

СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ВЛИЯНИЯ НА РОСТ, РАЗВИТИЕ И УРОЖАЙНОСТЬ ХЛОПЧАТНИКА

ЗОКИРОВ С.С., ЗОКИРОВ С., ЖУРАБОВ Ф., АХМЕДОВ Б., ОХУНДАДАЕВ А., ХАЙДАРОВ О.Х.

Наманганский инженерно-технологический институт

Ушбу мақолада ацетилен спиртларининг гўзанинг ўсиши, ривожланиши ва ҳосилдорлигига таъсирини ўрганиш бўйича маълумотлар ёритилган. Ацетилен спиртларининг гўза экини ривожига физиологик фаоллиги лаборатория ва дала тажрибаларида ўрганилган. Олинган натижаларга кўра ацетилен спиртларининг 0,01% ли эритмаси билан чигитга ишлов берилганда гўзанинг бўйи, симподиал шохлари ва кўраклари сони назорат вариантыга нисбатан юқори бўлганлиги аниқланган. Ўрганилган препаратлар таъсирида гўза ҳосилдорлиги гектарига 4,1 ц. гача кўпайганлиги қайд этилган.

Таянч иборалар: ацетилен спиртлари, стимуляторлар; гўза ҳосилдорлиги; гексин-1-ол-3; 4-метилпентин-1-ол-3; тупроқ; чигитни униши; юқори самарадор препаратлар, ер ости сувлари.

В статье приведены сведения о влиянии ацетиленовых спиртов на рост и развитие хлопчатника. Физиологическая активность 0,01% ацетиленового спирта изучена в лабораторных и полевых условиях. Полученные результаты показали, что ацетиленовые спирты положительно влияют на всхожесть семян хлопчатника, увеличивают количество симподиальных ветвей и коробочек, благодаря чему урожайность хлопчатника возрастает примерно на 4,1 ц/га.

Ключевые слова: ацетиленовые спирты; стимуляторы; урожайность хлопчатника; гексин-1-ол-3; 4-метилпентин-1-ол-3; почва; замочка семян; высокоэффективные препараты; грунтовая вода.

The article provides information on the effect of acetylene alcohols on the growth and development of cotton. The physiological activity of 0.01% acetylene alcohol was studied in laboratory and field conditions. The results showed that acetylene alcohols have a positive effect on the germination of cotton seeds, increase the number of sympodial branches and bolls, so that cotton yields increase by about 4.1 q / ha.

Key words: acetylene alcohols; stimulants; cotton yield; hexin-1-ol-3; 4-methylpentin-1-ol-3; the soil; seed lock; highly effective drugs; ground water

Химические средства защиты и регуляторы роста растений в настоящее время находят всё более широкое применение в сельском хозяйстве. Соответственно расширяются и масштабы их производства. Однако, они не всегда эффективны, токсичны и требуют особых мер предосторожности при применении. Это ставит перед исследователями задачу поиска новых высокоэффективных препаратов, экономически выгодных, безопасных для человека и не приносящих вред окружающей среде [1].

В области химии ацетилена в последние годы в результате интенсивных исследований ряда отечественных и зарубежных учёных и его производных достигнуты значительные успехи. Благодаря этим работам установлены некоторые ранее неизвестные закономерности, синтезированы многочисленные новые соединения, определены их физико-химические и эксплуатационные свойства, некоторые из которых широко используются в различных отраслях народного хозяйства в виде гербицидов, фунгицидов, дефолиантов, биостимуляторов, лекарственных препаратов, ингибиторов коррозии металлов, сшивающих агентов и экстрагентов, а также при получении пластмасс, каучуков и др.

Ацетиленовые спирты являются одними из важнейших производных ацетилена. Из-за одновременного наличия в их молекулах $C\equiv C$ связи и гидроксильной группы эти спирты оказались весьма ценными исходными объектами для дальнейших химических превращений, причём многие аспекты химии таких первичных и третичных спиртов в не изучены достаточной степени изучены. В то же время как синтез, так и различные реакции вторичных α -ацетиленовых спиртов исследованы крайне мало, а имеющиеся отдельные литературные данные по ним часто имеют противоречивый характер. Это, очевидно, обусловлено в основном некоторыми серьёзными трудностями в

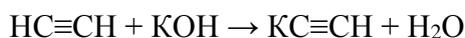
осуществлении процессов получения таких спиртов, а также малой доступностью некоторых исходных альдегидов, используемых при их синтезе.

Кроме того, крайне мало данных по различным физико-химическим и эксплуатационным свойствам этих спиртов и продуктов на их основе, а также возможных областях применения таких соединений.

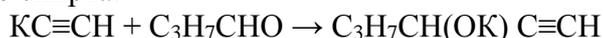
Следует отметить, что в ряду вторичных α -ацетиленовых спиртов наибольший интерес представляет гексин-1-ол-3 и 4-метилпентин-1-ол-3. Их можно легко синтезировать как в стационарных условиях, так и в проточном реакторе, а также при нормальном или же повышенном давлении в присутствии различных каталитических систем. Используемые при этом исходные вещества – ацетилен, масляный и изомасляный альдегид являются дешёвыми и доступными. Важное значение имеет и то, что применяемый ацетилен в больших количествах производится на АО «Навоiazот», вследствие чего имеются реальные возможности организации в Республике Узбекистан промышленного выпуска гексин-1-ола-3, 4-метилпентин-1-ола-3 и некоторых продуктов на их основе.

Целью данной работы являлось изучение условий синтеза вторичных ацетиленовых спиртов в качестве средства защиты растений и проведение их испытаний на лабораторных и полевых условиях.

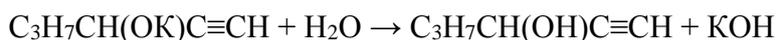
Ацетиленовые спирты получены путём реакций ацетилена с *n*-масляным и изомасляным альдегидом в среде диэтилового эфира в присутствии КОН как при нормальном давлении, так и под воздействием повышенного давления ацетилена, а также в среде жидкого аммиака при нормальном давлении. При этом во всех случаях исходное соотношение альдегида КОН было равно 1:3, т.е. используемый катализатор использовался избыточном количестве. Изучаемый процесс протекает по следующей схеме:



Затем полученный ацетиленид калия, взаимодействуя с альдегидом, образует алкоголь ацетиленового спирта:



Далее при обработке реакционной смеси водой алкоголь ацетиленового спирта гидролизуется:



Выявлено, что на скорость реакции и соответственно на выход спирта существенное влияние оказывают условия проведения реакции этилирования: продолжительность процесса, температура, количество катализатора, природа используемой среды, способ введения в реакционную среду *n*-масляного альдегида и давление ацетилена в автоклаве. Изучено влиянию температуры и продолжительности реакции на выход ацетиленового спирта.

В табл.1 и на рис.1. приведены данные, полученные в результате изучения взаимодействия ацетилена с *n*-масляным альдегидом в среде диэтилового эфира при нормальном давлении.

Из представленных результатов следует, что в сравнимых условиях со снижением температуры во всех случаях как скорость процесса, так и выход ацетиленового спирта повышаются.

Процесс этилирования *n*-масляного альдегида при 0 и -5°C происходит заметно медленнее. Снижение же температуры до -10°C приводит к значительному увеличению скорости реакции и при этом выход спирта находится в пределах 12.2-32.1%. Ещё с большим выходом (до 38%) ацетиленового спирта образуется при -20°C . Однако в этом случае отсутствует ожидаемое резкое повышение скорости процесса. Такая

закономерность обусловлена, очевидно, уменьшением в некоторой степени реакционной способности карбонильной группы используемого альдегида.

Таблица 1

Данные по влиянию температуры и продолжительности реакции на выход гексин-1-ола-3 (давление ацетилена 1 атм)

Продолжительность реакции, ч.	Выход ацетиленового спирта, %	Средняя скорость реакции (\bar{W})	
		%/ч	моль/л·ч
Температура, 0°C			
1	4,0	4,00	0,36
2	6,0	3,00	0,27
3	7,8	2,60	0,23
4	8,8	2,20	0,19
5	10,0	2,00	0,18
Температура - 5°C			
1	8,0	8,00	0,71
2	12,0	6,00	0,53
3	15,3	5,10	0,45
4	16,9	4,20	0,37
5	18,5	3,70	0,33
Температура - 10°C			
1	12,2	12,20	1,08
2	20,0	10,00	0,89
3	27,0	9,00	0,80
4	30,0	7,50	0,67
5	32,1	6,42	0,57
Температура - 20°C			
1	16,0	16,00	1,42
2	25,1	12,55	1,11
3	32,1	10,70	0,99
4	36,4	9,10	0,84
5	38,0	7,60	0,67

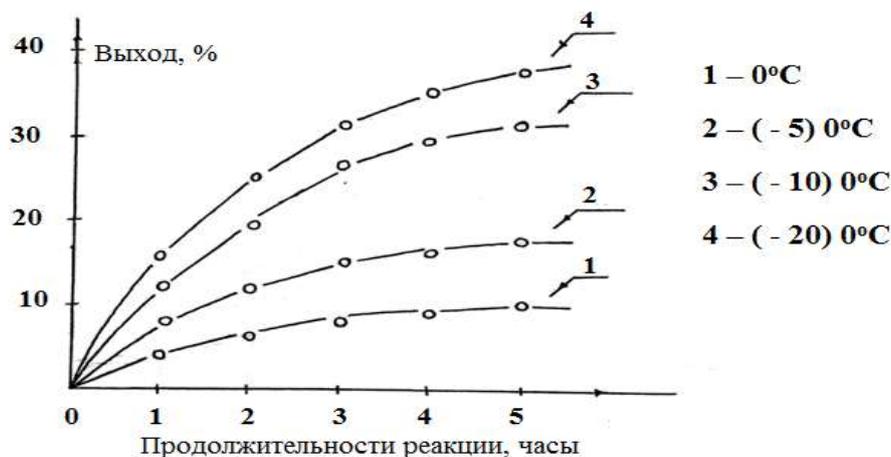


Рис. 1. Зависимость выхода гексин-1-ола-3 от температуры и продолжительности реакции при нормальном давлении

В дальнейшем синтез гексин-1-ола-3 осуществляли при повышенном давлении ацетилена в среде диэтилового эфира. Изучены кинетические особенности этого

процесса при температуре -10°C , продолжительности реакции до 5 час. и давлении ацетилена в автоклаве до 3 атм. Полученные результаты представлены в табл.2 и на рис.2.

