

**ТОШКЕНТ ТЎҚИМАЧИЛИК ВА ЕНГИЛ САНОАТ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.Т.08.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ
БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ ТЎҚИМАЧИЛИК ВА ЕНГИЛ САНОАТ ИНСТИТУТИ

НАБИЕВ НАБИЖОН ДОНЪЁРОВИЧ

**ПАЙВАНД СОПОЛИМЕРЛАНИШ ОРҚАЛИ МАХСУС ХОССАЛИ
ТЎҚИМАЧИЛИК МАТЕРИАЛЛАРИНИ ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ
ИШЛАБ ЧИҚИШ**

05.06.02 – Тўқимачилик материаллари технологияси ва хомашёга дастлабки
ишлов бериш

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

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси**
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
по химическим наукам**
**Contents of dissertation for doctor of philosophy (PhD)
in chemical science**

Набиев Набижон Доньёрович

Пайванд сополимерланиш орқали махсус хоссали тўқимачилик
материалларини олиш технологиясини ишлаб чиқиш.....3

Набиев Набижон Доньёрович

Разработка технологии получения текстильных материалов со
специальными свойствами на основе привитой сополимеризации.....21

Nabiev Nabijon

Development of technology for producing textile materials with
special properties based on grafted copolymerization.....39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works.....56

**ТОШКЕНТ ТЎҚИМАЧИЛИК ВА ЕНГИЛ САНОАТ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.Т.08.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ
БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ ТЎҚИМАЧИЛИК ВА ЕНГИЛ САНОАТ ИНСТИТУТИ

НАБИЕВ НАБИЖОН ДОНЪЁРОВИЧ

**ПАЙВАНД СОПОЛИМЕРЛАНИШ ОРҚАЛИ МАХСУС
ХОССАЛИ ТЎҚИМАЧИЛИК МАТЕРИАЛЛАРИНИ ОЛИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**05.06.02 – Тўқимачилик материаллари технологияси ва хомашёга дастлабки
ишлов бериш**

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

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.4.PhD/К270 рақам билан рўйхатга олинган

Диссертация Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус ва инглиз) Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институти ҳузуридаги Илмий кенгаш веб-саҳифасида (www.titli.uz) ва “Ziyonet” ахборот таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар: **Рафиков Адхам Салимович**
Кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар: **Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич**
кимё фанлари доктори, профессор

Кудышкин Валентин Олегович
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот: **Тошкент кимё-технология институти**

Диссертация ҳимояси Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.27.06.2017.T.08.01 рақамли Илмий кенгаш асосида бир марталик Илмий кенгашнинг 2020 йил “___” январь соат ___ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100100, Тошкент ш., Шохжаҳон-5, тел: (+99871) 253-06-06, 253-08-08, факс 253-36-17; e-mail: titlp_info@edu.uz, Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институти маъмурий биноси, 2-қават, 222-хона).

Диссертация билан Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (____-рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 100100, Тошкент ш., Шохжаҳон-5, тел: (+99871) 253-06-06, 253-08-08.

Диссертация автореферати 2020 йил “___” январь куни тарқатилди.
(2020 йил “___” январьдаги ___ – рақамли реестр баённомаси).

Б.О.Онорбоев
Илмий даража берувчи Илмий
кенгаш раиси, т.ф.д.

А.Э.Гуламов
Илмий даража берувчи Илмий
кенгаш илмий котиби, т.ф.д.

Х.А.Алимова
Илмий даража берувчи Илмий
кенгаш қошидаги бир марталик
илмий семинар раиси, т.ф.д.

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда материалларга гидрофоб, оловбардош, лиофоб ва бошқа махсус хосса бериш мақсадида яқуний пардозлаш жараёнлари тўқимачилик кимёсининг асосий йўналишларидан бири бўлиб қолди. Юқори технологияли ишлаб чиқариш, саноат тармоқларининг ихтисослаштирилиши даврида объектлар ва ишчиларни ҳимоя қилиш учун бундай тўқимачилик материаллари ишлаб чиқаришга бўлган талаб мунтазам ортиб бормоқда. Модификацияловчи моддаларни материалнинг толаларига кимёвий бириктириш эксплуатация жараёнида уларнинг махсус хусусиятларини сақлаб қолинишини таъминлайдиган энг истиқболли усул ҳисобланади.

Жаҳонда тўқимачилик материалларига гидрофоб ва оловбардошлик хусусиятларини бериш йўналишида турли хил кимёвий бирикмаларни синтез қилиш ва ишлов бериш жараёнларини такомиллаштириш тадқиқ этилмоқда. Тўқима целлюлозаси, фиброини ёки синтетик полимери билан модификация қилувчи моддаларнинг кимёвий таъсирлашув қонуниятларига етарлича эътибор қаратилмаганлиги туфайли ишлатилиш вақтида материалларнинг гидрофоб, оловбардошлик хоссаларини камайиши кузатилмоқда. Таркибида азот, бор, фосфор, кремний сақлаган бирикмалар билан табиий ва синтетик полимерларнинг таъсирлашувини тадқиқ этиш катта аҳамиятга эга.

Мамлакатимизда пахта, нитрон, табиий ипак ва уларнинг турли кўринишдаги аралашмалари асосида антипирен ва гидрофоб моддаларни қўллаш билан махсус тўқимачилик материалларининг янги ассортиментини яратиш бўйича жадал тадқиқотлар олиб борилмоқда. Натижада табиий ва синтетик полимерлар билан функционал-актив мономерларнинг пайванд сополимерлари синтез қилинди, физик-кимёвий, ёнғин-техник ва гидрофоб хоссалари аниқланди. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ принципал жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш, шу асосда ички ва ташқи бозорда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлаш вазифалари белгиланган. Бу борада тўқимачилик толалари юзасида модификацияловчи мономерлар ва моддаларни пайванд сополимерланиши асосида махсус тўқимачилик материалларини олиш технологиясини ишлаб чиқаришга қаратилган илмий тадқиқотлар алоҳида аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг “2017 - 2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси” 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон, “Ўзбекистон Республикасини 2019–2021 йилларда инновацион ривожлантириш стратегиясини тасдиқлаш тўғрисида” 2018 йил 21 сентябрдаги ПФ-5544-сон фармонлари, “2017–2019 йилларда тўқимачилик ва тикув-трикотаж саноатини янада ривожлантириш чоралари дастури тўғрисида” 2016 йил 21 декабрдаги

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017–2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони

ПҚ-2687-сон қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

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

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Функционал-актив мономерларни целлюлоза, крахмал, хитозан, коллаген, ипак фиброини, минерал тўлдирувчиларга пайванд сополимерланиш қонуниятлари ва пайванд сополимерларнинг хоссалари бўйича тадқиқотларни Gao Ya-feng, N.C.Karmakar, Kh.M.Mostafa, Dong Yan-mao, V.Pimpon, Н.Л.Мельник, Wang Li-Qun, Yang Yang, Liu Yinghai, Н.Колья, V.K.Thakur, F.E.Okieimen, I.C.Eromosele, Vasile Cornelia, Y.Teramoto, L.O.Ekebafе, Mishra Anuradha, А.Н.Озерин, А.Е.Махолова, Fares Mohammad, Ю.Д.Семчиков, М.А.Брук, З.Б.Андрианова, Л.А.Смирнова ва бошқа тадқиқотчилар бажаришган. Тўқимачилик материалларини якуний пардозлашнинг ўзига хос хусусиятларини М.Н.Гусева, Г.Е.Кричевский, А.М.Киселев, Xie Kongliang, V.Takke, Kale Kiran, J.H.Jun, K.P.Chelmani ва бошқалар тадқиқ этишган.

Ўзбекистонда академиклар М.А.Асқаров ва С.Ш.Рашидоваларнинг илмий мактабларида мономерларнинг табиий полимерлар билан пайванд сополимерланиши бўйича тадқиқотлар олиб борилади. Табиий ва кимёвий толалар асосида тайёрланган тўқимачилик материалларининг янги турларини яратиш, материалларга махсус хусусиятларни бериш учун якуний пардозлаш масалалари К.Э.Эргашев, М.З.Абдукаримова, Х.А.Алимоваларнинг илмий ишларида кўриб чиқилган.

Полимерланиш жараёни қонуниятлари ва турли мономерларнинг табиий полимер ва тўлдирувчилар билан пайванд сополимерларининг хоссалари аниқланган. Материалга гидрофоблик ва оловбардошлик бағишловчи ноорганик ва органик моддалар билан якуний пардозлаш жараёнида тўқимачилик материалларига махсус хоссалар беришнинг қатор усуллари мавжуд. Бироқ, махсус тўқимачилик материалларини олишда пайванд сополимерланиш ва якуний пардозлаш жараёнларини бирлаштиришга етарлича эътибор берилмаган.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг Ф-7-08 “Кимёвий ва табиий толалар асосидаги аралаш материалларни кимёвий пардозлаш асосларини тадқиқ этиш ва ишлаб чиқиш” (2012–2016 йй.), Ф-7-02 “Функционал-актив мономерларнинг толалар ва тўлдирувчилар юзасида пайванд сополимерланиши” (2012–2016 йй.) ва А-12-9 “Табиий ва синтетик пайванд сополимерлар асосида толали материаллар олиш” (2015–2017 йй.) мавзуларидаги фундаментал ва амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади пайванд сополимерланиш асосида махсус хоссали тўқимачилик материаллари олиш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

акрил мономерларининг целлюлоза билан пайванд сополимерланиши шароитлари ва схемасини аниқлаш;

жараён кинетикаси ва шароитларини пайвандланиш параметрлари ва пайванд сополимерларнинг хоссалари билан боғлиқлигини тадқиқ этиш;

пайванд сополимерланиш асосида гидрофоб тўқимачилик материалларини олиш;

пайванд сополимерланиш асосида оловбардош тўқимачилик материалларни олиш;

пайванд сополимерланиш ва тўқимачилик материалларини гидрофоб ёки оловбардош якуний пардозлашнинг бирлашган технологиясини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти акрил мономерлари, калий персульфат, полимер эмульсиялари, гидрофоб композиция, оловбардош композиция, пахта целлюлозаси, пахта ва пахта-нитрон тўқимачилик материаллари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети пайванд сополимерланиш, гидрофоб ва оловбардош ишлов бериш жараёнлари, якуний пардозлаш технологияси ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда синтез, физик-кимёвий тадқиқот, тўқимачилик материалларини физик-механик синаш усуллари, ИК-спектроскопия, ПМР-спектроскопия, дилатометрия, дифференциал сканерловчи калориметрия усуллари қўлланилди.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

акрил мономерларини целлюлоза макромолекулалари ва тўқимачилик материали толалари билан гетерофазали пайванд сополимерланишининг шароитлари аниқланган;

полимерланиш кинетикаси ва пайвандланиш параметрларини пайванд сополимерлар ва тўқимачилик материалларининг хоссалари билан боғлиқлиги аниқланган;

махсус хоссали тўқимачилик материалларини олиш учун толалар ва материал юзасига физик адсорбция орқали иницирловчи моддани олдиндан киритишнинг афзаллиги исботланган;

тўқимачилик материалларига оловбардош ишлов бериш учун янги композиция ишлаб чиқилган;

тўқимачилик материалга гидроизоляцияцион ёки супергидрофоб ишлов бериш учун таркиб ва технологик параметрлари аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

пайванд сополимерланиш асосида тўқимачилик материалларини гидрофоб ва оловбардош ишлов беришнинг режимлари аниқланган;

пахта ва пахта-нитрон тўқимачилик матоларини пайванд сополимерланиш ва гидрофоб ишлов беришнинг бирлашган технологияси ишлаб чиқилган;

пахта ва пахта-нитрон тўқимачилик матоларини пайванд сополимерланиш ва оловбардош ишлов беришнинг бирлашган технологияси ишлаб чиқилган;

махсус хусусиятли тўқимачилик материалларининг физик-механик, супергидрофоб ва юқори самарали оловбардош хоссалари аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги тажрибалар билан тасдиқланган назарий тадқиқотлар, вазифаларнинг аниқлигини кимёвий ва физик-механик синовлар натижалари билан тасдиқланишига асосланган. Олинган тажрибавий натижалар физик-кимёвий ва технологик усуллар билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти калий персульфат, акрил мономерлари, тўқимачилик материали целлюлозасининг пайванд сополимерлар ҳосил қилиб таъсирлашувининг тасдиқланганлиги; жараён кинетикаси, целлюлоза ва поли(мет)акрилатлар пайванд сополимерларининг молекуляр тавсифлари аниқланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти узоқ вақт ишлатилганда барқарор хоссали материал ишлаб чиқаришга имкон берадиган гидрофоб моддалар, антипиренларни пайвандлаш ва махсус хусусиятли тўқимачилик материали олишнинг бирлашган технологиясини ишлаб чиқилганлиги билан изоҳланади. Ушбу технология махсус якуний пардозлаш ва маҳаллий толали ресурсларни чуқур қайта ишлаш орқали тўқимачилик маҳсулотлари ассортиментини кенгайтириш ва либераллаштиришга имкон беради.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилинганлиги. Пайванд сополимерланиш асосида махсус хусусиятли тўқимачилик материаллари олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

тўқимачилик материалларини оловдан ҳимоялаш учун ишлов бериш композициясига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг патенти (№ IAP 0523430, 2016 й.) олинган. Натижада композициянинг қўлланилиши тўқимачилик материалининг оловбардошлик хоссаларини ошириш имконини берган;

тўқимачилик материалларига гидрофоб ишлов бериш учун композиция “Ўзтўқимачиликсаноат” Уюшмаси таркибидаги “Урганч Бахмал” МЧЖ корхонасида амалиётга жорий этилган (“Ўзтўқимачиликсаноат” Уюшмасининг 2019 йил 25 октябрдаги 04/18-4519-сон маълумотномаси). Натижада сув ўтказмаслик хоссалари яхшиланган гидроизоляцияцион тўқимачилик материали ишлаб чиқариш имконини берган;

тўқимачилик материалларини оловдан ҳимояловчи ишлов бериш учун композиция Наманган вилоятининг “МИРОБИД ТЕКСТИЛЬ” МЧЖ ва Тошкент шаҳрининг “IRODA-GAZMOL-BIZNES” хусусий корхоналарида амалиётга жорий этилган (“Ўзтўқимачиликсаноат” Уюшмасининг 2019 йил 25 октябрдаги 04/18-4519-сон маълумотномаси). Натижа эксплуатацион хоссалари барқарор бўлган оловбардош тўқимачилик материали ишлаб чиқариш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 5 та халқаро ва 11 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 27 та илмий ишлар чоп этилган. Шулардан 1 та ихтиро учун патент, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг диссертациялар асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 8 та илмий мақола бўлиб, шу жумладан, 3 таси республика ва 5 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 118 бет.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предмети тавсифланган, республикадаги фан ва технологияларнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Пайванд сополимерланиш ва тўқимачилик материалларини яқуний пардозлаш бўйича илмий тадқиқотлар ҳолатининг таҳлили”** деб номланган биринчи бобида диссертация мавзуси билан боғлиқ бўлган, нашр этилган ишлар манбалари бўйича илмий изланишлар ва таҳлил натижаларининг муҳокамаси берилган. Мономерларни полисахаридларга пайванд сополимерланиши, оловбардош ва гидрофоб композицияларнинг таркиби, олиниши, хоссалари ва ишлов бериш усуллари таҳлил этилган.

Диссертациянинг **“Реагентлар тавсифи, сополимерланиш, ишлов бериш ва маҳсулотлар хоссаларини тадқиқ этиш усуллари”** деб номланган иккинчи бобида тадқиқот объектларининг тавсифи, функционал-актив мономерларнинг пахта целлюлозаси ва тўқимачилик материаллари юзасида пайванд сополимерланиш усуллари, материалларга оловбардош ва гидрофоб ишлов бериш услуги, сополимерлар ва материалларнинг хоссаларини тадқиқ этиш усуллари келтирилган. Пахта целлюлозасининг акрил кислотаси (АК), метилметакрилат (ММА), н-бутилметакрилат (БМА), акрилонитрил (АН) билан пайванд сополимерлари сувда калий персульфат (КП) ёки органик эритувчида азоизомай кислотасининг динитрил эфири (ДАК) иштирокида, гетероген аралашмали реакцион массани 60–70°С температурада доимий аралаштириб турилган ҳолда олинди. Целлюлозанинг полиакрил кислота (ПАК) билан пайванд сополимерлари этанолда, полиметил(бутил)метакрилат (ПММА, ПБМА) билан сополимерлари ацетонда, полиакрилонитрил (ПАН) билан сополимерлари диметилформамидда (ДМФА) тозаланди.

Тўқимачилик материалларининг пайванд сополимерларини олиш учун тозаланган матога аввал КП адсорбцияланди. Синтетик полимерларни материал целлюлозаси толаларига пайвандлаш мономер эритмасида 50–70°С температурада 4–5 соат давомида амалга оширилди. Мономер мато массасига

нисбатан 10–25%, иницирловчи модда мономер массасига нисбатан 1–2% микдорларда олинди. Пайванд сополимерланиш ва оловбардош ёки гидрофоб ишлов бериш жараёнларини бирлаштириш технологияси мос келувчи композицияларни қўллаган ҳолда амалга оширилди.

Диссертациянинг “Сополимерлар ва тўқимачилик материалларини олиниши, физик-кимёвий ва механик хоссалари” деб номланган учинчи бобида мономерларни целлюлоза макромолекулалари билан пайванд сополимерланиш реакция шароитлари, целлюлоза сополимерларининг физик-кимёвий хоссалари, синтез қилинган сополимерлар асосидаги тўқимачилик материалларининг физик-механик хоссалари тадқиқоти натижалари муҳокама этилади.

1-жадвал

АК ИҚ-спектрларидаги характеристик ютилиш чизиқлари

| Ютилиш чизиғи, см ⁻¹ | Тебраниш тури | Тебраниш интенсивлиги | Боғлар ва атомлар гуруҳи |
|------------------------------------|---------------|--------------------------|-----------------------------|
| 985 | деформацион | кучли | =CH ₂ |
| 1046 | деформацион | кучли | -CH=CH ₂ |
| 1192 | валент | кучли | C-O |
| 1243 | деформацион | ўртача | -CH=CH ₂ |
| 1298 | деформацион | ўртача | -CH=CH ₂ |
| 1434 | деформацион | кучли | =CH ₂ |
| 1636 | валент | ўртача | C=C |
| 1703 | валент | ўртача | C=O |
| 2997 | валент | ўртача | =CH ₂ |
| 3067 | валент | кенг, кучли | ОН |

2-жадвал

ММА ИҚ-спектрларидаги характеристик ютилиш чизиқлари

| Ютилиш чизиғи, см ⁻¹ | Тебраниш тури | Тебраниш интенсивлиги | Боғлар ва атомлар гуруҳи |
|------------------------------------|---------------|--------------------------|-----------------------------|
| 899 | деформацион | кучли | =CH ₂ |
| 1091 | деформацион | ўртача | CH ₂ =C |
| 1199 | валент | кучли | C-O |
| 1378 | деформацион | ўртача | CH ₃ |
| 1437 | деформацион | ўртача | =CH ₂ |
| 1636 | валент | ўртача | C=C |
| 1732 | валент | кучли | C=O |
| 2954 | валент | ўртача | =CH ₂ |

Полимерланишнинг жараён тезлиги ва пайванд сополимер унуми, пайвандланиш даражаси ва самарадорлиги, реакциянинг йўналиши ва механизми каби параметрлари ишлаб чиқариш технологиясини режалаштириш, пайванд сополимерлар ва улар асосидаги материалларнинг молекуляр тавсифлари ва хоссаларини башорат қилиш имконини беради. Жараёнларнинг механизмини аниқлаш учун целлюлоза, КП, АК, ММА, АН ларнинг ПМР ва ИҚ спектрлари таҳлил қилинди. Мономерлардаги C=C ва C=O, акрилонитрилдаги C≡N, эфирлардаги C-O, полимер ва мономерлардаги C-N боғларга (1,2-жадвал), целлюлозадаги O-H боғларга, КП даги O=S=O ва -O-O- боғларга (3-жадвал) тегишли бўлган валент ва деформацион (симметрик ва

носимметрик) тебранишларнинг ютилиш чизиқлари юқори аниқлик билан топилди.

