основе НЦ, ДАЦ и их смесей разработаны с учетом имеющихся в республике растворителей и минимальным использованием импортируемых компонентов в сравнении со стандартными рецептами. Лаки на основе НЦ содержат 17-20% НЦ 9-14% ЭС и до 70% ЭА. Составы на основе ДАЦ содержат 14-15% ДАЦ, 10-12,5% ИПС и 60-72% ЭС. Композитные лаки на основе

НЦ и ДАЦ содержат 10-19% НЦ 4% ДАЦ и ГФ, 6% ИПС, 6,5% ЭС, 34% ЭА и 30% БА и не содержат БС, ацетон, ксилол и толуол, производства которых отсутствуют в стране.

Кроме того, лаки на основе ДАЦ, являются пожаро- и взрывобезопасными, термо- и химостойкими. Полученные композитные рецепты лаков из низкополимеризованного ДАЦ, НЦ и ГФ образуют прочные, обладающие высокой прозрачностью, и более тонкие, по сравнению с лаками на основе ДАЦ, пленки. Разработаны принципиальные технологические схемы получения композитных лаков и красок на основе НЦ и низкополимеризованного ДАЦ.

Основные технико-экономические показатели производства лаков на основе НЦ и ДАЦ. Проведены технико-экономические расчеты показывают высокую экономическую эффективность производства ПА, ХПА, НЦ, ДАЦ, лаков и красок на их основе. При производстве 1000 т лака марки ХВ из ацетиленсодержащих газовых выбросов АО «Navoiyazot» экономический эффект от реализации составит 19,59 млрд. сум при замене импортного лака марки ХВ. При производстве НЦ из хлопковой целлюлозы экономический эффект составляет 12133,8 тыс. сум с каждой тонны. При мощности

производства 1650 т коллоксилина в год прибыль составит 20,02 млрд. сум. Продукты являются импортозамещающими и экспортоориентированными, решается проблема локализации и создания необходимой химической продукции с высокой добавленной стоимостью, отвечающей требованиям к такому классу соединений.

ВЫВОДЫ

1. В присутствии катализатора Латинжера в среде органического растворителя синтезирован ПА из ацетиленсодержащих газовых выбросов АО «Navoiyazot». Рекомендовано использование в качестве растворителя N-метилпирролидона благоприятствует проведению процесса синтеза ПА при умеренной температуре (около 0° С) с наиболее высоким выходом продукта.

2. Установлены закономерности выхода ПА и продуктов его хлорирования в зависимости от технологических параметров процесса, в частности, от времени поглощения отходящих газов в растворителе, полярности последнего, температуры, соотношения и времени контакта сырья с катализатором.

3. Установлены закономерности влияния технологических параметров на процессы синтеза ПА и хлорированного ХПА, это объясняется зависимостью времени абсорбции выхлопных газов растворителем, соотношением сырья и катализатора, времени контакта, полярности растворителя и температуры. Разработан и рекомендован к производству лабораторный регламент по получению лакокрасочных покрытий.

4. На основе ацетиленсодержащих отходов АО «Navoiyazot» разработаны малоотходные и ресурсосберегающие технологии получения ПА и его хлорпроизводных, а также химически стойких композиций лаков и эмалей на их основе. Разработан технологический регламент на производство эмалей на основе ХПА. Внедрение производства лаков и красок на основе ХПА на базе местных промышленных отходов позволяет отказаться от импорта в Республику Узбекистан химостойких лакокрасочных материалов, завозимых из зарубежных стран за валюту.

5. Установлен механизм реакций этерификации целлюлозы нитрирующими смесями, содержащими серную кислоту и окислы азота. При их различных соотношениях получены образцы НЦ с содержанием азота до 11,2 %. Степень замещения НЦ увеличивается с ростом избыточного количества N_2O_4 и N_2O_3 в составе нитрирующей смеси, это объясняется с повышением эффективности отвода воды из зоны реагирования.

6. Изучен процесс нитрирования хлопковой целлюлозы на основе низкоконцентрированной азотной кислоты на опытной установке АО «Fargonaazot» и подобран растворитель на основе имеющихся сырьевых ресурсов. Установлены оптимальные технологические и кинетические параметры процесса получения НЦ. Основываясь на 58% концентрированной азотной кислоте, приготавливая РКС, увеличивая время нитрирования до 45 –

50 минут, температуру нитрирования до 42°C рекомендован получить лаковый коллоксилин.