Таблица 2

Данные по влиянию давления ацетилена в автоклаве на выход гексин-1-ола-3 (температура -10°C)

Продолжительность реакции, ч.	Выход ацетилено-вого спирта, %	Средняя скорость реакции (W)	
		%/ч	Моль/л·ч
Давление 1,5 атм			
1	12,8	12,8	1,14
2	21,0	10,5	0,93
3	27,9	9,3	0,83
4	35,8	8,95	0,79
5	42,0	8,4	0,75
Давление 2,0 атм			
1	16,4	16,40	1,46
2	28,6	14,30	1,27
3	36,5	12,16	1,08
4	44,8	11,20	0,96
5	50,0	10,00	0,86
Давление 2,5 атм			
1	20,0	20,00	1,78
2	34,9	17,45	1,55
3	46,8	15,60	1,39
4	56,4	14,10	1,25
5	62,0	12,40	1,10
Давление 3,0 атм			
1	25,2	25,20	2,34
2	43,4	21,70	1,99
3	57,0	19,00	1,69
4	67,2	16,80	1,49
5	81,4	15,62	1,39

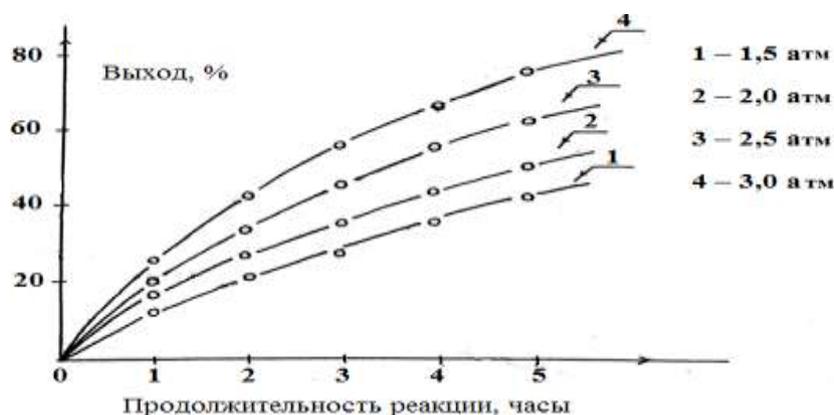


Рис. 2. Зависимость выхода гексин-1-ола-3 от давления в автоклаве и продолжительности реакции (температура -10°C)

Из приведённых данных следует, что с повышением как давления, так и продолжительности реакции из-за повышения растворимости ацетилена в диэтилового

эфира выход ацетиленового спирта симбатно растёт и в использованных условиях доходит до 81,4%. В то же время при всех давлениях с возрастанием времени проведения реакции её средняя скорость постоянно снижается. Это, очевидно, обусловлено в основном разбавлением реакционной смеси образующимся алкоголятом ацетиленового спирта и уменьшением количества катализатора в ходе процесса. Вид кинетических кривых свидетельствует об относительной равномерности протекания реакции образования целевого продукта.

В лабораторных и полевых условиях изучена физиологическая активность синтезированных ацетиленовых спиртов. Результаты, полученные на основании проведённых опытов, доказали возможность получения ацетиленовых спиртов, гексин-1-ол-3 и 4-метилпентин-1-ол-3 из сырья, имеющегося в Республике Узбекистан или на основе продуктов, которые могут быть произведены промышленностью страны.

Полученные препараты-гексин-1-ола-3 и 4-метилпентин-1-ол-3 испытывались на хлопчатнике [2]. Опыты проводились в 2016-2017 гг. в лабораторных и полевых условиях.

В лабораторных условиях эти препараты в концентрации 0,01% использовали для замочки оголённых семян хлопчатника в течение 1 час. с последующим высевом их в ванночки с песком. Испытания по изучению влияния препаратов на всхожесть семян хлопчатника проводились в течении 10 суток. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние ацетиленовых спиртов на полевую всхожесть семян хлопчатника

Варианты опыта	Всхожесть семян, % (среднее за 2 года)			
	через 5 суток	разница	через 10 суток	разница
Контроль – замочка семян в воде	13,0	0	82,5	0
Замочка семян в растворе гексин-1-ол-3 с концентрацией 0,01%	43,5	+30,5	90,0	+7,5
Замочка семян в растворе 4-метилпентин-1-ол-3 с концентрацией 0,01%	44,5	+31,5	92,0	+9,5

Результаты изучения лабораторной всхожести семян выявили положительное действие ацетиленовых спиртов, что послужило основанием для закладки полевых опытов.

Как видно из данных табл. 3, обработка семян хлопчатника ацетиленовыми спиртами значительно повышает их всхожесть. Так, в опытных вариантах на 5 сутки после посева всхожесть семян составила 43,5-44,5%, а в контроле всего 13 %. Такая же закономерность сохранилась по данному показателю через 10 суток после посева.

Превышение всхожести семян в опытных вариантах по сравнению с контролем в среднем за 2 года составило от 7,5 до 9,5%.

Почва опытного участка луговая, легкосуглинистая по механическому составу, грунтовые воды залегают на глубине 1,5-2,0 м. закладка опытов и все фенологические наблюдения проводились по общепринятой методике УзНИИХ [3]. Сорт хлопчатника – Уйчи-2, размер делянок – 108 м². Схема посева – 90×10, повторность 4-х кратная. Использована общепринятая для хозяйства агротехника выращивания хлопчатника.

Получение ранних и дружных всходов способствует интенсивному росту главного стебля и увеличению числа симподиальных ветвей на каждом растении (табл. 4).

Данные табл. 4 показывают, что предпосевная обработка семян хлопчатника ацетиленовыми спиртами в полевых условиях на 10,8-11,4 см стимулирует рост главного стебля по сравнению с контрольным вариантом. Количество симподиальных ветвей и коробочек увеличилось соответственно на 2,2-2,3 и 2,1-3,0 штук.

Таблица 4
Влияние ацетиленовых спиртов на рост главного стебля и урожайность хлопчатника (в среднем за 2 года)

Варианты	Высота растения, см.	Разница	Число симподиальных ветвей, шт.	Разница	Количество коробочек, шт.	Разница	Средний урожайность, ц/га	Разница
Контроль	101,0	-	10,6	-	10,2	-	30,6	-
Замочка семян в растворе 3-гексин-1-ол-3 с концентрацией 0,01%	112,4	+11,4	12,9	+2,3	13,2	3,0	4,7	4,1
Замочка семян в растворе 4-метилпентин-1-ол-3 с концентрацией 0,01%	111,8	+10,8	12,8	+2,2	12,3	+2,1	34,2	+3,6

Урожайность сельскохозяйственных культур является конечным и наиболее существенным критерием оценки того или иного агрохимического приёма. В нашем опыте замочка семян хлопчатника в ацетиленовых спиртах положительно повлияла на степень зрелости коробочек и в конечном счете способствовало повышению урожайности хлопчатника.

Так, в опытных вариантах раскрытие коробочек хлопчатника наблюдалось на 2-3 дня раньше, чем в контроле. Средняя масса каждой коробочки возросла на 3,6-4,1 г, а количество собранного сырца с каждого растения в среднем было выше на 5,5-6,1 г, чем в контроле. Средняя урожайность хлопчатника составила в опытных вариантах 34,2-34,7 ц/га, а в контрольном варианте – 30,6, при этом прибавка урожая с одного гектара в среднем за два года составила 3,6-4,1 ц.

Выводы

1. Впервые показана возможность синтеза гексин-1-ол-3 и 4-метилпентин-1-ол-3 с высоким (81,4%) выходом.
2. Обработка семян хлопчатника 0,01% растворами ацетиленовых спиртов способствует увеличению всхожести семян на 7,5-9,5% и ускорению полевой всхожести по сравнению с контролем на 2-3 суток. При этом рост главного стебля растений увеличивается на 10,8-11,4 см, а количество симподиальных ветвей возрастает на 2,2-2,3 шт. на каждом растении.
3. Благодаря применению стимуляторов коробочки хлопчатника начинают созревать на 2-3 дня раньше контрольных, при этом средняя масса коробочек возрастает на

0,6-1,1 г, количество хлопка-сырца с каждого растения выше в среднем на 5,5-6,1 г, а средняя урожайность повышается на 3,6-4,1 ц/га.

4. Впервые доказано, что препараты 3-гексин-1-ол-3 и 4-метилпентин-1-ол-3 обладают высокой физиологической активностью.

Список литературы.

1. Ракитин Ю.В. Регуляторы роста растений и гербициды. – М.: Наука, 1978. 360 с
2. Вейганд-Хильчетаг. Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия, 1968. 944 с.
3. Розметов К. С. Методика полевых опытов с хлопчатником в условиях орошения // Молодой ученый. – М, 2011. – №3. Т.2. – С. 201-205.

Зокиров Солижон Содиқжонович – Наманган муҳандислик-технология институти “Кимёвий технология” кафедраси таянч докторанти (PhD). Тел.: (+99897)372-22-11; (+99894)304-64-40. e-mail: solijon_7778@mail.ru

Зокиров Содиқжон – кимё фанлари номзоди, Наманган муҳандислик-технология институти “Кимё” кафедраси доценти,. Тел.: (+99898)271-17-01.

Жўрабоев Фозил Мамасолиевич – Наманган муҳандислик-технология институти “Кимё” кафедраси катта ўқитувчиси. Тел.: (+99894) 270-32-75. e-mail: jfm-75@mail.ru. jfm-75@umail.uz.

Ахмедов Бурхониддин – қишлоқ хўжалик фанлари номзоди, Наманган муҳандислик-технология институти “Манзарали боғдорчилик ва кўкаламзорлаштириши” кафедраси доценти, Тел.: (+99890) 218-01-79.

Охундадаев Абдугани Комилжон ўғли – Наманган муҳандислик-технология институти “Кимё” кафедраси ассистенти. Тел.: (+99894) 172-43-68.

Хайдаров Ойбек Хабибуллаевич – Наманган муҳандислик-технология институти мустақил тадқиқотчиси. Тел.: (+99869) 412-25-84; (+99891) 178-04-80

АЙРИМ ГИДРОКСИКИСЛОТАЛАРНИНГ МОЛЕКУЛАЛАРИДА ЭЛЕКТРОН ЗАРЯДНИНГ ТАҚСИМЛАНИШИ ВА УНИНГ МОДДАНИ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИГА ТАЪСИРИ

СОЛИЕВ М. И., НУРМОНОВ С. Э., ОХУНДАДАЕВ А. К., АБИДОВ И.

Наманган муҳандислик-технология институти
Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети

Ушбу мақолада айрим гидроксикислоталар: оксалат кислотаси, узум кислотаси, олма кислотаси, лимон кислоталари молекулаларида электрон заряд тақсимоти ярим эмпирик усулда HyperChem Pro дастурида ZINDO1 методи билан ҳисоблаб, аниқланган. Олинган натижалар асосида молекулаларнинг реакцион қобилияти ва айрим физик-кимёвий хоссалари ҳақида назарий хулосалар чиқарилган.

