

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ,
ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ
МАРКАЗИ, ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ВА
ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
14.07.2016.К/Т.14.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
«ФАН ВА ТАРАҚҚИЁТ» ДАВЛАТ УНИТАР КОРХОНАСИ**

ДАВЛАТОВ РАСУЛЖОН МАМАТҚУЛОВИЧ

**ОҚСИЛЛИ ТОЛАЛАРНИ МОДИФИКАЦИЯЛАШ УЧУН
САМАРАДОР КОМПОЗИЦИЯЛАР ВА УЛАРНИ ОЛИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.07 – Композицион, лок-бўёқ ва резина материаллари кимёси ва технологияси
(техника фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

ТОШКЕНТ – 2016

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата докторской диссертации
Content of the abstract of doctoral dissertation

Давлатов Расулжон Маматкулович

Давлатов Расулжон Маматкулович Оқсилли толаларни модификациялаш учун самарадор композициялар ва уларни олиш технологиясини ишлаб чиқиш.....	3
Давлатов Расулжон Маматкулович Разработка эффективных композиций для модификации белковых волокон и технологии их получения	29
Davlatov Rasuljon Mamatkulovich Development of effective compositions for modifying protein fibers and technologies of receiving them	55
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	79

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ,
ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ
МАРКАЗИ, ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ВА
ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
14.07.2016.К/Т.14.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

«ФАН ВА ТАРАҚҚИЁТ» ДАВЛАТ УНИТАР КОРХОНАСИ

ДАВЛАТОВ РАСУЛЖОН МАМАТҚУЛОВИЧ

**ОҚСИЛЛИ ТОЛАЛАРНИ МОДИФИКАЦИЯЛАШ УЧУН
САМАРАДОР КОМПОЗИЦИЯЛАР ВА УЛАРНИ ОЛИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.07 – Композицион, лок-бўёқ ва резина материаллари кимёси ва технологияси
(техника фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

ТОШКЕНТ – 2016

3

Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида 14.07.2016/В2016.3.Т731 рақами билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси «Фан ва тараққиёт» давлат унитар корхонасида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.ionx.uz) ва «Ziynet» таълим ахборот тармоғида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи: Расмий оппонентлар: **Ибодуллаев Аҳмаджон Собирович** техника фанлари доктори, профессор

Муҳиддинов Баходир Фахриддинович кимё фанлари доктори, профессор

Собиров Баходир Бойпулатович техника фанлари доктори

Етакчи ташкилот:
Исмаилов Ровшан Исраилович
кимё фанлари доктори, доцент

**Наманган муҳандислик-технология
институти**

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти, Полимерлар кимёси ва физикаси илмий-тадқиқот маркази, Тошкент кимё-технология институти, Тошкент давлат техника университети ҳузуридаги 14.07.2016.К/Т.14.01 рақамли Илмий кенгашининг «___»_____2016 йил соат ____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек

кўчаси, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru)

Докторлик диссертацияси Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (____ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60).

Диссертация автореферати 2016 йил « ____ » _____ куни тарқатилди.
(2016 йил « ____ » _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

Б.С. Закиров

Фан доктори илмий даражасини берувчи
Илмий кенгаш раиси, к.ф.д.

А.М.Реймов

Фан доктори илмий даражасини берувчи
Илмий кенгаш котиби, т.ф.д.

С.С.Негматов

Фан доктори илмий даражасини берувчи
Илмий кенгаш хузуридаги Илмий семинар раиси,
т.ф.д. Ўз Р ФА академиги

4

КИРИШ (докторлик диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда дунё аҳолисининг табиий толалар асосидаги маҳсулотларга бўлган талабининг ўсиши ҳисобига хомашё захиралари ва уларни қайта ишлашдаги технологик муаммоларни ечиш катта аҳамият касб этмоқда. Шу жиҳатдан оксилли толалар, хусусан, жун ва ипак толаларининг хоссаларини яхшилаш асосий вазифалардан бири ҳисобланади. Бу ўринда табиий толаларнинг хоссаларини яхшилашга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Мустақиллик йилларида мамлакатимизда саноат тармоқларини ривожлантиришда мавжуд хомашёдан юқори сифатли маҳсулотлар ишлаб чиқаришни йўлга қўйиш, оксилли толалар, хусусан, жун ва ипак толалари, шунингдек, саноат соҳасида уларни қайта ишлаш, жумладан, сифатли жун ва ипак толаларини тайёрлаш учун турли хил композитлар билан уларни модифицирлашга алоҳида эътибор қаратилиб, саноат соҳасида маълум ютуқларга эришилди ва натижада енгил саноат мамлакатимиз иқтисодиётида муносиб ўрин эгаллади. Бугунги кунда замонавий жиҳозланган кўп тармоқли саноат муассасалари ип-калава, мато, турфа хилдаги тикувчилик-трикотаж товарлари, махсус кийимлар каби кенг турдаги юксак сифатли маҳсулотлар ишлаб чиқармоқда. Бу каби енгил саноат маҳсулотлари билан нафақат ички бозор таъминланмоқда, балки улар Европа, Америка, Осиё ва Африка мамлакатларига етказиб берилмоқда.

Дунё миқёсида тўқимачилик толалари сифатини ошириш ва улардан сифатли матолар ишлаб чиқариш юзасидан мақсадли тадқиқотларни олиб бориш муҳим бўлиб, бу борада: комплекс функционал хоссаларга эга бўлган табиий толалар олиш ва янги технологиялар ишлаб чиқиш, биомодификаторлар асосидаги толалардан янги хусусиятли, композицион тўқимачилик материалларини олиш; болалар кийими ассортименти учун мўлжалланган махсус биохимоявий хоссаларга эга бўлган толаларнинг янги турини ишлаб чиқиш; тиббиётга мўлжалланган (жароҳатли плёнка қопламалар, тиббий боғловчи матолар) материаллар учун янги хусусиятли толалар олиш; нанозаррачаларни, биотехнология ютуқларини ва янги бўёқларни қўллаш асосида тўқимачилик толаларини модифицирлашнинг модернизация қилинган технологиясини яратиш масалаларига алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 2015 йил 22 январдаги 8-сон «Саноатда ишлаб чиқариш харажатларини қисқартиришга ва маҳсулот таннархини пасайтиришга доир қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида»ги ва 2016 йил 27 августдаги 66-сон «Республика енгил саноатини ривожлантириш ва бошқаришни ташкил этишни такомиллаштириш чора тадбирлари тўғрисида» ги қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур

5

тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи. Оксилли толаларни модификациялаш учун самарадор композициялар яратиш ва уларни олиш технологиясини ишлаб чиқишга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, Woolmark (АҚШ), Procotex (Бельгия), Tokyo University (Япония), Paris University (Франция), Universitat Stuttgart (Германия), А.Н. Косигин номидаги Москва давлат тўқимачилик университети (Россия), Иваново давлат кимё-технология университети (Россия), Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институти (Ўзбекистон) ва Тошкент давлат техника университети қошидаги «Фан ва тараққиёт» давлат унитар корхонасида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Тўқимачилик толалари хоссаларининг ўзига хос хусусияти, уларни модификациялаш, шунингдек тўқимачилик толаларни сифатини яхшилашга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: тўқимачилик толаларини электрон толалар, классик электрон ускуна ёки компонентлар билан модификациялаб, физиологик мониторингни бажарувчи, ҳаёт хавфсизлигининг биокимёвий

тахлилини таъминловчи каби функцияларга эга барқарор ҳароратли, экологик тоза ва кимёвий зарарни нейтралловчи тўқимачилик матолари ишлаб чиқарилган (Woolmark, АҚШ), тўқимачилик толасини антисептик хусусиятга эга Bactekille моддаси билан модификациялаш орқали антибактериал табиий (пахта, жун) толалар олинган (Bactenet, АҚШ), табиий (жун, пахта ва ипак) ва синтетик (полиэфир ва пахта, полиамид, полипропилен, полиакрилонитрил) толалар аралашмасини қайта ишлаш асосида махсус хусусиятли, сифатли толалар синтез қилинган (Procotex, Бельгия), корхона жиҳозларини модернизациялаш ва табиий (жун, пахта) толаларни полиэфирлар билан модифицирлаш орқали комплекс хусусиятли (иссиқбардош, шовқинбардош ва биоизоляция) толалар ишлаб чиқарилган (Иваново давлат кимё-технология университети, Россия), тўқимачилик толаларини плазмокимёвий модификациялаш орқали комплекс сифатли (биоактив, антиаллерген, антистатик) жун толалари ва композицион маҳсулотлар, шунингдек, наномодифицирланган толали материаллар ва функционал композитлар асосидаги герметик полимер пленкали материаллар, армирланган тўқимачилик матолар ва полимер-толали композитлар ишлаб чиқарилган (Иваново давлат тўқимачилик академияси, Россия), полимер, биополимер ва тўлиқ тўлдирувчи моддалар билан модификацияланган полимер-толали тўқимачилик толалари олиниб, уларнинг механик хоссаларини бошқариш усуллари ишлаб чиқилган (А.Н.Косигин номидаги Москва давлат тўқимачилик университети, Россия).

Дунёда оксилли толаларнинг модификациялаш ва уларнинг технологик кўрсаткичларини такомиллаштириш ва тайёр маҳсулот сифатини ошириш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб

6

борилмоқда: тўқимачилик толаларининг физик-кимёвий ва механик хоссаларининг яхшиланишига олиб келадиган структурали модификация усулини қўллаш; толаларни модификаторлар билан ўзаро кимёвий таъсирлаштириш асосида функционал гуруҳларга эга бўлган янги композициялар яратиш; таркибида кератин моддаси мавжуд оксилли толалар структурасини электрофизик усуллар ёрдамида ўзгартириш орқали янги тўқимачилик толаларини олиш усуллари ишлаб чиқиш; функционал хоссаларга эга композит ва модификаторларни олиш технологиясини такомиллаштириш ва улар ёрдамида табиий толаларни модифицирлаш технологиясини яратиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Адабиётларда полимер композиция билан оксилли толаларни модификациялаш ва уларга яхши физик-механик хусусиятларни бериш мақсадида олиб борилган илмий тадқиқот ишлари кенг ёритилган. Ўзбекистонда оксилли (жун ва ипак) толалар ўзининг қимматбаҳолиги ва хомашёнинг тақчиллиги билан ажралиб туради. Таъкидлаш жоизки, дунёда бир хил хоссали модификацияланган толалар бўлмайди. Уларнинг ҳар бири ўзига хос хусусиятга эга. Бу эса турли хил модификаторлар учун турли ишлар мажмуини келтириб чиқаради. Ушбу

(С.Ф. Иванюшин, М.Ф. Костыро, П.М.Панин, В.С. Падегимас) тадқиқотларда оксилли толалар ёғ композициялар билан модификацияланган ва толанинг технологик жараёнларда узилишини камайтиришга эришилган. Оксилли толаларни (С.Ф.Садов, С.Ф.Аскеров, М.В.Корчагин, Л.Н.Францева, П.В.Власов, Л.И. Ганзюк, Г.И.Тарасова, М.А.Асқаров, Ю.Т.Тошпўлатов, Б.Ойхўжаев, И.И.Исмоилов) саноатда ишлаб чиқариладиган сувда эрийдиган полимерлар асосидаги эмульсия композициялар билан модификациялашган ва уларнинг илмий ишлари ишлаб чиқаришга жорий қилинган.

Дунёда оксилли толаларни модификациялаш жараёнини ишлаб чиқиш бўйича бир қатор, жумладан, P.Jovancic, D Jodic, P.Erra, M.R.Julia, M. Radetic, Z.Petrovic, B.Tomcik, K.Shumacher, E.Heine, H. Hocker, R.Breier, W.Giehl, Ifrim Savee, J.M.Gardamone, Fujishige Shonei, Koshiba Yukie, T.Takagishi, N.Hayashi, K.Morimoto, M.Tahara, Lam Mong Hung, Kitadzava Keidzo, Sukaiate Sahiti, F. Nakagawa, T.L.Phillips, T.J. Horr, M.G.Huson, P.S.Turner, R.A. Shanks, Р.Индра, А.Магаш, Н.Бийгээ, Г.Надмид каби олимлар томонидан илмий тадқиқотлар олиб борилган.

А.Новорадовский, Н.Н.Беляев, Е.Л.Пехташева, А.Н.Неверов, Н.К.Викулова, Н.М.Синицин биокимёвий, ферментатив ва микроорганизмлар таъсири бўйича толаларни структураларини ўрганишган, А.В. Ермолаева, О. И. Кулаков юқори частотали электр разрядли нурларни жорий қилишган ва толанинг бўялувчанлиги ҳамда тўкилиш хусусиятлари яхшиланган, Л.Е. Денискина, К.Д. Абубакирова, О.К. Кожагулов, К.Б.Мусабеков сувнинг қаттиқлиги ва сирт-фаол моддаларнинг жун толасининг хоссаларига таъсирини ўрганишган, ипакни турли бўёқлар асосидаги композиция билан модификациялаш усулида А.Б.Ишматов,

С.Салимджанов, Ш. Г.Абдурахмонова, З.М.Рахимова, Ш.Г.Мажидова, Н.М.Абдукодирова, А.В.Ганиев, И. И. Исмаилов илмий ишлар олиб

7

боришган ҳамда синтетик бўёқларни ўрнини босувчи композициялар ва модификацияланган ипак олиш технологиясини такомиллаштирган. Оксилли толаларни модификациялаш учун сувда эрийдиган тўртламчи аммоний тузлари асосида полимер композиция яратиш ва қайта ишлаш технологик жараёни ўзгартирмаган ҳолда, толанинг комплекс технологик ва физик-механик хусусиятларини яхшилаш орқали механо-кимёвий деструкцияларни олдини олиш жараёнларининг илмий асослари ҳамда технологияси бўйича илмий маълумотлар мавжуд эмас.

Бу муаммоларнинг ечими тўқимачилик саноати учун зарур бўлган, табиий толаларни хоссаларини яхшилайдиган, табиий толаларнинг механо кимёвий деструкция таъсирини камайтирадиган, юқори самарали сувда эрийдиган композит ва модификаторлар яратиш орқали бартараф этиш имконини беради.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган илмий тадқиқот муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент давлат техника университети қошидаги

«Фан ва тараққиёт» давлат унитар корхонасининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ЗИ-4-07 «Оқсил (жун, табиий ипак) толалари ва улар асосидаги материалларни бўяш учун маҳаллий бўёқ хомашёси ва саноат чиқиндиларидан импорт ўрнини босувчи композиция ишлаб чиқаришнинг кимёвий технологиясини ўзлаштириш» ҳамда ИОТ-2015-7-18 «Пахта тозалаш саноати чиқиндилари асосида кимёвий қайта ишлашга яроқли турли маркали целлюлоза олиш ва ишлаб чиқаришга жорий этиш» мавзуларидаги амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади табиий оқсилли толаларни модификациялаш учун сувда эрийдиган тўртламчи аммоний тузлари асосида полимер композиция ва уларни олиш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

оқсил толаларини модификациялаш учун сувда эрувчан политўртламчи туз N,N-диметил-аллил-β-метакрилоилгидроксиэтил аммоний бромид (ПТ ДМАМАОЭ АБ) ва β-метакрилоилэтил-N,N-диметилметиленкарбокси аммоний иодид (МЭМКАИ) ли сувда эрувчан самарали полимер композицияларни оптимал таркибини аниқлаш;

жун толасини сувда эрувчан самарали полимер композиция ёрдамида модификациялаш усулларини ҳамда хоссаларини аниқлаш; табиий оқсилли ипак толаси билан МЭМКАИ нинг пайванд сополимерланиш жараёнини оптимал шароитларини ўрганиш; «Хон-атлас» маркали шойи матосининг ассортиментини кенгайтириш мақсадида табиий ипакнинг бўялишини яхшилашнинг оптимал шароитларини аниқлаш;

таклиф этилаётган самарали композиция билан табиий толаларни модифицирлашнинг модернизация қилинган технологик тизимини такомиллаштириш, моддий балансини тузиш, модифицирланган толанинг тажриба намуналарини синовлардан ўтказиш.

8

Тадқиқотнинг объекти: тўртламчи аммоний туз, аллилбромид, монойодсирка кислота, политўртламчи аммоний туз, жун ва ипак толасидан иборат.

Тадқиқотнинг предмети таркибида аммоний гуруҳларини тутган қуйи молекуляр катион сирт-фаол моддалар ва юқори молекуляр катион сирт-фаол моддалар синтези, улар асосида сувда эрувчан полимер композиция яратиш усулини ва уларнинг оптимал параметрларини аниқлаш, ушбу композиция ёрдамида оқсилли: жун ва ипак толаларини модификациялаш жараёнларини тадқиқ қилишдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. ИҚ-, ПМР-спектроскопия, элемент таҳлили, дифференциал-термик таҳлил, электрон микроскопия, вискозиметрия, дилатометрик усуллар ва сирт таранглиги, намланиш, чўкиш, намланиш иссиқлиги, чизиқли пишиқлик, узилиш оғирлиги, узилиш узунлиги, намлик, бўялиш ва ҳоказоларни ўрганиш.

Тадқиқотнинг илмий янгиллиги қуйидагилардан иборат:

эркин-радикал полимерланиш қонуниятларига асосан мономер тўртламчи аммоний туз N,N-диметил-аллил-*b*-метакрилоилгидроксиэтил аммоний бромиднинг инициатор иштирокидаги полимерланиши ва улар асосида оксилли толаларни модификациялаш учун композициялар яратишнинг мақбул шароити аниқланган;

сувда эрувчан полимер композицияларнинг функционал гуруҳлари ва унинг алоҳида компонентларининг оксил толаларнинг, хусусан, жун ва ипак толаларининг структура, физик-механик хоссалари ва технологик кўрсаткичларига таъсири кўрсатилган;

оксил толасининг механик хоссаларини яхшиланиши, тола юзасида мавжуд бўлган шикастни бартараф этиш билан, шунингдек алоҳида кератин макромолекулалари кучланишининг релаксацияси ва унинг устмолекуляр шаклланиши билан боғлиқ ҳолда ўзгариши аниқланган;

табiiй оксилли ипак толаси билан β -метакрилоилэтил-N,N-диметилметиленкарбокси-аммоний иодиднинг пайванд сополимерланиш жараёнини амалга ошириш шароитлари аниқланган ва табiiй оксилли ипакни кимёвий модификациялашнинг технологик тизими ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат: жун толасига ишлов беришнинг модернизация қилинган технологик жараёнида сувда эрийдиган ПТ ДМАМАОЭ АБ асосидаги полимер композиция билан жун толасини модификациялаш амалга оширилди; полимер тузи, кўп атомли спирт ва сув асосидаги композициянинг самарали таркиби таклиф қилинди;

оксилли толаларнинг хоссалари ва технологик кўрсаткичларини яхшилашга имкон берувчи технология такомиллаштирилди; тўртламчи аммоний гуруҳлари тутган моддалар асосидаги сувда эрувчан композициялар билан табiiй толаларни бойитиш орқали такомиллашган физик-кимёвий ва технологик хоссалар билан модификацияланган оксилли толаларнинг тажрибавий намуналари тадқиқ қилинди;

9

«Хон-Атлас» навли табiiй ипак ва тўртламчи аммоний туз МЭМКАИ иштирокидаги, пайванд сополимерланиш асосидаги кимёвий модификациянинг технологик усуллари ўрганилди;

МЭМКАИ билан кимёвий модификацияланган «Хон-Атлас» навли ипакнинг тажрибавий намуналари тадқиқ қилинди.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги жун толаларини бойитиш учун композицияларнинг оптимал таркибини математик моделлаштиришнинг «таркиб-хосса» усули ёрдамида аниқлаш тажрибаси орқали тасдиқланади. Хулоса ва тавсияларнинг илмий асослари замонавий физик-кимёвий ва спектроскопик тадқиқот усуллари ёрдамида ҳосил қилинган кенг миқёсдаги тажриба материалларига таянади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти радикал полимерланиш реакцияси қонуниятларига асосан мономерлардан юқори молекулярли катион сирт-фаол

моддаларни ҳосил қилишнинг илмий, кимёвий, физик-кимёвий ҳамда технологик тадқиқотлари ҳисобланади. Олинган илмий натижалар хоссалари яхшиланган табиий толалар олиш технологиясини яратишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, табиий жун толасини физик-кимёвий усулларда юқори молекулярли катион сирт фаол моддалар асосидаги композиция эритмаси билан модификациялаш, шунингдек табиий ипак толаси макромолекуласига қуйи молекулярли катион сирт-фаол моддаларни киритиш орқали табиий оқсилли толаларни хоссаларини яхшилаш имкониятлари кўрсатиб ўтилган ҳамда модификацияланган оқсил толаларидан сифатли маҳсулот олиш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.

Табиий оқсилли толаларни модификациялаш учун сувда эрийдиган тўртламчи аммоний тузлари асосида полимер композициялар яратиш ва уларни олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

табиий оқсилли жун ва ипак толасини модификациялашда қўлланиладиган полимер композицияларга технологик регламентлар ишлаб чиқилган ва тасдиқланган («Ўзбекенгилсаноат» ДАК нинг 2016 йил 28 октябрдаги ДМ-19-сон маълумотномаси). Ушбу ишлаб чиқилган регламентларга асосан жун ва ипак толасини тўртламчи аммоний тузлари асосидаги композиция эритмалари билан бойитиш орқали яхши бўялувчан ва мустаҳкам оқсилли тола олиш имконияти яратилди;

сувда эрувчан юқори молекулярли катион сирт-фаол моддалар асосидаги композиция эритмаси билан модификацияланган табиий оқсилли жун ва ипак толаси олиш технологияси «Ўзбекенгилсаноат» ДАК тизимида, жумладан «Хоразм гиламлари» МЧЖ ва «Нурли тонг silk» МЧЖда ишлаб чиқаришга жорий қилинган («Ўзбекенгилсаноат» ДАКнинг 2016 йил 6 октябрдаги ИХ-15-сон маълумотномаси). Мазкур ишланманинг амалиётга жорий этилиши оқсилли жун ва ипак толаларни самарали композит ва модификаторлар билан ишлов бериш асосида уларнинг структураси, физик-

10

механик хоссалари ва сифатини яхшилаш ҳамда тола ипларининг узилишини 20% га камайтириш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Диссертация ишининг материаллари қуйидаги Халқаро ва Республика илмий-амалий конференцияларда: «Қозоғистонда органик кимё ривожланиши ҳолати ва истиқболлари» (Алмата, 2002); «Техника ва технологияда математик усуллар» (Кострома, 2004); «Замонавий кимё фани ва унинг амалий аспекти» (Душанбе, 2006); «Ўзбекистонда коллоид кимёси ва нанокимёни ривожлантиришнинг ҳозирги ҳолати ва истиқболлари» (Тошкент, 2014); «International conference on thermophysical and mechanical properties of advanced materials» (Измир, 2014); «Spring world congress on engineering and technology» (Шанхай, 2014); «Замонавий жамият, таълим ва фан» (Тамбов,

2014); «Тўқимачилик саноати техникаси ва технологиясида янгиликлар» (Витебск, 2015); «Табиий бирикмалар асосидаги ресурс тежамкор усуллар» (Гулистон, 2016); «2016 International Conference on Advanced Materials Science and Environmental Engineering» (Thailand, 2016); 2016 йил 25 октябрда Умумий ва ноорганик кимё институти, Полимерлар кимёси ва физикаси илмий-тадқиқот маркази, Тошкент кимё-технология институти, Тошкент давлат техника университети ҳузуридаги 14.07.2016.К/Т.14.01 рақамли Илмий кенгаш қошидаги 02.00.07 – Композицион, лок-бўёқ ва резина материаллари кимёси ва технологияси ихтисослиги бўйича Илмий семинарда муҳокамадан ўтган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 33 та илмий иши чоп этилган, шулардан, 1 та монография, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 14 та мақола, жумладан, 9 таси республика ва 5 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 184 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг 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 «Оқсилли (жун ва ипак) толаларни модификациялаш усулининг замонавий ҳолати» деб номланган биринчи бобида оқсилли тўқимачилик толаларини модификациялаш усулларининг ҳозирги ҳолати таҳлил қилинган, сувда эрувчан полимерлар ва улар асосидаги композиция эритмаларини қўллаш учун янада мақбул усул асослаб берилди. Физик-кимёвий хоссалар ҳамда структуравий ва технологик параметрларини такомиллаштиришга йўналтирилган, саноатда ишлаб чиқарилаётган полимерлар билан оқсил толаларини модификациялаш бўйича адабиёт маълумотлари тизимлаштирилди ва критик аспектда ўрганилди.

Диссертациянинг «Композициянинг асосий компонентларининг кимёвий таркиби, уни тайёрлаш ва унда физик-кимёвий усулларни ишлатиш» деб номланган иккинчи боби тадқиқотнинг асосий мақсадларига бағишланади. Таркибида азот- ва галоид тутган N, N – диалкил-аллил-β метакрилоилоксиэтиламмоний галогенидлар асосидаги мономер тўртламчи тузларнинг полимерланиш механизми ва кинетик қонуниятларига доир тадқиқот натижалари пухталиқ билан таҳлил қилинди. Ҳосил қилинган юқори молекулярли бирикмаларнинг хоссалари реакция жараёни ва механизмининг кинетик қонуниятлари хусусиятлари билан ўзаро боғлиқлигида аниқланиши таъкидланди. Бунинг натижасида минимал концентрацияларда ҳам оқсил толаларига талаб қилинган кимёвий, физик механик ва технологик хоссаларни тақдим эта оладиган тўртламчи аммоний тузларининг синтези ва қўлланилиш зарурати туғилди.

Тўртламчи аммоний тузлари ва уларнинг эритмалари хоссаларининг ролини ва таъсир механизмини ўрганиш жараёни уларнинг оқсил толаларини модификациялаш учун самарали қўллаш масаласи ечимини осонлаштирдики, бу синтез қилинаётган политўртламчи аммоний тузларининг самарадорлигини ошириш усуллари асослаш ва ишлаб чиқишга имкон яратди. Оқсил толаларининг модификаторлари сифатида тўртламчи аммоний тузлари тутган катион сирт-фаол моддаларнинг қўлланилиши янада қизиқарли ва анчайин мақсадли эканлиги аниқланди.

Юқорида баён этилганлар асосида азот ва таркибида галоид тутган бирикмалар асосидаги политўртламчи аммоний тузларининг синтези талаб даражасидаги кимёвий таркиби билан, макромолекулаларнинг тузилиши билан, молекуляр масса қиймати, шунингдек, аввалдан маълум хоссаларга

12

эғалиги билан юқори молекулярли модификатор бирикмаларни ҳосил қилиш учун кенг имкониятлар эшигини очиб беради.

