

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

ФАРҒОНА ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

**FarDU.
ILMIY
XABARLAR-**

1995 йилдан нашр этилади
Йилда 6 марта чиқади

4-2017
август

**НАУЧНЫЙ
ВЕСТНИК.
ФерГУ**

Издаётся с 1995 года
Выходит 6 раз в год

Аниқ ва табиий фанлар

МАТЕМАТИКА

Х.ҚОСИМОВ, Н.ИКРАМОВА

Ядросида Мейер функцияси қатнашган каср тартибли интегродифференциал операторлар композициясининг бир хоссаси ҳақида 5

ФИЗИКА, ТЕХНИКА

А.МИРЗАҚУЛОВ, Х.ШЕРМАТОВА, З.МУҚИМОВА

Физика ўқитувчисининг таълимга инновацион ёндашуви 8

БИОЛОГИЯ, КИМЁ

Д.КОМИЛОВА

Барг ўровчи кўнғизлар (Coleoptera: attelabidae)нинг тарқалиши ва қисқача ўрганилиш босқичлари 12

М.АҲМАДАЛИЕВ

Дифурфурилиденацетоннинг олигомерланиши.-I. 15

М.ИСМОИЛОВ, Х.ЖУРАЕВ

Қовушқоқликни оширувчи кўндирмалар олиш 20

ГЕОГРАФИЯ, ТУПРОҚШУНОСЛИК

В.МАХМУДОВ

Кўп йиллик бошоқдош ўсимликларни Ўзбекистон адирларида интродукция қилиш 24

М.ҒОЗИЕВ

Беда остига солинган ҳар хил органик-кимёвий моддаларнинг тупроқдаги микробиологик жараёнларга таъсири 27

Ижтимоий-гуманитар фанлар

ИҚТИСОДИЁТ

А.ҒАФУРОВ, Г.ХАЛМАТЖАНОВА

Қўшилган қийматни қишлоқ хўжалиги иқтисодиётида шакллантириш хусусиятлари 30

О.ТҮЙЧИЕВА

Тўқимачилик корхоналарида лизинг муносабатларининг ривожланиш тенденциялари 33

Қ.ЮСУПОВ

Суғуртанинг бозор иқтисодиётидаги афзаллиги ва самарадорлиги 36

ФАЛСАФА, СИЁСАТ, ТАРИХ

Т.ЭГАМБЕРДИЕВА, И.СИДДИҚОВ

Ўзбекистонда таълим тизимининг тараққиёти ва самарадорлиги..... 40

Б.ТҮЙЧИЕВ, У.НАЗИРОВ

Фуқаролик жамиятига ўтиш шароитида оилавий кадриятларнинг ўрни 45

Н.ПУЛАТОВА

Аҳолининг ижтимоий фаолиятида экологик маданиятни шакллантириш масалалари 49

Ф.ЮЛДАШЕВ

Фалсафада этика фанини ўқитишнинг назарий ва амалий масалалари..... 52

Н.РАҲИМБАБАЕВА

Донишмандлар масъулият ҳисси ҳақида 55

М.ЭРГАШЕВА

Совет ҳокимияти даври (1919-1945 йй.)да архив ҳужжатларини жамлаш 58

АДАБИЁТШУНОСЛИК

А.АБДУРАҲМОНОВ

Кўёш образи ва унинг поэтик функцияси 63

ТИЛШУНОСЛИК

С.ҚУРБОНОВА

Лингвистик воситалар орқали шахс хусусиятларининг намоён бўлишига доир 66

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ДИФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОНА. - I.

М.Ахмадалиев

Аннотация

Исследован процесс олигомеризации дифурфурилиденацетона-ДИФА. Определены скорость и порядок реакции олигомеризации ДИФА в присутствии щелочного катализатора.

Аннотация

ДИФА-дифурфурилиденацетоннинг олигомерланиши тадқиқ қилинди. ДИФАни олигомерлашда ишқорий катализаторларнинг таъсири ўрганилди, реакция тартиби ва тезлиги аниқланди.