Таянч иборалар: гидроксикислота, оксалат кислотаси, узум кислотаси, олма кислотаси, лимон кислотаси, электрон заряд тақсимоти, ярим эмпирик усул, HyperChem Pro дастури, ZINDO1 методи.

В этой статье были исследованы некоторые гидроксикислоты: полуэмпирическим методом с использованием метода ZINDO1 в программе HyperChem Pro определено распределение заряда электрона в молекулах щавелевой кислоты, винной кислоты, яблочной кислоты и лимонной кислоты. На основе полученных результатов были сделаны теоретические выводы об реактивной способности и некоторых физико-химических свойствах молекул.

Ключевые слова: гидроксильная кислота, щавелевая кислота, винная кислота, яблочная кислоты, лимонная кислота, распределение заряда электронов, полуэмпирический метод, программа HyperChem Pro, метод ZINDO1.

In this article, some hydroxy acids were investigated: the electron charge distribution in molecules of oxalic acid, tartaric acid, malic acid, and citric acid was determined using the semi-empirical method using the ZINDO1 method in the HyperChem Pro program. Based on the results obtained, theoretical conclusions were made about the reactivity and some physicochemical properties of molecules.

Keywords: hydroxylic acid, oxalic acid, tartaric acid, malic acid, citric acid, electron charge distribution, semi-empirical method, HyperChem Pro program, ZINDO1 method.

Маълумки, кимёгарлар томонидан йилига 100 дан 200 минггача янги моддалар синтез қилинади, ажратиб олинади ва тавсифлаб берилади. Ушбу моддаларнинг аксарияти бирор турдаги биологик фаоллик таъсирига эга эканлигига оид дастлабки синовлардан ўтказилади. Дори моддаларига оид изланишнинг ушбу босқичи скрининг деб аталиб, бу жараён биологик лабораторияларда икки хил усулда: тирик тўқималарда, микроорганизмларда ёки тирик тўқима бўлакларида (in vitro) ва соғлом ёки махсус касаллантирилган ҳайвонлар – сичқонлар, каламушлар, денгиз чўчқалари, итлар, маймунларда (in vivo) олиб борилади. Скринингда юзлаб моддалардан энг фаол бўлган бир неча препаратлар саралаб олинади ва чуқур текширувлар учун юборилади. Агар модданинг юқори фаоллиги тасдиқланса, унинг токсиклиги ва қўшимча эффектлари ҳар томонлама ўрганилади. Моддада бу хусусиятлар йўқлиги ёки зарарсиз даражада эканлиги маълум бўлса, бемор одамларда клиник синовлар амалга оширилади. Бу босқичдан муваффақиятли ўтган моддалар саноат миқёсида ишлаб чиқарилиб, даволаш амалиётларида қўлланилади [1].

Синтез қилиб олинган янги моддаларни дастлабки синовлардан ўтказиш жуда муҳим ҳисобланади. Бугунги кунда бир неча миллион хилдаги янги моддалар синтез қилинган бўлса, таъкидлаш жоизки, биологик фаоллик ва касалликларнинг тури бир неча мингга ташкил этади. Табиийки, барча янги моддаларни керакли (фойдали) турдаги биологик ёки физиологик фаолликларини синаш имконияти етарли эмас. Шунинг учун кўплаб кимёгар ва биолог мутахассислар компьютер техникасининг беминнат ёрдамига таянмоқда. Компьютер дастурлари синтез қилинган моддаларни тажрибада синаш билан бирга уларнинг биофаоллик потенциалини ЭХМ да таҳлил қилиб аниқлаш имкониятини беради. Муаммога бундай ёндошишда аввалдан маълум

бўлган моддаларни тузилишига ёки намоён этувчи биофаоллик турига кўра гуруҳлаб, катта массивдаги дори моддаларини кластерли анализига асосланиш мумкин. Бундан ташқари компьютер дастурлари воситасида дори моддаларининг биорецепторлар билан таъсир механизмларини ёки “бионишон” лар билан эмпирик алоқаларини моделлаштириш мумкин. Бунда текширилувчи модданинг ўзи талаб этилмайди, балки модда ҳақидаги ахборотлар (таркиби, тузилиши) ни билиш ва уни компьютер дастурига киритишни билиш етарлидир. Таҳлилдан сўнг дастурдан олинган маълумотларга таяниб, ушбу модда бирор турдаги фаоллик учун синашга яроқли ёки яроқсизлиги ҳақида хулоса қилиш мумкин. Шунингдек, дори моддаларини аниқлашда ЭХМ лардан фойдаланиш вақтни, материалларни ва ишчи кучини тежаши билан бошқа усуллардан афзал ҳисобланади. Бироқ, умуман янги турдаги фаоллик ёки доривор гуруҳларнинг аниқланиши учун узоқ вақт давом этувчи тажрибалар ва тадқиқотчининг интуициясига асосланилади [1, 2].

Потенциал биологик фаол моддаларни олишда кимёгарлар учун биологик фаоллик билан органик моддаларнинг кимёвий ва стереокимёвий тузилиши ўртасидаги боғлиқликни синчиклаб, чуқур текшириб, сўнгра синтезни амалга ошириш мақсадга мувофиқдир. Шу билан бирга маълум бўлган синтетик ва табиий доривор моддаларнинг тузилишини кимёвий модификациялаш орқали ҳам янги биофаол модда олиш мумкин. Бунда маълум моддаларнинг биофаоллиги янги бирикмаларга қандай узатилиши ёки қандайдир даражада ўзгариши ўрганилади. Асосан, янги бирикмаларда биофаолликнинг кучайиши кузатилади.

Ҳозирги вақтда модданинг физик-кимёвий хоссаларини олдиндан айтиш имкониятини берадиган “структура-хосса” муносабатидан кенг фойдаланилмоқда [3].

Кислота-асос (протолитик) мувозанати кимё ва биологияда энг кўп тарқалган реакция турларидан бири ҳисобланади. Кўпгина органик бирикмаларнинг кимёвий, физик-кимёвий ва биологик хоссалари уларнинг кислотали, ишқорий ёки амфотерлик хусусиятлари билан чамбарчас боғлиқ [4].

Молекуланинг асосий физик-кимёвий хоссалари – геометрик тузилиши, электрон зичлигининг жойлашуви, термодинамик ва энергетик хоссалари (энтропия, энтальпия, иссиқлик сиғими, Гиббс эркин энергияси, реакцион тўсиқлар ва конформацион ўзгаришлар)ни тадқиқ қилиш модданинг реакцион қобилияти ва биологик фаоллигини ўрганиш ҳамда метаболик босқичлар занжирини моделлаштиришга имкон яратади [5, 6].

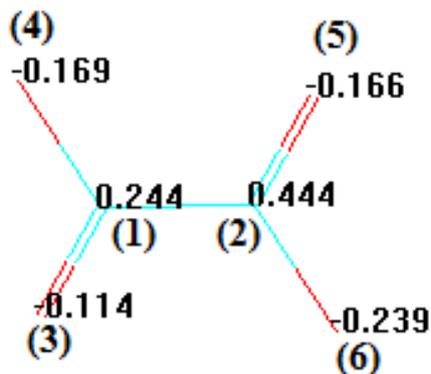
QSAR ва QSPR моделларида модданинг биологик фаоллигини баҳолаш ёки “тузилиш-хосса” муносабатида миқдорий корреляциялаш учун “drug design” топшириғи дескриптор сифатида атом зарядлари қийматидан фойдаланади. Аниқроқ айтганда, ушбу характеристика сифатида молекуладаги атомнинг эффектив заряди (“эффектив” атомдаги ҳисоблаб топилган электрон зичлик йиғиндиси)дан фойдаланилади [7]. Молекулага бириккан (x) фрагментнинг молекула билан ўзаро электроманфийлик фарқи ундаги электрон зичликларнинг қайта тақсимланиши ҳамда нуклеофил ва электрофил соҳаларнинг пайдо бўлишига олиб келади. x -фрагмент атрофга таъсир кўрсатувчи заряд сифатида миқдорий ўлчов вазифасини бажарса, унга бошқа атом гуруҳларининг бирикиши натижасида заряднинг ўзгариши орқали бирикаётган элементнинг заряд қийматини x билан таққослаш мумкин.

Шу мулоҳазаларга асосланиб оксалат кислота – HOOC-COOH , олма кислота - $\text{HOOC-CH(OH)-CH}_2\text{-COOH}$, узум кислота - $\text{HOOCCH(OH)-CH(OH)COOH}$ ва лимон кислота ($\text{HOOCCH}_2\text{)}_2\text{C(OH)COOH}$ ларнинг электрофил ва нуклеофил қисмларини ҳисоблаб чиқамиз. Мазкур кислоталар косметологияда, тери парвариши ва шикастланган тўқималарни тикловчи воситалар сифатида кенг қўлланилади. Улардаги фаол водород атоми ҳисобига ацетилен асосида виниллаш реакцияларини бориши

илмий жиҳатдан аҳамиятлидир. Ушбу ишнинг мақсади юқорида келтирилган кислоталардаги -ОН функционал гуруҳлари электроманфийликларининг сифат шкаласини аниқлашдан иборат.