Диссертация ишида мономер тўртламчи аммоний тузи ДМАМАОЭ АБ нинг органик эритмалар муҳитида, инициатор иштирокидаги эркин-радикал полимерланишининг кинетик тадқиқоти натижалари акс эттирилган.

ПТ ДМАМАОЭ АБ нинг радикал полимерланиш кинетик қонуниятларини аниқлаш мақсадида турли омилларнинг таъсири ўрганилди: инициатор ва мономер концентрациялари, ҳарорат ва реакция муҳитининг

реакция тезлигига таъсири кабилар. Айниқса, муҳит кутблилигининг радикал полимерланиш тезлигига таъсирини ўрганиш жараёнида диэлектрик константасининг ўсиши билан, полимерланишнинг янада катта тезлигини юқори кутбли муҳит- диметилформаид таъминлаши аниқланди.

Ўтказилган тадқиқотлар кўрсатдики, кейинчалик мономер ДМАМАОЭ АБ нинг эркин-радикал полимерланиш жараёнига реакциянинг амалга оширилиш шароитлари катта таъсир ўтказади, яъни дастлабки компонентлар концентрацияси, ҳарорат, муҳитнинг кутблилиги ва бошқа шу каби омиллар.

Худди мономер тузи каби, ундан синтез қилинган полимер тузларининг тузилиши ва таркиби элемент таркиб таҳлили натижалари билан тасдиқланди: углерод, водород, азот, бром (1-жадвал).

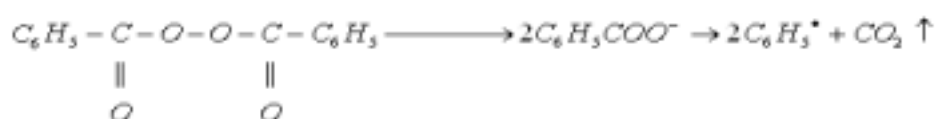
1-жадвал

Мономер ва ПТ ДМАМАОЭ АБ нинг элемент таркиби

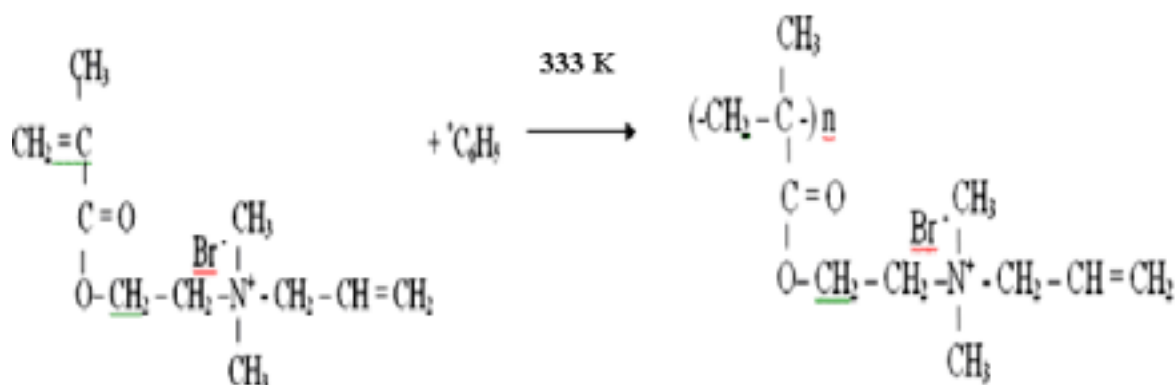
Модда номи	Элемент таркиби							
	ҳисобланди, %				аниқланди, %			
	C	H	N	Br	C	H	N	Br
Мономер туз	47,48		5,03		47,29		5,06	28,48
Полимер туз	47,48		5,03		46,81		5,10	28,62

Ўтказилган кинетик тадқиқотлар асосида мономер туз ДМАМАОЭ АБ ни эркин-радикал полимерланиш механизмини қуйидаги тартибда келтириш мумкин:

I. Иницирловчи радикалнинг шаклланиши:

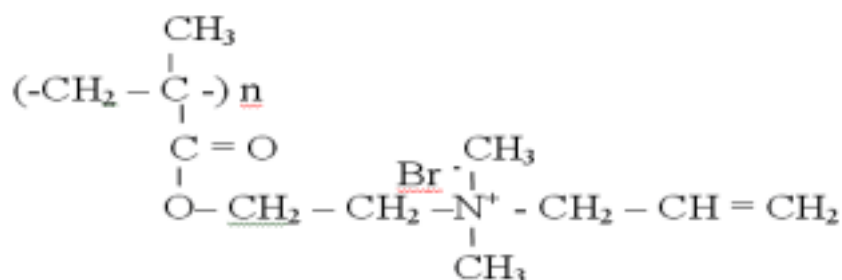


II. Занжирнинг ўсиши:



Занжирнинг узилиши эса ўсадиган макрорадикалларнинг рекомбинацияси реакцияси ҳисобига содир бўлади.

Ушбу тадқиқот натижаларига кўра ПТ ДМАМАОЭ АБ тузининг элемент звеносини қуйидагича акс эттиришимиз мумкин:



Мономер ва ПТ ДМАМАОЭ АБ нинг структураси ИҚ- ва ПМР спектроскопияси усуллари ёрдамида исботланди. Хусусан, ҳосил қилинган полимер тузларининг ИҚ-спектри 500-4000 см⁻¹ тўлқин узунлигидаги интервалда «Spekord - 75UR» спектрофотометрида олинди. Оксил толаларининг микроструктурасини модификациялашдан олдин ва кейин ўрганиш учун электрон-микроскопик усулдан фойдаланилди. **2-жадвал**

Композицион полимерлар сувли эритмалари ва уларнинг тузларининг концентрацияга кўра физик-кимёвий хоссалари

Полимер концентра цияси кг/м ³	Эритма нинг ташқи кўриниши	Нисб ий қовуш қ оқлик, уз/г	Электр ўтказувча нл ик, 10 ⁻⁴ Ом ⁻¹	Толани нг 60 сек.да намлан и ши, %	Толанинг терлаши, соат
Полидиметиламиноэтилметакрилат					
0,5	оқ шаффоф, бир оз сарғиш ранг	4,30	1,10	12,0	24
1,5		5,40	1,35	15	24
2,5		8,60	3,55	20	24
5,0		15,50	7,30	20	>24
10,0		43,50	13,20	25	>24
Полидиметил-аллил -β – метакрилоилоксиэтиламмоний бромид					
0,5	оқ шаффоф	1,10	1,41	40	15
1,5		1,30	1,75	50	20
2,5		1,43	2,13	70	>24
5,0		1,83	3,06	80	>24

10,0		3,10	5,10	100	>24
Полидиметиламиноэтилметакрилат монойодсирка кислота					
0,5	оқ шаффоф	1,110	0,051	40	10
1,5		1,215	0,060	60	15
2,5		1,321	0,069	90	20
5,0		1,321	0,095	100	>24
10,0		1,486	1,050	100	>24

14

Табиий оксил толаларининг сифат кўрсаткичларини модификациялаш учун уларга кўп атомли спирт, политўртламчи тузлари асосидаги сувда эрувчан полимер композициялар билан ишлов бериш усули қўлланилди. Таъкидлаш лозимки, сувда эрувчан полимерлар композициялари ва уларнинг тузлари тола юзасининг шикастланиш даражасининг камайишига ҳамда толалар ўртасидаги ўзаро алоқанинг кучайишига хизмат қилади. Микроструктураларнинг зичлашиш натижасида алоҳида толалар билан бўлганидек, умуман ипларнинг ҳам сертуклиги камаяди. Бундан ташқари, сувда эрувчан полимерлар ва уларнинг тузларининг макромолекулалари ҳам тола намлиги барқарорлигини таъминлаш учун гидрофил моддаси сифатида хизмат қилади. Юқорида таъкидланганларга кўра, композиция таркибидаги барча компонентларнинг физик-кимёвий хоссаларини ҳар томонлама ўрганиш зарурати туғилди. Сувда эрувчан полимер ва уларнинг тузларининг табиати ва концентрацияси таъсирини ўрганиш жараёни шуни кўрсатдики, барча танланган юқори молекуляр бирикмалар эритмалари сезилмас даражада оксил толаларини намлайди (2-жадвал).

Олинган маълумотлардан кўриниб турибдики, айниқса, толаларнинг узилишга чидамлилиги, шунингдек, оксил толаларининг механик хоссалари ҳам сезиларли даражада яхшиланади. Бу ерда ПТ ДМАМАОЭ АБ сувли эритмалари кўпроқ самарали саналади.

Асосий эътибор оксил толаларининг ПТ ДМАМАОЭ АБ асосида ҳосил қилинган полимер композициялари билан ишлов берилгандан кейинги параметрларини ўрганишга берилди. ПТ ДМАМАОЭ АБ асосидаги полимер композициялари эритмасининг (Y_k) ковушқоқлиги ва оксил толаларининг ПТ ДМАМАОЭ АБ, глицерин ва сув билан ишлов берилгандан кейинги узилиши (Y_y) ҳам ўрганилди.

Оксил толалари хоссаларини модификациялаш натижасида молекуляр ҳамда устмолекуляр-структурасида сезиларли даражада шакл ўзгариши кузатилади. Шу сабабдан толалар модификациясидан олдин ва кейин юзадан ультраюпқа қирқим таҳлили олинди.

Тажрибани режалаштиришнинг математик усули ёрдамида узилишни камайитиришга хизмат қилувчи, компонентларининг оптимал концентрациясини аниқлашга асосланган ва оқсил толаларига ишлов берадиган ПТ ДМАМАОЭ АБ ли композиция эритмасининг «таркиб-хосса» боғлиқлик модели тузилди.

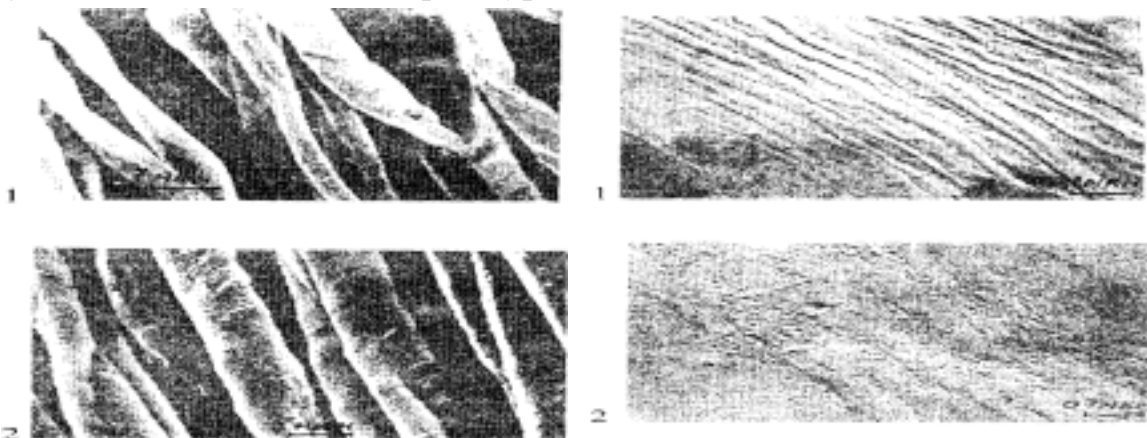
Диссертациянинг «**Модификацияланган оқсилли толаларнинг тузилиши ва физик-механик хоссаларини тадқиқ этиш**» деб номланган учинчи бобида Тесла-242 Е ускунасида келтирилган электрон-микроскопик тадқиқотлар натижалари батафсил ёритилган. Толаларнинг ультраюпқа қирқимлари УМТ-2 ультрамикротомида олинди.

1-2- расмда дастлабки ва ПТ ДМАМАОЭ АБ асосида сувда эрувчан полимер композиция билан модификацияланган оқсил толаларининг электрон микрофотографиялари келтирилган.

2-расмдаги юзада оқсил толаларининг ўқи бурчаги остида ўзига хос бурушиқ кўриниб турибди. ПТ ДМАМАОЭ АБ асосидаги полимер

15

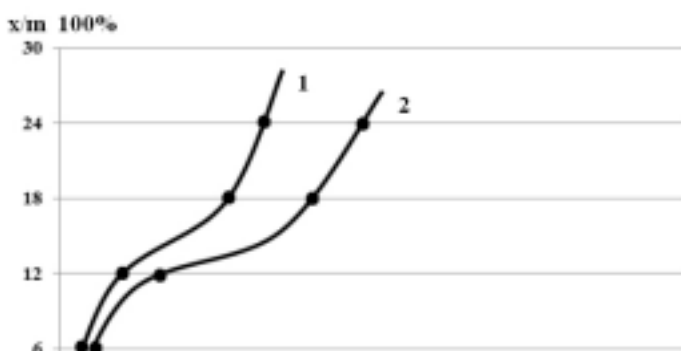
композицияси билан ишлов берилгандан сўнг тола юзаси бир хил кўринишга, умуман олганда, янада текисроқ кўринишга келади.



1 – дастлабки тола; 2- ПТ ДМАМАОЭ АБ асосидаги полимер композиция билан ишлов берилгандан сўнг. 1-расм. Табiiй оқсил толаларининг электрон - микроскопик суратлари.

1- дастлабки тола; 2 - ПТ ДМАМАОЭ АБ асосидаги полимер композиция билан ишлов берилгандан сўнг. 2-расм. Табiiй оқсил толалари юзаси репликасининг электрон-микроскопик суратлари.

Микроскопик тадқиқотларга асосланган ҳолда оқсил толаларида полимер композицияларининг мавжудлиги тола юзасининг текислиги яхшиланиши ва гидрофил қўшимчаларни қўллаш ҳисобига тола намлиги юқорилигини сақлаш имконини беради.



1 - дастлабки тола.

2 - ПТ ДМАМАОЭ АБ асосидаги композиция билан ишлов берилган

3-расм. Оксил толасининг сув буғлари сорбцияси

Сув буғларининг сорбция усули орқали полимер композицияси билан ишлов берилган толаларнинг микроструктураси ғалвираклиги даражаси ўрганилди. Субмикроскопик ғовакчаларнинг солиштирма юзаси, радиуси ва ҳажми ҳам аниқланди. 3-расмда дастлабки, ҳамда полимер композиция эритмаси билан ишлов берилган толалар ҳақида маълумотлар келтирилган.

3-расмдан кўриниб турибдики, толанинг сув буғлари сорбция изотермаси S –кўринишидаги шаклга эга. Оксил толаларининг сув буғлари сорбция қийматлари ПТ ДМАМАОЭ АБ асосидаги политўртламчи туз билан

16

ишлов берилганидан сўнг ўзгариши аниқланди. Бу тола юзаси структуравий қийматлар жамланмаси зичлигининг ўзгаришини тасдиқлайди. Шундай қилиб, толани сувда эрувчан полимерлар композициялари билан ишлов берилганда тола юзаси микроструктураси янада мустаҳкам бўлади, ҳамда тола структурасининг зичлашиши ҳам содир бўлади. Бошқача айтганда, ПТ ДМАМАОЭ АБ асосидаги полимер композицияси эритмалари билан ишлов берилган табиий оксил толасининг структуравий хоссалари яхшиланишига хизмат қилишини ҳам таъкидлаш мумкин.

Хулоса қилиш мумкинки, ушбу тадқиқот ишида биз жун кератини асосидаги табиий толанинг механик-кимёвий деструкциясига доир маълумотларни умумлаштиришга ҳаракат қилдик ва уларни сувда эрувчан полимер тузлари асосидаги композицион эритмаларни яратиш орқали бартараф этиш усуллари ишлаб чиқдик. Юқорида таъкидланганидек, оксил толаларига полимер туз, кўп атомли спирт ва сув иштирокидаги сувда эрувчан полимер композиция эритмалари билан ишлов берилганда, толаларнинг физик-кимёвий ва механик хоссалари сезиларли даражада яхшиланади. Шу билан бирга, таркибига 2,5% ПТ ДМАМАОЭ АБ, 5,0 % глицерин ва 92,5 % сувдан иборат композиция эритмаси билан бойитилган тола янада юқори механик хоссаларга эга бўлиши аниқланди.

Сувда эрувчан полимер сифатида, ПТ ДМАМАОЭ АБ, асосан, қуйидаги сабабларга кўра танланди:

- оксил толасига янада юқори бўлган физик-кимёвий хоссаларни тақдим этади;
- сувда осон эрийди.

Глицериннинг танлови ҳам хомашёнинг етарлилик, зарарсизлик даражаси ва ёқимсиз ҳидларнинг йўқлигига асослангандир. ПТ ДМАМАОЭ

АБ эритмалари ва фабрикада ишлатиладиган ёғловчи композиция билан ишлов берилган оксил толалари ипларининг физик кимёвий хоссаларининг комплекс натижалари 3-жадвалда келтирилган. Жадвалдаги маълумотлар сувда эрувчан полимер композициялари билан ишлов берилган оксил толалари ипларида фабрикада ишлатиладиган ёғловчи билан ишлов берилган ипларга нисбатан чизикли пишиқлилик, узилиш узунлиги ва узилиш оғирлиги бир неча марта ошганлигини кўрсатади.

Янада аҳамиятли маълумотлар ПТ ДМАМАОЭ АБ дан, эритма массасига нисбатан, сувда эрувчан полимернинг - 2,5% ва глицериннинг - 5,0% концентрациясида фойдаланганда ҳосил қилинади. Оксил толаларининг берилган барча кўрсаткичларининг яхшиланиши толаларнинг юза шикастининг бартараф этилиши билан боғлиқ.

4-жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибдики, сувда эрувчан полимер композиция эритмаси билан ишлов берилганда ипларнинг трикотаж тўқилиши жараёнини яхшилашга эришилади: 0,62 дона/кг дан 0,5 дона/кг гача тўқишда узилишнинг камайиши кузатиладики, бу ўз ўрнида, нуқсонни 8,8% дан 6,7-6,1% гача камайтириш имкониятини беради. Таъкидлаш

17

жоизки, концентрацияси 2,5% га тенг бўлган ПТ ДМАМАОЭ АБ асосидаги эритма энг оптимал ҳисобланади. Бу ҳолатда тўқилмаган қисмларнинг мавжудлиги туфайли узилиш икки мартага (0,20 дан 0,10 гача) камаяди. Афтидан, сувда эрувчан полимерлар макромолекулалари, шунингдек, уларнинг иккиламчи ҳосилалари ипнинг ушбу қисмлари билан ўзаро таъсирлашади ва қисман ипнинг дефект ҳудудларининг шикастланишини бартараф этади.

3-жадвал

ПТ ДМАМАОЭ АБ асосидаги композициясининг ип хоссасига бўлган таъсири

Кўрсаткич	Фабрикада ишлатиладиган ёғловчи билан	ПТ ДМАМАОЭ АБ эритмаси билан
Амалдаги чизикли пишиқлик, T_{ϕ}	29,3	30,0
Чизикли пишиқлик бўйича вариация коэффиценти, %	2,48	2,03
Намлик, номинал % фактик	17,48 10,9	17,60 12,8
10 % намликда фактик узилиш оғирлиги	180,4	194,1
Узилиш оғирлиги бўйича вариация	17,2	14,0

коэффициенти, %		
10 % намликда нисбий узилиш оғирлиги	6,0	6,40
узилиш узунлиги, %	8,9	9,3
1 дақ. айланиш миқдори	480	498
Эшиш коэффициенти	26,08	26,87

4-жадвал

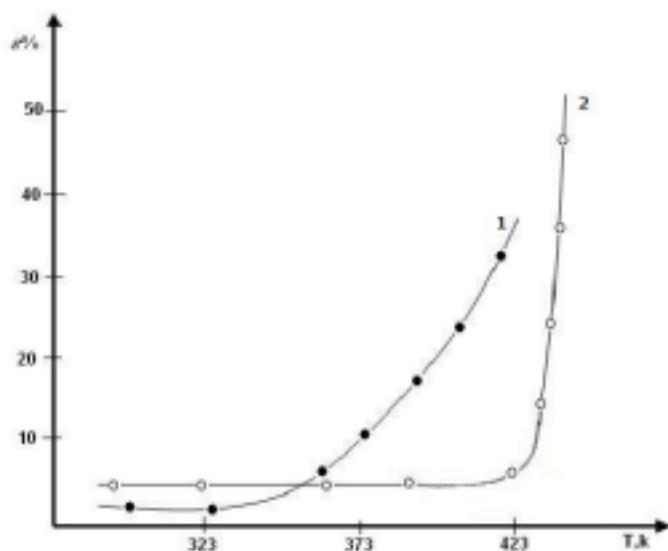
Тўқишда оксил ипининг ўтиш қобилиятига эритма таркибининг таъсири

Полимер ва унинг концентрацияси, %	Сабабларга кўра узилиш, дона/кг					Нуксон, %
	Умумий	Игна синиш и	Тўқилм аган қисм	Қалин ёки юқала шган	Бошқа сабаб лар	
Парафинирли ишлов	0,62	0,10	0,20	0,15	0,17	8,8
ПТ ДМАМАОЭ АБ 1,5 2,5	0,54	0,10	0,15	0,14	0,15	7,2
	0,50	0,10	0,10	0,12	0,18	6,1
ПТ ДМАМАОЭ 1,0 1,5	0,56	0,11	0,14	0,12	0,19	7,3
	0,58	0,13	0,16	0,15	0,14	7,5

18

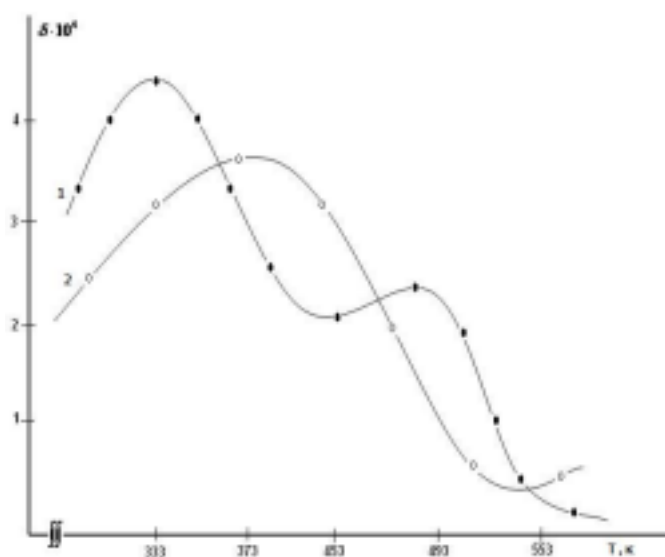
Трикотаж матосини тўқишда жун толаси ипининг физик-механик хоссалари ва айниқса, ўтувчанлигининг яхшиланиши кузатилди. 4-расмда толаларнинг модификациялашдан аввалги ва кейинги қиёсий термомеханик эгри чизиқлари келтирилган.

Деформациянинг термохимёвий эгри чизиқлардаги ижобий қийматлари секин-аста 453-463 К гача ўсиб боради, сўнгра толанинг кескин узайишини намоеён этувчи иккинчи релаксацион кўчиш содир бўлади. Бу каби деформациянинг 463 К гача секин ўсиши, толада макромолекулалар ва уларнинг турли мустаҳкамлик даражасидаги иккиламчи ҳосилаларининг мавжудлиги билан боғлиқки, бу тола структурасида кучли қисмларнинг турли



. Бу изометрик қиздириш шакли

4-расм. Дастлабки (1) ва ПТ ДМАМАОЭ АБ (2) эритмаси билан ишлов берилган оқсил толасининг термохимёвий эгри чизиклари.



эгри чизиклар оқсил толалари олигини намоён қилувчи иккита

5-расм. Дастлабки (1) ва ПТ ДМАМАОЭ АБ (2) эритмаси билан ишлов берилган оқсил толаси изометрик қиздирилиш эгри чизиклари.

Агар улардан биринчиси (348 К) сув молекулаларининг чиқиб кетиши натижасида молекуляраро ўзаро таъсир тизимининг қайта тикланиши билан изоҳланса, иккинчи максимум эса (458-463 К), эҳтимол, кератин

19

макромолекулари ва уларнинг иккиламчи ҳосилаларини кучли қисмларининг янада мустаҳкам ва мувозанат ҳолати билан боғлиқ бўлган релаксацион ҳодисалар натижасида содир бўлади. ПТ ДМАМАОЭ АБ асосидаги композиция эритмаси билан модификацияланган оқсил толаларининг намуналарида ҳам термомеханик эгри чизиклар максимуми, дастлабки оқсил толасига нисбатан, юқорироқ ҳароратга тўғри келадиган салбий деформация (273-393 К) ҳудуди ҳам мавжуд.

Бинобарин, сувда эрувчан полимерлар асосидаги композиция эритмаси билан модификацияланган толалар анча гидрофил бўлиб, ушбу тола

говакларидан сув молекулаларининг чиқиб кетиши дастлабки жун толасига нисбатан анча секин кечади.

Ҳароратнинг 453 К гача оширилиши намуна деформациянинг ўзгаришига олиб келмайди, ва бу ўз навбатида, кератин макромолекулалари ва уларнинг иккиламчи ҳосилаларининг янада мустаҳкамликда ҳамда жойлашишидаги тенглик ҳолатларининг содир бўлганлиги билан боғлиқдир. Шунинг учун ҳам деформациянинг кескин ўсиши молекуляраро водород боғининг ўзаро таъсирланиш энергияси сусайган ва тола қайишқоқ оқимга мойиллигини кўрсатганда, 453-463 К ҳароратда кузатилади.

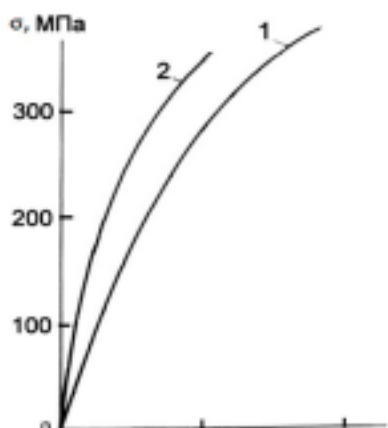
Оқсил толасининг ПТ ДМАМАОЭ АБ эритмаси билан изометрик қиздирилиш эгри чизикларида дастлабки толага қараганда пастроқ бўлган ҳарорат ҳудудига мувофиқ битта максимум кузатилади (403 К). Бу модификацияланган тола структурасида кузатиладиган кератин макромолекулалари ва уларнинг устмолекуляр ҳосилаларининг кўчиши дастлабки оқсил толасидаги кўчишга нисбатан камроқ энергетик кучни талаб қилишини аңглатади.

