



<b>B.A.Koushimov, M.M.Mamatkulov, E.B.Alishov</b> Energy storage and its use in drying agricultural products.....	103
<b>A.Irgashev, K.K.Mirzayev, B.A.Irgashev</b> Change intervals units cars.....	108
<b>J.E.Safarov, Z.A.Abduraxmanova</b> Medicinal plants as an object of drying.....	113
<b>A.A.Akhmetov, I.I.Usmanov, D.A.Ruziev</b> High clearance, high flexible, unitized front axle for universal tractor.....	118
<b>B.A.Kayumov</b> Revealing of critical elements defining reliability of the power supply system of engines.....	123

## CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY, ECOLOGY

<b>Z.B.Alimov</b> Complex processing reservoir water for produce fresh water and concentrate of microelements.....	130
<b>3.X.Islamov, A.M.Ahmedov, U.B.Shavkunov</b> Processing and use of the water waste of the silk industry.....	134
<b>A.I.Ismailov</b> Antipiren natural silk modification compositions on the basis of 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin with 3-hlor-1,2-oksipropan.....	139
<b>I.A.Safayev, M.N.Musayev, Sh.F.Khodjayev</b> Features of diallyl radical monomer polymerization based on allyl bromide and piperidine.....	143

## OIL AND GAS

<b>Sh.Akramov, Sh.Kh.Umedov, Sh.Kh.Mirsaatova, J.F.Nuriddinov</b> oil displacement under the action of an electric field.....	149
<b>A.A.Kadirov, N.A.Kadirov, H.Ahmedov</b> Intensification gold ore dressing of the process of flotation using surface active substance.....	153
<b>I.A.Eshmukhamedov, M.A.Safaev, M.S.Mirzarahimov</b> Complex method and technology peelings gas surge from dioksida sulphurs.....	158
<b>R.Makhamatkhodjayev</b> On high strength and high adhesion properties of the mixture coating.....	164
<b>Sh.Kayumov, A.A.Shakirov</b> Hidrodinamical method peelings sewage water from hard articles polluted oil products at boring.....	169

## ON EARTH SCIENCES

<b>A.Isahodzhaev, A.I.Tangirov, B.N.Urunov, T.B.Ishbobaev</b> Geological - genetic models of formation uranium and uranium-rare metal deposits in the ancient strata central region.....	174
<b>D.Kayumov, G.Dj.Gulyamov</b> Study of the effect of capillary moisture on the density of saline soils.....	180
<b>S.Kazakov, V.R.Rakhimov, A.T.Nizamova</b> Technique of definition of a direction of tectonic pressure by results of the natural measurements spent in mine conditions.....	185

## REPORTS

<b>S.Bakiyev, O.Sh.Ismayilov, Z.A. Abdurakhmonova, I.A.Bakiyeva</b> Modern problems of sustainable development of agriculture and farming.....	193
<b>I.Matyakubova, P.R.Ismatulaev, Sh.A.Turaev, X.Sh.Jabborov</b> Technical regulations as the main tool in choosing the safety requirements.....	196
<b>I.Magrupov, N.M.Mambetov</b> <i>Monitoring and accreditation of the syllabus of continuing education</i> .....	

Полученный концентрат исследован в Центральной лаборатории при ГП институте «ГИДРОИНГЕО» и результаты показали, что концентрат богат йодом (более 400 мг/л), бромом (более 1200 мг/л), магнием (более 11700 мг/л) и другими минералами, важными для жизнедеятельности живых организмов [5].

Полученные концентраты микроэлементов (йод-бром-магний) использованы в растениеводстве как биостимуляторы роста риса, в каракулеводческом хозяйстве в качестве биологически активной добавки (БАД), для поения пастбищных овец и дали положительные результаты. Данные концентраты также могут быть широко применены при выведении новых сортов и видов животных и растений с их адаптацией к определенным географическим и климатическим регионам [6].

Таким образом, предлагаемая технология позволяет получать опресненные воды и обогащенные концентраты йодом, бромом, магнием и другими ценными микроэлементами, применяемые в растениеводстве как биостимуляторы роста, для устранения микроэлементоза в животноводстве и в качестве биологически активной добавки.

