

**TOSHKENT TO‘QIMACHILIK VA YENGIL SANOAT INSTITUTI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.03/30.12.2019.T.08.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH ASOSIDAGI
BIR MARTALIK ILMIY KENGASH**

TOSHKENT TO‘QIMACHILIK VA YENGIL SANOAT INSTITUTI

KADIROVA NARGIS RUSTAM QIZI

**IKKILAMCHI SELLYULOZA VA CHARM SAQLOVCHI TOLASIMON
MASSANI FIZIK-KIMYOVIY MODIFIKATSIYASI**

05.06.02 – To‘qimachilik materiallari texnologiyasi va xomashyoga dastlabki ishlov berish

**KIMYO FANLARI BO‘YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Toshkent – 2024

UO'K: 676.24:675.81

Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам

Contents of dissertation for doctor of philosophy (PhD) on chemical science

Kadirova Nargis Rustam qizi

Ikkilamchi selluloza va charm saqlovchi tolasimon massani fizik-kimyoviy modifikatsiyasi.....3

Кадирова Нургис Рустам кизи

Физико-химическая модификация вторичной целлюлозо- и кожесодержащей волокнистой массы.....21

Kadirova Nargis Rustam kizi

Physico-chemical modification of secondary cellulose- and leather-containing fibrous mass39

E'lon qilingan ishlar ro'uxati

Список опубликованных работ

List of published works.....42

**TOSHKENT TO‘QIMACHILIK VA YENGIL SANOAT INSTITUTI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.03/30.12.2019.T.08.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH ASOSIDAGI
BIR MARTALIK ILMIY KENGASH**

TOSHKENT TO‘QIMACHILIK VA YENGIL SANOAT INSTITUTI

KADIROVA NARGIS RUSTAM QIZI

**IKKILAMCHI SELLYULOZA VA CHARM SAQLOVCHI TOLASIMON
MASSANI FIZIK-KIMYOVIY MODIFIKATSIYASI**

**05.06.02 – To‘qimachilik materiallari texnologiyasi va xomashyoga
dastlabki ishlov berish**

**KIMYO FANLARI BO‘YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2024.1.PhD/K747 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat institutida bajarilgan. Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus va ingliz (rezyume)) Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat instituti huzuridagi Ilmiy kengash veb-sahifasida (www.ttyesi.uz) va "Ziyonet" Axborot-ta'lim portalida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Rafikov Adxam Salimovich
kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Yuldashev Sherzod Abdullayevich
kimyo fanlari doktori, professor

Xudayberdiyeva Dilfuza Baxramovna
texnika fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot:

Toshkent kimyo texnologiya instituti

Dissertatsiya himoyasi Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat instituti huzuridagi DSc.03/30.2019.T.08.01 raqamli Ilmiy kengash asosida bir martalik Ilmiy kengashning 2024 yil 11 dekabr soat 14⁰⁰ dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 100100, Toshkent shahri, Shoxdjaxon ko'chasi 5-uy. Tel.: (99871) 253-32-02, faks: (99871) 253-36-17; e-mail: titlp_info@edu.uz).

Dissertatsiya ishi bilan Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat institutining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (212-raqam bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 100100, Toshkent shahri, Shoxdjaxon ko'chasi 5-uy. Tel.: (99871) 253-32-02, faks: (99871) 253-36-17

Dissertatsiya avtoreferati 2024 yil 26 noyabr kuni tarqatildi.
(2024 yil 26 noyabrdagi 212 – raqamli reyestr bayonnomasi).



X.H. Kamilova

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash asosidagi bir martalik ilmiy kengash raisi, t.f.d., professor

A.Z. Mamatov

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash asosidagi bir martalik ilmiy kengash kotibi, t.f.d., professor



I.A. Nabiyeva

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash asosidagi bir martalik ilmiy kengash ilmiy seminar raisi, t.f.d., professor

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Jahonda soʻngi yillarda konstruktiv, pardali, qadoqlash, shu jumladan tolali materiallarning ustuvorligi tendentsiyasi biroz oʻzgardi: sintetik materiallardan koʻra tabiiy materiallar va mahsulotlarni qoʻllash yetakchi oʻrinlardan birini egallamoqda. Bu, birinchi navbatda, ekologik xavfsizlik, atrof-muhit va aholi salomatligini asrash boʻyicha gʻamxoʻrlik va biologik parchalanmaydigan sintetik materiallarning bartaraf etilmaydigan xavflarini hisobga olishni taqazo etadi. Afsuski, tabiiy zahiralari va tabiiy xom ashyoni yetishtirish va yangilash imkoniyatlari makon, vaqt va iqlim sharoitlari bilan cheklangan. Shu bilan birga, barcha sellyuloza-qogʻoz, ayniqsa terini qayta ishlash korxonalarida hosil boʻladigan katta miqdordagi texnologik chiqindilar, shuningdek, maishiy tolali chiqindilardan foydalanish muhim ahamiyatga ega hisoblanadi.

Jahonda tolali va charm chiqindilarni qayta tiklash, ular asosida keng turdagi maʼlum boʻlgan va yangi materiallarni yaratish, ularni ishlab chiqarish texnologiyasini yaratishga yonaltirilgan ilmiy-tadqiqot ishlari olib borilmoqda. Bu borada, tadqiqotlar sanoat va maishiy chiqindilarning sellyulazali asosiy tarkibiy qismi – makulatura asosida qadoqlash qogʻozi va karton ishlab chiqarishga, terini qayta ishlash korxonalarida hosil boʻladigan oshlangan charm chiqindilarini qayta ishlashga, polisaxarid va oqsil tabiatli tiklangan ikkilamchi xomashyodan modifikatsiyalangan tolasimon massa va tegishli maxsulotlar yaratishga yonaltirilmoqda. Ushbu chiqindilarni qayta ishlash orqali qogʻoz va charm-poyabzal sanoati uchun maqsadli maxsulotlar ishlab chiqarish, ekologik muammolarni kamaytirish va ayni paytda iqtisodiy samaraga erishishga alohida eʼtibor berilmoqda.

Oʻzbekiston Respublikasida qoramol va qoʻy terisidan teri ishlab chiqarishga ixtisoslashgan bir qator korxonalar faoliyat koʻrsatmoqda va bu soha mamlakat iqtisodiyotining ustuvor yoʻnalishlaridan biriga aylanib bormoqda. Tolali mayishiy chiqindilarni qayta ishlash, kollageni oshlanmagan teridan ajratib olish va foydalanish, xromlangan terini qayta ishlash yuzasidan keng qamrovli chora-tadbirlar amalga oshirilib, muayyan natijalarga erishilmoqda. 2022-2026 yillarda Yangi Oʻzbekistonnig taraqqiyot strategiyasida “2026 yilga qadar maishiy chiqindilarni yigʻishni 100 foizga, ularni qayta ishlash darajasini 21 foizdan 50 foizga yetkazish”¹ muhim vazifalari belgilab berilgan. Ushbu vazifalarni amalga oshirishda, jumladan, teri chiqindilari kiritilgan tolali materiallarning tuzilishi va xossalari sezilarli taʼsir koʻrsatadigan chiqindilarni fizik-kimyoviy modifikatsiyasi va fazalar chegarasida sodir boʻladigan jarayonlari tadqiq etish, teri chiqindilarini maqsadli qayta ishlash, chiqindilaridan ekologik toza, biologik parchalanadigan tolali maxsulot ishlab chiqarish texnologiyalarini yaratish muhim ahamiyat kasb etmoqda.

Oʻzbekiston Respublikasi Prezidentining 2024 yil 4 yanvardagi PF-5-son “Chiqindilarni boshqarish tizimini takomillashtirish va ularning ekologik vaziyatga salbiy taʼsirini kamaytirish boʻyicha chora-tadbirlar toʻgʻrisida”gi farmoni, 2017 yil 25 avgustdagi PQ-3244-sonli “Respublikada sellyuloza va qogʻoz mahsulotlari

¹ Oʻzbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-son “2022-2026 yillarga moʻljallangan Yangi Oʻzbekistonning taraqqiyot strategiyasi toʻgʻrisida”gi Farmoni

ishlab chiqarish bo'yicha qo'shimcha quvvatlar tashkil etish to'g'risida"gi Qarori hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada hizmat qiladi.

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi. Mazkur tadqiqot respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII "Kimyo, kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar" ustuvor yo'nalishiga muvofiq bajarilgan.

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Atrof-muhit muammolarini hal qilishda oshlangan va oshlanmagan teri chiqindilarini qayta ishlash va utilizatsiya qilish bilan xorijda Velusami M., Bhavya B., Jiri P., Marina V., Silvia P., Jiri P., Dalev P., Murali S, Simeonovlar shug'ullanishgan. Bu erda asosiy e'tibor chiqindilarni kompleks boshqarish tamoyillariga va qayta ishlashni bir necha turlariga qaratilgan. Qog'oz sanoati uchun qayta ishlangan materiallardan tola ishlab chiqarish bo'yicha tadqiqotlar Zhibin X., Amit Ch., Li T., Mayk R., Yonghao Ni, Min D., Mingxing S., Bin Ch., Hongyi X., Dingfan Zh., Zhixiu H., Lan Y., Yutao W. va boshqalar tomonidan o'tkazilgan.

Respublikamizda sellyuloza saqlovchi chiqindilarni qayta ishlash sohasi bo'yicha tadqiqotlar G. Rahmonberdiev, A.A. Ataxanov, I.A. Nabieva va boshqalar tomonidan bajarilgan. Teri sanoati chiqindilarini qayta ishlash muammolari S.X. Karimov, M.Sh. Hakimova, S.Sh. Toshpo'latov, T.J. Qodirov va boshqalar tomonidan o'rganilgan. Yirik qoramol terisi chiqindilaridan olingan oqsil gidrolizatidan va uning payvand sopolimerlaridan paxta kalavasini oxarlashda ijobiy natijalarga erishildi. Oshlangan chiqindilarni fizik-kimyoviy modifikatsiyalash, tarkibida ham sellyuloza, ham oqsil chiqindilari bo'lgan modifikatsiyalangan tolali massani ishlab chiqarish, tadbiiq qilish va ulardan foydalanish masalalari bo'yicha tadqiqotlar yetarlicha o'tkazilmagan.

Tadqiqotning dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari rejalari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat institutining ilmiy-tadqiqot ishlari rejasiga muvofiq OT-F-7-16 "Mahalliy xomashyodan foydalangan holda termoelastoplastlar va qatlamli materiallarni ishlab chiqarish, xossalari va qo'llanilishi" (2017-2020) va IL-4821091581 "Sellyulozali to'qimachilik materiallarini biokimyoviy modifikatsiyalash" (2022-2024 yy.) mavzusidagi fundamental loyiha doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi: ikkilamchi sellyuloza, oshlangan va oshlanmagan teri chiqindilari asosidagi tolalisimon massaning fizik-kimyoviy modifikatsiyasi va amaliy xossalari aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

oshlangan va oshlanmagan teri chiqindilarini ishqoriy modifikatsiyalashning konsentratsiyasi va harorat-vaqt rejimlarini aniqlash;

ikkilamchi sellyuloza va modifikatsiyalangan teri chiqindilari asosida tolali massa tayyorlash usulini ishlab chiqish;

ikkilamchi sellyuloza va teri chiqindilari asosida tolali chiqindilarni modifikatsiyalash jarayonlari kimyoviy jihatlarini aniqlash;

modifikatsiyalangan tolali massaning morfologiyasi va element tarkibini tadqiq etish;

tolali massaning fizik-mexanik xossalarini modifikatsiya qiluvchi reagentning tabiati va konsentratsiyasiga, modifikatsiyalash sharoitlari va rejimi, tolali massani maydalash darajasiga bog'liqligini aniqlash;

ikkilamchi sellyuloza, oshlangan va oshlanmagan teri chiqindilari va yelimlovchi modda asosida tolali massani fizik-kimyoviy modifikatsiya qilish texnologiyasini ishlab chiqish, va modifikatsiyalangan tolasimon massasini amaliy qo'llash sohalari topish.

Tadqiqotning ob'ekti: qoramol xom terisi, oshlangan teri chiqindilari – xrom qirindisi (XQ), kollagensaqlovchi eritma (KE), akril emulsiyasi (AE), MS-6 sinf makulaturasi, natriy gidroksid va natriy karbonat.

Tadqiqotning predmeti: tolali chiqindilarga ishqoriy ishlov berish jarayonlari, suspenziyaning elektrokinetik xossalari, modifikatsiya jarayonlari kimyosi, modifikatsiyalangan xrom qirindisi va tolali materialning morfologiyasi, elementar tarkibi, fizik-mexanik va termik xossalaridir.

Tadqiqotning usullari. Dissertatsiyada fizik-kimyoviy va elektrokinetik tadqiqot usullari, eksperimental namunalarni fizik-mexanik tekshirish usullari, termogravimetrik (TGA) va differensial-termik analiz (DTA), IQ-Furye spektroskopiyasi (FT-IR), skanerlovchi elektron mikroskopiya (SEM), SEM-EDS element tahlillari qo'llanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

oshlanmagan va xromli oshlangan teri chiqindilarini ishqoriy modifikatsiyalashning samarali usuli amalga oshirilgan va xrom qirindilarining ishqoriy modifikatsiyasidan so'ng tolali suspenziyaning elektrokinetik potentsialining va uning barqarorligini oshishi isbotlangan;

xrom qirindilarining ishqor eritmasi bilan o'zaro ta'sirida teri kollagenining qisman gidrolizlanishi natijasida yangi qutbli amino- va karboksil guruhlarning shakllanishi, eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi asosida ishqoriy gidrolizlanish geterogen reaksiyasining asosiy kinetik parametrlari aniqlangan;

ishqoriy modifikatsiya jarayonida xrom qirindilarining o'zaro tikilish darajasining oshishi, xrom qirindilarining oqsil makromolekulalari va chiqindi qog'oz sellyulozasi o'rtasida molekulalararo vodorod bog'larining shakllanishi aniqlangan;

tolali suspenziyaning yuqori elektrokinetik potentsiali, modifikatsiyalangan oqsilning sellyuloza bilan molekulalararo o'zaro ta'siri, xrom ionlarining tolalarning azot va kislorod atomlari bilan yangi koordinatsion bog'lari, tolali massani akril emulsiyasi yoki kollagen bilan yelimlanishi sirt morfologiyasi va ular asosida olingan qadoqlash qog'ozining yuqori fizik-mexanik xususiyatlariga olib kelishligi aniqlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

oshlangan va oshlanmagan charm qoldiqlari, makulatura va akril emulsiya asosida modifikatsiyalangan tolali massasi olindi va undan qadoqlash qog‘ozi va poyabzal pataklari ishlab chiqilgan;

tolasimon massa hosil bo‘lishi uchun yelimlovchi sifatida qoramol terisi kollagenining afzalliklari, u qo‘llanilganda nafaqat adgeziya, balki kimyoviy kondensatsiya jarayoni ham sodir bo‘lishligi isbotlangan;

tolasimon massani maydalash va unga akril emulsiya va kollagen asosidagi yelimlovchi moddani qo‘llash sharoitlari ishlab chiqilgan, maydalash darajasi va tola uzunligini uning xususiyatlariga ta’siri aniqlangan;

modifikatsiyalangan xrom qirindisi va tolali massasining mikro tuzilishi, elementar tarkibi, morfologiyasi, termo va fizik-mexanik xossalari, kompozit qog‘oz va asosiy poyabzal patagining adgeziyasi va elastikligining yaxshilanishi aniqlangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchligi. Natijalarning molekulalararo o‘zaro ta’sirning zamonaviy nazariyasiga, matematik statistika qonunlariga muvofiqligi hamda fizik va kimyoviy usullar – IQ-Furye spektroskopiyasi, elektron mikroskopiya, DTA va SEM-EDS tahlillari yordamida eksperimental tadqiqotlar o‘tkazish bilan asoslanadi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati yangi qutbli guruhlarining paydo bo‘lishiga yordam beradigan, bir vaqtning o‘zida mahsulotning o‘zaro bog‘lanish darajasini oshiradigan xrom qirindilarining ishqoriy modifikatsiyasini o‘rnatilishi bilan izohlanadi. Teri-makulatura-akril emulsiya kompozitsiyasini qizdirish jarayonidagi issiqlik effektlari yelimlovchi reagentining tolalarga adgeziyasini tavsiflaydi. Kollagensaqlovchi eritma yelimlovchi sifatida ishlatilganda, nafaqat adgeziya, balki quyi molekulyar birikmalarning ko‘p miqdorda chiqishi bilan kimyoviy kondensatsiya sodir bo‘lishi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati modifikatsiyalangan tolali massaning asosiy ko‘rsatkichlarini: yuza zichligi, uzilish kuchi va uzilish uzunligi, ikki tomonlama bukilishlar soni sof makulaturadan olingan massaga nisbatan, shuningdek, qayta ishlanmagan teri chiqindilaridan olingan massaga nisbatan ko‘proq darajada yaxshilashi bilan; xromli oshlangan terining ishqor eritmasida modifikatsiyalangan chiqindilari asosiy poyabzal patagi uchun karton va qadoqlash qog‘ozi ishlab chiqarish uchun muhim xomashyo bazasi bo‘lishligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. Ikkilamchi sellyuloza va teri chiqindilarining tolasimon massasini modifikatsiyasi bo‘yicha olingan natijalar asosida:

teri ishlab chiqaruvchi korxonalarida chiqindilarini qayta ishlash, modifikatsiyalangan tolali massa olish usuli “HAMKOR NUR SAVDO” korxonasi amaliyotiga joriy etilgan (“O‘zcharmsanoat” uyushmasining 2024-yil 22-apreldagi 04/25-842-sonli ma’lumotnomasi). Natijada modifikatsiyalangan xrom qirindilarini kompozit o‘rash qog‘ozini ishlab chiqarishda sellyulozani 50% gacha tejash imkoniyatini bergan.

modifikatsiyalangan charm chiqindilari va ikkilamchi sellyulozaning tolali massasi “PRO-OBUV” korxonasida asosiy poyabzal patagi uchun joriy etilgan

(“O‘zcharmsanoat” uyushmasining 2024-yil 22-apreldagi 04/25-842-sonli ma’lumotnomasi). Kompozitsiyaning asosiy tarkibiy qismi charm va qog‘oz chiqindilari bo‘lganligi natijasida poyabzal patagining narxi 20% gacha arzonlashishiga, assortimentning kengayishiga va poyabzal qismlarining fizik-mexanik xususiyatlarini 15 % gacha yaxshilanishiga erishilgan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Mazkur tadqiqot natijalari 12 ta, jumladan 7 ta xalqaro va 5 ta respublika ilmiy-amaliy konferentsiyalarida ma’ruza qilingan va muhokamadan o‘tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e’lon qilinishi. Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha jami 18 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan O‘zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining dissertatsiyalar asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 6 ta ilmiy maqola bo‘lib, shu jumladan, 3 tasi respublika va 3 tasi xorijiy (shulardan 2 tasi Scopus ma’lumotlar bazasiga kiradi) jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiya ishining tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya ishi kirish, to‘rtta bob, xulosa, adabiyotlar ro‘yxati va ilovadan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 111 betni tashkil etadi.