Шу тариқа, хулоса қилиш мумкинки, ПТ ДМАМАОЭ АБ асосидаги полимер композициялари эритмалари билан модификацияланган табиий оқсил толаларининг структуравий хоссалари яхшиланади. Полимер тузи табиий оқсил толаси кератини билан биргаликда водород ва координацион боғларни ҳосил қилиши аниқланди. ПТ ДМАМАОЭ АБ ва глицерин асосидаги композициялар билан модификацияланган оқсил толалари микроструктураларининг параметрлари электрон-микроскопик, сорбцион тадқиқотларига асосан аниқланди. Шундай қилиб, оқсил толасининг структураси барқарор мувозанатли, камроқ кучланишли ва янада мустаҳкам ҳолатда бўлади.

Диссертациянинг «**Оксидланиш-қайтарилиш усулида иницирланган табиий ипакни кимёвий модификациялаш**» деб номланган тўртинчи бобида табиий оқсилли тола ипларини тўқишга тайёрлашни такомиллаштиришга йўналтирилган тадқиқотлар ҳақидаги маълумотлар келтирилган. Зеро, яхши маълумки, табиий оқсилли тола ипларининг барча технологик кўчишларда тортилиши ва узилишининг юқорилиги сабаблари чизикли пишиқлиликка нисбатан ипак хомашёсининг юқори нотекислиги ва технологик ускунанинг тўлиқ такомиллашмагани ҳисобланади.

Турли структурали табиий ипак толаларнинг деформацион эгри чизиклар бўйича тадқиқоти натижалари 6-расмда келтирилган. 6-расмда

20



инли табиий ипак толасининг узилишдан олдинги ицинсиз эса ~11 % га тенг.

1 — фиброин; 2 — серицили фиброин.

6-расм. Ипак толасининг

деформацион эгри чизиқлари.

Бундан келиб чиқадики, серицинли ва серицинсиз тола узилиш кучи бир-бирига яқин бўлса ҳам, серицинли толанинг узилиш кучи мустаҳкамрок экан. Демак, сезиларли даражадаги серицин тутган толалар кўндаланг кесимида оғирлик юкининг серицин ва фиброин ўртасидаги тақсимланиши рўй беради ва натижада толанинг 5,5 % ёки ~11 % узилиш мустаҳкамлигига эришилади.

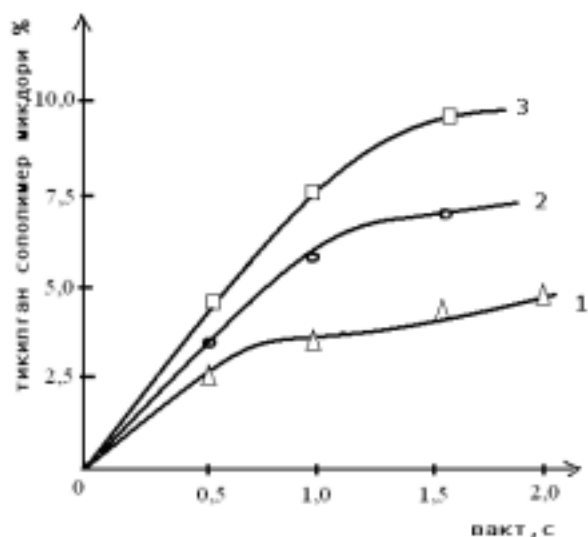
Шундай қилиб, асосан, тиббиёт иплари, бактерицид матолар, шунингдек, махсус бўялган «Хон-Атлас» газламалари саноатида қўлланилишга мўлжалланган табиий оқсилли ипак толаларига яхшиланган физик-механик ва махсус хоссаларнинг берилиши мақсадга мувофиқ ҳамда анча муҳимдир. Шунингдек, ипак ҳамда жун толасига ишлов бериш соҳасида модификациялаш жараёни ва самарали технологияларни қўллаш ҳам муҳим аҳамиятга эга.

Юқорида таъкидланганидек, ипак хоссаларини модификациялашда сувда эрувчан полимерларнинг толага пайванд сополимерланиши, хусусан политўртламчи аммоний тузлари – ноёб юқоримолекуляр катион сирт-фаол бирикмалар, яъни МЭМКАИ катта имкониятлар эшигини очади. Самарали оксидланиш-қайтарилиш тизимни яратишга қодир табиий оқсилли ипак толаларнинг аҳамиятли функционал-фаол гуруҳлари пайвандланган сополимерланишни нисбий паст ҳароратларда амалга ошириш имконини беради. Синтезнинг технологик жиҳатдан мақбул бўлган усулини яратиш учун ҳам айнан «МЭМКАИ-натрий персульфат» оксидланиш-қайтарилиш тизими яратилди.

Намуна сифатида 20 дақиқа давомида таркибида 0,08 % Na_2CO_3 ва 0,04% совуннинг 1:50 ванна модулида қайнатилган, дистилланган сувда кўп марта ювилган ва керакли массагача қуритилган табиий ипак хомашёси қўлланилди. Пайванд сополимерлаш жараёни 303-323 К даража ҳароратда 2 соат мобайнида, рН 4,0-4,5 га тенг муҳитда, амалга оширилди. (7-расм). Тўпланган намуналарни олдиндан термостатланган «МЭМКАИ -натрий персульфат» эритмасига жойланди.

Таъкидлаш жоизки, табиий ипак толаси юзасида МЭМКАИ нинг пайванд сополимерланишига иницирловчи радикалларнинг ҳосил бўлиши ва

ипакка реагентлар билан ишлов беришда қўлланилган технология имкон беради. Комплексинг ҳосил бўлишида шунингдек, бошқа функционал гуруҳлар ҳам иштирок этиши мумкин. Жумладан, азот пептид боғлари (8-расм). МЭМКАИ нинг табиий ипак хомашёсига натрий персульфат иштирокида пайванд сополимерланиши мономернинг сувли эритмасида 303 -

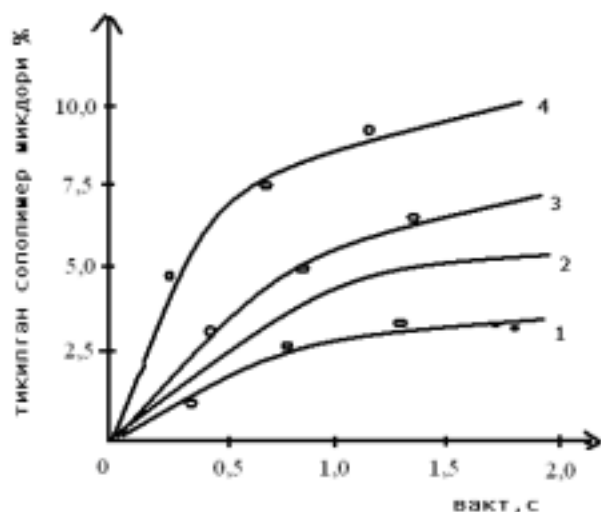


1-323 К (натрий персульфатсиз); 2-303 К; 3-313 К (натрий персульфат иштирокида).

7-расм. Ҳарорат узвийлигида реакция давомийлигининг пайвандланган сополимер чиқишига боғлиқлиги.

Шундай қилиб, илк бор фиброиннинг аминотурхлари ва натрий персульфатнинг иницирловчи бинар оксидланиш-қайтарилиш тизимини ҳосил қилиши ҳисобига юқори бўлмаган ҳароратда МЭМКАИ нинг табиий ипак билан пайванд сополимерланиш имконияти кўрсатилди. Қуйида суюқ муҳитдаги МЭМКАИ нинг табиий ипак хомашёсига пайванд сополимерланиш даражасига мономер концентрацияси, ҳарорат ва реакцияларнинг давомийлиги таъсир ўтказиши аниқланди. 8-расмда тегишлича тадқиқот натижалари келтирилган.

Қиздириб ажратилган ипак хомашёсини МЭМКАИ ва натрий персульфат эритмаси мавжуд колбага жойлаштирилди ва белгиланган вақт давомида қиздирган ҳолда аралаштирилди. Реакция якунига етгач, ипак хомашёси колбадан чиқариб олинди, сўнгра дистилланган сув билан ювилди ва хона ритилди.



1-0,125%; 2-0,25%; 3-0,5%; 4-1,0%.

8-расм. Пайвандланган МЭМКАИнинг миқдorigа (НП иштирокида) реакция давомийлигининг боғлиқлиги.

Пайвандланиш даражаси ипак хомашёсининг реакциядан олдин ва кейинги массасининг фарқи ва Кельдель усули ҳисоб-китобига кўра азот таркиби бўйича аниқланди (5-жадвал).

Шундай қилиб, биз томондан илк бор фиброин аминотурухлари ва НП ўртасидаги бинар иницирланишнинг ҳосил бўлиш ҳисобига, МЭМКАИ нинг табиий ипак хомашёсига юқори бўлмаган ҳароратдаги пайванд сополимерланиш имкониятлари кўрсатилди.

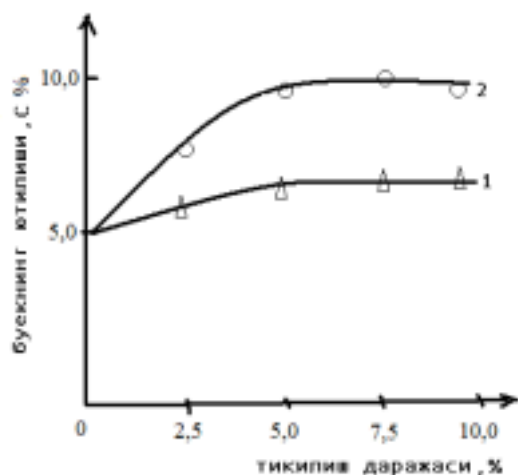
5-жадвал

Реакция шароитларининг МЭМКАИнинг ипак хомашёсига пайвандланиш даражасига таъсири

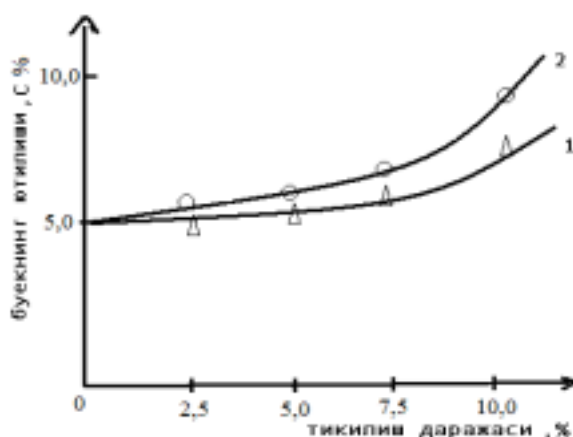
Реакция давомийлиги	Реакциядан сўнг ипак хомашёсининг вазни, г	Ошган оғирлиги, %
1	0,2035 / 0,2024	1,75 / 1,2
2	0,2151 / 0,2044	7,35 / 2,4
3	0,2201 / 0,2050	10,00 / 2,5

Изоҳ: 1) суратда – 323 К ҳароратда, махражда – 313 К

2) ипак хомашёсининг реакциягача бўлган массаси – 0,2000 г 9 - расмларда: турли бўёқлар билан бўялаётган ипакка пайвандланган сополимер сорбцион қобилиятининг тажрибавий маълумотлари келтирилган. Бевосита яшил ЖХ ва бевосита пушти мустаҳкам нурли С лар учун янада яхшироқ натижага эришилди. Шуниси қизиқки, оддий ипакка пушти мустаҳкам нурли С билан ранг берилганда жуда оч тус ҳосил қилинди, ипакнинг модификацияланган намуналари бўялганда эса жуда ёрқин тус ҳосил бўлди. Бевосита К 200 да NH_2 – гуруҳларининг йўқлиги ҳисобига сорбцияланган бўёқ миқдори кескин камаяди. Бевосита яшил ЖХ да комплекс ҳосил қилувчи гуруҳларнинг мавжудлиги сорбцияланган бўёқлар миқдорини оширади.

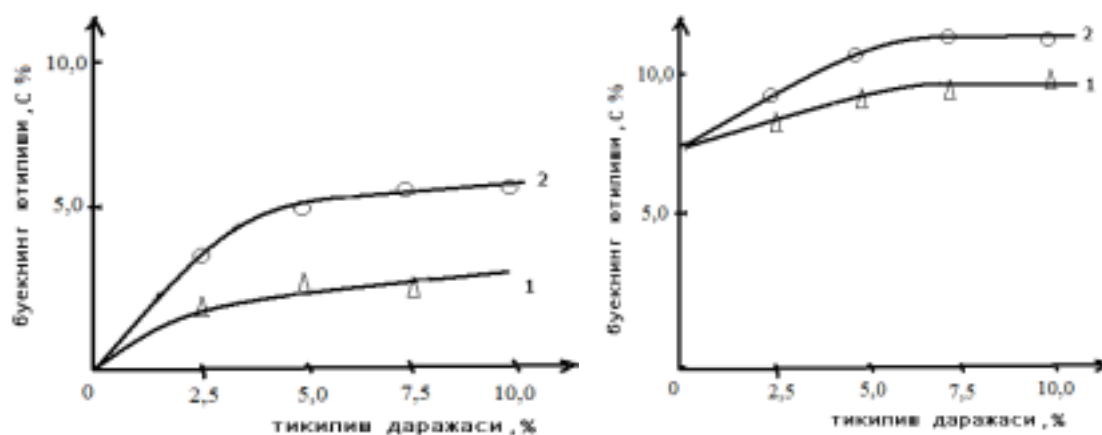


9.1-расм. Оддий (1) ва модификацияланган (2) ипакка сорбцияланувчи бўёқлар миқдорининг бириктирилган МЭМКАИ миқдорига боғлиқлиги: бевосита сариқ К.



9.2-расм. Оддий (1) ва

модификацияланган (2) ипакка сорбцияланувчи бўёқлар миқдорининг бириктирилган МЭМКАИ миқдорига боғлиқлиги: яшил ЖХ.



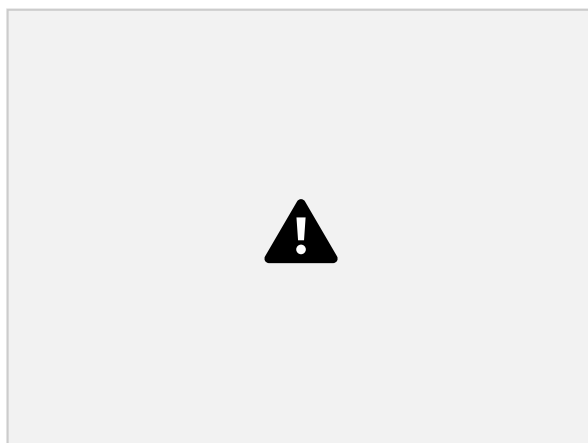
9.3-расм. Оддий (1) ва модификацияланган (2) ипакка сорбцияланувчи бўёқлар миқдорининг бириктирилган МЭМКАИ миқдорига боғлиқлиги: пушти С.

9.4-расм. Оддий (1) ва

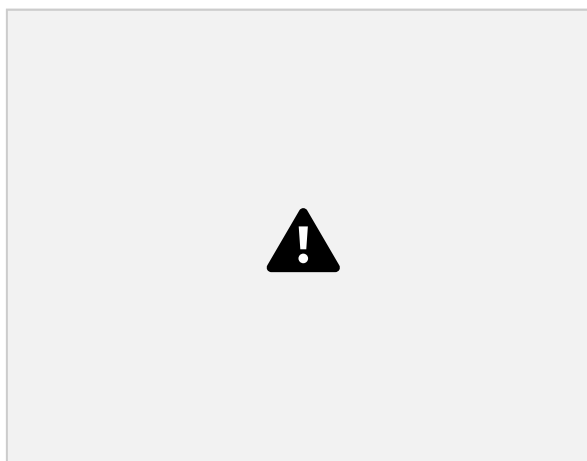
Бўёкнинг мустаҳкам бирикиши ва бўяшнинг оптимал параметрларини аниқлаш учун бириктирувчи ва бўёк концентрацияси, ҳарорат ва реакция давомийлигига ҳамда фаол бўёқларнинг фиксациясига нисбатан эътибор кучайтирилди. Толадаги бўёк миқдори бўялган намуналарнинг эритмаларини концентрланган сульфат кислотасида колориметрлаш орқали аниқланди. Тадқиқот объекти сифатида фаол бўёқлар танланди.

Амалга оширилган тажриба-синов натижалари 10-13-расмларда келтирилган.

Максимал бўёк фиксациясига ДЦУга нисбатан сезиларли даражадаги кам концентрацияда, яъни МЭМКАИ ни қўллаганда (11-расм) эришилади. ДЦУ нинг оптимал миқдори 60-100 г/дм³ деб, МЭМКАИ учун эса – 2-3 г деб ҳисоблаш мумкин.



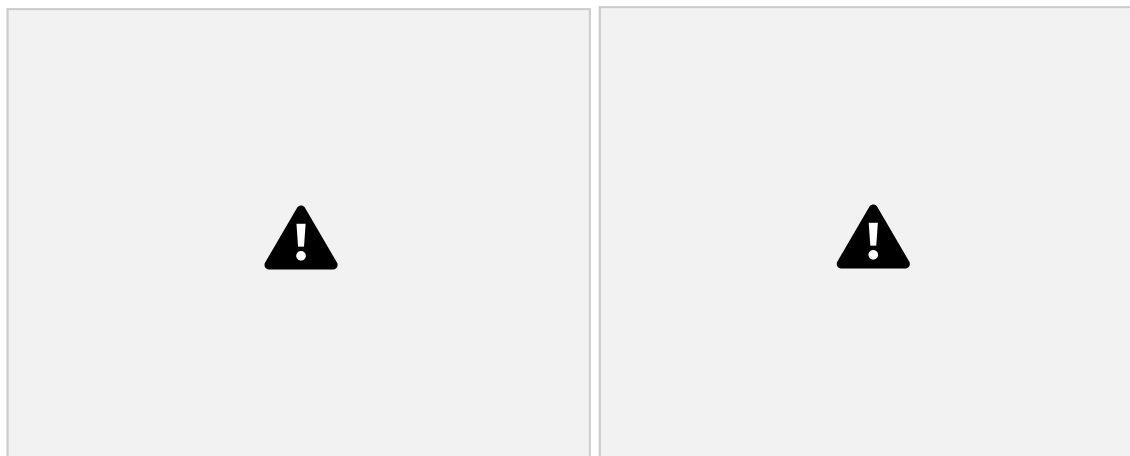
10-расм. Бўяш ваннаси концентрациясининг фаол кўк 4 СШ фиксациясига таъсири



11-расм. МЭМКАИ (1) ва ДЦУ (2) препаратлари концентрациясининг толадаги фаол кўк 4 СШ нинг

фиксация даражасига таъсири

24



12-расм. Фаол кўк 4 СШ фиксация даражасининг МЭМКАИ билан ишлов бериш боғлиқлиги **13-расм. Фаол кўк 4 СШ фиксация даражасининг МЭМКАИ билан ишлов бериш ҳароратига бириктириш вақтига боғлиқлиги**

ГОСТ 9733-61га кўра фаол бўёқлар билан бўялган, политўртламчи аммоний тузлари билан модификацияланган ипак толаси намуналарининг сорбцион кўрсаткичлари 6-жадвалда келтирилган. Олинган маълумотлар шуни кўрсатадики, барча ўрганилган бўёқлар фиксацияси 20-70% га ошади.

6-жадвал

МЭМКАИ препарати билан ишлов беришнинг фаол бўёқлар фиксациясига таъсири, г/кг тола

Бўёқ	МЭМКАИ билан ишлов берилмаган	МЭМКАИ билан ишлов берилган
Фаол оч-қизил 5 СХ	13,0	16,5
Фаол кўк 4 СШ	32,5	82,0
Фаол яшил 5Ж	13,5	45,5
Процион кўк П ₃ Р	9,0	40,0
Остазин кўк НВР	12,0	25,0
Фаол ҳаворанг 53Ш	11,2	29,0
Цибакрон алвон R	8,0	30,0

7-жадвал

Табиий ипакдаги фаол бўёқлар ранг жилоларининг (балл) тавсифи

Бўёқ	МЭМКАИ билан ишлов берилмаган		МЭМКАИ билан ишлов берилган	
	Совунга	Сувга	Совунга	
Фаол оч-қизил 5 СХ	3-4/3	2,5-3/3	4,5-5/5	4,5-5/5
Фаол кўк 4 СШ	4/3	3/3	4-5/5	5/5
Фаол яшил 5Ж	4/3	3/3	5/5	4,5-5/5
Процион кўк П ₃ Р	3-4/3	2,5-3/3	4,5-5/5	4,5-5/5
Остазин кўк НВР	3/3	3/3	5/4	5/4,5-5
Фаол хаворанг 53Ш	4/3	2,5-3/3	5/5	5/4
Цибакрон алвон R	3-4/3	3/3	5/4	4,5-5/3

25

Тола намуналарининг жило мустаҳкамлиги кўрсаткичлари 7-жадвалда келтирилган.

Шу тариқа, «Коса-бўёқ» усули бўйича, фаол бўёқлардан фойдаланган ҳолда, табиий ипакдан физик-механик жиҳатдан мустаҳкам газламаларни ишлаб чиқиш имкониятлари топилди.

Табиий оксилли ипакдан шойи газламаларни ишлаб чиқиш учун таркиб мустаҳкамлиги ва бўёқ режими белгиланди. Бўяш ваннасининг таркиби (г/см³): бўёқ -4-5, ош тузи -10, 30 % ли сирка кислотаси ва кальцинацияланган сода-1. Бўяш вақти – 363-368 К ҳароратда, 1 минут. Мустаҳкамлаш: МЭМКАИ -2-3 г/см³, 10 минут, 363-368 К ҳароратда. Ювиш: сульфнол-2 г/см³, 20 минут, 353-363 К ҳароратда, сўнгра илиқ ва совуқ сувда ювилади.

Хулоса ўрнида айтиш мумкинки, табиий ипак хомашёсига МЭМКАИ функционал гуруҳларини пайванд сополимерлаш ипак толаларининг бўялишини яхшилашга ва қўлланилаётган бўёқлар интервалини кенгайтиришга катта имкониятлар эшигини очади, ўз навбатида, бу Марказий Осиё республикалари миллий кийимларига мўлжалланган шойи газламалар ассортиментини оширишда муҳим аҳамиятга эга.

Диссертациянинг «Ишлаб чиқилган композициянинг амалий ва иқтисодий аҳамияти ва оксилли тола, улар асосидаги ипларнинг модификациялашда қўлланилиши» деб номланган бешинчи бобида дастлаб ПТ ДМАМАОЭ АБ, глицерин ва сув асосидаги полимер композицияларни ҳосил қилишнинг технологик тизими ёритилиб, сўнг полимер композициялари билан бойитилган жун толалари модификациясининг

самарали техноло



I- ўлчовчилар;
II- реактор;
III- махсус
ҳажмли идиш.

14-расм. Оксилли толаларни модификациялаш учун сувда эрийдиган полимер композицияни тайёрлашнинг технологик схемаси. Оптимал таркибли ПТ ДМАМАОЭ АБ, глицерин ва сув иштирокида полимер композициясини тайёрлаш, унинг компонентлари (полимер тузи, глицерин, сув) га мос рецептура асосида технологик схема яратилганки, бунда композиция компонентлари ўлчовчи (I) лар орқали аралаштиргич идиш (II) га ўтказилади ва 30-80 минут давомида хона ҳароратида

26

аралаштирилади, сўнгра тайёр бўлган полимер композицияси махсус идиш (III) дан пуркаш орқали табиий оксил толасини модификациялаш учун узатилади.

Шунингдек, илмий-амалий тадқиқотлар натижаларига кўра, табиий оксилли ипак толаларини сувда эрувчан юқори молекуляр катион сирт-фаол моддалар асосидаги полимер композицияларнинг эритмалари билан модификациялаш учун технологик регламент ишлаб чиқилди.

Охирги бобда диссертация мавзуси бўйича амалга оширилган илмий тадқиқот ишларининг натижалари «Хоразм гиламлари» ҳамда «Нурли тонг silk» МЧЖ да апробация қилинганлиги, оксилли ипак ва жун толаларини модификациялаш жараёнининг технологик регламент ва техник шароитларига кўра олинган маълумотлар, шунингдек, техник-иқтисодий ҳисоб-китоблар натижалари ва истиқболли лойиҳа аҳамияти батафсил келтирилган.

ХУЛОСА

Диссертация ишини бажаришда ПТ ДМАМАОЭ АБ, глицерин асосида сувда эрувчан полимер композицияларини яратиш ва уларнинг жун толасини модификациялаш учун қўллаш бўйича олинган асосий илмий ва амалий натижалар қуйидагилар ҳисобланади:

1. Мономер тўртламчи аммоний ДМАМАОЭ АБ тузини маълум органик эритувчилар муҳитида, 343 К ҳароратда, инициатор иштирокида

эркин-радикал полимерланиш қонуниятлари аниқланди. Шунингдек, оксил толаларини модификацияловчи сувда эрувчан ПТ ДМАМАОЭ АБ ва глицерин иштирокида полимер композицияни ишлаб чиқишнинг илмий асослари келтирилди.

2. Ишлаб чиқилган сувда эрувчан композициялар дастлаб, оксил толаларини модификациялашда қўлланилади. Композициянинг кимёвий структурасидаги турли полифункционал гуруҳларнинг мавжудлиги тола узилишини кескин ҳолда камайтириши ва физик-механик хоссани яхшиланишини таъминлаши аниқланди. Жун толаларининг электрон - микроскопик ва сорбцион тадқиқотлари тола қатлами юзасининг силликланиши ва уларнинг микроструктураси зичлашишини кўрсатдики, бу эса оксил толасининг физик-кимёвий хоссаларини яхшилашга, яъни толанинг узилишга чидамлилиқ даражасининг 45% га ошишига ва вариация коэффицентлари 33,7% дан 26,1% гача камайишига хизмат қилади. Модификацияланган тола тўқилишида 1000 вер/соатда 207 дона узилиши 96,28% гача камайиши ва узилиш оғирлиқ кучига кўра ип сифатининг жузъий ўзгаришлари яхшиланиши кузатилади.

3. Тола ва макромолекулалар ўртасида комплекслари ҳосил бўлиши ҳисобига жун кератини юзаси устмолекуляр текисланишлари содир бўлади ва унинг физик-механик ва технологик кўрсаткичларининг яхшиланиши, шунингдек, толанинг янада барқарор мувозанатли ва камроқ таранглашган ҳолатга ўтиш имконини беради.

27

4. «Хоразм гиламлари» МЧЖ да амалга оширилган тажриба синовларига кўра, табиий оксилли толаларни модификациялаш учун яратилган полимер композиция толаларнинг физик-механик ҳамда технологик хоссаларини ГОСТ талаблари асосида яхшилашни таъминлайди. Ўтказилган тадқиқотлар асосида 2016 йилда 156 миллион сўмлик иқтисодий самарадорликка эришилди ва табиий оксилли толаларни сувда эрувчан ПТ ДМАМАОЭ АБ асосидаги композиция билан модификациялаш технологик регламенти тавсия қилинади.