*Статья подготовлена на основе полученных результатов по гранту НОТ-2013-8-13 «Создание технологической линии по производству йодо-бром-магниевого концентрата и опресненной воды на нефтегазоконденсатном месторождении "Южный Кемачи"».*

### Литература

1. Robert L. Somerville, John L. Sullivan, Samuel F. Sweat. Method of converting brines to useful products. Patent US4634533. Publication date Jan 6, 1987.
2. Литвиненко В.И., Варфоломеев Б.Г. Способ комплексной переработки попутных вод нефтяных месторождений. Патент RU 2189362 от 20.09.2002.
3. Муслимов Р.Х. и др. Способ получения брома из пластовой воды нефтяного месторождения. Патент RU 2107021. Дата публикации: 20.03.1998 г.
4. Норкулова К.Т., Алимов З.Б., Маматкулов М.М.. Способ комплексной переработки пластовых вод с получением концентрата микроэлементов и пресной воды и утилизацией факельных газов и отходов опреснения. Заявка на патент РУз IAP 20140358 от 27.08.2014 г.
5. Норкулова К.Т., Алимов З.Б., Кудратов А.М., Маматкулов М.М.. Комплексная переработка пластовой воды с использованием вакуум-выпарной установки и ее автоматизация. //Химико-технологический журнал. – Ташкент, 2014. №3. С.56-61.
6. Норкулова К., Алимов З., Умаров В., Маматкулов М. Устранение микроэлементоза в частично замкнутой экосистеме за счет внутреннего сырья. //Международный сельскохозяйственный журнал. – М., 2013. №5 – 6. С. 89 – 90.

УДК 541.64:542.728

## ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДНЫХ ОТХОДОВ ШЕЛКОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Б.Х.Исламов, А.М.Ахмедов, У.Б.Шавкунов (ГИИМ)

*В статье рассматривается использование водных отходов серицина натурального шелка в качестве второго компонента при получении интерполимерных комплексов. Приведены результаты комплексных исследований особенностей взаимодействия макромолекул серицина натурального шелка и карбоксиметилцеллюлозы с различными физико-химическими и структурными методами, а также представлены образования интерполимерных композитных материалов на их основе. Получены экологически безвредные и экономически целесообразные интерполимерные комплексы, стабилизированные водородными связями. Показано, что созданные интерполимерные комплексы различных модификаций позволяют использовать их в различных отраслях экономики, в том числе с целью утилизации отходов серицина натурального шелка.*

*Maqolada tabiiy ipakning suvli serisin chiqindilarini interpolimer komplekslari olish jarayonida yani ikkinchi komponent sifatida ishlatilishi ko'rsatilgan. Maqolada har xil fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida karboksimetilsellyuloza bilan tabiiy ipakning serisini akromolekulalari o'zaro ta'sirlashuvi asosiy xususiyatlari o'rganilgan. Shuningdek karboksimetilsellyuloza bilan tabiiy ipak serisini asosida har xil maqbul nisbatlarda interpolimer kompozit materiallari hosil bo'lishi yoritib berilgan. Natijada karboksimetilsellyuloza bilan tabiiy ipak serisini asosida ekologik toza va iqtisodiy ma'bul interpolimer komplekslari olindi. Olingan interpolimer komplekslari qishloq va suv xo'jaligining turli sohalarida ishlatilishi qayd etilgan shuningdek ushbu yo'l bilan ipakchilik sanoatida hosil bo'ladigan serisin chiqindilarini qayta ishlash imkoniyatlari ko'rsatib o'tilgan.*

*The article discusses the use of water waste of serisin of natural silk as the second component in the preparation of inter polymer complexes. The paper presents the complex research and study or the interaction of macromolecules of serisin of the natural silk and karboksimetilselluloza, with different physicochemical and structural methods, and also revealed the formation of interpolimer composite materials based on them. There were obtained environmentally friendly and economically feasible interpolimer complexes stabilized by hydrogen bonds. The resulting interpolimer complexes of various modifications, promote their use in various sectors of the economy, as well as in the waste disposal of the serisin of the natural silk. Received the interpolimeric complexes of various updatings stabilised their uses in various branches of a national economy, and also recycling of a waste serisin natural silk are received.*

**Ключевые слова:** шелк, фиброин, серицин, карбоксиметилцеллюлоза, отход текстильной промышленности, растворимость, вязкость, оптическая плотность.

В последние годы в текстильной промышленности проводятся определенные мероприятия по использованию вторичных материальных ресурсов, однако уровень применения важных видов отходов в настоящее время еще нельзя признать удовлетворительным.