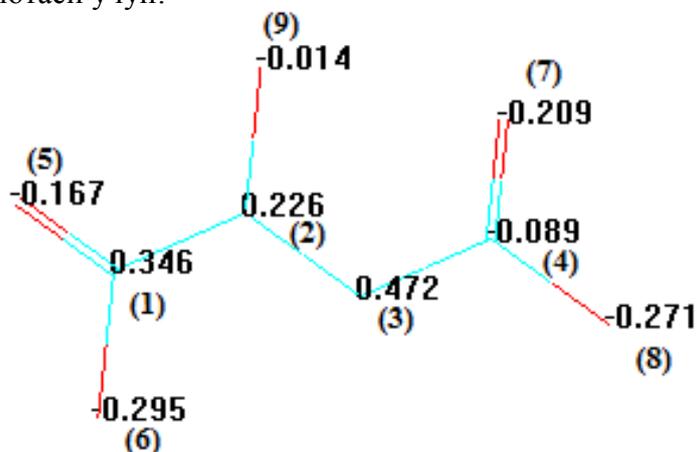
Атомларда электрон зарядининг тақсимланиши ярим эмпирик усулда HyperChem Pro дастурида ZINDO1 методи билан ҳисобланди. Гидроксил гуруҳлар электроманфийлик қийматларини сифат жиҳатдан таққослаш гуруҳдаги кислород атоми зарядларининг қиймати асосида амалга оширилди ва қуйида шаклда электроманфийлик шкаласи тузилди:

1) оксалат кислотаси учун:



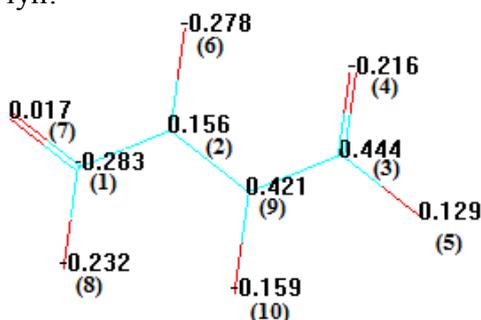
$$x=0.444 (C(2)) > x=0.244 (C(1)) > x=-0.114 (=O(3)) > \\ > x=-0.166(=O(5)) > x=-0.169 (-O-(4)) > x=-0.239 (-O-(6))$$

2) олма кислотаси учун:



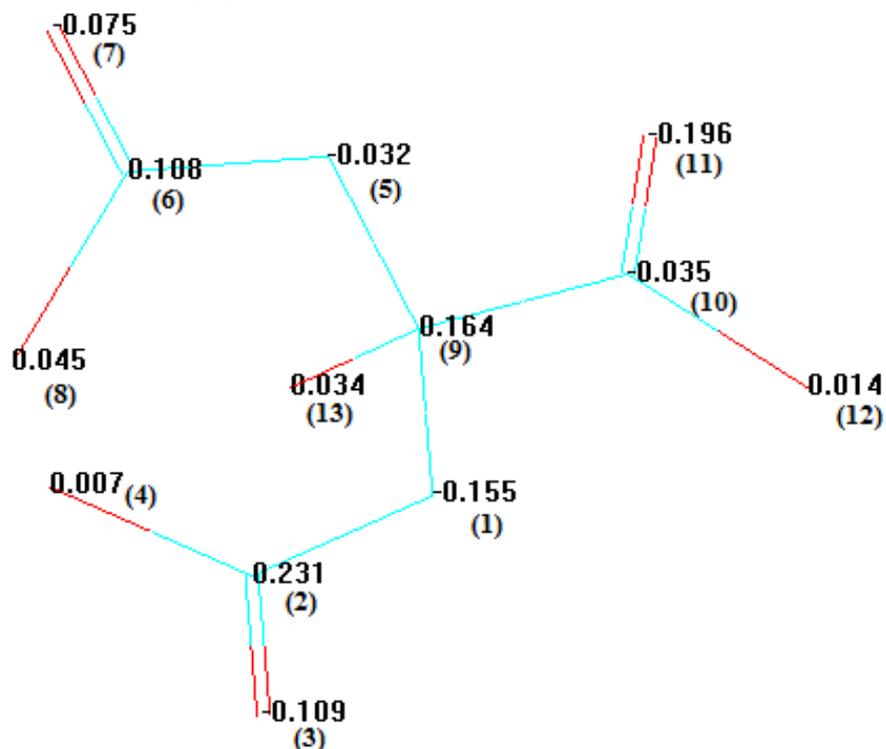
$$x=0.472 (C(3)) > x=0.346 (C(1)) > x=0.226 (C(2)) > \\ > x=-0.014(-O-(9)) > x=-0.089(C(4)) > x=-0.167(=O(5)) > \\ > x=-0.209 (=O(7)) > x=-0,271 (-O-(8)) > x=-0.295 (-O- (6))$$

3) узул кислотаси учун:



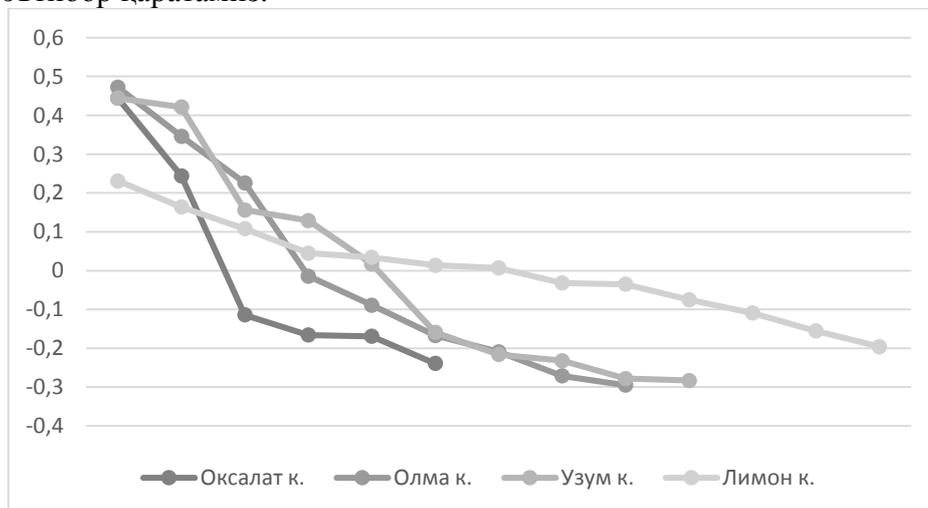
$$x=0.444 (C(3)) > x=0.421 (C(9)) > x=0.156 (C(2)) > x=0.129(-O-(5)) > x=0.017(=O(7)) > \\ x=-0.159(-O-(10)) > x=-0.216(=O(4)) > x=-0,232 (-O-(8)) > \\ > x=-0.278 (-O- (6)) > x=-0.283 (C (1))$$

4) лимон кислотаси учун:



$$x=0.231 (C(2)) > x=0.164 (C(9)) > x=0.108 (C(6)) > x=0.045(-O-(8)) > \\ > x=0.034(-O-(13)) > x=0.014(-O-(12)) > x=0.007(-O-(4)) > x=-0,032 (C(5)) > \\ > x=-0.035 (C (10)) > x=-0.075 (=O (7)) > x=-0.109 (=O (3)) > \\ > x=-0.155 (C (1)) > x=-0.196 (=O (11))$$

Ҳисоблаш натижаларидан кўринадики, молекулаларнинг нуклеофил қисмлари (манфий зарядли атомлар) қиймати олма кислотасида энг юқори даражада (-0.295) бўлиб, бу 1-углеродга бириккан –ОН гуруҳнинг кислород атомига тегишли. Энг юқори электрофил марказ ҳам олма кислотасида бўлиб, у 3-углерод атомида 0.472 ни ташкил этади. Заряд тақсимоти қийматларини таққослашни осонлаштириш учун қуйидаги графикка эътибор қаратамиз:



Юқоридаги натижалардан хулоса қилиб айтиш мумкинки, танланган бирикмаларда дипол қиймати мавжуд ва карбоксил гуруҳи сони (лимон кислотасида) ва молекуляр массаси (узум кислотасида) ортганда унинг миқдори камаяди.

Ушбу мақола ФЗ-2017101413 рақамли давлат фундаментал гранти доирасида олиб борилган тадқиқотлар асосида тайёрланди.

Адабиётлар рўйхати.

1. А.Т.Солдатенков, Н.М.Колядина, И.В.Шендрик. Основы органической химии лекарственных веществ. – М, Химия, 2001. – 192 стр.
2. В.Л.Белобородов, СЭ.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина. Органическая химия. – М. Дрофа, 2003. – 640 стр.
3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H. B., et. al. // Gaussian 03 (Revision E0.1), Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007
4. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М., 2001. 532с
5. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. Москва. СОЛОН-Пресс, 2005. -536 стр.
6. Нурманов С. Э., Солиев М. И., Мирхамитова Д. Х. Электронная структура ароматических ацетиленовых спиртовых и моделирование их винилирования // Современные научные исследования и инновации. – 2015. – Т. 3.
7. Самарский А. А., Михайлов А. П. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры. //– 2-е изд., испр. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 320 с.

Солиев Муҳаммаджон Исматуллаевич – Наманган муҳандислик-технология институти “Кимё” кафедраси ўқитувчиси. E-mail: muhammadbey@mail.ru. Тел: (97) 410-70-06.

Нурмонов Сувонкул Эрхонович – Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети, “Умумий ва ноорганик кимё” кафедраси мудири, техника фанлари доктори, профессор. E-mail: nurmonov_se@mail.ru. Тел.: (93) 552 15 68.

Охундадаев Абдуғани Комилжон ўғли – Наманган муҳандислик-технология институти “Кимё” кафедраси ўқитувчиси. Тел: (94) 172-43-68

Абидов, Иброҳимжон – т.ф.н., Наманган муҳандислик-технология институти, “Кимё” кафедраси доценти. Тел: (34) 498-45-15

ГЕКСИН-1-ОЛ-3 СИНТЕЗИ ЖАРАЁНЛАРИНИ ОПТИМАЛЛАШТИРИШ

ЗОКИРОВ С.С., ДЕХКАНОВ З.К., ЗОКИРОВ С., СОЛИЕВ М.И., А.УМАРОВ

Наманган муҳандислик – технология институти

Мақола маҳаллий хомашёлар асосида физиологик фаол моддалар синтези жараёнларини оптималлаштиришига қаратилган. Синтез жараёни учун оптимал шароит аниқланган. Олинган моддалар хроматографик усулда таҳлил этилиб, элементар таркиби ва физик – кимёвий константалари аниқланган, ИК ва ПМР спектроскопик анализлар орқали гексин-1-ол-3 нинг тузилиш формуласи тасдиқланган. Олинган моддалар гексин-1-ол-3 ва децин-5-диол-4,7 ларнинг физиологик фаоллиги ўрганган.

Таянч иборалар: физиологик фаол моддалар, ҳарорат, эритувчи, катализатор, реакция давомийлиги, ацетилен, реакция унуми, децин-5-диол-4,7, гексин-1-ол-3.

Статья посвящена оптимизацию синтеза физиологически активных веществ на основе местного сырья. Определены оптимальные условия для процесса синтеза. На основе хроматографического анализа определены элементный состав и физико-химические константы, формула для гексин-1-ол-3 подтверждена спектроскопическими анализами ИК и ПМР. Изучено физиологическую активности полученных веществ гексин-1-ол-3 и децин-5-диол-4,7.

Ключевые слова: физиологически активные вещества, температура, растворимость, катализатор, выход реакции, ацетилен, децин-5-диол-4,7, гексин-1-ол-3.

The article is devoted to the optimization of the synthesis of physiologically active substances based on local raw materials. The optimal conditions for the synthesis process are determined. Based on the chromatographic analysis, the elemental composition and physicochemical constants were determined, the formula for hexin-1-ol-3 was confirmed by IR and PMR spectroscopic analyzes. Studied the physiological activity of the substances hexin-1-ol-3 and decin-5-diol-4,7.

Keywords: physiologically active substances, temperature, solubility, catalyst, reaction yield, acetylene, decin-5-diol-4,7, hexin-1-ol-3.

