

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

**ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ
ИНСТИТУТИ**

ЭШМУРОДОВ ХУРШИД ЭСАНБЕРДИЕВИЧ

**МАҲАЛЛИЙ ХОМАШЁЛАР АСОСИДА ТАРКИБИДА КРЕМНИЙ
БҮЛГАН НООРГАНИК ВА ОРГАНИК БИРИКМАЛАР ОЛИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.13-Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси
02.00.14-Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси**

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

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

Эшмуродов Хуршид Эсанбердиевич Маҳаллий хомашёлар асосида таркибида кремний бўлган ноорганик ва органик бирикмалар олиш технологиясини ишлаб чиқиши.....	3
Эшмуродов Хуршид Эсанбердиевич Разработка технологии получения кремнийсодержащих неорганических и органических соединений на основе местного сырья.....	21
Eshmurodov Khurshid Development of technology for the obtaining of inorganic and organic compounds containing silicon on the basis of local raw materials.....	39
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	42

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

**ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ
ИНСТИТУТИ**

ЭШМУРОДОВ ХУРШИД ЭСАНБЕРДИЕВИЧ

**МАҲАЛЛИЙ ХОМАШЁЛАР АСОСИДА ТАРКИБИДА КРЕМНИЙ
БҮЛГАН НООРГАНИК ВА ОРГАНИК БИРИКМАЛАР ОЛИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.13-Ноорганик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси
02.00.14-Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси**

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

Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Махкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2020.4.PhD/T1908 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Термиз давлат университети ва Тошкент кимё-технология илмий-тадқиқот институтида бажарилган.

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

Илмий раҳбарлар:

Тураев Хайит Худайназарович
кимё фанлари доктори, профессор

Умбаров Ибрагим Амонович
техника фанлари доктори, доцент

Расмий оппонентлар:

Амонов Мухтор Рахматович
техника фанлари доктори, профессор

Тожиев Панжи Жовлиевич
техника фанлари бўйича фалсафа доктори

Етакчи ташкилот:

Самарқанд давлат университети

Диссертация ҳимояси Термиз давлат университети ҳузуридаги илмий даражалар берувчи PhD.03/30.12.2019.T.78.01 рақами Илмий кенгашнинг «6 » 01 2021 йил соат 100 даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 190111, Термиз шаҳри Баркамол авлод кўчаси, 43 уй. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@mail.uz).

Диссертация билан Термиз давлат университетининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№24 рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 190111, Термиз шаҳри Баркамол авлод кўчаси, 43 уй. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@mail.uz.

Диссертация автореферати 2020 йил «26 » 12 куни тарқатилди.
(2020йил «26 » 12 даги Р рақами реестр баённомаси).



Ҳ.С.Бекназаров
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш раиси ўринбосари, т.ф.д., к.и.х.

Ш.А.Касимов
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш котиби, к.ф.ф.д.

Ф.Б.Эшқурбонов
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш қошидаги
илмий семинар раиси, к.ф.д., доц.

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Ҳозирги кунда дунёда элементорганик бирикмалар, хусусан, кремний тутган ноорганик ва органик бирикмалар арzon хомашё сифатида қурилиш, автомобилсозлик, авиация, тиббиёт, экология, фармакология, озиқ-овқат, енгил саноат каби кўплаб соҳаларда ишлатилади, шунингдек, юқори босим ва ҳароратда ишлайдиган гидравлик қурилмаларда комплекс хусусиятларга эга бўлган қимматбаҳо материаллар сифатида муҳим аҳамият касб этади. Кремнийорганик бирикмалар сув ва иссиқлик таъсирига чидамли материаллар олишда модификатор сифатида қўлланилганда, уларнинг мустаҳкамлигини, турли агрессив муҳитларга чидамлилигини оширади, органик ва ноорганик таркибий қисмларнинг ўзаро мустаҳкам боғланишига хизмат қиласди.

Жаҳонда органик ва ноорганик материаллар асосидаги мустаҳкам, иссиқбардош, ёнгинга ва агрессив муҳитларга чидамли кремнийорганик полимерлар, жумладан, полисилоксанлар ва полифункционал кремнийорганик бирикмалар олиш; полимер материалларнинг комплекс хоссаларини яхшилаш учун кремний сақловчи модификаторлар билан ишлов беришга йўналтирилган илмий-тадқиқот ишларига катта эътибор қаратилмоқда. Шунинг учун кремнийорганик бирикмалар билан полимер материалларни модификация қилиш орқали уларнинг физик-кимёвий ва физик-механик хоссаларини яхшилаш, кенг ҳарорат оралиғида ва турли агрессив муҳитларда ишлатиладиган кремнийорганик полимер материаллар олиш технологиясини ишлаб чиқиш долзарб ҳисобланади.

Мамлакатимизда кимё саноатининг янги турдаги материаллар ишлаб чиқариш йўналишида муайян натижаларга эришилди, жумладан маҳаллий бозорни импорт ўрнини босувчи кимёвий реагентлар билан таъминлаш соҳасида кенг кўламли тадбирлар амалга оширилди. Таъкидлаш жоизки, Республикаизда, инновацион технологияларни тадбиқ этиш орқали саноат обьектларини юритишнинг илмий асосланган тизими ва атроф-муҳитни муҳофаза қилишнинг чора-тадбирларини амалга оширишга катта эътибор қаратилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ «Маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида, юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни янада жадаллаштириш, сифат жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзгартиришга» қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, маҳаллий хомашёлардан кремнийорганик полимер материаллар яратиш, уларни модификатор сифатида қўллаш, янги кремнийорганик бирикмалар асосидаги полимер материаллар олиш технологиясини ишлаб чиқиш ва уларни ишлаб чиқаришга тадбиқ қилиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони ҳамда 2018 йил 25 октябрдаги

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

ПҚ-3983-сонли «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестицион жозибадорлигини ошириш 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-хукуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қиласди.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишинг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишинг VII. “Кимёвий технологиилар ва нанотехнологиялар” устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Таркибида кремний сақлаган органик ва ноорганик бирикмалар синтези ва уларни ишлаб чиқариш технологиясини яратиш бўйича дунёда куйидаги олимлар томонидан илмий изланишлар олиб борилмоқда жумладан, S.E.Denmark, J.J.Cottell, J.Montgomery, N.J.Lawrence, Jie Jack Li, Chris Limberakis, T.Zhang, Q.Cail, D.Z.Wul, A.Derek Pflum, R.B.Appell, R.J.Duguid, T.Fukuyama, H.Tokuyama, H.Takayama, T.Takeda, R.Fujiwara, Y.Kasai, M.Kitajima, N.Aimi, T.Zhang, Q.Cail, D.-Z.Wul, R-G.Jin, R.P.Singh, К.А.Андианов, Е.М.Опарина, Т.С.Трубянская, В.И.Кодолов, Г.Е.Заиков, Р.М.Асеева, Я.Рабек, Н.П.Харитонов, А.А.Берлин, В.В.Коршак, С.Мадорский, М.В.Соболевский, Ю.С.Кочергин, М.А.Аскаров, А.Т.Джалилов, И.И.Исмаилов, М.А.Курбанова ва бошқалар илмий тадқиқот ишларини олиб боришган.

Улар томонидан олиб борилган ишлар кремнийорганик бирикмаларни синтез қилиш, кремний атомига карбоксил, гидроксил, эпоксид, аминопропил, амин, алкид, аллил, фосфор, борат гурухлари ва галогенларни боғлаш механизмларини аниқлаш, кремнийорганик бирикмаларнинг физик-механик ва кимёвий хоссалари, термик барқарорлигини тадқиқ этиш, кремнийорганик бирикмалар асосида турли антиприренлар, уретан ва эпоксид олигомерлар, герметиклар, кенг ҳароратлар оралиғида ишлайдиган эластомерлар ва суюқликлар, турли хил модификаторлар олиш ҳамда уларни қўллаш, оловбардош - иссиққа чидамли материаллар олиш технологиясини ишлаб чиқишига йўналтирилган бўлиб, қурилиш ҳамда ишлаб чиқариш композитларининг самарарадорлигини оширишга қаратилган.

Шу билан бирга, полифункционал модификаторлардан фойдаланиш соҳасидаги тадқиқотлар механик мустаҳкам ва оловбардош материаллар сифатини оширишда муҳим йўналиш ҳисобланади. Ҳозирги кунга қадар олинган композит материалларни технологик ва эксплуатацион хусусиятларини модификаторларнинг таркиби ва табиатига боғлиқлигини ўрганиш, маҳаллий хомашёлар асосида арzon ва сифатли полимер композитларни олиш ва уларнинг технологиясини яратиш, қўллаш соҳаларини кенгайтириш бўйича илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот иши режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Термиз давлат университети ҳамда Тошкент кимё-технология илмий-тадқиқот институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг ОТ-Ф7-34 «Комплекс ҳосил қилувчи полифункционал ионитлар синтези ва улар ёрдамида баъзи d-металларни ажратишнинг назарий асослари» (2017-2020), МУ-ФЗ-201910142 «Минераллашган қувур, фитинг, панел ва пол қопламалари ишлаб чиқишининг инновацион технологиясини яратиш» (2020-2022) ва А12-003 «Органик бўёқлар ва кремний сақловчи полимерларни саноатда ишлаб чиқариш технологияси» (2014-2015) мавзуларидағи фундаментал ва амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади маҳаллий хомашёлар: кварц қуми, органик мономерлар, крахмал асосида таркибида кремний бўлган ноорганик ва органик бирикмалар олиш технологиясини ишлаб чиқищдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

маҳаллий кварц қуми асосида сувда эрувчан силикатлар олиш ва уларнинг силикат модули ҳамда таркибини аниқлаш;

олинган сувда эрувчан силикатлар асосида силикат кислотанинг эфирларини олиш усулларини ишлаб чиқиш ва мақбул шароитларини аниқлаш;

глицерин, фтал ангидрид ва тетраэтоксисилан асосида кремний сақлаган глифтал смолалар, акрил кислота, метилметакрилат ва тетраэтоксисилан асосида кремний-акрил сақлаган полимер модификаторлар олиш;

синтез қилинган кремнийорганик бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий хоссаларини тадқиқотнинг замонавий усуллари ёрдамида аниқлаш;

олинган кремний сақлаган ноорганик ва органик бирикмаларни модификаторлар сифатида турли боғловчи материаллар олишда қўллаш;

кремний тутган ноорганик ва органик модификаторларни олиш технологиясини ишлаб чиқиш ҳамда техник-иқтисодий асослаш.

Тадқиқотнинг обьекти кварц қуми, тетраэтоксисилан, этил спирт, глицерин, крахмал, акрил кислота, метилметакрилат ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети кварц қуми асосида олинган сувда эрувчан силикатлар, кремнийорганик бирикмалар ҳамда улар асосидаги кремний сақловчи модификаторлар олиш технологиясини ишлаб чиқищдан иборат.

Тадқиқот усуллари. Диссертация ишида ИК-спектроскопия, сканерловчи электрон микроскопия, термогравиметрия, дифференциал сканерловчи калориметрия, элемент таҳлили усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қўйидагилардан иборат:

илк бор глицерин, фтал ангидрид ва тетраэтоксисилан асосида кремний сақлаган ГФК-1, ГФК-2 маркали глифтал смолалар синтез қилинган;

акрил кислота, метилметакрилат ва тетраэтоксисилан асосида кремний-акрил сақлаган КАСМ-1, КАСМ-2 маркали, тетраэтоксисилан ҳамда крахмал асосида КМ-1, КМ-2 маркали полимер модификаторлар олинган;

синтез қилинган ГФК-2, КАСМ-2 модификаторларини карбамид-формальдегид смола асосидаги елимга 5% қўшилиб тайёрланган ёғоч-қириндили плитанинг қалинлик ва ҳажмий бўкиши икки марта камайиши аниқланган;

маҳаллий хомашёлар асосида кремний сақлаган глифтал смолалар ва кремний-акрил сақлаган полимер модификаторлар олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қўйидагилардан иборат:

маҳаллий кварц қумларидан ишқор ва сода ёрдамида сувда эрувчан силикатлар – суюқ шиша ва натрий метасиликат, шунингдек кремний кислотасининг бир ва кўп атомли спиртлар билан эфирлари синтез қилинган;

тетраэтоксисилан, глицерин, фтал ангидрид, метилметакрилат, акрил кислота, крахмал асосида турли таркиб ва маркадаги модификаторлар олиш технологияси ишлаб чиқилган;

синтез қилинган модификаторларнинг тузилиши ва физик-кимёвий хоссалари аниқланган, улар ёрдамида қурилиш саноатида ишлатиладиган сув ва иссиқликка чидамли модификацияланган боғловчи моддалар олинган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги тадқиқотнинг хulosалари ва тавсияларининг асосланганлиги, олинган моддаларни идентификациялашда замонавий физик-кимёвий (ИК-спектроскопик (IRTracer-100), сканерловчи электрон микроскопия, элемент таҳлили, ДТГА, ДСК) таҳлил натижалари тажриба-саноат қурилмаларида синовдан ўтганлиги ва уларнинг далолатномалари билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти кварц қуми, кремнийнинг органик ва ноорганик бирикмалари асосида боғловчи моддалар учун турли модификаторлар синтез қилинганлиги, паст ҳароратли усулда кварц қуми асосида сувда эрувчан силикатлар олишнинг илмий асосларини ўрганилганлиги, шунингдек, уларнинг тузилиши, хусусиятларини аниқлаш ва ишлаб чиқариш технологиясининг илмий асоси яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти кремний сақлаган ноорганик ва органик бирикмалар ёрдамида полимер материалларни модификациялаш натижасида уларнинг физик-кимёвий ҳамда физик-механик хоссаларини яхшилаш, кенг ҳарорат оралиғида ва турли агрессив мұхитларда ишлатиладиган кремнийорганик полимер материаллар яратишга хизмат қиласи.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Маҳаллий хомашёлардан таркибида кремний бўлган ноорганик ва органик бирикмалар олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

глицерин, акрилатлар, крахмал, тетраэтоксисилан ва сувда эрувчан силикатлар асосида модификаторлар олиш технологияси “Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖда қурилишда ишлатиладиган боғловчи моддалар учун таркибида кремний бўлган модификаторлар олишда амалиётга

жорий қилингандан (“Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖ нинг 2020 йил 14 декабрдаги №АА009779 сонли маълумотномаси). Натижада, қурилишда ишлатиладиган боғловчи моддаларнинг сув ва иссиқликка чидамлилигини оширувчи арzon, юқори самарали модификаторлар олиш имконини берган.

синтез қилингандан таркибида кремний бўлган ГФК-2, КАСМ-2, КФК-1 модификаторлари “Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖ да қурилиш материаллари учун модификациялангандан боғловчи моддалар олишда амалиётга жорий қилингандан (“Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖ нинг 2020 йил 14-декабрдаги №АА009779 сонли маълумотномаси). Натижада, олингандан модификациялангандан боғловчи моддаларнинг сувга ва иссиқликка чидамлилик хоссаларини 2 марта гача ошириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 9 та, жумладан 6 та халқаро ва 3 та республика илмий-амалий анжуманларида марзуа қилингандан ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганини. Диссертация мавзуси бўйича жами 18 та илмий ишлар чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа докторлик (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 7 та мақола, жумладан, 3 таси республика ва 4 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 108 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида бажарилган тадқиқотнинг долзарблиги ва зарурати асослангандан, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари тавсифланган, унинг обьекти ва предмети аниқланган, тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялар ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатиб берилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилингандан, олингандан натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий қилиниши, чоп этилган ишлар ва диссертация тузилмаси бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Кремний сақлаган ноорганик ва органик бирикмалар ишлаб чиқаришнинг замонавий усуслари**» деб номланган биринчи бобида адабиётлардаги материаллар асосида Ўзбекистонда силикат хомашёлари ва уларни қайта ишлаш истиқболлари, кремний сақлаган полимерларнинг олиниши ва тадқиқот усуслари, ишқорий металлар силикатларининг сувли эритмалари, кремнийорганик бирикмаларнинг кўлланилиш соҳалари ҳақида таҳлилий маълумотлар келтирилган. Таҳлиллар натижалари асосида тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари белгилаб олинган.