В шелкомотальном производстве при разматывании коконов шелкопряда, в зависимости от условий процесса, растворяется некоторое количество белковой части – серицина. Кроме того, частично удаляются и другие вещества, сопутствующие фиброину. Шелк-сырец может характеризоваться примерно следующим составом: фиброин – 70 – 80%, серицин – 20 – 25%, аминокислоты, полипептиды и минеральные вещества – 0,8 – 1% [1–4].

Серицин – высокомолекулярное белковое соединение – гетерогенен представляет собой бесструктурную массу, в которую вмонтировано большое количество небольших глобулярных образований и незначительное – молекулярных образований фибриллярного характера. Глобулярные образования неодинаковы.

Надмолекулярные образования нативного серицина (глобулы, цепочки глобулярных образований, фибриллоподобные образования) различно ориентированы относительно оси нити (по диагонали, параллельно оси и по пересекающим друг друга диагоналям) и создают подобие сетчатых структур.

Указанные выше образования по своей форме и структуре резко отличаются от фибриллярных пучков фиброина – они не имеют строгой ориентации в направлении оси волокон и спиральной фибриллярной структуры. Элементарный состав серицина: углерод – 44,32 – (46,29%), водород – 5,72 – (6,42%), азот – 16,44 – (18,33%), кислород – 30,35 – (32,5%), сера – (0,15%). Химическая формула серицина  $C_{16}H_{25}N_5O_8$ . Для серицина характерен высокий выход оксиаминокислот, особенно серина, более высокое по сравнению с фиброином содержание дикарбоновых аминокислот и диаминокислот, а также наличие аминокислоты цистина, содержащей серу.

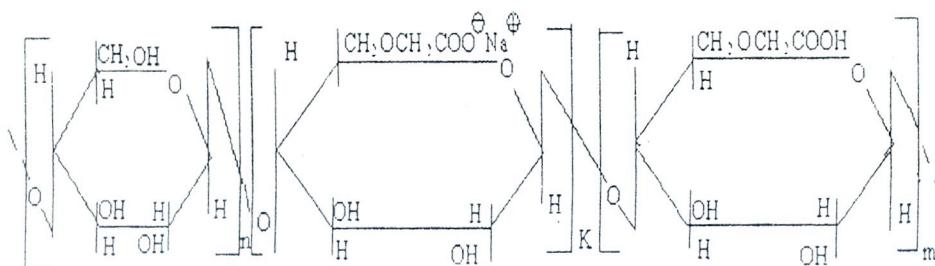
Серицин нерастворим в органических растворителях, но растворим в воде, водных растворах щелочей и кислот. Растворимость серицина в воде, резко отличающая его от фиброина, обусловлена особенностями химического строения: высоким содержанием

полярных, способных гидратироваться групп в боковых цепях, менее упорядоченным расположением цепей с меньшим межмолекулярным взаимодействием между ними. Растворимость серицина в воде зависит от температуры: если она ниже  $90^{\circ}\text{C}$ , серицин только ограниченно набухает и практически в раствор не переходит; при более высокой температуре набухание становится практически неограниченным и начинается растворение.

Растворимость серицина также существенно зависит от реакции среды и резко возрастает в растворах кислот и особенно щелочей, что понятно при учете амфотерности серицина как белкового тела, способности его соединяться с кислотами и щелочами, с образованием ионизируемых солей с более высокой сольватацией. Получаемые после обработки шелка – сырца водные растворы серицина характеризуются желатинизацией – переходом из состояния золя в гель. Серицин, хотя и аморфное вещество, но из-за преобладания кислотной функции является слабой кислотой [1-4].

Одной из основных задач химии высокомолекулярных соединений является управление химическими реакциями с целью получения веществ, строение которых обеспечивает необходимый комплекс физических и химических свойств. Решение этого вопроса упирается в проблему связи условий, характеризующих структуру полимера, с его свойствами [5].

В работе использовали очищенную карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) Наманганского химического завода, полученную методом гетерогенной твердофазной этерификации сульфатной древесной целлюлозы монохлоруксусной кислотой, со степенью замещения (СЗ) 80 и полимеризацией 550, следующего строения



Как видно, КМЦ – слабая поликислота, константа диссоциации ее зависит от степени замещения (СЗ). Растворимость КМЦ в воде также зависит от СЗ. При уменьшении СЗ от 50 до 20 растворимость ее снижается. КМЦ является полидисперсной по молекулярной массе и полифункциональной по химическому составу. При этом полифункциональность КМЦ зависит как от степени замещения, так и от рН-среды. При низких значениях рН ионизация карбоксильных групп и полифункциональность КМЦ повышается, что показано на схеме.