3-жадвал

КП ИҚ-спектрларидаги характеристик ютилиш чизиқлари

| Ютилиш чизиғи, см ⁻¹ | Тебраниш тури | Тебраниш интенсивлиги | Боғлар ва атомлар гуруҳи |
|------------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 558 | | ўртача | SO ₄ ²⁻ |
| 690 | | ўртача | SO ₄ ²⁻ |
| 1059 | симметрик валент | кучли | S=O |
| 1262 | симметрик валент | кучли | O-O |
| 1295 | асимметрик валент | кучли | O-O |
| 2136 | валент | ўртача | O=S=O |
| 2570 | валент | ўртача | O=S=O |

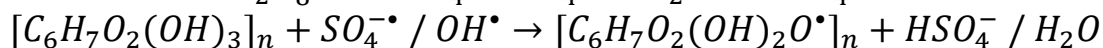
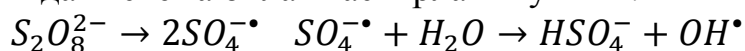
Целлюлозани КП билан таъсирлашув маҳсулотларининг ИҚ спектрлари бошланғич моддалардаги каби эритувчилар ва шароитда олинди. Бунда янги ютилиш чизиқларининг пайдо бўлишига, бошланғич моддалардаги ютилиш чизиқлар интенсивлигининг камайиши ёки силжишига эътибор қаратилди. ПК билан таъсирлашганда, целлюлозанинг гидроксил гуруҳлари билан боғлиқ бўлган (4-жадвал) ўзгаришлар кузатилганлиги шу гуруҳларни инициирлаш реакциясида қатнашганлигини тахмин қилишга асос бўлади.

4-жадвал

Целлюлозани ПК билан таъсирлашганда ИҚ-спектрлардаги ютилиш чизиқлари ҳолати ва интенсивлигининг ўзгариши

| Ютилиш чизиғи, см ⁻¹ | Тебраниш тури | Атомлар, боғлар | Кузатилган ўзгаришлар |
|------------------------------------|---------------|--------------------|--------------------------|
| 1262 | валент | O-O | интенсивликнинг камайиши |
| 1337 | деформацион | ОН | интенсивликнинг камайиши |
| 2850 | валент | ОН | силжиш |
| 2928 | валент | ОН | силжиш |

Адабиёт манбаларининг ва спектроскопик тадқиқотлар натижалари таҳлиliga кўра целлюлоза билан КП таъсирлашганда актив марказларнинг ҳосил бўлишини қуйидаги схема билан тасвирлаш мумкин:



Пайвандланган занжирларнинг ўсиш ва узилиш реакциялари механизмини аниқлаш учун пайванд сополимерларнинг ИҚ-спектрлари, дастлабки полимер, мономерлар ва пайванд сополимерларнинг ПМР спектрлари таҳлил этилди. Целлюлоза сополимерлари спектрларининг таҳлилидан қизиқарли натижалар олинди (5-жадвал). Сополимерларда СН ва СН₂ гуруҳларининг валент ва деформацион тебранишлари сақланиб қолади, мономерларнинг винил гуруҳи тебранишларига тегишли бўлган ютилиш чизиқлари деярли йўқолади. Мономерлардаги карбонил, мураккаб эфир, нитрил гуруҳлари синтез қилинган сополимерларда кучсиз сигналларни намоён қилади.

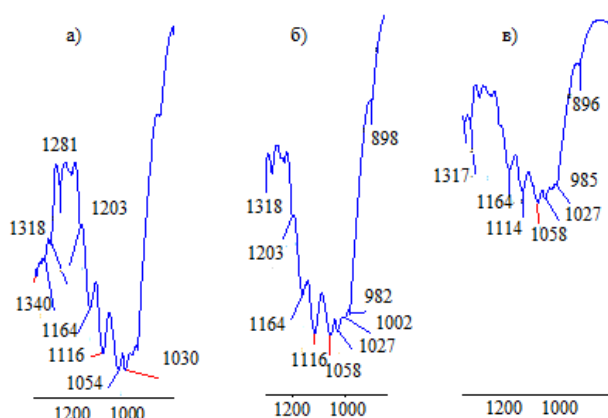
Сополимерларнинг ИҚ-спектрларида целлюлозани спектрига нисбатан баъзи янги чизиқлар аниқланди. 1720–1734 см⁻¹ соҳада АК, ММА нинг С=О

гуруҳига тегишли бўлган, 2241 см^{-1} соҳада АН нинг нитрил гуруҳига тегишли бўлган ютилиш чизиклари пайдо бўлади.

5-жадвал

Целлюлоза сополимерлари ИҚ-спектрлари ютилиш чизикларининг частоталари (см^{-1})

| АК билан (интенсивлик) | | ММА билан (интенсивлик) | | АН билан (интенсивлик) | |
|------------------------|-------------|-------------------------|-------------|------------------------|-------------|
| 556 (к-з) | 1318 (к-з) | 559 (к-з) | 1318 (к-з) | 559 (к-з) | 1317 (ўр) |
| 615 (ўр) | 1340 (к-з) | 616 (ўр) | 1340 (к-з) | 614 (к-з) | 1337 (ўр) |
| 664 (к-з) | 1373 (ўр) | 666 (к-з) | 1373 (ўр) | 663 (к-з) | 1374 (ўр) |
| 1030 (к-ли) | 1431 (ўр) | 1027 (к-ли) | 1431 (ўр) | 1027 (ўр) | 1432 (ўр) |
| 1055 (к-ли) | 1632 (ўр) | 1058 (к-ли) | 1632 (ўр) | 1057 (к-ли) | 1635 (ўр) |
| 1116 (ўр) | 1720 (ўр) | 1116 (к-ли) | 1720 (ўр) | 1113 (ўр) | 2241 (к-з) |
| 1164 (ўр) | 2900 (ўр) | 1164 (ўр) | 2899 (ўр) | 1164 (ўр) | 2922 (ўр) |
| 1203 (ўр) | 3300 (к-ли) | 1203 (ўр) | 2941 (ўр) | 1203 (ўр) | 2942 (к-з) |
| 1281 (к-з) | 3417 (кенг) | 1280 (к-з) | 3418 (кенг) | 1281 (к-з) | 3434 (к-ли) |



1-расм. Целлюлозани АК (а), ММА (б), АН (в) билан сополимерларининг ИҚ-спектрларидаги С–О боғлари тебранишларининг ютилиш чизиклари.

Барча сополимерларда $1027\text{--}1030$, $1055\text{--}1058\text{ см}^{-1}$ соҳаларда кучли, $1113\text{--}1116$ ва 1164 см^{-1} соҳаларда ўртача кучли ютилиш чизиклари кузатилади. Бу чизиклар оддий эфир боғларининг тебранишларига тегишлидир (1-расм). Мономерларни целлюлозага пайванд сополимерла-нишини иницирлаш реакцияси, кўпроқ, целлюлозанинг гидроксил гуруҳлари бўйича содир бўлади.

Энди целлюлоза ва унинг акрил мономерлари билан сополимерларининг ПМР-спектрларини таҳлил қиламиз. Целлюлозанинг ПМР-спектри-

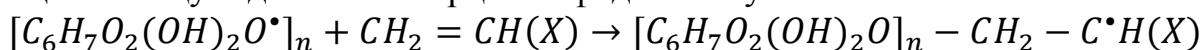
да CH_2 ва CH гуруҳларининг протонларига тегишли бўлган 0,90, 1,18, 1,32, 1,37 м.у. даги сигналлар, OH гуруҳ протонига тегишли бўлган 2,5–4,5 м.у. даги мультиплет сигнал, CH_2OH гуруҳ протонига тегишли бўлган 6,54 ва 6,95 м.у. даги сигналлар аниқланди (6-жадвал).

Таҳлил сополимерларда баъзи сигналларнинг (2,71 м.у.) йўқолганлигини кўрсатди. Сигнал интенсивлигининг ортиши (3,25 м.у.) ёки камайиши (3,56 м.у.), янги сигналларнинг пайдо бўлиши (3,72, 4,12, 4,15, 4,29 м.у.), сигналнинг силжиши (2,96 дан 3,03 га, 4,19 дан 4,29 га ва 4,43 дан 4,59 га) кузатилади. Эътиборлиси, силжиш асосан юқорироқ кимёвий силжишлар соҳасида содир бўлади. Сигналларнинг силжиши целлюлоза, иницирловчи модда ва мономерларнинг ўзаро таъсирлашишида қатнашаётган протонларни кўрсатади. Янги сигналлар, кўпроқ пайвандланган полимерларнинг протонларига ва уларни целлюлоза билан боғловчи OCH ва OCH_2 гуруҳларининг протонларига тегишли. Сополимерларнинг ПМР-спектрларидаги кузатилган ўзгаришлар ИҚ-спектр таҳлили натижаларини тасдиқлайди.

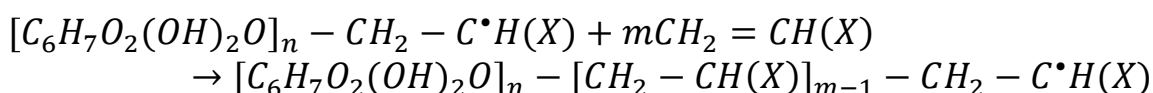
**Целлюлоза ва унинг сополимерлари ПМР спектрларида кимёвий
силжишлар (м.у., интенсивлик)**

| Целлюлоза | Сополимерлар | |
|------------------------|--|--|
| | Целлюлоза-АК | Целлюлоза-ММА |
| 0,37-0,48 (к-з дублет) | 0,37-0,49 (к-з) | 0,37-0,49 (к-з дублет) |
| 0,80 (к-ли) | 0,80 (ўр) | 0,80 (ўр) |
| 1,24 (к-з) | | |
| 1,75 (к-з) | | |
| 2,00 (к-з) | 2,00 (ўр) | 2,01 (ўр) |
| 2,71 (ўр. мультиплет) | | |
| 2,96 (ўр) | 3,01 (ўр) | 3,03 (ўр) |
| | 3,23-3,30 (ўр дублет) | 3,25 (к-ли)-3,33 (ўр дублет) |
| 3,40-3,43 (к-з дублет) | 3,41-3,44 (к-з мультиплет) | 3,42-3,43 (к-з мультиплет) |
| 3,56 (к-ли) | 3,56 (ўр) | 3,57 (ўр) |
| 3,76 (к-з) | 3,74 (ўр) | 3,72 (ўр) |
| 3,85 (к-з) | | 3,92 (ўр) |
| 4,19 (к-з, кенг) | 4,09-4,12-4,14-4,18 (ўр мультиплет) | 4,12-4,15-4,16-4,17 (к-ли мультиплет) |
| 4,43 (к-з) | 4,31 (к-ли) | 4,29 (к-ли) |
| 5,19 (ўр) | 5,11 (к-з) | 5,09 (к-з) |
| 6,59 (к-з) | 5,21 (к-з) | 5,20 (к-з) |
| 7,68 (к-з) | 5,26 (к-з) | 5,24 (к-з) |

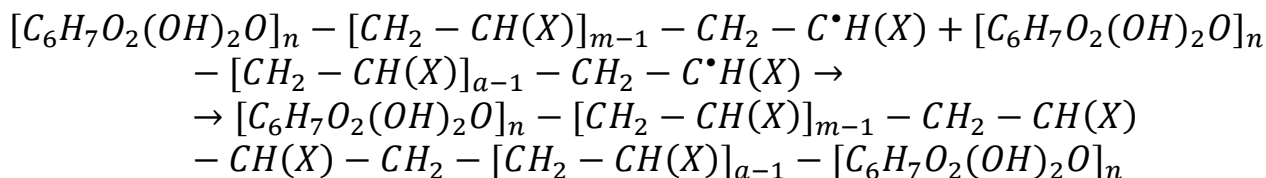
Пайванд сополимерланишни иницирлаш целлюлозанинг кислород атомлари орқали содир бўлади. Пайвандланган занжирларнинг ўсиши радикал механизм бўйича боради. Тадқиқот натижалари асосида функционал-актив мономерларни целлюлозага пайванд сополимерланишда иницирлаш реакциясини қуйидаги схема орқали ифодалаш мумкин:



Пайвандланган полимер занжирининг ўсиши:



Рекомбинация механизми бўйича занжирнинг узилиши:



**Сополимерланишда пайвандланган занжирларнинг ўсиш ва узилиш
константаларининг $\frac{K_r}{K_o^{0,5}}$ нисбати. T=60°C, иницирловчи модда КП.**

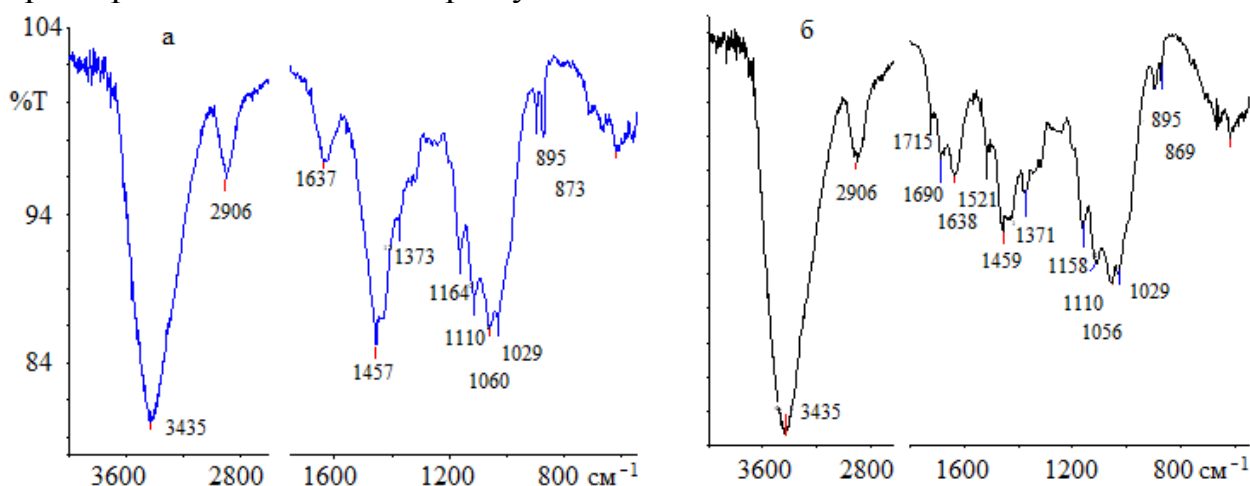
| Мономер | [M], моль/л | $V_p \cdot 10^6$, моль/л·с | $V_{in} \cdot 10^8$, моль/л·с | $\frac{K_r}{K_o^{0,5}}$ |
|---------|----------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| АК | 1,39 | 3,46 | 11,0 | 0,0075 |
| ММА | 1,0 | 2,25 | 9,8 | 0,0072 |
| АН | 1,26 | 1,72 | 5,6 | 0,0058 |

Целлюлоза макромолекулаларига синтетик полимерлар кислород атоми бўйича пайвандланади.

Полимер занжирининг ўсиш ва узилиш кинетик константаларини аниқлаш бўйича тадқиқотлар бажарилди (7-жадвал).

Полимер занжирлари ўсиш ва узилиш константалари нисбатининг кичиклиги, эҳтимол, k_o қийматининг катталигига боғлиқ. Шу билан полимерланиш реакциясининг иницирловчи модда бўйича тартиби катта, 1 га яқин эканлиги ва пайвандланган занжирлар молекуляр массасининг кичик эканлиги изоҳланади.

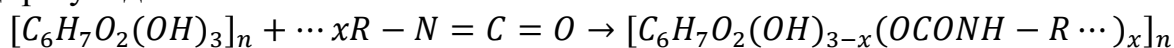
Тўқимачилик матосига таркибида полиперфторакрилат эмульсияси, олигомер диизоцианат эмульсияси сақлаган таркиб билан гидрофоб ишлов берилганда содир бўладиган жараёнларнинг химизмини аниқлаш мақсадида дастлабки моддалар ва уларнинг реакция маҳсулотларини ИҚ-спектрлари олинди (2-расм). Материал толаларининг ИҚ-спектрларида целлюлозанинг характерли ютилиш чизиқлари кузатилади.



2-расм. Ишлов берилмаган (а) ва гидрофоб композиция билан ишлов берилган (б) пахта матоси толаларининг ИҚ-спектрлари.

Гидрофоб композиция билан ишлов берилган толаларнинг ИҚ-спектрларида целлюлозага тегишли бўлган асосий ютилиш чизиқлари сақланиб қолади, шу билан бирга, баъзи чизиқларнинг силжиши, 1715, 1690, 1521 cm^{-1} соҳаларда янги ютилиш чизиқларининг пайдо бўлиши кузатилади. Янги ютилиш чизиқлари целлюлозани диизоцианат билан таъсирлашув маҳсулотигадаги карбонил гуруҳларининг π -боғлари, C–N боғлари валент тебранишларига тегишли бўлса керак. Ишлов берилган толанинг спектрида 1373 cm^{-1} соҳадаги ютилиш чизиғи интенсивлигининг ортиши, кўп сондаги кескин чизиқларнинг мавжудлиги юқори молекуляр ва структур тартибли соҳаларнинг кўплигини билдиради.

Термоишлов бериш вақтида қуйидаги схема билан акс эттириш мумкин бўлган, тўрсимон структуранинг ҳосил бўлиши билан кечадиган полибирикиш содир бўлади:



Мономерлар ва иницирловчи модда миқдорининг пайванд сополимерлар молекуляр тавсифларига таъсирини аниқлаш мақсадида бир компонентнинг

доимий концентрацияси, иккинчи компонентнинг ўзгарувчан концентрацияси шароитида қатор тажрибалар бажарилди. 8-жадвал маълумотларидан кўринишича, барча мономерлар учун иницирловчи модда концентрациясининг ортиши билан пайвандланиш даражаси ва самарадорлиги ҳам ортади.

8-жадвал

Целлюлозага мономерларни пайвандланиш даражаси, самарадорлиги ва пайвандланган занжирлар молекуляр массасининг КП концентрациясига боғлиқлиги. $T=60^{\circ}\text{C}$.

| Мономер ва унинг концен-трацияси, моль/л | КП концен-трацияси, моль/л· 10^2 | Полимер-ланиш унуми, % | Пайванд-ланиш даражаси, % | Пайванд-ланиш самарадорлиги, % | Ўртача полимер-ланиш даражаси | Пайванд-ланган занжирлар-нинг ўртача ММ |
|--|------------------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|
| АК, 1,39 | 0,37 | 52,4 | 13,4 | 25,5 | 98 | 7000 |
| | 0,74 | 75,3 | 18,7 | 24,8 | 71 | 5100 |
| | 1,11 | 88,6 | 23,0 | 26,0 | 55 | 4000 |
| ММА, 1,0 | 0,37 | 49,8 | 8,8 | 17,7 | 67 | 6700 |
| | 0,74 | 69,5 | 15,3 | 22,0 | 47 | 4700 |
| | 1,11 | 83,7 | 21,4 | 25,6 | 38 | 3800 |

Мономер концентрацияси ортганда эса, бироз умумий полимерланиш унуми ортади, пайвандланиш самарадорлиги бироз камаяди, пайвандланиш даражаси, полимерланиш даражаси ва пайвандланган занжирларнинг молекуляр массаси сезиларли ортади (9-жадвал).