Диссертациянинг «**Маҳаллий хомашёлар асосида кремний сақлаган ноорганик ва органик бирикмаларнинг синтези ва тадқиқот усуслари**» деб номланган иккинчи бобида тадқиқот обьектлари ва уларнинг асосланиши,

тадқиқот усуллари баён этилган. Кварц қуми асосида сувда эрувчан силикатлар (суюқ шиша) олиш жараёнлари, уларга таъсир этувчи омиллар ва олинган суюқ шишанинг хоссаларини ўрганиш натижалари келтирилган.

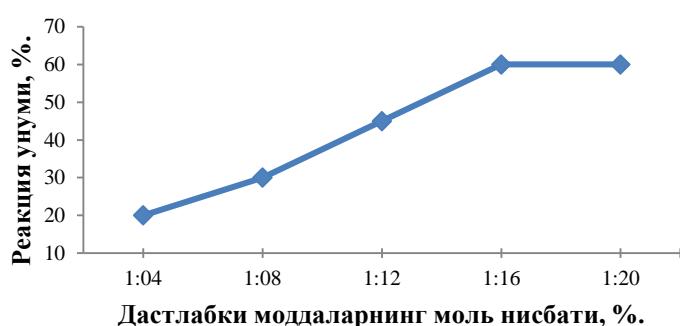
Ишда автоклавда паст ҳароратда суюқ шиша олиш жараёни ёритилган. Майдаланмаган кварц қумига натрий ишқорининг сувли эритмаси 200°C ҳароратда юқори босим остида таъсир эттирилган. Жараён 7 соат давомида олиб борилган ва силикат модули 2.4 бўлган суюқ шиша олинган. Жараённи 215-220°C ҳароратда олиб борилганда эса, силикат модули 2.8-3.2 бўлган суюқ шиша олинган. Паст ҳароратли усулда суюқ шиша олишда кварц қумини дастлаб шарли тегирмонда майдалаб олинганида жараён 180-185°C да 3-5 соат давом этган (1-жадвал).

1-жадвал

Паст хароратли усулда суюқ шиша синтези жараёнига турли омилларнинг таъсири

Кварц қумининг майдаланиш вақти, соат.	Харорат, °С.	Босим, атм.	Автоклавда ишлов бериш вақти, соат.	Жараён унуми	Олинган суюқ шишшанинг силикат модули
Майдаланмаган	200	8	7	70	2,4
Майдаланмаган	215	9	7	75	3,2
4	180	7	5	80	2,5
8	150	5	6	85	2,7
8	180	7	3	85	2,8
9	180	7	4	85	2,8

1-жадвалдан күринадики, кварц қумини шарли тегирмонда 8 соат давомида майдалангандан сүнг унга 180°С ҳарорат ва 7 атм. босимда 3 соат давомида автоклавда ишқор ёрдамида ишлов берилганда энг юқори самарага эришилди. Яъни, кварц қумига автоклавда ишқор таъсир эттириш вақтини 7 соатдан 3 соатгача камайтиришга, жараён унумини 85% га кўтаришга ва 2,8 силикат модулли суюқ шиша олишилди.

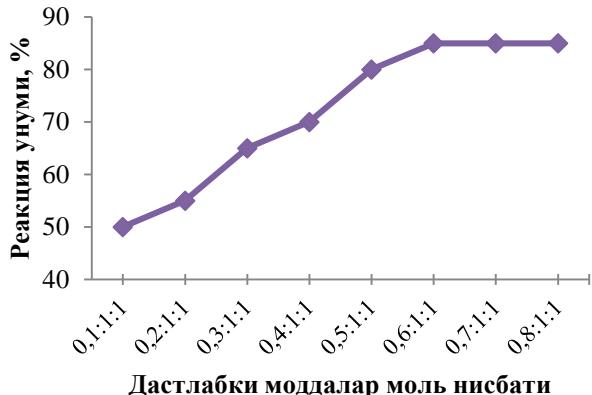
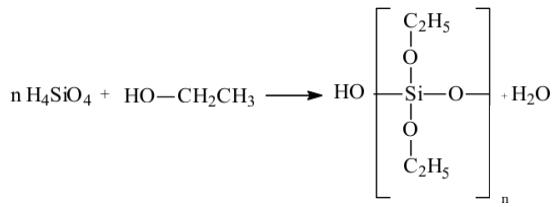


1-расм. Кремний кислотаси ва этил спирти моль нисбатларининг жараён унумига боғлиқлиги

эфирларини олиш жараёни экстракцияда фойдаланилган органик фазада олиб борилди. Тажрибалар давомида кремний кислотаси ва спиртлар турли нисбатларда олинди. Кремний кислотасига нисбатан спиртнинг моль микдори қанча юқори бўлса, жараённинг унуми шунча юқори бўлиши аниqlанди (1-расм).

Этерификация реакцияси қуйидагича боради:

Кремний кислотаси ва
этил спиртнинг ўзаро
этерификация реакциясида
дастлабки моддалар моль
нисбатларининг жараён
унумига боғлиқлиги
ўрганилди. Мақбул
шароитлар аниқланди.
Кремний кислотаси сувли
мухитда бекарор
бўлганилиги учун унинг

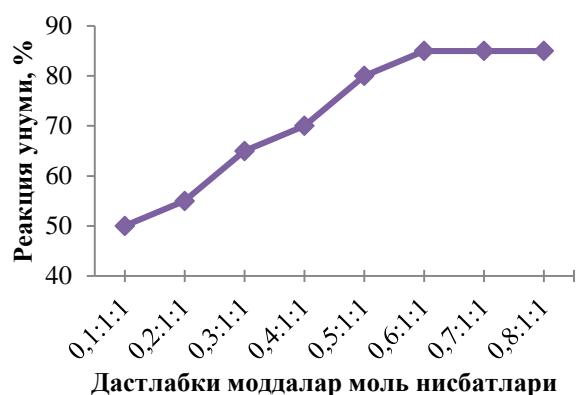


2-расм. Дастрлабки моддалар моль нисбатларининг ГФК-1 глифтал смоласи олишда реакция унумига таъсири

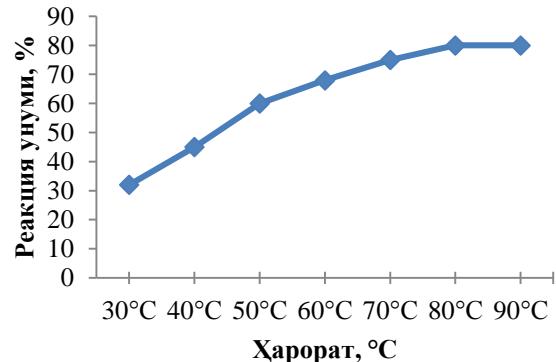
Глицерин, фталангидрид ва кремний кислота эфири асосида кремний тутган ГФК-1 (эритувчисиз муҳитда олинган), ГФК-2 (сувли муҳитда олинган) маркали глифтал смолалар синтез қилинди ва синтез жараёнига таъсир этувчи омиллар ўрганилди.

Тетраэтоксисилан, глицерин ва фталангидрид асосидаги кремний тутган глифтал смоласини олиш жараёнлари икки хил усулда амалга оширилди. Эритувчисиз муҳитда олиб борилган реакция унумига дастрлабки моддалар концентрацияси ва ҳароратнинг таъсири 2- ва 3- расмларда келтирилган.

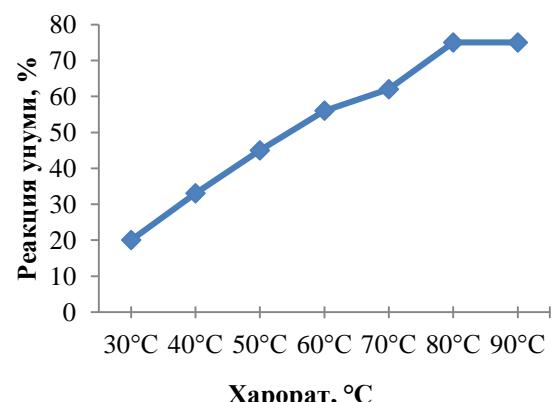
Кремний-акрил сақлаган полимер композитининг олиниш жараёни икки хил усулда амалга оширилди. Эритувчисиз муҳитда амалга оширилган жараён унумига дастрлабки моддалар моль нисбати ва ҳароратнинг таъсири 4- ва 5-расмлардаги натижалар билан изоҳланади.



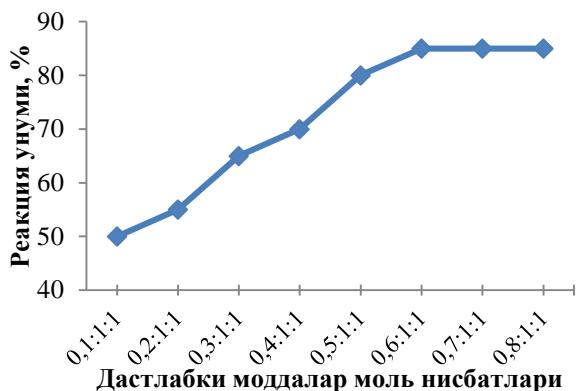
4-расм. Дастрлабки моддалар моль нисбатларининг КАСМ-1 глифтал смоласи олишда реакция унумига таъсири



3-расм. ГФК-1 глифтал смоласини олишда реакция унумига ҳароратнинг таъсири



5-расм. КАСМ-1 глифтал смоласини олишда реакция унумига ҳароратнинг таъсири

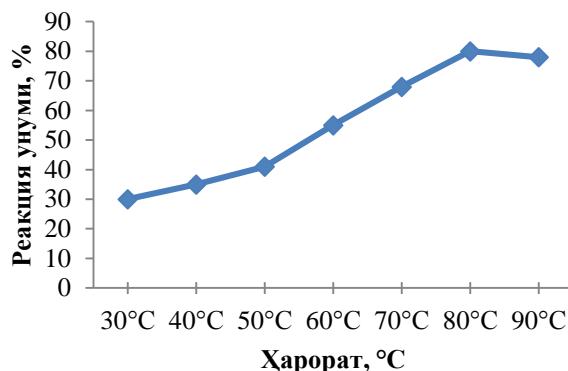


6-расм. Дастьлабки моддалар моль нисбатларининг КФК-1 олишда реакция унумига таъсири

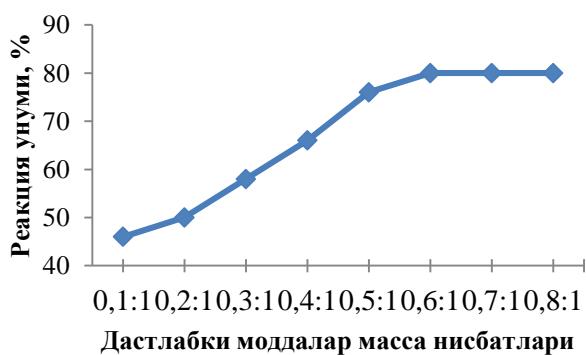
КФК-1 композитини олишда дастьлабки моддалар моль нисбатларининг реакция унумига таъсири 6-расмда берилган. Унга кўра 0,6:1:1 нисбатда тетраэтоксисилан, глицерин ва фтал ангидрид олинганда реакция унуми энг юқори бўлганлиги, нисбат 0,7:1:1 ва ундан юқори бўлганда унум деярли ўзгармагани кузатилди. Бунинг сабаби тетраэтоксисиланнинг миқдори ортганда реакция жараёнида ҳосил бўладиган ортиқча этокси гурухлар глицерин ва фтал ангидриidlар билан эфир ҳосил қилиб, уларнинг ўзаро боғланишига халақит бериши билан изоҳланади.

КФК-1 композитини олишда ҳароратнинг реакция унумига таъсири графиги 7-расмда келтирилган. Графикдан кўринадики, ҳарорат 80°C га етганда реакциянинг энг юқори унуми 80% ни ташкил этди. Ҳарорат бу даражадан юқори бўлганда рекция унуми ўзгармай қолди. Шунинг учун реакция боришининг мақбул ҳарорати 80°C эканлиги тасдиқланди.

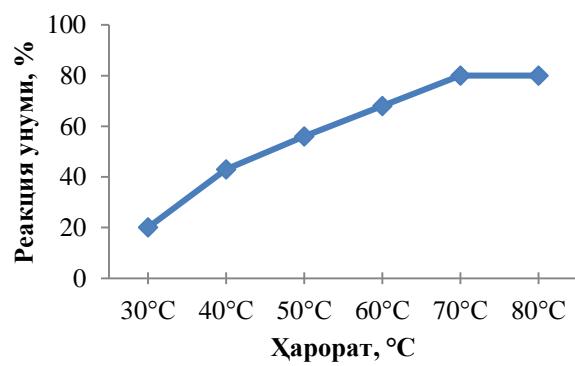
8-, 9-расмларда крахмал ва тетраэтоксисилан асосида КМ-1 композитини олиш жараёнида реакция унумига моддалар масса нисбатлари ва ҳароратнинг таъсири келтирилган. Унга кўра, дастьлабки моддаларнинг масса нисбати 0,6:1 ва ҳарорат 70°C да реакция унуми энг юқори кўрсатгичга етган.



7-расм. КФК-1 композитини олишда реакция унумига ҳароратнинг таъсири



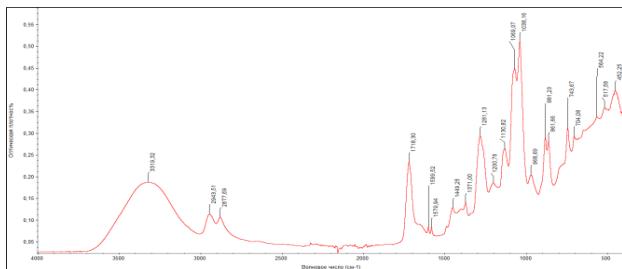
8-расм. Дастьлабки моддалар масса нисбатларининг КМ-1 композитини олишда реакция унумига таъсири



9-расм. КМ-1 композитини олишда реакция унумига ҳароратнинг таъсири

Диссертациянинг «**Маҳаллий хомашёлар асосида кремний сақлаган ноорганик ва органик биримларнинг синтези ва тадқиқот усуллари**» деб номланган учинчи бобида синтез қилинган сувда эрувчан силикатларнинг хусусиятлари, кремний сақлаган глифтал смолаларнинг, кремний-акрил

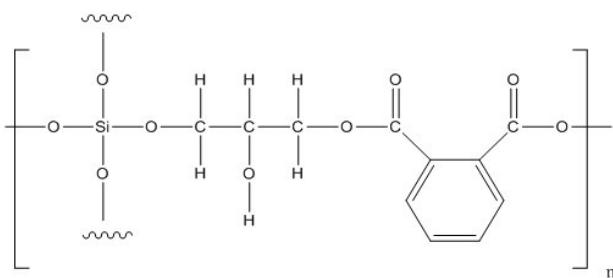
сақлаган полимер композитларнинг, тетраэтоксисилан, карбамид ва формальдегид асосида олинган композитнинг, тетраэтоксисилан, крахмал асосида олинган композитларнинг ва модификацияланган елимларнинг физик-кимёвий ҳамда физик-механик ҳоссалари тадқиқ қилинган.