7. Установлено, что относительно высокая растворимость НЦ наблюдается в бинарном растворителе из ЭА и БА, где содержание компонентов составляет в % ЭА:БА = 60:40. Максимальная концентрация растворенного НЦ в таком растворе объясняется достижением до 60%.

8. Установлены оптимальные технологические параметры производства ДАЦ из химически переработанного линта. При ацетилировании с использованием непереработанного линта время реакции составляет 48 часов, а полученный продукт представляет собой ДАЦ. Для химически переработанного линта время реакции составляет 24 часа и это объясняется полученным продукт - триацетат целлюлозы.

9. Установлено, что оптимальным соотношением ЭА:ИПС в созданном бинарном растворителе ДАЦ составляет 85:15 объемных процентов, при котором растворимость достигает 35%, а для получения прочной плёнки СП ДАЦ должна быть 150-200. Рекомендованы новые составы рецептов получения пожаро- и взрывобезопасных лаков на основе низкополимеризованного ДАЦ.

10. Разработаны новые рецепты и установлены оптимальные технологические параметры производства композитных лаков и красок на основе НЦ, ГФ и низкополимеризованного ДАЦ. Разработанные технологии получения композитных лаков и красок апробированы и вкпущены опытные партии продукции, подготовлены нормативно-технические документы.

11. Разработаны технологические схемы производстве ПА, ХПА, НЦ с использованием низкоконцентрированной азотной кислоты, низкополимеризованного ДАЦ, лаков и красок на основе ХПА, НЦ и ДАЦ, составлены материальные балансы производств, проведены технико-экономические расчеты эффективности получения лаков, красок и промежуточных продуктов.

**TASHKENT STATE TECHNICAL UNIVERSITY
NAMED AFTER ISLAM KARIMOV
SCIENTIFIC COUNCIL AWARDED SCIENTIFIC DEGREES DSc.
03/30.12.2019.K/T.03/01 AT STATE UNITARY ENTERPRISE
«FAN VA TARAQQIYOT»**

TASHKENT INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGICAL

SAFAROV TOYIR

**PRODUCTION TECHNOLOGY DEVELOPMENT
PAINT MATERIALS BASED ON CELLULOSE ETHERS AND
ACETYLENE-CONTAINING WASTE**

02.00.07 – Chemistry and technology of composite, paint and varnish and rubber materials

**ABSTRACT OF DISSERTATION
DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES (DSc)**

Tashkent – 2020

The theme of dissertation Doctor of Sciences was registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number B2020.2.DSc/T272

The dissertation has been prepared at the Tashkent State technical university named after Islam Karimov at State unitary enterprise «Fan va tarakkilot».

The abstract of the dissertation is posted in three languages (uzbek, russian, english (resume)) on the scientific council website www.gupft.uz and on the website of «Ziyonet» Information and educational portal www.ziyonet.uz.

Scientific consultant:

Mirzakulov Xoltura Chorievich
doctor of technical sciences, professor

Official opponents:

Mukhiddinov Bakhodir Faxriddinovich
doctor of chemical sciences, professor

Negmatova Kamila Soyibjanovna
doctor of technical sciences, professor

Amonov Mukhtor Rakhmatovich
doctor of technical sciences, professor

Leading organization:

Fergana Polytechnic Institute

The defense will take place «15» 10 2020 at 14⁰⁰ at the meeting of Scientific council No. DSc.03/30.12.2019.K/T.03.01 at Tashkent State technical university named after Islam Karimov at State unitary enterprise «Fan va taraqqiyot», (Address: 100174, Tashkent city, Almazar district, Mirzo Golib street, 7a. Tel./fax: (+99871) 246-39-28/(+99871) 227-12-73, e-mail: fan va taraqqiyot@mail.ru.

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centre of the State unitary enterprise «Fan va tarakkilot», (is registered under No.26). Address: 100174, Tashkent city, Almazar district, Mirzo Golib street, 7a. Tel./fax: (+99871) 246-39-28 / (+99871) 227-12-73).

Abstract of dissertation sent out on «03» 10 2020 y.
(mailing report No. 25 on «08» 08 2020 y.).