9-жадвал

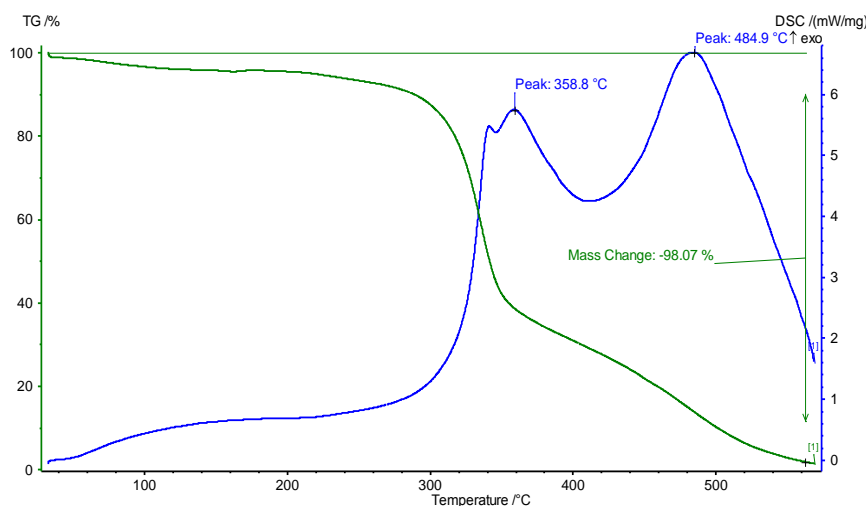
Целлюлозага мономерларни пайвандланиш даражаси, самарадорлиги ва пайвандланган занжирлар молекуляр массасининг мономер концентрациясига боғлиқлиги. ($[\text{ПК}]=0,74 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T=60^{\circ}\text{C}$.)

| Мономер | Мономер концен-трацияси, моль/л | Полимер-ланиш унуми, % | Пайванд-ланиш даражаси, % | Пайванд-ланиш самарадорлиги, % | Ўртача полимер-ланиш даражаси | Пайванд-ланган занжирлар-нинг ўртача ММ |
|---------|---------------------------------|------------------------|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|
| АК | 0,69 | 76,2 | 10,1 | 26,5 | 36 | 2600 |
| | 1,39 | 75,3 | 18,7 | 24,8 | 71 | 5100 |
| | 2,08 | 78,7 | 24,5 | 20,8 | 112 | 8100 |
| ММА | 0,5 | 67,4 | 9,2 | 27,3 | 23 | 2300 |
| | 1,0 | 69,5 | 15,3 | 22,0 | 47 | 4700 |
| | 1,5 | 68,9 | 22,7 | 21,9 | 70 | 7000 |

Сополимерларнинг термик хоссалари дифференциал сканирловчи калориметрия (ДСК) усули билан тадқиқ этилди. Пахта целлюлозасининг ПАК билан сополимерини ДСК таҳлили натижаларини кўриб чиқамиз (3-расм).

ТГ эгрисига кўра целлюлозанинг ПАК билан пайванд сополимери 270°C температурагача термик барқарорлик намоён қилади, шундан кейин экзотермик эффект билан содир бўлувчи интенсив масса йўқотилиши кузатилади. Тоза целлюлозадан фарқли равишда сополимер ДСК да иккита максимум намоён бўлади. Биринчиси 359°C , иккинчиси эса 485°C . Сополимерда ПАК нинг

карбоксил гуруҳлари ва целлюлозанинг гидроксил гуруҳлари ўртасида сувнинг конденсацияси ва иссиқлик ажралиб чиқиши билан борадиган тикилиш реакцияси содир бўлади. Иккинчи максимум целлюлозанинг ўзидаги кимёвий таъсирлашув жараёнларига тегишли бўлиб, унда ҳам тўрсимон структура ҳосил бўлади. Пайвандланиш даражаси ва мос равишда тикилган тузилиш тўрларининг сони ортиб бориши билан сополимернинг зичлиги ва термобарқарорлиги ҳам ортади. Целлюлозанинг полиакрилатлар билан сополимерларида намунанинг қисман суюқланишини билдирувчи бироз эндотермик жараён содир бўлади.



3-расм.
Пахта целлюлозаси ва
ПАК сополимерининг
ДСК таҳлили.

Олинган тўқимачилик материалларининг баъзи физик-механик хоссалари аниқланди. Сополимернинг чўзилишдаги мустаҳкамлиги матонинг ўзига нисбатан юқорирок. Пайвандланиш даражасини ортиши билан механик мустаҳкамлик ҳам ортиши сабабли, пахта+ПАК материали энг юқори мустаҳкамликка эга бўлди. Пайвандланаётган мономер молекуласининг геометрик ўлчамлари ортиб борганда чўзилишдаги нисбий узайиш кўрсаткичи ҳам ортиб боради. ПБМА пайвандланган материал 20% га чўзилади, бу кўрсаткич ишлов берилмаган ва ПАК ҳамда ПММА пайвандланган материалга нисбатан 1,5–2 марта кўпроқдир. Агар юза зичлиги фақат пайвандланиш даражасига боғлиқ бўлса, материалнинг ҳаво ўтказувчанлиги пайвандланиш даражасига ҳам, сополимернинг табиатига ҳам боғлиқ. Мономер ён занжирини геометрик ўлчамлари ва кўндаланг боғларнинг зичлиги ортиб бориши билан бу кўрсаткич ҳам ортади. Шундан ҳаво ўтказувчанликни пайвандланиш даражаси ва юза зичлигига нисбатан непропорционал ўзгариши кузатилади.

Диссертациянинг кейинги бўлими материални оловдан химоялаш учун композиция таркиби ва технологик параметрларини ишлаб чиқишга бағишланади. Целлюлоза асосидаги матоларга оловбардошлик хоссасини бағишлаш учун фосфор сақловчи, азот сақловчи ва галоген сақловчи моддалар аралашмаси қўлланилади. Пахта матоси учун антипирен таркиби ва ишлов бериш технологияси таклиф этилди: 200 г/л фосфат кислота, 200 г/л мочевина, 120 г/л аммиакли сув сақловчи таркибни шимдириш, $pH=7\pm 0,5$; $T=18-20^{\circ}C$, 1 минут давомида \rightarrow 80–90% сиқиш \rightarrow ювиш (совуқ сувда) \rightarrow сиқиш (5–10% намлик қолгунча) $\rightarrow T=100^{\circ}C$ да, 10 минут давомида термик ишлов бериш.

Бироқ тадқиқотлар бу таркибнинг самарадорлиги паст эканлигини кўрсатди.

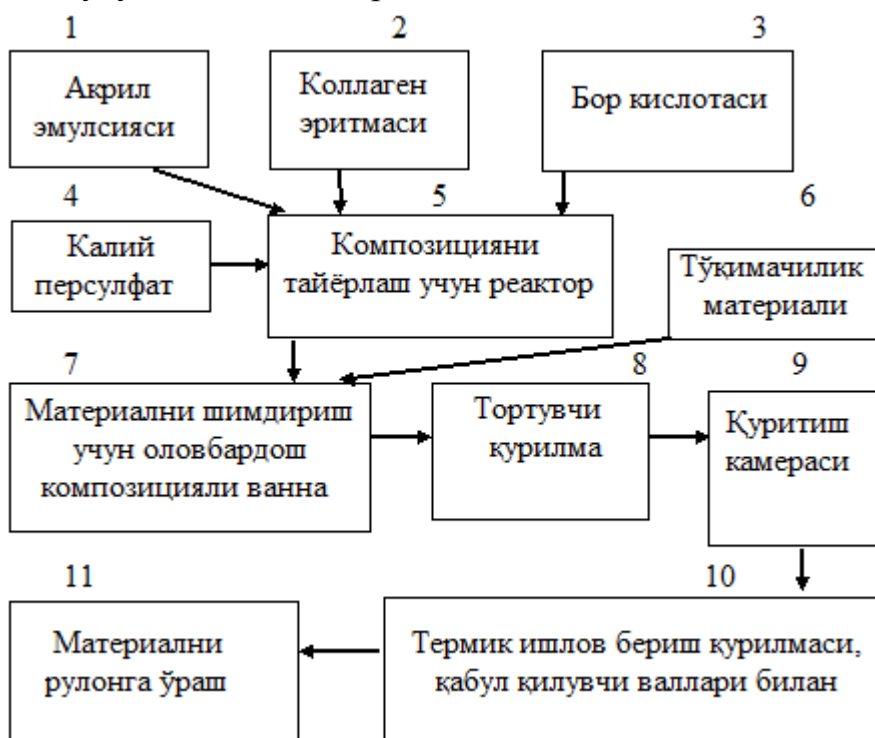
Биз тўқимачилик материалларига оловбардош ишлов бериш учун янги композиция ишлаб чиқдик (10-жадвал).

10-жадвал

Тўқимачилик материалларига оловбардош ишлов бериш учун композиция таркиби

| Компонентлар | Мисоллар ва компонентларнинг масса улушлари, % | | | | |
|-------------------|--|------|-------|-------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Акрил эмульсияси | 8 | 10 | 12 | 15 | 18 |
| Бор кислотаси | 2,5 | 3 | 5 | 4 | 6 |
| Коллаген эритмаси | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| Калий персульфат | 0,02 | 0,02 | 0,025 | 0,025 | 0,03 |
| Сув | Қолгани | | | | |

Оловбардош тўқимачилик материаллари ишлаб чиқариш технологияси акрил мономерларининг целлюлоза толалари юзасида пайванд сополимерланиш қонуниятлари асосида ишлаб чиқилди (4-расм). Жараён бўйлаб пардозлаш корхонасининг жиҳозларида бажарилиши оловбардош тўқимачилик материаллари олиш усулининг кенг тарқалишини таъминлайди.



4-расм. Пайванд сополимерланиш асосида оловбардош тўқимачилик материали олиш технологияси.

Ҳисобланган миқдорда акрил эмульсияси (1, л), коллаген эритмаси (2, л), бор кислотаси (3, г) ва калий персульфат (4, г) композиция тайёрланувчи реакторга (5) жойлаштирилади. Ҳисобланган миқдорда сув (л) қуйилади. Реактордаги моддалар қўшимчалар, тўпланмалар ва дисперсланмаган заррачалар қолмаган бир жинсли масса ҳосил бўлгунча яхшилаб аралаштирилади. Композицияни шимдирувчи ваннага (7) жойлаштирилади, ундан тортувчи қурилманинг (8) тортиш кучи таъсирида тўқимачилик материали ўтказилади. Шимдирилган тўқимачилик материали сиқувчи

валлардан ўтади, қуритиш камерасида (9) қуритилади, сўнгра термик ишлов берилади (10). Оловбардош композиция моддаларини бирикишига сиқувчи валларнинг босими ёрдам беради. Тайёр оловбардош тўқимачилик материали рулонларга ўралади (11).

Асос билан мустаҳкам боғланган оловбардош композиция десорбцияланмайди, вақт давомида ювилиб чиқиб кетмайди, аланга таъсир этирилганда массаси камаймайди (11-жадвал). Жадвалда келтирилган маълумотларнинг таҳлили шуни кўрсатадики, акрил эмульсияси, бор кислотаси, коллаген эритмаси ва калий персульфатни биргаликда қўллаш махсус хусусиятли тўқимачилик материалларини оловбардошлик хоссаларини оширади. Асосий кўрсаткичларнинг ўзгариши билан бир қаторда, материалнинг бошқа физик-механик кўрсаткичларини яхшиланиши кузатилади.

11-жадвал

Тўқимачилик материаллари намуналарини оловбардошликка синаш натижалари

| № | Намуна-нинг ўлчам-лари, мм·мм | Намуна массаси; m; г | | Масса камайиши, % | Олов таъсир этиш вақти, с. | Алангаланиш вақти, с. | Изоҳ |
|---|-------------------------------|----------------------|----------------|-------------------|----------------------------|-----------------------|----------|
| | | Синовдан олдин | Синовдан кейин | | | | |
| 1 | 2,8·10 | 2,35 | 2,1 | 11 | 10 | 3 | чўғланди |
| 2 | 2,8·10 | 2,4 | 2,2 | 8 | 10 | - | ёнмади |
| 3 | 2,8·10 | 2,6 | 2,5 | 4 | 10 | - | ёнмади |
| 4 | 2,8·10 | 2,75 | 2,6 | 5 | 10 | - | ёнмади |
| 5 | 2,8·10 | 2,9 | 2,7 | 7 | 10 | - | ёнмади |

Диссертация ишининг кейинги бўлими материалга гидрофоб ишлов бериш учун композиция таркиби ва технологик параметрларини ишлаб чиқишга бағишланади. Тўқимачилик материалларига гидрофоб ишлов бериш учун толаларга кутбсиз моддалар шимдирилади, уларга юқори карбон кислоталар, кремний ва фторорганик бирикмалар киради. Биз пахта матоси юзасига таркибида юқори карбон кислота амиди (ЮККА) – 25–150 г/л, сирка кислота – 10–35 г/л, акрил эмульсияси – 50–150 г/л, ПК – 1% амид массасига нисбатан сақлаган гидрофоб композиция билан ишлов бердик. Композицияни шимдириш хона температурасида, сиқиш валларнинг босими остида, қуритиш хона температурасида ва термик ишлов бериш 80–160°С температурада бажарилди.

Материалнинг гидрофоб хоссаларини композиция компонентларининг концентрацияси ва гидрофоб қатламни шаклланиш режимларига боғлиқлиги тадқиқ этилди. Тадқиқот натижаларига кўра пайванд сополимерланиш асосида тўқимачилик материалларига гидрофоб ишлов бериш учун таркиб ва технологик режимлар танланди (12-жадвал).

Олинган гидрофоб материал гидроизоляцияцион қопламалар ва юзалар учун қўлланилади. Бироқ ЮККА асосидаги композиция билан ишлов берилганда сув томчисининг юмалаши кузатилмади, яъни материал супергидрофоб эмас экан.

Тўқимачилик матосига таркибида полиперфторакрилат эмульсияси 30–40 г/л, олигомер диизоцианат эмульсияси 10–15 г/л сақлаган бошқа таркиб билан ишлов берилганда сувни умуман ютмайдиган ва юзасида сув томчиси

юмалайдиган супергидрофоб материал олинди. Композиция компонентлари микдори, қуритиш ва термик ишлов бериш режимлари тадқиқоти асосида оптимал технологик параметрлар танланди – қуритиш 2 соат давомида 70°C температурада, термик ишлов бериш 160°C температурада 3 минут давомида.

12-жадвал

Пахта тўқима материалга гидрофоб ишлов бериш учун таркиб ва параметрлар

| Таркиб ва жараёнлар | Техник параметрлар |
|---|-----------------------------|
| Шимдириш: Сирка кислота, 25 г/л ЮККА, 100 г/л Акрил эмульсияси, 200 г/л КП, 1 г/л | T=20-26°C; вақт – 10 секунд |
| Сикиш | 100% |
| Қуритиш | Хона температураси |
| Термик ишлов бериш | 140°C, $\tau = 10$ минут |

Ишлов берилмаган ва гидрофоб композиция билан ишлов берилган тўқимачилик матоларини физик-механик хоссалари аниқланди (13-жадвал).

13-жадвал маълумотларига кўра ижобий натижалар олинди. Гидрофоб ишлов беришдан сўнг физик-механик ва санитар-гигиеник хоссаларнинг сақланиб қолиши, ҳаттоки бироз яхшиланиши, матонинг сув ўтказмаслиги 4 марта ортиши кузатилади. Бундай хоссага эга бўлган материални пахта ғарамларини химояловчи гидроизоляцияцион брезент мато сифатида қўллаш мумкин.

13-жадвал

Матоларнинг физик-механик хоссаларини гидрофоб ишлов беришга боғлиқлиги

| Мато | Ишлов берилмаган | Ишлов берилган |
|--|-------------------------------|-------------------------------|
| 10 см даги ишлар сони, дона танда арқоқ | 200x2 эшилган 90x2 эшилган | 200x2 эшилган 90x2 эшилган |
| Юза зичлиги, g/m ² | 502,4 | 546,4 |
| Ишқаланишга чидамлилиги, цикллар | 23000 | 26500 |
| Узилишдаги мустаҳкамлик (нисбий чўзилиш), N (%): танда арқоқ | 865 (21) 432 (15) | 855 (38) 499 (12) |
| Ҳаво ўтказувчанлик, sm ³ /sm ² ·сек | 2,85 | 3,05 |
| Сув ўтказмаслик, H ₂ O mm | 90 | 385 |

Ишлаб чиқилган технологиялар бўйича “Ўзтўқимачиликсаноат” Уюшмаси корхоналарида оловбардош ва гидрофоб тўқимачилик материалларининг саноат-синов партияси олинди. Тўқимачилик материалларига ишлов бериш сувли муҳитда содир бўлади ва бу экологик ҳолатни ёмонлашишига олиб келмайди.

ХУЛОСАЛАР

1. Толали полимер композициялар ишлаб чиқариш учун қаттиқ модда юзасида пайванд сополимерланишнинг гетероген жараёнлари қонуниятлари назарий асос бўлиб хизмат қилади. Пайванд сополимерланиш жараёнларидан амалда фойдаланиш учун эритмадаги инициаторни олдиндан адсорбциялаш усули тавсия этилади. Функционал-актив акрил ва винил мономерларини толалар юзасига пайванд сополимерлаш усулини оловбардош, гидрофоб ва лиофоб тўқимачилик материаллари ишлаб чиқиш учун муваффақиятли қўллаш мумкинлиги асослаб берилди.

2. Полимерланишнинг актив марказлари целлюлоза гидроксил гуруҳлари билан КП ни кимёвий таъсирлашуви натижасида ҳосил бўлади. Пайвандланган полимер занжирининг инициирланиши ва ўсиши мономер молекулаларини макромолекула актив марказига янги С–О боғларини ҳосил қилиб бирикиши натижасида содир бўлади. Занжирнинг узилиши кўпроқ ўсаётган полимер занжирларининг рекомбинацияси бўйича изоҳланади.

3. Гетероген жараёнда полимер занжирларини ўсиш ва узилиш константалари нисбатининг кичик қиймати кузатилади. Бунинг сабаби, полимер занжирини узилиш константаси қийматининг катта эканлиги, натижада пайвандланган полимер занжирлар молекуляр массасининг кичик бўлишлиги билан изоҳланади.

4. Иницирловчи модда концентрациясининг ортиши билан пайвандланиш даражаси ва самарадорлиги ортади, бунда пайвандланган занжирларнинг полимерланиш даражаси ва молекуляр массаси камаяди. Пайвандланиш самарадорлигини бироз камайиши, пайвандланиш даражаси, полимерланиш даражаси ва пайвандланган занжирларнинг молекуляр массасини кескин ортиши мономер концентрациясининг ортиши билан изоҳланади.

5. Пайвандланган сополимерлар асосидаги тўқимачилик матоларининг физик-механик хоссалари пайвандланаётган полимернинг табиатига, бироқ кўпроқ унинг масса улушига боғлиқ. Барча материалларнинг қалинлиги ва юза зичлиги синтетик полимернинг пайвандланиш даражасини ортиши билан қонуний равишда пропорционал ортиб боради. “Пахта мато – синтетик полимер” композициясида мустаҳкамлик ортади, ҳаво ўтказувчанлик камаяди. Матони чўзилишидаги нисбий узайишнинг ортиши пайвандланаётган мономер ён гуруҳлари ўлчамларини ортиши билан изоҳланади.

6. Тўқимачилик материалларига оловбардош ва гидрофоб ишлов бериш учун композиция таркиби ишлаб чиқилди, унинг компонентларини целлюлоза толаларига пайвандлаш материалнинг хоссаларини сезиларли яхшилаш имконини беради. Пахта матосини полиперфторакрилат эмульсияси ва олигомер диизоцианат эмульсияси билан ишлов бериш натижасида олинган супергидрофоб тўқимачилик материали пахта ғарамларини гидроизоляцияцион ҳимояловчи сифатида тавсия этилади.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ НА ОСНОВЕ НАУЧНОГО СОВЕТА
DSc.27.06.2017.Т.08.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
ПРИ ТАШКЕНТСКОМ ИНСТИТУТЕ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**ТАШКЕНТСКИЙ ИНСТИТУТ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

НАБИЕВ НАБИЖОН ДОНЬЁРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ
ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

05.06.02 – Технология текстильных материалов и первичная обработка сырья

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

Ташкент – 2020

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № В2019.4.PhD/К270.

Диссертация выполнена в Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский) размещен на веб-сайте Ташкентского института текстильной и легкой промышленности (www.titli.uz) и Информационно-образовательном портале «Ziyonet» (www.ziyonet.uz).

| | |
|-------------------------------|---|
| Научный руководитель: | Рафиков Адхам Салимович доктор химических наук, профессор |
| Официальные оппоненты: | Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич доктор химических наук, профессор |
| | Кудышкин Валентин Олегович доктор химических наук, профессор |
| Ведущая организация: | Ташкентский химико-технологический институт |

Защита диссертации состоится «__» января 2020 года в ____ часов на заседании разового Научного совета на основе Научного совета DSc.27.06.2017.T.08.01 при Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности (Адрес: 100100, г. Ташкент, ул. Шохжахон, 5, Административное здание, Ташкентского института текстильной и легкой промышленности, 2 этаж, 222-аудитория, тел: (+99871) 253-06-06, 253-08-08, факс: 253-36-17; e-mail: titlp_info@edu.uz.)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Ташкентского института текстильной и легкой промышленности (зарегистрирована №__). Адрес: 100100, г. Ташкент, ул. Шохжахон- 5, тел.: (+99871) 253-06-06, 253-08-08.