5. Табиий оксилли ипак хом ашёсига МЭМКАИ халқасининг пайвандланиши табиий ипак бўялишининг яхшиланишига, қўлланилаётган бўёқлар интервали кенгайишига имкон яратади, ўз навбатида, бу Марказий Осиё республикалари миллий кийимларига мўлжалланган газламалар ассортиментини кенгайтиришда муҳим аҳамиятга эга. Оксилли ипак толаларини сувда эрувчан юқори молекуляр катион сирт-фаол моддалар асосидаги полимер композиция эритмалари билан модификациялаш учун технологик регламент ишлаб чиқилди ва илмий-амалий тадқиқотлар натижаларига кўра «Нурли тонг silk» МЧЖ да 2016 йилда 252 млн. сўм йиллик иқтисодий самарадорликка эришилди, шунингдек, табиий ипакдан ишланган шойи газламалари учун таркибларнинг бириктирилиши ва бўяш режими тавсия қилинади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ 14.07.2016.К/Т.14.01 ПРИ ИНСТИТУТЕ ОБЩЕЙ
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, НАУЧНО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ЦЕНТРЕ ХИМИИ И ФИЗИКИ
ПОЛИМЕРОВ, ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ
ИНСТИТУТЕ И ТАШКЕНТСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
ТЕХНИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК
ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «ФАН ВА
ТАРАККИЁТ»**

ДАВЛАТОВ РАСУЛЖОН МАМАТКУЛОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ
МОДИФИКАЦИИ БЕЛКОВЫХ ВОЛОКОН И ТЕХНОЛОГИИ ИХ
ПОЛУЧЕНИЯ**

**02.00.07 – Химия и технология композиционных, лако-красочных и резиновых
материалов (технические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

ТАШКЕНТ - 2016

29

**Тема докторской диссертации зарегистрирована под номером 14.07.2016/В2016.3.Т731 в
Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.**

Докторская диссертация выполнена в Государственном унитарном предприятии «Фан ва тараккиёт».

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский) размещён на веб-странице Научного Совета по адресу www.ionx.uz и Образовательно-информационном портале «Ziyonet» по адресу www.ziyonet.uz.

Научный консультант: Исмаилов Ровшан Исраилович

доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: Ибодуллаев Ахмаджон Собирович

доктор технических наук, профессор

Мухиддинов Баходир Фахриддинович

доктор химических наук, профессор

Собиров Баходир Бойпулатович

доктор технических наук

Ведущая организация: Наманганский инженерно - технологический институт

Защита состоится «__» _____ 2016 года в «__» часов на заседании Научного совета 14.07.2016.К/Т.14.01 при Институте общей и неорганической химии, Научно-исследовательском центре химии и физики полимеров, Ташкентском химико-технологическом институте и Ташкентском государственном техническом университете по адресу: 100170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за № __, с которой можно ознакомиться в ИРЦ по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2016 года.

(протокол рассылки № __ от _____ 2016 г).

Б.С.Закиров

Председатель Научного совета по присуждению
учёной степени доктора наук, д.х.н.

А.М.Реймов

Учёный секретарь Научного совета по присуждению
учёной степени доктора наук, д.т.н.

С.С.Негматов

Председатель Научного семинара при Научном совете
по присуждению учёной степени доктора наук, д.т.н. академик АН Р Уз

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день решение технологических задач связанные ресурсами сырья и их переработкой является крайне важным в связи с возрастанием требований

мирового населения к продукциям на основе натуральных волокон. В этих целях, улучшение свойств белковых волокон, в частности шерстяных и шелковых волокон является одним из основных задач. Поэтому улучшению свойств натуральных волокон уделяется особое внимание.

За годы независимости в нашей стране наладилось производство высокачественной продукции из имеющегося сырья, белковых волокон, в частности шерстяных и шелковых волокон, а также перерабатывающих их отрасли промышленности, было уделено внимание на модификацию разными композитами в целях получения высокачественных шерстяных и шелковых волокон и были достигнуты в какой-то мере успехи в производстве и в результате легкая промышленность заняла существенное место в экономике нашей страны. На сегодняшний день на современно оборудованных предприятиях страны производятся пряжи, ткани, разнообразные швейно-трикотажные товары, спецодежды. Такие виды легкой промышленности обеспечивают не только внутренний рынок, но и Европейские, Американские, Азиатские и Африканские страны.

В мировом масштабе целенаправленное исследование повышения качества прядильного волокна и производство качественных тканей является крайне важным, по этому поводу таким задачам, как: получение натуральных волокон имеющие комплексные функциональные свойства, и разработать новые технологии; получение композиционных прядильных материалов из волокон с новыми свойствами на основе биомодификаторов; разработка нового вида волокон со специальными биозащитными свойствами предназначенные для ассортиментов детской одежды; получение волокон с новыми свойствами для материалов (пленчатое покрытие раны, медицинские перевязочные бинты) предназначенные для медицины; создание модернизированной технологии модификации прядильных волокон на основе применения наночастиц, биотехнологических достижений и новых красителей, уделяется особое внимание.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Постановления Кабинета Министров Республики Узбекистан №8 от 22 января 2015 года «О дополнительных мерах по сокращению производственных расходов в производстве и снижению себестоимости продукции» и №66 от 27 августа 2016 года «О мерах усовершенствования развития легкой промышленности в Республике и организации управления», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Данное исследование

исследования, направленные на создание эффективных композиций и технологии получения для модифицирования белковых волокон, осуществляются в ведущих научных центрах и высших учебных заведениях мира, в том числе, Woolmark (США), Procotex (Бельгия), Tokyo University (Япония), Paris University (Франция), Universitat Stuttgart (Германия), Московский Государственный текстильный университет имени А.Н. Косыгина (Россия), Ивановский Государственный химико-технологический университет (Россия), Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности (Узбекистан), Государственное унитарное предприятие «Фан ва тараққиёт» при Ташкентском государственном техническом университете (Узбекистан).

В результате исследований, проведенных в мире по специфическим свойствам прядильных волокон, их модифицированию, а также улучшению качества прядильных волокон, получены ряд научных результатов, в том числе: разработаны модифицирование прядильных волокон электронными волокнами, классическими электронными устройствами или компонентами, которые послужат как функции, выполняющие физиологический мониторинг, которые имеют функции такие как, стабильная температура, экологически чистая и нейтрализующая химическое повреждение и в то же время обеспечивает биохимический анализ жизненной безопасности (Woolmark, США), получены антибактериальные натуральные (хлопок, шерсть) волокна, модифицированные с веществом Bactekille, который имеет антисептическое свойство (Bactenet, США), синтезированы качественные волокна со специфическими свойствами на основе переработки смесей волокон как, натуральные (шерсть, хлопок и шелк) и синтетические (полиэфирные и хлопок, полиамид, полипропилен, полиакрилонитриловые) (Procotex, Бельгия), произведены комплексно свойственные (теплоустойчивые, шумостойкие, биоизоляционные) волокна путем модернизации оборудования предприятия и модифицирования натуральных (шерсть, хлопок) волокон с полиэфирами (Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия), произведены комплексно-качественные (биоактивные, антиаллергенные, антистатические) шерстяные волокна и композиционные изделия путем плазмохимического модифицирования текстильных волокон, а также материалы с наномодифицированными волокнами и текстильные армированные материалы и герметически-полимеризованные пленчатые материалы на основании функциональных композитов и полимеро-волоконные композиты (Ивановская Государственная Текстильная Академия, Россия), получены полимер-волоконные текстильные волокна путем модифицирования полимера, биополимера и полностью комплектовыми веществами, затем разработаны научные основы

В мире по модификации белковых волокон, усовершенствовании их технологических показателей и повышения качества готовой продукции по ряду приоритетных направлений проводятся исследования, в том числе: применение метода структурной модификации, приводящий к улучшению физико-химических и механических свойств; создание новых композиций функциональными группами на основе взаимной химической воздействию волокон с модификаторами; разработка методов получения новых текстильных волокон на основе изменений электрофизических методов, на структуру белковых волокон имеющих кератиновое вещество в их составе; усовершенствование технологий получения композитов и модификаторов обеспечивающие улучшенные функциональные свойства и с их помощью создать технологию модифицирования натуральных волокон.

Степень изученности проблемы. В литературах широко освещены научно-исследовательские работы, проведенные в целях модификации полимерных композиций с белковыми волокнами и придали им улучшенного физико-механического свойства. В Узбекистане белковое волокно (шерсть и шелк) отличаются с его дороговизной и дефицитностью сырья. Нужно отметить, что в мире не существуют волокна, модифицированного одинаковыми свойствами. Каждое из них имеет своеобразные свойства. И это приводит к появлению различных комплексов работ для различных модификаторов. В данных исследованиях (С.Ф.Иванюшин, М.Ф.Костыро, П.М.Панин, В.С.Падегимас) достигнуты модифицирование белковых волокон масляными композициями и уменьшение обрыва волокна в технологическом процессе. Осуществлены модификация белковых волокон (С.Ф.Садов, С.Ф.Аскеров, М.В.Корчагин, Л.Н.Францева, П.В.Власов, Л.И. Ганзюк, Г.И.Тарасова, М.А.Аскарлов, Ю.Т.Тошпулатов, Б.Ойхужаев, И.И.Исмаилов) эмульсионными композициями на основе водорастворимых полимеров производимые в производстве и их научные работы реализованы в производстве.

В мире ряд ученых проводили исследовательские работы по разработке процесса модификации белковых волокон, в частности P.Jovancic, D Jovic, P.Erra, M.R.Julia, M. Radetic, Z. Petrovic, B.Tomcik, K.Shumacher, E.Heine, H. Hocker, R.Breier, W.Giehl, Ifrim Savee, J.M.Gardamone, Fujishige Shonei, Koshiba Yukie, T.Takagishi, N.Hayashi, K.Morimoto, M.Tahara, Lam Mong Hung, Kitadzava Keidzo, Sukaiate Sahiti, F. Nakagawa, T.L.Phillips, T.J. Horr, M.G.Huson, P.S.Turner, R.A. Shanks, Р.Индра, А.Магаш, Н.Бийгээ, Г.Надмид.

А.Новорадовский, Н.Н.Беляев, Е.Л.Пехташева, А.Н.Неверов, Н.К.Викулова, Н.М.Синицин изучали биохимические, ферментативные влияния и влияние микроорганизмов на структуру волокон, А.В. Ермолаева, О.И. Кулаков реализовали высокочастотные электроразрядные лучи и это в свою очередь улучшило окраску волокна и прядильного свойства, Л.Е. Денискина, К.Д. Абубакирова, О.К. Кожагулов, К.Б.Мусабеков изучали твердость воды и влияние поверхностно-активных веществ на свойства

шерстяных волокон, а метод модификации шелка композициями на основе различных окрасок были исследованы А.Б.Ишматовым, С.Салимджановым, Ш. Г.Абдурахмоновой, З.М.Рахимовой, Ш.Г.Мажидовой, Н.М.Абдукадыровой, А.В.Ганиевым, И. И. Исмаиловым и была усовершенствована технология получения композиций заменяющих синтетические красители и модифицированные шелка.

Не существуют научных данных касательно научных обоснований и технологии процесса предохранения механо-химических разрушений путем улучшения комплексно-технологического свойства и физико-механических свойств волокна, при том, сохраняя создание полимерной композиции на основе водорастворимых четвертичных аммониевых солей для модифицирования белковых волокон и технологический процесс переработки.

Решение этих задач позволит улучшить свойства натуральных волокон, снизить влияние механо-химической разрушения на натуральные волокна, создать высокоэффективный растворимый композит и модификаторов, что является важным в текстильном производстве.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.

Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Государственного Унитарного предприятия «Фан ва тараккиёт» при Ташкентском государственном техническом университете по теме ЗИ-4-07 «Освоение химической технологии производства импортозамещающих красящих композиций из местного сырья и отходов производств для крашения белковых (шерсть, натуральный шелк) волокон и материалов на их основе», а также в рамках прикладного проекта темы на основании ИОТ-2015-7-18 «Введение получения целлюлозы химической переработкой разных пригодных марок и производства на основе отходов хлопкоочистительного производства».

Целью исследования является разработка полимерной композиции на основе водорастворимых четвертичных аммониевых солей для модификации натуральных белковых волокон и технологии их получения. **Задачи исследования:**

определить оптимальный состав водорастворимой поличетвертичной соли N,N-диметил-аллил- β -метакрилоилгидроксиэтил аммоний бромида (ПС ДМАМАОЭ АБ) и β -метакрилоилэтил-N,N-диметилметиленакарбоксии аммоний йодида (МЭМКАИ) водорастворимых эффективных полимерных композиций;

определение методов модификации шерстяного волокна с помощью водорастворимых эффективных полимерных композиций, а также их свойств;

изучение оптимальных условий процесса привитой кополимеризации МЭМКАИ с натуральным белковым шелковым волокном;

натурального шелка для расширения ассортимента тканей из шелка марки «Хан-Атлас».

усовершенствование модернизированной технологической системы модифицирования натуральных волокон предлагаемой эффективной композицией, составление материального баланса, проведение экспериментов с образцами модифицированного волокна.

Объектом исследования являются четвертичная аммониевая соль, аллилбромид, моноиодоуксусная кислота, поличетвертичная аммониевая соль, шерстяное и шелковое волокно.

Предмет исследования составляет синтез составляющих аммониевых групп низкомолекулярных катионно-поверхностно-активных веществ и высокомолекулярных катионно-поверхностно-активных веществ, выявление метода создания на их основе водорастворимой полимерной композиции и определение их оптимальных параметров, при помощи этой композиции: изучение процесса модификации белковых (шерстяных и шелковых) волокон.

Методы исследования. ИК-, ПМР-спектроскопия, элементный анализ, дифференциально-термический анализ, электронная микроскопия, вискозиметрия, дилатометрические методы и натяжение поверхности, смачивание, погружение, теплота смачиваемости, линейная плотность, разрывная нагрузка, разрывное удлинение, влажность, крашение и т.д.

Научная новизна исследования заключается в следующем: выявлены полимеризация в присутствии инициатора мономерных четвертичных аммониевых солей ДМАМАОЭ АБ на основании закономерностей свободно-радикальной полимеризации и приемлемое условие для создания композиций в целях модифицирования белковых волокон на их основе;

показаны влияния функционализированных групп водорастворимой полимерной композиции и ее отдельных компонентов на структуру, физико-механические свойства и технологические показатели белковых волокон, в частности шерстяных и шелковых;

определено, что улучшение механических свойств белкового волокна связано как с устранением повреждений, существующих на поверхности его волокон, так и релаксацией напряжения отдельных макромолекул кератина и его надмолекулярных образований;

выявлены условия проведения протекания привитой сополимеризации МЕМКАИ с натуральным шелком и разработана технологическая система химической модификации натурального белкового шелка.

Практические результаты исследования заключаются в следующем: проведена модификация шерстяного волокна водорастворимыми полимерными композициями ПС ДМАМАОЭ АБ в модернизированном технологическом процессе обработки шерстяного сырья;

предложен эффективный состав полимерной соли, многоатомного спирта и композиции на основе воды;

белковых волокон и технологические показатели;

изучены опытные образцы модифицированных белковых волокон с улучшенными физико-химическими и технологическими свойствами путем эпиламирования их водорастворимыми композициями на основе четвертичных аммониевых групп;

изучены технологические способы химической модификации натурального шелка марки «Хан-Атлас» в присутствии четвертичной соли МЭМКАИ на основе привитой кополимеризации;

исследованы опытные партии шелка, химически модифицированного МЭМКАИ, марки «Хан-Атлас».

Достоверность результатов исследования. Достоверность результатов исследования обосновывается экспериментом оптимальных составов композиции для эпиламирования шерстяных волокон с использованием математического планирования метода «состав-свойство». Правомочность научных основ заключений и рекомендаций ссылается на обширные экспериментальные материалы, полученные с помощью современных физико-химических и спектроскопических методов исследования.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научной значимостью результатов исследования являются химические, физико-химические анализы, а также технологические исследования получения ВМ КПАВ закономерностью радикальной полимерной реакции в качестве научной важности результатов исследования. Полученные научные результаты служат созданию технологию получения натуральных волокон с улучшенными свойствами.

Практическая значимость работы заключается в том, что с помощью методов физико-химической модификации белковых шелковых и шерстяных волокон путем эпиламирования растворами ВМ КПАВ, а также введением в их макромолекулы НМ КПАВ показана возможность улучшения их свойств, а также позволит получить качественную продукцию из модифицированных белковых волокон.

Внедрение результатов исследования. Для натурального белкового волокна на основании результатов научно-практических исследований по созданию полимерных композиций на основе водорастворимых четвертичных аммониевых солей для модифицирования белковых волокон и разработка технологии их получения:

разработаны технологические регламенты полимерных композиций для применения в модификации натуральных белковых шерстяных и шелковых волокон и утвержден (Справка ГАО «Узбекенгилсаноат» № ДМ-19 от 28 октября 2016 года). На основе разработанного регламента появилась возможность получения хорошо крашиваемой и прочного белкового волокна через облагораживание шерстяного и шелкового волокна с композиционными растворами на основе четвертичных аммониевых солей; технология получения белковых шерстяных и шелковых волокон модифицированные водорастворимыми ВМ КПАВ по системе ГАО

«Узбекенгилсаноат», в том числе была реализована в ООО «Хоразм гиламлари» и ООО «Нурли Тонг silk» (Справка ГАО «Узбекенгилсаноат» № ИХ-15 от 6 октября 2016 года). Реализация данной разработки в обработке белковых волокон эффективными композитами и модификаторами позволяет улучшить их структуру, физико-механические свойства и качество, а также снизить обрыв на 20%.

Апробация результатов исследования. Материалы диссертационной работы представлялись на нижеследующих Международных и Республиканских научно-практических конференциях: «Состояние и перспективы развития органической химии в Казахстане» (Алматы, 2002); «Математические методы в технике и технологии» (Кострома, 2004); «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты» (Душанбе, 2006); «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» (Ташкент, 2014); «International conference on thermophysical and mechanical properties of advanced materials» (Измир, 2014); «Spring world congress on engineering and technology» (Шанхай, 2014); «Современное общество, образование и наука» (Тамбов, 2014); «Новое в технике и технологии в текстильной промышленности» (Витебск, 2015); «Методы сберегающих ресурсов на основании натуральных соединений» (Гулистан, 2016); «2016 International Conference on Advanced Materials Science and Environmental Engineering» (Таиланд, 2016); 25 октября 2016 году данная диссертационная работа обсуждалась на Научном семинаре в институте общей и неорганической химии, научно-исследовательском центре полимерной химии и физики, Ташкентском химико-технологическом институте, по специализации 02.00.07 – «Химия и технология композиционных, лако-красочных и резиновых материалов» в Научном Совете № 14.07.2016.К/Т.14.01 при Ташкентском Государственном техническом университете.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы всего 33 научных работ. Из них 1 монография, 14 научных статей, в том числе 9 в республиканских и 5 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения, список использованной литературы, приложений. Объем диссертации составляет 184 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 **«Современное состояние методов модифицирования белковых (шерстяных и шелковых) волокон»** проанализированы современное состояние методов модифицирования белковых текстильных волокон, обосновываются наиболее приемлемые приёмы для достижения цели, основанные на применении водорастворимых полимеров и их композиций. Систематизированы и в критическом аспекте рассмотрены литературные данные по модифицированию выпускаемых промышленных белковых волокон, направленные на улучшение их физико-химических свойств, структурных и технологических параметров.

Во второй главе диссертации **«Химические составы важнейших компонентов композиции, пути их подготовки и использование при этом физико-химические методы исследований»** посвящена основным целям исследований. Тщательно проанализированы результаты изучения механизма и кинетических закономерностей полимеризации мономерных четвертичных солей на основе азот- и галоидсодержащих N, N – диалкил-аллил-β метакрилоилоксиэтиламмоний галогенидов. Отмечено, что свойства полученных высокомолекулярных соединений определяются во взаимосвязи с особенностями кинетических закономерностей процесса и механизмом реакции. Отсюда и возникла необходимость синтеза и применения таких четвертичных аммониевых солей, которые даже при минимальных концентрациях обеспечивали бы белковым волокнам требуемые химические, физико-механические и технологические свойства.

Изучение механизма действия и роли свойств четвертичных аммониевых солей и их растворов облегчило решение вопроса эффективного их применения для модификации белковых волокон, что позволило обосновать и разработать способы повышения эффективности синтезируемых

поличетвертичных аммониевых солей. Установлено, что четвертичные аммониевые основания КПАВ – наиболее интересны и весьма целесообразны для применения в качестве модификаторов белковых волокон.

На основании вышеизложенного синтез поличетвертичных аммониевых солей на базе азот и галоидсодержащих соединений открывает широкие возможности для получения на их основе высокомолекулярных модифицирующих соединений с соответствующим химическим составом, строением макромолекул, значениям молекулярной массы, а также заранее заданными свойствами.

38

В диссертационной работе представлены результаты кинетических исследований свободно-радикальной полимеризации мономерной четвертичной аммониевой соли на основе ДМАМАОЭ АБ в присутствии инициатора радикальной полимеризации в среде органических растворителей.

С целью определения кинетических закономерностей радикальной полимеризации ДМАМАОЭ АБ исследовано влияние различных факторов: концентрации инициатора, мономера, влияние температуры и реакционной среды на скорость реакции. Исследуя, в частности, влияния полярности среды на скорость радикальной полимеризации, было установлено, что с увеличением диэлектрической константы среды увеличивается скорость реакции, наибольшую скорость полимеризации обеспечивает высокополярная среда - диметилформамид.

Проведенные исследования показали, что на процесс свободно радикальной полимеризации мономерной четвертичной соли ДМАМАОЭ АБ большое влияние оказывают условия проведения реакции, т.е. концентрация исходных компонентов, температура, полярность среды и другие факторы.

Строение и состав синтезированных как мономерной и так полимерной соли подтверждены анализом элементного состава: углерода, водорода, азота, брома. (табл. 1).

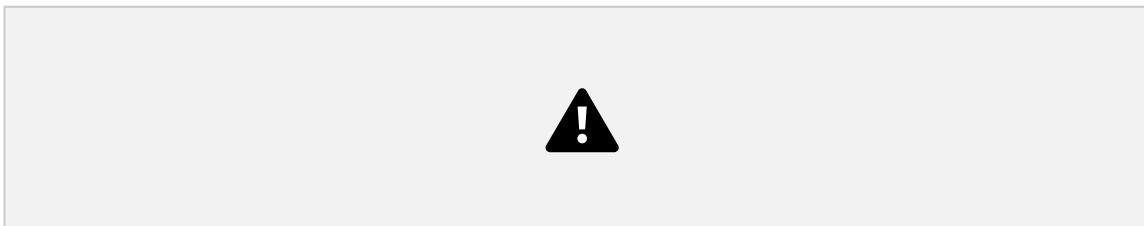
Таблица 1

Элементный состав мономерной и ПС ДМАМАОЭ АБ

Наименование вещества	Элементный состав							
	вычислено, %				найдено, %			
	С	Н	N	Br	С	Н	N	Br
Мономерная соль	47,48		5,03		47,29		5,06	28,48
Полимерная соль	47,48		5,03		46,81		5,10	28,62

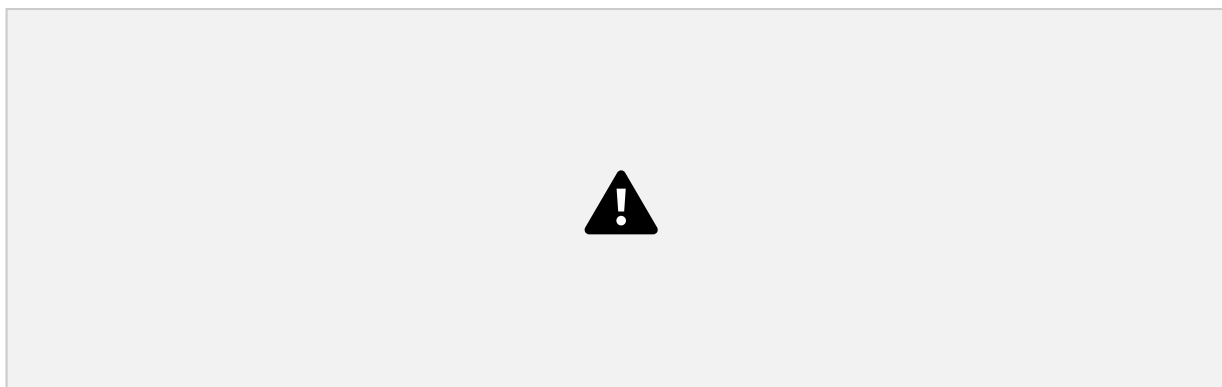
На основании проведенных кинетических исследований механизм свободно-радикальной полимеризации мономерной соли ДМАМАОЭ АБ можно представить в ниже приведенной схеме:

I. Образование иницирующих радикалов:



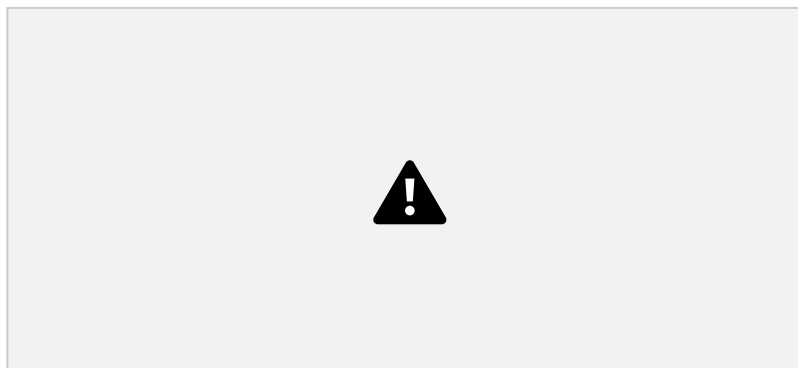
39

II. Рост цепи:



Обрыв цепи происходит за счет реакции рекомбинации растущих макрорадикалов.

На основании результатов исследований элементарное звено полимерной четвертичной аммониевой соли, полученной на основе ПС ДМАМАОЭ АБ можно представить следующим образом:



Структуры мономерной и ПС ДМАМАОЭ АБ были доказаны с помощью методов ИК- и ПМР-спектроскопии. В частности, ИК-спектры полученных полимерных солей снимались на спектрофотометре «Spekord - 75UR» в интервале длин волн $500-4000\text{ см}^{-1}$. Для изучения микроструктуры белковых волокон до и после их модификации использован электронно микроскопический метод.

Для модификации - улучшения качественных показателей натурального белкового волокна была применена обработка композициями на основе водорастворимых полимеров и их поличетвертичных солей многоатомных спиртов. Надо полагать, что композиции водорастворимых полимеров и их солей будут способствовать снижению степени поврежденности поверхности

волокон, а также увеличению связи между волокнами. Вследствие упрочнения микроструктуры снижается ворсистость как отдельных волокон, так и пряжи в целом. Кроме того, макромолекулы водорастворимых полимеров и их солей как гидрофильные вещества тоже способствуют стабилизации влажности волокна.