S.S.Negmatov
Chairman of the scientific council
awarding scientific degrees
academician of ACRUZ

M.G.Babaxanova
Scientific secretary of the scientific council
awarding scientific degrees,
candidate of chemical sciences, c.ph.s., s.s.i

N.Kh.Talipov
Chairman of the academic seminar under the
scientific council awarding scientific degrees,
candidate of technical sciences, d.ph.s., s.s.i

INTRODUCTION (abstract of DSc dissertation)

The aim of the research: to develop technologies of processing acetylene-containing gas emissions into PA and chlorinated polyacetylene (CPA), synthesis of nitro- and acetate derivatives of cellulose on the basis of secondary raw materials and obtaining the production of paintwork materials based on them.

The object of the research: acetylene-containing gas emissions, PA, CPA, cellulose, NC and DAC, nitric and sulfuric acids, acetaldehyde, paintwork materials.

Scientific novelty of the research work:

the scientific novelty of the dissertation research is as follows:

PA was synthesized for the first time from acetylene-containing waste gases; identified the optimal conditions for the synthesis of CPA;

the regularities of the output of PA and its chlorination products were established depending on the technological parameters;

NC from cotton linters was synthesized, for the first time, using low-concentration nitric acid;

the process of obtaining DAC with a relatively low degree of polymerization was substantiated;

the optimal technological parameters for the synthesis of NC and DAC were established;

for the first time, new solvents were selected for obtaining a liquid base of varnishes based on NC and DAC;

technologies of obtaining PA from wastes of gas emissions, HPA, NC and DAC, recipes of paintwork materials, with refined physical and mechanical characteristics have been worked out.

Implementation of research results: based on the scientific data obtained on the development of a technology for the production of paintwork materials on the basis of cellulose ethers and acetylene-containing gas wastes, the following has been developed:

the technology for producing polyacetylene and chlorinated polyacetylene from acetylene-containing waste gas was included in the «List of promising developments for the implementation of Uzkiyosanoat JSC» (certificate of Uzkiyosanoat JSC No. 14-158 dated January 10, 2020). As a result, it made it possible to process waste gases and obtains the necessary polymer products from them and put them into practice;

the technology for the production of composite paints and varnishes based on chlorinated polyacetylene, nitrocellulose and cellulose diacetate synthesized from cellulose ethers and acetylene exhaust gases was included in the «List of promising developments for the implementation of Uzkiyosanoat JSC» (reference of Uzkiyosanoat JSC No. 14-158 dated January 10, 2020.). As a result, for the first time in the republic, it was possible to obtain paints and varnishes that form a chemically and thermally resistant coating;

the technology for producing nitrocellulose using low-concentration nitric acid, low-polymerized cellulose diacetate was included in the «List of promising

developments for the implementation of Uzkimyosanoat JSC» (certificate of Uzkimyosanoat JSC No. 14-158 dated January 10, 2020). As a result, it was possible to obtain paints and varnishes that form a coating based on nitrocellulose and cellulose diacetate with a low degree of polymerization.

The structure and volume of the dissertation. Dissertation consists of introduction, 4 chapters, conclusion, the list of used literature, appendix and set out by 190 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Мирзакулов Х.Ч., Сафаров Т.Т. Технологии лакокрасочных материалов на основе производных ацетилена и эфиров целлюлозы. Изд. "ТАФАККУР", Ташкент. 2020. 202 с.

2. Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С. Получение хлорированного полиацетилена на основе полиацетилена и газообразного хлора. Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2018. № 8(53). URL:<http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6206>. РФ. –С. 28-32.

3. Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С. Синтез полиацетилена на катализаторах латинжера из промышленных отходов Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2018. № 8(50). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6204>. РФ. –С. 11-14.

4. Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С., Рахимов Ф.Х. Лакокрасочные материалы на основе хлорированного полиацетилена Universum: Технические науки: электрон, научн. журн. 2018. № 9(54). URL:<http://7universum.com/nt/tech/archive/item/6401>. РФ. –С. 76-80.

5. 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.

6. 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 химический журнал. – Ташкент, 2018. - №6, С. 63-68.

7. Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С., Камолов Т.О., Турсунова Т.С. Разработка технологии получения лаков на основе хлорированного полиацетилена. Журнал «Композицион материаллар». Тошкент. 2019. –№1. С. 66-68.