Автореферат диссертации разослан «__» января 2020 года.
(реестр протокола рассылки № __ от «__» января 2020 года).

Б.О.Онорбоев
Председатель научного совета по
присуждению ученых степеней, д.т.н.

А.Э.Гуламов
Ученый секретарь научного совета
по присуждению ученых степеней, д.т.н.

Х.А.Алимова
Председатель разового научного
семинара при научном совете по
присуждению ученых степеней, д.т.н.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире процессы заключительной отделки с целью придания материалам гидрофобных, огнестойких, лиофобных и других специальных свойств стали одним из основных направлений текстильной химии. В эпоху высокотехнологичного производства, специализации отраслей экономики потребность в производстве таких текстильных материалов для защиты объектов и работающих непрерывно увеличивается. Химическое закрепление модифицирующих веществ к волокнам материала является наиболее перспективным методом, обеспечивающим сохранение их специальных свойств в процессе эксплуатации.

В мире в направлении придания гидрофобных и огнестойких свойств текстильным материалам проводятся исследования по синтезу различных химических соединений и совершенствованию процессов обработки. Ввиду не достаточного внимания закономерностям химического взаимодействия модифицирующих веществ с целлюлозой, фиброином или синтетическим полимером полотна наблюдается уменьшение гидрофобных, огнестойких свойств материала во время эксплуатации. Большое значение имеет исследование взаимодействия азот, бор, фосфор, кремнийсодержащих соединений с природными и синтетическими полимерами.

В нашей страны проводятся интенсивные исследования по созданию нового ассортимента текстильных материалов специального назначения на основе хлопка, нитрона, натурального шёлка и их смеси в различных сочетаниях, с применением антипиренов и гидрофобных веществ. В результате синтезированы привитые сополимеры природных и синтетических полимеров с функционально-активными мономерами, определены физико-химические, пожарно-технические и гидрофобные свойства. Задачи освоения принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение конкурентоспособности национальных товаров на внутреннем и внешнем рынках указаны в Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан². В этом аспекте проведение научных исследований, направленных на разработку технологии получения текстильных материалов специального назначения на основе привитой сополимеризации модифицирующих мономеров и веществ на поверхности текстильных волокон, приобретает особую значимость.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в указах Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан на 2017-2021 годы», УП-5544 от 21 сентября 2018 года «Об утверждении Стратегии иннова-

² Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан на 2017-2021 годы»

ционного развития Республики Узбекистан на 2019-2021 годы», постановлении Президента Республики Узбекистан от ПП-2687 от 21 декабря 2016 года «О Программе мер по дальнейшему развитию текстильной и швейно-трикотажной промышленности на 2017-2019 годы», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики – VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Исследования закономерностей привитой сополимеризации функционально-активных мономеров и модифицирующих веществ к молекулам целлюлозы, крахмала, хитозана, коллагена, фиброина натурального шелка, минеральных наполнителей и свойств привитых сополимеров провели Gao Ya-feng, Karmakar N.C., Mostafa Kh.M., Dong Yan-mao, Pimpon V., Мельник Н.Л., Wang Li-Qun, Yang Yang, Liu Yinghai, Kolya H., Thakur V.K., Okieimen F.E., Eromosele I.C., Vasile Cornelia, Teramoto Y., Ekebafе L.O., Mishra Anuradha, Озерин А.Н., Махолова А.Е., Fares Mohammad, Семчиков Ю.Д., Брук М.А., Андрианова З.Б., Смирнова Л.А. и другие исследователи. Исследования особенностей заключительной отделки текстильных материалов провели Гусева М.Н., Кричевский Г.Е., Киселев А.М., Xie Kongliang, Takke V., Kale Kiran, Jun J.H., Chelmani K.P. и другие.

В Узбекистане исследования привитой сополимеризации мономеров с природными полимерами проводятся в научных школах академиков Аскарова М.А. и Рашидовой С.Ш. Вопросы по созданию новых ассортиментов текстильного материала на основе природных и химических волокон, процесса заключительной отделки с целью придания специальных свойств материалам рассмотрены в научных работах Эргашева К.Э., Абдукаримовой М.З., Алимовой Х.А.

Определены закономерности процесса полимеризации и свойства привитых сополимеров различных мономеров с природными полимерами и наполнителями. Существует ряд способов придания специальных свойств текстильным материалам в процессе заключительной отделки неорганическими и органическими веществами, придающими гидрофобность и огнестойкость материалам. Однако недостаточное внимание уделено совмещению процессов привитой сополимеризации и заключительной отделки при получении текстильных материалов специального назначения.

Связь диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ фундаментальных и прикладных проектов Ташкентского института текстильной и легкой промышленности по темам Ф-7-08 «Исследование и разработка научных основ химической отделки смесевых материалов на основе химических и природных волокон» (2012-2016гг.), Ф-7-02 «Привитая сополимеризация функционально-активных мономеров на поверхности волокон и наполнителей» (2012-2016 гг.) и А-12-9

«Получение волокнистых материалов на основе натуральных и синтетических привитых сополимеров» (2015-2017 гг.).

Целью исследования является разработка технологии получения текстильных материалов со специальными свойствами на основе привитой сополимеризации.

Задачи исследования:

определение условий и схемы привитой сополимеризации акриловых мономеров с целлюлозой;

исследование зависимости кинетики и условий процесса с параметрами прививки и свойствами привитых сополимеров;

получение гидрофобных текстильных материалов на основе привитой сополимеризации;

получение огнестойких текстильных материалов на основе привитой сополимеризации;

разработка совмещенной технологии привитой сополимеризации и заключительной отделки гидрофобных или огнестойких текстильных материалов.

Объектом исследования являются акриловые мономеры, персульфат калия, полимерные эмульсии, гидрофобная композиция, огнезащитная композиция, хлопковая целлюлоза, хлопчатобумажные и хлопко-нитроновые текстильные материалы.

Предметом исследования являются процессы привитой сополимеризации, гидрофобной и огнезащитной обработки, технология заключительной специальной отделки.

Методы исследования. В диссертации использованы методы синтеза, физико-химических исследований, физико-механических испытаний текстильных материалов, ИК-спектроскопии, ПМР-спектроскопии, дилатометрии, дифференциально-сканирующей калориметрии.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

выявлены условия гетерофазной привитой сополимеризации акриловых мономеров с макромолекулой целлюлозы и волокнами текстильного материала;

установлена зависимость кинетики полимеризации и параметров прививки со свойствами привитых сополимеров и текстильных материалов;

доказано преимущество предварительного нанесения инициатора на поверхность волокон и материала путем физической адсорбции из раствора для получения текстильных материалов специального назначения;

разработана новая композиция для огнезащитной обработки текстильных материалов;

определены состав и технологические параметры для гидроизоляционной или супергидрофобной обработки текстильных материалов.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены режимы гидрофобной и огнезащитной обработки текстильных материалов на основе привитой сополимеризации;

разработана совмещенная технология привитой сополимеризации и гидрофобной обработки хлопчатобумажных и хлопко-нитроновых текстильных полотен;

разработана совмещенная технология привитой сополимеризации и огнезащитной обработки хлопчатобумажных и хлопко-нитроновых текстильных полотен;

определены физико-механические, супергидрофобные и высокоэффективные огнезащитные свойства текстильных материалов специального назначения.

Достоверность результатов исследования обоснована теоретическими исследованиями, подтверждена экспериментами, корректностью задач, подтвержденных результатами химических и физико-механических испытаний. Полученные экспериментальные результаты подтверждены физико-химическим и технологическим методами.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в установлении физико-химического взаимодействия персульфата калия, акриловых мономеров, целлюлозы текстильного материала с образованием привитых сополимеров; определением кинетики процесса и молекулярных характеристик привитых сополимеров целлюлозы и поли(мет)акрилатов.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке совмещенной технологии прививки гидрофобных веществ, антипиренов и получении текстильных материалов специального назначения, которые позволят производить материал со стабильными свойствами при длительной эксплуатации. Данная технология способствует расширению ассортимента и либерализации текстильных изделий путем специальной заключительной отделки и глубокой переработки местных волокнистых ресурсов.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов по разработке технологии получения текстильных материалов специального назначения на основе привитой сополимеризации:

получен патент агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан на изобретение по разработке композиции для огнезащитной обработки текстильных материалов (№ IAP 05234, 2016 г.). В результате, применение композиции позволило улучшить огнезащитные свойства текстильного материала;

композиция для гидрофобной обработки текстильных материалов внедрена в практику предприятия ООО «Урганч Бахмал» (справка Ассоциации «Узтекстильпром» №04/18-4519 от 25 октября 2019 года). Результаты позволили производить гидроизоляционный текстильный материал с улучшенными водоупорными свойствами.

композиция для огнезащитной обработки текстильных материалов внедрена в практику предприятий ООО «МИРОБИД ТЕКСТИЛЬ» Наманганской области и ЧП «IRODA-GAZMOL-BIZNES» г. Ташкента (справка Ассоциации «Узтекстильпром» №04/18-4519 от 25 октября 2019 года). Результаты позволили производить огнестойкий текстильный материал со стабильными эксплуатационными свойствами.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены на 5 международных и 11 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 27 научных работ. Из них 1 патент на изобретение, 8 научных статей, в том числе 3 в республиканских и 5 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Объём диссертации составляет 118 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Обзор состояния исследований по получению привитых сополимер и заключительной отделки текстильных материалов»** приведена оценка научных исследований и результаты анализов по источникам опубликованных работ, связанных с темой диссертации. Анализированы исследования по привитой сополимеризации мономеров к полисахаридам, состав, получение, свойства композиций и способов огнезащитной и гидрофобной обработки текстильных материалов.

Во второй главе диссертации **«Характеристика реагентов, методы сополимеризации, обработки и исследования свойств продуктов»** приведены характеристики объектов исследований, методы привитой сополимеризации функционально-активных мономеров с хлопковой целлюлозой и на поверхности текстильных материалов, методы огнезащитной и гидрофобной обработки материалов, методы исследований физико-химических и механических свойств сополимеров и материалов. Получены привитые сополимеры акриловой кислоты (АК), метилметакрилата (ММА), н-бутилметакрилата (БМА), акрилонитрила (АН) с хлопковой целлюлозой в присутствии персульфата калия (ПК) в воде или динитрилового эфира азоизомасляной кислоты (ДАК) в органическом растворителе, при температуре 60-70°C, при постоянном перемешивании реакционной массы в гетерогенной смеси. Привитые сополимеры целлюлозы с полиакриловой кислотой (ПАК) очищали этанолом, с полиметил(бутил)метакрилатом (ПММА, ПБМА) – ацетоном, с полиакрилонитрилом (ПАН) – диметилформамидом (ДМФА).

Для получения привитых текстильных материалов в очищенное полотно предварительно адсорбирован ПК. Прививка синтетических полимеров на волокна целлюлозы материала осуществлена из раствора мономера при температуре 50-70 °С в течение 4-5 часов. Количество мономера составляло 10-25% от массы полотна, количество инициатора 1-2 % от массы мономера. Совмещение процессов привитой сополимеризации и огнезащитной или гидрофобной обработки произведено с использованием соответствующей композиции.

В третьей главе «Получение, физико-химические и механические свойства сополимеров и текстильных материалов» обсуждены результаты исследований условий реакции привитой сополимеризации мономеров с макромолекулами целлюлозы, физико-химические свойства сополимеров целлюлозы, физико-механические свойства текстильных материалов на основе синтезированных сополимеров.

Такие параметры полимеризации, как скорость процесса и выход привитого сополимера, степень и эффективность прививки, направление и механизм реакций позволяют планировать технологию производства, прогнозировать молекулярные характеристики и свойства привитых сополимеров и материалов на их основе. Для установления механизма процесса анализированы ИК и ПМР-спектры целлюлозы, ПК, АК, ММА, АН. Наиболее точно определены полосы поглощений валентных и деформационных (симметричных и асимметричных) колебаний С=C и С=О связей мономеров, С≡N связей акрилонитрила, С-О связей эфиров, С-N связей полимеров и мономеров (табл. 1, 2), О-Н связей целлюлозы, О=S=O и -О-О- связей ПК (табл. 3).

Таблица 1

Характеристические полосы поглощений в ИК-спектрах АК

| Полоса поглощения, см ⁻¹ | Вид колебаний | Интенсивность колебаний | Связи и группы атомов |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------|
| 985 | деформационные | сильная | =CH ₂ |
| 1046 | деформационные | сильная | -CH=CH ₂ |
| 1192 | валентные | сильная | С-О |
| 1243 | деформационные | средняя | -CH=CH ₂ |
| 1298 | деформационные | средняя | -CH=CH ₂ |
| 1434 | деформационные | сильная | =CH ₂ |
| 1636 | валентные | средняя | С=C |
| 1703 | валентные | сильная | С=О |
| 2997 | валентные | средняя | =CH ₂ |
| 3067 | валентные | широкая, сил. | ОН |

ИК-спектры продуктов взаимодействия целлюлозы с ПК снимали при тех же условиях и в тех же растворителях, что и исходные вещества. При этом обращено внимание на появление новых полос поглощений, исчезновение, уменьшение интенсивности или смещение полос поглощений исходных веществ. При взаимодействии целлюлозы с ПК наблюдаются изменения, связанные с гидроксильными группами целлюлозы (табл. 4), что дает основание предположить об участии в актах инициирования этих групп.

Таблица 2

Характеристические полосы поглощений в ИК-спектрах ММА

| Полоса поглощения, см ⁻¹ | Вид колебаний | Интенсивность колебаний | Связи и группы атомов |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------|
| 899 | деформационные | сильная | =CH ₂ |
| 1091 | деформационные | средняя | CH ₂ =C |
| 1199 | валентные | сильная | C-O |
| 1245 | деформационные | средняя | CH ₂ =C |
| 1378 | деформационные | средняя | CH ₃ |
| 1437 | деформационная | сильная | =CH ₂ |
| 1636 | валентные | средняя | C=C |
| 1732 | валентные | сильная | C=O |
| 2954 | валентные | средняя | =CH ₂ |

Таблица 3

Характеристические полосы поглощений в ИК-спектрах ПК

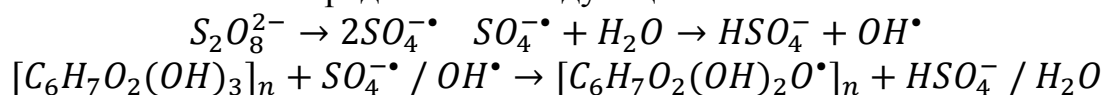
| Полоса поглощения, см ⁻¹ | Вид колебаний | Интенсивность колебаний | Связи и группы атомов |
|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| 558 | | средняя | SO ₄ ²⁻ |
| 690 | | средняя | SO ₄ ²⁻ |
| 1059 | симметричные валентные | сильная | S=O |
| 1262 | симметричные валентные | сильная | O-O |
| 1295 | асимметричные валентные | сильная | O-O |
| 2136 | валентные | средняя | O=S=O |
| 2570 | валентные | средняя | O=S=O |

Таблица 4

Изменения положения и интенсивности полос поглощений ИК-спектров при взаимодействии целлюлозы с ПК

| Полоса поглощения, см ⁻¹ | Вид колебания | Атомы, связи | Обнаруженные изменения |
|-------------------------------------|----------------|--------------|--------------------------|
| 1262 | валентные | O-O | уменьшение интенсивности |
| 1337 | деформационные | ОН | уменьшение интенсивности |
| 2850 | валентные | ОН | смещение |
| 2928 | валентные | ОН | смещение |

По анализу литературных источников и результатов спектроскопических исследований, реакцию образования активных центров при взаимодействии целлюлозы с ПК можно представить следующими схемами:



Для определения механизма реакций роста и обрыва привитых цепей исследованы ИК-спектры привитых сополимеров и ПМР-спектры исходных полимеров, мономеров и привитых сополимеров. Интересные результаты получены по комплексному анализу спектров сополимеров целлюлозы (табл. 5). В сополимерах сохраняются полосы поглощений валентных и деформационных колебаний СН и СН₂ групп, почти не обнаруживаются полосы поглощений, которые были отнесены к колебаниям винильной группы мономеров. Слабые сигналы дают колебания карбонильных, сложэфирных, нитрильных групп мономеров в составе синтезированных сополимеров.

Таблица 5

Частоты (см^{-1}) полос поглощений в ИК-спектрах сополимеров целлюлозы

| С АК (интенсивность) | | С ММА (интенсивность) | | С АН (интенсивность) | |
|----------------------|-------------|-----------------------|--------------|----------------------|-------------|
| 556 (сл.) | 1318 (сл.) | 559 (сл.) | 1318 (сл.) | 559 (сл.) | 1317 (ср.) |
| 615 (ср.) | 1340 (сл.) | 616 (ср.) | 1340 (сл.) | 614 (сл.) | 1337 (ср.) |
| 664 (сл.) | 1373 (ср.) | 666 (сл.) | 1373 (ср.) | 663 (сл.) | 1374 (ср.) |
| 1030 (сил.) | 1431 (ср.) | 1027 (сил.) | 1431 (ср.) | 1027 (ср.) | 1432 (ср.) |
| 1055 (сил.) | 1632 (ср.) | 1058 (сил.) | 1632 (ср.) | 1057 (сил.) | 1635 (ср.) |
| 1116 (ср.) | 1720 (ср.) | 1116 (сил.) | 1720 (ср.) | 1113 (ср.) | 2241 (сл.) |
| 1164 (ср.) | 2900 (ср.) | 1164 (ср.) | 2899 (ср.) | 1164 (ср.) | 2922 (ср.) |
| 1203 (плечо) | 3300 (сил.) | 1203 (плечо) | 2941 (плечо) | 1203 (плечо) | 2942 (сл.) |
| 1281 (сл.) | 3417 (шир.) | 1280 (сл.) | 3418 (шир.) | 1281 (сл.) | 3434 (сил.) |

В ИК-спектрах сополимеров обнаружены некоторые новые полосы в сравнении со спектрами целлюлозы. Появляется полоса поглощения при 1720-1734 см^{-1} , отнесенная к валентным колебаниям С=О групп ММА, АК и 2241 см^{-1} , к валентным колебаниям нитрильной группы АН. Изменяется положение и интенсивность полос поглощений гидроксильных групп.

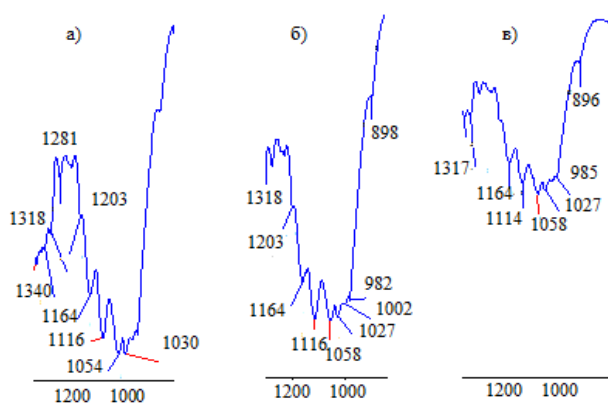


Рис. 1. Полосы поглощений колебаний С–О связей в ИК-спектрах сополимера целлюлозы с АК (а), ММА (б) и АН (в).

Теперь анализируем ПМР-спектры целлюлозы и их сополимеров с акриловыми мономерами. В ПМР-спектрах целлюлозы обнаружены сигналы протонов CH_2 и CH групп при 0,90; 1,18; 1,32; 1,37 м.д., мультиплеты, относящиеся к протонам ОН групп в области 2,5-4,5 м.д., сигнал при 6,54 и 6,95 м.д. относится к протонам CH_2OH (табл. 6).