В связи вышеотмеченным, возникла необходимость всестороннего изучения физико-химических свойств всех компонентов, составляющих композиции. Изучение влияния природы и концентрации водорастворимого полимера и его солей показало, что растворы всех подобранных

40

высокомолекулярных соединений в незначительной степени смачивают белковые волокна (табл. 2).

Из полученных данных также видно, что при этом наблюдается значительное улучшение механических свойств белковых волокон, особенно, прочности на разрыв. При этом наиболее эффективными являются водные растворы ПС ДМАМАОЭ АБ.

Главное внимание было уделено исследованию параметров белковых волокон после обработки полимерной композицией, полученной на основе ПС ДМАМАОЭ АБ. Были изучены вязкость раствора полимерной композиции на основе ПС ДМАМАОЭ АБ (η_v) и обрывность белковых волокон (η_o) после их обработки на основе ПС ДМАМАОЭ АБ, глицерина и воды.

Таблица 2

Зависимость физико-химических свойств водных растворов композиционных полимеров и их солей от концентрации

Концентрация полимера, кг/м ³	Внешний вид раствора	Относит. вязкость, дл/г	Электропроводность, 10 ⁻⁴ Ом ⁻¹	Смачиваемость белки за 60 сек., %	Потопляемость белка, часы
Полидиметиламиноэтилметакрилат					
0,5	белый, прозрачный слегка желтоват. окраски	4,30	1,10	12,0	24
1,5		5,40	1,35	15	24
2,5		8,60	3,55	20	24
5,0		15,50	7,30	20	>24
10,0		43,50	13,20	25	>24
Полидиметил-аллил -β – метакрилоилоксиэтиламмоний бромид					

0,5	белый, прозрачный	1,10	1,41	40	15
1,5		1,30	1,75	50	20
2,5		1,43	2,13	70	>24
5,0		1,83	3,06	80	>24
10,0		3,10	5,10	100	>24
Полидиметиламиноэтилметакрилат монойодуксусной кислоты					
0,5	белый, прозрачны й	1,110	0,051	40	10
1,5		1,215	0,060	60	15
2,5		1,321	0,069	90	20
5,0		1,321	0,095	100	>24
10,0		1,486	1,050	100	>24

Весьма очевидным является и то, что в результате модификации свойств белковых волокон существенно видоизменяются как молекулярная, так и надмолекулярная – структуры. В связи с этим проводились поверхности ультратонкие срезы до и после модификации волокон.

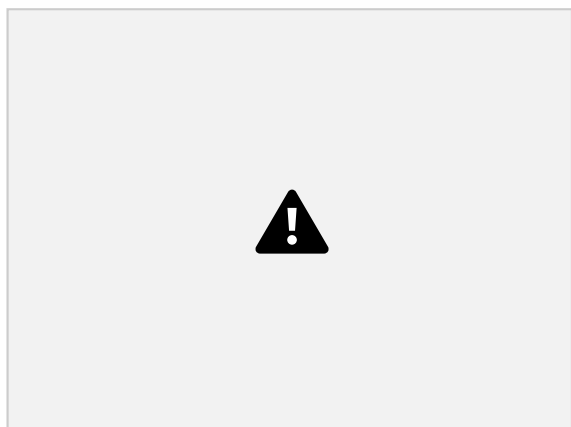
С помощью математического метода планирования эксперимента составлена модель зависимости «состав-свойство» полимерной композиции

41

ПС ДМАМАОЭ АБ, на основе которой определена оптимальная концентрация компонентов для обработки белковых волокон, способствующая снижению их обрывности.

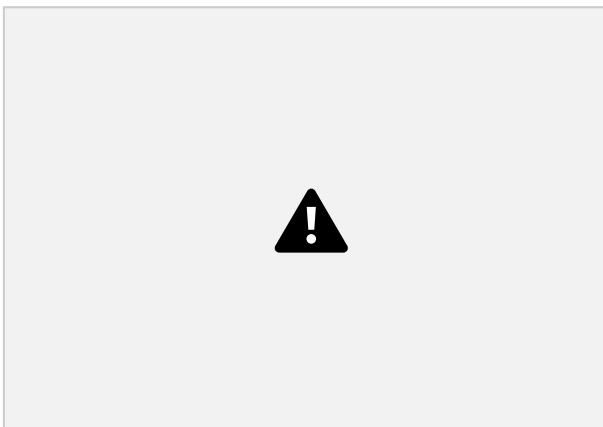
В третьей главе диссертации **«Исследование структуры и физико механических свойств модифицированных белковых волокон»** подробно описаны результаты проведенных электронно-микроскопических исследований на приборе марки Тесла-242 Е. Ультратонкие срезы волокон были получены на ультромикротоме УМТ-2.

Рис.1 и 2. приведены электронные микрофотографии исходных и модифицированных белковых волокон водорастворимыми полимерными композициями на основе ПС ДМАМАОЭ АБ.



1 - исходное волокно; 2- после обработки с полимерной композицией на основе ПС ДМАМАОЭ АБ

**Рис. 1. Электронно -
микроскопические снимки
натуральных белковых волокон**

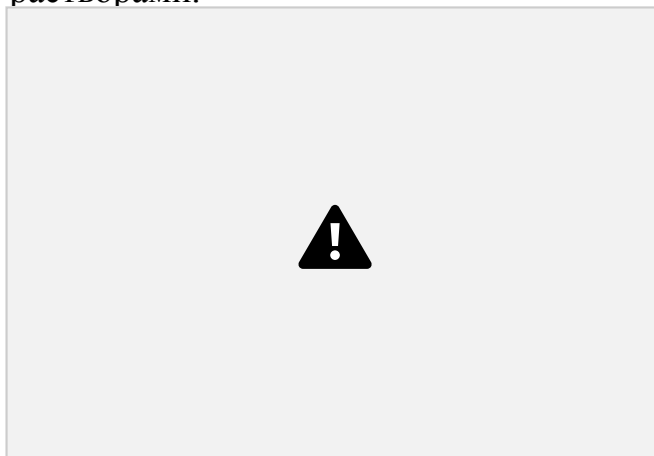


1-исходное волокно; 2-после обработки с полимерной композицией на основе ПС ДМАМАОЭ АБ

**Рис.2. Электронно -
микроскопические снимки реплик
с поверхности натуральных
белковых волокон**

На поверхности (рис.2.) видны характерные для белковых волокон складки, расположенные под углом к оси волокна. После обработки полимерной композицией на основе ПС ДМАМАОЭ АБ поверхность волокон становится более однородной, в общем более сглаженной.

На основании микроскопических исследований следует отметить, что наличие полимерной композиции на белковых волокнах, позволяет улучшению перерабатываемости волокна из-за сглаживания поверхности и сохранения повышенной влажности волокон за счёт использования гидрофильных добавок. Методом сорбции паров воды, были оценены степени пористости микроструктуры обработанных полимерной композицией волокон. Определены удельная поверхность, радиус и объём субмикроскопических пор. На рис. 3. представлены данные как исходного, так и обработанных белковых волокон с полимерными композиционными растворами.



1-исходное волокно
2-после обработки композицией
на основе ПС ДМАМАОЭ АБ.

Рис. 3. Сорбция паров воды белковым волокном

Из рис. 3 видно, что изотерма сорбции паров воды волокном имеют S - образную форму. Установлено, что значения сорбции паров воды белкового волокна изменяются после обработки поличетвертичной солью на основе ПС ДМАМАОЭ АБ. Это подтверждает изменения плотности упаковки структурных элементов поверхности волокна.

И так при обработке волокон водорастворимыми полимерами микроструктуры их поверхности волокон упрочняются, также происходит уплотнение структуры волокон.

Иначе говоря, можно отметить, что обработанное натуральное белковое волокно растворами полимерной композиции на основе ПС ДМАМАОЭ АБ позволяет улучшить их структурные свойства.

Можно заключить, что в настоящей работе нами предпринята попытка обобщения данных по механо-химической деструкции натуральных волокон на основе кератина шерсти и разработаны способы ее устранения путем создания композиционных материалов на основе водорастворимых полимерных солей. Как было показано выше, что обработка белковых волокон растворами водорастворимых полимеров, их солей, многоатомных спиртов существенно улучшают физико-химических и механических свойств волокон. При этом, установлено, что более высокими механическими свойствами обладало волокно, в состав которого введен раствор, состоящий из 2,5% ПС ДМАМАОЭ АБ 5,0 % глицерина и 92,5 % воды.

В качестве водорастворимого полимера, в основном, был выбран ПС ДМАМАОЭ АБ по следующим причинам:

- придает белковому волокну наиболее высокие физико-механические свойства;
- легко растворяется в воде.

Выбор глицерина тоже основан на его доступности, безвредности и отсутствию неприятных запахов.

Комплексные результаты исследований физико-механических свойств пряжи из белкового волокна, обработанного раствором ПС ДМАМАОЭ АБ и фабричным замасливателем представлены в таблице 3.

Данные таблицы показывают, что у пряжи из белкового волокна, обработанного водорастворимой полимерной композицией, несколько возросли линейная плотность, разрывное удлинение и разрывной нагрузке по сравнению с пряжей с фабричным замасливателем.

Наиболее ценные данные получены в случае применения в качестве

водорастворимого полимера ДМАМАОЭ АБ при концентрации 2,5%, глицерина – 5,0% от массы раствора. Улучшение всех указанных показателей белкового волокна связано с устранением поверхностных повреждений волокон.

Из данных табл. 4 видно, что обработка пряжи растворами водорастворимых полимеров способствует улучшению процесса вязания трикотажа: наблюдается снижение обрывности при вязании от 0,62 шт/кг до 0,5 шт/кг, что естественно дает возможность снижения брака (выреза) от 8,8% до 6,7% -6,1. Следует отметить, что наиболее оптимальным является раствор на основе ПС ДМАМАОЭ АБ при его концентрации 2,5%. В этом случае наблюдается снижение обрывности из-за наличия непропряденных участков в два раза (от 0,20 до 0,10). По-видимому, макромолекулы водорастворимого полимера, а также их вторичные образования взаимодействуют с этими участками пряжи и частично устраняют повреждения её дефектных участков.

Таблица 3

Влияние композиции ПС ДМАМАОЭ АБ на свойства пряжи

Показатель	С фабричным замасливателем	С раствором ПС ДМАМАОЭ АБ
Фактическая линейная плотность, T_{ϕ}	29,3	30,0
Коэффициент вариации по линейной плотности, %	2,48	2,03
Влажность, % :номинальная фактическая	17,48 10,9	17,60 12,8
Фактическая разрывная нагрузка при влажности 10,0%	180,4	194,1
Коэффициент вариации по разрывной нагрузке, %	17,2	14,0
Относительная разрывная нагрузка при влажности 10,0%	6,0	6,40
Разрывное удлинение, %	8,9	9,3
Число кручений на 1 м	480	498
Коэффициент крутки	26,08	26,87

Влияние состава раствора на проходимость белковой пряжи при вязании

Полимер и его концентрация, %	Обрывы по причинам, шт/кг					Вырез (брак), %
	общий	поломка игл	непроявление	утолщение или утончение	другие причины	
Контрольная обработана парафинированием	0,62	0,10	0,20	0,15	0,17	8,8
ПС ДМАМАОЭ АБ 1,5 2,5	0,54 0,50	0,10 0,10	0,15 0,10	0,14 0,12	0,15 0,18	7,2 6,1
ПС ДМАМАОЭ 1,0 1,5	0,56 0,58	0,11 0,13	0,14 0,16	0,12 0,15	0,19 0,14	7,3 7,5

Наблюдается улучшение физико-механических свойств и, особенно, вязкости трикотажного полотна. На рис. 4 приведены термохимические кривые волокон до и после

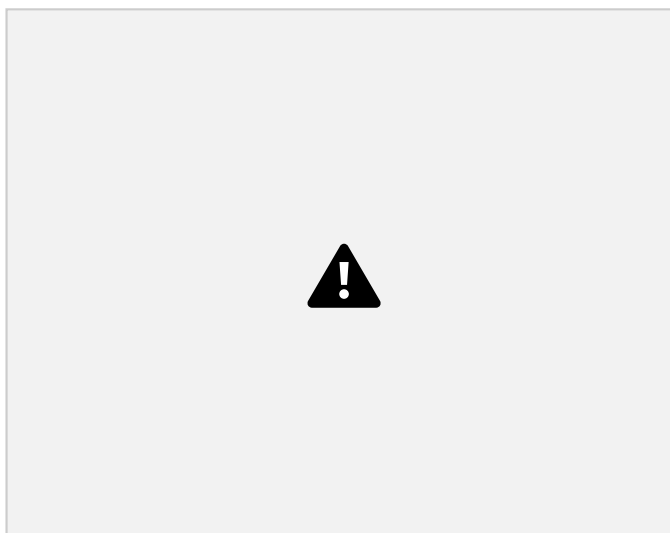
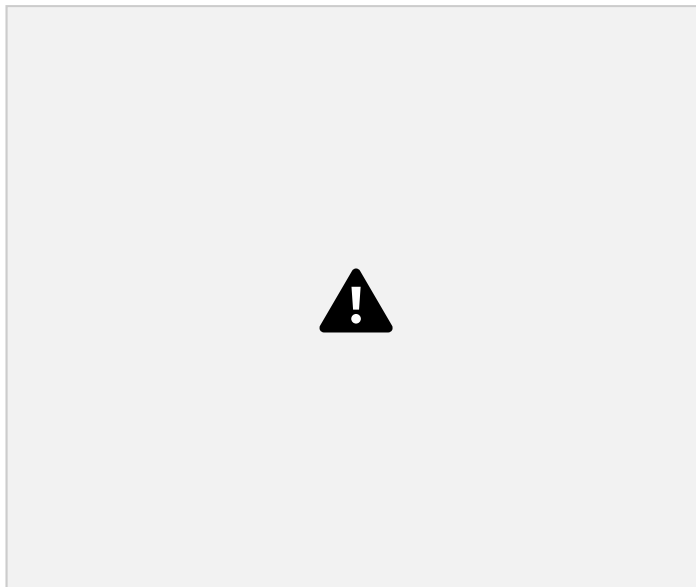


Рис. 4. Термохимические кривые исходного (1) и обработанного раствором ПС ДМАМАОЭ АБ (2) белкового волокна

Положительные значения удлинения (деформации) на термомеханических кривых возрастают очень медленно до 453-463 К, затем следует второй релаксационный переход, который выражается резким увеличением удлинения волокна. Такой медленный рост деформации до 463 К, по-видимому, связан с наличием в волокне макромолекул и их вторичных образований различной степени устойчивости, что связано с наличием различного рода напряженных участков в структуре волокна. Это подтверждается и формой изометрического нагрева.

Из рис. 5. видно, что кривые имеют два максимума, отражающие деформацию белкового волокна.



45

Рис.5. Кривые изометрического нагрева исходного (1) и обработанного раствором ПС ДМАМАОЭ АБ (2) белкового волокна

Если первый из них (до 348 К) объясняется перестройкой системы межмолекулярного взаимодействия из-за удаления молекул воды, то второй максимум (458-463 К), вероятно, возникает в результате релаксационных явлений, связанных с перестройкой напряженных участков макромолекул кератина и их вторичных образований в более устойчивое и равновесное состояние. На термомеханической кривой образец белкового волокна с раствором ПС ДМАМАОЭ АБ также имеются отрицательные области деформации (273-393 К), максимум которой приходится на более высокую температурную область, чем у исходного белкового волокна.

Следовательно, обработанное водными растворами полимеров более гидрофильно, и удаление молекул воды из его пор происходит медленнее, чем у исходной шерсти.

Дальнейшее увеличение температуры до 453 К не способствует изменению структуры образца, что, по-видимому, связано с возникшем более устойчивой надмолекулярной структурой и равновесным состоянием расположений макромолекул кератина и их вторичных образований. Поэтому резкое увеличение деформации наблюдается только при 453-463 К (аналогично исходному образцу), когда энергия взаимодействия межмолекулярных водородных связей расслаблено и волокно проявляет способность к вязкому течению.

На кривых изометрического нагрева белкового волокна с раствором ПС ДМАМАОЭ АБ наблюдается один максимум, соответствующий температурной области более низкой, чем у исходного волокна (403 К). Это указывает на то, что перестройка в структуре волокна, сопровождающаяся с переходом макромолекул кератина и их надмолекулярных образований, требует меньше энергетических усилий, чем у исходного белкового волокна.

Таким образом, можно заключить, что модифицированное натуральное белковое волокно растворами полимерных композиций на основе ПС ДМАМАОЭ АБ позволяет улучшить их структурные свойства. Установлено, что полимерная соль образует с кератином натурального белкового волокна водородные и координационные связи. Электронно-микроскопическими,

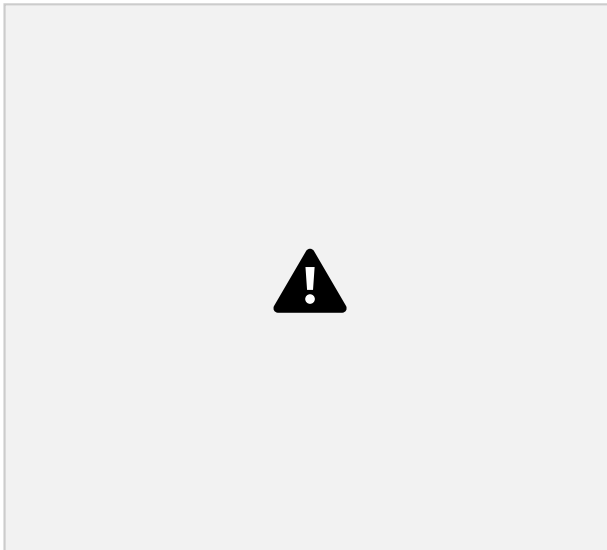
46

сорбционными исследованиями белковых волокон при модифицировании волокон композициями на основе ПС ДМАМАОЭ АБ и глицерина, показано сглаживания поверхности слоев волокон и уплотнения их микроструктуры. Итак, структура белкового волокна становится более равновесной, менее напряженной и более устойчивой.

В четвертой главе диссертации **«Химическая модификация натурального шелка окислительно-восстановительным иницированием»** приведена информация об исследованиях, направленных на совершенствование подготовки натуральных белковых нитей к ткачеству. Поскольку хорошо известно, что причиной высокой неравномерности натяжения и обрывности натуральных белковых нитей по всем технологическим переходам является высокая неровнота шелка-сырца по линейной плотности и несовершенство технологического оборудования.

Результаты исследований деформационных кривых для разных по структуре волокон приведены на рис. 6. Из рисунка 6 видно, что

натурального шёлка с серицином -5,5%, а



1 – фиброин; 2 – фиброин с серицином.

Рис. 6. Деформационные кривые волокон шелка.

Из этого следует, что волокна с серицином жёстче, хотя разрывное напряжение для того и другого оказываются близкими. Это значит, что в волокнах с серицином, который занимает заметную долю поперечного сечения нити, происходит распределение нагрузки между серицином и фиброином, в результате которого и достигается разрывная прочность волокон натурального шёлка 5,5%, или ~11%.

Итак, целесообразность придания натуральным волокнам улучшенных физико-механических и специфических свойств, особенно для натурального

шелка, используемого для производства медицинских нитей, бактерицидных тканей, а также специально окрашенных тканей «Хан-атласа» и весьма важно. Отсюда и большая значимость использования процессов модификаций и эффективной технологии переработки волокон шелка, а также шерсти.

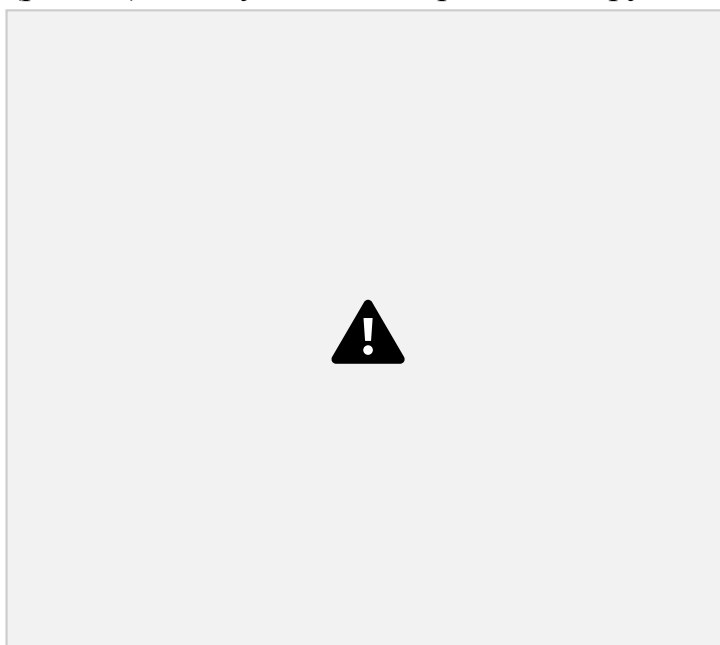
Как было отмечено выше, большие возможности в модификации свойств шелка открывает, прививочная сополимеризация водорастворимых

47

полимеров, а именно, поличетвертичных аммониевых солей - уникального ВМ КПАВ соединения, то есть МЭМКАИ позволяют большие возможности.

Значительное содержание функционально-активных групп белковых волокон, способных создавать эффективные окислительно-восстановительные системы, способствует проведению прививочной сополимеризации при относительно невысоких температурах. Для разработки технологически приемлемого метода синтеза и были разработаны окислительно-восстановительные системы «МЭМКАИ-персульфат натрия (ПН)».

В качестве образца использован шелк-сырец, отваренный в течение 20 минут при температуре кипения раствора, содержащего 0,08% Na_2CO_3 и 0,04% мыла при модуле ванны 1:50, многократного промытый дистиллированной водой и высушенный до постоянной массы. Процесс прививки проводили при 303-323 К в течение 2 ч, при значении pH 4,0-4,5 (рис. 7). Полученные образцы погружали в заранее термостатированный



1-323 К (без ПН); 2-303К;
3-313К (присутствии ПН)

**Рис. 7. Зависимость выхода
привитого сополимера от
продолжительности
реакции при температуре.**

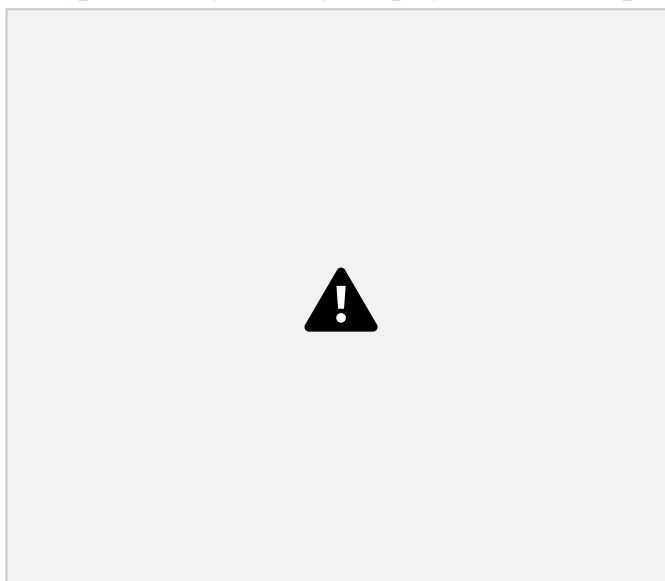
Следует отметить, что использованная технология обработки шелка реагентами способствует образованию радикалов, инициирующих привитую сополимеризацию МЭМКАИ на поверхности шелковой нити. В комплексообразовании могут участвовать и другие функциональные группы. В том числе азот пептидной связи (рис. 8). Привитая сополимеризация МЭМКАИ к натуральному шелку-сырцу в присутствии ПН проведена в

водном растворе мономера при температурах 303-323К.

Итак, впервые показана возможность протекания привитой сополимеризации МЭМКАИ с натуральным шелком за счет образования бинарных окислительно-восстановительных иницирующих систем между аминогруппой фиброина и ПН при невысоких температурах. Далее, установлено, что концентрация мономеров, температура и продолжительность реакции влияют на степень прививки МЭМКАИ к

48

натуральному шелку-сырцу в водной среде. На рис. 8 представлены



1-0,125%; 2-0,25%;
3-0,5%; 4-1,0%.

Рис. 8. Зависимость количества, привитого МЭМКАИ от продолжительности реакции в присутствии ПН

Отваренный шелк-сырец помещали в колбу с раствором МЭМКАИ и ПН и перемешивали при нагревании в течение определенного времени. После окончания реакции шелк-сырец вынимали из колбы, промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы при комнатной температуре.

Степень прививки определяли по разнице массы шелка-сырца до и после реакции и по содержанию азота, вычисленному по методу Кельделя (табл. 5).

Таблица 5

Влияние условий реакции на степень прививки МЭМКАИ к шелку

Продолжительность реакции	Масса шелка-сырца после реакции, г	Привес, %
1	0,2035 / 0,2024	1,75 / 1,2
2	0,2151 / 0,2044	7,35 / 2,4
3	0,2201 / 0,2050	10,00 / 2,5

Примечания: 1) в числителе – при температуре 323К, в знаменателе – 313К.

2) масса шелка-сырца до реакции – 0,2000 г

Таким образом, нами впервые показана возможность привитой сополимеризации МЭМКАИ с натуральным шелком-сырцом за счет образования бинарных иницирующих систем между аминогруппой серицина и ПН при невысоких температурах.

На рис. 9: представлены экспериментальные данные по сорбирующей способности привитого сополимера шелка при крашении различными красителями.

Наилучший результат получен для прямого зеленого ЖХ и прямого розового светопрочного С. Характерно, что при окраске обычного шелка розовым светопрочным С были получены очень светлые тона, а при окраске привитых модифицированных образцов-очень яркие. Отсутствие групп $-NH_2$

49

у прямого желтого К 200 резко уменьшает количество сорбированного красителя. Наличие разнообразных комплексообразующих групп у прямого зеленого ЖХ повышает количество сорбированного красителя.

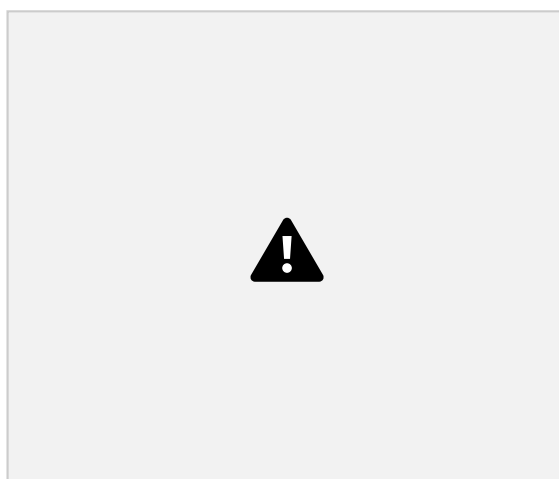


Рис. 9.1. Зависимость количества сорбируемого красителя на обычной (1) и модифицирован ное (2) шелк от количества привитого МЭМКАИ: прямой желтый К.