Annotasion

Oligomerization of difurfurylidene acetone has been studied. Oligomerization DIFA alkali catalysation has been studied, number reaction and its rate has been defined.

Таянч сўз ва иборалар: дифурфурилиденацетон, олигомеризация, катализатор, реакция константаси, активланиш энергияси.

Ключевые слова и выражения: дифурфурилиденацетон, олигомеризация, катализатор, реакция константы, энергия активации.

Keys words and expressions: difurfurylidene acetones, oligomerization, catalyst, constant's reaction, energy of activation.

Продукты конденсации фурфурола с ацетоном, содержание МФА и ДИФА в различных соотношениях находят все более широкое практическое применение при получении различных полимерных материалов [1].

Дифурфурилиденацетон в присутствии кислых катализаторов полимеризуется по олефиновым связям без выделения воды [2,3]. Процесс протекает в несколько стадий. В первой стадии, в результате взаимодействия части двойных связей, образуется плавкий и растворимый в органических растворителях олигомерный продукт. В дальнейшем, вследствие образования пространственной структуры,

полимер начинает терять растворимость и в последней стадии переходит в неплавкий продукт, отличающийся повышенной хрупкостью.

Нами исследовано влияние температуры на скорость реакции олигомеризации ДИФА в присутствии катализаторов (H_3PO_4 , $SnCl_4$, $NaOH$, $FeCl_3$) описывается уравнением реакции первого порядка, при этом превращение ДИФА в олигомер происходит с большей скоростью в зависимости от активности катализатора и его количества [4,5]. В табл.1. приведены некоторые кинетические характеристики олигомеризации ДИФА при температурах 160-250⁰С.

Таблица 1.

Значение константы скорости и энергии активации процесса олигомеризации ДИФА с различными катализаторами

Температура, °С	$K \cdot 10^{-2}, \text{ мин}^{-1}$					
	Без катализатора		1% H_3PO_4	1% $SnCl_4$	1% $NaOH$	1% $FeCl_3$
	В вакууме	На воздухе				
140	-	-	-	0,67	-	1,42
160	-	-	1,02	0,76	1,54	1,72
180	0,65	0,6	2,3	1,61	1,73	2,18
200	1,65	-	-	-	2,42	-
220	2,21	2,07	-	-	3,61	-
250	6,97	7,81	-	-	-	-
Энергия активации, ккал/моль	19,88	15,93	15,91	9,15	6,86	3,66

М.Ахмадалиев – ФерГУ, доцент кафедры химии, кандидат химических наук.

Как видно из табл.1, энергия активации реакции олигомеризации ДИФА сравнительно невелика, что свидетельствует об ионном механизме реакции. Введение катализатора существенно снижает энергию активации олигомеризации, при этом возрастает константа скорости реакции. Наибольшее каталитическое действие в ряду изученных катализаторов оказывает FeCl_3 , олигомеризация в присутствии FeCl_3 протекает с наименьшей энергией активации и максимальной константой скорости реакции.

Как уже отмечалось, с применением различных типов катализаторов олигомеризация происходит с разной скоростью. Поэтому изучение характеристик этих олигомеров представляло определенный интерес. Для получения олигомера с температурой каплепадения по Убеллоде $\sim 110^\circ\text{C}$ синтез проводили в запаянных ампулах при температуре $160\text{--}180^\circ\text{C}$ в присутствии 1% (вес.) катализатора в течение 100-120 мин. Некоторые характеристики этих олигомеров приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Характеристика олигомеров ДИФА, полученных в присутствии различных катализаторов

Вид катализатора	Температура каплепадения, $^\circ\text{C}$	Количество растворимой фракции олигомера, %			Нерастворимая часть в ацетоне %	Молекулярная масса олигомера, у.е.
		Хлороформ	Этанол	Ацетон		
H_3PO_4	109	3,3	13,8	70,0	12,8	680
SnCl_4	107	4,9	10,7	62,0	22,4	660
FeCl_3	108	6,3	14,5	55,9	23,3	740
БСК	107	5,1	9,0	59,1	26,8	-
NaOH	110	0,5	1,5	98,0	отс.	1050
Без катализатора	109	2,4	30,5	63,1	4,0	650