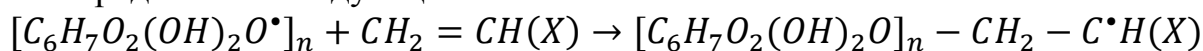
Анализ показал исчезновение некоторых сигналов в сополимерах (2,71 м.д.). Наблюдается увеличение (3,25 м.д.) или уменьшение (3,56 м.д.) интенсивности сигнала, появление новых сигналов (3,72; 4,12; 4,15; 4,29 м.д.), смещение (2,96 на 3,03 м.д., 4,19 на 4,29 м.д. и 4,43 на 4,59 м.д.) сигнала. Причем, смещение наблюдается в основном в область более высоких значений химических сдвигов. Смещение сигналов указывает на участие протонов в реакциях взаимодействия между целлюлозой, инициатором и мономером. Новые сигналы, скорее всего, относятся к протонам привитых полимеров и связывающих его с целлюлозой ОСН и OSCH_2 групп. Наблюдаемые изменения в ПМР-спектрах сополимеров подтверждают результаты анализа ИК-спектров.

Таблица 6

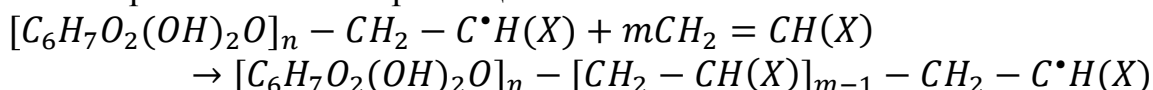
Химические сдвиги (м.д., интенсивность) ПМР целлюлозы и его сополимеров

| Целлюлоза | Сополимеры | |
|------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| | Целлюлоза-АК | Целлюлоза-ММА |
| 0,37-0,48 (сл. дублет) | 0,37-0,49 (сл.) | 0,37-0,49 (сл. дублет) |
| 0,80 (сил.) | 0,80 (ср.) | 0,80 (ср.) |
| 1,24 (сл.) | | |
| 1,75 (сл.) | | |
| 2,00 (сл.) | 2,00 (ср.) | 2,01 (ср.) |
| 2,71 (ср. мультиплет) | | |
| 2,96 (ср.) | 3,01 (ср.) | 3,03 (ср.) |
| | 3,23-3,30 (ср. дублет) | 3,25 (сил.)-3,33 (ср. дублет) |
| 3,40-3,43 (сл. дублет) | 3,41-3,44 (сл. мультиплет) | 3,42-3,43 (сл. мультиплет) |
| 3,56 (сил.) | 3,56 (ср.) | 3,57 (ср.) |
| 3,76 (сл.) | 3,74 (ср.) | 3,72 (ср.) |
| 3,85 (сл.) | | 3,92 (сл.) |
| 3,98 (сл. мультиплет) | 3,96 (сл.) | |
| 4,19 (сл. широкий) | 4,09-4,12-4,14-4,18 (ср. мультиплет) | 4,12-4,15-4,16-4,17 (сил. мультиплет) |
| 4,43 (сл.) | 4,31 (сил.) | 4,29 (сил.) |
| 5,19 (ср.) | 5,11 (сл.) | 5,09 (сл.) |
| 6,59 (сл.) | 5,21 (сл.) | 5,20 (сл.) |
| 7,68 (сл.) | 5,26 (сл.) | 5,24 (сл.) |

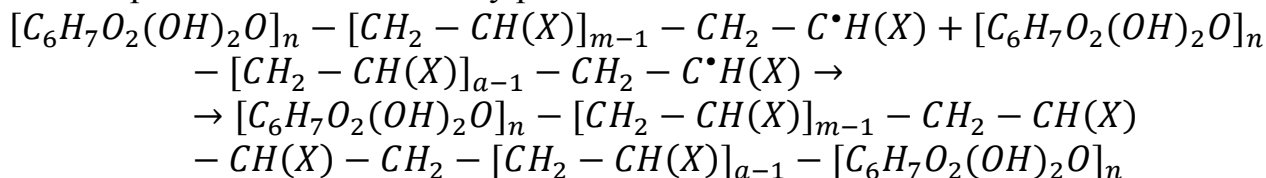
Иницирование привитой сополимеризации осуществляется через атомы кислорода целлюлозы. Рост привитых цепей происходит по радикальному механизму. На основании результатов исследований реакцию иницирования привитой сополимеризации функционально-активных мономеров к целлюлозе можно представить следующей схемой:



Рост привитых полимерных цепей:



Обрыв цепи по механизму рекомбинации:



К макромолекулам целлюлозы синтетические полимеры прививаются по атому кислорода.

Проведены исследования по определению кинетических констант роста и обрыва полимерных цепей (табл. 7).

Низкие значения отношения констант роста и обрыва полимерных цепей, видимо, указывают на высокое значение k_o . Этим объясняется высокое, близкое к 1, значение порядка реакции полимеризации по инициатору и небольшая молекулярная масса привитых цепей полимеров.

Отношение констант роста и обрыва привитых цепей $\frac{K_r}{K_o^{0,5}}$ при сополимеризации. $T=60^\circ\text{C}$, инициатор ПК

| Мономер | [M], моль/л | $V_p \cdot 10^6$, моль/л·с | $V_{in} \cdot 10^8$, моль/л·с | $\frac{K_r}{K_o^{0,5}}$ |
|---------|----------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| АК | 1,39 | 3,46 | 11,0 | 0,0075 |
| ММА | 1,0 | 2,25 | 9,8 | 0,0072 |
| АН | 1,26 | 1,72 | 5,6 | 0,0058 |

Для выяснения химизма процессов, происходящих при гидрофобной обработке текстильного полотна составом, содержащим эмульсию полиперфторакрилата, эмульсию олигомерного диизоцианата, были сняты ИК-спектры исходных веществ и продуктов их взаимодействия (рис. 2). В ИК-спектрах волокон материала наблюдаются полосы поглощений, характерных для целлюлозы.

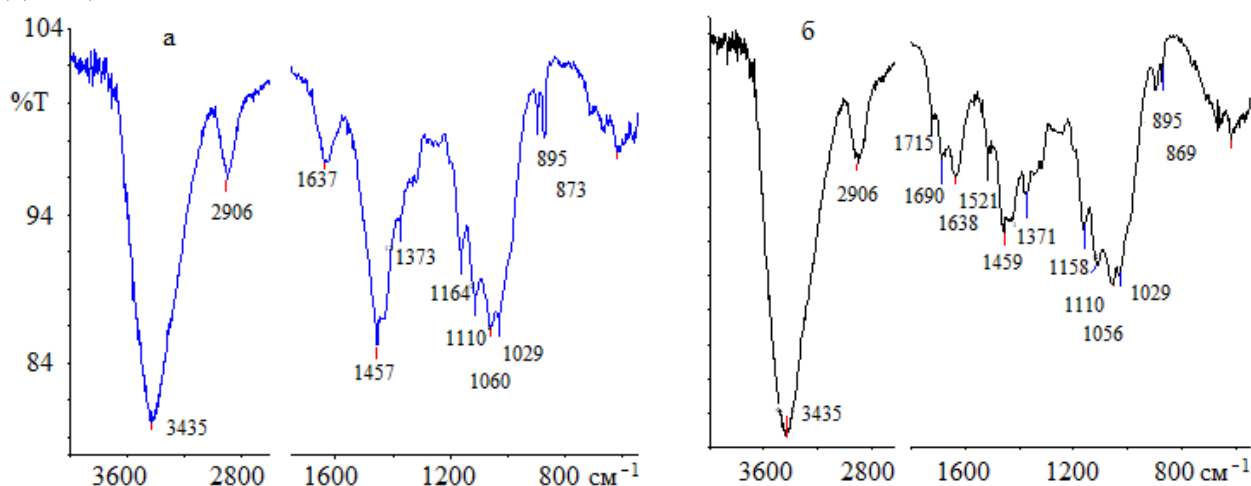
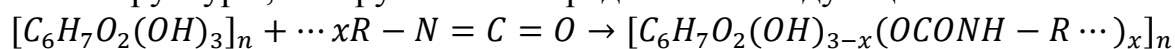


Рис. 2. ИК-спектры волокон необработанного (а) и обработанного (б) гидрофобной композицией х/б полотна.

В ИК-спектре волокон, обработанных гидрофобной композицией, сохраняются основные полосы поглощений целлюлозы, вместе с тем наблюдается смещение некоторых полос и появление новых полос поглощения в областях $1715, 1690, 1521 \text{ см}^{-1}$. Новые полосы поглощения относятся, скорее всего, к валентным колебаниям новых π -связей карбонильной группы, C–N связей уретановой группы, продукта взаимодействия целлюлозы с диизоцианатом. В спектре обработанных волокон наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения при 1373 см^{-1} , большое число резких полос, что связано с наличием больших областей высокой молекулярной и структурной упорядоченности.

При термообработке происходит полиприсоединение с образованием сетчатой структуры, которую можно представить следующей схемой:



Для определения влияния количества мономеров и инициатора на молекулярные характеристики привитых сополимеров проведена серия опытов при переменной концентрации одного из компонентов и постоянной концентрации другого. Как видно из данных таблицы 8, для всех мономеров с

увеличением концентрации инициатора наблюдается увеличение степени и эффективности прививки.

Таблица 8

Зависимость степени и эффективности прививки мономеров к целлюлозе и средней молекулярной массы привитых цепей от концентрации ПК. T=60⁰C.

| Мономер и его концентрация, моль/л | Концентрация ПК, моль/л·10 ² | Степень превращения, % | Степень прививки, % | Эффективность прививки, % | Средняя степень полимеризации | Средняя ММ привитых цепей |
|------------------------------------|---|------------------------|---------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| АК, 1,39 | 0,37 | 52,4 | 13,4 | 25,5 | 98 | 7000 |
| | 0,74 | 75,3 | 18,7 | 24,8 | 71 | 5100 |
| | 1,11 | 88,6 | 23,0 | 26,0 | 55 | 4000 |
| ММА, 1,0 | 0,37 | 49,8 | 8,8 | 17,7 | 67 | 6700 |
| | 0,74 | 69,5 | 15,3 | 22,0 | 47 | 4700 |
| | 1,11 | 83,7 | 21,4 | 25,6 | 38 | 3800 |

С увеличением же концентрации мономеров незначительно возрастает общая степень превращения, незначительно уменьшается эффективность прививки, существенно увеличивается степень прививки, степень полимеризации и молекулярная масса привитых цепей (табл. 9).

Таблица 9

Зависимость степени и эффективности прививки мономеров к целлюлозе и средней молекулярной массы привитых цепей от концентрации мономеров. [ПК]=0,74·10⁻² моль/л, T=60⁰C.

| Мономер | Концентрация мономера, моль/л | Степень превращения, % | Степень прививки, % | Эффективность прививки, % | Средняя степень полимеризации | Средняя ММ привитых цепей |
|---------|-------------------------------|------------------------|---------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| АК | 0,69 | 76,2 | 10,1 | 26,5 | 36 | 2600 |
| | 1,39 | 75,3 | 18,7 | 24,8 | 71 | 5100 |
| | 2,08 | 78,7 | 24,5 | 20,8 | 112 | 8100 |
| ММА | 0,5 | 67,4 | 9,2 | 27,3 | 23 | 2300 |
| | 1,0 | 69,5 | 15,3 | 22,0 | 47 | 4700 |
| | 1,5 | 68,9 | 22,7 | 21,9 | 70 | 7000 |

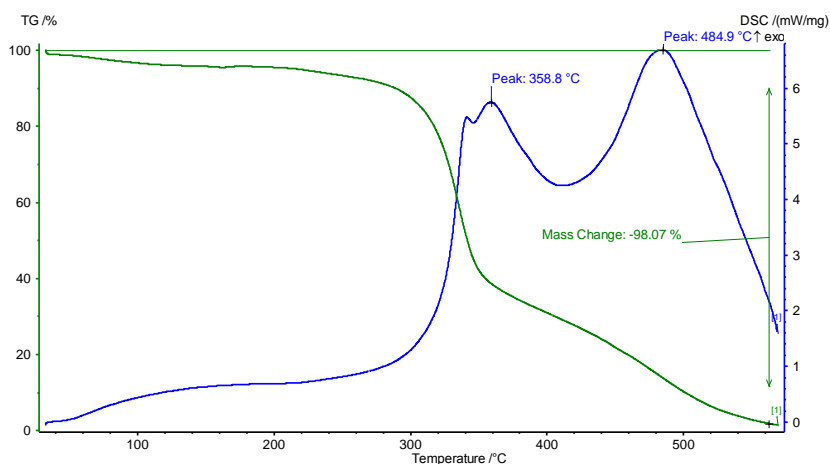


Рисунок 3. ДСК анализ сополимера хлопковой целлюлозы и ПАК.

Термические свойства сополимеров исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Рассмотрим результаты ДСК анализа сополимера хлопковой целлюлозы и ПАК (рис. 3).

Судя по кривой ТГ, сополимер целлюлозы и ПАК оказался термически устойчивым до температуры 270 °С, после чего начинается интенсивная потеря массы, сопровождающаяся экзотермическим эффектом. В отличие от чистой целлюлозы наблюдается два максимума на кривой ДСК. Первый при 359 °С, а второй – при 485 °С. В сополимере происходит химическая реакция между карбоксильными группами ПАК и гидроксильными группами целлюлозы с образованием сшивки, конденсацией воды и выделением теплоты. Вторым максимумом соответствует процессам химического взаимодействия в самой целлюлозе, также с образованием сшитой структуры. С увеличением степени прививки и соответственно частоты сеток сшитого строения повышается плотность и термоустойчивость сополимера. В сополимерах целлюлозы с полиакрилатами наблюдается незначительный эндотермический процесс, свидетельствующий о частичном плавлении образца.

Определены некоторые физико-механические свойства полученных текстильных материалов. Прочность при растяжении сополимеров выше, чем самого полотна. Самая высокая прочность имеет материал х/б+ПАК, видимо, с увеличением степени прививки механическая прочность тоже увеличивается. С увеличением геометрических размеров молекулы прививаемого мономера относительное удлинение при растяжении возрастает. Материал с ПБМА растягивается примерно на 20%, что в 1,5-2 раза больше, чем не обработанный материал и материал с ПАК и ПММА. Если поверхностная плотность зависит только от степени прививки, то воздухопроводность материала зависит и от степени прививки, и от природы сополимера. С увеличением геометрических размеров боковых цепей мономеров и плотности поперечных связей эти показатели уменьшаются. Отсюда не пропорциональность изменения воздухопроводности со степенью прививки и с поверхностной плотностью.

Следующий раздел диссертационной работы посвящается разработке состава композиции и технологических параметров для огнезащитной обработки материалов. Для придания огнестойкости тканям на основе целлюлозы и синтетических волокон в основном используют смесь фосфорсодержащих, азотсодержащих и галогенсодержащих соединений. Для хлопчатобумажной ткани был рекомендован состав антипирена и технология обработки: пропитка составом содержащим фосфорную кислоту 200 г/л, мочевины 200 г/л, жидкий аммиак 120 г/л при pH=7±0,5; T=18-20°C, в течение 1 минуты → отжим 80-90% → промывка (холодная вода) → отжим (до влажности 5-10%) → термообработка при T=100°C, в течение 10 минут. Но исследования показали не достаточную эффективность этого состава.

Мы разработали новую композицию для огнезащитной обработки текстильных материалов (табл. 10).

Технология изготовления огнестойких текстильных материалов разработана по результатам исследований закономерностей привитой сополимеризации акриловых мономеров поверхности целлюлозных волокон (рис. 4). Процесс может быть реализован на оборудовании красильно-отделочного производства, что обеспечивает более широкое распространение данного способа получения огнестойких текстильных материалов.

Составы композиции для огнезащитной обработки текстильных материалов

| Компоненты | Примеры и массовая доля компонентов, % | | | | |
|----------------------|--|------|-------|-------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Акриловая эмульсия | 8 | 10 | 12 | 15 | 18 |
| Борная кислота | 2,5 | 3 | 5 | 4 | 6 |
| Коллагеновый раствор | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| Персульфат калия | 0,02 | 0,02 | 0,025 | 0,025 | 0,03 |
| Вода | остальное | | | | |

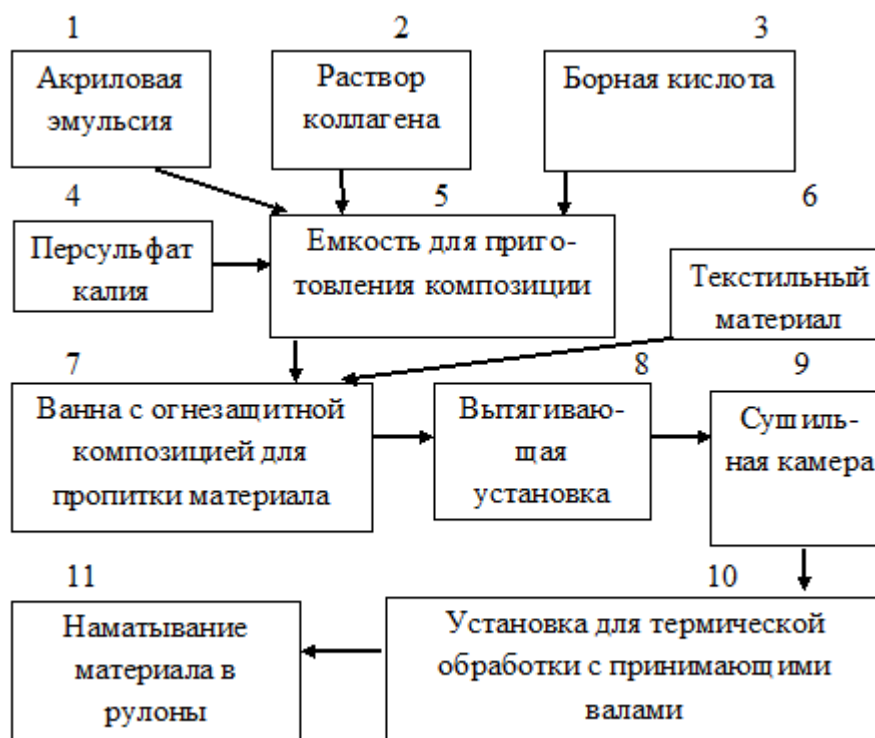


Рис. 4. Технология получения огнестойких текстильных материалов на основе привитой сополимеризации.

Расчетное количество акриловой эмульсии (1, л), раствора коллагена (2, л), борной кислоты (3, г) и персульфата калия (4, г) загружают в ёмкость для приготовления раствора (5). Наливают расчетное количество воды (л). Содержимое ёмкости тщательно смешивают до образования однородной массы без включений, комочков и недиспергировавшихся частиц. Композицию вносят в пропитывающую ванну (7), куда подаётся текстильный материал под усилием вытягивающей установки (8). Пропитанный текстильный материал проходит через отжимные валики, сушится в сушильной камере (9), далее подвергается термической обработке (10). Закреплению веществ огнезащитной композиции способствует давление прижимающих валиков. Готовый огнестойкий текстильный материал наматывается в рулоны (11).

Прочно связанная с основой огнезащитная композиция не десорбируется, не вымывается и не расплывается со временем, уменьшается потеря массы образца после воздействия пламени (табл. 11). Анализ данных, представленных в таблице, показывает, что совместное использование акриловой эмульсии,

борной кислоты, коллагенового раствора и персульфата калия позволяет увеличить огнестойкость текстильных материалов для специального назначения. Одновременно с изменением указанных основных показателей соответственно улучшаются и другие физико-механические показатели материалов.

Следующий раздел диссертационной работы посвящается разработке состава композиции и технологических параметров для гидрофобной обработки материалов. Для гидрофобной обработки текстильных материалов производят пропитку волокон неполярными веществами, к которым относятся высшие карбоновые кислоты, кремний и фторорганические соединения. Мы произвели обработку поверхности х/б ткани гидрофобной композицией, содержащей амид высшей карбоновой кислоты (АВКК) – 25-150 г/л, уксусную кислоту – 10-35 г/л, акриловую эмульсию – 50-150 г/л, ПК – 1% от массы амида. Нанесение композиции производилось при комнатной температуре, отжим под давлением между валами, сушка при комнатной температуре и термообработка при температуре 80-160°C.