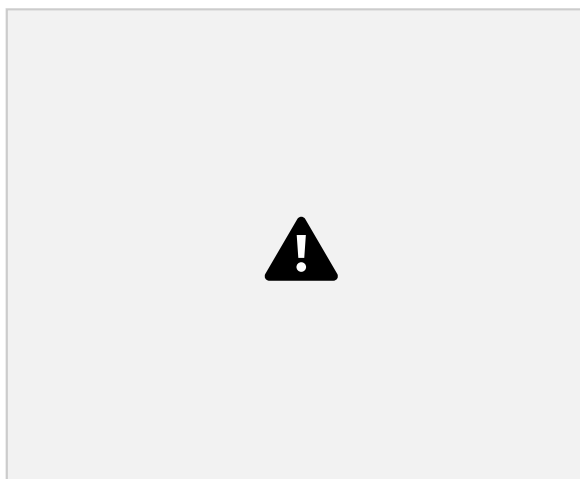


Рис. 9.2. Зависимость количества сорбируемого красителя на обычный (1) и модифицированный (2) шелк от количества привитого МЭМКАИ: зеленый ЖХ.

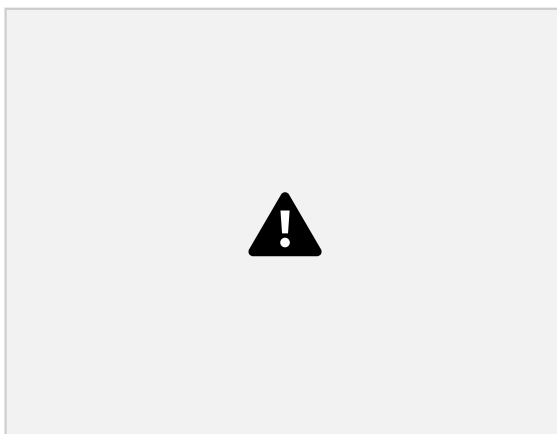


Рис. 9.3. Зависимость количества сорбируемого красителя на обычный (1) и модифицированный (2) шелк от количества привитого МЭМКАИ: розовый С.

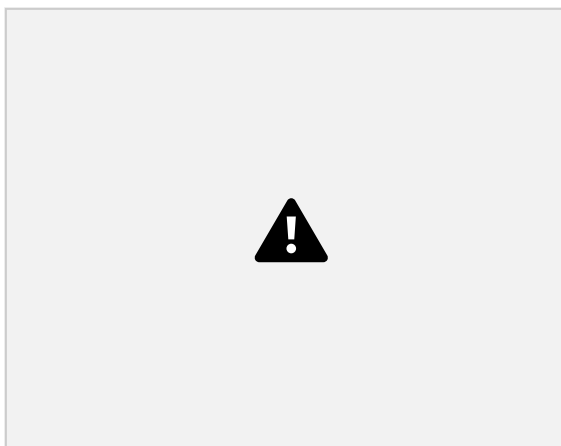
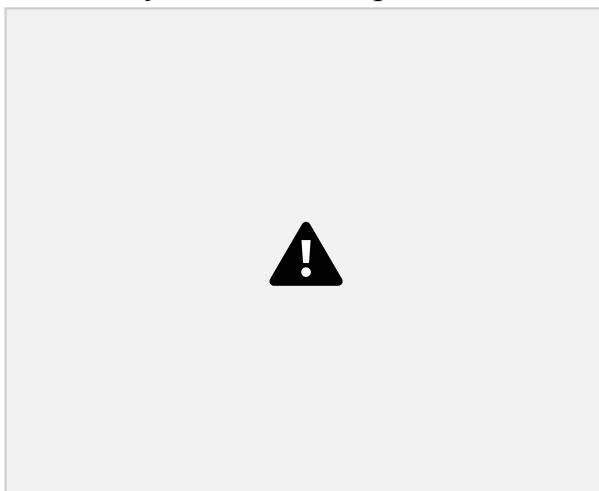


Рис. 9.4. Зависимость количества сорбируемого красителя на обычный (1) и модифицированный (2) шелк от количества привитого МЭМКАИ: активный желтый.

Для установления оптимальных параметров процесса крашения и устойчивого закрепления красителя обращено было внимание на концентрации красителя и закрепителя, температуру и продолжительности закрепления на ковалентную фиксацию активных красителей. Количество красителя на волокне устанавливали путем колориметрирования растворов окрашенных образцов в концентрированной серной кислоте. Объектом исследований были активные красители.

50

Полученные экспериментальные данные показаны на рисунках 10-13.



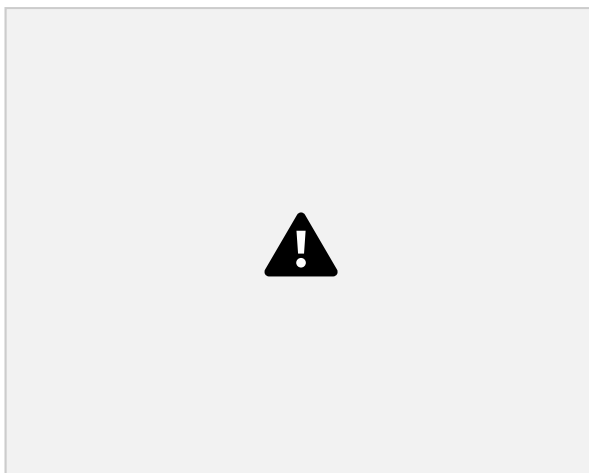


Рис. 10. Зависимость фиксации синего 4 СШ от концентрации в красильной ванне

препаратов МЭМКАИ (1) и ДЦУ (2) на степень фиксации активного синего 4 СШ на волокне

Рис.11. Влияние концентрации

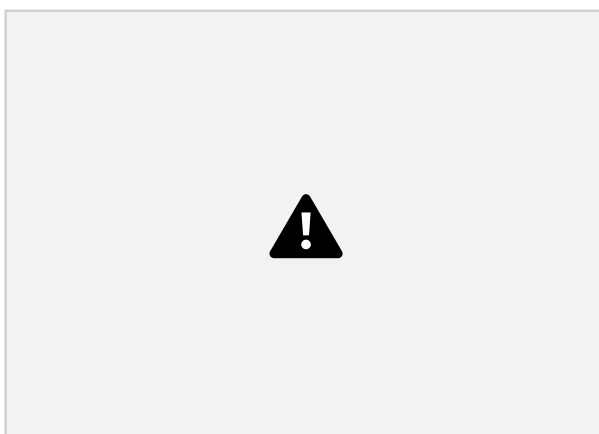


Рис. 12. Зависимость степени фиксации активного синего 4 СШ от температуры обработки МЭМКАИ

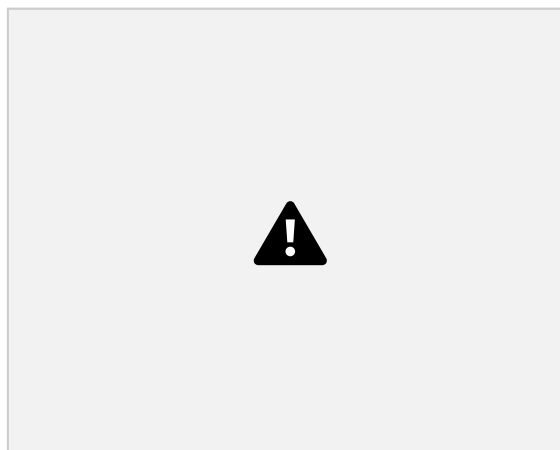


Рис. 13. Зависимость степени фиксации активного синего 4 СШ от времени закрепления МЭМКАИ

Максимальной фиксации красителя при использовании МЭМКАИ достигают при значительно меньшей концентрации (рис. 11), чем ДЦУ. Оптимальным количеством для ДЦУ можно считать 60-100 г/дм³, для МЭМКАИ - 2-3 г.

Сорбционные показатели образцов шелкового волокна, окрашенных активными красителями, модифицированные поличетвертичными аммониевыми солями по ГОСТ 9733-61 приведены в табл. 6. Полученные данные показывают, что фиксация всех исследованных красителей увеличивается на 20-70 %.

Таблица 6

Влияние обработки препаратом МЭМКАИ на фиксацию активных красителей, г/кг волокна

Краситель	Не обработанных МЭМКАИ	Обработанных МЭМКАИ
Активный ярко-красный 5 СХ	13,0	16,5
Активный синий 4 СШ	32,5	82,0
Активный зеленый 5Ж	13,5	45,5
Процион синий П ₃ R	9,0	40,0
Остазин синий НВР	12,0	25,0
Активный голубой 53Ш	11,2	29,0
Цибакрон алый R	8,0	30,0

Показатели же прочности окрасок образцов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Характеристика прочности окрасок (балл) активных красителей на натуральном шелке

Краситель	Не обработанных МЭМКАИ		Обработанных МЭМКАИ	
	к мылу	к поту	к мылу	к поту
Активный ярко-красный 5 СХ	3-4/3	2,5-3/3	4,5-5/5	4,5-5/5
Активный синий 4 СШ	4/3	3/3	4-5/5	5/5
Активный зеленый 5Ж	4/3	3/3	5/5	4,5-5/5
Процион синий П ₃ R	3-4/3	2,5-3/3	4,5-5/5	4,5-5/5
Остазин синий НВР	3/3	3/3	5/4	5/4,5-5
Активный голубой 53 Ш	4/3	2,5-3/3	5/5	5/4

Цибакрон алый R	3-4/3	3/3	5/4	4,5-5/3
-----------------	-------	-----	-----	---------

Таким образом, обнаружена возможность получения физико механически прочных тканей из натурального шелка при использовании активных красителей по методу «коса-буйак».

Установлен режим крашения и закрепления белковых основ для авровых тканей из натурального шелка. Состав красильной ванны (г/см³): краситель-4-5, поваренная соль-10, 30%-ная уксусная кислота и кальцинированная сода-1. Время крашения - 1 мин, при температуре 363-368К. Закрепление: МЭМКАИ -2-3 г/см³ в течении 10 мин, при температуре 363-368К. Промывка: сульфолол-2 г/см³ в течении 20 мин, при температуре 353-363 К, в последующем в теплой и холодной воде.

Можно заключить, что прививка к шелку-сырцу звеньев МЭМКАИ открывает большие возможности для улучшения окрашиваемости волокон шелка, расширения интервала окраски широко применяемых красителей, что особенно важно для увеличения ассортимента авровых тканей для производства национальной одежды, особенно, в Центрально – азиатских республиках.

52

В пятой главы диссертации «**Практические и экономические аспекты разработанных композиций и их использование при модификации белковых волокон и пряжи**» освещена технологическая схема получения полимерной композиции на основе ПС ДМАМАОЭ АБ в сочетании с глицерином. Технологическая схема модификации композиций

I



измерители;
II- реактор;
III- ёмкость
специального
объёма.

Рис.14. Технологическая схема приготовления водорастворимых полимерных композиций для модификации белковых волокон. Создана технологическая схема на основе рецептуры в соответствии с оптимальным составом ПС ДМАМАОЭ АБ, глицерина и приготовления полимерной композиции в присутствии воды и его компонентами (полимерная соль, глицерин, вода), что здесь компоненты композиции через измеритель (I) переходит в ёмкость перемешивания (II) и перемещивается в течении 30-80 минут в комнатной температуре, затем готовая полимерная композиция передаётся в специальный ёмкость (III) путем опрыскивания для модификации натурального волокна.

Также разработан технологический регламент на получения шелковых волокон на основании результатов научно-практических исследований по модификации белковых волокон композициями водорастворимых полимерами на основании ВМ КПАВ.

В последней главе проведенные научно-исследовательские результаты были апробированы в ООО «Хоразм гидамлари» и ООО «Нурли тонг silk», технологический регламент процесса модификации белкового и шерстяного волокна сведения о технических условий, а также результаты технико-экономических расчетов значимость перспективного проекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении диссертационной работы по созданию водорастворимых полимерных композиций на основе ПС ДМАМАОЭ АБ в сочетании с глицерином и основными научными и практическими результатами по применению их в модификации шерстяного волокна, являются:

53

1. Внесён определенный вклад в разработку научного обоснования по созданию водорастворимых полимерных композиций на основе ПС ДМАМАОЭ АБ в сочетании с глицерином и установлены научные закономерности свободно-радикальной полимеризации мономерных четвертичных аммониевых солей ДМАМАОЭ АБ в присутствии инициатора при 343 К в среде известных органических растворителей.

2. Разработанные водорастворимые композиции, прежде всего, будут использованы для модифицирования белковых волокон. Выявлено, что наличие в химической структуре композиций различных полифункциональных групп резко уменьшает обрывность волокна и улучшает его физико-механические свойства. Электронно микроскопическими и сорбционными исследованиями шерстяных волокон, показано сглаживание поверхности слоёв волокон и уплотнение их микроструктуры, что очень важно в процессах их последующих переработок, и это указывает что

улучшаются физико-химические свойства белковых волокон, т.е прочность на разрыв волокна увеличивается на 45% и коэффициенты вариации уменьшаются от 33,7% до 26,1%. При пряжи модифицированного волокна наблюдается снижение обрывности ровницы при прядении от 207 шт на 1000 вер/час до 96,28% и улучшение качества пряжи по коэффициентам вариации по разрывной нагрузке.

3. Происходит выравнивание надмолекулярных поверхностей шерстяного кератина за счет формирования комплексов между волокном и макромолекулой и улучшение физико-механических свойств, а также появляется возможность, что волокно становится более стабильным и менее тугой.

4. Опытными испытаниями, проведенными в условиях ООО «Хоразм гиламлари» было установлено, что полимерная композиция для обработки белковых волокон и пряжи приводит к улучшению их как физико механических, так и технологических свойств в соответствии требований ГОСТа. На основании проведенных исследований рекомендован технологический регламент по модификации свойств белковых волокон растворами водорастворимых полимерных композиций на основе ПС ДМАМАОЭ АБ с экономическим эффектом за 2016 год 156 млн. сум.

5. Прививка к шелку-сырцу звеньев МЭМКАИ открывает большие возможности для улучшения крашиваемости натурального шелка, расширения интервала окраски широко применяемых красителей, что особенно важно для увеличения ассортимента тканей для национальной одежды, особенно, в Центрально Азиатском регионе. Рекомендуются технологический регламент на основании результатов научно-практических исследований по модификации белковых волокон водорастворимыми полимерами на основании ВМ КПАВ и реализован в 2016 году ООО «Нурли тонг silk» с экономическим эффектом 252 млн. сумов в год, также рекомендован режим крашения и закрепления основ для авровых тканей из натурального шелка.

54

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE OF
DOCTOR OF SCIENCES 14.07.2016.K/T.14.01 AT INSTITUTE OF
GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY, RESEARCH CENTER OF
CHEMISTRY AND PHYSICS OF POLYMERS, TASHKENT
CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE AND TASHKENT STATE
TECHNICAL UNIVERSITY**

STATE UNITARY ENTERPRISE «FAN VA TARAKKIYOT»

DAVLATOV RASULJON MAMATKULOVICH

**DEVELOPMENT OF EFFECTIVE COMPOSITIONS FOR MODIFYING
PROTEIN FIBERS AND TECHNOLOGIES OF RECEIVING THEM**

**02.00.07 – Chemistry and technology of composite, varnish-paint and rubber materials
(technical sciences)**

ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION

TASHKENT – 2016

55

**Theme of doctoral dissertation is registered at the Higher Attestation Commission under
Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number 14.07.2016/B2016.3.T731**

Doctor dissertation was carried out at State unitary enterprise «Fan va tarakkiyot». Abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, and English) is placed on the web page of Scientific Council at www.ionx.uz and educational-informational portal of «Ziyonet» at www.ziyonet.uz.

Scientific consultant: Ismailov Rovshan Israilovich doctor of chemical sciences,
professor

Official opponents: Ibodullaev Ahmadjon Sobirovich doctor of technical sciences,
professor

Muxiddinov Baxodir Faxriddinovich
doctor of chemical sciences, professor

Sobirov Baxodir Boypulatovich
doctor of technical sciences

Leading organization: Namangan Engineering-Technological Institute

Defense will take place on _____ 2016 at _____ o'clock at the meeting of scientific council 14.07.2016.K/T.14.01 under Institute of General and Inorganic Chemistry, Research center of chemistry and physics of polymer at the National university of Uzbekistan, Tashkent Chemical-Technological Institute and Tashkent State Technical University. (Address: 100170, 77-a, Mirzo Ulugbek street, Tashkent, Uzbekistan, tel.: (99871) 262-56-60, Fax: (99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru)

Doctoral dissertation can be reviewed at the Information-resource centre of the Institute of General and Inorganic Chemistry of AS RUz (registration number_____).

(Address: 100170, 77-a, Mirzo Ulugbek street, Tashkent, Uzbekistan, tel.: (99871) 262-56-60, Fax: (99871) 262-79-90,

Abstract sent out on ____ of _____ 2016 year
(Mailing report № ____ on _____ 2016 year).

B.S.Zakirov

Chairman of the Scientific council on award of scientific degree of
doctor of sciences, doctor of chemical sciences

A.M.Reymov

Scientific secretary of the Scientific council on award of scientific
degree of doctor of science, doctor of technical sciences

S.S.Negmatov

Chairman of Scientific seminar at Scientific council on awarding of
scientific degree of doctor of sciences, d.t.s. academician of AS of
the Rep.of Uzb.

INTRODUCTION (annotation of doctoral dissertation)

Actuality and relevance of the subject of dissertation. Nowadays solutions of technological issues related with raw material resources and their treatment is

considered to be extremely important due to increasing of demands of world population to the goods made of natural fibers. At this point improving properties of protein fibers, especially wool and silk fibers is considered to be one of the basic tasks. That is why in order to improve the properties of natural fibers is paid special attention.

During the independence years in our country is established production of high quality goods of existing raw materials, i.e protein fibers, especially wool and silk fibers, also their treatment industry branches, there was drawn attention to modifying with different composites in order to get high quality wool and silk fibers and there were achieved considerable progresses in the industry and as a result light industry took special place in the economy of the country. Nowadays in modern equipped factories of our country are produced yarns, fabrics, different garment-knitting goods, uniforms. Such types of light industry are providing not only local market but also European, American, Asian and African countries as well.

In the world scale the targeted research on increasing the quality of textile fiber and production of good-quality fabrics is extremely important, that is why to the following tasks are given special attention: receiving natural fibers from existing complex functional properties and develop new technologies; receiving compositional textile materials from fibers with new properties on the basement of biomodifiers; development of new type of fibers with special bioprotective properties that consigned for children clothes' assortment; receiving fibers with new properties for the materials (filmy cover of wound, medical dressing bandages) consigned for medical use; creating modernized technologies of modifying textile fibers based on usage nanoparticles, biotechnological achievements and new dyers.

The following dissertation work considerably serves to implement the tasks given in the Decree of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan No. 8 from January 22, 2015 «About additional measures on reduction in expenditure in industry and reducing prime cost of production» and No. 66 from August 27, 2016 «About measures of perfection of development of light industry in the republic and organizing the management» also other normative documents related with the branch.

Compliance of the research with priority areas of scientific and technological development of the Republic of Uzbekistan. The current work is conducted in accordance with priority directions of development of science and technologies of the Republic of Uzbekistan VII «Chemical technologies and nanotechnologies».

The review of international research studies on the subject of the dissertation. Scientific researches directed to creating effective compositions and technologies for receiving for modifying protein fibers are conducted in the leading

scientific centers and higher educational establishments, such as Woolmark (USA), Procotex (Belgium), Tokyo University (Japan), Paris University (France), Universitat Stuttgart (Germany), Moscow State Textile University named A. N.

Kosygin (Russia), Ivanovo State Chemical-technological University (Russia), Tashkent Textile and Light Industry Institute (Uzbekistan), State Unitary Enterprise «Fan va Tarakkiyot» under Tashkent State Technical University (Uzbekistan).

As a result of conducted researches in the world on specific properties of textile fibers, their modification, and also improving the quality of textile fibers, there were achieved several progresses such as: there were received textile fibers by modifying textile fibers with electronic fibers, classic electronic equipment or components, which have functions such as sustainable temperature, ecological pure and neutralizing chemical injury with the functions such as carries out physiological monitoring, that provides biochemical analyzing of life secure. (Woolmark, USA), antibacterial natural fibers (cotton, wool) modified with substance Backtile, which has antiseptic property (Bactenet, USA), there were synthesized good-quality fibers with specific properties by treating fiber blends such as, natural (wool, cotton and silk) and synthetic (polyether and cotton, polyamide, polypropylene, polyacrylonitrile) (Procotex, Belgium), there were produced complex-property (thermostable, noise-proof, bioisolated) fibers through modernizing equipments in the factory and modifying natural fibers (wool, cotton) with polyethers (Ivanovo State Chemical-Technological University, Russia), there were produced complexive-quality (bioactive, antiallergen, antistatic) wool fibers and compositional goods through plasma-chemical modification of textile fibers and were developed materials with nanomodified fibers and hermetically polymerized filmed materials based on functional composites and polymeric fibered composites (Ivanovo State Textile Academy, Russia), there were received polymeric-fibered textile fibers through modifying polymer, biopolymer and totally components of substances, then were studied scientific basements of managing their mechanical properties (Moscow State Textile University named by A. N. Kosygin, Russia).

In the world society there were conducted several researches in the sphere of modifying protein fibers, perfection of their technological indications and increasing quality of final product, especially, in the following priority directions: using method of structural modification that leads to improving physical-chemical and mechanical properties; creating new compositions with functional groups based on chemical influence of fibers and modifiers; designing receiving method of textile fibers by changing physical method based on usage of electric-physical methods on structure of protein fibers consisting of keratin substances; perfection of technology of receiving composites and modifiers with functional features and with their assistance creating technologies of modifying the natural fibers.

The level of knowledge of the problem. In the literature are widely enlightened scientific-research works that were conducted in order to modify polymer compositions with protein fiber and supplementing them improved physical-mechanical properties. In Uzbekistan protein fiber (wool and silk) is

them has peculiar properties. And this leads to appearance of different complex works for different modifiers. In these researches (S. F. Ivanyushin, M. F. Kostyro, P. M. Panin, and V. S. Padegimas) were achieved modifying protein fibers with oil compositions and decreasing breakage of fiber in technological process. There were implemented modifying protein fibers (S. F. Sadov, S. F. Askerov, M. V. Korchagin, L. N. Franseva, P. V. Vlasov, L. I. Ganzhyuk, G. I. Tarasova, M. A. Askarov, Yu. T. Tashpulatov, B. Ayhujaev, I. I. Ismailov) with emulsion compositions based on water-soluble polymers produced in the production and their scientific works were implemented in the industry.

Several scientists in the world have conducted researches on developing process of modification of protein fibers, particularly, P.Jovancic, D Jovic, P. Erra, M.R. Julia, M. Radetic, Z. Petrovic, B. Tomcik, K. Shumacher, E. Heine, H. Hocker, R. Breier, W. Giehl, Ifrim Savee, J.M. Gardamone, Fujishige Shonei, Koshiba Yukie, T. Takagishi, N. Hayashi, K. Morimoto, M. Tahara, Lam Mong Hung, Kitadzava Keidzo, Sukaiate Sahiti, F. Nakagawa, T.L. Phillips, T.J. Horr, M.G. Huson, P.S. Turner, R.A. Shanks, R. Indra, A. Marash, N. Biygee, G. Nadmid.

A. Novogorodskiy, N. N. Belyaev, Ye. L. Pehtasheva, A. N. Neverov, N. K. Vikulkva, N. M. Sinitsin have studied biochemical, enzymatic influences and influence of microorganisms to the structure of fibers. A. V. Yermolaeva, O. I. Kulakov implemented high-frequency electric-discharge rays and it improved dyeing of fiber and textile properties, L. Ye. Deniskina, K. D. Abubakirova, O. K. Kojagulov, K. B. Musabekov studied firmness of the water and influence of surface-active substances on properties of wool fibers, and method of modifying the silk with compositions based on different dyers were studied by A. B. Ishmatov, S. Salimjanov, S. G. Abdurakhmanova, Z. M. Rakhimova, S. G. Majidova, N. M. Abdukadirova, A. V. Ganiev, I. I. Ismailov and was perfected technologies of compositions that replace synthetic dyers and receiving modified silk.

Do not exist scientific data regarding to scientific basements and technologies of process of protection of mechanical-chemical destruction by improving complex technological and physical-mechanical properties of fiber, at the same time keeping creation of polymeric composition based on water-soluble quarternary ammonium salts for modifying protein fibers and technological process of treatment.

Solution of these issues will allow improving properties of natural fibers, reducing influence of mechanical-chemical destruction on natural fibers, creating high-effective soluble composite and modifiers that are very important in textile industry.

Connection of the thesis research with the thematic plans of research scientific works. The following scientific dissertation work is completed in accordance with the plans of scientific researches in the conditions of State Unitary Enterprise «Fan va Tarakkiyot» under Tashkent State Technical University on the theme ZI-4-07 «Mastering the chemical technology of producing the import substituting productions of dyeing compositions of local raw materials and

their basement»; and also in the frame of IOT-2015-7-18 «Implementation of receiving cellulose through chemical treatment different eligible brands and production based on cotton-cleaning production waste».

The research objective is considered development of polymer compositions based on water-soluble quarternary ammonium salts for modification of natural protein fibers and technologies of receiving them.

Tasks of the research:

defining optimal compound of water-soluble polymeric compositions based on poly-quaternary salt polymer salt dimethyl, allyl β -methacryloilhydroxyethyl ammonium bromide (PS DMAMAOE AB) and β -methacryloilethyl- N,N-dimethylmethylencarboxy-ammonium iodide (MEMKAI) water-soluble effective water-soluble polymeric compositions;

identifying methods, also properties of modifying wool fiber by using water soluble effective polymeric compositions;

studying optimal conditions of process of grafted copolymerization MEMKAI with natural protein silk fiber;

determining optimal conditions of improving dyeability of natural silk for diversification of fabrics of silk brand «Khan Atlas»;

perfection of modernized technological system of modifying natural fibers with offered effective compositions, compilation of material balance, conducting experiment of samples of modified fiber.

Object of research are quarternary ammonium salt, allyl bromide, monoiodineacetic acid, polyquaternary ammonium salt, woolen and silk fibers.