DISSERTASINING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida tadqiqotning dolzarbligi va zarurati, tadqiqotning maqsad va vazifalari asoslangan, ob’ekt va predmet tavsiflangan, tadqiqotning O‘zbekiston Respublikasi fan va texnologiyalarini rivojlantirishning ustuvor yo‘nalishlariga muvofiqligi ko‘rsatilgan, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon etilgan, olingan natijalarning ilmiy-amaliy ahamiyati, tadqiqot natijalarini amaliyotga tatbiq etilishi, chop etilgan ishlar va dissertatsiya tuzilishi haqidagi ma’lumotlar ochib berilgan.

Dissertatsiya ishining **“Sellyuloza va teri chiqindilarini qayta ishlash va modifikatsiyalash muammolari”** deb nomlangan birinchi bobida dissertatsiya mavzusiga oid chop etilgan ishlar manbalari asosida ilmiy tadqiqot va tahlil natijalariga baho berilgan. Qog‘oz va poyabzal ishlab chiqarish uchun tolali massa olish texnologiyasining hozirgi holati tahlil qilingan.

Dissertatsiya ishining **“Tolali chiqindilarni modifikatsiyalash va xossalarini aniqlash usullari”** deb nomlangan ikkinchi bobida tadqiqot ob’yektlarining xarakteristikalarini, modifikatsiyalangan tolali massa va o‘lchov vositasini olish usullari, kompozitsiyaning fizik-kimyoviy va mexanik xususiyatlarini o‘rganish usullari keltirilgan. Bundan tashqari modifikatsiyalangan tola massasidan qadoqlash qog‘ozi va asosiy poyabzal patakleri ishlab chiqarish usullari keltirilgan.

Modifikatsiya jarayonini amalga oshirish uchun, birinchi navbatda, xrom qirindilariga (XQ) 1-5 foizli natriy gidroksid (NaOH) yoki natriy karbonat (Na_2CO_3) eritmasida 1:10 vanna modulida $0,5 \div 3,0$ soat davomida ishqoriy ishlov berildi, keyin $60-65^\circ \text{ShR}$ darajasigacha maydalanish amalga oshirildi. Tolasiimon massa eritmadan ajratildi, suvli idishga joylashtirildi va bir kunga qoldirib, muhit neytral bo‘lgunga qadar suvda yuvildi. 2-3% NaOH eritmasida modifikatsiyalangan XQ, Na_2CO_3 eritmasida modifikatsiyalangan namunaga nisbatan ancha qayishqoq va elastik bo‘ldi.

4-5% NaOH eritmasida modifikatsiya qilingan namuna paxtasimon massaga aylandi, quritilgandan keyin qattiq plastik holatga keldi.

Qadoqlash qog‘ozini quyish uchun modifikatsiyalangan xrom qirindisi (MXQ), makulatura va yelimlovchi polimer – AE yoki KE dan foydalanilgan. MXQ va makulaturaning 50:50 massa nisbatida tayyorlangan tolali massaga nisbatan 2% miqdorida yelimlovchi reagent kiritilib poyabzalning asosiy patagi olindi.

Uchinchi bob, “**Modifikatsiyalangan tolali massasining tarkibi, xossalari va qo‘llanilishi**”da tadqiqot natijalari muhokama qilingan. Tolali massa elektrokinetik zaryadga va katta o‘ziga xos sirt maydoniga ega, shuning uchun butun sistemaning xususiyatlarida sirt hodisalarining ahamiyati katta. Ushbu hodisalarning ta’siri tolali massani suyultirish bilan kuchayadi.

Elektrolitlar tarkibi va konsentratsiyasining o‘zgarishi elektrokinetik potensial o‘zgarishiga olib keladi. O‘lchov natijalari shuni ko‘rsatdiki, teri chiqindilariga ishqoriy ishlov berishdan so‘ng, tolali massaning elektrokinetik xususiyatlari sezilarli darajada o‘zgaradi (1-jadval).

1-jadval

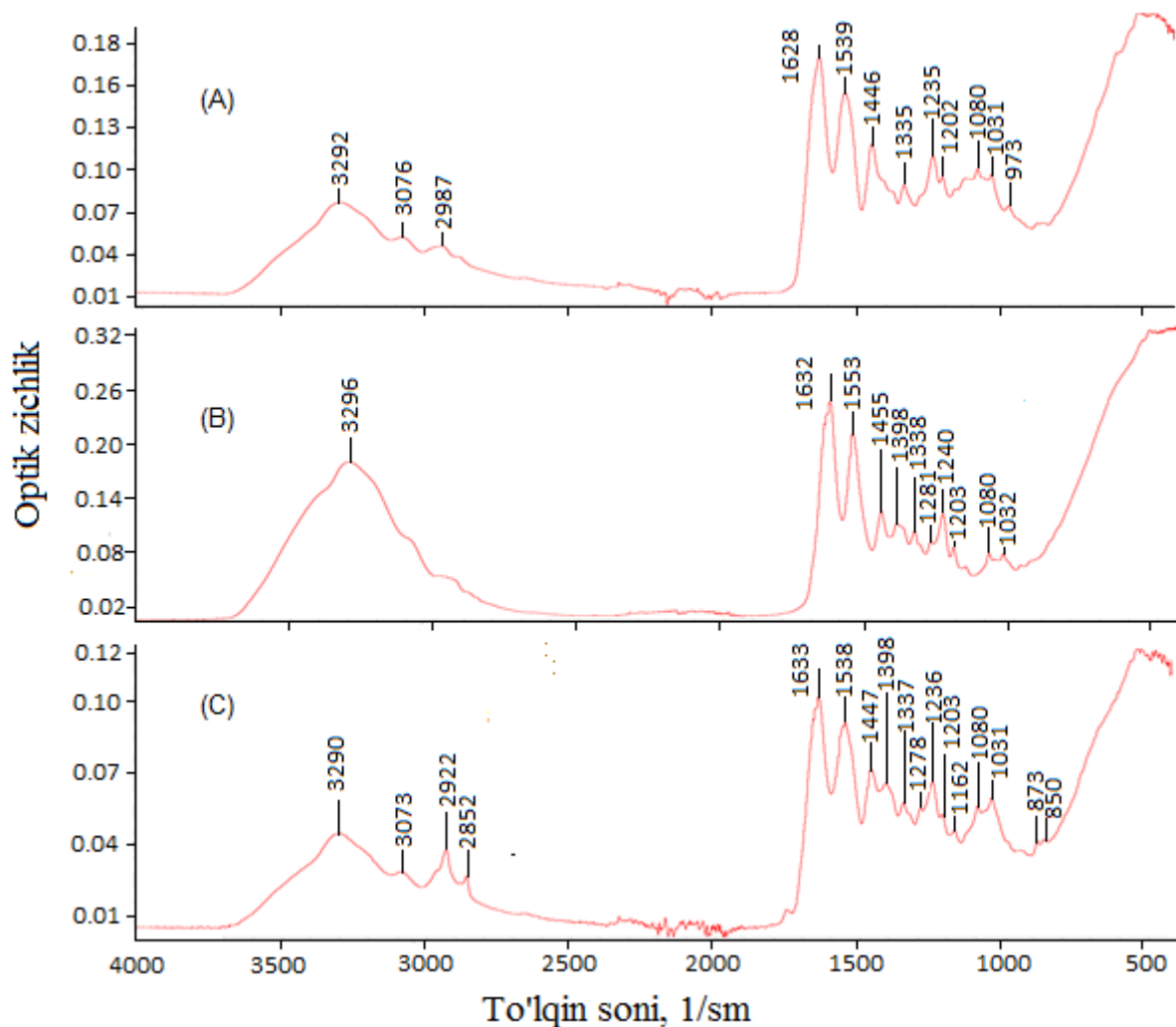
Xrom qirindilari suspenziyasining elektrokinetik xususiyatlari

Ko‘rsatkichlar	Modifikatsiyalanmagan XQ suspenziyasi	MXQ suspenziyasi, $NaOH / Na_2CO_3$ konsentratsiyasi, %				
		1	2	3	4	5
Elektrokinetik potensial, mV	54,6	120,8/ 98,3	142,1/ 98,9	145,4/ 106,6	148,3/ 110,8	129,1/ 109,5
Solishtirma elektr o‘tkazuvchanlik, $\mu S/cm$	14,2	1,13/ 0,48	2,07/ 0,55	2,15/ 0,67	2,21/ 0,79	1,64/ 0,87

1-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, XQ 4% li ishqor eritmasi bilan modifikatsiyalangan so‘ng, EP ortadi va ishqor konsentratsiyasi 5% bo‘lganda, u yana pasayishni boshlaydi. Modifikatsiyalanmagan xrom qirindisining (MNXQ) suspenziyasi MXQ suspenziyasiga nisbatan ko‘proq elektr o‘tkazuvchanligiga ega. MNXQ xom terini qayta ishlash va oshlash jarayonlarida ishlatiladigan elektrolitlarni saqlab qoladi. MXQ yuvish jarayonida bu elektrolitlar namunadan chiqib ketadi. Elektrokinetik parametrlarning qiymatlariga ko‘ra, ishqoriy modifikatsiya uchun 2% natriy gidroksid eritmasi yetarli bo‘ldi. Ishqorning 5% yoki undan yuqori konsentratsiyasida suspenziyaning xususiyatlari yomonlashadi. Na_2CO_3 eritmasi bilan modifikatsiya qilish XQ ning organoleptik xususiyatlari va suspenziyaning elektrokinetik xususiyatlarini sezilarli o‘zgartirmaydi.

Qo‘llanilgan NaOH eritmasining pH qiymati $pH = 12,7-13,0$ (kuchli ishqoriy muhit), Na_2CO_3 eritmasi esa $pH = 10,8-11,5$ (kuchsiz ishqoriy muhit) oralig‘ida bo‘ladi. Ko‘rinib turibdiki, XQ ning mikrotuzilishini o‘zgartirish uchun yuqori ishqoriy muhit talab qilinadi; Na_2CO_3 eritmasining ishqoriyligi kutilgan o‘zgarishlar uchun yetarli emasligi ma’lum bo‘ldi. Suspenziyaning elektrokinetik xususiyatlarini o‘zgarishi XQ ni ishqoriy modifikatsiyasi natijasida uning mikrotuzilishining

o'zgarishi bilan bog'liqligi IQ-Furye spektroskopiya usuli yordamida qayd etilgan (1-rasm).



1-rasm. XQ ning IQ-Furye spektrlari: (A) - ishlov berilmagan, (B) - 2% ishqor eritmasida ishlov berilgan, (C) - 5% ishqor eritmasida ishlov berilgan

XQ ning IQ-Furye spektrlari oqsil moddalar bog'lanishlarining valent (ν) va deformatsion (δ) tebranishlariga xos bo'lgan yutilish chiziqlarini aniqladi: 3292 sm^{-1} da – ν_{N-H}, ν_{O-H} ; 3076 va 2987 sm^{-1} da – ν_{C-H} ; 1628 sm^{-1} da – $\nu_{C=O}$ (amid I yo'lkasi); 1539 sm^{-1} da – δ_{N-H} (amid II yo'lkasi); 1446 sm^{-1} da – ν_{C-H} ; 1335 va 1235 sm^{-1} da – $\nu_{C-N} + \delta_{N-H}$ (amid III yo'lkasi); 1202-973 sm^{-1} da – ν_{C-N}, ν_{C-O} .

2% ishqor eritmasi bilan modifikatsiyalangan XQ ning IQ-Furye spektrlarida quyidagi o'zgarishlar aniqlandi:

1. ν_{N-H}, ν_{O-H} valent tebranishlarning yutilish yo'lkalarining intensivligi va kengligini ortishi, bu gidroksil va aminokislotalar, shuningdek molekulararo vodorod bog'lari sonining ko'payishi natijasidir;

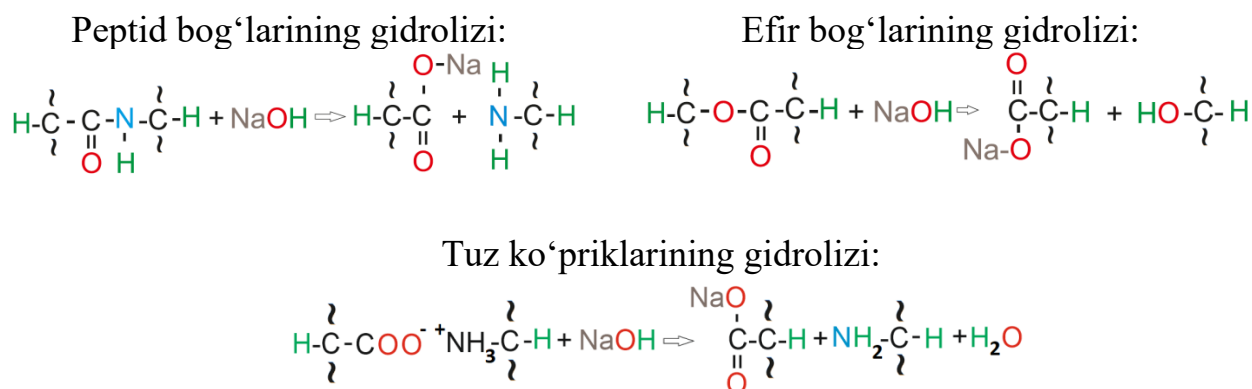
2. Yutilish yo'lkalarining asosan yuqori chastotali sohaga siljishi;

3. 1398 va 1281 sm^{-1} sohada yangi yutilish yo'lkalarining paydo bo'lishi.

5% ishqor eritmasi bilan modifikatsiyalangan XQ namunasida IQ-Furye spektridagi o'zgarish darajasi pasayadi, ya'ni bu spektr modifikatsiyalanmagan

namunaning spektriga yaqin. Ishqor konsentratsiyasi ortishi bilan teri kollagenining gidrolizi kuchayadi va birinchidan, bir-biriga yaqin joylashgan qarama-qarshi zaryadlar neytrallana boshlaydi. Ikkinchidan, zarrachalar dispersiyasining ortishi hisobiga zarrachalarning solishtirma sirt maydoni va shunga mos ravishda umumiy sirt energiyasi ortadi. Bularning barchasi EP ning pasayishiga va tolali suspenziyaning barqarorligi kamayishiga olib keladi.

XQ ga ishqoriy eritma bilan ishlov berilganda oqsil makromolekulasining choklangan strukturasi qisman gidrolizi sodir bo'ladi, teri bo'shashadi, zarrachalar kichikroq bo'ladi. Natriy gidroksid quyidagi sxemalar bo'yicha oqsil makromolekulasi bog'larining uzilishiga olib keladi.



Bunday jarayonlar natijasida dispers faza zarralari yuzasida potensial belgilovchi ionlarning adsorbsiyasi kuchayadi. Zarrachalar o'lchamlarining kichrayishi bilan bir vaqtda adsorbsion qatlamning ion zichligini o'zgarishi, sistemaning EP ni oshirishga yordam beradi. Bunday holda, diffuzion qavatdagi ionlarning umumiy soni kamayadi, chunki XQ ishqoriy modifikatsiyadan so'ng yaxshilab yuviladi. Bu jarayon sistemaning elektr o'tkazuvchanligini pasayishiga olib keladi.

XQ ishqoriy modifikatsiyasining reaksiya tezligi va kinetik bog'liqliklarini aniqlash uchun vaqt o'tishi bilan reagentlar yoki mahsulotlar konsentratsiyasining o'zgarishini o'lchash kerak. Teri tolalarida funktsional guruhlarining konsentratsiyasini aniqlash ushbu guruhlar sonini o'lchashning amaliy imkonsizligi tufayli ma'lum qiyinchiliklarni keltirib chiqaradi. Modifikatsiya reaksiyasining borishini kuzatish uchun eng qulay parametr reaksiya davomida ishqor konsentratsiyasining o'zgarishi hisoblanadi. Eritmadagi elektrolitlar konsentratsiyasini aniqlash uchun ishonchli va qulay fizik parametr eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini qiymati bo'lishi mumkin. Buning uchun birinchi navbatda natriy gidroksid konsentratsiyasi va eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi o'rtasidagi bog'liqlik grafigi chizildi. Ishqor konsentratsiyasi 0,125÷1,25 mol/l (1÷5% massaga nisbatan) qiymatlarida uning konsentratsiyasini eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligiga bog'liqligi to'g'ri chiziqli bo'lib chiqdi.