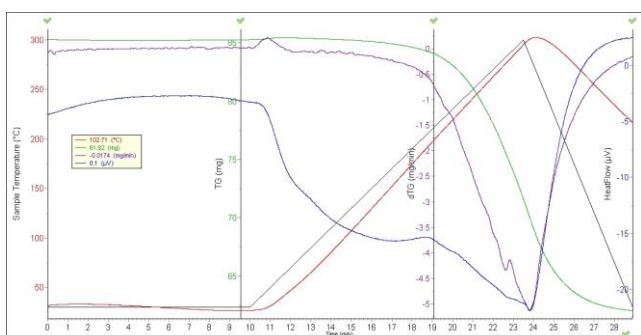
10-расм. ГФК-1 глифтал смоланинг ИК-спектри

тегишли бўлган, 1069 cm^{-1} соҳада Si-O-CH гурухга тегишли бўлган ютилиш частоталари кузатилди. 1718 cm^{-1} соҳада C=O гурухига тегишли бўлган, $1130\text{-}1281\text{ cm}^{-1}$ частоталарда эса C-O га тегишли соҳалар мавжуд. 3319 cm^{-1} соҳа гидроксил гуруҳларнинг валент тебраниш частоталарига тегишли эканлиги қайд этилган.

ИК-спектр таҳлилидан кўринадики, смола таркибида маълум микдорда эркин гидроксил гуруҳлари мавжуд. Бу гуруҳлар смола билан бошқа моддаларни модификациялашда мустаҳкам кимёвий боғланиш ҳосил бўлишини таъминлайди.



11-расм. ГФК-1 смоланинг формуласи



12-Расм. ГФК-1 глифтал смоланинг дериватограммаси

таҳлили шуни кўрсатадики, ДТГА эгри чизиги асосан 2 та интенсив парчаланадиган ҳарорат оралиғида амалга ошади. 1-парчаланадиган оралик $63\text{-}237^\circ\text{C}$ ҳароратга, 2-парчаланадиган оралик эса $240\text{-}290^\circ\text{C}$ ҳароратга мос келади.

10-расмда эритувчисиз усулда синтез қилинган ГФК-1 кремний сақлаган глифтал смоласининг «IRTracer-100» спектрофотометрида таҳлили келтирилган.

Синтез қилинган янги кремний тутган глифтал смоланинг ИК-спектрларида 1038 cm^{-1} соҳада валент симметрик Si-O- гурухга

тегишли бўлган, 1069 cm^{-1} соҳада Si-O-CH гурухга тегишли бўлган ютилиш частоталари кузатилди. 1718 cm^{-1} соҳада C=O гурухига тегишли бўлган, $1130\text{-}1281\text{ cm}^{-1}$ частоталарда эса C-O га тегишли соҳалар мавжуд. 3319 cm^{-1} соҳа гидроксил гуруҳларнинг валент тебраниш частоталарига тегишли эканлиги қайд этилган.

Олинган натижаларга асосан смоланинг формуласини қўйидагича келтириш мумкин (11-расм). Смола таркибида глицерин ва фтал ангидрид микдорларининг ортиши билан чизиқли тузилган макромолекулаларга нисбатан тармоқланган ва тикилган макромолекулалар микдори ортиб боради. Фтал ангидрид : глицерин микдорлари нисбатининг ортиб бориши гидроксил гуруҳлари микдорининг камайишига олиб келади.

12-расмда ГФК-1 глифтал смоланинг дериватограммаси келтирилган. Динамик термографиметрик анализ эгри чизиги (ДТГА) (2-эгри чизик)

Бу ерда: 1-ҳарорат эгри чизиги; 2-динамик термогравиметрик анализ эгри чизиги (ДТГА); 3-динамик термогравиметрик анализ эгри чизигининг ҳосиласи (ДТГП); 4-ДСК эгри чизиги. Таҳлиллар шуни кўрсатадики, 1-парчаланадиган оралиқда интенсив парчаланиш жараёни содир бўлади. Бу оралиқда парчаланишнинг 17% и амалга ошади.

Динамик термогравиметрик анализ эгри чизиги ва ДСК эгри чизигининг батафсил таҳлили 2-жадвалга келтирилган.

2-жадвал

Синтез қилинган ГФК-1 глифтал смоланинг ДТГА ва ДСК натижалари

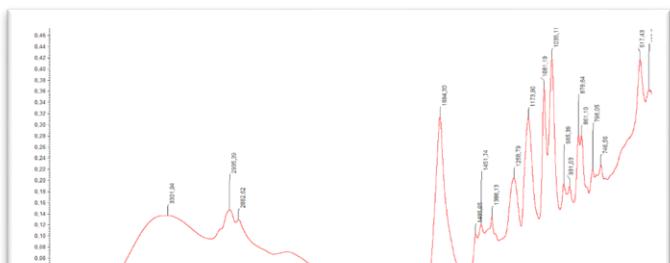
№	Ҳарорат, °C	Йўқотилган масса, %	Модданинг парчаланиш тезлиги, мг/мин	Сарфланадиган энергия миқдори ($\mu\text{V}^*\text{с}/\text{мг}$)
1	50	1,546	0,137	1,45
2	100	7,087	0,465	2,88
3	200	14,12	0,453	2,01
4	300	22,86	0,487	3,02

Бу дериватографик тадқиқотлар натижасидан кўринадики, асосий масса йўқотилиши 100-280°C оралиғида кечади. Унда асосий массанинг 24% и, яъни массанинг 19 мг йўқотилади ва 290°C дан кейин ўзгариш кузатилмайди, масса эса ўзгаришсиз қолади.

Глицерин, фтал ангидрид, метакрил кислота ва тетраэтоксисилан асосида кремний-акрил сақлаган композитлар синтез қилинди. Бунда маҳсулот унуми реакциянинг олиб борилиш вақти, ҳарорат ҳамда аралаштириш тезлигига боғлиқлиги аниқланди. Жараён натижасида суспензия ҳолатидаги сув-полимер системаси ҳосил бўлди.

Синтез қилинган КАСМ-1 кремний-акрил сақлаган композит таркиби «IRTracer-100» спектрофотометрида таҳлил қилинди (13-расм).

Синтез қилинган КАСМ-1 кремний-акрил сақлаган композитининг ИК-спектрида симметрик Si-O-Si гурӯхга тегишли бўлган 1045 см^{-1} ютилиш частоталари, 1074 см^{-1} соҳада Si-O-CH гурӯхга тегишли бўлган ютилиш частоталари кузатилади. 965 см^{-1} соҳада Si-O-H гурӯхига тегишли бўлган ютилиш частоталари мавжуд.

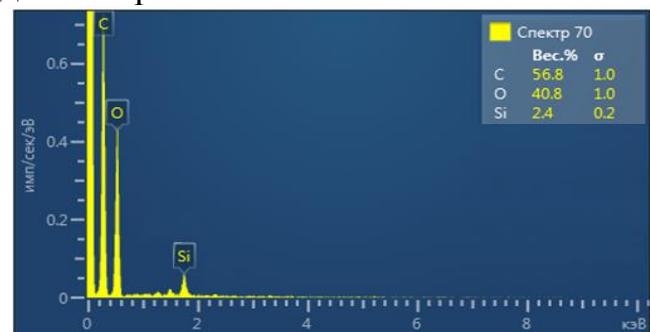
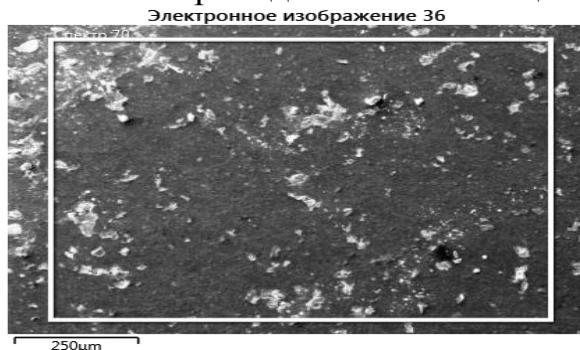


13-расм. КАСМ-1 кремний-акрил сақлаган композитининг ИК-спектри

1000–1100 cm^{-1} соҳаларда Si-O- мавжудлиги кузатилади. 3300-3350 cm^{-1} соҳалар гидроксил гурӯхларнинг валент тебраниш частоталарига тегишли эканлиги қайд этилган.

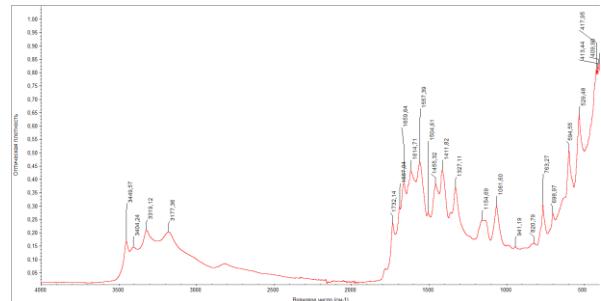
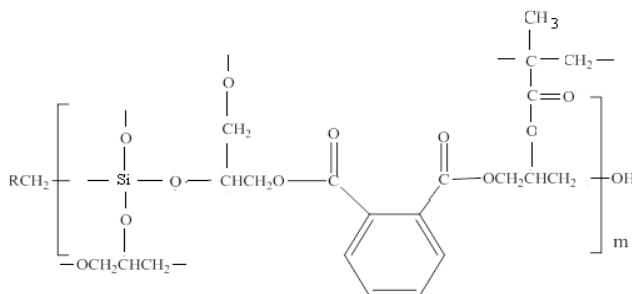
14-расмда олинган маҳсулотнинг электрон микроскопда кўриниши келтирилган. Расмдан кўринадики, кремнийнинг асосий қисми полимерга тикилган бўлиб, кам миқдори аморф кремний оксид кўринишида тўлдирувчи сифатида полимер орасида қолган.

Олинган композит таркибида кремнийнинг умумий микдори 2,4% эканлиги 15-расмдаги элемент таҳлилида келтирилган.



14-расм. КАСМ-1 кремний-акрил сақлаган композитнинг электрон микроскопда кўриниши

Таҳлил натижаларига кўра КАСМ-1 акрилатининг тахминий тузилиш формуласи келтирилди (16-расм).

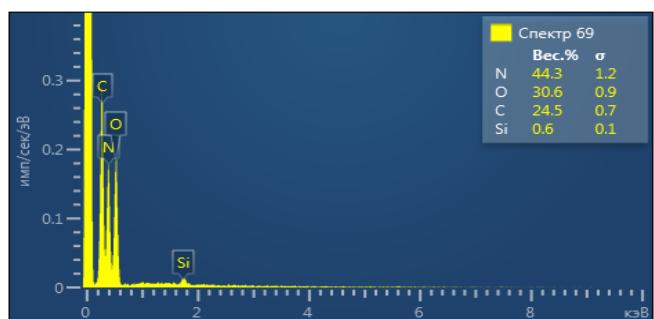
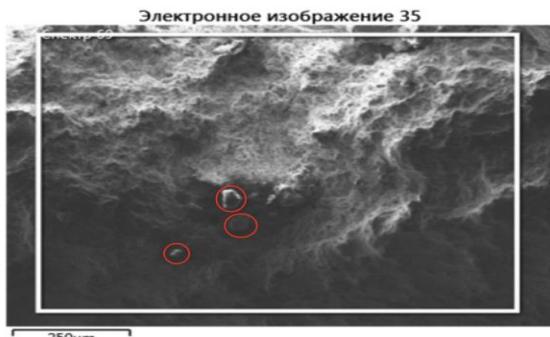


16-расм. КАСМ-1 акрилатининг тузилиш формуласи

17-расм. КФК-1 модификаторининг ИК спектри

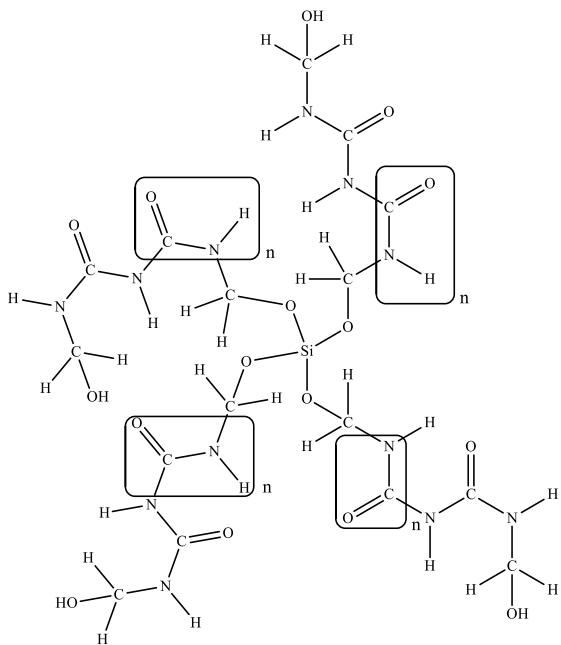
КФК-1 модификаторининг таркиби «IRTracer-100» спектрофотометрида таҳлил қилинди (17-расм).

Синтез қилинган янги модификаторнинг ИК-спектрларида валент Si-O гурухга тегишли бўлган 1061 cm^{-1} ютилиш частоталари, 820 cm^{-1} соҳада Si-O-C гурухга тегишли бўлган деформацион ютилиш частоталари кузатилади. 1557 cm^{-1} соҳада иккиламчи амин NH гурухига тегишли бўлган деформацион, 3319 - 3177 cm^{-1} да валент NH₂ ютилиш частоталари мавжуд. 1732 cm^{-1} соҳаларда C=O гурухининг валент тебранишлари, 1327 cm^{-1} соҳада C-O гурухининг ютилиш ва 3449 cm^{-1} соҳада гидроксил гурухларнинг валент тебранишлари қайд этилган.

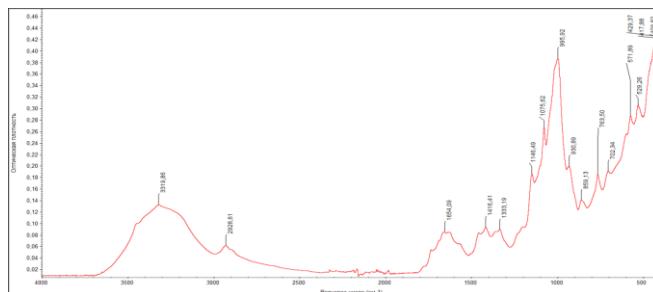


18-расм. КФК-1 модификаторининг электрон микроскопда кўриниши

19-расм. КФК-1 модификаторининг элемент тахлии



20-расм. КФК-1 модификаторининг таклиф этилган формуласи



21-расм. КМ-1 композитининг ИК-спектри

18-расмда олинган композитнинг электрон микроскопда кўриниши келтирилган. Расмдан кўринадики, кремнийнинг асосий қисми макромолекулага тикилган бўлиб, кам миқдори аморф кремний оксиднинг 50 мкм ўлчамдаги заррачалари (расмда белгилаб кўрсатилган) кўринишида тўлдирувчи сифатида полимер матрица орасида қолган.

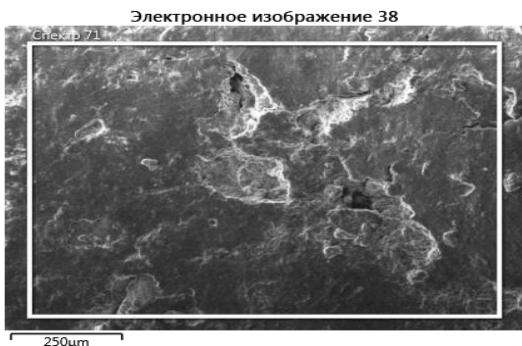
Олинган модификатор таркибида кремнийнинг умумий миқдори 0,6% эканлиги 19-расмдаги элемент таҳлилида келтирилган.