Хозирги кунда давлатимиз олдида турган асосий вазифалардан бири мамлакатимизни импорт товарларининг ўрнини босадиган экспортбоп маҳсулотларни ишлаб чиқаришни йўлга қўйиш, уни маҳаллий хомашёлар, табиий ресурслар ва саноат чиқиндилари ҳамда иккиламчи маҳсулотлари асосида амалга оширишдан иборат. Айниқса табиий газ, нефт маҳсулотларни қайта ишлаш улар асосида самолётсозлик, автомобилсозлик, қурилиш материаллари, қишлоқ хўжалик экинларини кимёвий ҳимоя қилиш воситаларини, ўстирувчи моддаларни, фармацевтик препаратларни синтезлаш асосий масалалардан биридир. Бу соҳада жаҳон миқёсида улкан илмий тадқиқот ишлар амалга оширилган. Булардан табиий газни қайта ишлаш жараёнида ҳосил бўлувчи ацетилен ва унинг асосида олинадиган турли хил кимёвий моддалар алоҳида аҳамият касб этади.

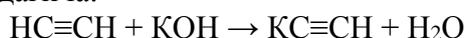
Ўзбекистонлик ва чет эллик олимларнинг ацетилен кимёси ва унинг ҳосилалари соҳасида олиб борган илмий-тадқиқот ишлари диққатга сазовор. Ушбу соҳада олиб борилган илмий ишлар натижасида ацетилен бирикмалари синтезларидаги қонуниятларнинг янги қирралари очилди, кўплаб янги бирикмалар синтез қилинди. Уларнинг физик-кимёвий ва эксплуатацион хусусиятлари аниқланди. Айримларини халқ хўжалигининг турли соҳаларида ишлаб чиқариш йўлга қўйилди. Бундай маҳсулотлар гербицидлар, фунгицидлар, дефолиантлар, биостимуляторлар, доривор препаратлар, металл коррозияси ингибиторлари, тикувчи агентлар ва экстрогентлар, шунингдек пластмасса, каучук ва бўёқлар сифатида ишлаб чиқаришда қўлланилмоқда.

Ацетилен бирикмаларининг ичида ацетилен спиртлари муҳим аҳамиятга эга. Унинг молекуласидаги $C\equiv C$ боғи ва гидроксил гуруҳ янги кимёвий ҳосилалар синтез қилинишида муҳим ўрин тутди. Шунинг учун бирламчи ацетилен спирти (пропаргил спирти) ва учламчи ацетилен спиртлари нисбатан яхши ўрганилган, лекин иккиламчи α – ацетилен спиртларининг синтез жараёнлари ва у асосидаги ҳосилалар синтези чуқур ўрганилган эмас. Бунинг асосий сабаби альдегидларни кучли ишқорий муҳитда

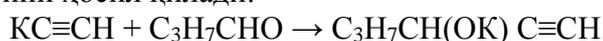
оксиальдегидларга айланиб кетиш ҳоллари реакциянинг диоллар синтези жараёнига томон йўналиб кетиши ёки айрим альдегидларни синтез қилиш қийинлигидир. Шунинг учун ҳам иккиламчи α -ацетилен спиртларининг синтез жараёнлари таҳлили, улар асосида олинадиган маҳсулотларнинг физик-кимёвий константалари ва эксплуатацион хусусиятлари, қўлланилиши мумкин бўлган соҳалар тўғрисида етарли маълумотлар мавжуд эмас.

Шуни эътиборга олиш лозимки, иккиламчи α -ацетилен спиртлари каторидан гексин-1-ол-3 алоҳида аҳамиятга эга. Чунки уни оддий шароитда ҳам, юқори босимли реакторда ҳам, турли хил каталитик тизимларда ҳам синтез қилиш қулай. Бунда асосий реагентлар – ацетилен ва н-мой альдегидини арзон ва маҳаллий хомашёлардан синтез қилиш мумкин. “Навоиазот” АЖ да ацетилен ишлаб чиқарилади. “Шўртан” газ-кимё мажмуасида ишлаб чиқарилаётган маҳсулотлар асосида мой альдегидини синтез қилиш мумкин. Демак, гексин-1-ол-3 ва унинг ҳосилаларини Республикамизда ишлаб чиқариш имконияти етарли. Юқоридагилардан келиб чиқиб гексин-1-ол-3 нинг синтез жараёнларини ва у асосида олинадиган маҳсулотларнинг хоссаларини таҳлил этиш, физиологик фаоллигини, биостимуляторлик хусусиятини, ингибиторлик ва антимикроблик хоссаларини ўрганиш актуал вазифа бўлиб қолади.

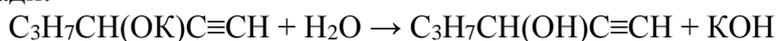
Иккиламчи α -ацетилен спиртларини синтез қилишнинг бир неча усуллари мавжуд. Булардан амалий жиҳатдан қулай ва хавфсиз бўлган усул – Фаворский усулида альдегидларни этиниллашдир. Бунда н-мой альдегидини диэтил эфири муҳитида КОН катализатори иштирокида оддий атмосфера босимида синтез ўтказилди. Синтез учун олинган альдегид ва КОН нисбати 1:3 га тенг бўлиб, катализатор миқдори нисбатан кўпроқ олинади. Дастлаб ацетилен КОН билан таъсирлашиб $\text{KC}\equiv\text{CN}$ га айланади. Реакциянинг схемаси қуйидагича:



Ҳосил бўлган калий ацетиленид альдегид билан таъсирлашиб ацетилен спиртининг алкоголятини ҳосил қилади:



Ацетилен спирти алкоголяти сув билан ювилганда гидролизланиб ацетилен спиртига айланади:



Ушбу синтез жараёнида ацетилен спирти унумига: реакция давомийлиги, ҳарорат, катализатор миқдори, эритувчи табиати, мой альдегидини реакция муҳитга киритиш тезлиги ва автоклавдаги ацетилен босими таъсир этади.

Ацетилен спирти унумига ҳароратнинг таъсирини ўрганиш учун, қуйидаги тажрибалар ўтказилди. Таъсирлашувчи реагентлар сифатида мой альдегиди ва ацетилен, катализатор сифатида КОН, эритувчи сифатида эса диэтил эфиридан фойдаланилди. Синтез оддий шароитда 5 соат давомида, 0°C , -5°C , -10°C , -20°C ҳароратларда олиб борилди. Ўтказилган тажриба натижалари 1-жадвал ва 1-расмда келтирилган.

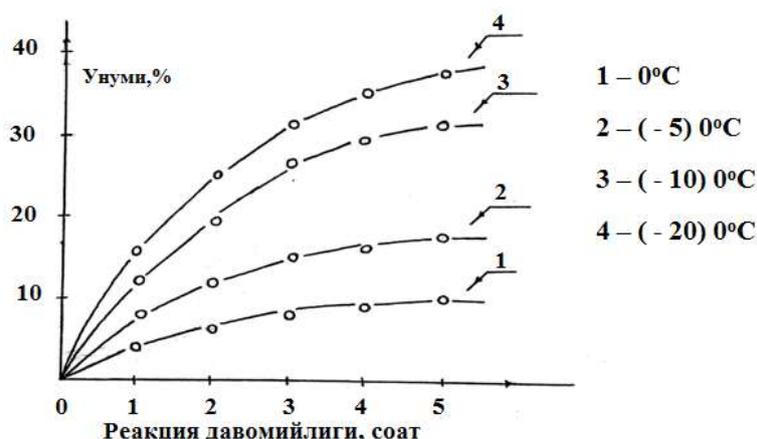
Жадвалда келтирилган натижаларга кўра барча ҳолатларда ҳам ҳароратнинг пасайиши билан ацетилен спиртининг унуми ортиб боради. Яъни 0°C ҳароратда ацетилен спиртининг унуми 10.0% бўлган бўлса -20°C ҳароратда унинг унуми 38.0% ни ташкил этади. Бу реакция муҳитида ҳароратнинг пасайиши билан ацетилен газининг эрувчанлиги ортиб, унинг концентрацияси кўпайиши билан изоҳланади. Лекин муҳит ҳароратининг янада пасайиши билан кутилган реакция унуми айтарли юқори бўлмайди. Бунда ҳароратнинг ўта пасайиши билан карбонил гуруҳнинг фаоллиги пасайиб боради. Ушбу тажрибани суяқ аммиак муҳитида ўтказилганда ҳам шундай натижа кузатилади, яъни -30°C да гексин-1-ол-3 унуми 59.8% ни ташкил этган бўлса, -40°C да унинг унуми 42.5% гача пасаяди. Буни ҳам ҳароратнинг пасайиши билан

карбонил гуруҳининг фаоллиги сустрлашиши билан изохлаш мумкин. Суюқ аммиак муҳитида олинган натижалар 2-жадвалда келтирилган. Юқоридаги икки ҳолатда ҳам ацетилен спиртининг унуми етарли даражада эмас.

1 - жадвал

Ҳарорат ва реакция давомийлигини гексин-1-ол-3 унумига таъсири

Реакциянинг давомийлиги, соат	А С Унуми, %	Ўртача реакция тезлиги (\bar{W})	
		%/соат	Моль/л.соат
Ҳарорат 0°C			
1	4,0	4,00	0,36
2	6,0	3,00	0,27
3	7,8	2,60	0,23
4	8,8	2,20	0,19
5	10,0	2,00	0,18
Ҳарорат -5°C			
1	8,0	8,00	0,71
2	12,0	6,00	0,53
3	15,3	5,10	0,45
4	16,9	4,20	0,37
5	18,5	3,70	0,33
Ҳарорат -10°C			
1	12,2	12,20	1,08
2	20,0	10,00	0,89
3	27,0	9,00	0,80
4	30,0	7,50	0,67
5	32,1	6,42	0,57
Ҳарорат -20°C			
1	16,0	16,00	1,42
2	25,1	12,55	1,11
3	32,1	10,70	0,99
4	36,4	9,10	0,84
5	38,0	7,60	0,67



1-расм. Гексин-1-ол-3 унумининг ҳарорат ва реакция давомийлигига боғлиқлиги (босим - 1 атм).

Бундан ташқари суюқ аммиак муҳитида синтезни олиб бориш бир мунча қийинчиликларни келтириб чиқаради, шунинг учун синтезни автоклавда юқори босими остида ўтказилди. Бунда ҳам реакция давомийлигини 5 соат, автоклавдаги ацетилен

босимини 3.0, атмосферагача қилиб белгиланди. Олинган натижалар 3-жадвал ва 2-расмда келтирилган.