Kutilganidek, ishqoriy gidroliz reaksiyasi jarayonida reaksiya muhitida natriy gidroksid konsentratsiyasining pasayishi kuzatildi. XQ ning ishqoriy gidroliz

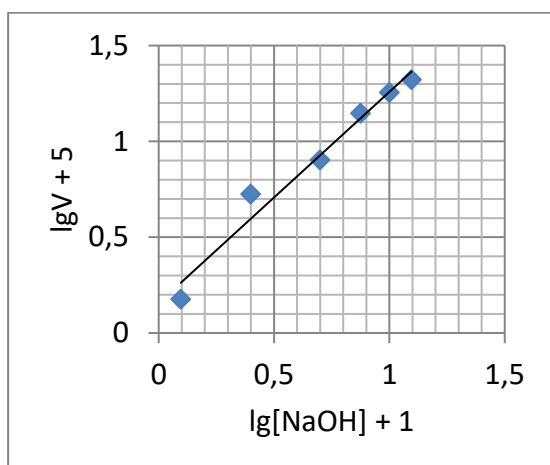
reaktsiyasi geterogen jarayon bo‘lib, unda XQ qattiq fazani ifodalaydi. Ma’lumki, geterogen reaksiya tezligi, gomogen fazada bo‘lgan reagent, bu holda natriy gidroksid konsentratsiyasiga to‘g‘ri proporsionaldir. Shunga ko‘ra, reaksiya tezligi uchun kinetik tenglama quyidagi ko‘rinishga ega:

$$v = k[NaOH]^n$$

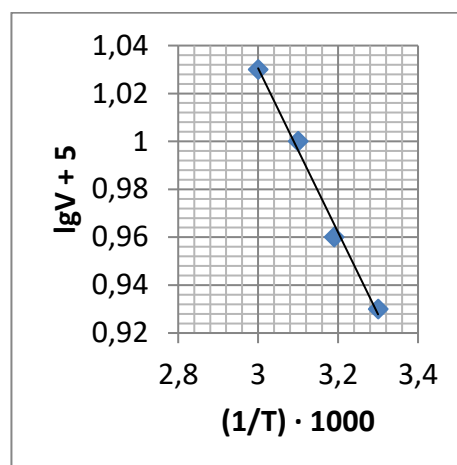
bu yerda v - reaksiya tezligi, mol/(l·s); k - reaksiyaning tezlik konstantasi; $[NaOH]$ – natriy gidroksid konsentratsiyasi; n – natriy gidroksid konsentratsiyasi bo‘yicha reaksiya tartibi.

Reaksiyalarning kinetik parametrlari (k va n) ishqor konsentratsiyasini vaqtga bog‘liqlik grafigini boshlang‘ich to‘g‘ri chiziqli qismi asosida aniqlandi. Reaksiya tezligining ishqor konsentratsiyasiga logarifmik bog‘liqligi tuzildi (2-rasm), hosil bo‘lgan to‘g‘ri chiziqning abscissa o‘qiga og‘ish burchagi tangensi $n=1,05$ reaksiya tartibining qiymatini ko‘rsatadi. Bu shuni anglatadiki, XQ ning ishqoriy gidrolizi reaksiyasi birinchi tartibli kinetik tenglamaga to‘g‘ri keladi va bu reaksiya tezligi natriy gidroksid konsentratsiyasining ko‘tarilishi bilan to‘g‘ri chiziqli ortadi.

Yana bir muhim kinetik parametr reaksiyaning umumiy aktivlanish energiyasidir. Aktivlanish energiyasini (E) aniqlash uchun turli haroratlarda reaksiya tezligining logarifmini temperaturaning teskari qiymati bilan bog‘liqlik grafigi chizilgan (3-rasm).



2-rasm. XQ gidroliz reaksiya tezligining natriy gidroksid konsentratsiyasiga logarifmik bog‘liqligi



3-rasm. XQ gidroliz reaksiya tezligi logarifmini haroratga bog‘liqligi

Hosil bo‘lgan to‘g‘ri chiziqning 3-rasmdagi abscissa o‘qiga og‘ish burchagi tangensidan gidroliz reaksiyasi uchun umumiy aktivlanish energiyasi $E = 33,1$ kJ/mol deb hisoblangan. Bu juda past qiymat bo‘lib, o‘rtacha haroratlarda energiya jihatidan qulay sharoitlarda sodir bo‘ladigan reaksiyalarga xosdir. $30 \div 60^\circ C$ harorat oralig‘ida reaksiyaning harorat koeffitsienti 1,1 ga teng bo‘lib chiqdi, bu esa harorat oshishi bilan reaksiya tezligining biroz ortishidan dalolat beradi.

Kinetik tenglamaga NaOH konsentratsiyasini va shu konsentratsiyadagi reaksiya tezligini qo‘yib, xona haroratida ishqoriy gidroliz reaksiyasi uchun tezlik konstantasi hisoblab chiqildi. Ma’lumotlar 2-jadvalda keltirilgan. Turli haroratlarda

XQ ning ishqoriy gidrolizi uchun reaksiya tezligi konstantasi o'xshash qiymatlarga ega, o'rtacha qiymat $k_{o'rtacha} = 18,5 \cdot 10^{-5}$ bo'lib chiqdi. Bu qiymat xona haroratida ham gidroliz reaksiyasining ancha yuqori tezligini ko'rsatadi.

2-jadval

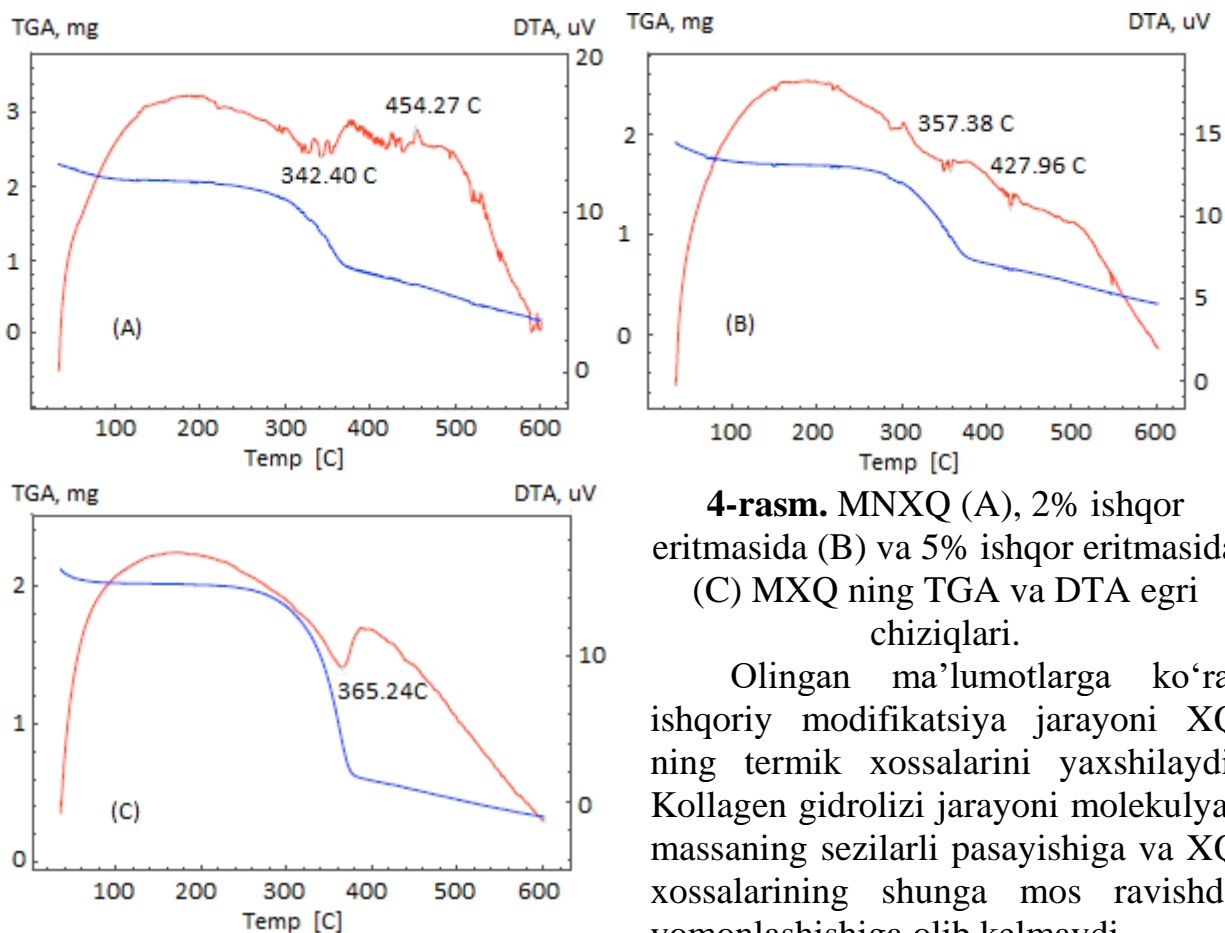
XQ ning ishqoriy gidroliz reaksiyasi tezlik konstantasi

NaOH konsentratsiyasi, mol/l	Reaksiya tezligi, mol/(l·s)	Reaksiyaning tezlik konstantasi, k , 1/s	$k_{o'rtacha}$
0,25	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$22,7 \cdot 10^{-5}$	18,5 · 10 ⁻⁵
0,5	$8 \cdot 10^{-5}$	$16,5 \cdot 10^{-5}$	
0,75	$14 \cdot 10^{-5}$	$18,9 \cdot 10^{-5}$	
1,0	$18 \cdot 10^{-5}$	$18,0 \cdot 10^{-5}$	
1,25	$21 \cdot 10^{-5}$	$16,6 \cdot 10^{-5}$	

NaOH konsentratsiyasi 3-5% bo'lganda, XQ chuqurroq gidrolizi yuqori tezlikda sodir bo'ladi, ehtimol modifikatsiya qilish uchun zarur bo'lganidan ko'proq. Bunday holda, XQ ning tolali tuzilishi buziladi va paxtasimon massa hosil bo'ladi. Chuqur gidroliz tufayli, 4-5% ishqor konsentratsiyasida past molekulyar kollagen bo'laklari hosil bo'lishi bilan XQ ning bir qismi eritmaga o'tadi. Eritmada erkin Cr^{3+} ionlari paydo bo'lib, eritmada yorqin yashil rang paydo bo'ladi.

XQ ning ishqoriy gidrolizi reaksiyasining olingan kinetik bog'liqliklari jarayonning eng maqbul texnologik rejimlarini aniqlash imkonini berdi: natriy gidroksid konsentratsiyasi – 2%, harorat – xona harorati, vaqt – 40-60 minut.

XQ namunalarining termik xossalari o'rganildi. Uchta XQ namunalarining TGA va DTA egri chiziqlari taxminan bir xil shaklga ega. MNXQ ning DTA egri chizig'ida kimyoviy jarayonni tavsivlovchi endotermik va ekzotermik cho'qqilar mavjud (4-rasm). 2% li ishqor eritmasida MXQ namunasida issiqlik effektlarining qiymati kamayadi. MNXQ namunasi termik parchalanishi birinchi bosqichi xona temperaturasida boshlanib, 227°C da tugaydi; MXQ namunasida ushbu bosqich yuqoriroq 247°C gacha davom etadi. Birinchi bosqichda namunalarning massasi ehtimol yutilgan suvning chiqib ketishi hisobiga 12-13,5% atrofida kamayadi. TGA ning ikkinchi bosqichi termokimyoviy parchalanish va kimyoviy kondensatsiya hisobiga massaning intensive kamayishi bilan tafsivlanadi. Namunalarning 600°C gacha umumiy massa yo'qotishi quyidagi qatorda kamayib boradi: MNXQ (92%), 2% li ishqor eritmasida (84%) va 5% li ishqor eritmasida (84%) MXQ.

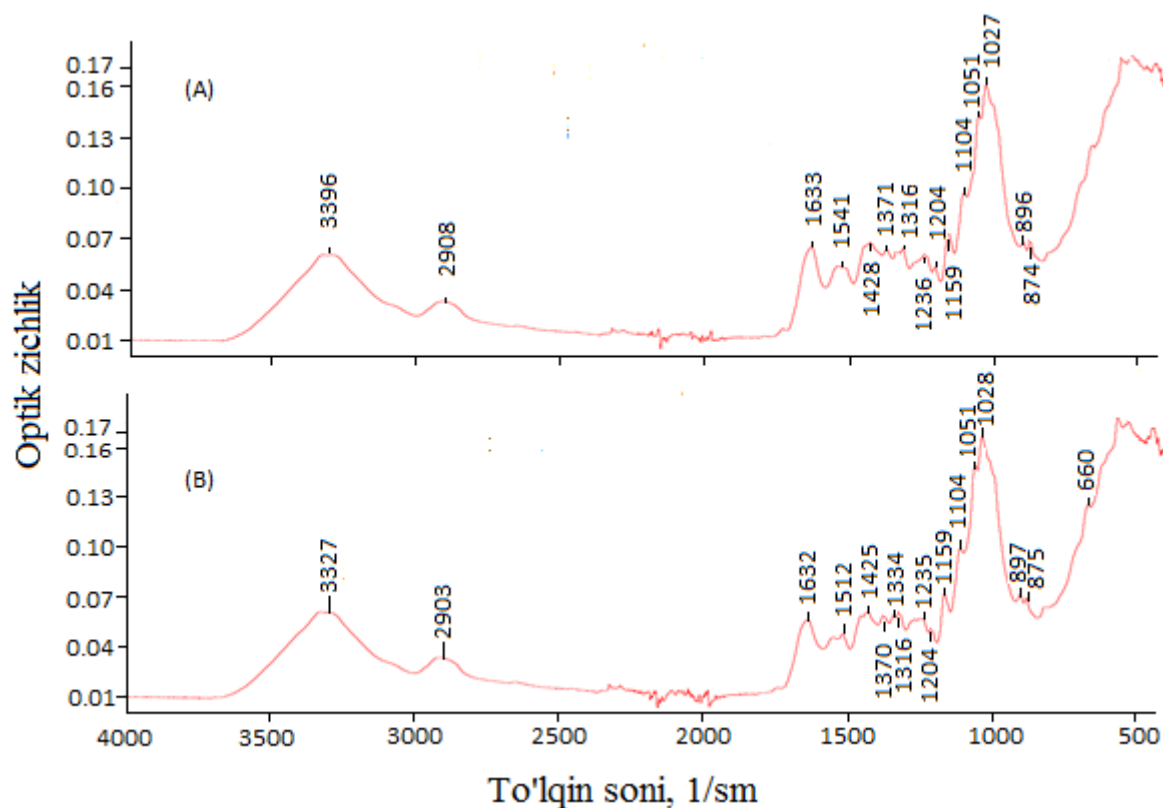


4-rasm. MNXQ (A), 2% ishqor eritmasida (B) va 5% ishqor eritmasida (C) MXQ ning TGA va DTA egri chizilari.

Olingan ma'lumotlarga ko'ra, ishqoriy modifikatsiya jarayoni XQ ning termik xossalarini yaxshilaydi. Kollagen gidrolizi jarayoni molekulyar massaning sezilarli pasayishiga va XQ xossalarining shunga mos ravishda yomonlashishiga olib kelmaydi.

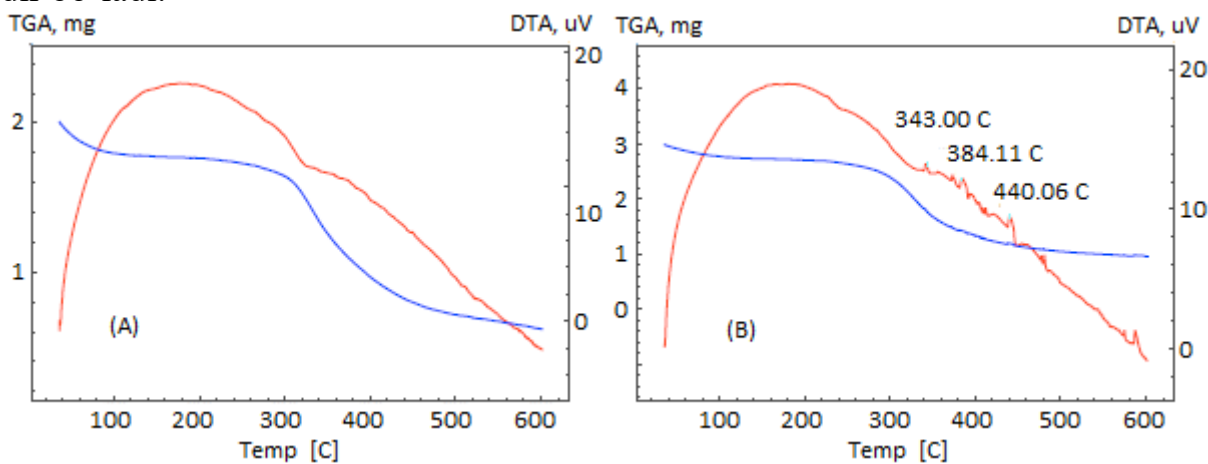
MNXQ namunasida issiqlik effektining mavjudligi terini oshlashda choklanish reaksiyalarining to'liq emasligini ko'rsatadi. Bu reaksiyalar yuqori harorat ta'sirida MNXQ da davom etadi. Ishqoriy modifikatsiya nafaqat yangi qutbli guruhlarning paydo bo'lishiga, balki mahsulotning o'zaro choklanish darajasini oshirishga ham yordam beradi. Bu TGA natijalari bilan tasdiqlanadi: massa yo'qotish qanchalik kam bo'lsa, yuqori temperaturada ham parchalanmaydigan choklangan mahsulot, yani koks qoldig'ining miqdori ko'p bo'ladi. 5% li ishqor eritmasida XQ chuqurroq gidrolizga uchraydi, quyimolekulyar bo'laklarning eritmaga o'tishligi va uchib chiqishligi sodir bo'ladi. Qolgan kollagenning xossalari termoplastik polimerlarning xossalariga yaqinlashadi, buni namunaning organoleptik xossalaridan ham bilish mumkin. Ushbu namunaning DTA egrisida o'zgacha holat qayd etildi, ya'ni 365,24°C da katta -451,6 J/g qiymatga teng endotermik effektini namoyon etuvchi cho'qqi mavjud. Bu effekt termoplastik polimerning intensiv parchalanishiga mos keladi.