8. Мамажанов Г.О., Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С. Исследование синтеза нитроцеллюлозы из хлопкового линта. Научно-технический журнал Наманганского инженерно-технологического института. Наманган. 2019. –№1. С. 66-68

9. Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Мамажанов Г.О., Турсунова Т.С. Изучение физико-химических свойств полиацетилена полученного из отходящих промышленных газов. Журнал «Композицион материаллар». Тошкент. 2019. –№2. С. 130-133.

10. Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С., Турсунова Т.С. Разработка технологии получения эмалей на основе хлорированного

полиацетилена. Журнал «Композицион материаллар». Тошкент. 2019. - №3, С. 75-77.

11. 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, июль -сентябрь 2019. С. 97-99. ISSN 2181-7383.

12. Мамажонов Г.О., Мирзакулов Х.Ч., Сафаров Т.Т., Бекназаров Х.С. Исследование кинетики процесса синтеза нитроцеллюлозы из очищенной целлюлозы. Узбекский химических журнал. – Ташкент, 2019. - №5, С. 55-60.

13. Мамажонов Г.О., Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С. Получение и исследование ацетата целлюлозы из хлопкового линта Universum: Технические науки: электрон, научн. журн. 2019. № 10(67). URL:<http://7universum.com/nt/tech/archive/item/7960>. РФ. –С. 17-21.

14. Мирзакулов Х.Ч., Сафаров Т.Т., Бекназаров Х.С., Мамажонов Г.О. Получение азотнокислых эфиров целлюлозы в среде низкокцентрированной азотной кислоты. Научно-технический и производственный журнал «Горный вестник Узбекистана». Навои. №4 (79), октябрь-декабрь 2019. С. 89-91. ISSN 2181-7383.

15. Мамажонов Г.О., Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С. Исследование синтеза нитроцеллюлозы из хлопкового линта. Universum: Технические науки: электрон, научн. журн. 2019. № 10(67). URL:<http://7universum.com/nt/tech/archive/item/7960>. РФ. –С. 22-25.

16. Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Турсунова С.Т. Исследование процесса получения нитроцеллюлозы из хлопкового линта и неконцентрированной азотной кислоты. Журнал «Композицион материаллар». Тошкент. 2020. –№2. С. 154-157.

17. Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч. Технология получения нитроцеллюлозы и нитролака с использованием хлопкового линта. Universum: Технические науки: электрон, научн. журн. 2020. № 9(78). URL:<http://7universum.com/ru/tech/archive/category/978>. РФ. –С. 86-92.

18. Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С., Турсунова С.Т. Изучение физико-химических свойств диацетата целлюлозы. Узбекский научно-технический и производственный журнал «Композиционный материалы». Специальный выпуск. – Ташкент, 2020. – С. 12-17.

II бўлим (II часть; part II)

19. Сиддикова Г.А., Сафаров Т.Т., Кодиров О.Ш. Нитроцеллюлозный лак на основе местного сырья. Материалы Республиканской научно-технической конференции «Новые композиционные и наноконпозиционные материалы: структура, свойства и применение». 5-6 апреля 2018 г. Ташкент. С.428-429.

20. Сиддикова Г.А., Сафаров Т.Т., Кодиров О.Ш. Диацетат целлюлоза – пленкообразующий полимер. Материалы Республиканской научно-технической конференции. «Новые композиционные и нанокоспозиционные материалы: структура, свойства и применение». 5-6 апреля 2018 г. Ташкент. С.430-431.

21. Сафаров Т.Т., Мамажонов Г.О., Мирзакулов Х.Ч. Получение лакокрасочных материалов на основе хлорированного полиацетилена. «Кимё-технология йўналишидаги талабаларга инновацион фикрлашни шакллантириш» илмий-амалий конференция. 2018 й. 22 сентябр. Тошкент 2018. 178-179 б.

22. Сафаров Т.Т., Мамажонов Г.О., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С. Получение лакокрасочных материалов на основе хлорированного полиацетилена. Республиканская научно-техническая конференция. «Современные проблемы и перспективы химии и химико-металлургического производств». Навоийский государственный горный институт. Навои, Узбекистан. 22 ноября 2018 г. –С. 60-61.

23. Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Мамажонов Г.О., Бекназаров Х.С. Синтез полиацетилена из промышленных отходов на катализаторах латинжера. Республиканская научно-техническая конференция. «Современные проблемы и перспективы химии и химико-металлургического производств». Навоийский государственный горный институт. Навои, Узбекистан. 22 ноября 2018 г. –С. 57-59.

24. 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.

25. 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.

26. Мамажонов Г.О., Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Бекназаров Х.С. Исследование свойств синтезированной нитроцеллюлозы. Республиканская научно-техническая конференция посвященная 80-летию памяти академика АН РУз., д.т.н., профессора М.Т. Миркамилова. «Перспективы развития химии и технологии природных и синтетических полимеров». Сборник трудов научно-технической конференции, 25 сентября 2019 г. Ташкент. 2019. -С.28-29.

27. Мамажонов Г.О., Мирзакулов Х.Ч., Сафаров Т.Т., Бекназаров Х.С. Исследование лакокрасочных свойств синтезированного диацетата целлюлозы. Республиканская научно-техническая конференция посвященная 80-летию памяти академика АН РУз., д.т.н., профессора М.Т. Миркамилова. «Перспективы развития химии и технологии природных и синтетических

полимеров». Сборник трудов научно-технической конференции, 25 сентября 2019 г. Ташкент. 2019. -С.28-29.

28. Сафаров Т.Т., Бекназаров Х.С., Мирзакулов Х.Ч., Мамажонов Г.О. Синтез и исследование ацетата целлюлозы из хлопкового линта Республиканская научно-техническая конференция. «Актуальные проблемы инновационные технологии переработки химии, нефте-газа, а также пищевой промышленности. Сборник трудов научно-технической конференции, 20-21 ноября 2019 г. Ташкент. 2019. -С.16-17.

29. Мамажонов Г.О., Мирзакулов Х.Ч., Сафаров Т.Т., Бекназаров Х.С. Лак на основе диацетата целлюлозы. VII - Международной научно - практической конференции. «GLOBAL SCIENCE AND INNOVATIONS 2019: CENTRAL ASIA». КР, НУР-СУЛТАН. – 2019. –С. 468-469.

30. Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч. Композиционные лакокрасочные материалы на основе хлорированного полиацетилена и их рецептура. Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. Республиканский межвузовский сборник научных трудов. Ташкент, ТХТИ, май, 2020. с. 154-156.

31. Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч. Разработка технологии получения полиацетилена из отходящих ацетиленсодержащих газовых выбросов АО «Navoiyazot». Иқтидорли талабалар, магистрантлар, докторантлар ва мустақил изланувчилар. Online илмий-амалий анжумани дастури. 24-25 апрель 2020 й. ФарПИ. Фарғона. - С.754-755.

32. Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч. Разработка технологии получения хлорированного полиацетилена из отходящего ацетиленсодержащего газа АО «Navoiyazot». Иқтидорли талабалар, магистрантлар, докторантлар ва мустақил изланувчилар. Online илмий-амалий анжумани дастури. 24-25 апрель 2020 й. ФарПИ. Фарғона. - С.758-759.

33. Мирзакулов Х.Ч., Сафаров Т.Т., Мамажанов М.М., Турсунова С.Т. Разработка рецептура и технология получения лаков на основе диацетата целлюлозы. Материалы международной конференции «Инновационные развитие нефтегазовой отрасли, современная энергетика и их актуальные проблемы». ТХТИ. 26 май 2020 г. Ташкент. –С.509-510.

34. Сафаров Т.Т., Мирзакулов Х.Ч., Турсунова С.Т. Рецептура и физико-механических свойства лаков, полученных из нитроцеллюлозы. Международная узбекско-белорусская научно-техническая конференция «Композиционные и металлополимерные материалы для различных отраслей промышленности и сельского хозяйства. Сборник докладов и тезисов, 21-22 мая 2020 г. ГУП «Фан ва таракқиёт», Ташкент – 2020. –С. 158-160.

Автореферат «Композицион материаллар» журнали таҳририятида
15.09.2020йилда таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги
матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими 60x84¹/₁₆. Рақамли босма усули. Times гарнитураси.
Шартли босма табағи: 4. Адади 100 нусха. Буюртма № 100.

Гувоҳнома № 10-3719

“Тошкент кимё технология институти” босмаҳонасида чоп этилган.
Босмаҳона манзили: 100011, Тошкент ш., Навоий кўчаси, 32-уй.