Subject of research are synthesis consisting of ammonium groups LM CSAS (low molecular cation) and HM CSAS (high molecular CSAS), identifying method of creation on their basement water-soluble polymer compositions and their optimal parameters by this composition: study the process of modification of protein (wool and silk) fibers.

Research methods. Studying IR-, PMR-spectroscopy, elemental analysis, differential-thermal analysis, electronic microscopy, viscometer, dilatometric methods and surface tension, wettability, sink ability, heat of wettability, linear density, explosive load, explosive elongation, moisture, dyeing etc.

The scientific novelty of the thesis research lies in the following: there was identified acceptable conditions of polymerization in presence of initiator of monomeric quaternary ammonium salt PS DMAMAOE AB based on free-radical polymerization kinetics and revealed acceptable condition of creating compositions for modifying protein fibers on their basement;

there were shown influence of functionalized groups of water-soluble polymer compositions and its separate components on the structure, physical-mechanical properties and technological indicators of protein fibers, particularly woolen and silk fibers;

there was defined that improvement of mechanical properties of protein fiber is due to as with fault clearing, existing on the surface of the fiber, so with

relaxation with strain of separate macromolecules of keratin and its supramolecular formations;

there were defined conditions of conducting passing of grafted co polymerization of MEMKAI with natural silk and developed technological system of chemical modification of silk fiber through grafted co-polymerization with MEMKAI by the method of oxidation-reduction initiating system; **Practical results of the study** are as follows:

there was conducted modification of wool fiber with water-soluble polymeric compositions PS DMAMAOE AB in modernized process of treatment of raw wool;

there was offered effective compound of polymer salt and compositions of multi-atomic spirits based on water;

there was perfected technology that allows improving properties of protein fibers and technological indicators;

there were studied experimental samples of modified protein fibers with improved physical-chemical and technological properties by ennoblement them with water-soluble compositions based on quaternary ammonium groups;

there were studied technological methods of chemical modification of natural silk brand «Khan Atlas» in presence of quaternary salt (MEMKAI) based on grafted co-polymerization;

there were researched experimental set of silk brand «Khan Atlas» by chemically modified MEMKAI.

Reliability of the obtained results is substantiated by determining optimal compounds of compositions for ennoblement of wool fibers by using method of «Compound-property» of mathematical planning experiment. Competence of scientific bases of conclusions and recommendations are refers to vast experimental material received with usage of modern physical-chemical and spectroscopic methods of research.

Theoretical and practical signification of the research findings. There were conducted scientific, chemical, physical-chemical and also technological researches of receiving high-molecular CSAS with regularity of radical polymer reactions as scientific results of the research. Received scientific results serve to creating technologies to get natural fibers with improved properties.

Practical value of the research is that shown opportunities of improving their physical-mechanical properties by the methods of physical-chemical modification of protein and wool fibers through modification with solutions high-molecular CSAS and insertion them to macromolecules of low-molecular CSAS, also it allows receiving good-quality production from modified protein fibers.

Implementation of the research findings. There was developed technology of receiving wool fiber based on scientific-practical researches results on creating polymeric compositions based on water-soluble compositions solutions on the basement of PS DMAMAOE AB for modifying protein fibers and their receiving:

there was designed technological order of polymeric compositions for usage in

modification of natural protein wool and silk fibers and approved (Reference of SJS «Uzbek light industry» No. DM-19 from October 28, 2016); as a result, there

61

will be opportunity of getting well-dyeing and sustainable protein fiber through ennoblement of woolen and silk fibers with composition solutions based on quaternar ammonium salts;

technology of received natural protein woolen and silk fibers that modified with water-soluble high molecular CSAS based on the system of SJS «Uzbek light industry», particularly was implemented by LLE «Horazm gilamlari» and LLE «Nurli tong silk» (Reference of SJS «Uzbek light industry» No. IH-15 from October 6, 2016). Implementation of the following order in treatment of protein fibers with effective composites and modifiers improved their structure, physical mechanical properties and quality, also allow decreasing breakage to 20%.

Approbation of the work. Results of the research were reported in the following International and local scientific conferences: «Condition and prospective of development organic chemistry in Kazakhstan» (Almaty, 2002); «Mathematical methods in technician and technologies» (Kostroma, 2004); «Modern chemical science and its applied aspects» (Dushanbe, 2006); «Modern position and prospective of development of colloidal chemistry and nanochemistry in Uzbekistan» (Tashkent, 2014); «International conference on thermo-physical and mechanical properties of advanced materials» (Izmir, 2014); «Spring world congress on engineering and technology» (Shanghai, 2014); «Modern society, education and science» (Tambov, 2014); «Novelty in technician and technology in textile industry» (Vitebsk, 2015). «Frugal methods of resources based on natural compounds» (Gulistan, 2016); «2016 International Conference on Advanced Materials Science and Environmental Engineering» (Thailand, 2016); in October 25 of 2016 the following dissertation work had passed the discussion through the Scientific seminar at Institute of of general and inorganic chemistry, Scientific research center of polymer chemistry and physics, Tashkent Chemical technological Institute, on qualification No. 02.00.07 – «Chemistry and technology of composite, varnish-paint and rubber materials» in the Scientific Council No.

14.07.2016.K/T.14.01 under Tashkent State Technical University. **Publication of finding.** Based on the subject of the dissertation work there were published total 33 scientific works, such as 1 monograph, 14 scientific papers of them were published in journals recommended by the Higher Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan for the publication of basic scientific results of doctoral thesis, including 9 of them were published in national and 5 in international journals.

The structure and the scope of the dissertation. The dissertation work consists of an introduction, five chapters, conclusion, list of references and appendixes. The volume of the thesis is 184 pages.

THE BASIC CONTENTS OF THE DISSERTATION

In the introduction part of the dissertation is substantiated topicality and demand of conducted researches, goal and tasks of the research, its object and subject are described, also substantiated its adequacy with priority directions of development science and technologies of the Republic of Uzbekistan, also there was formulated scientific novelty of the research, given practical results of the dissertation work, enlightened scientific output and practical importance of the research, given information on implementation of research results in practice, published scientific articles and structure of dissertation work.

In the first chapter of the dissertation work «**Modern condition of modifying method of protein (wool and silk) fibers**» was analyzed modern condition of methods of modifying protein textile fibers, substantiated more reasonable methods for achieving aim based on usage water-soluble polymers and their compositions. There were systematized and distinguished in critical aspect literature data on modification of produced industrial protein fibers, directed to perfection of physical-mechanical properties, structural and technological parameters.

In the second chapter of the dissertation work «**Chemical structure of main components of composition, its preparation and using physics-chemical methods in it**» is devoted to the main goals of the research. There were thoroughly analyzed results of studying mechanism and kinetic regularity of synthesis of polymerization of monomer quaternary salts based on Nitrogen-and-haloids containing N, N –dialkyl-allyl- β -methacryloiloxyethylammonium halogenides. There were noted that properties produced by high-molecular compounds are defined in interaction with features of kinetic regularity process and mechanism of reaction. Hence arises importance of synthesis and usage of such quaternary ammonium salts, which even during minimal concentrations could provide protein fibers with required chemical, physical-mechanical and technological properties. Studying mechanism of action and role of properties of quaternary ammonium salts and their solutions simplified solution of issue of their effective use for modifying protein fibers that allowed substantiate and develop methods of increasing effectiveness of synthesized polyquaternary ammonium salts. There was established that quaternary ammonium base CSAS – are more interesting and rather purposefulness for using them as modifiers of protein fibers. Based on abovementioned synthesis of polyquaternary ammonium salts in the base of

nitrogen and haloids containing compounds open wide opportunities for producing high-molecular modifying compounds based on them with corresponding chemical composition, frame of macromolecules, molecular mass value, also beforehand applied properties.

In the dissertation work there were presented results of kinetic researches of free-radical polymerization of monomer quaternary ammonium salt based on DMAMAOE AB in presence of initiative radical polymerization in the environment of organic solvents.

63

In order to define kinetic regularities of radical polymerization of DMAMAOE AB there were studied influence of different factors: concentrations of initiatives, monomer, and influence of temperature and reaction environment on reaction rate. While studying, particularly, influence environment polarity on radical polymerization rate, there were established that with increasing dielectric constant of environment increases reaction rate also, greater polymerization rate is provided by high-polar environment - dymethylphormamide.

Conducted researches further showed that conditions of conducted reactions have great influence on the process of free-radical polymerization of monomer quaternary salt DMAMAOE AB, i.e. concentration of initial components, temperature, polarity of environment and other factors.

Frame and composition of synthesized as well as monomer and polymer salt are proved by analyze of elemental compound: carbon, hydrogen, nitrogen, bromide. (Table 1).

Table 1

Elemental compound of monomer and PS DMAMAOE AB

Name of substance	Elemental compound							
	calculated, %				found, %			
	C	H	N	Br	C	H	N	Br
Monomer salt	47,48		5,03		47,29		5,06	28,48
Polymer salt	47,48		5,03		46,81		5,10	28,62

Based on conducted kinetic researches mechanism of free-radical polymerization of monomer DMAMAOE AB salt can be represented as in the following order:

I. Formation of initiative radical:



II. Chain growth:



Open circuit happens due to the reaction of recombination of growing macro radicals.

64

Based on results of researches elemental unit of polymer quaternary ammonium salt, produced on the basement of PS DMAMAOE AB can be presented as following:



The structure of monomer and PS DMAMAOE AB were proved in assistance with IR- and PMR-spectroscopy methods. In particular, IR-spectrum of produced polymer salts we taken off on spectrophotometer «Spekord-75UR» in wavelength interval $500-4000\text{ см}^{-1}$. For studying microstructures of protein fibers before and after modification, there was used electronic-microscopic method.

For modification – perfection of quality indicators of natural protein fiber there was used processing with compositions on the basement of water-soluble polymers based on poly-quaternary salts of multi-atomic spirits. It is necessary to mention that compositions of water-soluble polymers and their salts promotes to decreasing the damage rate of fiber surface, also to increasing bonds between fibers. Owing to strengthening of microstructure there decreases fluffiness as for specific fibers so for yarn at all. Besides, macromolecules of water-soluble polymers and their salts as hydrophilic substances also promote stabilizing moisture of the fiber. In regards with abovementioned, there arose necessity of thorough study of physical-chemical

properties of all components that contain compositions. Studying influence of character and concentration of water-soluble polymer and its salts showed that solutions of all selected high-molecular compounds solutions moisten protein fibers in insignificant grade (table 2).

From received data it can be seen that at the same time can be observed significant improvement of mechanical properties of protein fibers, especially, durability of fibers for breakage. At the same time water solutions, such as PS DMAMAOE AB are considered to be more effective ones.

Main attention was paid to the research of parameters of protein fibers after processing of polymer compositions produced on the basement of PS DMAMAOE AB. There were studied solution viscosity of polymer composition on the basement of PS DMAMAOE AB (U_v) and thread breakage of protein fibers (U_b) after their processing based on the PS DMAMAOE AB, glycerin and water.

Rather obvious is that as a result of modification of protein fiber properties significantly transform as molecular so their supramolecular – structure. Because of this there were conducted surface ultrathin slices before and after modification of fibers.

With the help of mathematical method of planning the experiment there was compiled dependence model «compound-property» of polymer composition of PS

65

DMAMAOE AB based on which optimal concentration of components were identified for processing protein fibers that allows to decreasing their breakage.

Table 2

Physical-chemical properties of water solutions of compositional polymers and their salts from concentration

Concentration of the polymer kg/m ³	External appearance of the solution	Relative viscosity length/gr	Electroconductivity, 10 ⁻⁴ Om ⁻¹	Moistening proteins in 60 sec., %	Sinkability of protein, hours
Polydymethylaminoethylmethakrylate					
0,5	white transparent, slightly yellowish. dyeing	4,30	1,10	12,0	24
1,5		5,40	1,35	15	24
2,5		8,60	3,55	20	24
5,0		15,50	7,30	20	>24
10,0		43,50	13,20	25	>24
Polydimethyl-allyl β-methacryloilhydroxyethyl ammonium bromide					

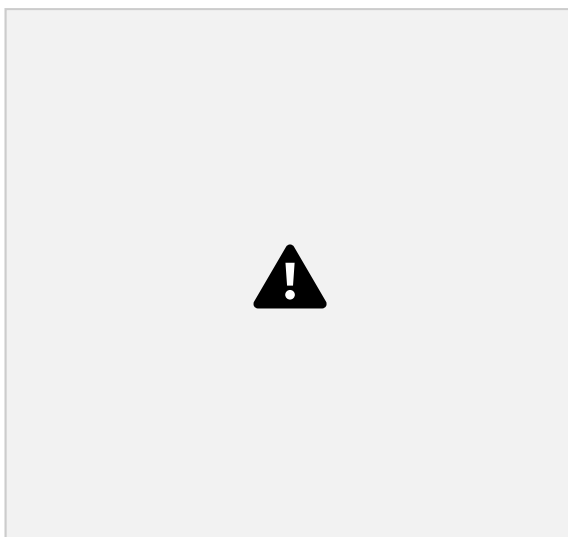
0,5	white transparent	1,10	1,41	40	15
1,5		1,30	1,75	50	20
2,5		1,43	2,13	70	>24
5,0		1,83	3,06	80	>24
10,0		3,10	5,10	100	>24
Polydymethylamonethylmethakrylate with monoiodine acetic acid					
0,5	white transparent	1,110	0,051	40	10
1,5		1,215	0,060	60	15
2,5		1,321	0,069	90	20
5,0		1,321	0,095	100	>24
10,0		1,486	1,050	100	>24

In the third chapter of the dissertation work «**Structure of modified protein fibers and implementation of physics-mechanical properties**» are described results in details which were brought by electronic-microscopic researches, by device Tesla-242 E. Ultrathin slices of fibers were produced on ultra-microtome UMT-2.

Fig.1 and fig.2 are given electronic microphotographs of initial and modified protein fibers by water-soluble polymer compositions based on PS DMAMAOE AB.

On the surface of Fig.2 are seen typical folds for protein fibers, located on the miter to the axis of fiber. After processing with polymer composition based on PS DMAMAOE AB the surface of fibers become more homogeneous, and in general smoother.

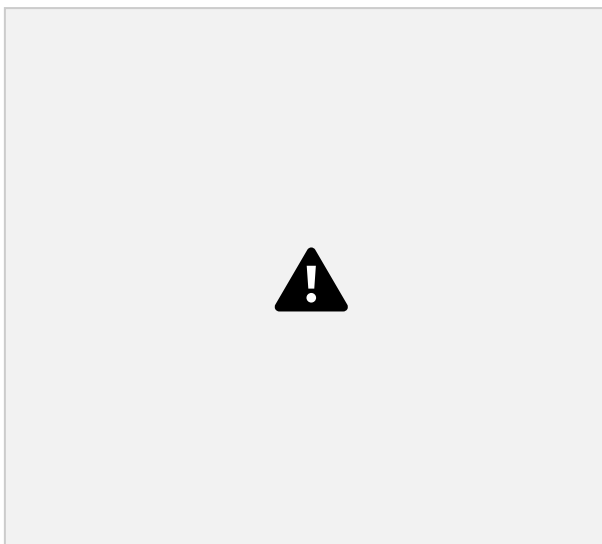
Based on microscopic researches it is necessary to state that existence of polymer composition on the surface of fibers allows to improving treatment of fibers due to smoothness of the surface and keeping high moisture of fibers at expense of using hygrophilous additives.



1 – initial fiber; 2- after processing with polymer conditions based on PS DMAMAOE AB.

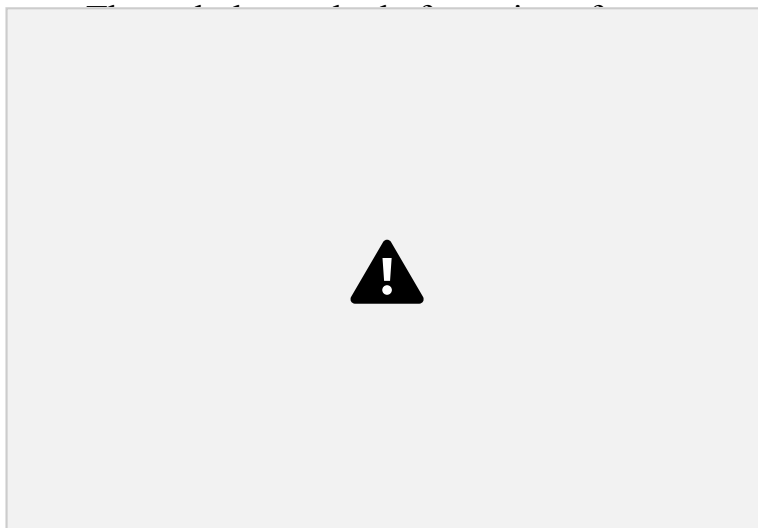
Fig. 1. Electronic -microscopic pictures of natural protein fibers

1-initial fiber; 2-after processing with



polymer composition based on PS DMAMAOE AB

Fig.2. Electronic -microscopic pictures of replica with surface of natural protein fibers



in there were studied ranges of compositions of fibers. There of submicroscopic pores. In Fig. with composition of protein fiber

1-initial fiber
2-after processing with composition based on PS DMAMAOE AB

Fig. 3 Sorption of water steams of protein fiber

From the Fig. 3 it is seen that isotherm of water steam sorption by fiber has S – type shape. It was established that values of sorption of water steam of protein fiber are changed after processing with poly-quaternary salt based on PS DMAMAOE AB. This proves changes of packaging density of structural elements of fiber surface.

As it is during processing of fibers with water-soluble polymers of microstructure the fiber surface hardens and at the same time happens compacting the structure of fibers.

In other words, we can note that processed natural protein fiber with solutions of polymer compositions based on PS DMAMAOE AB lets improve their structural properties.

We can make conclusions that in the following work we have undertaken a trial to make generalization of data on mechanical-chemical destruction of natural fibers based on keratin wool and were developed methods of its elimination through creating compositional solutions on the basis of water-soluble polymer salts. As was shown above that processing of protein fibers with solutions of water-soluble polymers, their salts, multi-atomic spirits improve physical-chemical and mechanical properties of fibers. In addition, there was established that with higher mechanical properties possess fiber the compound of which introduced solution containing PS DMAMAOE AB of 2,5%, 5,0% of glycerin and 92,5% of water.

As water-soluble polymer there were mainly chosen PS DMAMAOE AB due to the following reasons:

- imparts protein fiber the higher physical-chemical properties;
- easily dissolves in the water.

Selection of glycerin is also based on accessibility and innocence and absence of odor nuisance.

Complex results of researches of physical-chemical properties of yarn made of protein fiber processes with solution PS DMAMAOE AB and factory made greaser are brought in the table 3.

Table 3

Influence of compositions of PS DMAMAOE AB on yarn properties

Indicator	With factory made greaser	With solution PS DMAMAOE AB
Actual linear density, T_f	29,3	30,0
Coefficient of variation on linear density, %	2,48	2,03
Moisture, nominal actual, %	17,48 10,9	17,60 12,8
Actual breakage load during moisture 10,0%	180,4	194,1
Coefficient of variation on breakage load, %	17,2	14,0

Relative breakage load during moisture 10,0%	6,0	6,40
Permanent strain, %	8,9	9,3
Quantity of torsion per 1 m	480	498
Coefficient of twist	26,08	26,87

Data given in the table show that yarn of protein fiber that processed with water-soluble polymer composition rather grew linear density, permanent strain, and decreased coefficients of variations of density and explosive load in comparison with yarn with factory made greaser.

68

More valuable data were received in case of using PS DMAMAOE AB as water-soluble polymer in concentration of 2,5%, glycerin of 5,0% out of the mass of solution. Perfection of all shown indicators of protein fiber is related with elimination of surface defect of fibers.

From the data of the table 4 it is seen that processing of yarn with solutions of water-soluble polymers improves the process of knitting fabrics: it is observed there decreasing thread breakage during knitting from 0,62 pc/kg to 0,5 pc/kg, that definitely promotes increasing waste (cut) from 8,8% to 6,7-6,1%. It is necessary to note that more optimal solution is considered to be solution based on PS DMAMAOE AB during its concentration equal to 2,5%. In this case it is observed there decrease of breakage die to presence of unknotted areas to two times (from 0,20 to 0,10). In our opinion, macromolecules of water-soluble polymers and their secondary formations interacts with these areas of yarn and partially eliminates damages of defected areas of yarn.

Table 4

Influence of compound of solution on passability of protein yarn while knitting

Polymer and its concentration, %	Breakages due to reasons, pc/kg					Cut (waste), %
	Total	Needle breakages	unknotted	Thickened or thinned	Other reasons	
Controlled processed with paraffinizing	0,62	0,10	0,20	0,15	0,17	8,8
PS DMAMAOE	0,54 0,50	0,10 0,10	0,15 0,10	0,14 0,12	0,15 0,18	7,2 6,1

AB 1,5 2,5						
PS DMAMAOE 1,0 1,5	0,56 0,58	0,11 0,13	0,14 0,16	0,12 0,15	0,19 0,14	7,3 7,5

It is also observed their perfection of physical-mechanical properties and especially passage of wool yarn while knitting fabric linen. In the fig. 4 were presented comparative thermal-mechanical curved fibers before and after modifying processing.

Positive values of elongation (deformation) on thermo-mechanical curve increase very slowly till 453-463 K, then follows second relaxation transition which is expressed by sharp increase of elongation of fiber. Such slow growth of deformation till 463 K, is probably related with existence macromolecules and their secondary formation of different level of sustainability in fiber which is related with existence of different kinds of stressed area in the fiber structure. This is proved by the form of isometric heat as well.

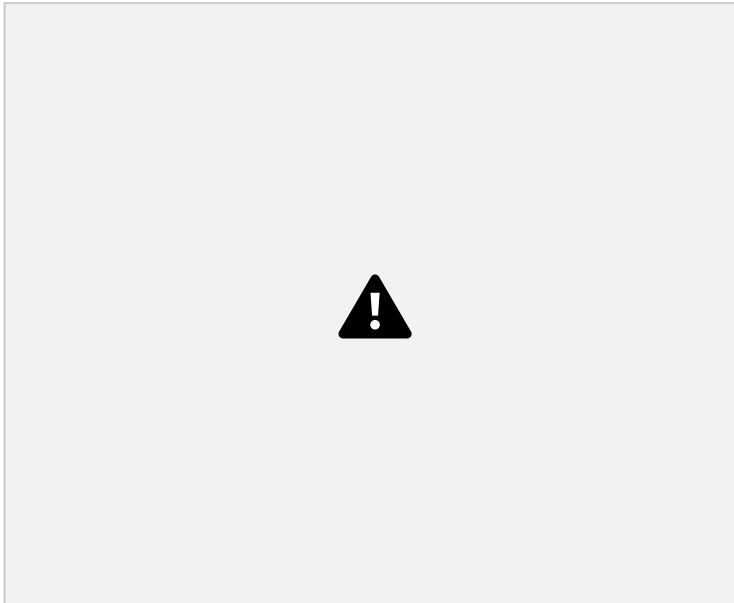


69

Fig. 4. Thermo-chemical curve initial (1) and protein fiber processed with solution PS DMAMAOE AB (2).

From the fig. 5 it is visible that curves have two maximums that reflects existence of internal stress in protein fiber structure.

If first of them (till 348 K) is explained with system transition of inter molecular interaction due to removal of water molecules, then second maximum (458-463 K), probably, arises in the result of relaxation occurrence related with transition of stressed areas of keratin macromolecules and their secondary formation in more sustainable and equal condition. In the sample of thermo mechanical curves of protein fibers with solutions PS DMAMAOE AB also exists



num of which corresponds to fiber.
with water solution polymers is s from pores happens slower than

Fig.5. Curves of isometric heat of initial (1) and protein fiber processed with solution PS DMAMAOE AB (2).

Further increase of temperature till 453 K does not promote change of sample structure that probably is related with arising more sustainable supramolecular structure and equilibrium condition of locations of keratin macromolecules and their secondary formations. That is why sharp increase of deformation is observed only at 453-463 K (adequate to initial sample), when

70

energy of interaction of inter-molecular hydrogen bonds is weakened and fiber shows ability to viscous stream.

On curve isometric heat of protein fiber with solution of PS DMAMAOE AB is observed one maximum corresponding to temperature sphere with lower than initial fiber (403 K). This indicates that rearrangement in fiber structure that is followed by transition of keratin macromolecules and their supramolecular formations, requires less energetic efforts rather than initial protein fiber.

Accordingly, we can conclude that modified natural protein fiber with solutions of polymer compositions based on PS DMAMAOE AB allows to improve their structural properties. It was set that polymer salt forms hydrogen and coordination bonds together with keratin of natural protein fiber. By electronic microscopic, sorption researches based on data of parameters of microstructures of modified protein fibers and there were identified while processing fibers with compositions based on PS DMAMAOE AB and glycerin. Thus, structure of protein fiber becomes more equilibrium, less strained and more sustainable.

In the fourth chapter of the dissertation work «**Chemical modifying initiated natural silk by recovery-oxidation method**» is given information of researches directed to perfection of preparing thread for weaving. As far as it is well known that reason of high irregularity of strain and thread breakage on all technological



high inequality of raw-silk on linear density and equipments.

deformational curves for different fibers on

1 – fibroin; 2 – fibroin with sericum.

Fig. 6. Deformational curves of silk fiber.

From the figure 6 it is visible that pre-explosive elongation of natural silk fiber with sericum is -5,5%, and without sericum is- ~11%.

Hereof it is followed that fibers with sericum are harder even explosive tension for it and others are close. This means that in fibers with sericum which has considerable share of cross-section of thread, there happens distribution of load between sericum and fibroin, the results of which achieves 5,5 % or ~11% explosive density.

Thus practicability of conferring improved physical-mechanical and specific properties to natural fibers, especially for natural silk that is used for manufacturing medical suture, bactericidal tissues, also special dyed fabrics

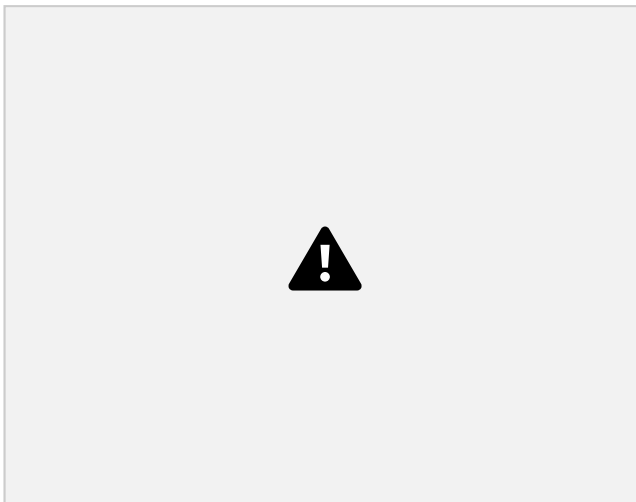
71

«Khan-Atlas» are rather important. Hence it is a great value of using modification processes and effective technologies of processing of silk fibers and wool. Great opportunities in modification of properties of silk reveals as it was mentioned above, grafting copolymerization of water-soluble polymers, especially poly-quaternary ammonium salts – is unique high-molecular bonds, i.e. MEMKAI opens wide opportunities. Significant content of functional-active groups of protein fibers which allow to creating effective oxidation-reducing systems, promote conducting grafting copolymerization during relatively low temperatures. In order to develop technologically admissible procedure of synthesis there were developed oxidation-reducing systems «MEMKAI-Persulphate Sodium».