MXQ ning selluloza va yelimlovchi modda bilan o'zaro ta'sirini aniqlash uchun kompozit tolali materialning (KTM) IQ-Furye spektrlari qayd etildi (5-rasm). Kutilganidek, KTM spektrida, taxminan XQ da bo'lgani kabi yutilish yo'laklari topildi, ba'zi o'zgarishlar bundan mustasno. Tebranishlar soni 1630-850 sm^{-1} bo'lgan oraliqda yutilish yo'laklar soni ortadi va bir nechta yangi yo'laklar paydo bo'ladi, bu selluloza va yelimlovchi modda o'rtasidagi bog'lanishlarning tebranishi bilan bog'liq. MXQ va makulatura sellulozasi o'rtasidagi IQ-Furye ma'lumotlariga ko'ra, o'zaro ta'sir kovalent yoki ion bog'lari emas, balki molekulalararo vodorod bog'lari darajasida sodir bo'ladi.



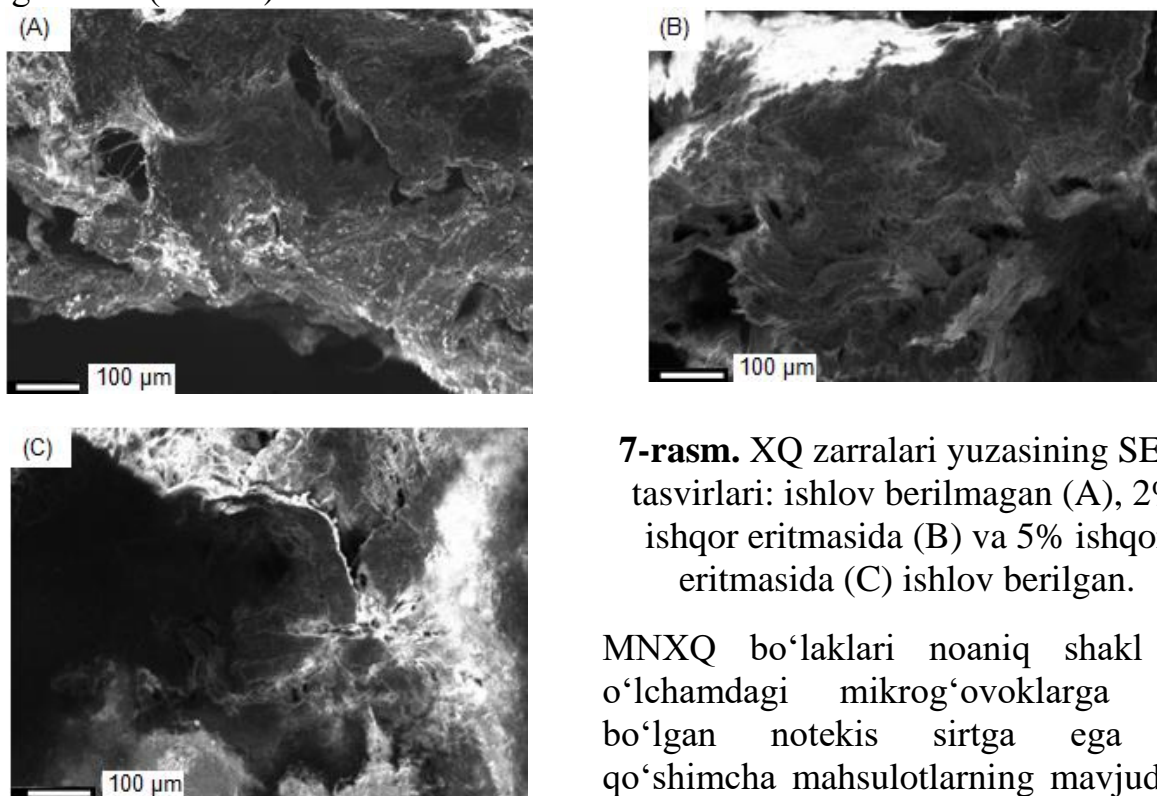
5-rasm. Akril emulsiya (A) va kollagen eritmasi (B) yordamida 50:50 massa nisbatida makulatura va XQ dan olingan KTM ning IQ-Furye spektrlari.

KTM ning TGA va DTA tadqiqotlari o'tkazildi (6-rasm). Birinchi bosqichda AE kiritilgan KTM namunasida massaning taxminan 13%, KE kiritilgan namunada esa taxminan 10% yo'qoladi. Parchalanishning ikkinchi bosqichida namunalarning asosiy qismi, AE kiritilgan tolali massasi 69,19% ga, KE kiritilgan namunaning massasi 67,72% ga kamayadi. AE kiritilgan namunaning DTA egrilarida issiqlik effekti ko'rinmadi, bu esa yelimlovchi moddani XQ va sellyuloza tolalariga adgeziya jarayonini tavsiflaydi. Kollagen qo'silgan tolali materialning DTA egrilarida ekzotermik effekt bilan bir necha cho'qqilar namoyon bo'ladi. Bu yerda nafaqat adgeziya, balki past molekulyar birikmalar ajralishi bilan kimyoviy kondensatsiya sodir bo'ladi.



6- rasm. Akril emulsiya (A) va kollagen eritmasi (B) yordamida 50:50 massa nisbatida makulatura va XQ dan olingan KTM ning TGA va DTA egrilari.

Ishqoriy ishlov berish XQ sirtining morfologiyasini sezilarli darajada o'zgartiradi (7-rasm).



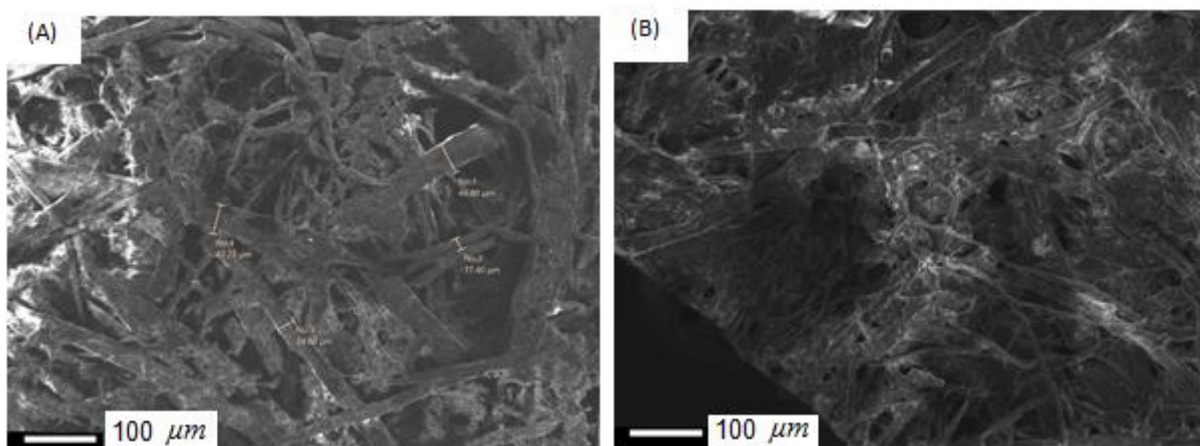
7-rasm. XQ zarralari yuzasining SEM tasvirlari: ishlov berilmagan (A), 2% ishqor eritmasida (B) va 5% ishqor eritmasida (C) ishlov berilgan.

MNXQ bo'laklari noaniq shakl va o'lchamdagi mikrog'ovoklarga ega bo'lgan notekis sirtga ega va qo'shimcha mahsulotlarning mavjudligi sezilarli.

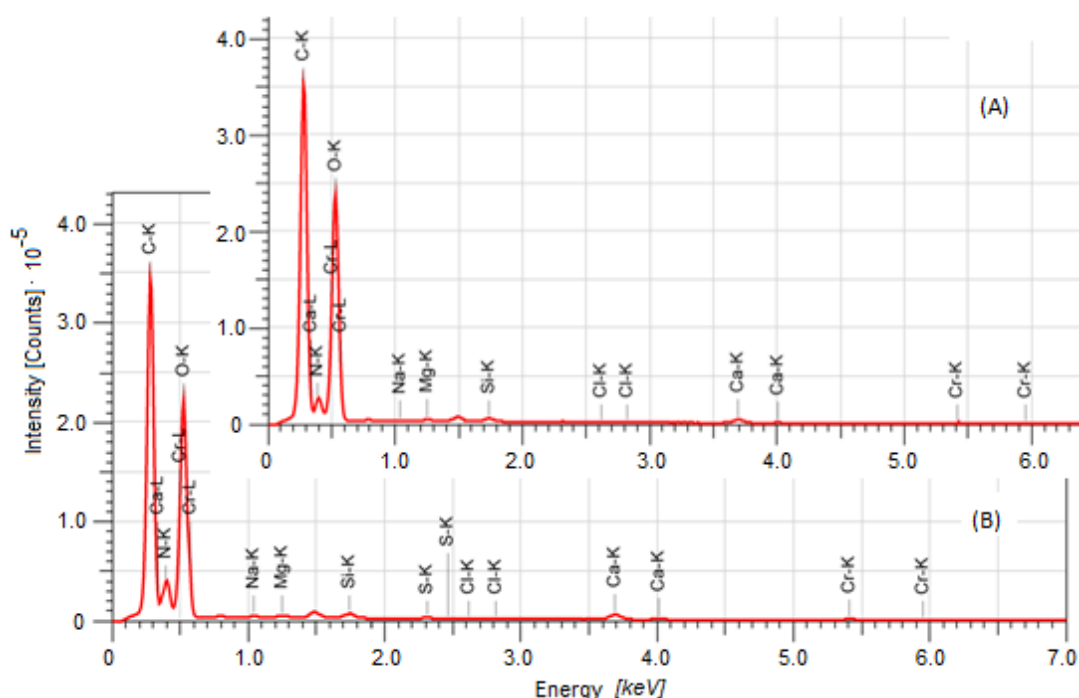
2% ishqor eritmasida ishlov berilgandan so'ng, namuna bo'laklarining yuzasi tekislanadi va qo'shimcha aralashmalar deyarli butunlay yo'qoladi. 5% li ishqor eritmasida ishlov berilgandan so'ng, bo'laklar pachoqlanadi, sirt burmali shaklga ega bo'ladi va XQ ning o'zi qattiqroq va mo'rt bo'ladi, sirt morfologiyasi va xususiyatlari yomonlashadi.

2% ishqor eritmasida MXQ va ikkilamchi sellulozaning 50:50 massa nisbatida aralashtirish orqali olingan KTM namunalarining SEM tasvirlari 8-rasmda keltirilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, AE yelimlovchi modda sifatida kiritilganda, selluloza va XQ ning alohida tolalari aniq ko'rinadi. KE kiritilishi bilan tola va yelimlovchi moddaning chegarasi siyqallashadi, selluloza tolalarini ajratish mumkin, ammo XQ tolalari kollagen bilan uyg'unlashadi. Bu KE da va XQ da bir xil polimer – kollagen oqsili mavjudligining oqibatidir.

Olingan KTM namunasining SEM-EDS tadqiqotlari o'tkazildi (9-rasm). Shunisi e'tiborga loyiqki, ikkinchi KTMda azot miqdori birinchisiga qaraganda deyarli ikki baravar ko'p. AE dan farqli ravishda, kollagen tarkibida azot bor (taxminan 15-20%) va uni har ikkala tolali komponentga moyilligi yuqori. Bundan kelib chiqadiki, kollagen oqsili ham MXQ, ham qog'oz tolalari yuzasini qoplaydi va yelimlovchi modda vazifasini mukammal bajaradi. Keyingi tadqiqotlar bu holat KTM ning fizik va mexanik xususiyatlariga qanday ta'sir etishligini ko'rsatadi.

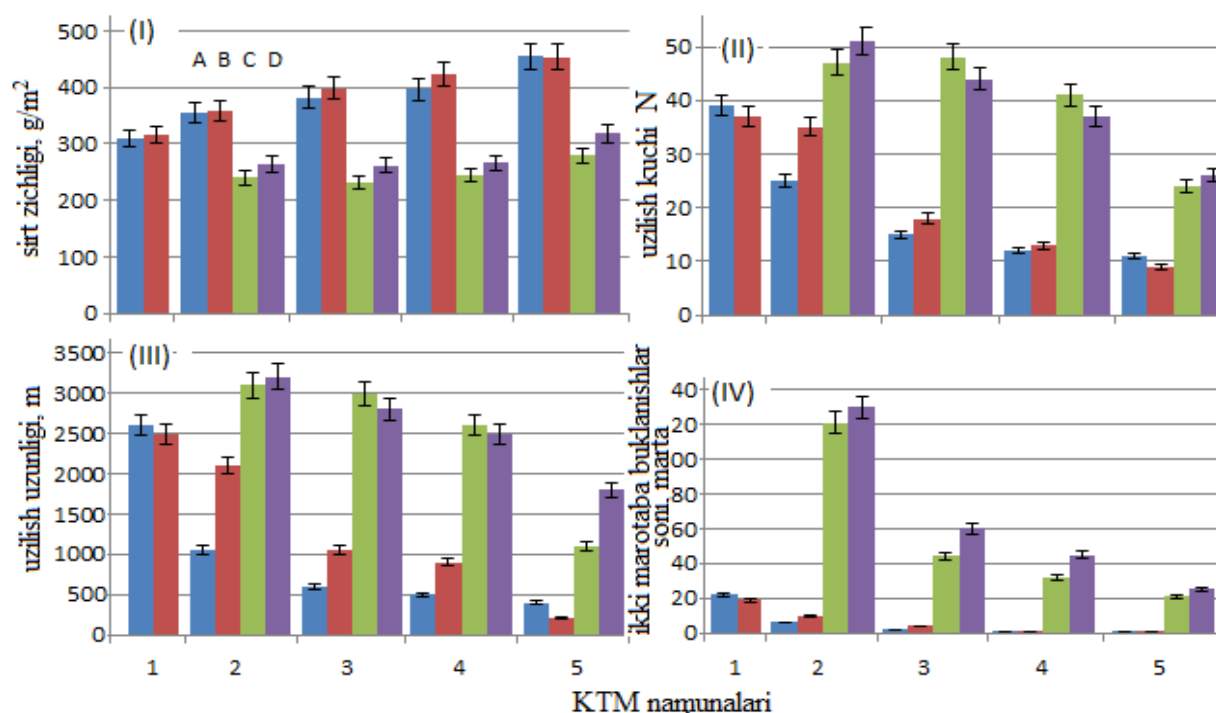


8-rasm. AE (A) va KE (B) kiritilgan KTM yuzasining SEM tasvirlari



9-rasm. AE (A) va KE (B) yordamida 50:50 massa nisbatida makulatura va MXQ dan olingan KTM ning SEM-EDS spektrlari.

Kompozit tola materialning fizik-mexanik xususiyatlari, birinchi navbatda, uzilish uzunligi va sinish ko'rsatkichi yoki ikki taraflama buklanishlar soni bilan baholanadi, ammo boshqa xossalari ham muhimdir. 10-rasmda AE va KE dan foydalangan holda bu ko'rsatkichlarning ishlab chiqarilgan eksperimental qog'ozlar tarkibiga bog'liqligi ko'rsatilgan. KTM da MNXQ dan foydalanilganda, yelimlovchi moddaning kiritilishi qoniqarli mustaxkamlik ko'rsatkichlariga erishishga yordam bermaydi. MXQ dan foydalanilganda esa ham AE bilan, ham KE bilan, sirt zichligi, uzilish kuchi va uzilish uzunligida sezilarli va taxminan bir hil yaxshilanishlar kuzatiladi.



10-rasm. MNXQ (A, B) va MXQ (C, D) AE (A, C) va KE (B, D) kiritilishi bilan olingan qog‘ozning sirt zichligi (I), uzilish kuchi (II), uzilish uzunligi (III) va ikki marta buklanishlar sonini (IV) makulatura : XQ nisbatiga bog‘liqligi: 1) 100:0; 2) 75:25; 3) 50:50; 4) 40:60; 5) 25:75.

Ikki marta buklanishlar soni bo‘yicha KE AE ga nisbatan ma’lum afzalliklarga ega. Ko‘rinib turibdiki, bunga XQ polimeri va yelimlovchi modda tabiatining to‘liq kimyoviy muvofiqligi yordam beradi.

MXQ va qayta ishlangan sellyuloza asosida hosil bo‘lgan tolali massa charm mahsulotlarini, shu jumladan poyabzal qismlarini ishlab chiqarish uchun muvaffaqiyatli ishlatilishi mumkin. Poyabzal patagining fizik-mexanik xossalari, birinchi navbatda, cho‘zilishdagi mustaxkamlik, uzilish uzunligi, zichligi va sinish indeksi yoki ikki tomonlama buklanishlar soni bilan baholanadi. 3-jadvalda SOM brendining nazorat sanoat namunasidagi poyabzallarning asosiy patagi, hamda XQ va makulaturadan olingan pataklarning fizik-mexanik xususiyatlari ko‘rsatilgan.

3-jadval

Poyabzal pataklari uchun tolalar massasining xususiyatlari

Poyabzal turi	Cho‘zilish kuchi, N	Uzilish uzunligi, m	Ikki marta buklanishlar soni, marta	Zichlik, g/sm ³
Nazorat namunasi	665,2	12300	300 ortiq	0,82
Eksperimental karton	770,9	14600	300 ortiq	0,95

Ishning amaliy ahamiyati poyabzal pataklari uchun kartonning tarkibi va texnologiyasini ishlab chiqishda yotadi. Ushbu ishlanma poyabzal qismlarining assortimentini kengaytirish va fizik-mexanik xususiyatlarini yaxshilashga yordam

beradi va uni amalga oshirish natijasida terini qayta ishlash korxonasining foydali maydoni chiqindilardan tozalanadi va ularning atrof-muhitga zararli ta'siri kamayadi.