Таблица 11

Результаты испытания образцов текстильных материалов на огнестойкость

| № | Размеры образца, мм·мм | Масса образца, м; г | | Потеря массы, % | Время воздействия пламени, с. | Время воспламенения, с. | Примечание |
|---|------------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------|------------|
| | | До испытания | После испытания | | | | |
| 1 | 2,8·10 | 2,35 | 2,1 | 11 | 10 | 3 | Тлеет |
| 2 | 2,8·10 | 2,4 | 2,2 | 8 | 10 | - | Не горит |
| 3 | 2,8·10 | 2,6 | 2,5 | 4 | 10 | - | Не горит |
| 4 | 2,8·10 | 2,75 | 2,6 | 5 | 10 | - | Не горит |
| 5 | 2,8·10 | 2,9 | 2,7 | 7 | 10 | - | Не горит |

Исследована зависимость гидрофобных свойств материала от концентрации компонентов композиции и режимов формирования гидрофобного слоя. По результатам исследований выбраны состав и технологические режимы для гидрофобной обработки текстильных материалов, на основе привитой сополимеризации (табл. 12).

Таблица 12

Состав и параметры гидрофобной обработки х/б текстильного материала.

| Состав и операции | Технические параметры |
|--|------------------------------|
| Пропитка: Уксусная кислота, 25 г/л АВКК, 100 г/л Акриловая эмульсия, 200 г/л ПК, 1 г/л | T=20-26°C; время - 10 секунд |
| Отжим | 100% |
| Сушка | Комнатная температура |
| Термообработка | 140°C, τ = 10 минут |

Полученный гидрофобный материал применяется для гидроизоляционных покрытий и поверхностей. Но при обработке материала

композицией на основе АВКК эффекта растекания капли воды не наблюдается, т.е. материал не оказался супергидрофобным.

При обработке текстильного полотна другим составом, содержащим эмульсию полиперфторакрилата 30-40 г/л, эмульсию олигомерного диизоцианата 10-15 г/л, получен супергидрофобный материал, который не впитывает воду и в котором наблюдается раскатывание капли воды. Исследуя влияние количества компонентов композиции, режимов сушки и термообработки определены оптимальные технологические параметры – сушка при температуре 70 °С в течение 2 часов, термообработка при 160 °С в течение 3 минут.

Исследованы физико-механические свойства обработанных и необработанных гидрофобной композицией текстильных полотен (табл. 13).

Таблица 13

Зависимость физико-механических свойств полотен от гидрофобной обработки

| Полотно | Не обработанное | Обработанное |
|---|---------------------------------|---------------------------------|
| Число нитей на 10 см, шт. основа уток | 200x2 крученая 90x2 крученая | 200x2 крученая 90x2 крученая |
| Поверхностная плотность, г/м ² | 502,4 | 546,4 |
| Прочность к истиранию, циклы | 23000 | 26500 |
| Прочность (относительное удлинение) при разрыве, N (%): основа уток | 865 (21) 432 (15) | 855 (38) 499 (12) |
| Воздухопроводность, см ³ /см ² ·сек | 2,85 | 3,05 |
| Водоупорность, H ₂ O мм | 90 | 385 |

По данным таблицы 13 получены положительные результаты. После гидрофобной обработки при сохранении, даже незначительном улучшении основных физико-механических и санитарно-гигиенических свойств, водоупорность полотна возрастает более чем в 4 раза. Материал с такими свойствами можно использовать как гидроизоляционное брезентовое полотно для укрытия хлопковых бунтов.

По разработанной технологии получены опытно-промышленные партии огнестойкого и гидрофобного текстильных материалов на предприятиях Ассоциации «Узтекстильпром». Проведение обработки текстильных материалов осуществляется в водных растворах и это не приводит к ухудшению экологической обстановки.

ВЫВОДЫ

1. Теоретическим основанием для разработки волокнистых полимерных композиций служат закономерности процессов гетерогенной привитой сополимеризации на поверхности твердых тел. Для практической реализации процессов привитой сополимеризации рекомендуется использование метода предварительной адсорбции инициатора из раствора. Обосновано возможность успешного применения привитой сополимеризации функционально-активных

акриловых и виниловых мономеров на поверхности волокон для разработки огнестойких, гидрофобных и лиофобных текстильных материалов.

2. Активные центры полимеризации образуются в результате химического взаимодействия гидроксильных групп целлюлозы с ПК. Инициирование и рост цепи привитого полимера осуществляется в результате присоединения молекулы мономера к активному центру макромолекулы с образованием новых С–О связей. Обрыв цепи объясняется, преимущественно, рекомбинацией растущих полимерных цепей.

3. В гетерогенном процессе обнаруживается пониженное значение отношения констант роста и обрыва полимерных цепей. Причиной является высокое значение константы скорости обрыва полимерных цепей, что приводит к небольшим молекулярным массам привитых полимерных цепей.

4. С увеличением концентрации инициатора увеличивается степень прививки и эффективность прививки, при этом уменьшается степень полимеризации и молекулярная масса привитых цепей. С увеличением же концентрации мономеров незначительно уменьшается эффективность прививки, существенно увеличивается степень прививки, степень полимеризации и молекулярная масса привитых цепей.

5. Физико-механические свойства текстильных полотен на основе привитых сополимеров зависят от природы прививаемого полимера, но в большей степени от его массовой доли. Толщина и поверхностная плотность всех материалов закономерно и пропорционально увеличиваются с увеличением степени прививки синтетического полимера. В композициях «х/б полотно – синтетический полимер» прочность увеличивается, воздухопроводность уменьшается. Увеличение относительного удлинения при растяжении полотен объясняется с увеличением размеров боковых групп прививаемых мономеров.

6. Разработан состав композиции для огнезащитной и гидрофобной обработки текстильных материалов, прививка компонентов которой к волокнам целлюлозы существенно улучшает свойства материала. При гидрофобной обработке х/б полотна эмульсией полиперфторакрилата и олигомерного диизоцианата образуется супергидрофобный текстильный материал, который рекомендуется использовать для гидроизоляционного укрытия хлопковых бунтов.

**ONE-TIME SCIENTIFIC COUNCIL DSc.27.06.2017.T.08.01
ACCOMPLISHMENT OF ACADEMIC DEGREES AT THE TASHKENT
INSTITUTE OF TEXTILE AND LIGHT INDUSTRY**

TASHKENT INSTITUTE OF TEXTILE AND LIGHT INDUSTRY

NABIEV NABIJON

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCING TEXTILE
MATERIALS WITH SPECIAL PROPERTIES BASED ON GRAFTED
COPOLYMERIZATION**

05.06.02 – Technology of textile materials and primary processing of raw materials

**ABSTRACT OF THE DISSERTATION OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PHD) IN
CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent – 2020

The subject of doctor of philosophy dissertation is registered by the Supreme Attestation Commission of Ministers of the Republic of Uzbekistan B2019.4.PhD/K270.

The dissertation is carried out at Tashkent institute of textile and light industry.

The abstract of the dissertation in tree languages (Uzbek, Russian, English) is placed on web-page of Scientific council at the address (www.titli.uz) and information-educational portal Ziyonet at the address (www.ziyonet.uz).

Scientific adviser:

Rafikov Adkham

Doctor of chemical sciences, professor

Official opponents:

Mukhamedov Mukhtarjan

Doctor of chemical sciences, professor

Kudyshkin Valentin

Doctor of chemical sciences, professor

Leading organization:

Tashkent chemical-technological institute

The defense of the dissertation will take place on “___” January 2020 at ___ o'clock at a meeting of Scientific council DSc.27.06.2017.T.08.01 at the Tashkent institute of textile and light industry (Address: 100100, Tashkent, 5 Shohjahon str., tel. (99871) 253-06-06, 253-08-08, fax: 253-36-17, e-mail: titlp_info@edu.uz).

The dissertation could be reviewed at the Information-resource center (IRC) of Tashkent institute of textile and light industry (registration number ___).

Abstract of dissertation has been sent out on ___ January 2020.
(mailing report № ___ on ___ January 2020).

B.Onorboev

Chairman of the Scientific council
on awarding of scientific degree,
doctor of technical sciences

A.Gulamov

Scientific secretary of the scientific
council awarding of scientific degrees,
doctor of technical sciences

H.Alimova

Chairman of the one-time academic
seminar under the scientific council awarding
sciences degrees, doctor of technical sciences

INTRODUCTION (abstract of the dissertation of the doctor of philosophy (PhD))

The relevance and demand of the topic of the dissertation. In the world, are given special attention to production of special-purpose textile materials (hydrophobic, flame-retardant, lyophobic and others) and light industry products based on them. In the era of high-tech production, specialization of economic sectors, increased consumption of natural, especially energy resources, production volumes of special textile materials for the protection of facilities and workers is constantly increasing. In this regard, the most promising, capable of preserving the target properties of materials during operation is the method of chemical fixing of substances that impart special properties to the fibers of the base material.

In recent years, various compositions have been proposed in the world to impart hydrophobic and flame retardant properties to textile materials. The main disadvantage of most materials is the reduction of water-proof, fire-retardant properties during operation, especially during wet treatments, due to poor bonding of modifying substances with the fibers of the textile material. The grafting of modifying substances that impart special properties to the fibers of the textile material ensures the stability of the material for a long time during operation.

In our country, special attention is paid to the development of textile and light industry, integrated processing of fibrous raw materials to finished products. In particular, in recent years there has been not only a continuous increase in the scale of production of textile materials from natural, artificial and synthetic fibers, but also a significant rationalization, and in some cases a radical reconstruction of the production of the textile industry. Research is being intensively carried out to develop a technology for obtaining new assortments of special-purpose textile material based on local fiber materials: cotton, nitron, natural silk and their mixtures in various combinations, using flame retardants and hydrophobic substances. The tasks of mastering fundamentally new types of products and technologies, ensuring the competitiveness of national goods in the domestic and foreign markets are indicated in the action strategy in five priority areas of development of the Republic of Uzbekistan³. In this aspect, the conduct of scientific research aimed at developing a technology for the production of special-purpose textile materials based on the grafted copolymerization of modifying monomers and substances on the surface of textile fibers is of particular importance.

This dissertation research to some extent serves the implementation of the tasks provided for in the Decrees of the President of the Republic of Uzbekistan DP-4947 dated February 7, 2017 “On the Action Strategy for the five priority areas of development of the Republic of Uzbekistan for the period 2017-2021”, DP-5544 dated September 21, 2018 years for “On Approving the Strategy for Innovative Development of the Republic of Uzbekistan for 2019-2021”, Decree of the President of the Republic of Uzbekistan from DP-2687 dated December 21, 2016 “On the program of measures for the further development of textile and sewing industry for

³ Decrees of the President of the Republic of Uzbekistan DP-4947 dated February 7, 2017 “On the Action Strategy for the five priority areas of development of the Republic of Uzbekistan for the period 2017-2021”

2017-2019”, as well as in other regulatory documents adopted in this area.

Correspondence of the research with the priority areas of development of science and technology of the republic. This research was carried out in accordance with the priority direction of the development of science and technology of the Republic VII. “Chemical technology and nanotechnology”.

The degree of study of the problem. Studies of the patterns of grafted copolymerization of functionally active monomers and modifying substances to the molecules of cellulose, starch, chitosan, collagen, natural silk fibroin, mineral fillers, and the properties of grafted copolymers were carried out by Gao Ya-feng, Karmakar N.C., Mostafa Kh.M., Dong Yan-mao, Pimpon V., Miller N.L., Wang Li-Qun, Yang Yang, Liu Yinghai, Kolya H., Thakur V.K., Okieimen F.E., Eromosele I.C., Vasile Cornelia, Teramoto Y., Ekebafé L.O., Mishra Anuradha, Ozerin A.N., Makholova A.E., Fares Mohammad, Semchikov Yu.D., Brook M.A., Andrianova Z.B., Smirnova L.A. and other researchers. Studies of the features of the final finishing of textile materials were carried out by Guseva M.N., Krichevsky G.E., Kiselev A.M., Xie Kongliang, Takke V., Kale Kiran, Jun J.H., Chelmani K.P. and others.

In Uzbekistan, studies of the grafted copolymerization of monomers with natural polymers are carried out in academic schools of academicians M.A. Askarova and S.Sh. Rashidova. Questions on the creation of new assortments of textile material based on natural and chemical fibers, the process of final finishing in order to impart special properties to materials are considered in K.E. Ergasheva, M.Z. Abdukarimova, H.A. Alimova.

The regularities of the polymerization process and the properties of grafted copolymers of various monomers with natural polymers and fillers are determined. There are a number of ways to impart special properties to textile materials during the final finishing process with inorganic and organic substances, which impart hydrophobicity and fire resistance to materials. However, insufficient attention has been paid to combining the processes of grafted copolymerization and final finishing upon receipt of textile materials for special purposes.

The connection of the dissertation with the research works of a higher educational institution where the dissertation was completed. The dissertation research was carried out as part of the research plan of fundamental and applied projects of the Tashkent Institute of Textile and Light Industry on topics Φ -7-08 "Research and development of the scientific basis of the chemical finish of mixed materials based on chemical and natural fibers" (2012-2016), Φ -7-02 "Grafted copolymerization of functionally active monomers on the surface of fibers and fillers" (2012-2016) and A-12-9 "Production of fibrous materials based on natural and synthetic grafted copolymers"(2015-2017).

The aim of the research is to develop technologies for producing textile materials with special properties based on grafted copolymerization.

Research Objectives:

determination of conditions and patterns of grafted copolymerization of acrylic monomers with cellulose;

study of the kinetics and process conditions with grafting parameters and graft copolymer properties;

obtaining hydrophobic textile materials based on grafted copolymerization;
obtaining fire-resistant textile materials based on grafted copolymerization;
development of a combined technology of grafted copolymerization and final finishing of hydrophobic or fire-resistant textile materials.

The objects of research are acrylic monomers, potassium persulfate, polymer emulsions, hydrophobic composition, flame retardant composition, cotton cellulose, cotton and cotton-nitron textile materials.

The subject of the research is the processes of grafted copolymerization, hydrophobic and flame retardant treatment, the technology of final special finishing.

Research Methods. The dissertation used synthesis methods, physico-chemical studies, physico-mechanical tests of textile materials, IR spectroscopy, PMR spectroscopy, dilatometry, and calorimetric differential scanning.

The scientific novelty of the research is as follows:

the conditions and pattern of heterophasic grafted copolymerization of acrylic monomers with cellulose macromolecule and fibers of textile material are revealed;

the dependence of the polymerization kinetics and grafting parameters on the properties of grafted copolymers and textile materials was established;

The advantage of preliminary application of the initiator on the surface of fibers and material by physical adsorption from a solution to obtain special-purpose textile materials has been proved;

developed a new composition for flame retardant processing of textile materials;

The composition and technological parameters for waterproofing or superhydrophobic processing of textile materials are determined.

The practical results of the research are as follows:

Modes of hydrophobic and fire retardant processing of textile materials based on grafted copolymerization have been determined;

the combined technology of grafted copolymerization and hydrophobic processing of cotton and cotton-nitron textile fabrics was developed;

the combined technology of grafted copolymerization and fire retardant processing of cotton and cotton-nitron textile fabrics was developed;

the physico-mechanical, superhydrophobic and highly effective fire retardant properties of special-purpose textile materials are determined.

The reliability of the research results is justified by theoretical studies, confirmed by experiments, the correctness of the tasks confirmed by the results of chemical and physical-mechanical tests. The obtained experimental results are confirmed by physico-chemical and technological methods.

Scientific and practical significance of the research results. The scientific significance of the research results is to establish the physico-chemical interaction of potassium persulfate, acrylic monomers, cellulose of textile material with the formation of grafted copolymers; determination of the kinetics of the process and the molecular characteristics of the grafted copolymers of cellulose and poly(meth)acrylates.

The practical significance of the research results lies in the development of a combined technology for grafting hydrophobic substances, flame retardants and the

production of textile materials for special purposes, which allows the production of materials with stable properties during long-term operation. This technology contributes to the expansion of the range and liberalization of textile products through special finishing and deep processing of local fiber resources.

Implementation of research results. Based on the results obtained on the development of technology for the production of special-purpose textile materials based on grafted copolymerization:

a patent was received from the Agency for Intellectual Property of the Republic of Uzbekistan on the invention of developing a composition for flame retardant processing of textile materials (No. IAP 05234, 2016). As a result, the use of the composition improves the fire retardant properties of the textile material;

composition for hydrophobic processing of textile materials was introduced into the practice of the enterprise LLC “Urganch Bahmal” (certificate of the Association “O'zto'qimachilik sanoat” No. 04/18-4519 from October 25, 2019). The results allowed the production of waterproofing textile material with improved waterproof properties.

composition for flame retardant processing of textile materials was introduced into the practice of the enterprises of LLC “MIROBID TEXTILE” in Namangan and SE “IRODA-GAZMOL-BIZNES” in Tashkent (certificate of the Association “O'zto'qimachilik sanoat” No. 04/18-4519 dated October 25, 2019). The results allowed the production of flame retardant textile material with stable performance properties.

Approbation the results of the research. The results of this study were discussed at 5 international and 11 republican scientific and practical conferences.

The publication of the results of the research. On the topic of the dissertation published a total of 27 scientific papers. Of these, 1 patent for an invention, 8 scientific articles, including 3 in national and 5 foreign journals recommended by the Higher Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan for publishing the main scientific results of dissertations.

The structure and scope of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of used literature, and an appendix. The volume of the dissertation is 118 pages.

BASIC CONTENT OF THE DISSERTATION

The introduction substantiates **the relevance and demand** of the research, the purpose and objectives of the research, characterizes the object and subject, shows the relevance of the research to the priority areas of development of science and technology of the republic, sets out the scientific novelty and practical results of the study, reveals the scientific and practical significance of the results, introduces the results into practice research, information on published works and the structure of the dissertation.

In the first chapter of the dissertation “**Analytical review**” provides a review of scientific research and the results of analyzes on the sources of published works related to the topic of the dissertation. Studies on the grafted copolymerization of

monomers to polysaccharides, the composition, preparation, properties of the compositions and methods of flame retardant and hydrophobic processing of textile materials are analyzed.

In the second chapter of the dissertation, "Research Methodology," describes the characteristics of research objects, methods of grafted copolymerization of functionally active monomers with cotton cellulose and on the surface of textile materials, methods of fire-retardant and hydrophobic processing of materials, methods for studying the physicochemical and mechanical properties of copolymers and materials. Grafted copolymers of acrylic acid (AA), methyl methacrylate (MMA), n-butyl methacrylate (BMA), acrylonitrile (AN) with cotton cellulose in the presence of potassium persulfate (PP) in water or azoisobutyric acid dinitrile ester (AAD) in an organic solvent were obtained at a temperature of 60-70°C, with constant stirring of the reaction mass in a heterogeneous mixture. The grafted copolymers of cellulose with polyacrylic acid (PAA) were purified with ethanol, copolymers with polymethyl (butyl) methacrylate (PMMA, PBMA) with acetone, copolymers with polyacrylonitrile (PAN) with dimethyl formamide (DMF).

To obtain grafted textile materials, a PP is pre-adsorbed into the cleaned fabric. The grafting of synthetic polymers onto the cellulose fibers of the material was carried out from a monomer solution at a temperature of 50-70°C for 4-5 hours. The amount of monomer was 10-25% by weight of the web, the amount of initiator was 1-2% by weight of the monomer. The combination of the processes of grafted copolymerization and flame retardant or hydrophobic treatment was carried out using the appropriate composition.

The third chapter, "**Obtained Results and Their Discussion**" discusses the results of studies of the reaction conditions of the grafted copolymerization of monomers with cellulose macromolecules, the physic-chemical properties of cellulose copolymers, and the physic-mechanical properties of textile materials based on synthesized copolymers.

Such polymerization parameters as the speed of the process and the yield of the grafted copolymer, the degree and effectiveness of the grafting, the direction and mechanism of reactions allow us to plan the production technology, to predict the molecular characteristics and properties of the grafted copolymers and materials based on them. To establish the mechanism of the process, the IR and PMR spectra of cellulose, PP, AA, MMA and AN was analyzed. The absorption bands of valence and deformation (symmetric and asymmetric) vibrations of C=C and C=O bonds of monomers, C≡N bonds of acrylonitrile, C-O bonds of ethers, C-N bonds of polymers and monomers (tables 1, 2), O-H bonds of cellulose, O=S=O and -O-O- bonds of the PP (table 3) are most accurately determined.

IR spectra of the reaction products of cellulose with the PP filmed under the same conditions and in the same solvents as the starting materials. In this case, attention is drawn to the appearance of new absorption bands, the disappearance, decrease in intensity, or a shift in the absorption bands of the starting materials. During the interaction of cellulose with PC, changes are observed related to the hydroxyl groups of cellulose (table 4), which suggests that these groups are involved in the acts of initiation.