As a sample there was used raw-silk that was boiled during 20 minutes at temperature of boiling of solution containing 0,08% of Na_2CO_3 and 0,04% of soap in bathe module of 1:50, repeatedly washed with distilled water and dried till steady mass. Process of drafting were conducted at 303-323 K during 2 hours, at value of pH 4,0-4,5 (fig. 7). Collected samples submerged in advanced thermo stating solution «MEMKAI-PS».

It is necessary to note that using technology of processing of silk with

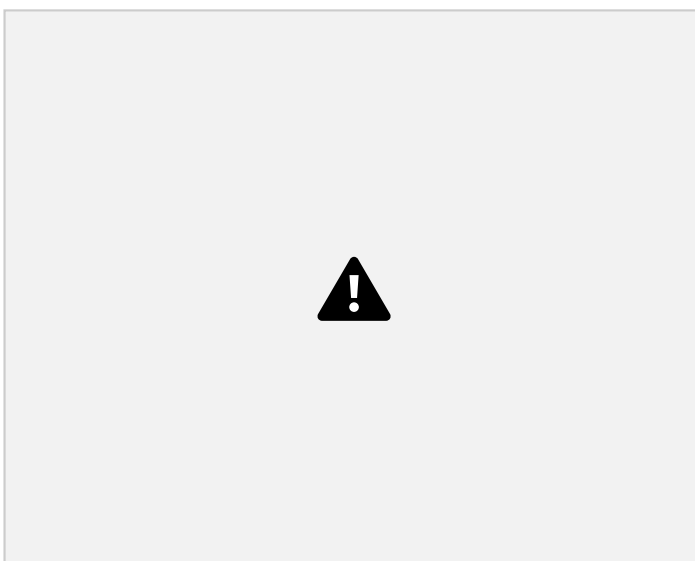
reagents promote formation of radicals that initiate grafting copolymerization of MEMKAI on surface of silk thread. In formation of complexes can also participate other functional groups. For instance, nitrogen peptides bonds (fig. 8). Grafted copolymerization of MEMKAI to the natural silk-raw in presence of PS there was 303 K and 323 K temperatures.



1-323 K (without PS); 2-303 K;
3-313K (in presence of PS).

Fig. 7. Dependence of output of grafted copolymer from response duration at temperature.

So, it was shown first time the opportunity of passing of grafted copolymerization of MEMKAI with natural silk at expense of formation of binary oxidation-reduction initial systems between amino groups of fibroin and PS at low temperatures. There was set that concentration of monomers, temperature and duration of reaction influence on the level of grafting of MEMKAI to the natural silk-raw in water environment. In the fig. 8 are presented results of researches accordingly.



1-0,125%; 2-0,25%; 3-0,5%;
4-1,0%.

Fig. 8. Dependence of quantity of grafted MEMKAI from duration of reaction in presence of PS

Heated silk-raw was inserted in the flask with solution MEMKAI and PS and mixed at heat during certain time. After finishing reaction, silk-raw was removed from flask, washed with distilled water and dried till constant mass at room

temperature.

Level of drafting was identified based on the difference of raw-silk mass before and after reaction and based on content of nitrogen, calculated on Keldel method (table 5).

Table 5

Influence of reaction conditions on the level of grafting MEMKAI to the silk

Duration of the reaction	Mass of raw-silk after reaction, gr	Overweight, %
1	0,2035 / 0,2024	1,75 / 1,2
2	0,2151 / 0,2044	7,35 / 2,4
3	0,2201 / 0,2050	10,00 / 2,5

Note: 1) in numerator – at temperature 323 K , in denominator – 313 K

2) mass of silk-raw till reaction – 0,2000gr

Thus, it was shown by us first time the opportunity of passing grafted copolymerization of MEMKAI with natural silk-raw at expense of formation of binary initiating systems between amino groups of sericinum and PS at low temperatures.

In the fig. 9: are shown experimental data of sorption ability of grafted copolymer silk at dyeing with different pigments.

Much more result was received for direct green JH and direct pink fade-proof C. It is typical that during dyeing of ordinary silk with pink fade-proof C, there was received very light shade, and during dyeing the same grafted with modified samples – were very light. Absence of groups-NH₂ in direct yellow K 200 sharply decreases quantity of absorbed pigment. Existence of variable complex formatting groups of direct green JH increases quantity of absorbed pigment.

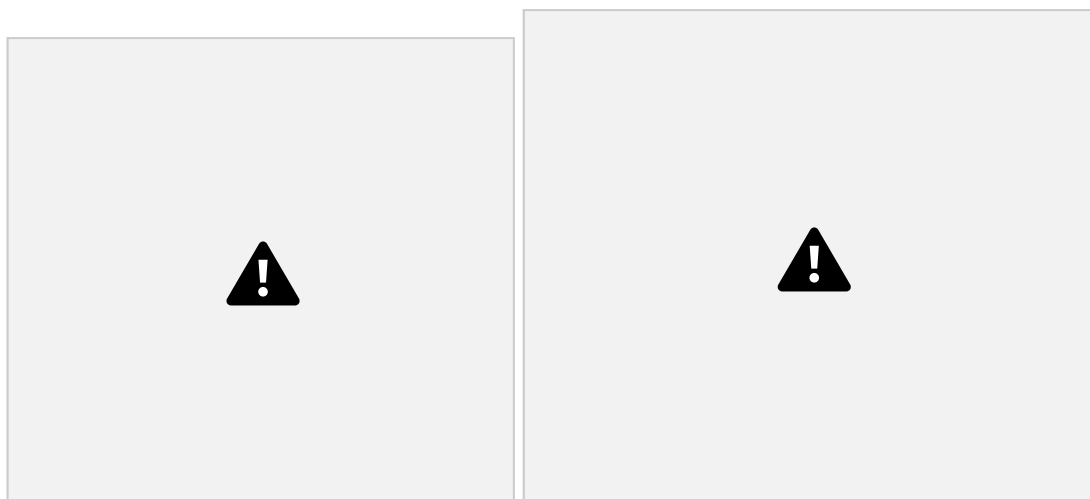


Fig. 9.1. Dependence of quantity of absorption pigment to ordinary (1) and modified (2) silk from the quantity of grafted MEMKAI: direct yellow K. green JH.

Fig 9.2. Dependence of qualities of

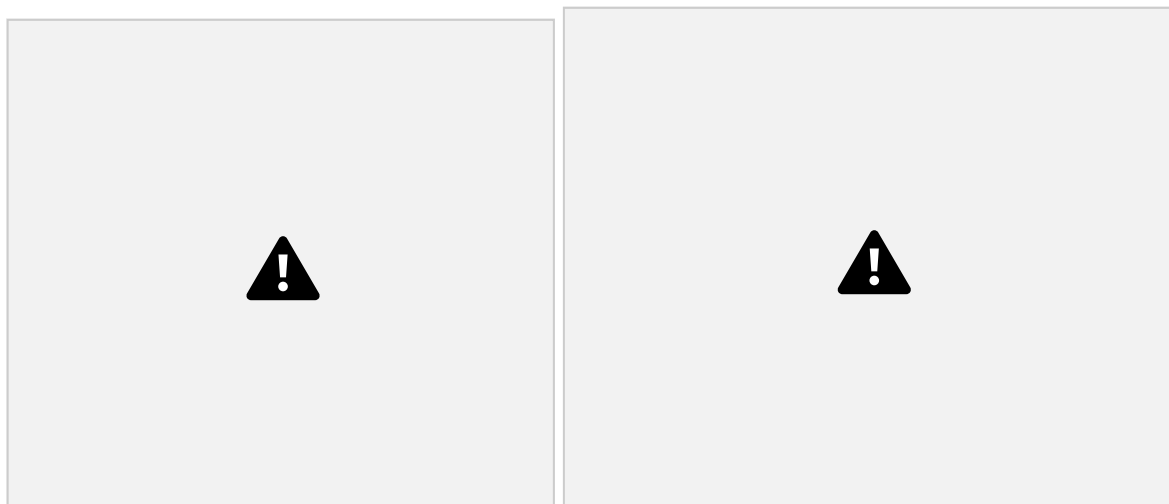


Fig. 9.3. Dependence of quality of absorbing pigments to ordinary (1) and modified (2) silk from the quantity of grafted MEMKAI: pink C. active yellow.

Fig. 9.4. Dependence of quantity of

In order to establish optimal parameters of dying process and sustainable fixing of pigment there was paid attention to concentration of pigment and fixer, temperature and duration of fixing to covalent fixation of active dyers. Quantities of pigments on the fiber were identified through colorimetric of solutions of dyed samples in concentrated sulphuric acid. The object of the research was chosen active dyers.

Produced experimental data are shown in figures 10-13.

When using MEMKAI of maximal fixations of pigment gains significantly lower rather than (fig. 11), DSU. For the optimal quantity for DSU can be considered 60-100 gr/dm³, for MEMKAI - 2-3 gr.

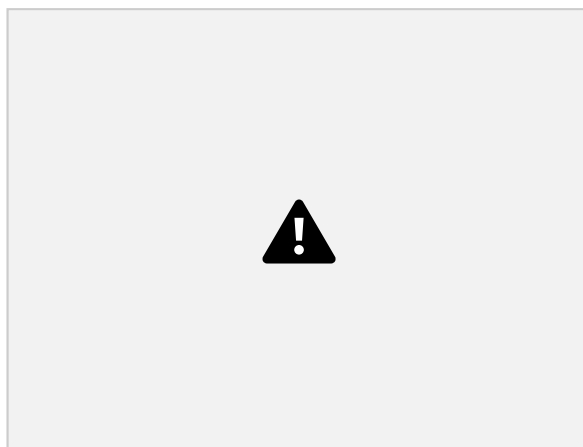
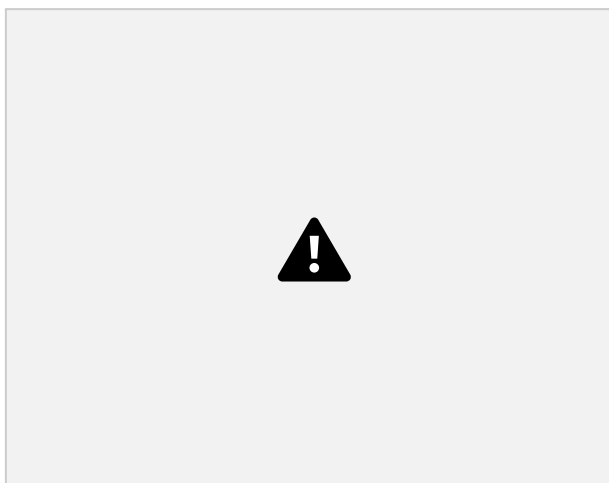


Fig. 10. Dependence of fixation of blue 4 SSh on concentration in dyeing bath



specimen of MEMKAI (1) and DCU (2) on fixation level of active blue 4SSh on Fig.11. Influence of concentration of fiber

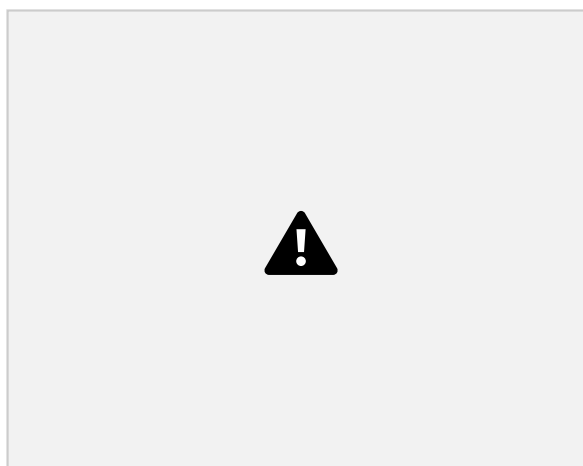


Fig 12. Dependence of levels of fixation of active blue 4 SSh at temperature of MEMKAI processing

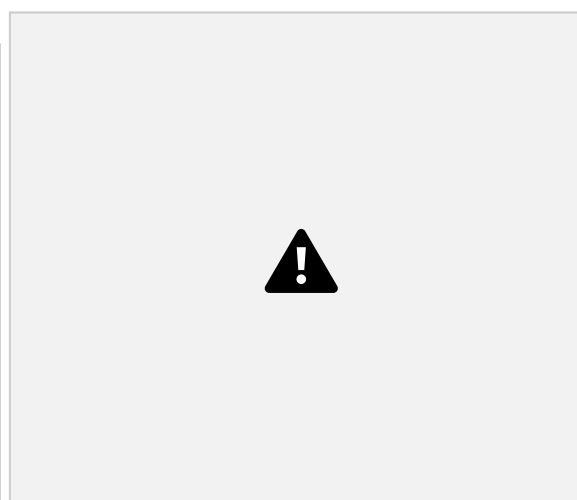


Fig 13. Dependence of levels of fixation of active blue 4 SSh at time of fixing MEMKAI

Indicators of density of dyed silk fibers samples, modified with poly quarternary ammonium salts that belong to wet processes on GOST 9733-61 are given in the table 6. Received data show that fixation of all researched pigments increase on 20-70 %.

Indicator of the durability of pigment of samples is brought in the table 7. Thus here is revealed opportunity of producing physical-mechanical durable fabrics from natural silk while using active dyers on «Kosa-buyak» method. There was established mode of dyeing and fixing protein bases for silk fabrics from natural silk. Structure of dyeing bath (gr/sm³): dyer -4-5, cookery salt-10, 30%-acetic acid and calcinated powder -1. Duration of dyeing - 1 minute at temperature 363-368 K. Fixing: MEMKAI -2-3 gr/sm³ during 10 minutes at temperature 363-368 K. Washing: sulphonol -2 gr/sm³ during 20 minutes at temperature 353-363 K and

consequently in warm and cold water.

75

Table 6

Influence of processing by specimen MEMKAI on fixation of active pigments, gr/kg per fiber

Dyer	Not processed with MEMKAI	Processed with MEMKAI
Active light red 5 SX	13,0	16,5
Active blue 4 SSh	32,5	82,0
Active green 5J	13,5	45,5
Procyon blue P ₃ R	9,0	40,0
Astasia blue NVR	12,0	25,0
Active blue 53Sh	11,2	29,0
Cyathium bacron scarlet R	8,0	30,0

Table 7

Characteristics of sustainability of pigments (rate) of active dyers on natural silk

Dyer	Not processed with MEMKAI		Processed with MEMKAI	
	to soap	to sweat	to soap	to sweat
Active light red 5 SX	3-4/3	2,5-3/3	4,5-5/5	4,5-5/5
Active blue 4 SSh	4/3	3/3	4-5/5	5/5
Active green 5J	4/3	3/3	5/5	4,5-5/5
Procyon blue P ₃ R	3-4/3	2,5-3/3	4,5-5/5	4,5-5/5
Astasia blue NVR	3/3	3/3	5/4	5/4,5-5
Active blue 53Sh	4/3	2,5-3/3	5/5	5/4
Cyathium bacron scarlet R	3-4/3	3/3	5/4	4,5-5/3

We can conclude that grafting MEMKAI to raw silk unit opens huge

opportunities for improving dye ability of silk fibers, widening intervals of dyeing of widely used dyers that especially important for increasing range of silk fabrics for national clothes, particularly, in Central Asian countries.

In the beginning of fifth chapter of the dissertation work «**Practical and economical aspects and using protein fiber in modifying on the basement of their thread**» there were presented technological scheme of producing polymer compositions based on PS DMAMAOE AB in accordance with glycerin and water, also effective technologies of modifying wool fibers developed by polymer compositions (fig. 14).

There was created technological scheme based on formulation in accordance with optimal compound of PS DMAMAOE AB, glycerine and preparing polymeric composition in presence of water and its components (polymeric salt, glycerins, water), that components of composition passes to the tank of mixing (II) through meter (I) and is mixed during 30-80 minutes in a room temperature. then final product is transferred to the tank of spinning (III) and is spun into a natural fiber.

76

I- meters; II
reactor; III
special
volume tank.

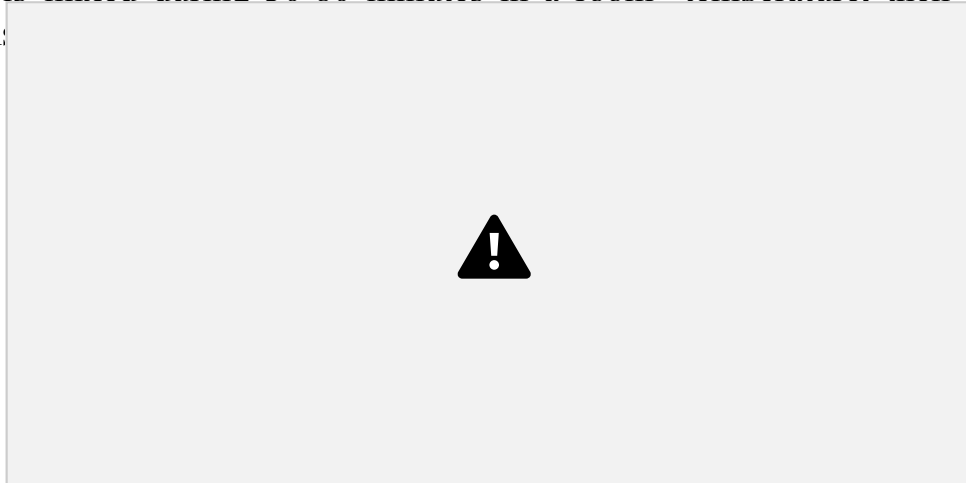


Fig. 14. Technological scheme of preparing water-soluble polymeric compositions for modifying protein fibers.

Also there was designed developed technological order to get silk fiber based on the results of scientific-practical researches on modification of protein fibers with water-soluble polymer compositions based on high-molecular CSAS.

In the final chapter results of development were approbated in LLE «Khorazm gilamlari» and LLE «Nurli tong silk» and given in details developed claimed technological order and technical conditions of processing modification of protein fibers of silk and wool, technical-economical calculations and prospective values of project.

CONCLUSION

While conducting dissertation work on creating water-soluble polymer compositions on the basis of PS DMAMAOE AB with glycerin, and main scientific and practical results on usage them in modifying wool fibers we can make the

following conclusions:

1. On dissertation there was developed scientific basement of creating water soluble polymer compositions based on PS DMAMAOE AB in accordance with glycerin and was established scientific regularity of free-radical polymerization of monomer quaternary ammonium salts of DMAMAOE AB in presence of initiator, at temperature 343 K in environment of known organic solvent.

2. Developed water-soluble compositions, first of all, were used for ennoblement of protein fibers. There was set that existence of compositions of different poly-functional groups in chemical structure rarely decreases fiber breakage and improves physical-mechanical properties. By electronic -microscopic and sorption researches of wool fibers there was shown surface smoothing of fiber layer and density of their microstructure which is very important in their following processing as well, i.e durability to fiber breakage increases to 45% and variation coefficients decrease from 33,7% to 26,1%. There was observed decreasing rove breakage while knitting from 207 pc per 1000 rotating/hour till 96, 28% and improvement of yarn quality on variation coefficient on explosive load.

77

3. There was observed alignment of supramolecular surface of woolen keratin due to formation of complexes between fiber and macromolecules and improving physical-mechanical properties, also was approved that fiber becomes more stable and less tight based on the experiment.

4. Experimental tests conducted in the conditions of LLE «Khorazm gilamlari», there were established that using polymer compositions which was developed by us for processing protein fibers and yarns, resulted in perfection of their physical-mechanical and also technological properties and in accordance with requirements GOST as well. Based on conducted researches there was developed technological order on modification of protein fibers with water-soluble polymer composition solutions based on PS DMAMAOE AB with economically effect for the amount 156 million soums in 2016.

5. There was also proved that grafting MEMKAI to raw-silk unit opens huge opportunities for improving dyeability of natural silk, and for widening intervals of dyeability of widely used dyers that extremely is important for increasing range of fabrics for national clothes, especially in Central Asian region and there was developed grafting MEMKAI link to raw-silk opens big opportunities to improve dyeability of natural silk, widening dyeing interval of used dyers which is very important for increasing range of fabrics for national clothes, especially in Central Asian region. There was developed technological order for silk fiber based on scientific-practical researches results on modifying protein fibers with water soluble HM CSAS substances polymer compositional solutions and in it was implemented in 2016 in LLE «Nurli tong silk» with annual economic efficiency for 252 million soums also at the same time developed regime of dyeing and grafting the basements of silk fabrics from natural silk.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Давлатов Р.М., Исмаилов Р.И. Модификация белковых волокон.// Монография, Издательство «Навруз» – Ташкент, 2016., 160 с. 2. Исмаилов Р.И., Давлатов Р.М., Аскарлов М.А. Физико-химические свойства полимерной композиции на основе поличетвертичной соли N,N диметиламиноэтилметакрилата и их влияние на свойства шерсти // Композиционные материалы – Ташкент, 2001. -№ 2. -С. 4-8. (02.00.00.№4). 3. Исмаилов Р.И., Давлатов Р.М., Аскарлов М.А., Алимов А.Э., Мирзаев Б.А., Тулаганов А.Т. Применение полимерной композиции для облагораживания шерстяных волокон и модификация диацетатных волокон // Композиционные материалы – Ташкент, 2001. -№3. -С. 109-111. (02.00.00.№4).
4. Исмаилов Р.И., Давлатов Р.М., Максумова А.С., Исмаилов И.И.Ташпулатов Ю.Т. Изучение влияния полимерной композиции на основе поличетвертичной соли на свойства шерстяных волокон и пряжи на их основе // Докл. АН РУз. - Ташкент, 2002. -№ 2. - С. 47 - 49 (02.00.00.№8)
5. Davlatov R.M. Development of optimal composition of solution of polimer composition in order to refine regenerated protein fiber and researching its physical-chemical feature // Advanced Materials Research. Trans Tech Publication, (Applied Mechanics and Materials), -P. 464-470., Swiiztrlend, Apr. 22, 2014

(02.00.00.№1)

6. Davlatov R.M. Improvement of technological properties of natural woolen fibres by solutions of a polymeric composition // Advanced Materials Research. Trans Tech Publication, (Applied Mechanics and Materials), - P. 471- 476.

-Swiiztrlend, Apr. 22, 2014 (02.00.00.№1)

7. Давлатов Р.М., Исмаилов Р.И. Исследование полимеризации N,N–диметил-аллил-β–метакрилоилоксиэтиламмоний бромида и её взаимодействие с кератином натуральной шерсти // Химия и хим. технология - Ташкент, 2015. -№1. - С. 35-39 (02.00.00.№3)

8. Исмаилов Р.И., Давлатов Р.М. Исследование термических свойств модифицированных шерстяных волокон // Композиционные материалы - Ташкент, 2015. -№ 3 . -С.35-37 (02.00.00.№4)

9. Давлатов Р.М., Исмаилов Р.И. Изучение влияния состава раствора композиции на разрывные показатели модифицированного шерстяного волокна // Композиционные материалы - Ташкент, 2015.-№ 4.-С.91-93. (02.00.00.№4)

10. Исмаилов Р.И., Давлатов Р.М. О влиянии природы поверхностно активных веществ на физико-химические свойства композиции и эпиламированного шерстяного волокна // Вестник Таш ГТУ- Ташкент, 2016. -№ 1. -С. 70-74 (02.00.00. №11)

79

11. Давлатов Р.М., Исмаилов Р.И., Ташпулатов Ю.Т., Исмаилов И.И., Максумова А.С. Свободно-радикальная полимеризация мономерной четвертичной аммониевой соли N, N-диметиламиноэтилметакрилата с аллилбромидом и ее взаимодействие с кератином натуральной шерсти //Проблемы текстиля, 2008, -№ 1, -С.56-59 (05.00.00. №17)

12. Исмаилов Р.И., Давлатов Р.М., Аскарлов М.А. Изучение влияния водорастворимой композиции на основе поличетвертичной соли N,N диметиламиноэтилметакрилата // Узб. хим. журнал – Ташкент, 2001. -№ 4.-С. 44-46. (02.00.00.№ 6)

13. Давлатов Р.М. Влияние полимерных композиций на физико механические свойства натуральной шерсти // Композиционные материалы - Ташкент, 2015. -№1. - С. 32-34(02.00.00.№4)

II бўлим (II часть; II part)

14. Давлатов Р.М., Исмаилов Р.И. Крашение натурального шелка активными красителями по методу «Коса-буяк» модифицированного четвертичными аммониевыми солями // Известия ВУЗов. Прикладная Химия и Биотехнология - Иркутск, 2016.-№ 3. – С. 147-150

15 Davlatov R.M. The effectiveness of using polymer composition during the modification of protein fibers // Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research - USA, 2014. -vol. 1, -P. 66-69.

16. Давлатов Р.М. Влияние полимерных композиции на физико

механические свойства натуральной шерсти и пряжи на их основе // Научный вестник - Тамбов, 2014. -№2. – С. 135-144.

17. Davlatov R.M., Ismailov R.I. Chemical modification of natural silk under redox of oxidized – reduced initiated system.// East European Scientific Journal (Warsaw, Poland), 2015. -№ 4 (4). - vol. 1, -P. 122-126

18. Davlatov R.M., Ismailov R.I. Synthesis of natural silk with β methacrylicethyl-N,N- dimethylmethylenecarboxylammoniumiodine in the presence of catalys oxidized/reduced systems// Advanced Materials and Structural Engineering, London, 2016, -P. -510-511.

19. Давлатов Р.М. Облагораживание шерстяного волокна с целью предохранения его от механических разрушений // Журнал «Научный Альманах», Россия, г.Тамбов , № 6 (8) 2015, -С.136-142.

20. Davlatov R.M. Inflience Of Polymeric Composition On Physics – Mechanical Feature Of Natural Wool // THERMAM 2014, Abstracts Proceedings: International conference on Thermophysical and Mechanical Properties of Advanced Materials, 12-15 June, 2014. – Izmir. -Turkey, 2014, -P. 142.

21. Исмаилов Р.И., Давлатов Р.М. Гарибян И.И. Эпиламирование шерстяного волокна полимерным катионным поверхностно-активным веществом // Новое в технике и технологии в текстильной и легкой промышленности: Материалы докл. междун. науч. техн. конф. 25-26 ноября 2015. - Витебск, 2015. -С. 349-350.