2-жадвал

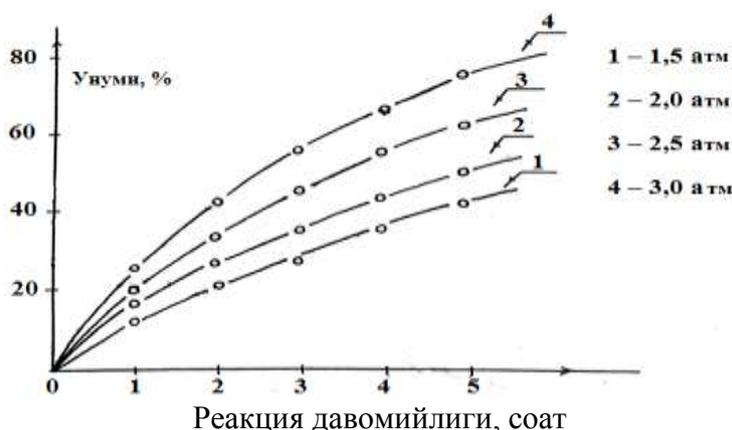
Сувоқ аммиак муҳитида ҳарорат ва реакция давомийлигини гексин-1-ол-3 унумига таъсири (ацетилен босими 1атм.)

Реакциянинг давомийлиги, соат	А С Унуми, %	Ўртача реакция тезлиги (W)	
		%/соат	Моль/л.соат
Ҳарорат –30°C			
1	24.2	24.20	2..15
2	38.8	19.40	1.72
3	43.0	14.33	1.26
4	54.1	13.52	1.18
5	59.8	12.36	1.80
Ҳарорат –40°C			
1	15.4	15.40	1.35
2	26.1	13.05	1.14
3	35.2	11.73	1.03
4	38.0	9.50	0.83
5	42.5	8.50	0.74

3- жадвал

Гексин-1-ол-3 унумига автоклавдаги ацетилен босимининг таъсири (ҳарорат –10°C)

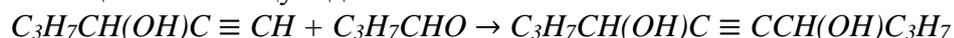
Реакциянинг давомийлиги, соат	А С Унуми, %	Ўртача реакция тезлиги (W)	
		% / соат	Моль/л.соат
Босим 1,5 атм			
1	12,8	12,8	1,14
2	21,0	10,5	0,93
3	27,9	9,3	0,83
4	35,8	8,95	0,79
5	42,0	8,4	0,75
Босим 2 атм			
1	16,4	16,40	1,46
2	28,6	14,30	1,27
3	36,5	12,16	1,08
4	44,8	11,20	0,96
5	50,0	10,00	0,86
Босим 2,5 атм			
1	20,0	20,00	1,78
2	34,9	17,45	1,55
3	46,8	15,60	1,39
4	56,4	14,10	1,25
5	62,0	12,40	1,10
Босим 3 атм			
1	25,2	25,20	2,34
2	43,4	21,70	1,99
3	57,0	19,00	1,69
4	67,2	16,80	1,49
5	81,4	15,62	1,39



2-расм. Гексин-1-ол-3 нинг унумини автоклавдаги босим ва реакция давомийлигига боғлиқлиги (ҳарорат – 10° C)

3-жадвалдаги натижаларга кўра, реакция давомийлиги ва автоклавдаги ацетилен босимининг ортиши билан ацетилен спиртининг унуми ортиб 81.4% гача етади. Бунда 1.5 атм. босимда асосий маҳсулот унуми 5 соатдан сўнг 42% ни, 2.0 атм. босимда эса 50% ни, 2.5 атм. босимда 62.0 % ни, 3.0 атм. босимда 81.4 % ни ташкил этади. Демак автоклавдаги ацетилен босимининг ортиб бориши билан ацетилен спиртининг унуми мос равишда ортади.

Юқори босим остида (3.0 атм.) ацетилен спиртини ҳосил бўлиш жараёнига ҳароратнинг таъсири ўрганилганда ўзига хос бўлган натижалар олинди. Бунда автоклавдаги ацетилен босимини 3 атм. этиб белгиланди, реакция давомийлигини 5 соат, ҳароратни –10°С дан +10°С гача ўзгартириб борилди. Олинган натижалар 4-жадвал ва 3-расмда келтирилган. Ушбу шароитда ҳароратнинг ортиб бориши билан ацетилен спиртининг унуми камайиб боради, бу ацетиленнинг диэтил эфиридаги эрувчанлиги ҳароратга боғлиқ равишда пасайиб бориши билан изоҳланади. Бундан ташқари ҳароратнинг ортиб боришига боғлиқ равишда кўшимча маҳсулот сифатида ҳосил бўлувчи ацетилен диоли – децин-5-диол-4,7 унуми ортиб боради. Бу кўшимча маҳсулот эритмадаги ацетилен спиртини мой альдегиди билан ўзаро таъсирлашувидан ҳосил бўлади. Реакция схемаси қуйидагича:

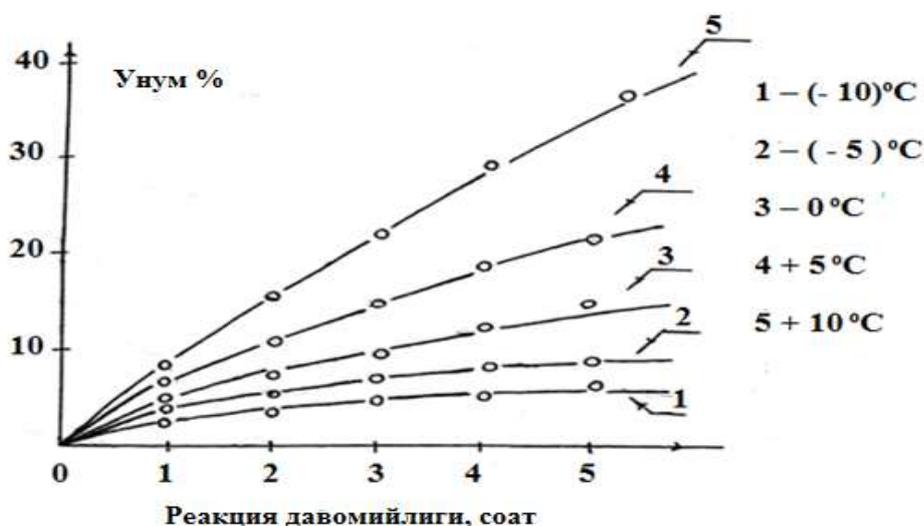


4 - жадвал.

Гексин-1-ол-3 синтези жараёнининг ҳароратга боғлиқлиги (ацетилен босими 3 атм)

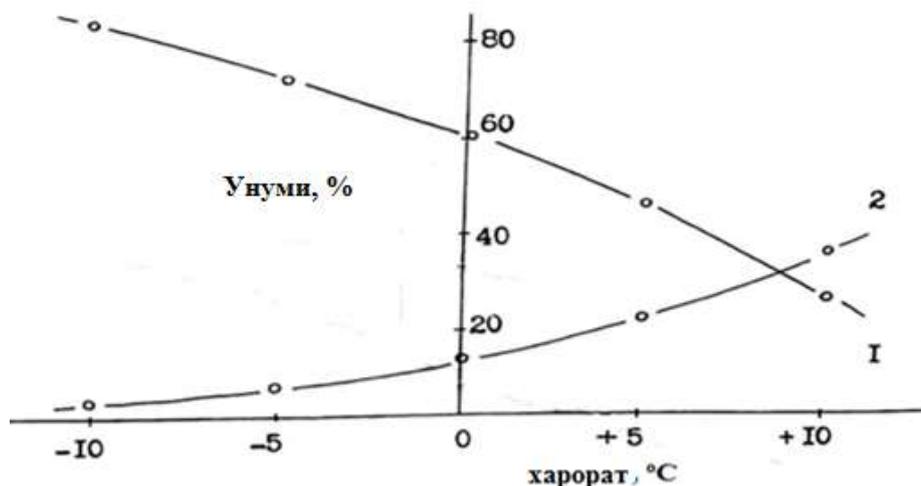
Реакциянинг давомийлиги, соат	АС Унуми, %	Ўртача реакция тезлиги (W)	
		%/соат	Моль/л.соат
1	2	3	4
ҳарорат –10°С			
1	25.2	25.20	2.16
2	40.4	20.20	1.71
3	57.0	19.00	1.68
4	68.5	17.12	1.58
5	81.4	16.30	1.45
ҳарорат –5°С			
1	22.8	22.80	2.03
2	34.1	17.05	1.57

харорат -10°C			
1	1,5	1,50	0,84
2	2,7	1,35	0,76
3	4,0	1,33	0,74
4	4,8	1,20	0,67
5	5,8	1,16	0,65
харорат -5°C			
1	2,4	2,30	1,34
2	4,1	2,05	1,15
3	6,0	2,00	1,12
4	7,6	1,90	1,06
5	8,8	1,76	0,98
харорат 0°C			
1	3,6	3,60	2,02
2	6,7	3,35	1,88
3	9,6	3,20	1,79
4	12,4	3,10	1,74
5	15,0	3,00	1,68
харорат +5°C			
1	6,4	6,40	3,59
2	11,0	5,50	3,09
3	15,4	5,13	2,88
4	19,0	4,75	2,66
5	22,7	4,54	2,55
харорат +10°C			
1	8,66	8,60	4,83
2	15,8	7,90	4,44
3	22,9	7,63	4,28
4	30,0	7,50	4,21
5	37,4	7,48	4,19



4 - расм. Гексин-1-ол-3 синтези жараёнида ҳосил бўлувчи децин-5-диол-4,7 унумининг ҳарорат ва реакция давомийлига боғлиқлиги (босим 3 атм)

Бир вақтнинг ўзида ацетилен диоли ва ацетилен спиртини унумининг ҳароратга боғлиқ равишда ўзгариб бориши 5-расмда яққол ифодаланган. Расмдан кўриниб турибдики ҳароратнинг кўтарилиб бориши билан гексин-1-ол-3 унуми мос равишда пасайиб боради, ацетилен диолининг унуми эса кўтарилиб бориб, +9°C атрофида ҳар иккала маҳсулот унуми тенглашади.



5 - расим. Ацетилен спирт синтези жараёнида қўшимча модда сифатида ҳосил бўлувчи децин-5-диол-4,7 унумига ҳарорат ва реакция давомийлигининг боғлиқлиги (босим 3 атм, реакция давомийлиги 5 соат)

Шундай қилиб ўтказилган тажриба натижаларига кўра гексин-1-ол-3 синтези учун мой альдегидини босим остида диэтил эфири муҳитида этиниллаш самарали ҳисобланади. Бунда оптимал шароит: альдегид ва кетонни моль нисбатлари 1:3; ҳарорат $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$; автоклавдаги ацетилен босими 3 атм; реакция давомийлиги 4–5 соат. Ушбу шароитлардан четга чиқиш асосий маҳсулот унумининг пасайишига ёки альдегид реакцион қобилятининг сусайишига ёки қўшимча маҳсулот унумининг ортишига сабаб бўлади. Синтез қилиб олинган ацетилен спирти рангсиз мойсимон суюқлик, $T_{\text{қайн}}=140\text{--}142\text{ }^{\circ}\text{C}$ (740 мм. сим. уст), n_D^{20} 1.4350 ва $d_4^{20}=0.8720\text{ г/см}^3$.