Юқоридаги таҳлилларга асосланиб олинган олигомернинг формуласини қуйилагича келтириш мумкин (20-расм). Бу ерда такрорланувчи звенолар чегаралар билан белгилаб кўрсатилган. n-нинг қийматлари бошланғич моддаларнинг миқдорий нисбатига боғлик.

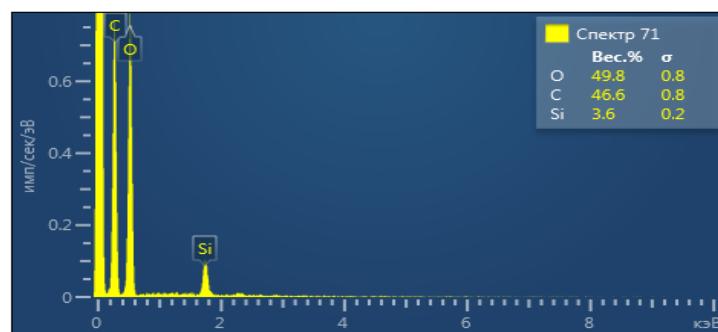
Тетраэтоксисилан, крахмал асосида олинган полимер композит намуналари таркиби «IRTracer-100» спектрометрида 400-4000 см⁻¹ нур ютилиш частоталар оралиғида таҳлил қилинди (21-расм).

Олинган КМ-1 композитининг ИК-спектрида Si-O-CH гурухга тегишли бўлган ютилиш частоталари 1075 см⁻¹ соҳада, Si-O-H гурухига тегишли бўлган ютилиш частоталари мавжуд 995 см⁻¹ соҳада. 1654 см⁻¹ соҳада -CH₂-CH- гурухига ҳамда 3300-3350 см⁻¹ соҳаларда гидроксил гуруҳларнинг валент тебраниш частоталарига тегишли эканлиги қайд этилган.

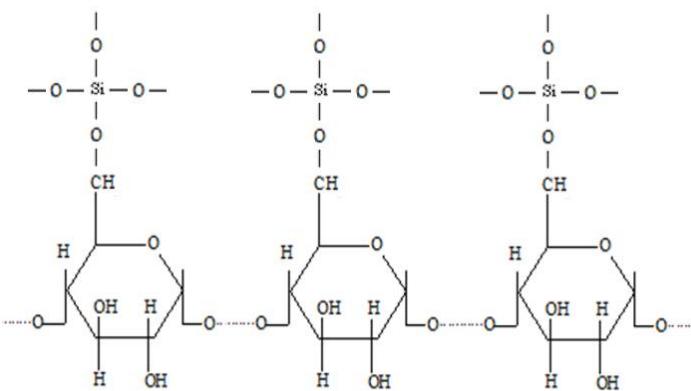
22-расмда олинган полимер композитнинг сканерловчи электрон микроскопда кўриниши берилган.



22-расм. КМ-1 композитининг СЭМ да кўриниши

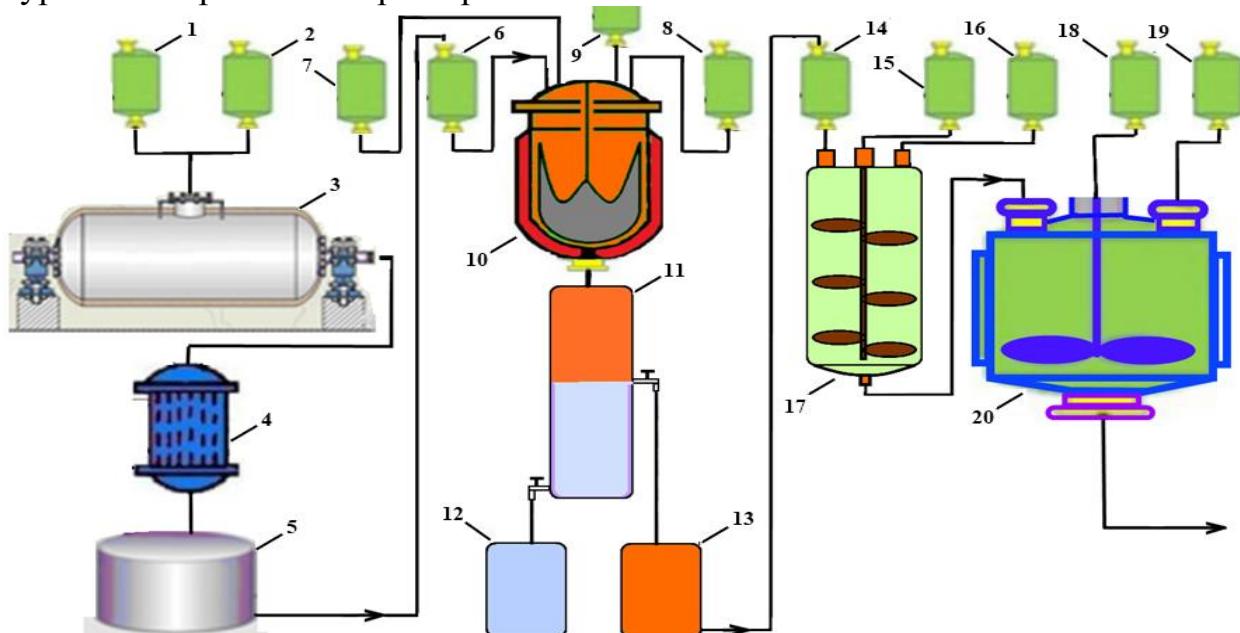


23-расм. КМ-1 композитининг элемент таҳлили



24-расм. КМ-1 композитининг таклиф этилган формуласи

Диссертациянинг “Маҳаллий хомашёлар асосида кремний тутган ноорганик ва органик биримларни ишлаб чиқариш ва уни техник-иқтисодий асослаш” деб номланган тўртинчи бобида кремний сақлаган модификаторлар ишлаб чиқариш технологияси ва техник-иқтисодий кўрсаткичлар натижалари берилган.



25-расм. Кремний сақловчи модификаторлар олишнинг технологик схемаси

1-кум, 2-сода ёки ишқор, 3-автоклав; 4-фильтр; 5-сақлаш сифими; 6-суюқ шиша, 7-хлорид кислота, 8-органик фаза, 9-ош тузи, 10-нейтраллаш ва экстракциялаш реактори, 11-тиндрииш колоннаси; 12-тўйинган туз эритмаси (анорганик фаза), 13, 14-кремний кислота (органик фазада), 15-спирт, 16-катализатор, 17, 20-реакторлар; 18-глицерин, 19-фталь ангириди.

Ушбу технологияда 1-сифимдан майдалангандан кварц қуми, 2-сифимдан сода ёки натрий ишқори 3-автоклавга юкланди ва 3-7 соат давомида 180-200°C да ишлов берилади. Автоклавда кварц қуми ишқорда эриб сувда эрувчан силикат эритмаси – суюқ шишани ҳосил қиласи. Олинган эритма 4-фильтрдан ўтказилади ва тозалангандан сўнг 5-сақлаш сифимига юборилади. Суюқ шиша 6-сифимда суюлтирилади ҳамда кейинги (10) реакторга

22-расмдан кўринадики, тетраэтоксисилан крахмал билан тўлиқ дисперс ҳолатда тарқалган. Олинган полимер композитнинг элемент таҳлили 23-расмда келтирилган. Бунда 3,64% кремний борлиги кўринади.

24-расмда КМ-1 модификаторининг таклиф этилган формуласи келтирилган.

юборилади. Шунингдек, 7-сифимдан органик фаза – изобутил спирт ёки эфир, 8-сифимдан хлорид кислота, 9-сифимдан ош тузи 10-реакторга тегишли тартибда юкланди. Ушбу реакторда дастлаб суюқ шиша хлорид кислота билан нейтралланади, сўнгра эритма ош тузига тўйинтирилиб, кейин реакторга органик фаза сифатида изобутил спирт солиниб, аралаштирилади ва дарҳол 11-тиндириш колоннасига ўтказилади.

Тиндириш колоннасида фазаларга ажралганидан сўнг анорганик ва органик фазалар алоҳида-алоҳида қуйиб олинади. Бунда натрий силикатнинг хлорид кислота билан нейтралланишидан ҳосил бўлган кремний кислотаси органик фазага ўтади. Кремний кислотасининг спиртлар билан этерификацияси ана шу органик эратувчида амалга оширилади. Бунинг учун 12-сифимдан юклangan органик эритувчидаги кремний кислотаси, 13-сифимдан этерификация учун танланган спирт 15-реакторга юборилади. Ушбу реакторда кремний кислотаси тегишли спирт билан реакцияга киришиши учун аралаштириб турган ҳолда секин қиздирилади. Этерификацияда қуи спиртлар юқори спиртларга қараганда тезроқ радикал алмашиниши ҳисобига осон реакцияга киришади. Этерификация натижасида олинган аллоксисиланлар 16-реакторда глицерин, акрил сақловчи мономерлар, крахмал кабилар билан поликонденсация реакциясида киришади. Ушбу реактордан тайёр модификатор олинади. Олинган модификатор 16-елим тайёрлаш reactorига юборилади. Елим тайёрлаш reactorида карбамид-формальдегид смола олиш жараёнида модификатор сифатида елимга кўшилади.

3-жадвал

1 тонна ГФК-1 модификаторини ишлаб чиқариш учун хомашё нархи

№	Дастлабки моддалар	Хомашё нархи, кг/сўм	1 тонна модификатор олиш учун, хомашё, кг	1 тонна модификатор нархи (1000 кг)
1	Глицерин	4000,0	423,9631	1 695 852,0
2	Фтал ангидрид	29 000,0	336,4055	9 755 774,0
3	Тетраэтоксисилан	31 900,0	239,6313	7 644 228,9
Жами			19 095 854,0	

3-жадвалда 1 тонна ГФК-1 модификатори ишлаб чиқариш учун бошланғич моддалар учун **19 095 854,0** сўм сарфланади.

4-жадвал

1 тонна ГФК-2 модификаторини ишлаб чиқариш учун хомашё нархи

№	Дастлабки моддалар	Хомашё нархи, кг/сўм	1 тонна модификатор олиш учун, хомашё, кг	1 тонна модификатор нархи (1000 кг)
1	Глицерин	4 000,0	184	736 000,0
2	Фтал ангидрид	29 000,0	146	4 234 000,0
3	Тетраэтоксисилан	31 900,0	104	3 310 000,0
4	Сув	1 766,0	566	1 000,0
Жами			8 291 000,0	

4-жадвалда 1 тонна ГФК-2 модификатори ишлаб чиқариш учун бошланғич моддалар учун **8 291 000,0** сүм сарфланади.

5-жадвал

1 тонна КАСМ-1 модификаторини ишлаб чиқариш учун хомашё нархи

№	Дастлабки моддалар	Хомашё нархи, кг/сүм	1 тонна модификатор олиш учун, хомашё, кг	1 тонна модификатор нархи (1000 кг)
1	Метилметакрилат	15400,0	793,651	12 222 225,40
2	Тетраэтоксисилиан	31 900,0	206,349	6 582 533,10
Жами				18 804 758,5

5-жадвалда 1 тонна КАСМ-1 модификатори ишлаб чиқариш учун бошланғич моддалар учун **18 804 758,5** сүм сарфланади.

6-жадвал

1 тонна КАСМ-2 модификаторини ишлаб чиқариш учун хомашё нархи

№	Дастлабки моддалар	Хомашё нархи, кг/сүм	1 тонна модификатор олиш учун, хомашё, кг	1 тонна модификатор нархи (1000 кг)
1	Акрил кислота	22 000,0	172	3 784 000,0
2	Тетраэтоксисилиан	31 900,0	52	1 658 800,0
3	Сув	1 766,0	756	1 335,0
Жами				5 444 135,0

6-жадвалда 1 тонна КАСМ-2 модификатори ишлаб чиқариш учун бошланғич моддалар учун **5 444 135,0** сүм сарфланади.

ХУЛОСАЛАР

1. Маҳаллий кварц қумларидан ишқор ва сода ёрдамида сувда эрувчан силикатлар олишнинг паст ҳароратли самарали усули ишлаб чиқилди. Сувда эрувчан силикатлар олишда мақбул шароитлар: кварц қумининг шарли тегирмонда майдаланиш вақти 8 соат, ҳарорат 180°C бўлганда автоклавда ишлов бериш вақти 3 соатни, олинган суюқ шишанинг силикат модули 2,8 ни ташкил қилиши кўрсатиб берилди.

2. Сувда эрувчан силикатлардан кремний тутган органик бирикмалар синтез қилиш жараёнининг мақбул шароитлари аниқланди. Суюқ шишадан силикат кислотаси олиш ва олинган силикат кислотанинг этил спирт билан этерификация реакциясида унум энг юқори - 60% бўлиши учун дастлабки моддаларни мос ҳолда 1:16 моль нисбатда олиш тавсия этилди.

3. Глицерин, фтал ангидрид ва тетраэтоксисилиан асосида кремний сақлаган ГФК-1, ГФК-2 маркали глифтал смолалар, метилметакрилат, акрил кислота ва тетраэтоксисилиан асосида КАСМ-1, КАСМ-2 маркали кремний-акрил сақлаган полимер материаллар, тетраэтоксисилиан, карбамид ва формальдегид асосида КФК-1 модификатори, тетраэтоксисилиан ва крахмал асосида КМ-1, КМ-2 маркали модификаторлар синтез қилиш усуллари таклиф этилди.

4. Майдаланган қамиш ва модификацияланган елим асосида тайёрланган плиталарнинг физик-механик хусусиятлари аниқланди. Плиталар намуналарининг сув ютувчанлигини 78,1% дан ГФК-2 да 48%, КАСМ-2 да 52%, КМ-2 да 58% га камайтириш учун карбамид-формальдегид асосидаги елим таркибига 5% модификаторлар қўшиш тавсия этилди.

5. Маҳаллий хомашёлар асосида арzon, физик-механик ва физик-кимёвий хоссалари яхшиланган глицерин, акрилатлар, крахмал, тетраэтоксисилан ва сувда эрувчан силикатлар асосидаги кремний тутган полимер модификаторлар олиш технологияси таклиф этилди. Олинган модификаторлар “Олмалиқ кон-металлургия комбинати” АЖда курилиш материаллари учун модификацияланган боғловчи моддалар олишда амалиётга жорий қилинди.

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

**ТЕРМЕЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ТАШКЕНТСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

ЭШМУРОДОВ ХУРШИД ЭСАНБЕРДИЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ**

**02.00.13-Технология неорганических веществ и материалы на их основе
02.00.14-Технология органических веществ и материалы на их основе**

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

Термез – 2020

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2020.4.PhD/T1908.

Диссертация выполнена в Термезском государственном университете и Ташкентском научно-исследовательском институте химической технологии

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

Научный руководитель:

Тураев Хайит Худайназарович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Умбаров Ибрагим Амонович
доктор технических наук, доцент

Ведущая организация:

Амонов Мухтор Рахматович
доктор технических наук, профессор

Тожиев Панжи Жовлиевич
доктора философии по техническим наукам

Самаркандский государственный
университет

Защита диссертации состоится «6» 01 2021 г. в «14:00» часов на заседании Ученого совета PhD.03/30.12.2019.T.78.01 при Термезском государственном университете по адресу: 190111, Сурхандарьинская область, г. Терmez, ул. Баркамол авлод, 43. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@mail.uz.