Table 1**Characteristic absorption bands in the IR spectra of AA**

| Absorption band, cm^{-1} | Type of vibration | Vibration intensity | Bonds and groups of atoms |
|-----------------------------------|-------------------|---------------------|---------------------------|
| 985 | deformation | strong | $=\text{CH}_2$ |
| 1046 | deformation | strong | $-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| 1192 | valence | strong | C-O |
| 1243 | deformation | average | $-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| 1298 | deformation | average | $-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| 1434 | deformation | strong | $=\text{CH}_2$ |
| 1636 | valence | average | C=C |
| 1703 | valence | strong | C=O |
| 2997 | valence | average | $=\text{CH}_2$ |
| 3067 | valence | broad, strength. | OH |

Table 2**Characteristic absorption bands in the IR spectra of MMA**

| Absorption band, cm^{-1} | Type of vibration | Vibration intensity | Bonds and groups of atoms |
|-----------------------------------|-------------------|---------------------|---------------------------|
| 899 | deformation | strong | $=\text{CH}_2$ |
| 1091 | deformation | average | $\text{CH}_2=\text{C}$ |
| 1199 | valence | strong | C-O |
| 1245 | deformation | average | $\text{CH}_2=\text{C}$ |
| 1378 | deformation | average | CH_3 |
| 1437 | deformation | strong | $=\text{CH}_2$ |
| 1636 | valence | average | C=C |
| 1732 | valence | strong | C=O |
| 2954 | valence | average | $=\text{CH}_2$ |

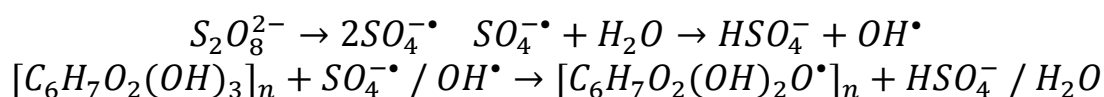
Table 3**Characteristic absorption bands in the IR spectra of a PP**

| Absorption band, cm^{-1} | Type of vibration | Vibration intensity | Bonds and groups of atoms |
|-----------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------------|
| 558 | | average | SO_4^{2-} |
| 690 | | average | SO_4^{2-} |
| 1059 | symmetric valence | strong | S=O |
| 1262 | symmetric valence | strong | O-O |
| 1295 | asymmetric valence | strong | O-O |
| 2136 | valence | average | O=S=O |
| 2570 | valence | average | O=S=O |

Table 4**Changes in the position and intensity of the absorption bands of the IR spectra during the interaction of cellulose with PP**

| Absorption band, cm^{-1} | Type of vibration | Atoms, bonds | Detected changes |
|-----------------------------------|-------------------|--------------|---------------------|
| 1262 | valence | O-O | intensity reduction |
| 1337 | deformation | OH | intensity reduction |
| 2850 | valence | OH | displacement |
| 2928 | valence | OH | displacement |

According to the analysis of literature and the results of spectroscopic studies, the reaction of the formation of active centers during the interaction of cellulose with PP can be represented by the following schemes:



To determine the mechanism of growth and termination reactions of the grafted chains, the IR spectra of the grafted copolymers and the PMR spectra of the starting polymers, monomers and grafted copolymers were studied. Interesting results were obtained from a comprehensive analysis of the spectra of cellulose copolymers (table 5). The copolymers retain absorption bands of stretching and deformation vibrations of the CH and CH₂ groups, and almost no absorption bands are found that were attributed to vibrations of the vinyl group of the monomers. Weak signals give vibrations of carbonyl, ester, nitrile groups of monomers in the composition of the synthesized copolymers.

Table 5

Frequencies (cm⁻¹) of absorption bands in the IR spectra of cellulose copolymers

| with AA (intensity) | | with MMA (intensity) | | with AN (intensity) | |
|---------------------|-------------------|----------------------|--------------------|---------------------|-------------------|
| 556 (weak) | 1318 (weak) | 559 (weak) | 1318 (weak) | 559 (weak) | 1317 (average) |
| 615 (average) | 1340 (weak) | 616 (m) | 1340 (weak) | 614 (weak) | 1337 (average) |
| 664 (weak) | 1373 (average) | 666 (weak) | 1373 (average) | 663 (weak) | 1374 (average) |
| 1030 (strong) | 1431 (average) | 1027 (strong) | 1431 (average) | 1027 (average) | 1432 (average) |
| 1055 (strong) | 1632 (average) | 1058 (strong) | 1632 (average) | 1057 (strong) | 1635 (average) |
| 1116 (average) | 1720 (average) | 1116 (strong) | 1720 (average) | 1113 (average) | 2241 (weak) |
| 1164 (average) | 2900 (average) | 1164 (average) | 2899 (average) | 1164 (average) | 2922 (average) |
| 1203 (shoulder) | 3300 (strong) | 1203 (shoulder) | 2941 (shoulder) | 1203 (shoulder) | 2942 (weak) |
| 1281 (weak) | 3417 (wide) | 1280 (weak) | 3418 (wide) | 1281 (weak) | 3434 (strong) |

Some new bands were found in the IR spectra of the copolymers in comparison with the spectra of cellulose. An absorption band appears at 1720–1734 cm⁻¹, assigned to stretching vibrations C=O of the MMA, AK, and 2241 cm⁻¹ groups, assigned to stretching vibrations of the nitrile group of AN. The position and intensity of the absorption bands of hydroxyl groups changes.

In all copolymers, strong absorption bands are observed at 1027-1030, 1055-1058 cm⁻¹, and medium-intensity bands at 1113-1116 and 1164 cm⁻¹. These bands relate to vibrations of ether linkages (Fig. 1). The initiation reaction of the grafted copolymerization of monomers to cellulose is most likely carried out on the hydroxyl groups of the cellulose.

Now we analyze the PMR spectra of cellulose and their copolymers with acrylic monomers. Signals of protons of CH₂ and CH groups at 0,90; 1,18; 1,32; 1,37 ppm, multiplets were detected in the PMR spectra of cellulose, related to the protons of OH groups in the region of 2,5-4,5 ppm, signal at 6,54 and 6,95 ppm refers to the protons of CH₂OH (table 6).

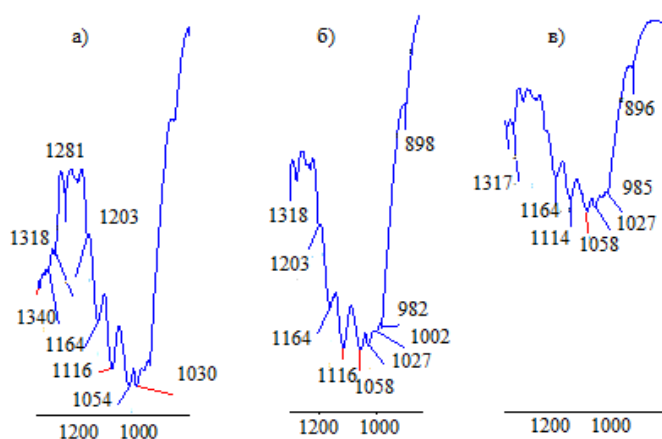


Figure 1. Absorption bands of C – O bonds in the IR spectra of a copolymer of cellulose with AA (a), MMA (b), and AN (c).

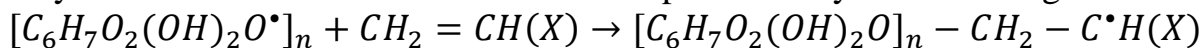
Table 6

Chemical shifts (ppm, intensity) of PMR of cellulose and its copolymers

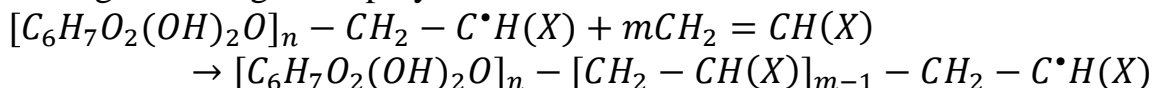
| Cellulose | Copolymers | |
|--------------------------|--|---|
| | Cellulose-AA | Cellulose-MMA |
| 0,37-0,48 (weak doublet) | 0,37-0,49 (weak) | 0,37-0,49 (weak doublet) |
| 0,80 (strong) | 0,80 (average) | 0,80 (average) |
| 1,24 (weak) | | |
| 1,75 (weak) | | |
| 2,00 (weak) | 2,00 (average) | 2,01 (average) |
| 2,71 (average multiplet) | | |
| 2,96 (average) | 3,01 (average) | 3,03 (average) |
| | 3,23-3,30 (average doublet) | 3,25 (strong)-3,33 (average doublet) |
| 3,40-3,43 (weak doublet) | 3,41-3,44 (weak multiplet) | 3,42-3,43 (weak multiplet) |
| 3,56 (strong) | 3,56 (average) | 3,57 (average) |
| 3,76 (weak) | 3,74 (average) | 3,72 (average) |
| 3,85 (weak) | | 3,92 (weak) |
| 3,98 (weak multiplet) | 3,96 (weak) | |
| 4,19 (weak wide) | 4,09-4,12-4,14-4,18 (average multiplet) | 4,12-4,15-4,16-4,17 (strong multiplet) |
| 4,43 (weak) | 4,31 (strong) | 4,29 (strong) |
| 5,19 (average) | 5,11 (weak) | 5,09 (weak) |
| 6,59 (weak) | 5,21 (weak) | 5,20 (weak) |
| 7,68 (weak) | 5,26 (weak) | 5,24 (weak) |

The analysis showed the disappearance of some signals in the copolymers (2.71 ppm). There is an increase (3.25 ppm) or a decrease (3.56 ppm) of signal intensity, the appearance of new signals (3.72; 4.12; 4.15; 4.29 ppm), the offset (2.96 by 3.03 ppm, 4.19 by 4.29 ppm and 4.43 by 4.59 ppm) of the signal. Moreover, the shift is observed mainly in the region of higher values of chemical shifts. The shift of signals indicates the participation of protons in the reactions of interaction between cellulose, initiator and monomer. The new signals most likely relate to the protons of the grafted polymers and the OCH and OCH₂ groups that bind it to cellulose. The observed changes in the PMR spectra of the copolymers confirm the results of the analysis of IR spectra.

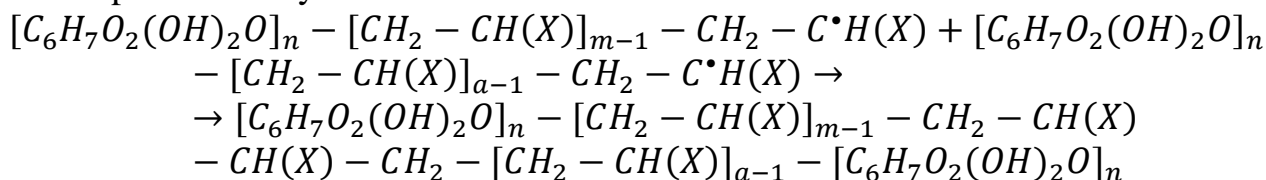
Graft copolymerization is initiated through the oxygen atoms of cellulose. The growth of grafted chains occurs according to a radical mechanism. Based on the research results, the initiation reaction of the grafted copolymerization of functionally active monomers to cellulose can be represented by the following scheme:



The growth of grafted polymer chains:



Open circuit by recombination mechanism:



Synthetic polymers are grafted onto the oxygen atom to cellulose macromolecules.

Studies have been carried out to determine the kinetic constants of the growth and termination of polymer chains (table 7).

Table 7

The ratio of the growth and termination constants of the grafted chains $\frac{K_r}{K_o^{0,5}}$ during copolymerization. T=60°C, PP initiator

| Monomer | [M], mol/l | $V_p \cdot 10^6$, mol/l s | $V_{in} \cdot 10^8$, mol/l s | $\frac{K_r}{K_o^{0,5}}$ |
|---------|---------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| AA | 1,39 | 3,46 | 11,0 | 0,0075 |
| MMA | 1,0 | 2,25 | 9,8 | 0,0072 |
| AN | 1,26 | 1,72 | 5,6 | 0,0058 |

Low values of the ratio of the growth constants and termination of polymer chains apparently indicate a high k_o value. This explains the high initiator polymerization reaction value close to 1 and the small molecular weight of the grafted polymer chains.

To clarify the chemistry of the processes occurring during hydrophobic processing of a textile fabric with a composition containing an emulsion of polyperfluoroacrylate, an emulsion of oligomeric diisocyanate, the IR spectra of the starting materials and their interaction products were recorded (Fig. 2). In the IR spectra of the material fibers, absorption bands characteristic of cellulose are observed.

In the IR spectrum of the fibers treated with the hydrophobic composition, the main absorption bands of cellulose are preserved, however, a shift of some bands and the appearance of new absorption bands in the regions of 1715, 1690, 1521 cm^{-1} are observed. The new absorption bands most likely relate to stretching vibrations of the new π bonds of the carbonyl group, the C – N bonds of the urethane group of the product of the interaction of cellulose with diisocyanate. In the spectrum of the treated fibers, an increase in the intensity of the absorption band at 1373 cm^{-1} , a large number of sharp bands are observed, which is associated with the presence of large regions of high molecular and structural ordering.

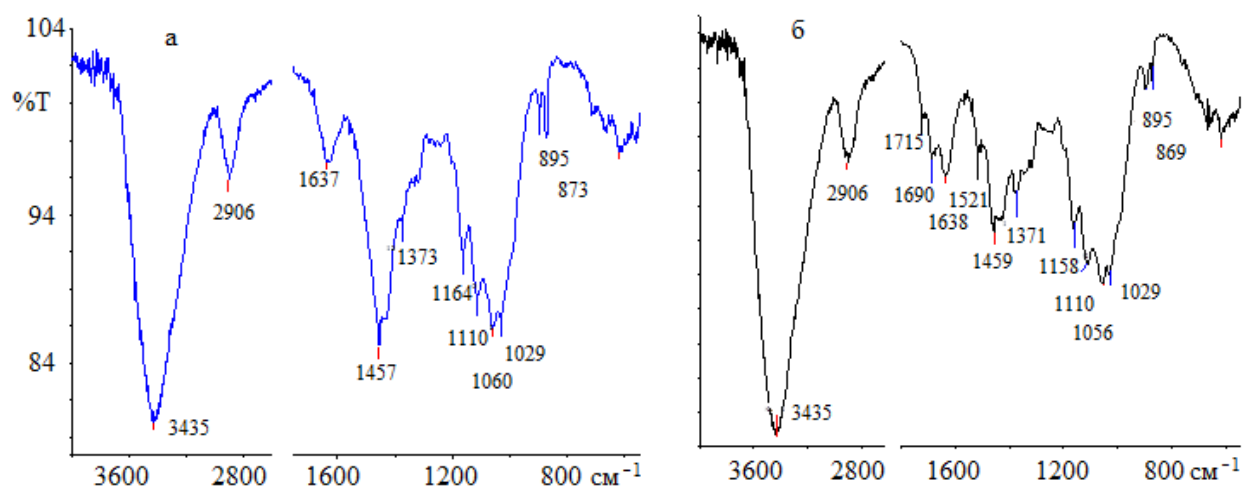
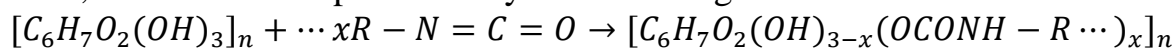


Figure 2. IR spectra of the fibers of untreated (a) and treated (b) hydrophobic composition of cotton fabric.

During heat treatment, polyaddition occurs with the formation of a mesh structure, which can be represented by the following scheme:



To determine the effect of the amounts of monomers and initiator on the molecular characteristics of the grafted copolymers, a series of experiments was conducted with a variable concentration of one of the components and a constant concentration of the other. As can be seen from the data in table 8, for all monomers with an increase in the concentration of initiator, an increase in the degree and effectiveness of vaccination is observed.

Table 8

Dependence of the degree and effectiveness of grafting of monomers to cellulose and the average molecular weight of the grafted chains on the concentration of PP. T=60°C.

| Monomer and its concentration, mol/l | PP concentraion, mol/l · 10 ² | Degree of conversion, % | Degree of vaccination, % | Vaccination effectiveness, % | The average degree of polymerization | The average MW of the grafted chains |
|--------------------------------------|--|-------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| AA, 1,39 | 0,37 | 52,4 | 13,4 | 25,5 | 98 | 7000 |
| | 0,74 | 75,3 | 18,7 | 24,8 | 71 | 5100 |
| | 1,11 | 88,6 | 23,0 | 26,0 | 55 | 4000 |
| MMA, 1,0 | 0,37 | 49,8 | 8,8 | 17,7 | 67 | 6700 |
| | 0,74 | 69,5 | 15,3 | 22,0 | 47 | 4700 |
| | 1,11 | 83,7 | 21,4 | 25,6 | 38 | 3800 |

With an increase in the concentration of monomers, the overall degree of conversion slightly increases, the grafting efficiency slightly decreases, the degree of grafting, the degree of polymerization, and the molecular weight of the grafted chains increase significantly (Table 9).

The thermal properties of the copolymers were studied by differential scanning calorimetry (DSC). When heated, cotton pulp begins to lose mass after 50°C, by 150°C, the mass loss is about 10%. This loss is due to the volatilization of adsorbed water. With further heating, the decrease in mass continues and to 350°C is 40%. In the range 390-480°C, intense mass loss is accompanied by exothermic deviation with

a maximum at 426⁰C. In this temperature range, crosslinking and cyclization processes occur with the release of low molecular weight products whose thermal effect is $\Delta H=700$ J/g. The total mass loss up to 560⁰C is 72%.

Table 9

Dependence of the degree and effectiveness of grafting of monomers to cellulose and the average molecular weight of grafted chains on the concentration of monomers. $[PP]=0,74 \cdot 10^{-2}$ mol/l, $T=60^0$ C.

| Monomer | The concentration of monomer, mol/l | Degree of conversion, % | Degree of vaccination, % | Vaccination effectiveness, % | The average degree of polymerization | The average MW of the grafted chains |
|---------|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| AA | 0,69 | 76,2 | 10,1 | 26,5 | 36 | 2600 |
| | 1,39 | 75,3 | 18,7 | 24,8 | 71 | 5100 |
| | 2,08 | 78,7 | 24,5 | 20,8 | 112 | 8100 |
| MMA | 0,5 | 67,4 | 9,2 | 27,3 | 23 | 2300 |
| | 1,0 | 69,5 | 15,3 | 22,0 | 47 | 4700 |
| | 1,5 | 68,9 | 22,7 | 21,9 | 70 | 7000 |

Consider the results of DSC analysis of a copolymer of cotton cellulose and PAA (Fig. 3).

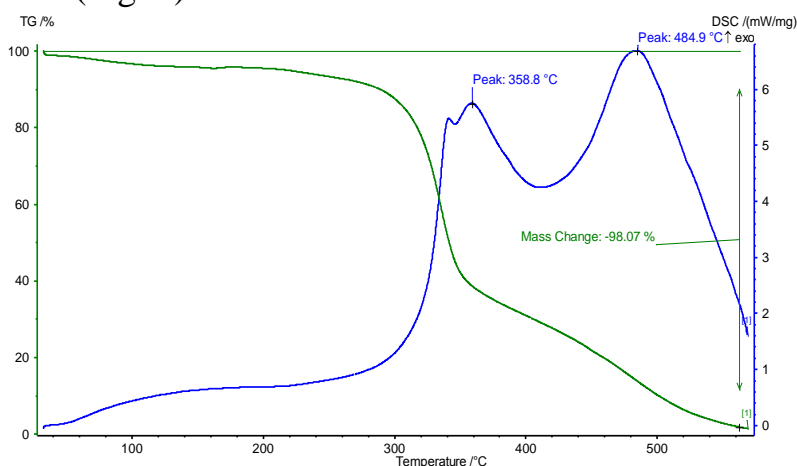


Figure 3. DSC analysis of a copolymer of cotton cellulose and PAA.