Синтез қилиб олинган гексин-1-ол-3 нинг тозалиги ГСХ орқали аниқланди, элементар таркиби ҳисобланди, ИК ва ПМР спектрлари орқали тузилиш формуласи таҳлил этилди. ИК спектрида ацетилен спиртидаги метин, метилен ва метил гуруҳларининг валент тебранишлари $2980\text{--}2830\text{ см}^{-1}$ да ютилиш чизиқлари билан ифодаланган, $1120\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, --C--O гуруҳини $2120\text{--}2080\text{ см}^{-1}$ да, $\text{C}\equiv\text{C}$ боғини $3250\text{--}3230\text{ см}^{-1}$ да, четки протон тутган $\equiv\text{CH}$ группани ифодалайди. OH – гуруҳ учун характерли бўлган $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ даги кенг ютилиш чизиқлари валент тебранишларни кўрсатади. Бундан ташқари деформацион тебранишлар метил гуруҳи учун 1370 см^{-1} , метилен 1460 см^{-1} метин гуруҳи эса 1470 см^{-1} да ифодаланган. Шунингдек $3450\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ да ички молекуляр водород боғини ҳосил қилган гидроксил группа намоён бўлади.

Гексин-1-ол-3 нинг ПМР спектрида протонларнинг қуйидаги сигналлари қайд этилган: метил гуруҳи триплет тариқасида δ 0.96-1 м.у (3Н) δ , 1.40-1.70 м.у (4Н) да метилен гуруҳлари учун характерли бўлган протонлар сигнали δ 2.33 м.у (1Н) якуний ацетилен боғининг протонини ифодалайди, --OH гуруҳ δ 3.2-3.3 м.у (1Н) δ 4.26-4.34 м.у (1Н) да эса гидроксил гуруҳ билан боғланган углерод атомидаги протонни белгилайди.

Ўтказилган тажриба натижалари ва олинган маҳсулотларнинг физик-кимёвий таҳлилларига кўра қуйидагича хулоса қилиш мумкин:

1. Ацетилен спирти гексин-1-ол-3 синтези учун оптимал шароит: альдегид ва катализатор моль нисбатлари 1:3; реакция давомийлиги 5 соат; ҳарорат -10°C -15°C ; ацетилен босими эса 3 атм.
2. Юқоридаги шароитда ҳароратнинг -20°C дан пасайиши таъсирлашувчи реагент мой альдегиди фаоллигини сустлашишига олиб келади.
3. Ҳароратнинг кўтарилиб бориши билан кўшимча маҳсулот – децин-5-диол-4.7 унуми ортади.

Адабиётлар рўйхати.

1. Котляревский И.Л., Шварцберг М.С., Фишер Л.Б. Реакции ацетиленовых соединений. – Новосибирск. Наука, 1967. -354с.
2. Щелкунов А.В. Синтез монозамещенных ацетиленов. Алма – Ата. Наука, 1970. – 157 с.
3. Химия ацетиленовых соединений. Под ред. Г.Г. Вийе. – М. Химия, 1973. – 414 с.
4. Химия ацетилена. Отв. ред. М.Ф. Шостаковский. – М.: Изд-во Наука, 1968. -528с.
5. Исследование процессов синтеза и свойств 1-гексина-3-ола. С. Зокиров. Ташкент – 1991г, 40-59с.

Зокиров Солижон Содиқжсанович – Наманган муҳандислик-технология институти “Кимёвий технология” кафедраси таянч докторанти. Тел. 97-372-2211.

Деҳқонов Зулфиқаҳҳор Қирғизбаевич – Наманган муҳандислик-технология институти “Кимёвий технология” кафедраси профессори, техника фанлари доктори. Тел.: 99 -970-9145

Зокиров Содиқжсон – Наманган муҳандислик-технология институти “Кимёвий технология” кафедраси доценти, кимё фанлари номзоди. Тел.:98-271-1701

Солиев Махаммаджон Исматуллаевич– Наманган муҳандислик-технология институти “Кимёвий технология” кафедраси ассистенти. Тел.: 97-410-7006

Умаров Абдумуталиб– Наманган муҳандислик-технология институти “Кимёвий технология” кафедраси доценти, кимё фанлари номзоди. Тел.: 94-103-7007

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ ДИСПЕРСИИ ЭМУЛЬСИОННЫМ СПОСОБОМ

ХОШИМОВ Ф.Ф., АБДУЛЛАЕВ О.Г., АБИДОВ И., СОБИРОВ С.М.

Наманганский инженерно-технологический институт
Наманганский государственный университет

Мақолада поливинилацетат дисперсиясини Ўзбекистонда ишлаб чиқариш ахамияти асослаб берилган. Реагентларнинг оптимал нисбатлари ва поливинилацетат дисперсиясини синтез қилиш усули баён қилинган. Поливинилацетат дисперсияси ишлаб чиқариш технологик линиясининг схемаси таклиф этилган.

Таянч иборалар: *винилацетат, полимеризация, реакция, реагентлар, поливинилацетат, мономер, пластификатор, дисперсия, параметр, поливинил спирт, эмульсия.*

В статье обоснован вопрос важности производства поливинилацетатной дисперсии в Узбекистане. Выбрано оптимальное соотношение реагентов и способ проведения синтеза поливинилацетатной дисперсии. Предложена схема технологической линии производства поливинилацетатной дисперсии.

Ключевые слова: *винилацетат, полимеризация, реакция, реагент, поливинилацетат, мономер, пластификатор, дисперсия, параметр, поливиниловый спирт, эмульсия.*

The article substantiates the importance of the production of polyvinyl acetate dispersion in Uzbekistan. The optimal ratio of reagents and the method of carrying out the synthesis of polyvinyl acetate dispersion were selected. The scheme of the technological line for the production of polyvinyl acetate dispersion is proposed.

Keywords: *vinyl acetate, polymerization, reaction, reagent, polyvinyl acetate, monomer, plasticizer, dispersion, parameter, polyvinyl alcohol, emulsion.*

Введение. Когда в Узбекистане с большим размахом строятся жилые дома, сооружения и т.п., производство поливинилацетатной дисперсии и других разных строительных материалов на ее основе остается актуальной задачей. К таким строительным материалам можно отнести поливинилацетатный клей (ПВА), водно-эмульсионные краски, грунтовки, отделочные лаки и др. Кроме этого, на основе поливинилацетата можно синтезировать ряд препаратов, которые широко используются в химической, легкой промышленности, косметике, медицине, фармацевтике, полиграфии и в сельском хозяйстве. В настоящее время эти препараты возят только из-за рубежа за валюту. На основе продуктов гидролиза поливинилацетата можно получить различные поливинилацетаты, которые находят широкое применение в самолетостроении и автомобилестроении, в частности в производстве безопасных стекол, электроизоляционных лаков, термореактивных клеев.

Внедрение производства поливинилацетатной дисперсии может предотвратить поставки десятков продуктов из-за границы. Однако, следует отметить, что для производства поливинилацетатной дисперсии исходное сырье отраслями нашей химической промышленностью не производится.

Тщательное маркетинговое исследование международного рынка химических компонентов привело к такому выводу, что исходное сырье – мономер – винилацетат является очень дешевым компонентом стоимостью 0,2-0,6 \$/кг. Продукты, полученные из винилацетата, являются относительно дорогими компонентами, именно поэтому переработка винилацетата и получение на его основе новых продуктов является важной задачей для нашей экономики. Только для отраслей гражданского строительства, потребность в водно-эмульсионных красках составляет более чем 1000 т/год, а в полиацетатном клее 300 т/год и столько же в отделочных лаках. Все эти данные показывают, насколько актуально вопрос - производство поливинилацетатной дисперсии в нашей Республике.

В настоящее время в промышленности используются следующие методы полимеризации ВА: в растворе, суспензии и эмульсии. В 50-х годах за рубежом в ограниченных масштабах применялся метод полимеризации в массе, однако дальнейшего развития он не получил из-за присущих ему недостатков.

Как известно, поливиниловый спирт получают гидролизом поливинилацетата различными способами. И его водные растворы используют для склеивания бумаги и тканей с образованием стойких к бензину, керосину и маслам клеевых соединений [1].

Поливиниловый спирт, представляющий собой белый порошок, растворяют в воде, причем растворимость полимера в воде зависит от содержания гидроксильных групп, полимер, содержащий 5% гидроксильных групп, нерастворим в воде и хорошо растворим в органических растворителях, 20% -частично растворим в холодной воде, 40% -полностью растворим. За рубежом водные растворы поливинилового спирта (Гельватол, Лемол, Винол, Эльванол и др.) находят широкое применение в производстве различных упаковочных материалов, для склеивания бумаги, в переплетном деле и для других целей.

Для получения поливинилацетатной дисперсии в реакции полимеризации используется поливиниловый спирт в качестве стабилизатора - полимерного защитного коллоида (ПЗК). Наиболее ценным свойством этих дисперсий является их стойкость к многократному замораживанию и оттаиванию. Поливинилацетатные дисперсии, получаемые в присутствии ПЗК, характеризуются довольно значительным размером частиц. Если при использовании ионогенных и неионогенных эмульгаторов образуются дисперсии со средним диаметром частиц не более 0,3-0,5 мкм, то в присутствии ПЗК диаметр частиц достигает 1-3 мкм.

Исследование характера распределения частиц дисперсии, полученной эмульсионной полимеризацией винилацетата в растворе полностью омыленного поливинилацетата, показало, что изменения размеров частиц в ходе реакции практически не происходит [2].

Интегральные и дифференциальные кривые распределения капелек исходного диспергированного мономера соответствует аналогичным кривым для частиц готовой поливинилацетатной дисперсии. В пределах концентраций водных растворов поливинилового спирта (5-7 % от массы водной фазы), позволяющих получать стабильную поливинилацетатную дисперсию, размер частиц, скорость полимеризации и молекулярной массы образующегося полимера от концентрации поливинилового спирта не зависит. Как и при полимеризации в массе, скорость реакции также не зависит и от концентрации мономера.

Так же проявляет себя при эмульсионной полимеризации винилацетата полиакриламид, оксиэтилцеллюлоза, поливинилпирролидон. Эти ПЗК, как и поливиниловый спирт, обладают слабыми поверхностно-активными свойствами.