XULOSA

1. Oshlangan va oshlanmagan teri chiqindilarini ishqoriy modifikatsiyasi amalga oshirildi va ular asosida ikkilamchi sellyuloza va akril emulsiyani o'z ichiga olgan tolali massa olindi. Tolali massani samarali modifikatsiyalash jarayonini amalga oshirish uchun sharoitlar – ishqor konsentratsiyasi (1,5-2%), harorati (xona temperaturasi) va vaqti (40-60 minut) aniqlandi.

2. Oshlangan teri chiqindilarining – xrom qirindisining ishqoriy modifikatsiyasi elektrokinetik potentsialning oshishiga olib keladi va shunga mos ravishda tolali suspenziyaning barqarorligi ortadi, yangi qutbli guruhlarning shakllanishi bilan teri kollagenining qisman gidrolizi sodir bo'ladi va shu bilan birga choklanish darajasi kuchayadi. Tolali massada sellyuloza va teri kollageni o'rtasida yangi molekulalararo bog'lar hosil bo'lishligi izohlandi.

3. Xrom qirindisi ishqoriy gidrolizi jarayonining asosiy kinetik parametrlari elektrofizik usulda reaksiyon eritmaning nisbiy elektr o'tkazuvchanligi o'lchash va qolgan ishqor konsentratsiyasini topish yo'li bilan aniqlandi. Reaksiya tezligi konstantasining ($18,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), natriy gidroksid konsentratsiyasi bo'yicha reaksiya tartibi (1,05) va jarayonning umumiy aktivlanish energiyasi (33,1 kJ/ mol) qiymatlari jarayonning energiya jihatidan avzal sharoitda, o'rtacha haroratlarda, juda yuqori tezlikda sodir bo'lishini ko'rsatadi.

4. Modifikatsiyalangan xrom qirindisi va kompozitsion tolali massaning mikro tuzilishi, elementar tarkibi, morfologiyasi, termik va fizik-mexanik xususiyatlari aniqlandi. Modifikatsiyalangan tolali massadan tayyorlangan qadoqlash qog'ozining asosiy ko'rsatkichlari: sirt zichligi (16-25% ga pasayish), uzilish kuchi va uzilish uzunligi (15-23% ga o'sish), ikki marta buklanishlar soni (2-6 martaga ortishi) sof makulatura va modifikatsiyalanmagan xrom qirindisidan olingan qog'ozga nisbatan sezilarli yaxshilanishiga erishildi.

5. Modifikatsiyalangan tolali massa qadoqlash qog'ozini va asosiy poyabzal tagligi uchun karton ishlab chiqarishda muvaffaqiyatli qo'llaniladi. Terini oshlash korxonalarida ko'p miqdorda to'planib qolgan charm chiqindilarini qayta ishlash va xossalari yaxshilangan tolali mahsulotlar olish atrof-muhitga tushadigan ekologik zararni kamaytirish bilan birga, iqtisodiy jihatdan ham samarali ekanligi izohlandi.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ НА ОСНОВЕ НАУЧНОГО СОВЕТА
DSc.03/30.12.2019.Т.08.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
ПРИ ТАШКЕНТСКОМ ИНСТИТУТЕ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**ТАШКЕНТСКИЙ ИНСТИТУТ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

КАДИРОВА НАРГИС РУСТАМ КИЗИ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ВТОРИЧНОЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗО-И КОЖЕСОДЕРЖАЮЩЕЙ ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ**

05.06.02 – Технология текстильных материалов и первичная обработка сырья

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

Ташкент – 2024

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за № В2024.1.PhD/К747.

Диссертация выполнена в Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности.

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

Научный руководитель:

Рафиков Адхам Салимович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Юлдашев Шерзод Абдуллаевич
доктор химических наук, профессор

Худайбердиева Дилфуза Бахрамовна
доктор технических наук, профессор

Ведущая организация:

Ташкентский химико-технологический институт

Защита диссертации состоится 11 декабря 2024 года в 14⁰⁰ часов на заседании разового Научного совета на основе Научного совета DSc.03/30.12.2019.T.08.01 при Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности (Адрес: 100100, г. Ташкент, ул. Шохжахон, 5, Административное здание, Ташкентского института текстильной и легкой промышленности, 2 этаж, 222-аудитория, тел.: (+99871) 253-06-06, 253-08-08, факс: 253-36-17; e-mail: titlp_info@edu.uz.)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Ташкентского института текстильной и легкой промышленности (зарегистрирована № 212). Адрес: 100100, г. Ташкент, ул. Шохжахон- 5, тел.: (+99871) 253-06-06, 253-08-08.

Автореферат диссертации разослан 26 ноября 2024 года.
(реестр протокола рассылки № 212 от 26 ноября 2024 года).



Х.Х. Камилова

Председатель разового Ученого совета по присуждению учёных степеней д.т.н., профессор

А.З. Маматов

Ученый секретарь разового Ученого совета по присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор



И.А. Набиева

Председатель научного семинара при разовом Учёном совете по присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире за последние годы несколько изменилась тенденция приоритетности конструкционных, листовых, упаковочных, в том числе волокнистых, материалов: предпочтение отдается натуральным материалам и изделиям по сравнению с синтетическими материалами. Это связано, прежде всего, экологической безопасностью, заботой сохранения окружающей среды и здоровья населения, с теми невосполнимыми рисками, которые несут в себе биологически не разлагаемые синтетические материалы. К сожалению, природные запасы и возможности выращивания, возобновления натурального сырья ограничены пространством, временем и климатическими условиями. Между тем, использование огромного количества технологических отходов, которые образуются во всех целлюлозно-бумажных, и особенно кожевенных предприятиях, а также волокнистых бытовых отходов имеет важное значение.

В мире проводятся исследования направленные на восстановление волокнистых и кожевенных отходов, создание широкого ассортимента известных и новых материалов на их основе, разработку технологии их производства. В этом отношении, исследования направлены на производство упаковочной бумаги и картона из макулатуры – основного компонента целлюлозосодержащих промышленных и бытовых отходов, на переработку дубленых отходов кожи, которые образуются в кожевенных предприятиях, на создание модифицированной волокнистой массы и соответствующей продукции из восстановленного вторичного сырья полисахаридной и белковой природы. Уделяется особое внимание переработке этих отходов с получением целевой продукции для бумажной и кожевенно-обувной промышленности, что уменьшает экологическую нагрузку на окружающую среду, одновременно имеет экономическую эффективность.

В Республике Узбекистан функционирует ряд кожевенных предприятий, специализирующихся на производстве дубленой кожи из шкуры крупного рогатого скота и овца, это отрасль становится одним из приоритетных в экономике страны. Проводятся широкомасштабные мероприятия и достигнуты определенные результаты по переработке волокнистых бытовых отходов, выделению и использованию коллагена из недубленой шкуры, переработке отходов кож хромового дубления. В стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы определены задачи «к 2026 году довести сбор бытовых отходов на 100 процентов, уровень их переработки от 21 до 50 процентов»¹. При выполнении этих задач, в частности, важное значение приобретают исследования процессов физико-химической модификации отходов, процессов на границе раздела фаз, которые существенно влияют на структуру и свойства волокнистых материалов, процессов целенаправленной переработки отходов кожи, создание технологии производства из отходов экологически безвредной, биоразлагаемой волокнистой продукции.

¹ Указ Президента Республики Узбекистан, от 28.01.2022 г. № УП-60 “О стратегии развития нового Узбекистана на 2022 — 2026 годы”

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-5 от 4 января 2024 года «О мерах по совершенствованию системы управления отходами и снижению их негативного воздействия на экологическую ситуацию», Постановления Президента Республики Узбекистан ПП-3244 от 25 августа 2017 года «О создании в Республике дополнительных мощностей по производству целлюлозы и бумажной продукции», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики VII. «Химия, химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Исследования по переработке и утилизации отходов кожи в решении экологических проблем провели зарубежные ученые Velusamy M., Bhavya B., Jiri P., Marina V., Silvia P., Jiri P., Murali S., Simeonova L., Dalev P. и др. Основное внимание уделено принципам комплексного управления отходами, и различных вариантов утилизации. Исследования по получению волокнистой массы из вторичного сырья для бумажной промышленности провели Zhibin H., Amit Ch., Li T., Mike R., Yonghao Ni, Min D., Mingxing S., Bin Ch., Hongyi X., Dingfan Zh., Zhixiu H.

В нашей Республике проведением исследований в области переработки целлюлозосодержащих отходов занимались Г. Рахмонбердиев, А.А. Атаханов, И.А. Набиева и др. Проблемы переработки отходов кожевенной промышленности рассмотрены в работах С.Х. Каримова, М.Ш. Хакимовой, С.Ш. Ташпулатова, Т.Ж. Кадилова и др. Позитивные результаты были достигнуты при использовании белкового гидролизата из отходов шкур крупного рогатого скота и его привитых сополимеров при шлихтовании хлопковой пряжи. Не достаточное внимание уделялось вопросам физико-химической модификации дубленых отходов, получению, исследованию и применению модифицированной волокнистой массы, содержащей одновременно целлюлозные и белковые отходы.

Связь диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ фундаментальных и прикладных проектов Ташкентского института текстильной и легкой промышленности по темам ОТ-Ф-7-16 «Получение, свойства и применение термоэластопластов и слоистых материалов с использованием местных сырьевых ресурсов» (2017-2020 гг.) и ПЛ-4821091581 «Биохимическая модификация целлюлозных текстильных материалов» (2022-2024 гг.).

Целью исследования является физико-химическая модификация, определение прикладных свойств волокнистой массы на основе вторичной целлюлозы, отходов дубленной и недубленной кожи.

Задачи исследования:

определение концентрационных и температурно-временных режимов щелочной модификации дубленых и недубленых кожевенных отходов;

разработка способа приготовления волокнистой массы на основе вторичной целлюлозы и модифицированных отходов кожевенного производства;

установление химизма процессов модификации волокнистой массы на основе вторичной целлюлозы и отходов кожи;

исследование морфологии и элементного состава модифицированного волокнистого материала;

определение зависимости физико-механических свойств волокнистой массы от природы и концентрации модифицирующего реагента, условий и режимов модификации, степени помола волокнистой массы;

разработка технологии физико-химической модификации волокнистой массы на основе вторичной целлюлозы, дубленых и недубленых кожевенных отходов, проклеивающих веществ и изыскание областей практического применения модифицированной волокнистой массы.

Объектом исследования являются сырая шкура крупного рогатого скота, отходы дубленой кожи – хромовая стружка (ХС), коллагенсодержащий раствор (КР), акриловая эмульсия (АЭ), макулатура класса MS-6, гидроксид и карбонат натрия.

Предметом исследования являются процессы щелочной обработки волокнистых отходов, электрокинетические свойства суспензии, химизм процессов модификации, морфология, элементный состав, физико-механические и термические свойства модифицированной хромовой стружки и волокнистого материала.

Методы исследования. В диссертации использованы физико-химические и электрокинетические методы исследований, методы физико-механических испытаний экспериментальных образцов, термогравиметрический (ТГА) и дифференциально-термический анализ (ДТА), ИК спектроскопия с Фурье-преобразованием (FT-IR), сканирующая электронная микроскопия (SEM), SEM-EDS анализ.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

доказан эффективный способ щелочной модификации недубленых и хромсодержащих дубленых кожевенных отходов и установлено увеличение электрокинетического потенциала волокнистой суспензии после щелочной модификации хромовой стружки, что приводит к повышению ее стабильности;

определено образование новых полярных амино- и карбоксильных групп в результате частичного гидролиза коллагена кожи при взаимодействии хромовой стружки с раствором щелочи, основные кинетические параметры гетерогенной реакции щелочного гидролиза по удельной электропроводности раствора;

установлено увеличение степени сшивки хромовой стружки в процессе щелочной модификации, образование межмолекулярных водородных связей

между белковыми макромолекулами хромовой стружки и целлюлозы макулатуры;

установлено, что высокий электрокинетический потенциал волокнистой суспензии, межмолекулярное взаимодействие модифицированного белка с целлюлозой, новые координационные связи ионов хрома с атомами азота и кислорода волокон, проклейка волокнистой массы акриловой эмульсией или коллагенсодержащим раствором приводит к улучшению морфологии поверхности и высоким физико-механическим свойствам упаковочной бумаги, полученной на их основе.

Практические результаты исследования заключается в следующем:

получена модифицированная волокнистая масса отходов дубленой и недубленой обрезков кожи, макулатуры, акриловой эмульсии и произведена упаковочная бумага и обувная стелька на их основе;

показано преимущества коллагена шкуры животных, как связующего вещества для формирования волокнистой массы, в случае применения его имеет место не только адгезия, но химическая конденсация;

разработаны режимы помола и нанесения на волокнистую массу проклеивающего вещества на основе акриловой эмульсии и коллагена с выявлением влияния степени помола и длины волокон на ее свойства;

определены микроструктура, элементный состав, морфология, термические и физико-механические свойства модифицированной хромовой стружки и волокнистой материала, улучшение адгезии и эластичности композиционной волокнистого материала и основной обувной стельки.

Достоверность результатов исследования обоснованы соответствием результатов современной теории межмолекулярного взаимодействия, законам математической статистики, проведением экспериментальных исследований с привлечением физико-химических методов – ИК-Фурье спектроскопии, электронной микроскопии, ДТА и SEM-EDS анализов.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в установлении щелочной модификации хромовой стружки, которая способствует появлению новых полярных групп, одновременно возрастанию степени сшивки продукта. Тепловые эффекты во время нагревания композита «кожа-макулатура-акриловая эмульсия» характеризуют процесс адгезии проклеивающего вещества к волокнам. В случае применения коллагенсодержащего раствора в качестве проклеивающего вещества имеет место не только адгезия, но в значительной степени химическая конденсация с выделением низкомолекулярных продуктов.

Практическая значимость результатов исследования заключается в улучшении основных показателей модифицированной волокнистой массы: поверхностной плотности, разрывной нагрузки и разрывной длины, числа двойных изгибов в сравнении с массой, полученной из чистой макулатуры, а также в большей степени по сравнению с массой, полученной из необработанных отходов кожи. Модифицированные в щелочи отходы кожи

хромового дубления могут являться существенной сырьевой базой для получения упаковочной бумаги и картона для основной стельки обуви.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов по модификации волокнистой массы вторичной целлюлозы и отходов кожи:

способ переработки отходов предприятий кожевенного производства с получением модифицированной волокнистой массы внедрен в практику предприятия «НАМКOR NUR SAVDO» (справка ассоциации «Узчармсаноат» №04/25-842 от 22 апреля 2024 года). В результате удалось сэкономить до 50% целлюлозы при производстве композитной оберточной бумаги с использованием модифицированной хромовой стружки.

волокнистая масса модифицированных отходов кожи и вторичной целлюлозы внедрена для основной стельки обуви на предприятии «PRO-OBUV» (справка ассоциации «Узчармсаноат» №04/25-842 от 22 апреля 2024 года). В результате того, что основным компонентом композиции является кожевенные и бумажные отходы, себестоимость стельки обуви снижена до 20%, способствовала расширению ассортимента и улучшению физико-механических свойств деталей обуви до 15%.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены на 7 международных и 5 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 18 научных работ. Из них, 6 научных статей, в том числе 3 в республиканских и 3 в зарубежных (2 из них входят в базу Скопус) журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Объем диссертации составляет 111 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 Узбекистан, 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 «**Проблемы утилизации и модификации целлюлозных и кожевенных отходов**» приведена оценка научных исследований и результаты анализов по источникам опубликованных работ, связанных с темой диссертации. Анализируются современное состояние

технологии получения волокнистой массы для бумажного и обувного производства.

Во второй главе диссертации «**Методы модификации и определения свойств волокнистых отходов**» приведены характеристики объектов исследований, методы получения модифицированной волокнистой массы и проклеивающего вещества, методы исследований физико-химических и механических свойств композиции. А также способы получения упаковочной бумаги и основной обувной стельки из модифицированной волокнистой массы.

Для проведения модификации сначала произведена щелочная обработка ХС в 1÷5 процентном растворе NaOH или Na₂CO₃ при модуле ванны 1:10 в течение 0,5÷3,0 часов, затем – ее помол до степени 60-65°ШР. Волокнистую массу отделяли от раствора, разместили в емкости с водой и оставляли на сутки, промывали в воде до нейтральной среды. ХС, модифицированная в 2-3% растворе NaOH, стала более упругой и эластичной, чем образец, модифицированный в растворе Na₂CO₃. После модификации в 4-5% растворе NaOH получали ватную массу, которая после высыхания превращается в твердую пластическую массу.

Модифицированную волокнистую массу хромовой стружки, макулатуры и проклеивающего полимера – АЭ или КР использовали для отливки упаковочной бумаги. Основная стелька обуви также получена из модифицированной хромовой стружки (МХС) и макулатуры при массовом соотношении 50:50, с включением проклеивающего вещества в количестве 2% от их общей массы.

В третьей главе «**Состав, свойства и применение модифицированной волокнистой массы**» обсуждены результаты исследований. Волокнистая масса обладает электрокинетическим зарядом и большой удельной поверхностью, следовательно, в характеристике всей системы велика роль именно поверхностных явлений. Влияние этих явлений возрастает с разбавлением волокнистой массы. На поверхности частиц волокнистой суспензии образуется двойной электрический слой, характеризуемый электрокинетическим потенциалом (ЭП), т.е. потенциалом на границе адсорбционного и диффузионного слоев. Стабильность суспензии возрастает с увеличением значения ЭП. Изменение состава и концентрации электролита приводит к смещению ЭП. Как показали результаты измерений, после щелочной обработки отходов кожи электрокинетические свойства волокнистой массы значительно изменяется (таблица 1).

Как видно из таблицы 1, после модификации раствором щелочи до концентрации 4% ЭП увеличивается, а при концентрации щелочи 5% начинает снижаться. Суспензия немодифицированной хромовой стружки (НХС) обладает большей электропроводностью по сравнению с суспензией МХС. По-видимому, НХС сохраняет электролиты, используемые в процессах предварительной модификации и дубления сырой кожи. При промывке МХС эти электролиты удаляются из образца.