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре в Термезском государственном университете под №24, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (190111, Сурхандарьинская область, г. Терmez, ул. Баркамол авлод, 43. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@mail.uz).

Автореферат диссертации разослан «26» 12 2020 года.

(протокол рассылки № 8 от «26» 12 2020 г.).

**Х.С.Бекназаров**

Заместитель председателя научного совета по присуждению ученых степеней, д.т.н., с.н.с.

Ш.А.Касимов

Ученый секретарь научного совета по присуждению ученых степеней, д.ф.х.н.

Ф.Б.Эшкурбонов

Председатель научного семинара при научном совете по присуждению ученых степеней, д.х.н., доц.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшней день в мире элементоорганические соединения, в частности кремнийсодержащие неорганические и органические соединения, используются в качестве дешевого сырья во многих областях, таких как строительство, автомобилестроение, авиаация, медицина, экология, фармакология, пищевая, легкая промышленность, а также имеет важную значению в качестве ценных материалов с комплексными свойствами в гидравлических устройствах, работающие при высоком давлении и температуре. Кремнийорганических соединений, при использовании в качестве модификатора в получение водо- и термостойких материалов, повышают их прочность, устойчивость к различным агрессивным средам, служат прочной связью между органическими и неорганическими компонентами.

В мире уделяется большое внимание научным исследованиям направленных по получение прочных, жаростойких, огнестойких и устойчивых к агрессивным средам кремнийорганических полимеров на основе органических и неорганических материалов, в том числе, полисилоксаны и полифункциональных кремнийорганических соединений; на обработку с кремнийсодержащим модификатором для улучшения комплексных свойств полимерных материалов. Поэтому является актуальным, улучшение физико-химических и физико-механических свойств полимерных материалов с модифицированием кремнийорганическим соединениям, разработка технологий получения кремнийорганических полимерных материалов, используемых в широком диапазоне температур и в различных агрессивных средах.

В нашей стране достигнуты определенные результаты в производстве новых видов материалов в химической промышленности, в том числе проведены масштабные меры по обеспечению внутреннего рынка импортозамещающими химическими реагентами. Следует отметить, что в нашей стране большое внимание уделяется внедрению наукоемких систем на промышленных объектах и охране окружающей среды за счет внедрения инновационных технологий. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан¹ определены важные задачи, направленные на «Дальнейшее ускорение производства готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местного сырья, изменение качественно новых видов продукции и технологий». В связи с этим создавать кремнийорганические полимерные материалы из местного сырья, применение их в качестве модификаторов, разработка технологии получения полимерных материалов на основе новых кремнийорганических соединений и их внедрение на производстве имеет важное значения.

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

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-3983 от 25 октября 2018 г. «О мерах по ускорению развития химической промышленности в Республике Узбекистан», ПП-4265 от 3 апреля 2019 г. «О дальнейшем реформировании химической отрасли и повышении ее инвестиционной привлекательности», ПП-4335 23 мая 2019 г. «О дополнительных мерах по ускоренному развитию отрасли строительных материалов» а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследований приоритетам развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики VII «Химическая технология и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Следующие ученые в мире проводят исследования по синтезу кремнийсодержащих органических и неорганических соединений и разработке технологий для их производства, в том числе S.E.Denmark, J.J.Cottell, J.Montgomery, N.J.Lawrence, Jie Jack Li, Chris Limberakis, T.Zhang, Q.Cail, D.Z.Wul, A.Derek Pflum, R.B.Appell, R.J.Duguid, T.Fukuyama, H.Tokuayama, H.Takayama, T.Takeda, R.Fujiwara, Y.Kasai, M.Kitajima, N.Aimi, T.Zhang, Q.Cail, D.-Z.Wul, R-G.Jin, R.P.Singh, К.А.Андианов, Е.М.Опарина, Т.С.Трубянская, В.И.Кодолов, Г.Е.Заиков, Р.М.Асеева, Я.Рабек, Н.П.Харитонов, А.А.Берлин, В.В.Коршақ, С.Мадорский, М.В.Соболевский, Ю.С.Кочергин, М.А.Аскarov, А.Т.Джалилов, И.И.Исмаилов, М.А.Курбанова и другие.

Их работа включает синтез кремнийорганических соединений, определение механизмов связывания карбоксильных, гидроксильных, эпоксидных, аминопропильных, аминных, алкидных, аллильных, фосфорных, боратных групп и галогенов с атомом кремния, исследование физико-механические и химические свойства, термическую стабильность кремнийорганических соединений, получение различных антиприренов, уретановых и эпоксидных олигомеров, герметиков, эластомеров и жидкостей, работающих в широком диапазоне температур, различных модификаторов на основе кремнийорганических соединений и их применение, ориентированных на разработка технологии получения огнестойких - жаропрочных материалов, направлены на повышение эффективности строительственных и производственных композитов.

Вместе с тем, исследования в области использования полифункциональных модификаторов являются важным направлением повышения качества механически прочных и огнестойких материалов. До сегодняшнего дня проводятся научные исследования с целью изучения зависимости технологических и эксплуатационных свойств композиционных материалов от состава и природы модификаторов, получения дешевых и

качественных полимерных композитов на основе местного сырья и разработки их технологии, расширение области применения.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с планом научно-исследовательских работ Термезского государственного университета и Ташкентского научно-исследовательского химико-технологического института в рамках фундаментальных и практических проектов ОТ-Ф7-34 «Синтез комплексообразующих полифункциональных ионитов и теоретические основы разделения некоторых d-металлов с их помощью» (2017-2020), МУ-ФЗ-201910142 «Разработка инновационной технологии разработки минерализованных труб, фасонных частей, панелей и напольных покрытий» (2020-2022) и А12-003 «Технология промышленного производства органических красителей и кремнийсодержащих полимеров» (2014–2015).

Целью исследования является разработка технологии получения кремнийсодержащих неорганических и органических соединений на основе местного сырья: кварцевого песка, органических мономеров, крахмала.

Задачи исследования:

получения водорастворимых силикатов на основе местного кварцевого песка и определение их силикатного модуля и состава;

разработка методов получения эфиров кремниевой кислоты на основе полученных водорастворимых силикатов и определение оптимальных условий;

получение кремнийсодержащих глифталевых смол на основе глицерина, фталевого ангидрида и тетраэтооксисилана, полимерных модификаторов на основе акриловой кислоты, метилметакрилата и тетраэтооксисилана;

определение состава, структуры и физико-химических свойств синтезированных кремнийорганических соединений с использованием современных методов исследования;

применение кремнийсодержащих неорганических и органических соединений в качестве модификаторов при получении разных вяжущих материалов;

разработка и технико-экономическое обоснование технологии получения кремнийсодержащих неорганических и органических модификаторов.

Объектами исследования являются кварцевый песок, тетраэтооксисилан, этиловый спирт, глицерин, крахмал, акриловая кислота, метилметакрилат.

Предметом исследования является разработка технологии получения водорастворимых силикатов, кремнийорганических соединений и кремнийсодержащих модификаторов на основе кварцевого песка.

Методы исследования. В диссертации использовано ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, элементный анализ.

Научная новизна исследования заключается в следующем:
впервые синтезированы кремнийсодержащие глифталевые смолы марки ГФК-1, ГФК-2 на основе глицерина, фталевого ангидрида и тетраэтоксисилана;

получены кремний-акрилсодержащие полимерные модификаторы марки КАСМ-1, КАСМ-2 на основе акриловой кислоты, метилметакрилата и тетраэтоксисилана и марки КМ-1, КМ-2 на основе тетраэтоксисилана и крахмала;

установлено, что добавление 5% синтезированных модификаторов ГФК-2, КАСМ-2 к клею на основе карбамидоформальдегидной смолы снижает вдвое набухание по толщине и объему древесно-стружечной плиты.

разработана технология получения кремнийсодержащих глифталевых смол и кремний-акрилсодержащих полимерных модификаторов на основе местного сырья.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

синтезированы водорастворимые силикаты - жидкое стекло и метасиликат натрия из местных кварцевых песков с использованием щелочей и соды, а также эфиров кремниевой кислоты с одно- и многоатомными спиртами;

разработана технология получения модификаторов различного состава и марок на основе тетраэтоксисилана, глицерина, фталевого ангидрида, метилметакрилата, акриловой кислоты, крахмала;

определенна структура и физико-химические свойства синтезированных модификаторов, с помощью которых получены водо- и термостойкие модифицированные вяжущие вещества применяемые в строительной промышленности.

Достоверность результатов исследования подтверждена достоверностью выводов и рекомендаций исследования, результатами современного физико-химического методами анализа (ИК-спектроскопия (IRTracer-100), сканирующая электронная микроскопия, элементный анализ, ДТГА, ДСК) при идентификации полученных веществ, испытанными на опытно-промышленных установках и их актами.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования объясняется синтезом различных модификаторов вяжущих веществ на основе кварцевого песка и органических и неорганических соединений кремния, изучение научных основ производства водорастворимых силикатов на основе кварцевого песка низкотемпературным методом, а также создание технологии производства и определение их структуры, свойств на научной основе.

Практическая значимость результатов исследования служит для улучшения физико-химических и физико-механических свойств полимерных материалов за счет использования неорганических и органических кремнийсодержащих соединений, для создания кремнийорганических полимерных материалов, используемых в широком диапазоне температур и в различных агрессивных средах.

Внедрение результатов исследований. На основе научных результатов, полученных при разработке технологии производства кремнийсодержащих неорганических и органических соединений из местного сырья:

внедрена в практику технология получения модификаторов на основе глицерина, акрилатов, крахмала, тетраэтоксисилана и водорастворимых силикатов по производству кремнийсодержащих модификаторов для строительных вяжущих веществ в АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» (АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат», справка №АА009779 от 14 декабря 2020 года). В результате получена возможность получение дешевых, высокоэффективных модификаторов, повышающих водо- и термостойкость связующих веществ используемых в строительстве.

Синтезированные кремнийсодержащие модификаторы ГФК-2, КАСМ-2, КФК-1 внедрены в практику в АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» при производстве модифицированных вяжущих веществ для строительных материалов (АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» справка №АА009779 от 14 декабря 2020 года). В результате получена возможность повышение водо- и теплостойкость полученных модифицированных вяжущих веществ до 2 раза.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были представлены и обсуждены на 9, в том числе на 6 международных и 3 национальных научных конференциях.

Публикация результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 18 научных работ, в том числе 7 статей в научных изданиях, рекомендованных к публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций Вышей аттестационной комиссией Республики Узбекистан, в том числе 3 в национальных и 4 в зарубежных журналах.

Структура и объем диссертации. Содержание диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации 108 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении основана на актуальности и необходимости исследования, описаны цели и задачи исследования, определены объект и предмет исследования, показана актуальность исследования приоритетам развития науки и технологий в Республике, описана научная новизна и практические результаты исследования, объяснена научная и практическая значимость полученных результатов, данные приведены о внедрении результатов исследований в практику, опубликованных работах и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Современные методы получения кремнийсодержащих неорганических и органических соединений**» приводится аналитическую информацию о силикатном сырье и перспективы его переработки в Узбекистане, методы извлечения и исследования кремнийсодержащих полимеров, водные растворы силикатов щелочных

металлов, применениях кремнийорганических соединений по материалам литературы. Результаты анализа стали основой для определения целей и задач диссертации.

Во второй главе диссертации «**Синтез и методы исследования кремнийсодержащих неорганических и органических соединений на основе местного сырья**» описаны объекты исследования и их обоснование, методы исследования. Представлены процессы получения водорастворимых силикатов (жидкого стекла) на основе кварцевого песка, влияющие факторы на них и результаты исследования свойств полученного жидкого стекла.

В исследовании освещена процесс получения жидкого стекла при низких температурах в автоклаве. На измельченный кварцевый песок наносили водный раствор натриевой щелочи при температуре 200 ° С под высоким давлением. Процесс проводился в течение 7 часов, и было получено жидкое стекло с силикатным модулем 2,4. При температуре 215–220 ° С получено жидкое стекло с силикатным модулем 2,8–3,2. При получении жидкого стекла низкотемпературным методом процесс продолжался 3-5 часов при 180–185 ° С при первом измельчении кварцевого песка в шаровой мельнице (табл. 1).

Таблица 1
Влияние различных факторов на процесс синтеза жидкого стекла низкотемпературным методом

Время измельчения кварцевого песка, час.	Температура, °С.	Давление, атм.	Время обработки в автоклаве, час.	Выход процесса	Силикатный модуль полученного жидкого стекла
Неизмельченные	200	8	7	70	2,4
Неизмельченные	215	9	7	75	3,2
4	180	7	5	80	2,5
8	150	5	6	85	2,7
8	180	7	3	85	2,8
9	180	7	4	85	2,8

Как видно из таблицы 1, кварцевый песок измельчали в шаровой мельнице в течение 8 часов при температуре 180 ° С и давлении 7 атм.

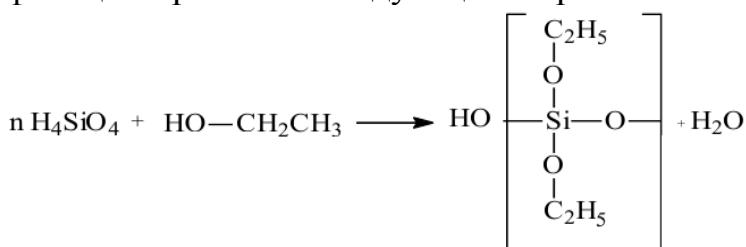


Рис. 1. Зависимость мольных соотношений кремниевой кислоты и этилового спирта от выхода процесса силикатное модульное жидкое стекло 2,8.

наивысшая эффективность была достигнута при обработке щелочи в автоклаве в течение 3 часов под давлением. То есть время выдержки щелочи в кварцевом песке в автоклаве было сокращено с 7 до 3 часов, эффективность процесса увеличена на 85%, и было получено

Молекулярные отношения кремниевой кислоты и этилового спирта были изучены в зависимости от выхода процесса. Определены оптимальные условия. Поскольку кремниевая кислота нестабильна в водной среде, процесс получения ее сложных эфиров проводили в органической фазе, используемой при экстракции. В ходе экспериментов кремниевая кислота и спирты были получены в разных пропорциях. Было обнаружено, что чем выше молярное содержание спирта по сравнению с кремниевой кислотой, тем выше выход процесса (рис. 1).

Реакция этерификации протекает следующим образом:



Синтезированы фирменные кремнийсодержащие смолы ГФК-1 (полученные в нерастворимой среде), ГФК-2 (полученные в водной среде) на основе глицерина, фталевого ангидрида и эфира кремниевой кислоты, изучены факторы, влияющие на процесс синтеза.