Как видно из табл.2, состав олигомеров, в присутствии двух типов катализаторов – кислых и щелочных – существенно различен. Все олигомеры имеют примерно одинаковую температуру каплепадения и молекулярную массу. Олигомеры, полученные с кислыми катализаторами, содержат от 3,5 до 5% растворимой в хлороформе части, т.е. остаточного мономера ДИФА и 9-14% растворимых в этаноле, т.е. димеров ДИФА. Вместе с тем, олигомер, полученный с щелочным катализатором (NaOH), почти не содержит исходного мономера и имеет мало растворимых в этаноле (1,5-2,0%). Особенно заметна разница в количестве растворимых и нерастворимых в ацетоне. Если олигомеры, полученные с кислыми катализаторами, содержат от 56 до 70%

растворимых и до 26% нерастворимых соединений, то олигомер, полученный с NaOH , растворяется практически полностью.

И связи с этим, нами исследовано влияние температуры на скорость реакции олигомеризации ДИФА при трех различных типах катализатора: гидроокись бария, калия и натрия, при этом концентрация гидрооксидов варьировала в пределах – 0,64; 1,0 и 1,44%. Температуру прогрева варьировали от 160 до 240°C , результаты исследования приведены в таблице 3. При этом активность катализатора во всех исследуемых концентрациях катализатора, скорость олигомеризации ДИФА увеличивается от гидрооксида бария к гидрооксиду натрия.

Таблица 3.

Кинетика олигомеризации мономера ДИФА при 200^oС, в зависимости от природы и количества катализатора

Т, мин.	Количество Ва(OH) ₂ при 200 ^o С, %			Количество КОН при 200 ^o С, %			Количество NaOH при 200 ^o С, %		
	0,64	1,0	1,44	0,64	1,0	1,44	0,64	1,0	1,44
20	69,6	61,0	56,4	60,0	52,8	43,4	54,0	32,0	32
40	52,5	44,3	39,0	45,9	40,1	30,9	34,0	22,0	19
60	39,0	31,7	25,0	34,1	29,0	20,0	29,8	16,0	15
80	32,8	26,9	17,9	27,5	18,0	12,5	20,0	10,6	8,0
100	28,3	20,0	11,4	17,8	12,3	9,6	16,0	6	6
120	23,9	15,4	8,6	11,2	6,9	7,2	10,0	5,5	4
140	18,0	10,8	5,5	6,3	5,4	3,8	8,5	1,0	1,0
160	11,6	7,0	3,0	4,0	2,28	4,0	7,0	1,5	отс.
180	9,0	5,1	2,1	3,0	4,0	2,0	4,8	Сл.	-
200	7,8	3,2	2,3	2,7	3,1	Сл.	2,0	отс.	-
220	5,1	2,8	1,7	3,8	1,5	Сл.	Сл.	-	-
240	4,0	3,0	2,9	3,2	Сл.	отс.	отс.	-	-