Целью нашей работы является получение интерполимерных комплексов на основе водных растворов серицина натурального шелка (СНШ) и Na-карбоксиметилцеллюлозой (Na-КМЦ) и изучение их физико-химических свойств.

Интерполимерные комплексы (ИПК) получены смешиванием эквимольных водных растворов Na-КМЦ и СНШ при комнатной температуре. Водный раствор СНШ получали методом отварки натурального шелка с концентрацией 60 – 70%, к расчетному количеству раствора СНШ добавляли водный раствор Na-КМЦ (0,1 моль/л) при постоянном перемешивании. Затем в смесь растворов добавляли HCl до значения рН=2-3, процесс проводили в течение 2 – 3 часов при различных температурах. Полученные интерполимерные комплексы отделяли фильтрацией, промывали дистиллированной водой до нейтральной рН-среды. Составы фаз исследовали методом ИК-спектроскопии.

Для изучения степени набухания использовали пленки прямоугольной формы, имеющие площадь  $4\text{ см}^2$  и толщину 50 – 80 мкм. Образцы помещали в закрытые боксы и

заливали водными растворами с различными заданными значениями pH. Через определенные промежутки времени образец вынимали из раствора, просушивали фильтровальной бумагой, помещали в заранее взвешенный бюкс и определяли массу.

Потенциметрическое титрование растворов проводили на универсальном ионометре ЭВ-74 со стеклянными и хлорсеребряными электродами при  $298 \pm 0,1$  К. Вязкость растворов полимеров измеряли с помощью вискозиметра «Убеллоде» при  $298 \pm 0,1$  К. Оптическую плотность растворов в видимой области спектра определяли на спектрофотометре СФ-46 с кварцевыми кюветами толщиной  $\sim 1,0$  см. Измерения проводили при длине волны  $\lambda = 549,5$  нм. ИК-спектры получали на спектрофотометре UR-20, для чего готовили образцы в виде пленок толщиной 10 – 15 мкм.

Наличие карбоксильных групп в цепи Na-КМЦ и атомов азота и водорода в полимере СНШ способствовало проявлению взаимодействия между полимерами, то есть образованию ИПК, подтвержденному методом потенциометрии. Взаимодействие полимеров в водных растворах сопровождалось помутнением, а при больших концентрациях – выпадением ИПК в осадок.

На рис.1 показана зависимость изменения pH, приведенной вязкости и оптической плотности растворов ИПК, полученного на основе Na-КМЦ и СНШ при различных их молярных соотношениях и температуре.

При смешении растворов Na-КМЦ с раствором поликатиона СНШ наблюдалось существенное увеличение значения pH смеси растворов (кривая 1) до соотношения смешиваемых компонентов 1:1 (моль/л). Наблюдаемый излом на графике указывает на максимальное взаимодействие между компонентами ИПК.

Полученные результаты хорошо согласуются с измеренными значениями приведенной вязкости водных растворов  $Z = \text{КМЦ}/\text{КМЦ} + \text{СНШ}$ . Как видно (кривая 2), значения приведенной вязкости уменьшаются до состава 1:1 и далее не изменяются. Точки перегиба на кривых вязкости соответствуют составу максимального выхода интерполимерного комплекса Z, что, по-видимому, объясняется конформационным превращением реагирующих макромолекул при взаимодействии белка серицина с полимером КМЦ. Дальнейшее сохранение значения вязкости растворов смесей при отношениях  $Z > 1$  обусловлено появлением в системе избыточного СНШ, не связанного в комплексе.