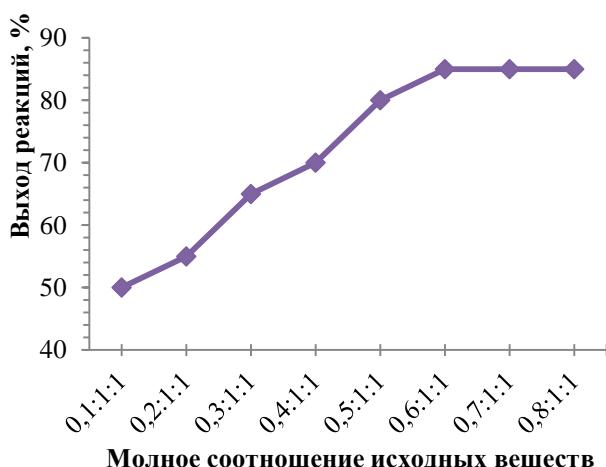


Рис. 2. Влияние мольных соотношений исходных материалов на выход реакции при получении глифталевой смолы ГФК-1

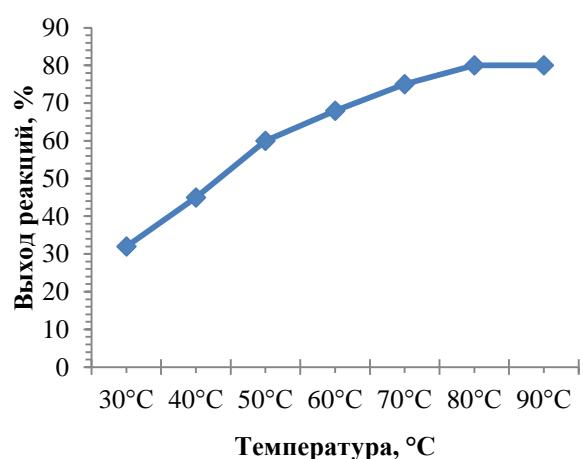


Рис. 3. Влияние температуры на выход реакции при получении глифталевой смолы ГФК-1

Процессы получения кремнийсодержащей смолы на основе тетраэтоксисилана, глицерина и фталевого ангидрида проводили двумя разными способами. Влияние концентрации исходного материала, времени реакции и температуры на выход реакции в среде без растворителя показано на рисунках 2 и 3.

Процесс получения полимерного кремний-акрил содержащего композита КАСМ-1, осуществлялся двумя различными способами. Влияние концентрации исходных материалов, времени реакции и температуры на выход процесса, проводимого в среде без растворителя, объясняется результатами на рисунках 4 и 5.

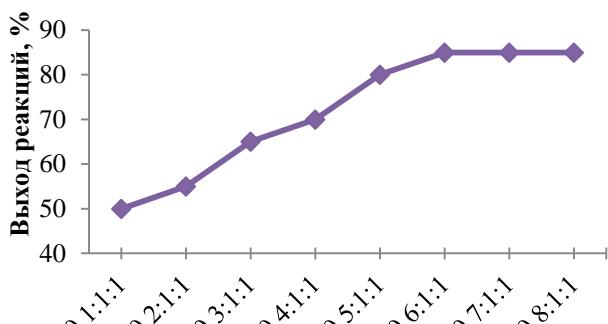


Рис. 4. Влияние мольных соотношений исходных веществ на выход реакции при получении глифталевой смолы КАСМ-1

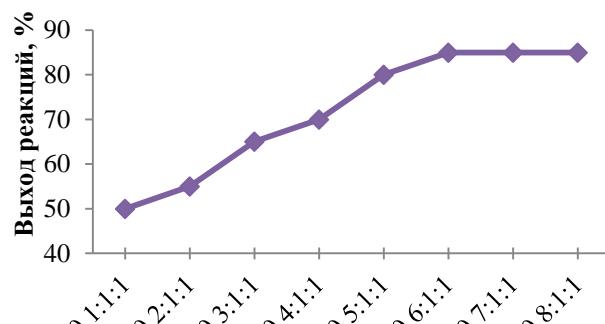


Рис. 5. Влияние температуры на выход реакции при получении глифталевой смолы КАСМ-1

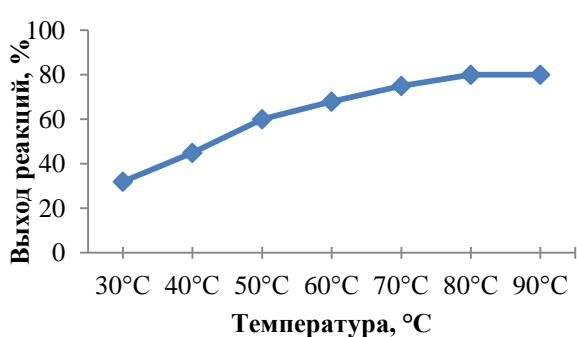


Рис. 6. Влияние мольных соотношений исходных веществ на выход реакции при получении КФК-1

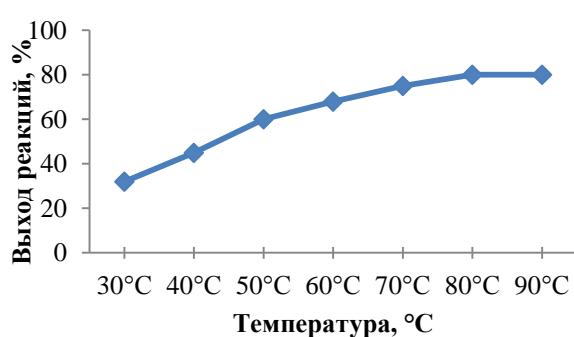


Рис. 7. Влияние температуры на выход реакции при получении композита КФК-1

Влияние молярных соотношений исходных материалов на выход реакции при получение композита КФК-1 показано на рисунке 6. Исходя из рисунка, наблюдалось, что выход реакции был самым высоким, когда тетраэтоксиксан, глицерин и фталевый ангидрид были получены в соотношении 0,6:1:1, и выход практически не изменился, когда соотношение составляло 0,7:1:1 и выше. Это связано с тем, что при увеличении количества тетраэтоксисилана избыточные этоксильные группы, образующиеся в ходе реакции, образуют сложные эфиры с глицерином и фталевыми ангидридами, которые препятствуют их взаимодействию.

График влияния температуры на выход реакции при производстве композита КФК-1 показан на рисунке 7. График показывает, что при достижении температуры 80°C максимальный выход реакции составил 80%. Когда температура была выше этого уровня, выход реакции оставался неизменным. Таким образом, было подтверждено, что оптимальная температура протекания реакции составляла 80°C.

На рисунках 8 и 9 показано влияние массовых соотношений веществ и температуры на выход реакции при получении композита КМ-1 на основе крахмала и тетраэтоксилана. При этом, высокий выход процесса достигается при соотношении концентраций исходных материалов 0,6:1 и при температуре 70°C, что показано на графиках.

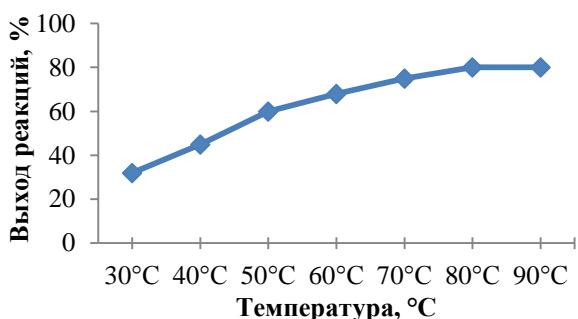


Рис. 8. Влияние массовых соотношений исходных веществ на выход реакции при получении КМ-1

В третьей главе диссертации «**Синтез и методы исследования кремнийсодержащих неорганических и органических соединений на основе местного сырья**» исследуются свойства синтезированных водорастворимых силикатов, изучены физико-химические и физико-механические свойства кремнийсодержащих глифталевых смол, кремний-акриловых полимерных композитов, композитов на основе тетраэтоксисилана, карбамида и формальдегида, композитов на основе крахмала и тетраэтоксисилана и модифицированных kleев.

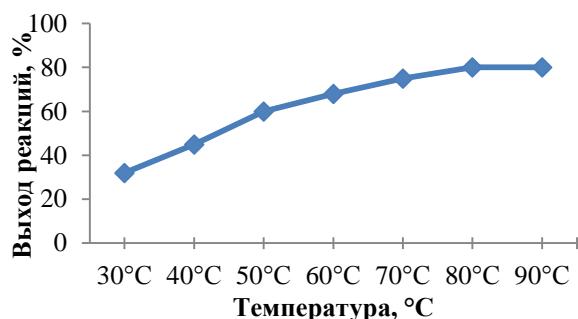


Рис. 9. Влияние температуры на выход реакции при получении композита КМ-1

В третьей главе диссертации «Синтез и методы исследования кремнийсодержащих неорганических и органических соединений на основе местного сырья» исследуются свойства синтезированных водорастворимых силикатов, изучены физико-химические и физико-механические свойства кремнийсодержащих глифталевых смол, кремний-акриловых полимерных композитов, композитов на основе тетраэтоксисилана, карбамида и формальдегида, композитов на основе крахмала и тетраэтоксисилана и модифицированных kleев.

На рис. 10 показано анализ кремнийсодержащих глифталевой смолы, полученной методом без растворителей на спектрофотометре IRTtracer-100.

Частоты поглощения 1038 см^{-1} , принадлежащие валентно-симметричной группе Si-O, наблюдаются в ИК-спектрах вновь полученной кремнийсодержащих при надлежащие группе $\text{Si}_2\text{O}_5\text{CH}_3$

глифталевой смолы. Частоты поглощений наблюдались в области 1069 cm^{-1}

Область 1718 см^{-1} имеет частоты поглощения, принадлежащие группе С = О. Присутствие С-О наблюдалось в областях 1130 – 1281 см^{-1} . Было отмечено, что поле 3319 см^{-1} принадлежит частотам валентных колебаний гидроксильных групп.

ИК-спектральный анализ показывает, что смола содержит определенное количество свободных гидроксильных групп. Это гарантирует, что эта смола эффективно сочетается с различными ингредиентами.

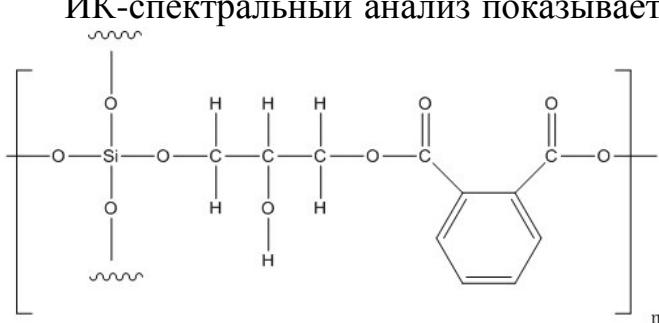


Рис. 11. Формула кремнийсодержащей глифталевой смолы ГФК-1

увеличения количества глицерина и фталевого ангидрида в смоле количество разветвленных и сшитых макромолекул увеличивается по сравнению с макромолекулами с линейной структурой. Фталевый ангидрид: увеличение соотношения количеств глицерина приводит к уменьшению количества гидроксильных групп.

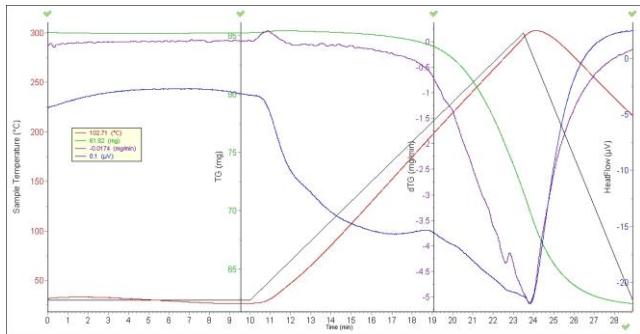


Рис. 11. Дериватограмма глифталевой смолы ГФК-1

1 соответствует температуре 63-237°C, а диапазон разложения 2 соответствует температуре 240-290°C.

Полученная дериватограмма представлена на рисунке 11, который состоит из 4 кривых. Анализ кривой динамического термогравиметрического анализа (ДТГА) (кривая 2) показывает, что кривая ДТГА имеет место в основном в 2-х диапазонах интенсивных температур разложения. Диапазон разложения 1 соответствует температуре 63-237°C, а диапазон разложения 2 соответствует температуре 240-290°C.

Таблица 2

Анализ кривых ДТГА и ДСК полученной кремнийсодержащей глифталевой смолы

№	Температура, °C	Потерянная масса, %	Скорость разложения вещества, мг/мин.	Количество потребляемой энергии ($\mu\text{V}^*\text{s}/\text{mg}$)
1	50	1,546	0,137	1,45
2	100	7,087	0,465	2,88
3	200	14,12	0,453	2,01
4	300	22,86	0,087	3,02

В 2-таблице: 1-температурная кривая; 2-кривая динамического термогравиметрического анализа (ДТГА); 3-произведение кривой динамического термогравиметрического анализа (ДТГП); кривая 4-ДСК.

Анализ показывает, что в 1-м интервале разложения происходит интенсивный процесс разложения. В этом диапазоне имеет место степень разложения, то есть 17% разложения.

Подробный анализ кривой динамического термогравиметрического анализа и кривой DSC приведен в таблице ниже.

В результате этих дериватографических исследований основная потеря массы находится в диапазоне 100-280°C, при этом теряется 24% основной массы, то есть 19 мг массы. После 290°C изменений не наблюдается. Масса остается неизменной.

Синтезированы кремний-акрилсодержащие композиты на основе глицерина, фталевого ангидрида, метакриловой кислоты и тетраэтоксиксана. Было обнаружено, что выход продукта зависит от времени реакции, температуры и скорости перемешивания. В результате получилась суспензия водно-полимерной системы.

Состав синтезированного кремний-акрилсодержащего композита, анализировали на спектрофотометре IRTtracer-100 (рис. 13).

В ИК-спектре синтезированного кремний-акрилсодержащего полимерного композита КАСМ-1 наблюдаются частоты поглощения 1045 cm^{-1} , принадлежащие симметричной группе Si-O-Si, частоты поглощения, принадлежащие группе Si-O-CH, в области 1074 cm^{-1} . Область 965 cm^{-1} имеет

частоты поглощения, принадлежащие группе Si-O-H. Присутствие Si-O- наблюдается в областях $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$.

Было отмечено, что поля $3300\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ относятся к частотам валентных колебаний гидроксильных групп.

На рисунке 14 показано внешний вид полученного

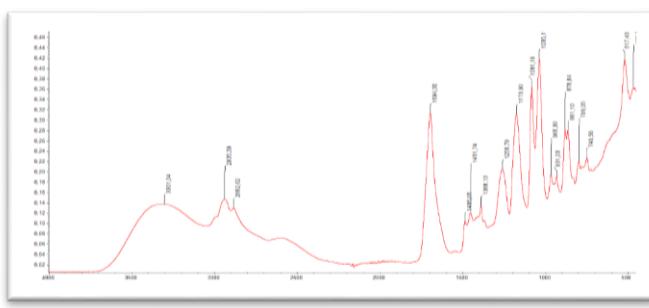


Рис. 13. ИК-спектр кремний-акрилового накопительного композита КАСМ-1

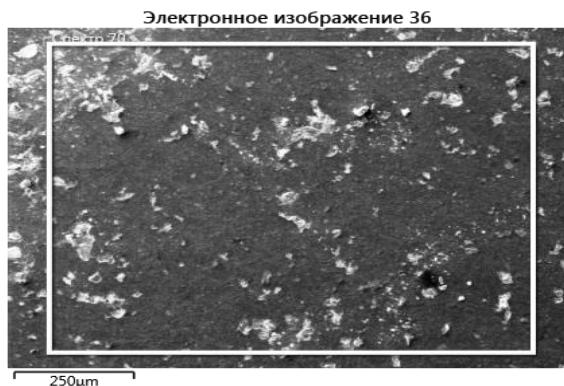


Рис. 14. Электронно-микроскопический вид композита кремний-акрил, содержащего КАСМ-1

продукта под электронным микроскопом. Как видно из рисунка, основная



Рис. 15. Элементный анализ кремний-акрилового фиксирующего композита КАСМ-1

часть кремния связана к полимеру, а небольшое количество остается между полимером в качестве наполнителя в виде аморфного оксида кремния.

Содержание элементов на Рисунке 15 показывает, что общее количество кремния в полученном композите составляет 2,4%.