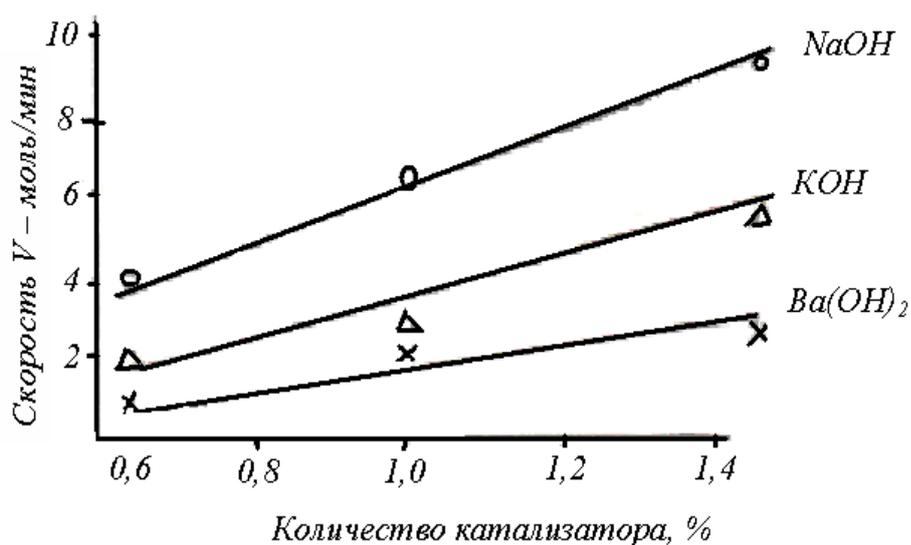


Рис.1. Изменение скорости превращения ДИФА в зависимости от типа и количества катализатора.

В системе, содержащей гидроокись натрия 0,64%-ной концентрации, ни при какой из исследуемых температур не удалось добиться полноты превращения, даже увеличивая продолжительность прогрева до 240 минут. При увеличении концентрации катализатора глубина превращения достигается быстрее и при более низких температурах, 1,0%-ной концентрации (рис. 2А) и 1,44%-ной концентрации (рис. 2Б), Дифурфурилиденацетон олигомеризуется полностью уже при температуре 180^oС (при

концентрации 0,64% NaOH в этих условиях в системе присутствовало около 7% мономера ДИФА). Порядок реакции для этих концентраций катализатора также равен ≈1 для всех исследуемых температур. Было также установлено, что скорость превращения ДИФА в олигомер прямо пропорциональна изменению температуры, а логарифм концентрации линейно зависит от времени для любой из исследуемых температур, что свидетельствует о первом порядке реакции.

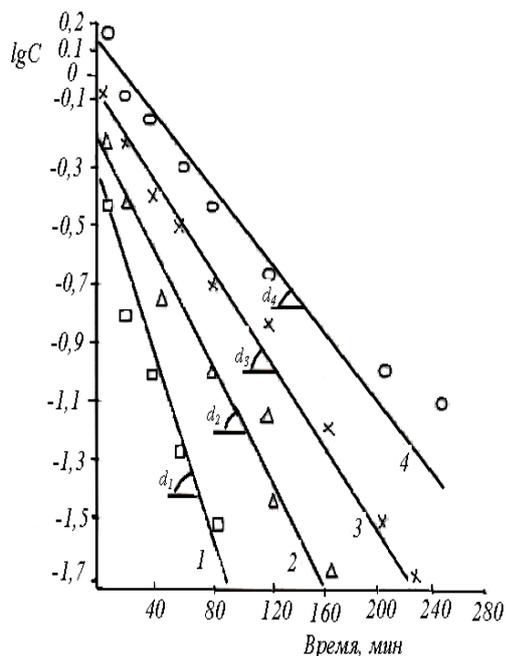


Рис-2А.

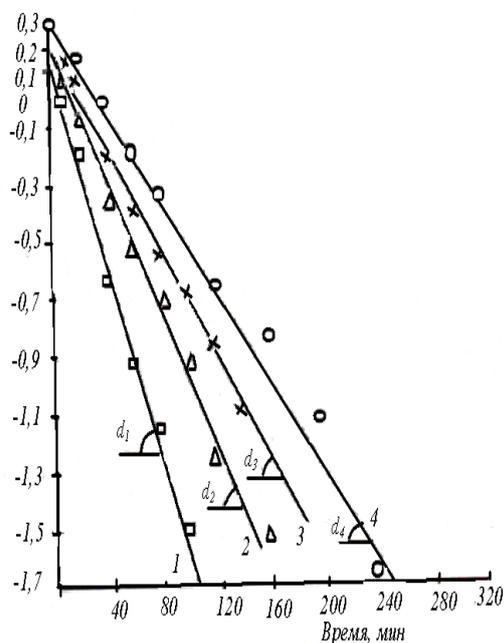


Рис-2Б.