Таблица 1

Электрокинетические свойства суспензии хромовой стружки

Характеристики	Суспензия немодифицированной ХС	Суспензия МХС при концентрации $NaOH / Na_2CO_3$, %				
		1	2	3	4	5
Электрокинетический потенциал, мВ	54,6	120,8/ 98,3	142,1/ 98,9	145,4/ 106,6	148,3/ 110,8	129,1/ 109,5
Удельная электропроводность, $\mu S/cm$	14,2	1,13/ 0,48	2,07/ 0,55	2,15/ 0,67	2,21/ 0,79	1,64/ 0,87

Судя по значениям электрокинетических параметров, для щелочной модификации оказалось достаточным 2%-ный раствор гидроксида натрия. При концентрации щелочи 5% и выше свойства суспензии ухудшаются. Модификация раствором Na_2CO_3 не приводит к существенному изменению органолептических свойств ХС и электрокинетических свойств суспензии.

Значение водородного показателя используемого раствора $NaOH$ находится в пределах $pH = 12,7-13,0$ (сильнощелочная среда), а раствора Na_2CO_3 – в пределах $pH = 10,8-11,5$ (слабощелочная среда). По-видимому, для изменения микроструктуры ХС необходима сильнощелочная среда; щелочность раствора Na_2CO_3 оказалась недостаточной для ожидаемых изменений. Изменение электрокинетических свойств суспензии обусловлено изменением микроструктуры ХС в результате щелочной модификации, что зафиксировано с помощью ИК-Фурье (рисунок 1).

В ИК-Фурье спектрах хромовой стружки обнаружены полосы поглощений, характерные для валентных (ν) и деформационных (δ) колебаний связей белковых веществ: при 3292 см^{-1} – ν_{N-H}, ν_{O-H} ; при 3076 и 2987 см^{-1} – ν_{C-H} , при 1628 см^{-1} – $\nu_{C=O}$ (полоса амид I); при 1539 см^{-1} – δ_{N-H} (полоса амид II); при 1446 см^{-1} – ν_{C-N} ; при 1335 и 1235 см^{-1} – $\nu_{C-N} + \delta_{N-H}$ (полоса амид III); при $1202-973\text{ см}^{-1}$ – ν_{C-N}, ν_{C-O} . В ИК-Фурье модифицированной 2%-ным раствором щелочи ХС обнаружены изменения:

1. Увеличение интенсивности и ширины полос поглощения валентных колебаний ν_{N-H}, ν_{O-H} , что является следствием увеличения количества гидроксильных и аминогрупп, а также межмолекулярных водородных связей;
2. Смещение полос поглощения в высокочастотную область;
3. Появление новых полос поглощения при 1398 и 1281 см^{-1} .

В образце ХС, модифицированной 5%-ным раствором щелочи, степень изменения ИК-Фурье спектра уменьшается, т.е. этот спектр близок к спектру немодифицированного образца. При увеличении концентрации щелочи гидролиз коллагена кожи усиливается, и, во-первых, близко расположенные противоположенные заряды начинают нейтрализоваться. Во-вторых, из-за повышения дисперсности частиц увеличивается удельная поверхность, соответственно суммарная поверхностная энергия частиц. Все это приводит к уменьшению ЭП и стабильности волокнистой суспензии.

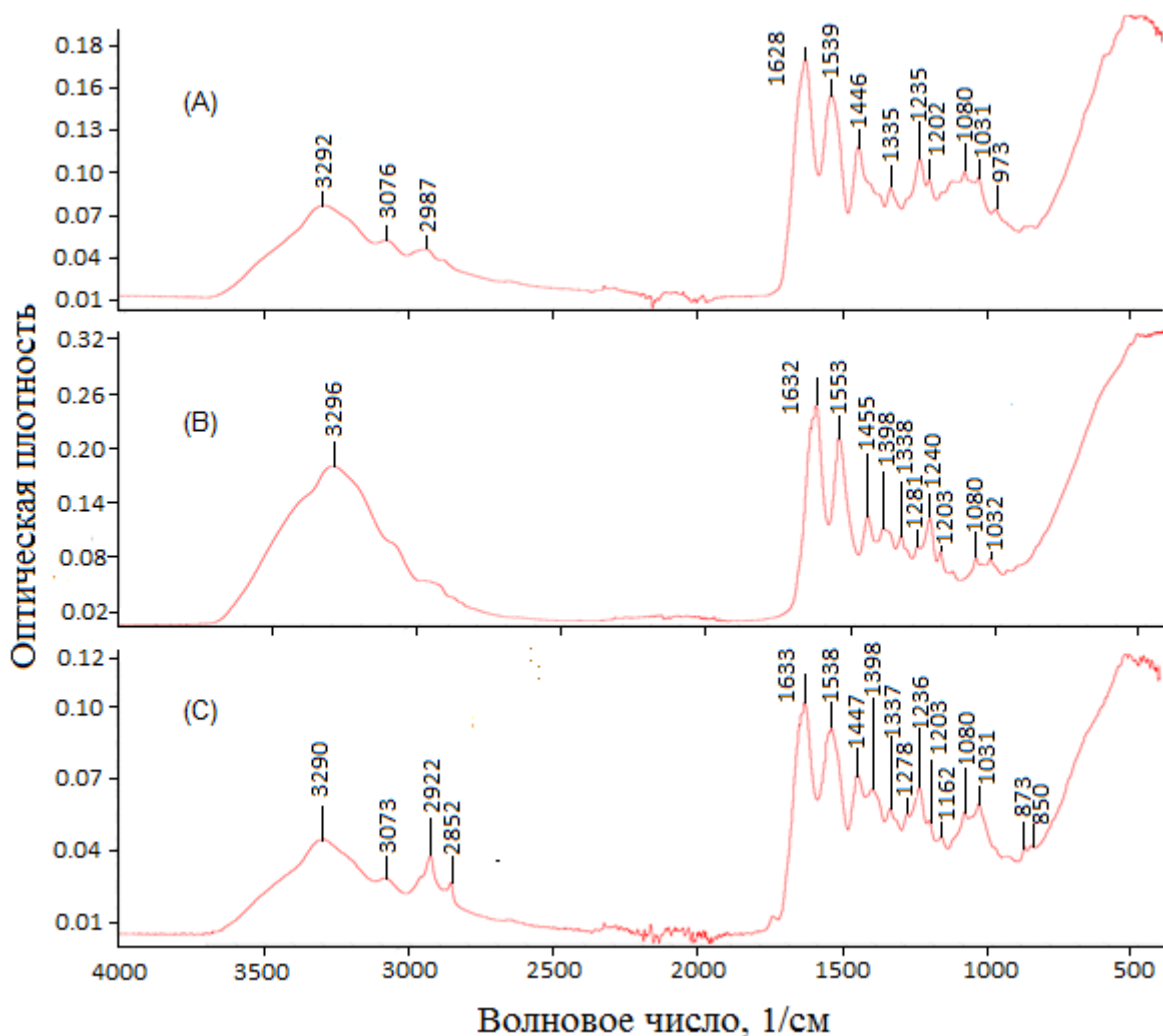
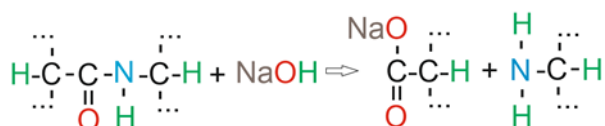


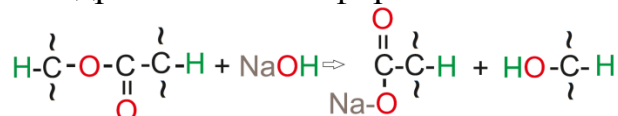
Рисунок 1. ИК-Фурье спектры ХС: (А) – необработанная, (Б) – обработанная в 2%-ном растворе щелочи, (С) – обработанная в 5%-ном растворе щелочи

В процессе обработки ХС раствором щелочи происходит частичный гидролиз сшитой структуры белковой макромолекулы, кожа становится более рыхлой, с меньшими размерами частиц. Гидроксид натрия приводит к разрыву связей белковой макромолекулы по следующим схемам.

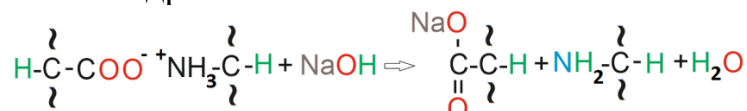
Гидролиз пептидных связей:



Гидролиз сложноэфирных связей:



Гидролиз солевых мостиков:



В результате таких процессов увеличивается адсорбция потенциалопределяющих ионов на поверхности частиц дисперсной фазы. Изменение ионной плотности адсорбционного слоя с одновременным уменьшением размера частиц способствует повышению ЭП системы. При этом общее количество ионов в диффузионном слое уменьшается, поскольку ХС

после щелочной модификации тщательно промывается. Это приводит к уменьшению электропроводности системы.

Для определения скорости реакции и кинетических зависимостей щелочной модификации ХС следует измерить изменение концентрации реагентов или продуктов во времени. Нахождение концентрации функциональных групп на волокнах кожи представляет определенные трудности, связанные с практической невозможностью измерения количества этих групп. Наиболее удобным параметром слежения за ходом реакции модификации является изменение концентрации щелочи во время реакции. Надежным и удобным физическим параметром для определения концентрации электролита в растворе может оказаться величина удельной электропроводности раствора. Для этого сначала построена корреляционная зависимость между концентрацией гидроксида натрия и удельной электропроводности раствора. При концентрациях щелочи $0,125 \div 1,25$ моль/л ($1 \div 5\%$ по массе) зависимость его концентрации от удельной электропроводности раствора оказалась прямолинейной.

Как и ожидалось, в ходе реакции щелочного гидролиза наблюдалось уменьшение концентрации гидроксида натрия в реакционной среде. Реакция щелочного гидролиза ХС является гетерогенным процессом, в котором стружка представляет твердую фазу, а гидроксид натрия в растворе. Как известно скорость гетерогенной реакции прямо пропорционально концентрации реагента, которая находится в гомогенной фазе, в данном случае гидроксида натрия. Кинетическое уравнение скорости реакции имеет следующий вид:

$$v = k[NaOH]^n$$

где v – скорость реакции, моль/(л·с); k – константа скорости реакции; $[NaOH]$ – концентрация гидроксида натрия; n – порядок реакции по концентрации $NaOH$.

Для расчета кинетических параметров реакций (k и n) использован начальный прямолинейный участок кривой зависимости изменения концентрации щелочи от времени. Построена логарифмическая зависимость скорости реакции от концентрации щелочи (рисунок 2), тангенс угла наклона полученной прямой к оси абсцисс показывает значение порядка реакции $n=1,05$. Это означает, что реакция щелочного гидролиза ХС соответствует кинетическому уравнению первого порядка, и скорость этой реакции возрастает прямолинейно с увеличением концентрации гидроксида натрия.

Еще одним важным кинетическим параметром является общая энергия активации реакции. Энергия активации (E) процесса и найдена из графика зависимости логарифма скорости реакции от обратной величины температуры (рис. 3), которая оказалась равной $E = 33,1$ кДж/моль.

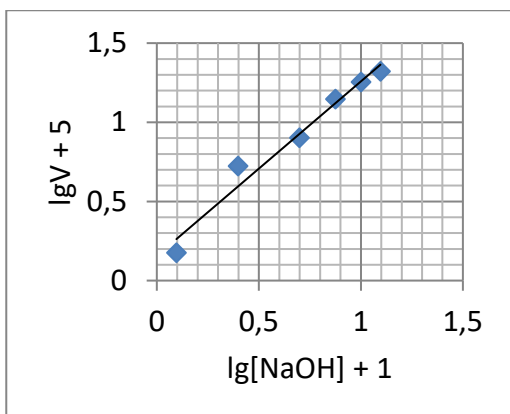


Рисунок 2. Логарифмическая зависимость скорости реакции гидролиза ХС от концентрации гидроксида натрия

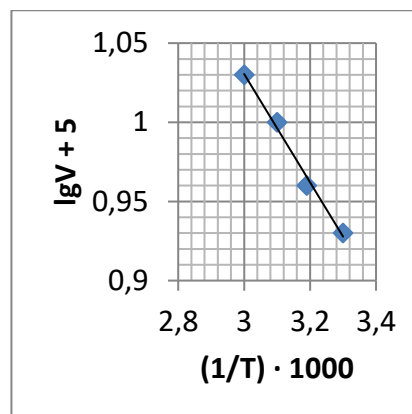


Рисунок 3. Зависимость логарифма скорости реакции гидролиза ХС от температуры

Это очень низкая величина, характерна для реакций, протекающих в энергетически выгодных условиях при умеренных температурах. В интервале температур 30÷60°C температурный коэффициент реакции оказался равным 1,1, незначительное увеличение скорости реакции с повышением температуры.

Подставляя в кинетическое уравнение значения концентрации *NaOH* и скорости реакции при этой концентрации, вычислена константа скорости реакции щелочного гидролиза при комнатной температуре. Данные представлены в таблице 2. При различных температурах константа скорости реакции щелочного гидролиза ХС имеет близкие значения, средняя величина оказалась равной $k_{\text{средняя}} = 18,5 \cdot 10^{-5}$ 1/с. Это величина свидетельствует о довольно высокой скорости реакции гидролиза даже при комнатной температуре.

Таблица 2

Константа скорости реакции щелочного гидролиза ХС

Концентрация <i>NaOH</i> , моль/л	Скорость реакции, моль/(л·с)	Константа скорости реакции, <i>k</i> , 1/с	$k_{\text{средняя}}$
0,25	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$22,7 \cdot 10^{-5}$	$18,5 \cdot 10^{-5}$
0,5	$8 \cdot 10^{-5}$	$16,5 \cdot 10^{-5}$	
0,75	$14 \cdot 10^{-5}$	$18,9 \cdot 10^{-5}$	
1,0	$18 \cdot 10^{-5}$	$18,0 \cdot 10^{-5}$	
1,25	$21 \cdot 10^{-5}$	$16,6 \cdot 10^{-5}$	

При концентрации *NaOH* 3-5% происходит более глубокий гидролиз ХС с высокой скоростью, вероятно больше, чем необходимо для модификации. Из-за глубокого гидролиза, видимо, с образованием низкомолекулярных осколков коллагена при концентрации щелочи 4-5%, некоторая часть ХС переходит в раствор. В растворе появляются свободные ионы Cr^{3+} , из-за чего раствор окрашивается в яркий зеленый цвет. Определины наиболее приемлемые технологические режимы процесса: концентрация *NaOH* – 2%, температура – комнатная, время – 40-60 минут.

Изучены термические свойства образцов ХС. Кривые ТГА и ДТА трех образцов ХС имеют примерно одинаковую форму. Кривая ДТА НХС содержит пики эндотермические и экзотермические пики, характерные для химических процессов (рисунок 4).

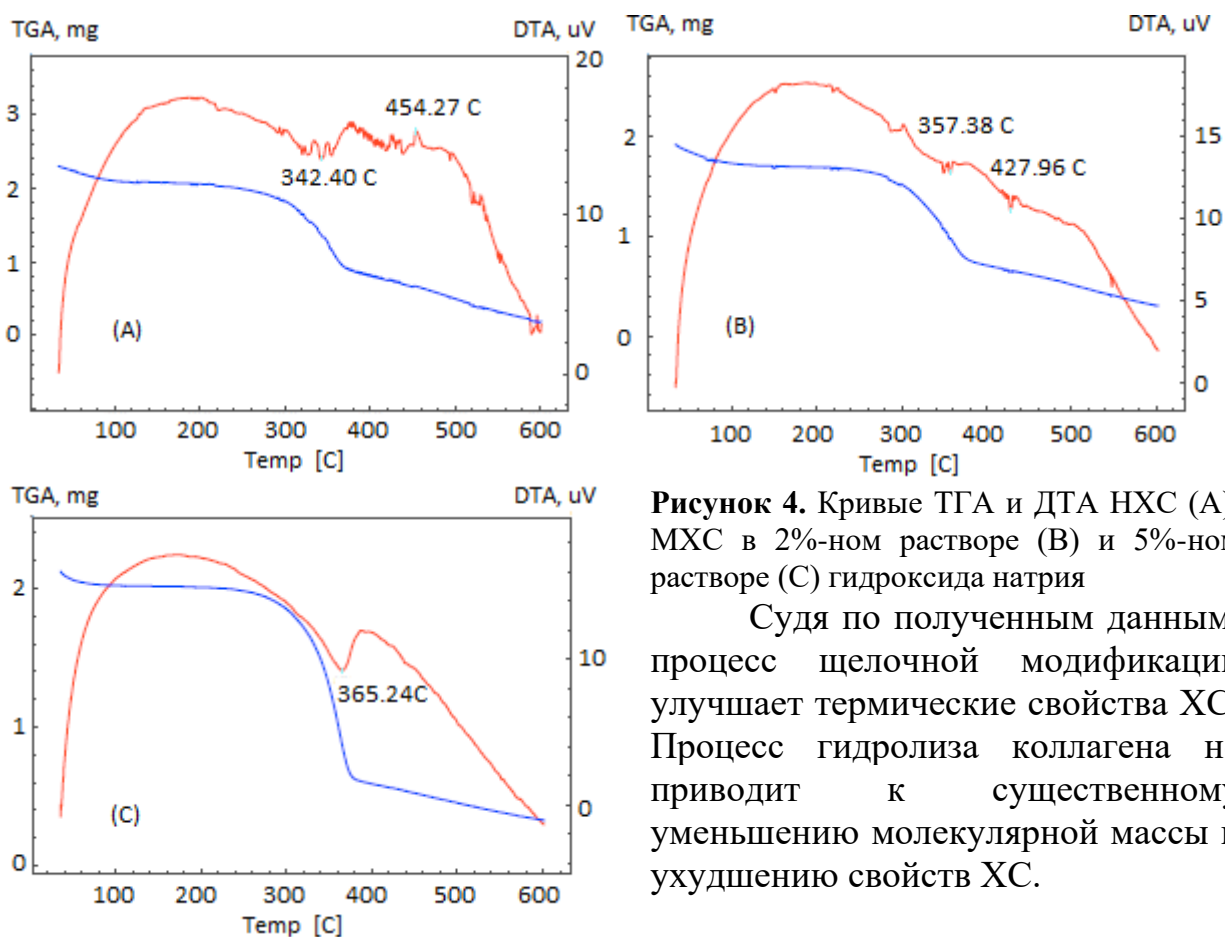


Рисунок 4. Кривые ТГА и ДТА НХС (А), МХС в 2%-ном растворе (В) и 5%-ном растворе (С) гидроксида натрия

Судя по полученным данным, процесс щелочной модификации улучшает термические свойства ХС. Процесс гидролиза коллагена не приводит к существенному уменьшению молекулярной массы и ухудшению свойств ХС.