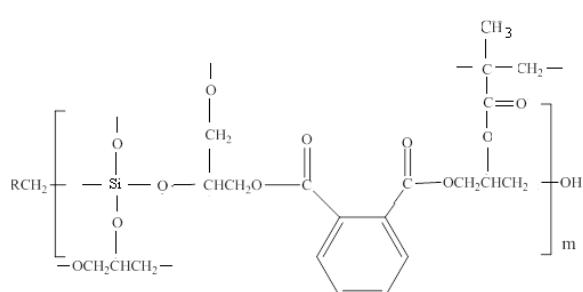


Рис. 16. Структурная формула акрилата КАСМ-1

По результатам анализа приведена примерная структурная формула акрилата КАСМ-1 (рисунок 16).

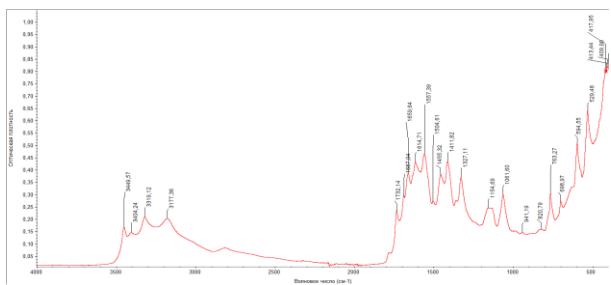


Рис. 17. ИК спектр модификатора КФК-1

Деформация, принадлежащая NH-группе вторичного амина в области 1557 см⁻¹, имеет частоты валентного поглощения NH₂ 3319-3177 см⁻¹. Колебания валентности группы C = O регистрировались в области 1732 см⁻¹, аборсбция группы C-O в области 1327 см⁻¹ и колебания валентности гидроксильных групп в области 3449 см⁻¹.

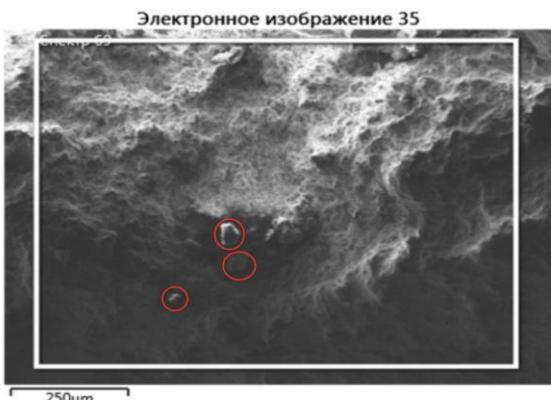


Рис. 18. Внешний вид модификатора КФК-1 под электронным микроскопом

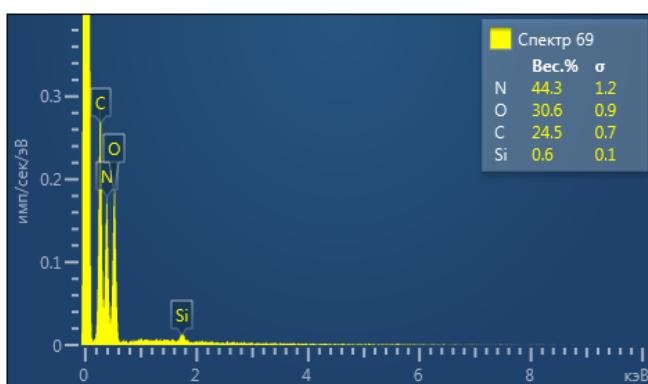


Рис. 19. Элементный анализ модификатора КФК-1

На рисунке 18 представлен вид композита, полученный под электронным микроскопом. Как видно из рисунка, основная масса кремния прикреплена к макромолекуле, а небольшое количество остается между полимерной матрицей в качестве наполнителя в виде 50 мкм частиц аморфного оксида кремния (показано на рисунке).

Содержание элемента на рисунке 19 показывает, что общее количество кремния в полученном модификаторе составляет 0,6%.

На основании приведенного выше анализа формулу полученного олигомера можно резюмировать следующим образом

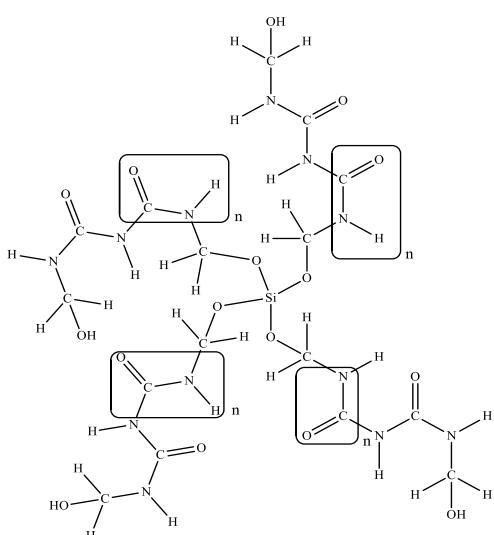


Рис. 20. Предлагаемая формула модификатора КФК-1

(рис. 20). Здесь повторяющиеся ссылки отмечены границами. Значения n зависят от количественного соотношения исходных материалов.

Состав образцов полимерного композита на основе тетраэтоксисилана и крахмала анализировали на спектрофотометре IRTracer-100 в диапазоне частот поглощения света 400-4000 см⁻¹ (рис. 21).

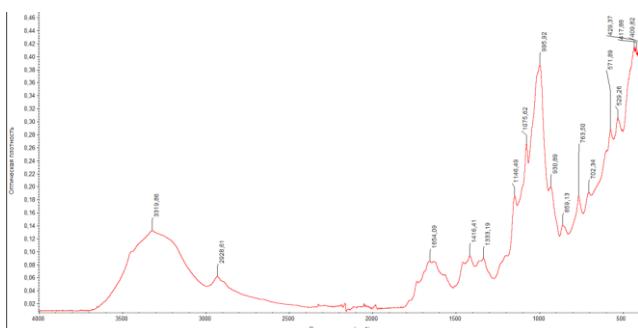


Рис. 21. ИК спектр композита КМ-1

области 3300-3350 см⁻¹ - частотам валентных колебаний гидроксильных групп.

На рисунке 22 показан вид полимерного композита, полученный под сканирующим электронным микроскопом.

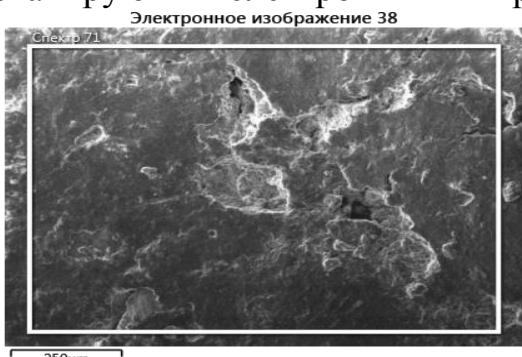


Рис. 22. Внешний вид композита КМ-1 в РЭМ

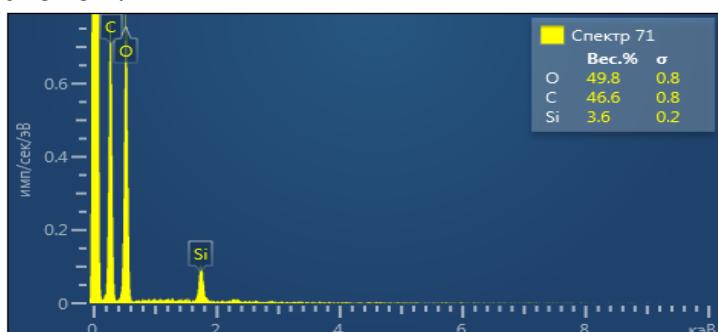


Рис. 23. Элементный анализ композита КМ-1

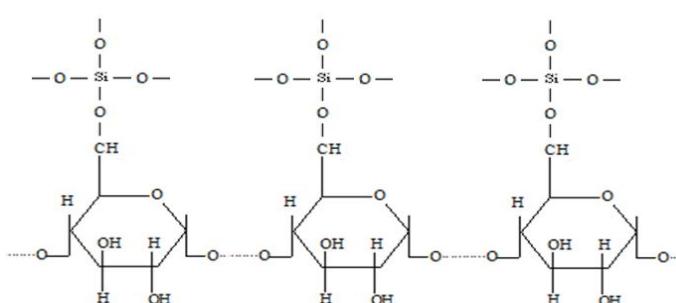


Рис. 24. Предлагаемая формула композита КМ-1

предлагаемая формула модификатора КМ-1.

В четвертой главе диссертации «Производство и технико-экономическое обоснование кремнийсодержащих неорганических и органических соединений на основе местного сырья» представлены результаты технологии производства и технико-экономические показатели кремнийсодержащих модификаторов.

В ИК-спектре полученного композита КМ-1 частоты поглощения, принадлежащие группе Si-O-CH, находятся в области 1075 см⁻¹, а частоты поглощения, принадлежащие группе Si-O-H, находятся в области 995 см⁻¹. Было отмечено, что в области 1654 см⁻¹ он принадлежит группе -CH₂-CH-, а в

области 3300-3350 см⁻¹ - частотам валентных колебаний гидроксильных групп.

На рисунке 22 показан вид полимерного композита, полученный под сканирующим электронным микроскопом.

На рис. 22 показано, что тетраэтоксисилан диспергирован в полностью диспергированном состоянии с крахмалом. Элементный анализ полученного полимерного композита показан на рисунке 23. Оказывается, он содержит 3,64% кремния.

На рисунке 24 представлена

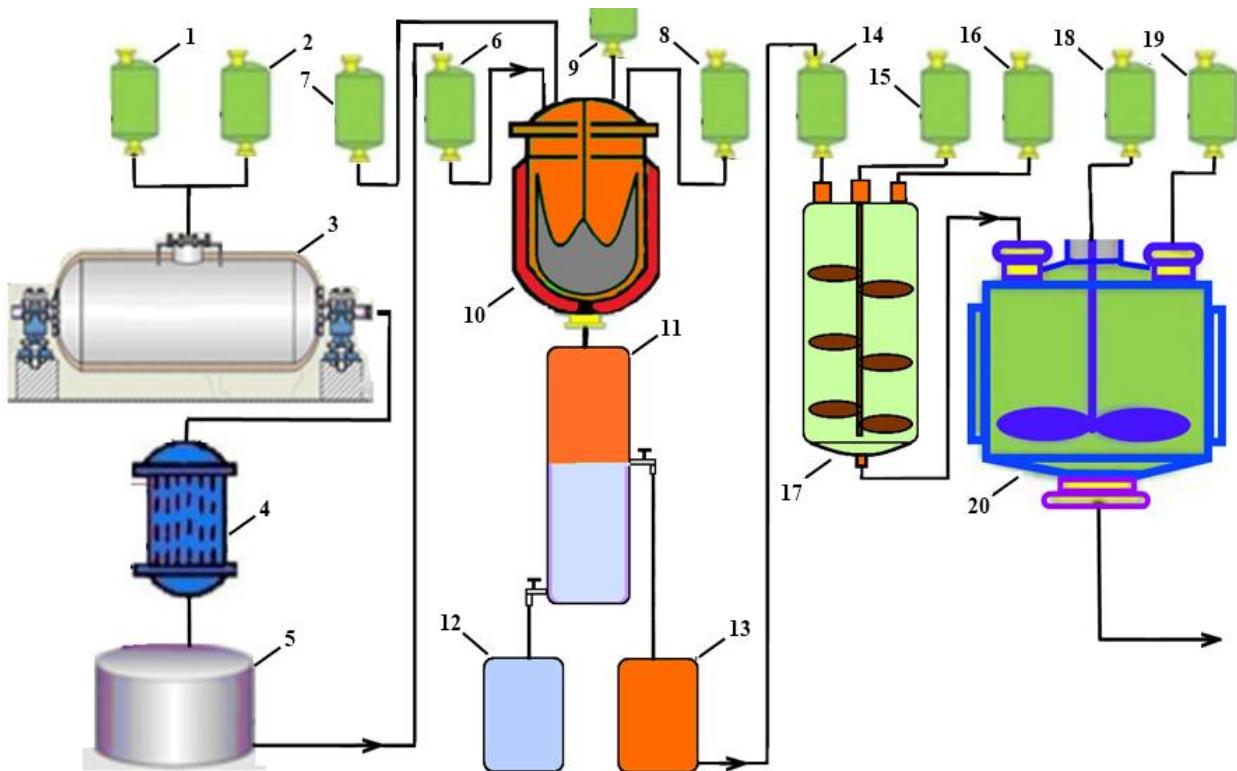


Рис. 28. Технологическая схема получения кремнийсодержащих модификаторов.

1 песок, 2 сода или щелочь, 3 автоклав; 4-фильтр; 5 накопителей; 6-жидкое стекло, 7-соляная кислота, 8-органическая фаза, 9-соль, 10-реактор нейтрализации и экстракции, 11-колонна разложения; 12-насыщенный солевой раствор (неорганическая фаза), 13, 14-кремниевая кислота (органическая фаза), 15-спирт, 16-катализатор, 17, 20-реакторы; 18-глицерин, 19-фталевый ангидрид.

В этой технологии измельченный кварцевый песок из 1 емкости, сода или гидроксид натрия из 2 емкостей загружаются в 3 автоклава. Его обрабатывают в автоклаве при 180-200°C в течение 3-7 часов. В автоклаве кварцевый песок растворяется в щелочи с образованием водорастворимого силикатного раствора - жидкого стекла. Полученный раствор фильтруют через 4 фильтра и после очистки направляют в накопительную емкость 5. Флакон с жидкостью разводится в баке на 6 единиц. Затем его отправляют в следующий (10) реактор. Также в реактор 10 загружают органическую фазу из емкости 7 - изобутиловый спирт или эфир, из емкости 8 - соляную кислоту, из емкости 9 - соль. В этом реакторе жидкое стекло сначала нейтрализуют соляной кислотой, затем раствор насыщают поваренной солью, затем в реактор добавляют изобутиловый спирт в качестве органической фазы, перемешивают и сразу же отправляют в колонку 11. Его разливают отдельно после разделения на фазы в отстойной колонне. В этом случае кремниевая кислота, образующаяся при нейтрализации силиката натрия соляной кислотой, переходит в органическую фазу. В этом органическом растворителе проводят этерификацию кремниевой кислоты спиртами. Для этого кремниевая кислота в органическом растворителе, загружаемом из резервуара 12, спирт, выбранный для этерификации из резервуара 13, направляется в реактор 15. В этом реакторе кремниевую кислоту медленно нагревают при перемешивании до реакции с соответствующим спиртом. При этерификации низшие спирты реагируют

легче, чем высшие спирты, из-за более быстрого радикального обмена. Аллоксисиланы, полученные в результате этерификации, подвергаются реакции поликонденсации с глицерином, мономерами акриловых консервантов, крахмалом и т.д. в реакторе 16. Из этого реактора получают готовый модификатор. Полученный модификатор отправляется в реактор приготовления клея. В реакторе для приготовления клея мочевина-формальдегид добавляется в клей в качестве модификатора в процессе производства смолы. Процесс получения карбамидоформальдегидной смолы осуществляется по общепринятой технологии. Модификатор добавляется до того, как смола будет готова, после завершения всех процессов, и перемешивается в течение 20 минут. Готовая смола затем переносится в дозатор.