Зависимость логарифма концентрации ДИФА от продолжительности олигомеризации в присутствии Рис-2А 1% и Рис-2Б-1,44% ного NaOH при различных температурах 1 – 220°C; 2 – 200°C; 3 – 180°C; 4 – 160°C.

Определение порядка реакции подтверждается также расчетом по формуле:

$$t_1 = 200 \text{ мин}; C_1 = 0,35 \text{ моль}; \xi = 0,175$$

$$t_2 = 105 \text{ мин}; C_2 = 0,836 \text{ моль}; \xi = 0,418$$

$$Z = \frac{t_1}{t_2} - 1 = \frac{200}{105} - 1 = 0,9$$

$$n = 1 - \frac{\lg Z}{\lg \xi} = 1 - \frac{\lg 0,9}{\lg 0,175} = 0,93 \approx 1,0$$

На основании изучения температурно-кинетических зависимостей были также определены константы скорости и энергии активации реакций олигомеризации, протекающих в системах с различным содержанием катализатора – гидроксида натрия. Результаты приведены в таблице 4.

Расчет энергии активации проводили с использованием графической и зависимости

константы скорости от обратной температуры

$$\text{tg } \beta_1 = \frac{-1,7 - (-2,075)}{2,31 - 2,1} \cdot 10^3 = -1785,7$$

$$E = (0,64\% \text{ NaOH}) = -2,303 \cdot 1,987(-1785,7) = 8,1715 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

$$\text{tg } \beta_2 = \frac{-1,442 - (-1,856)}{2,028 - 2,30} \cdot 10^3 = -1500$$

$$E = (1,0\% \text{ NaOH}) = -2,303 \cdot 1,987(-1500) = 6,8640 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

$$\text{tg } \beta_3 = \frac{-1,425 - (-1,775)}{2,3 - 2,025} \cdot 10^3 = -1272,7$$

$$E = (1,44\% \text{ NaOH}) = -2,303 \cdot 1,987(-1272,7) = 5,8239 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

Таблица 4.

Константы скорости и энергия активации процесса олигомеризации ДИФА с катализатором NaOH при разных температурах

t °C	Т К	$\frac{10^3}{T}$	0,64% NaOH		1,0% NaOH		1,44% NaOH	
			К	lgK	К	lgK	К	lgK
160	433	2,309	0,008	-2,097	0,0154	-1,812	0,0175	-1,757
180	453	2,207	0,0137	-1,863	0,0173	-1,762	0,0214	-1,669
200	473	2,114	0,0178	-1,749	0,0242	-1,616	0,0268	-1,572
220	493	2,028	0,0257	-1,590	0,0361	-1,442	0,0383	-1,417

Энергия активации $E_a=8,17$ $E_a=6,86$
 $E_a=5,82$

Без катализатора в вакууме, энергия активации=19,88.

Как следует из таблицы-3, применение гидроокиси натрия в качестве катализатора в процессе олигомеризации ДИФА,

позволяет снизить энергию активации почти в 2-2,5 раза и получение олигомера монодисперсным, высоким молекулярным весом и растворимым в ацетоне, что даёт возможность получить композиционные материалы на его основе с заданными физико-механическими свойствами.

Литература:

1. Маматов Ю.М. «Фурановые смолы» (обзор). – М., ОНТИ микробиопрома, 1974.
2. Коршак В.В. и др., Высокомоп.соед., 1981, т.Б 23, № 5.
3. Макина Л.Б. и др., «Обзор», Пластические массы, 1983, № 2.
4. Ахмадалиев М.А. и др. Пат. Франции № 2453186, Изобретение в СССР и зарубежом 1981, №7:
5. Ахмадалиев и др. Авт.свид. № 1422623 08.05.1988г.,

(Рецензент: А.Ибрагимов, доктор химических наук, профессор).