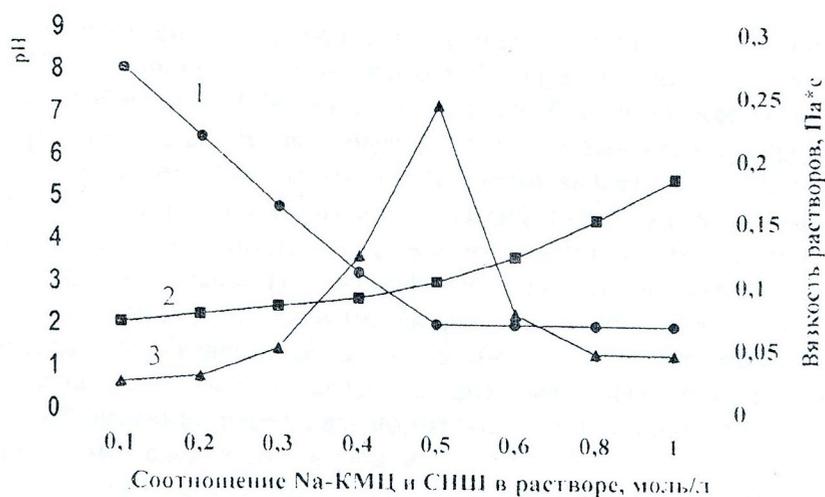


Рис. 1. Зависимость изменения pH (кривая 1), приведенной вязкости (кривая 2) и оптической плотности (кривая 3) растворов с изменением соотношения серицина и Na-КМЦ в них, моль/л.

Аналогичные результаты получены и при изучении реакции КМЦ с СНШ методом изменения оптической плотности от соотношения компонентов ( $D=fZ$ ) (кривая 3). Разные количества растворов полианиона добавлялись к заранее определенному количеству поликатиона и после образования комплекса измерялась оптическая плотность. Как видно из рис. 1, (кривая 3), максимальная мутность для интерполимерных комплексов КМЦ – СНШ соответствует значению при  $Z = 1$ .

Химическое взаимодействие КМЦ с СНШ подтверждается также методом ИК-спектроскопии (рис. 2). В ИК-спектре продукта реакции появляются полосы в области  $1740 \text{ см}^{-1}$ , характерные соответственно для Н-связи, а также смещение полосы поглощения  $\nu\text{C=O}$  в высокочастотную область на  $30\text{...}40 \text{ см}^{-1}$  обусловлено образованием Н-связей между карбоксильными группами Н-КМЦ и  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$  – группами СНШ (кривая 2). На рис. 2 для сравнения приведены ИК-спектры КМЦ (рис. 1), полученные при  $\text{pH}=2,5$ . Наличие полосы в исходном КМЦ при  $1710 \text{ см}^{-1}$  характерно для  $\text{COOH}$ -группы.

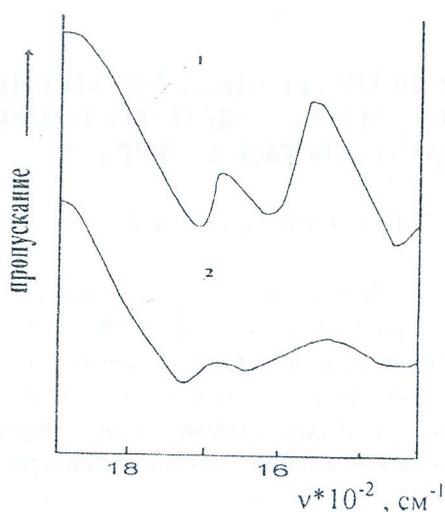


Рис. 2. ИК-спектры исходного Na-КМЦ (кривая 1) и полученных материалов на их основе (кривая 2)

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об эквимольном соотношении полимерных компонентов в комплексе. Продукты взаимодействия КМЦ с СНШ могут представлять собой либо ИПК при соотношении  $Z=1$ , либо смеси ИПК и одного из полимеров – КМЦ и белка СНШ. В свою очередь, это показывает, что перспективным способом утилизации отходов серicina натурального шелка является использование их в процессе получения ИПК для изготовления различных модифицированных материалов.

Исследования показали возможность создания и применения различных модификаций полимерных комплексов, обладающих специфическими свойствами. Полученные интерполимерные комплексы обладают высокими гидрофобными свойствами, что позволит использовать их в качестве гидрогелей в сельском хозяйстве. Гидрогель можно вносить в почву при зяблевой вспашке почвы, с целью сохранения влаги при заделке семян хлопчатника в засушливый, весенний период для нормального роста и развития всходов.

В результате приходим к следующим выводам:

1. Получены экологически безвредные и экономически целесообразные интерполимерные комплексы, стабилизированные водородными связями.

2. Полученные интерполимерные комплексы различных модификаций позволяют использовать их в различных отраслях экономики, а также для утилизации отходов серicina натурального шелка.