Judging by the TG curve, the copolymer of cellulose and PAA turned out to be thermally stable up to a temperature of 270⁰C, after which intense mass loss begins, accompanied by an exothermic effect. In contrast to pure cellulose, two peaks are observed on the DSC curve. The first at 359⁰C, and the second at 485⁰C. In the copolymer, a chemical reaction occurs between the carboxylic groups of PAA and the hydroxyl groups of cellulose with the formation of crosslinking, condensation of water and heat. The second maximum corresponds to the processes of chemical interaction in the cellulose itself, also with the formation of a crosslinked structure. With an increase in the degree of grafting and, accordingly, the frequency of crosslinked nets, the density and thermal stability of the copolymer increase. A slight endothermic process is observed in the copolymers of cellulose with polyacrylates, indicating partial melting of the sample.

Some physical and mechanical properties of the obtained textile materials are determined. The tensile strength of the copolymers is higher than the web itself. The material cotton+PAA has the highest strength, apparently, with an increase in the degree of grafting, the mechanical strength also increases. With an increase in the

geometric dimensions of the grafted monomer molecule, the elongation in tension increases. Material with PBMA is stretched by about 20%, which is 1.5-2 times more than untreated material and material with PAA and PMMA. If the surface density depends only on the degree of grafting, then the air conductivity of the material depends on the degree of grafting and on the nature of the copolymer. With an increase in the geometric dimensions of the side chains of monomers and the density of transverse bonds, these indicators decrease. Hence, there is no proportionality in the change in air conductivity with the degree of grafting and with surface density.

The next section of the dissertation work is devoted to the development of composition and technological parameters for flame retardant processing of materials. To impart fire resistance to cellulose-based fabrics and synthetic fibers, a mixture of phosphorus-containing, nitrogen-containing and halogen-containing compounds is mainly used. For cotton fabric, the composition of the flame retardant and the processing technology were recommended: impregnation in the composition containing phosphoric acid 200 g/l, urea 200 g/l, liquid ammonia 120 g/l at pH=7±0,5; T=18-20°C, within 1 minute → 80-90% spin → washing (cold water) → spin (to 5-10% humidity) → heat treatment at T=100°C, for 10 minutes. But research have shown that the composition is not effective enough.

We developed a new composition for flame retardant processing of textile materials (table 10).

Table 10

Compositions for flame retardant processing of textile materials

| Components | Examples and mass fraction of components, % | | | | |
|----------------------|---|------|-------|-------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Acrylic emulsion | 8 | 10 | 12 | 15 | 18 |
| Boric acid | 2,5 | 3 | 5 | 4 | 6 |
| Collagen solution | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| Potassium persulfate | 0,02 | 0,02 | 0,025 | 0,025 | 0,03 |
| Water | remain | | | | |

The manufacturing technology of fire-resistant textile materials was developed based on the results of studies of the laws of graft copolymerization of acrylic monomers on the surface of cellulose fibers (Fig. 4). The process can be implemented on the equipment of dyeing and finishing production, which ensures wider distribution of this method of obtaining fire-resistant textile materials.

The estimated amount of acrylic emulsion (1, l), collagen solution (2, l), boric acid (3, g) and potassium persulfate (4, g) are loaded into a container for solution preparation (5). Pour the calculated amount of water (1). The contents of the container are thoroughly mixed until a homogeneous mass is formed without inclusions, lumps and undispersed particles. The composition is introduced into the impregnating bath (7), where textile material is fed under the force of the drawing unit (8). The impregnated textile material passes through squeezing rollers, is dried in a drying chamber (9), then it is subjected to heat treatment (10). The fixing of the fire retardant composition is facilitated by the pressure of the pressure rollers. Ready-made fire-resistant textile material is wound into rolls (11).

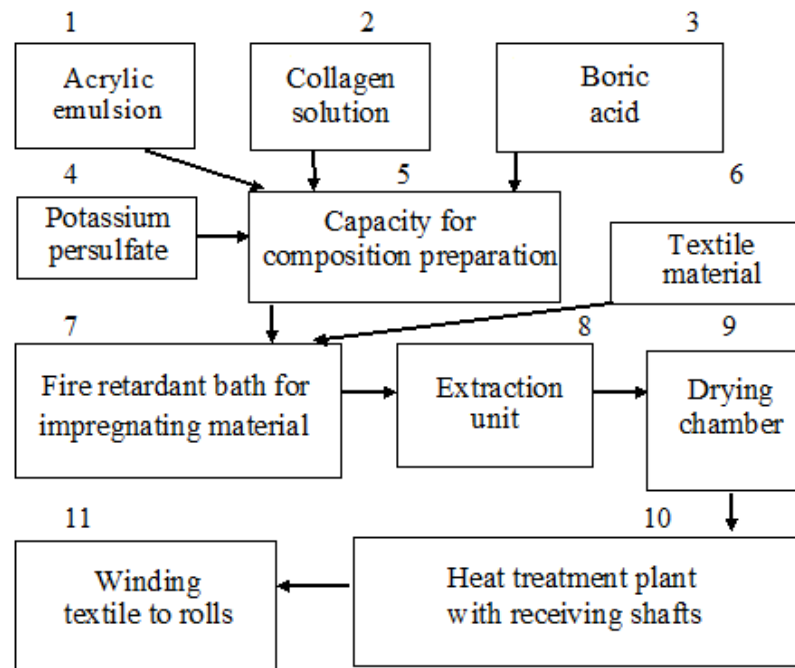


Figure 4. Technology for producing fire-resistant textile materials based on grafted copolymerization.

The fire retardant composition firmly bound to the base does not desorb, does not wash out and does not disperse in time, and the sample mass loss after exposure to the flame is reduced (Table 11). Analysis of the data presented in the table shows that the combined use of acrylic emulsion, boric acid, collagen solution and potassium persulfate can increase the fire resistance of textile materials for special purposes. Along with the change in these basic indicators, other physical and mechanical indicators of materials are correspondingly improving.

The next section of the dissertation work is devoted to the development of composition and technological parameters for hydrophobic processing of materials. For hydrophobic processing of textile materials, fibers are impregnated with non-polar substances, which include higher carboxylic acids, silicon and organofluorine compounds. We performed the surface treatment of cotton fabric with a hydrophobic composition containing a higher carboxylic acid amide (HCAA) - 25-150 g/l, acetic acid - 10-35 g/l, acrylic emulsion - 50-150 g/l, PC - 1 % by weight of amide. Application of the composition was carried out at room temperature, squeezing under pressure between the shafts, drying at room temperature and heat treatment at a temperature of 80-160⁰C.

Table 11

Fire test results for textile samples

| № | Sizes of a sample, mm • mm | Sample weight; g. | | Mass loss, % | Flame exposure time, sec. | Ignition time, sec. | Note |
|---|----------------------------|-------------------|------------|--------------|---------------------------|---------------------|----------|
| | | Before the test | After test | | | | |
| 1 | 2,8·10 | 2,35 | 2,1 | 11 | 10 | 3 | Smolders |
| 2 | 2,8·10 | 2,4 | 2,2 | 8 | 10 | - | Not burn |
| 3 | 2,8·10 | 2,6 | 2,5 | 4 | 10 | - | Not burn |
| 4 | 2,8·10 | 2,75 | 2,6 | 5 | 10 | - | Not burn |
| 5 | 2,8·10 | 2,9 | 2,7 | 7 | 10 | - | Not burn |

The dependence of the hydrophobic properties of the material on the concentration of the components of the composition and the modes of formation of the hydrophobic layer is investigated. Based on the research results, the composition and technological modes for hydrophobic processing of textile materials based on grafted copolymerization were selected (Table 12).

Table 12

Composition and parameters of hydrophobic processing of cotton textile material.

| Composition and operations | Technical specifications |
|---|----------------------------|
| Impregnation: Acetic acid, 25 g/l HCAA, 100 g/l Acrylic emulsion, 200 g/l PP, 1 g/l | T=20-26°C; time - 10 sec |
| Spin | 100% |
| Drying | Room temperature |
| Heat treatment | 140°C, $\tau = 10$ minutes |

The obtained hydrophobic material is used for waterproofing coatings and surfaces. But when processing the material with a composition based on AVKK, the spreading effect of a drop of water is not observed, that is, the material was not superhydrophobic.

When processing a textile web with another composition containing an emulsion of polyperfluoroacrylate 30-40 g/l, an emulsion of oligomeric diisocyanate 10-15 g/l, a superhydrophobic material is obtained that does not absorb water and in which a drop of water is rolled out. Studying the influence of the number of components of the composition, drying and heat treatment modes, the optimal technological parameters were determined - drying at 70°C for 2 hours, heat treatment at 160°C for 3 minutes.

The physicomechanical properties of the treated and untreated hydrophobic composition of textile fabrics were studied (Table 13).

Table 13

The dependence of the physico-mechanical properties of the paintings on hydrophobic processing

| Textile | Not processed | Processed |
|---|-------------------------------|-------------------------------|
| The number of threads per 10 cm, pcs. the basis weft | 200x2 twisted 90x2 twisted | 200x2 twisted 90x2 twisted |
| Surface density, g/m ² | 502,4 | 546,4 |
| Abrasion resistance, cycles | 23000 | 26500 |
| Strength (elongation) at break, N (%): the basis weft | 865 (21) 432 (15) | 855 (38) 499 (12) |
| Air conductivity, sm ³ /sm ² ·sek | 2,85 | 3,05 |
| waterproof, H ₂ O mm | 90 | 385 |

According to table 13, positive results were obtained. After hydrophobic treatment while maintaining, even a slight improvement in the basic physical, mechanical and sanitary-hygienic properties, the water resistance of the textile

increases by more than 4 times. Material with such properties can be used as a waterproofing tarpaulin canvas for sheltering cotton riots.

Using the developed technology, pilot batches of fire-resistant and hydrophobic textile materials were obtained at the enterprises of the “O'zto'qimachilik sanoat” association. The processing of textile materials is carried out in aqueous solutions and this does not lead to environmental degradation.

CONCLUSION

1. The theoretical basis for the development of fibrous polymer compositions are the patterns of heterogeneous grafted copolymerization on the surface of solids. For the practical implementation of graft copolymerization processes, it is recommended to use the method of preliminary adsorption of initiator from solution. The grafted copolymerization of functionally active acrylic and vinyl monomers on the surface of the fibers can be successfully used for the development of fire-resistant, hydrophobic and lyophobic textile materials.

2. Active centers of polymerization are formed as a result of chemical interaction of the hydroxyl groups of cellulose with PP. The initiation and chain growth of the grafted polymer occurs as a result of the addition of a monomer molecule to the active center of the macromolecule with the formation of new C–O bonds. The chain termination is mainly due to the recombination of growing polymer chains.

3. In a heterogeneous process, a reduced value of the ratio of the growth constants and termination of polymer chains is found. The reason is the high value of the rate constant of polymer chain termination, which leads to small molecular weights of the grafted polymer chains.

4. With an increase in the initiator concentration, the degree of grafting and the efficiency of grafting increase, while the degree of polymerization and the molecular weight of the grafted chains decrease. With an increase in the concentration of monomers, the efficiency of grafting decreases slightly, the degree of grafting, the degree of polymerization, and the molecular weight of the grafted chains increase significantly.

5. Physico-mechanical properties of textile fabrics based on grafted copolymers depend on the nature of the grafted polymer, but to a greater extent on its mass fraction. The thickness and surface density of all materials naturally and proportionally increase with increasing degree of grafting of the synthetic polymer. In compositions “cotton fabric - synthetic polymer” strength increases, air conductivity decreases. The increase in elongation during stretching of the textiles is explained by the increase in the size of the side groups of grafted monomers.

6 The composition for fire-retardant and hydrophobic processing of textile materials has been developed, the grafting of components of which to cellulose fibers significantly improves the properties of the material. When hydrophobic processing of cotton fabric with an emulsion of polyperfluoroacrylate and oligomeric diisocyanate, a superhydrophobic textile material is formed, which is recommended for waterproofing sheltering cotton riots

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Набиев Н.Д., Каримов С.Х., Рафиков А.С., Усманов М.Х. “Тўқимачилик материалларига ёнғиндан химоялаш учун ишлов бериш композицияси” ихтирога патент № IAP 05534, 04.05.2016. Расмий ахборотнома, –2015, –№5, 24 б.

2. Nabijon, N., Ahmed, R., Mia, S., Morshed, M.N., Heng, Q. Knit fabric mercerization through the use of high-concentration NaOH in a scouring and bleaching bath using an exhaustion method // “Tekstilec” Slovene journal for textile and clothing technology, design and marketing –2017. –60(4), –P.324-330.

3. Nabiev Nabijon, Md. Raju Ahmed, Rafikov Adham, Quan Heng. Extraction of collagen from cattle skin and synthesis of collagen based flame retardant composition and introduction into cellulosic textile material by graft copolymerization // Asian journal of chemistry. –2017. –№1. –P.2470-2474.

4. Набиев Н.Д., Каримов С.Х., Рафиков А.С. Физико-химические свойства привитых сополимеров коллагена и фиброина с полиакриловой кислотой // Пластические массы. Россия. –2017. –№11-12. –С.5-7.

5. Набиев Н.Д., Рафиков А.С. Разработка технологии огнестойкой отделки смесовой ткани // Вестник науки и образования, Россия. –2018. –№13 (49). –С.27-31.

6. Набиев Н.Д., Миратаев А.А., Эргашев К.Э. Пахта-нитрон аралашмали ип ва трикотаж полотноси хоссаларига қайнатиш эритмасидаги сирт-актив моддалар таъсирини ўрганиш // Тўқимачилик муаммолари. –2008. –№1. 65-68 б.

7. Набиев Н.Д., Каримов С.Х., Гарибян И.И., Рафиков А.С. Привитая сополимеризация акриловых мономеров с натуральным шелком // Химический журнал Казахстана. –2016. –№1. –С.99–105.

8. Набиев Н.Д., Файзуллаева К.С., Абдусаматова Д.О., Рафиков А.С. Закономерности привитой сополимеризации акриловых мономеров с фиброином // Проблемы текстиля. –2017. –№3. –С.77–83.

9. Набиев Н.Д., Каримов С.Х., Рафиков А.С. Термические и механические свойства привитых сополимеров целлюлозы и текстильных полотен // Проблемы текстиля. –2018. –№4. –С.114–120.

II бўлим (II часть; II part)

1. Набиев Н.Д., Миратаев А.А.. Аралаш толали материалларни оқартириш жараёнига турли ёрдамчи моддалар таъсирини ўрганиш // Ёш олимлар ва талабаларнинг республика илмий-амалий конференцияси “Пахта тозалаш, тўқимачилик, энгил ва матбаа саноати техника ва технологияларининг истиқболлари”. Тошкент. –2009. 125–130 б.

2. Набиев Н.Д., Рафиков А.С., Каримов С.Х., Гарибян И.И., Ибрагимов А.Т. Огнезащитные композиции для обработки текстильных материалов // Материалы докладов междуной научно-технической

конференции. “Новое в технике и технологии текстильной промышленности”. Витебск. –2013. –С. 402–404.

3. Набиев Н.Д., Тохиров Р.Ш., Рафиков А.С. Физико-механические и термические свойства текстильных материалов, обработанных огнезащитными составами // “Техника ва технологияларни модернизациялаш шароитида иқтидорли ёшларнинг инновацион ғоялари ва ишланмалари” илмий-амалий анжумани. Тошкент. ТТЕСИ, –2013. –С. 73–75.

4. Пулатов А.А., Нурматов М.П., Набиев Н.Д., Миратаев А.А.. Изучение физико-механических свойств смесового материала на основе натурального шелка и волокна нитрон // Международный научно-технический конференция. “Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности” Иванова. –2013. –С. 75–77.

5. Набиев Н.Д., Каримов С.Х., Рафиков А.С.. Привитая сополимеризация – способ модификации свойств текстильных материалов // Республиканская научная и научно-техническая конференция “Роль полимерных материалов в инновационном развитии промышленности” ИХФП. Тошкент. –2014. –С. 94.

6. Рахманова С., Набиев Н.Д., Джалилов Ш.С.. Табиий ипакка акрил мономерларнинг пайванд сополимерланиши // “Техника ва технологияларни модернизациялаш шароитида иқтидорли ёшларнинг инновацион ғоялари ва ишланмалари” илмий-амалий анжумани. Тошкент. ТТЕСИ. –2014. 120–121 б.

7. Набиев Н.Д., Каримов С.Х., Рафиков А.С. Привитая сополимеризация акриловых мономеров с фиброином // Международная научно-практическая конференция “Нанополимерные системы на основе природных и синтетических полимеров: синтез, свойства и применение”, Тошкент. –2014. –С. 131–132.

8. Набиев Н.Д., Каримов С.Х., Рафиков А.С., Гарибян И.И., Абдурахманов У.Н. Привитая сополимеризация натурального шелка с акриловыми мономерами // Материалы докладов международной научно-технической конференции “Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности”. Витебск. –2014. –С.61–62.

9. Набиев Н.Д., Каримов С.Х., Рафиков А.С. Полимеризация мономеров на поверхности наполнителей // Материалы Республиканской научно-технической конференции “Прогрессивные технологии получения композиционных материалов и изделий из них”. Тошкент. –2015. –С. 135–137.

10. Набиев Н.Д., Каримов С.Х., Рафиков А.С. Спектроскопические исследования привитых сополимеров фиброина и акриловых мономеров // Материалы Республиканской научно-технической конференции “Прогрессивные технологии получения композиционных материалов и изделий из них”. Тошкент. –2015. –С. 133–135.

11. Набиев Н.Д., Каримов С.Х., Абдувохидов Д.А., Файзуллаева К.С. Молекулярные характеристики поли(мет)акрилатов, привитых на поверхности наполнителей // “Ўзбекистонда полимерли композицион материаллар фани ва ишлаб чиқарилишининг истиқболлари” Республика илмий анжумани материаллари. Наманган. –2015. 194–198 б.

12. Набиев Н.Д., Рафиков А.С., Абдурахмонов У.Н.. Параметры прививки виниловых мономеров к фиброину шелка // “Фан, таълим ва ишлаб чиқариш

интеграциялашуви шароитида инновацион технологияларнинг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий анжумани. Тошкент. –2015. 51–53 б.

13. Набиев Н.Д., Рафиқов А.С., Каримов С.Х., Рахимов Ф.Х., Ешбаева У.Ж. Получение и свойства полимерных материалов для текстильной и легкой промышленности // Материалы Республиканской научно-технической конференции “Роль интеграции науки о полимерах и образования в инновационном развитии отраслей экономики”. Тошкент. –2015. –С. 47–49.

14. Набиев Н.Д., Каримов С.Х., Абдувохидов Д.А., Рафиқов А.С. Молекулярные характеристики привитых сополимеров фиброина с виниловыми мономерами // “Новое в технике и технологии в текстильной и легкой промышленности” материалы докладов Международной научно-технической конференции. Витебск. –2015. –С. 297–298.

15. Набиев Н.Д., Каримов С.Х., Файзуллаева К.С.. Физико-химические свойства привитых сополимеров коллагена и фиброина с полиакриловой кислотой // “Техника ва технологияларни модернизациялаш шароитида иқтидорли ёшларнинг инновацион ғояларини ва ишланмаларини”. Илмий-амалий анжумани. Тошкент. –2016. 190–193 б.

16. Набиев Н.Д., Файзуллаева К.С., Абдусаматова Д.О. Исследование окрашиваемости волокон шелка с привитыми синтетическими полимерами // Материалы Республиканской научно-технической конференции. “Актуальные проблемы инновационных технологий в условиях интеграции науки, образования и производства”. Тошкент. –2017. –С.281–283.

17. Набиев Н.Д., Миратаев А.А.. Разработка технологии заключительной отделки трикотажных полотен на основе хлопко-нитроновой пряжи // “Тўқимачилик саноати корхоналарида ишлаб чиқаришни ташкил этишда илм-фан интеграциялашувининг ўрни ва долзарб муаммолар ечими”. Халқаро илмий техникавий анжуман. Марғилон. –2017. 58–61 б.

18. Набиев Н.Д., Ибодуллаев Б.Ш., Асқаров М.А. Композицион қоғоз учун пахта линти ва метилметакрилатнинг пайванд сополимери синтези // “Фан, таълим, ишлаб чиқариш интеграциялашуви шароитида пахта тозалаш, тўқимачилик, енгил саноат, матбаа ишлаб чиқариш инновацион технологиялари долзарб муаммолари ва уларнинг ечими” Республика илмий-амалий анжумани. Тошкент. ТТЕСИ. –2019. 278–281 б.