В модифицированной в 2%-ном растворе щелочи образце величина теплового эффекта уменьшается. Первая стадия процесса термического разложения немодифицированного образца хромовой стружки начинается при комнатной температуре и заканчивается при 227°C; в модифицированной хромовой стружке заканчивается при более высокой температуре 247 °C. Потеря массы на первой стадии в пределах 12-13,5% происходит, по-видимому, за счет выделения из образцов поглощенной воды. Вторая стадия ТГА характеризуется интенсивной потерей массы в результате процессов термохимического разложения и химической конденсации. Общая потеря массы образцов до 600°C снижается в следующем ряду: НХС (92%), МХС в 2% (84%) и 5% (84%) растворе щелочи.

Наличие теплового эффекта в образце НХС указывает на незавершенность реакций сшивки при дублировании кожи. Эти реакции продолжают в НХС при воздействии высокой температуры. Щелочная модификация способствует не только появлению новых полярных групп, но и увеличению степени сшивки продукта. Это подтверждают результаты ТГА: чем меньше потеря массы, тем больше коксового остатка, т.е. сшитого продукта, который не разлагается даже при высоких температурах. При модификации хромовой стружки в 5%-ном растворе щелочи происходит более глубокий гидролиз с улетучиванием и переходом низкомолекулярных осколков в раствор. Свойства остаточного коллагена приближаются к свойствам термопластичного полимера, что было заметно по органолептическим свойствам образца. Заметно отличие кривой ДТА этого образца, в котором

обнаружен пик при $365,24^{\circ}\text{C}$ с большим эндотермическим эффектом $-451,6$ Дж/г. Этот эффект соответствует интенсивному разложению термопластичного полимера.

Для выяснения характера взаимодействия МХС с целлюлозой и проклеивающим веществом были сняты ИК-Фурье-спектры композитного волокнистого материала (КВМ) (рисунок 5).

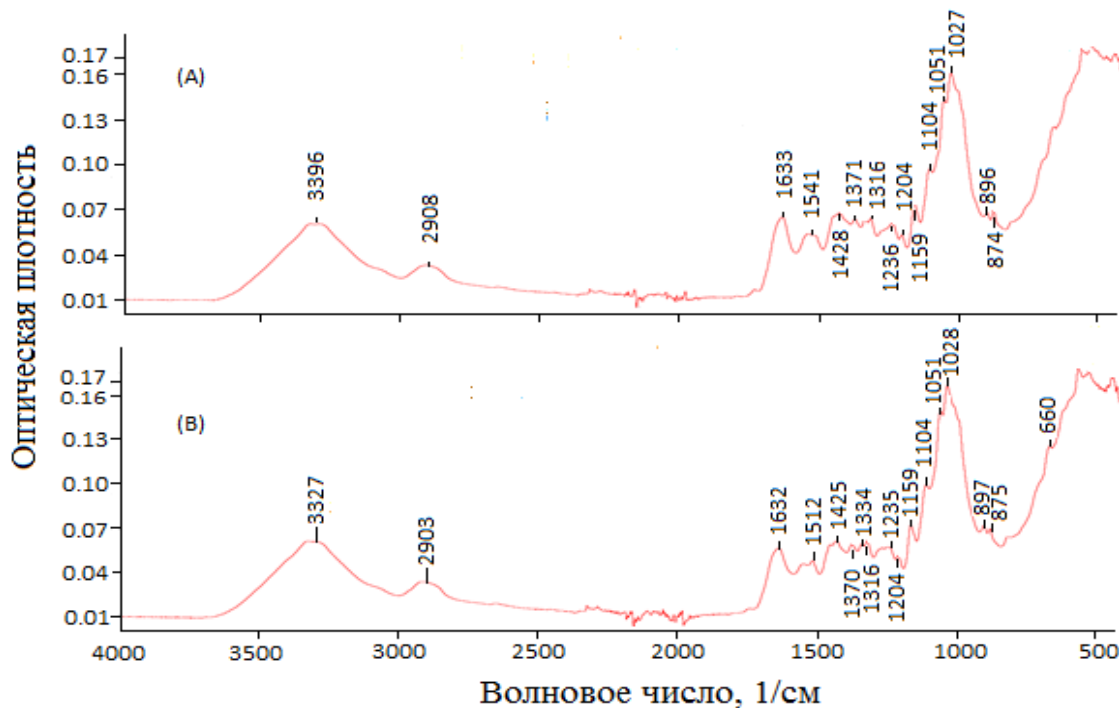


Рисунок 5. ИК-Фурье спектры КВМ, полученной из макулатуры и МХС при массовом соотношении 50 : 50, с использованием АЭ (А) и КР (В)

Как и ожидалось, в спектре КВМ обнаружены примерно те же полосы поглощения, что и в хромовой стружке, за исключением некоторых изменений. В области волновых чисел $1630-850$ cm^{-1} число полос поглощения увеличивается и появляется несколько новых полос, которые относятся к колебаниям связей между целлюлозой и проклеивающим веществом. По данным ИК-Фурье между МХС и целлюлозой, взаимодействие происходит на уровне межмолекулярных водородных связей, а не ковалентных или ионных связей.

Были проведены исследования ТГА и ДТА КВМ (рисунок 6). У КВМ с АЭ на первом этапе теряется около 13% массы, а с КР потеря массы меньше - около 10%. На втором этапе разложения теряется основная масса образцов, в целом потеря массы волокнистой композиции с АЭ составляет 69,19, а с КР потеря массы меньше – 67,72%. Кривая ДТА КВМ с АЭ не выявила тепловых эффектов, которая, скорее всего, характеризуют процесс адгезии проклеивающего вещества к волокнам хромовой стружки и целлюлозы. Кривая ДТА коллагеновой волокнистой массы имеет несколько пиков с экзотермическими эффектами. Здесь имеет место не только адгезия, но в значительной степени химическая конденсация с выделением низкомолекулярных продуктов.

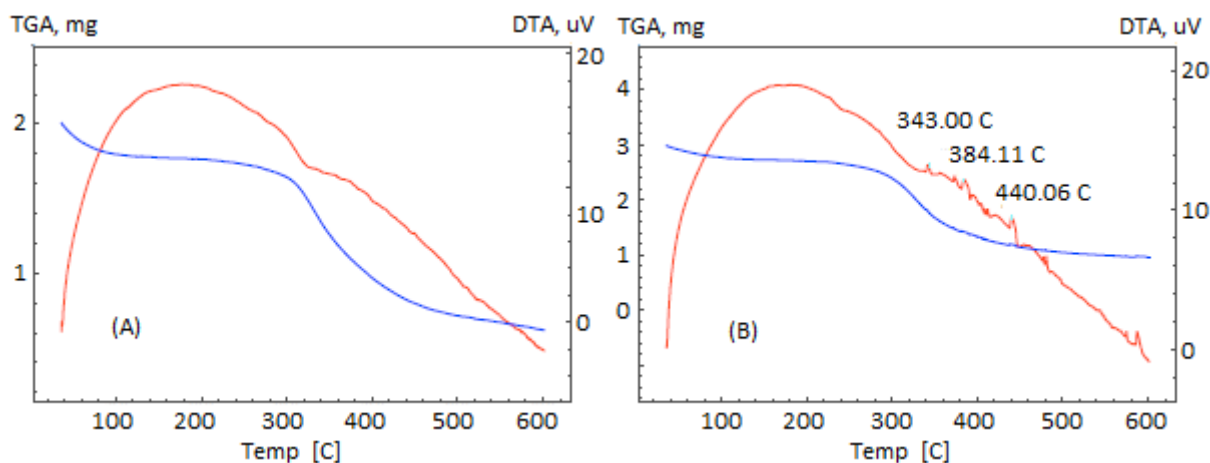


Рисунок 6. Кривые ТГА и ДТА КВМ, полученных из смеси при массовом соотношении макулатура : обработанная ХС = 50:50 с АЭ (А) и КР (В)

При щелочной обработке существенно изменяется морфология поверхности ХС (рисунок 7).

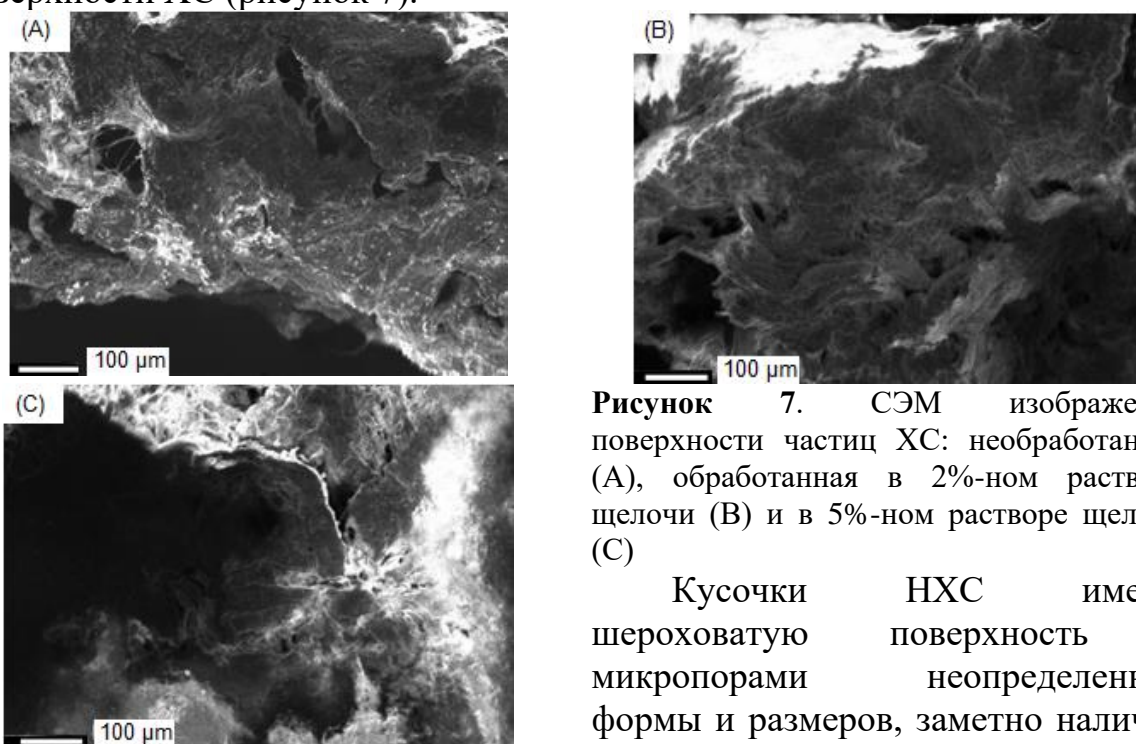


Рисунок 7. СЭМ изображения поверхности частиц ХС: необработанная (А), обработанная в 2%-ном растворе щелочи (В) и в 5%-ном растворе щелочи (С)

Кусочки НХС имеют шероховатую поверхность с микропорами неопределенной формы и размеров, заметно наличие побочных веществ.

После обработки в 2%-ном растворе щелочи поверхность кусочков сглаживается, побочные вещества почти полностью удаляются. После обработки в 5%-ном растворе щелочи кусочки сплюсываются, поверхность приобретает извилистую форму, а сама ХС становится более твердой и хрупкой, ухудшается морфологию поверхности и свойства ХС.

Получены СЭМ изображения образцов КВМ, полученных из МХС и вторичной целлюлозы при соотношении 50:50 (рис. 8). Как видно из рисунка 8 при введении АЭ в качестве проклеивающего вещества отчетливо видны отдельные волокна целлюлозы и стружки. При введении КР граница волокон и проклеивающего вещества сглаживается, волокна целлюлозы можно различить, а вот волокна ХС совмещаются с коллагеном. Этого следовало ожидать, в КР и

в ХС один и тот же полимер – коллагеновый белок. Проведены SEM-EDS исследования КВМ, полученной при массовом соотношении стружка : макулатура = 50:50 (рисунок 9). Заслуживает внимания тот факт, что во второй КВМ количество азота почти в два раза больше, чем в первой. В отличие от АЭ, в составе коллагена содержится азот (примерно 15-20%), который хорошо совмещается с обоими волокнистыми компонентами. Отсюда следует, что белок из КР покрывает поверхность волокон как МХС, так и макулатуры, и прекрасно выполняет функцию проклеивающего вещества. Следующие исследования покажут, в какой степени это обстоятельство отражается на физико-механических свойствах КВМ.

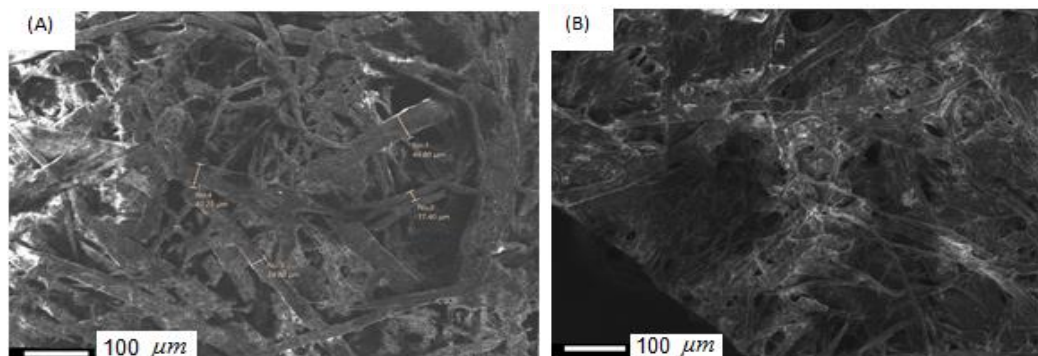


Рисунок 8. СЭМ изображения поверхности КВМ с АЭ (А) и КР (В)

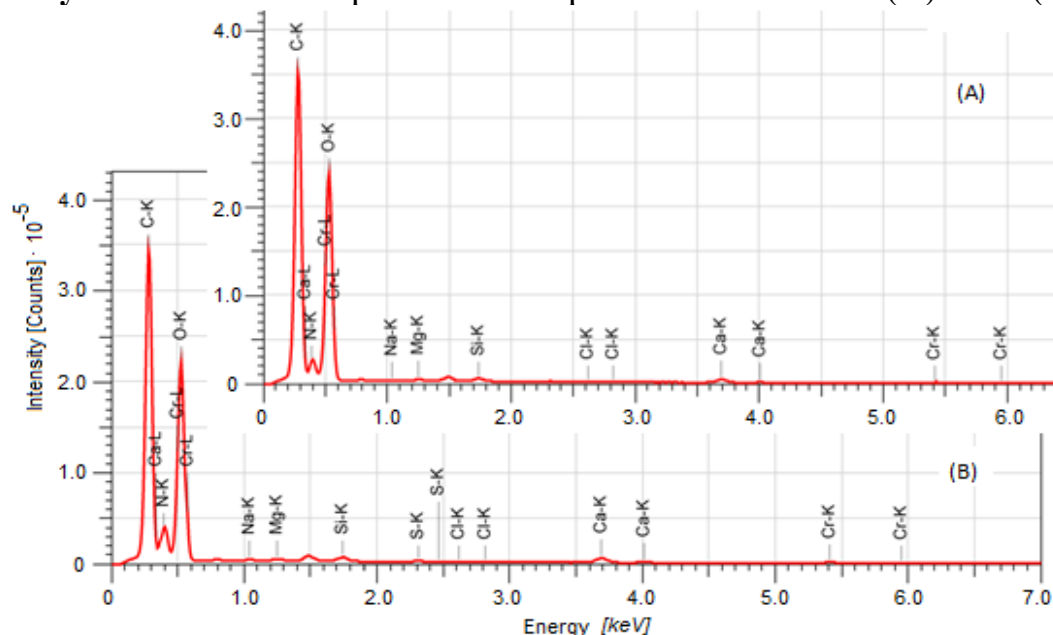


Рисунок 9. SEM-EDS спектры КВМ, полученных из смеси при массовом соотношении, макулатура: МХС = 50:50, с АЭ (А) и КР (В)

Физико-механические свойства КВМ оцениваются, прежде всего, по длине разрыва и индексу излома или числу двойных перегибов, но важны и другие характеристики. На рисунке 10 представлена зависимость этих показателей от состава изготовленных вариантов экспериментальных бумаг с использованием АЭ и КР в качестве проклеивающего вещества.

При использовании НХС в КВМ введение проклеивающего вещества не способствует достижению удовлетворительных показателей прочности. При

использовании МХС как в присутствии АЭ, так и КР наблюдается значительное и примерно одинаковое улучшение поверхностной плотности, разрывной нагрузки и разрывной длины. По количеству двойных изгибов КР имеет некоторое преимущество. Этому способствует полная химическая совместимость природы полимера ХС и проклеивающего вещества.