**Таблица 3
Стоимость сырья для производства 1 тонны модификатора ГФК-1**

№	Исходных веществ	Цена на сырье, кг/сум	Сырья для получения 1 т. модификатора, кг	Стоимость 1 тонны модификатора, сум
1	Глицерин	4000,0	423,9631	1 695 852,0
2	Фтал ангидрид	29 000,0	336,4055	9 755 774,0
3	Тетраэтоксисилан	31 900,0	239,6313	7 644 228,9
Всего				19 095 854,0

По таблице 3 на производство 1 тонны модификатора ГФК-1 для исходных материалов будет израсходовано **19 095 854,0** сумов.

**Таблица 4
Стоимость сырья для производства 1 тонны модификатора ГФК-2**

№	Исходных веществ	Цена на сырье, кг/сум	Сырья для получения 1 т. модификатора, кг	Стоимость 1 тонны модификатора, сум
1	Глицерин	4 000,0	184	736 000,0
2	Фтал ангидрид	29 000,0	146	4 234 000,0
3	Тетраэтоксисилан	31 900,0	104	3 310 000,0
4	Вода	1 766,0	566	1 000,0
Всего				8 291 000,0

По таблице 4 на производство 1 тонны модификатора ГФК-1 для исходных материалов будет израсходовано **8 291 000,0** сумов.

**Таблица 5
Стоимость сырья для производства 1 тонны модификатора КАСМ-1**

№	Исходных веществ	Цена на сырье, кг/сум	Сырья для получения 1 т. модификатора, кг	Стоимость 1 тонны модификатора, сум
1	Метилметакрилат	15400,0	793,651	12 222 225,40
2	Тетраэтоксисилан	31 900,0	206,349	6 582 533,10
Всего				18 804 758,5

По таблице 5 на производство 1 тонны модификатора ГФК-1 для исходных материалов будет израсходовано **18 804 758,5** сумов.

Таблица 6

Стоимость сырья для производства 1 тонны модификатора КАСМ-2

№	Исходных веществ	Цена на сырье, кг/сум	Сырья для получения 1 т. модификатора, кг	Стоимость 1 тонны модификатора, сум
1	Акрил кислота	22 000,0	172	3 784 000,0
2	Тетраэтоксисилан	31 900,0	52	1 658 800,0
3	Вода	1 766,0	756	1 335,0
Всего				5 444 135,0

По таблице 6 на производство 1 тонны модификатора ГФК-1 для исходных материалов будет израсходовано **5 444 135,0** сумов.

ВЫВОДЫ

1. Разработан низкотемпературный эффективный метод получения водорастворимых силикатов с помощью щелочи и соды из местных кварцевых песков. Показано, оптимальные условия получения водорастворимых силикатов: время измельчения кварцевого песка в шаровой мельнице - 8 часов, время обработки в автоклаве - 3 часа при температуре 180°C, силикатный модуль полученного жидкого стекла - 2,8.

2. Определены оптимальные условия синтеза кремнийсодержащих органических соединений из водорастворимых силикатов. Рекомендовано для получения кремниевой кислоты из жидкого стекла реакций этерификации этиловым спиртом с максимальным выходом – 60%, использовать исходные материалы в соотношении 1:16 моль.

3. Предложено методы синтеза кремнийсодержащих глифталевых смол марки ГФК-1, ГФК-2 на основе глицерина, фталевого ангидрида и тетраэтоксисилана, кремний-акрилсодержащих полимерных материалов марки КАСМ-1, КАСМ-2 на основе метилметакрилата, акриловой кислоты и тетраэтоксисилана, модификатор КФК-1 на основе тетраэтоксисилана, карбамида и формальдегида, модификаторы марки КМ-1, КМ-2 на основе тетраэтоксисилана и крахмала.

4. Определены физико-механические свойства плит, изготовленных на основе измельченного камыша и модифицированного клея. Предложена, для снижения водопоглощения пластинчатых образцов с 78,1% до 48% в ГФК -2, 52% в КАСМ-2 и 58% в КМ-2 рекомендовалось добавить 5% модификаторов в клей на основе карбамида-формальдегида.

5. Предложена технология получения дешевых, улучшенных физико-механических и физико-химических свойств кремнийсодержащих полимерных модификаторов на основе глицерина, акрилатов, крахмала, тетраэтоксисилана и водорастворимых силикатов. Полученные модификаторы внедрены на ОАО «Алматыский горно-металлургический комбинат» для производства модифицированных вяжущих для строительных материалов.

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

**TERMEZ STATE UNIVERSITY
TASHKENT SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE
OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

KHURSHID ESHMURODOV

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR THE OBTAINIG OF
INORGANIC AND ORGANIC COMPOUNDS CONTAINING SILICON ON
THE BASIS OF LOCAL RAW MATERIALS**

**02.00.13 – Technology of inorganic substances and materials based on them
02.00.14 – Technology of organic substances and materials based on them**

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

Termez – 2020

The dissertation topic of the Doctor of Philosophy (PhD) in technical sciences is registered in the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the numbers of B2020.4.PhD/T1908.

The dissertation has been prepared at the Termez State University and Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology.

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

Supervisors:

Turaev Khayit
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Ibragim Umbarov
Doctor of Technical Sciences, Dosent

Official opponents

Amonov Mukhtar
Doctor of Technical Sciences, Professor

Tojiev Panji
Doctor of Philosophy in Technical Sciences

Leading Organization:

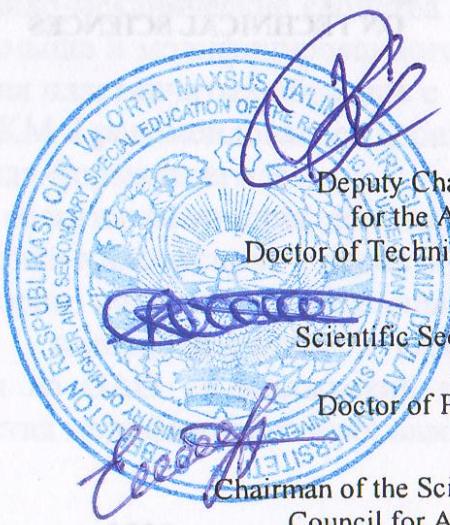
Samarkand State University

The defense will take place “6”01 2021 at “19⁰⁰” hours at a meeting of the Scientific Council PhD.03/30.12.2019.T.78.01 at Termez State University at the address: 190111, Termez, district, pos. Barkamol Avlod, 43 tel: (+99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz.

The dissertation is registered in the Information Resource Center of Termez State University for No.29, which can be found at the IRC (Address: 190111, Termez, 43 Barkamol Avlod st., tel.: (+99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

The abstract of the dissertation has been distributed on «26»12 2020 year

Protocol at the register №8 dated «26»12 2020 year



Kh. Beknazarov

Deputy Chairman of the Scientific Council
for the Awarding of Academic Degrees,
Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher

Sh. Kasimov

Scientific Secretary of the Scientific Council
awarding the scientific degrees,
Doctor of Philosophy in Chemical Sciences

F. Eshkurbanov

Chairman of the Scientific Seminar under scientific
Council for Awarding the Scientific Degrees,
Doctor of Chemical Sciences, docent

INTRODUCTION (abstract of the PhD dissertation)

The aim of the research work is to develop a technology for obtaining inorganic and organic compounds containing silicon based on local raw materials: quartz sand, organic monomers, starch.

Scientific novelty of the research work is in follows:

for the first time, silicon-containing glyphthalic resins of the GFK-1, GFK-2 brands based on glycerol, phthalic anhydride and tetraethoxysilane were synthesized;

silicon-acryl-containing polymer modifiers of KASM-1, KASM-2 brands based on acrylic acid, methyl methacrylate and tetraethoxysilane and KM-1, KM-2 brands based on tetraethoxysilane and starch were obtained;

It was found that the addition of 5% of the synthesized modifiers GFK-2, KASM-2 to the glue based on urea-formaldehyde resin halves the swelling in thickness and volume of the chipboard.

a technology for the production of silicon-containing glyphthalic resins and silicon-acryl-containing polymer modifiers based on local raw materials has been developed.

Implementation of the research results. Based on scientific results obtained in the development of technology for the production of silicon-containing inorganic and organic compounds from local raw materials:

the technology of obtaining modifiers based on glycerin, acrylates, starch, tetraethoxysilane and water-soluble silicates was introduced into practice for the production of silicon-containing modifiers for building binders at Almalyk Mining and Metallurgical Plant JSC certificate of JSC “Almalyk Mining and Metallurgical Plant” No. AA009779 dated December 14, 2020 year). As a result, it is possible to obtain cheap, highly effective modifiers that increase the water and heat resistance of binders used in construction.

The synthesized silicon-containing modifiers GFK-2, KASM-2, KFK-1 have been introduced into practice at JSC Almalyk Mining and Metallurgical Plant in the production of modified binders for building materials (certificate of JSC “Almalyk Mining and Metallurgical Plant” No. AA009779 dated December 14, 2020 year). As a result, it is possible to increase the water and heat resistance of the obtained modified binders up to 2 times.

The structure and volume of dissertation. The content of the dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation is 108 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУКЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS**

I бўлим (I часть; part I)

1. Eshmurodov X., Turaev X., Djalilov A., Geldiev Yu., Babamuratov B “Development of carbamide-formaldegide smola-based glue compositions modified with silicon organic compounds” // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. -№7-8, 2020. -P.37-41. (02.00.00, №2)
2. Эшмуродов Х.Э., Гелдиев Ю.А., Тўраев Х.Х., Джалилов А.Т. “Синтез и исследование олигомеров на основе эфиров кремниевой кислоты” // Universum: Химия и биология, -Т.7., -№73, -2020. -С.46-49. (02.00.00., №2)
3. Эшмуродов Х.Э., Гелдиев Ю.А., Тўраев Х.Х., Джалилов А.Т. Суюнов Ж.Р. “Получение и исследование модифицированных глифталевых смол с кремнийорганическим соединением” // Universum: Технический науки, -В.12(81). -Ч.5. Декабрь 2020.-С.4-8. (02.00.00., №1)
4. Эшмуродов Х.Э., Гелдиев Ю.А., Тўраев Х.Х., Джалилов А.Т., Умбаров И.А., Бабамуратов Б.Э. “Получение и исследование кремнийсодержащий карбамидоформальдегидной смолы” // Universum: Технический науки, -В.12(81). -Ч.5. Декабрь 2020.-С.9-13. (02.00.00., №1)
5. Эшмуродов Х.Э., Тўраев Х.Х., Джалилов А.Т., Умбаров И.А., Гелдиев Ю.А. Кремний тутган композитлар синтези ва тадқиқоти // Ўзбекистон Миллий университети хабарлари, -Т.3, -№2, -2020. -С.212-216 (02.00.00., №12)
6. Эшмуродов Х.Э., Тўраев Х.Х., Джалилов А.Т., Умбаров И.А., Гелдиев Ю.А. “Кремнийорганик бирималар билан модификация қилинган глифтал смолалар олиш” // Бухоро муҳандислик-технология институти “Фан ва технологиялар тараққиёти” илмий-техникавий журнали, -Бухоро, -2020. -№6. -4-7-б. (02.00.00., №14)
7. Eshmurodov X.E., To‘raev X.X., Djalilov A.T., Geldiev Yu.A. Kraxmal asosida kremniyorganik polimer kompozitlar sintezi va tadqiqoti // Самарқанд давлат университети илмий ахборотномаси. -2020. -№ 5(123). 15-18-б. (02.00.00, №9)

II бўлим (II часть; part II)

8. Eshmurodov X., Geldiev Yu., Turaev X., Djalilov A. “Obtaining organosilicon glyphthalic resins”. Science and education in the modern world: challenges of the XXI century. October 22, 2020 in Nur-Sultan (Astana), Kazakhstan, -р. 93.
9. Эшмуродов Х.Э., Тўраев Х.Х., Джалилов А.Т., Гелдиев Ю.А. “Кремнийорганик бирималар билан модификацияланган смолалар олиш”. // “Actual problems of modern science and innovation in the Central Asian region” халқаро конференция материаллари. Жиззах. 26 сентябрь 2020 йил. -31-35-б.
10. Эшмуродов Х.Э., Гелдиев Ю.А., Тўраев Х.Х. “Кремний тутган метакрилатлар синтези ва тадқиқоти” // “Табиий фанлар асосидаги долзарб

муаммолар ва инновацион технологиялар” мавзусидаги халқаро илмий-амалий анжуман материаллари 2020 йил 20-21 ноябрь - 291-294 б.

11. Эшмуродов Х.Э., Гелдиев Ю.А., Тўраев X.X. “Модификацияланган крахмал олиш ва тадқиқ қилиш” // “Табиий фанлар асосидаги долзарб муаммолар ва инновацион технологиялар” мавзусидаги халқаро илмий-амалий анжуман материаллари, -2020 йил -20-21 ноябрь, - 566-569-б.

12. Эшмуродов Х.Э., Тўраев X.X., Гелдиев Ю.А. “Кремний сақловчи олигомерлар синтези ва тадқиқоти” “Техника ва технологик фанлар соҳаларининг инновацион масалалари” мавзусидаги халқаро илмий-техник анжуман материаллари. -Термиз. -2020 йил 22 сентябрь. -214-216 б.

13. Эшмуродов Х.Э., Гелдиев Ю.А., Тўраев X.X., Рамазонов С.О. “Кремний кислота эфирлари асосида олигомерлар синтези ва тадқиқоти” Академик А.Ф.Фаниевнинг 90 йиллигига бағишиланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” VI республика илмий-амалий онлайн анжумани материаллари. 2020 йил 24 апрел. Термиз, -2020, -252-254-б.

14. Эшмуродов Х.Э., Тўраев X.X., Гелдиев Ю.А., Холмуродова С.А., Шайманова Р. “Кремнийорганик бирикмалар асосида фенол-формалдегид ва карбамид-формалдегид смолалар ўрнини босувчи елим таркибларини ишлаб чиқиши”. Академик А.Ф.Фаниевнинг 90 йиллигига бағишиланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” VI республика илмий-амалий онлайн анжумани материаллари. -2020 йил 24 апрел. –Термиз, -2020, -254-257-б.

15. Эшмуродов Х.Э. “Махаллий хомашёлар асосида кремнийорганик бирикмалар олиш технологиясини ишлаб чиқиши” Профессор-ўқитувчиларнинг 2019 йилги илмий-тадқиқот ишлари якунига бағишиланган қирқ бешинчи илмий-амалий конференция материаллари. –Термиз, -2020, -26 май, -87-89 б.

16. Eshmurodov X., Turaev X., Djalilov A., Geldiev Yu., Shaymanova R. “Obtaining, research and application of modified carbamide-formaldehyde resins” // Международный симпозиум “Инновационные технологии в производстве строительных материалов и конструкций”, 27-28 ноября 2020, Ташкент. -2020. -с.55-61.

17. Эшмуродов Х.Э., Тўраев X.X., Джалилов А.Т., Умбаров И.А., Гелдиев Ю.А. “Метилметакрилат асосида кремний сақлаган акрилат синтези ва тадқиқоти” // Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари. Республика илмий-амалий онлайн-анжумани. -2020 йил 4-5 декабрь. -Бухоро -2020. 465-468-б.

18. Эшмуродов Х.Э., Гелдиев Ю.А., Тураев X.X., Умбаров И.А. Джалилов А.Т. Кремний сақлаган глифтал смолаларнинг термик таҳлили // “Илмий ва инновацион фаолиятни ривожлантириш бўйича давлат бошқаруви тизими такомиллаштирилиши–давр талаби” IV Халқаро конференция-симпозиум – 18-19 декабрь, Тошкент. -2020. -46-48-б.

Босишга рухсат этилди 25.12.2020 й.
Бичими 84x60 1/16. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди. Шартли босма табоғи 2,7.
Адади 100. Буюртма № 11.

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