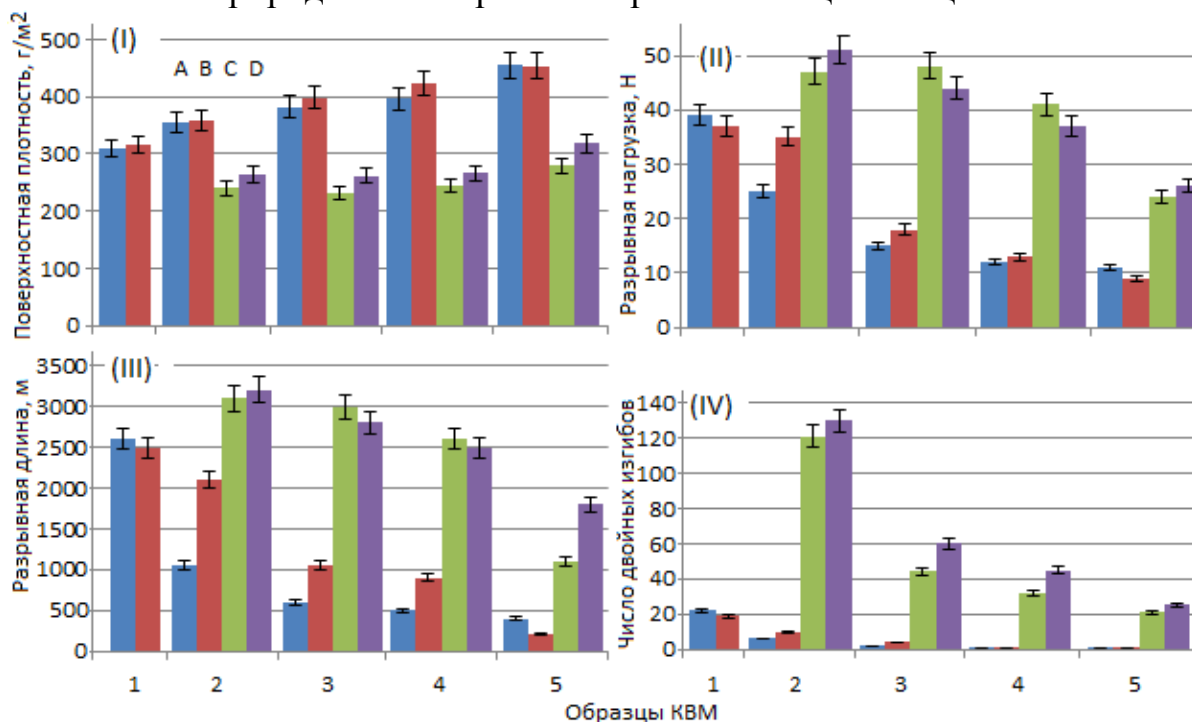


Рисунок 10. Зависимость поверхностной плотности (I), разрывной нагрузки (II), разрывной длины (III) и числа двойных изгибов (IV) бумаги, полученной из НХС (А, В) и МХС (С, D) с введением АЭ (А, С) и КР (В, D) от соотношения макулатура: ХС = 1) 100:0; 2) 75:25; 3) 50:50; 4) 40:60; 5) 25:75

Полученная волокнистая масса на основе МХС и вторичной целлюлозы может быть успешно использована для изготовления кожаных изделий, в том числе деталей обуви. Физико-механические свойства стельки обуви оценивается, прежде всего, прочностью при растяжении, разрывной длиной, плотностью и показателем излома или числом двойных изгибов. В таблице 3 приведены свойства основной стельки обуви контрольного промышленного образца марки СОМ и стельки, полученной из ХС и вторичной целлюлозы.

Таблица 3

Характеристики волокнистой массы для обувной стельки

Вид стельки	Прочность при растяжении, Н	Разрывная длина, м	Число двойных изгибов, раз	Плотность, г/см ³
Контрольный образец	665,2	12300	Более 300	0,82
Экспериментальный картон	770,9	14600	Более 300	0,95

Практическая ценность работы заключается в разработке состава и технологии картона для стельки обуви. Данная разработка способствует расширению ассортимента и улучшению физико-механических свойств деталей

обуви, а также в результате реализации разработки полезная площадь кожевенного предприятия будет освобождена от отходов и снижено их вредное воздействие на экологию окружающей среды.

ВЫВОДЫ

1. Произведена щелочная модификация отходов дубленой и недубленой обрезков кожи и на их основе получена волокнистая масса с включением вторичной целлюлозы и акриловой эмульсии. Определены условия проведения процесса – концентрация щелочи (1,5-2%), температура (комнатная) и время (40-60 минут) для наиболее эффективной модификации волокнистой массы.

2. Щелочная модификация дубленых отходов кожи – хромовой стружки приводит к повышению электрокинетического потенциала и соответственно стабильности волокнистой суспензии, происходит частичный гидролиз коллагена кожи с образованием новых полярных групп, одновременно возрастает степень сшивки кожи. В волокнистой массе образуются новые межмолекулярные связи между целлюлозой и коллагеном кожи.

3. Определены основные кинетические параметры процесса щелочного гидролиза хромовой стружки электрофизическим методом путем измерения удельной электропроводности после реакционного раствора и остаточной концентрации щелочи. Значения константы скорости реакции ($18,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$), порядка реакции по концентрации гидроксида натрия (1,05) и общей энергии активации процесса (33,1 кДж/моль) указывают на протекание процесса в энергетически выгодных условиях, при умеренных температурах с достаточно высокой скоростью.

4. Определены микроструктура, элементный состав, морфология, термические и физико-механические свойства модифицированной хромовой стружки и композиционной волокнистой массы. Достигнуто существенное улучшение основных показателей упаковочной бумаги на их основе: поверхностной плотности (уменьшение на 16-25%), разрывной нагрузки и разрывной длины (увеличение на 15-23%), числа двойных изгибов (увеличение в 2-6 раз) в сравнении с бумагой, полученной из чистой макулатуры, а также по сравнению с бумагой, полученной из немодифицированных отходов кожи.

5. Модифицированная волокнистая масса удачно использована для производства упаковочной бумаги и картона, основной обувной стельки. Переработка отходов кожи, которые накапливаются в больших количествах на кожевенных предприятиях, и получение волокнистых продуктов с улучшенными свойствами уменьшает экологическую нагрузку на окружающую среду, одновременно имеет экономическую эффективность.

**ONE-TIME SCIENTIFIC COUNCIL ON THE BASIS OF THE SCIENTIFIC
COUNCIL DSc.03/30.12.2019.T.08.01 FOR THE AWARD OF ACADEMIC
DEGREES AT THE TASHKENT INSTITUTE OF TEXTILE AND LIGHT
INDUSTRY**

TASHKENT INSTITUTE OF TEXTILE AND LIGHT INDUSTRY

KADIROVA NARGIS RUSTAM KIZI

**PHYSICO-CHEMICAL MODIFICATION OF SECONDARY CELLULOSE-
AND LEATHER-CONTAINING FIBROUS MASS**

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

**ABSTRACT OF THE DISSERTATION OF DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent – 2024

The topic of the Doctor of Philosophy (PhD) dissertation in chemical sciences is registered in the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan under the number B2024.1.PhD/K747.

The dissertation has been prepared at the Tashkent Institute of Textile and Light Industry.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is posted on the web page of the Scientific Council (www.ttyesi.uz.) information and educational portal "ZiyoNET" (www.ziynet.uz).

Scientific supervisor:

Rafikov Adkham Salimovich
doctor of chemical sciences, professor

Official opponents:

Yuldashev Sherzod Abdullayevich
doctor of chemical sciences, professor

Xudayberdieva Dilfuza Baxramovna
doctor of technical sciences, professor

Leading organization:

Tashkent chemical technology institute

The defense of the dissertation will take place 11 December 2024 at 14⁰⁰ o'clock at a meeting of the Scientific Council DSc.03/30.2019.T.08.01 at the Tashkent Institute of Textile and Light Industry (Address: 100100, Tashkent city, Shohjakhon street, 5. Tel.: (99871) 253-32-02, fax: (99871) 253-36-17; e-mail: titlp_info@edu.uz).

The dissertation can be found at the Information Resource Center of the Tashkent Institute of Textile and Light Industry (Address: 100100, Tashkent city, Shohjakhon street, 5. Tel.: (99871) 253-32-02, fax: (99871) 253-36-17

The abstract of the dissertation has been distributed on 26 November 2024 year.
Protocol at the register № 212 dated 26 November 2024 year.



Kh.Kh. Kamilova

Chairman of once-only Scientific Council
on award of scientific degree of doctor of
sciences; doctor of technical sciences,
professor



A.Z. Mamatov

Scientific Secretary of once-only Scientific
Council on award of scientific degree of
doctor of sciences; doctor of technical
sciences, professor

I.A. Nabieva

Chairman of Scientific Seminar under of
once-only Scientific Council on award of
scientific degree of doctor of sciences;
doctor of technical sciences, professor

Introduction (abstract of Doctor of Philosophy (PhD) thesis)

The purpose of the research: Is a physico-chemical modification of fibrous mass based on recycled cellulose, tanned and untanned leather waste.

The object of the research work are raw cattle hides, chrome flakes, collagen-containing solution of untanned hide waste, acrylic emulsion, MS-6 waste paper, sodium hydroxide and sodium carbonate.

The scientific novelty of the research is as follows:

an effective method for alkaline modification of untanned and chromium-containing tanned leather waste has been proposed and an increase in the electrokinetic potential of the fibrous suspension after alkaline modification of chrome shavings has been established, which leads to an increase in its stability;

the formation of new polar amino and carboxyl groups as a result of partial hydrolysis of skin collagen during the interaction of chrome shavings with an alkali solution was determined, the main kinetic parameters of the heterogeneous reaction of alkaline hydrolysis based on the specific electrical conductivity of the solution;

an increase in the degree of cross-linking of chrome shavings in the process of alkaline modification, the formation of intermolecular hydrogen bonds between the protein macromolecules of chrome shavings and waste paper pulp have been established;

it has been established that the high electrokinetic potential of the fibrous suspension, the intermolecular interaction of the modified protein with cellulose, new coordination bonds of chromium ions with the nitrogen and oxygen atoms of the fibers, sizing the fibrous mass with an acrylic emulsion or collagen-containing solution leads to improved surface morphology and high physical and mechanical properties of packaging paper, obtained on their basis.

Implementation of research results. Based on the results obtained on the modification of the fibrous mass of secondary cellulose and leather waste:

a method for processing waste from tannery enterprises to obtain a modified fibrous mass has been introduced into the practice of the HAMKOR NUR SAVDO enterprise (certificate of the "Uzcharmsanoat" association No. 04/25-842 dated April 22, 2024). As a result, it was possible to save up to 50% of cellulose in the production of composite wrapping paper using modified chromium shavings.

the fibrous mass of modified leather waste and recycled cellulose was introduced for the main shoe insole at the PRO-OBUV enterprise (certificate of the "Uzcharmsanoat" Association No. 04/25-842 dated April 22, 2024). As a result of the fact that the main component of the composition is leather and paper waste, the price of shoe soles has been reduced by 20%, the assortment has been expanded, and the physical and mechanical properties of shoe parts have been improved by 15%.

Structure and scope of the dissertation. The content of the dissertation consists of an introduction, three chapters, a conclusion, a list of references and an appendix. The volume of the dissertation was 111 pages.

E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I bo'lim (I часть; part I)

1. Rafikov A.S., Kadirova N.R., Djurayva G.A. Modified fibrous mass of leather and paper waste for the production of packaging paper and cardboard // Textile & Leather Review, May 2024, P.915-937 (02.00.00; City score 1,8; IF1,66)
2. A.Rafikov, D.Sadikova, M.Zubaydullaeva, N.Kadirova, D.Abdusa-matova. Synthesis and thermal properties of collagen complexes with copper ion // Annals of forest research, Journal of Forestry and Environmental Sciences, Vol. 65, № 1, November 2022, P. 1862-1870 (02.00.00; City score 2,9; IF1,8)
3. Садикова Д.Б., Рафиков А.С., Абдусаматова Д.О, Кадирова Н.Р. Получение и состав комплексов сульфата меди (II) с коллагеном // Universum: Химия и биология. 2021, №4(82). С.69-76. (02.00.00; № 2)
4. Кадирова Н.Р., Рафиков А.С., Туйчиев Д.Б. Электрокинетические и механические свойства бумаги из целлюлозы и дублированных отходов кожи // Текстильный журнал Узбекистана. 2023; С.129-138 (05.00.00; № 17)
5. Кадирова Н.Р., Рафиков А.С. Термические и механические свойства коемпозиции модифицированных отходов дубленой кожи и макулатуры // Узбекский химический журнал 2023, №6, С. 3-10 (02.00.00 №6)
6. Туйчиев Д.Б., Кадирова Н.Р., Рафиков А.С. То'qimachilik korxonalarida chiqindi momig'i va makulatura asosida qadoqlash qog'ozini olish // O'z MU xabarlarida, 2024, 3/1/1 Issn 2181-7324. 295-304 b. (02.00.00 №12)

II bo'lim (II часть; part II)

7. A. Rafikov, D. Sadikova, M.M. Zubaydullayeva, N. Kadirova. "Synthesis and structure of complexes of transition metals with collagen for dyeing mixed materials" // AIP Conference proceedings, AIP Publishing, 2430, 070001, January 2022.
8. Кадирова Н.Р., Рафиков А.С. Исследование способа предварительной обработки хромовой стружки кожи для применения его в целлюлозно-бумажной промышленности // 57-й Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов Витебск 18 апреля 2024 года, с.62
9. Кадирова Н.Р., Рафиков А.С. Упаковочная бумага из разнородного вторичного сырья // "Ўзбекистонда табиий бирик кимёси ривож ва келажак" илм-амалий конф мат тўплами. Т., май 2021. Б. 193-194
10. Kadirova N.R., To'ychiyev D.B., Ibragimov A.T., Rafikov A.S. To'qimachilik korxonalarida chiqindilaridan ikkilamchi homashyo sifatida foydalanish // "Fan, ta'lim, ishlab chiqarish integratsiyalashuvi sharoitida paxta tozalash, to'qimachilik, yengil sanoat, matbaa ishlab chiqarish innovatsion texnologiyalari dolzarb muammolari va ularning yechimi" Tўқимачи-2022 Тошкент 18-19 май. Б. 304-305

11. Кадилова Н.Р., Рафиков А.С., Туйчиев Д.Б. Бумага с введением отходов дублированной кожи // Fan, ta'lim, ishlab chiqarish integratsiyalashuvi sharoitida paxta tozalash, to'qimachilik, yengil sanoat, matbaa ishlab chiqarish innovatsion texnologiyalari dolzarb muammolari va ularning yechimi. T'ukimachi-2022 Toshkent 18-19 may B.185-186

12. Джураева Г.А., Кадилова Н.Р., Рафиков А.С. Биохимическая модификация вторичного волокнистого сырья и материала // Соҳа корхоналари учун юқори малакали кадрлар тайерлашда дуал таълимнинг ўрни ҳамда фан, таълим, ишлаб чиқариш кластерларини ривожлантиришда инновацион ёндашувлар” мавзусига бағишланган халқаро илмий-амалий анжуман тўплами.Ташкент, Ноябрь 2023 йил 1-қисм, Б. 445-446

13. Кадилова Н.Р., Рафиков А.С., Туйчиев Д.Б. Упаковочная бумага из обработанного вторичного сырья // МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «Инновационные подходы к развитию Образовательно-производственного кластера в нефтегазовой отрасли»,Ташкент, Апрель 2022 г, Стр. 714

14. Кадилова Н.Р., Рафиков А.С. Влияние щелочной обработки хромовой стружки на свойства бумаги // Узбекско-Казахский Симпозиум «Современные проблемы науки о полимерах» 2022; 76-78

15. Кадилова Н.Р., Рафиков А.С. Термические свойства композиционной упаковочной бумаги на основе макулатуры и отходов дубленой кожи // Namangan muhandislik-texnologiya instituti “Fizikaviy va kolloid kimyo fanlarining fundamental va amaliy muammolari hamda ularning innovatsion yechimlari” mavzusida xalqaro ilmiy-amaliy anjuman materiallari to'plami, Namangan – 2024. Б. 1074-1077

16. То'ychiyev D.B., Kadirova N.R., Ibragimov A.T. Ikkilamchi selliyuloza va tolali chiqindilar asosida o'rash-qadoqlash va dekorativ qog'ozini olish // Soha korxonalari uchun yuqori malakali kadrlar tayyorlashda milliy va xorijiy tajribalar” mavzusidagi xalqaro ilmiy – amaliy anjuman to'plami 2- qism Toshkent-2022 , Б. 40-43

17. Кадилова Н.Р., Туйчиев Д.Б., Рафиков А.С., Физико-механические свойства композиционной бумаги на основе модифицированных кожевенных отходов // ТТҲЕСИ “O'zbekistonda yangi iqtisodiy islohotlar sharoitida paxta, to'qimachilik, yengil sanoat va matbaa sohalari texnologiyalarining rivojlantirishning istiqbollari va muammolari” respublika miqyosidagi ilmiy – amaliy anjumani To'plami 2-qism Toshkent-2024 Б. 12-14

18. Хакимова М.Ш., Кадилова Н.Р., Файзуллаева Д.А., Рафиков А.С. Композиция на основе коллагена для шлихтования ткачких нитей // Фан, таълим, и/ч интеграл шароит пахта тозалаш, т'укимачилик, енгил саноат, матбаа и/ч иннов технол долз муам ва уларнинг ечими” Респ илм–амалий анжум мақолалар тўп. 1 қ. Т, 2020. Б.159

Avtoreferat “O‘zbekiston to‘qimachilik jurnali”
ilmiy texnikaviy jurnali tahririyatida tahrirdan o‘tkazildi va
o‘zbek, rus, ingliz tillaridagi matnlari mosligi tekshirildi
(30.10.2024 y.)

Bosishga ruxsat etildi: 23.11.2024 yil.
Bichimi 60x45^{1/8}, “Times New Roman”
Garniturada, raqamli bosma usulida bosildi.
Shartli bosma tabog‘i 3. Adadi: 60. Buyurtma №79.
TTYESI bosmaxonasida chop etildi.
Toshkent shahri, Yakkasaroy tumani, Shohjahon ko‘chasi, 5-uy