В экспериментах использовался поливиниловый спирт марки 24-88, полностью растворимый в воде. Использовались 5-7%-ные водные растворы поливинилового спирта для стабилизации полимеризационной системы.

Эмульсионная полимеризация винилацетата. В литературе имеется много информации по эмульсионной полимеризации винилацетата в водной среде [3-10] в присутствии различных стабилизаторов, инициаторов и т.д. В качестве эмульгирующих и суспендирующих агентов используются различные мыла, соли жирных сульфокислот и водорастворимые полимеры: поливиниловый спирт без ацетатных групп или с 5-25%-ным содержанием ацетатных групп, метилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза. Инициатором служит перекись водорода, персульфат аммония или калия. Процесс может быть осуществлен как периодическим, так и непрерывным способом. Для

поддержания рН среды добавляют буферные соединения (бикарбонат натрия, уксусную кислоту и др.).

Качество эмульсий зависит как от входящих в них компонентов, так и от метода приготовления (порядка введения компонентов и технологии их смешения).

Поливинилацетатные дисперсии получают при использовании поливинилового спирта и перекиси водорода как периодическим, так и непрерывным методом. Обычно процесс полимеризации осуществляют в кислой среде при рН 2,8-3,5 (что достигается добавлением уксусной кислоты) в атмосфере азота. Винацетат и перекись водорода можно добавлять порциями в 2-3 приема. Обычно на 100 ч.(масс) винацетата берут от 1,0 до 2,5 ч(масс) 30%-ной перекиси водорода.

Периодический процесс проводят в реакторе (эмалированном или из нержавеющей стали) при непрерывном перемешивании и температуре 65-75°C в течение 1,5-3 ч. В эмульсии обычно остается нереагировавший винацетат (от 0,5 до 1,5% в зависимости от технологического режима), которого удаляют вакуумированием.

По окончании полимеризации эмульсию охлаждают до 40°C и переводят в другой аппарат, в котором ее смешивают с различными компонентами (смолами, пластификаторами и т.п.). Смеситель снабжен мешалкой и змеевиком для нагрева и охлаждения смеси.

Пластификаторы (дибутилфталат, трикрезилфосфат) впрыскиваются в перемешиваемую эмульсию с помощью форсунок в течение 3-4 ч, или добавляются в виде заранее приготовленной эмульсии в воде. После перемешивания эмульсию пропускают через фильтр и сливают в полиэтиленовые или металлические бочки, покрытые изнутри парафином [11].

В данном проекте произвели процесс эмульсионной полимеризации в присутствии муравьиной кислоты для создания нужной рН среды и окислительно-восстановительной реакции между сульфатом двухвалентного железа (FeSO_4) и перекисью водорода.

Ход реакции наблюдали по изменению цвета и вязкости системы. Образование молокообразной массы начинает образоваться только через 6 часов после начала реакции. Реакцию проводили до прекращения возврата азеотропного конденсата винацетата с водой. Суммарная продолжительность реакции полимеризации составляет 10 часов, при выходе 90-95%.

При проведении реакции в присутствии азота, выход конечного продукта составляет 40-55%. Это, видимо объясняется с улетучиванием винацетата при продувке азотом через холодильник.

Проведение полимеризации винацетата в присутствии поливинилового спирта, содержание ПВС по отношению к общей массе полимеризационной системы 7 %, привело к получению продукта с высокими значениями вязкости. Это позволяет получить поливинилацетатную дисперсию с различной вязкостью в зависимости, где она будет применяться. С другой стороны, после завершения полимеризации, вязкость конечной продукции можно варьировать в зависимости от количества вводимого пластификатора в состав полимеризационной системы.

Во всех случаях процесса полимеризации сухая масса продукта колеблется в пределах 49-53%, что соответствует требованиям ГОСТ 18992-80 (Дисперсия поливинилацетатная гомополимерная грубодисперсная).

Получение поливинилацетатной дисперсии. После проведения реакции полимеризации, частично нейтрализуют систему с помощью концентрированным раствором аммиака до рН 5,5-6,5. Затем вводят пластификатор. При этом есть два способа пластификации, по первому способу дибутилфталат вводят непосредственно в продукт полимеризации, затем интенсивно перемешивают, по второму способу сначала

готовят водную эмульсию дибутилфталата с помощью смачивателя ОП-10 и затем добавляют в систему. Как показывают полученные результаты, второй способ более приемлем для получения поливинилацетатной дисперсии, при этом:

- время образования поливинилацетатной дисперсии сокращается;
- уменьшается расход электроэнергии и газа;
- сокращается расход рабочего времени;
- улучшается качества продукта.

Водостойкость поливинилацетатной дисперсии. При определении сухой массы полимерной дисперсии она подвергается температурной обработке при 150°C в течение 2-х часов. Образующаяся пленка очень устойчиво держится на стекле, полупрозрачна и имеет определенный блеск. Блеск пленки оценено визуально. Механическую устойчивость плёнки оценено удерживанием его под водой при 25°C, которое не отделяется в течение 3-х суток. Начиная с четвертой сутки пленка постепенно начинает приобретать белую окраску с края, что можно объяснить ее постепенным набуханием под водой. Даже в течение недели она полностью не успевает набухать, что говорит о ее высокой водостойкости при данной температуре.

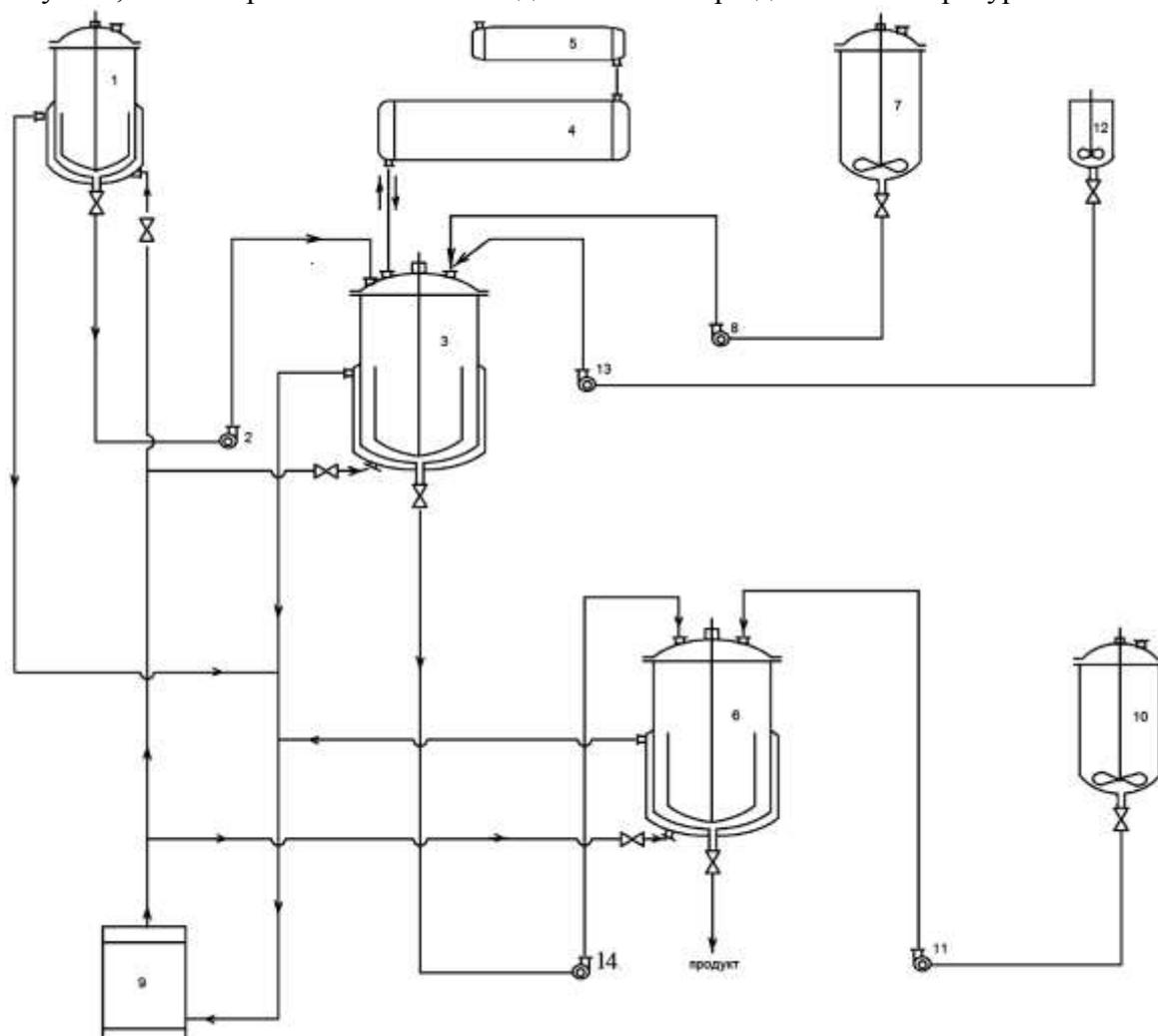


Рисунок 1. Схема технологической линии для производства поливинилацетатной дисперсии.

1 – цилиндр образный смеситель; 2 – насос для перекачки жидкости; 3-герметичный реактор с рубашкой и смесителем; 4,5 – теплообменники; 6 – стандартизатор с рубашкой; 7 – герметичная цилиндрическая емкость с смесителем; 8 – насос для жидкости (взрывобезопасный); 9 – система нагрева, типа АГВ-10; 12 – цилиндрическая емкость; 11 – насос для жидкости; 13 – насос для жидкости; 14- насос для вязкой жидкости

Аналогичные исследования проводили с пленками полученными при комнатной температуре. В случае пленки полученной при комнатной температуре, начало отслоения ее от стекла начинает наблюдаться в течение двух часов. А набухание полимерной пленки начинается уже через 10-15 минут после погружение ее в воду. Через пять часов после погружения ее вводу можно полностью удалить с поверхности стекла. Как показывают полученные результаты, водостойкость этих пленок значительно уступает водостойкости пленок полученных при 150°C. Это видимо объясняется образованием сшитых структур при высокой температуре между макромолекулярными цепями поливинилацетата и присутствующего поливинилового спирта. А при комнатной температуре сшивка макромолекул не происходит, что облегчает набухание поливинилацетатной пленки в воде и дальнейшее отслоение пленки от поверхности.

На основе лабораторных экспериментов и анализа полученных результатов составлено схема технологической линии для производства поливинилацетатной дисперсии. Максимальная температура процесса составляет 75-80°C, что позволяет применять отопительную систему типа АГВ, при этом следует производить теплоизоляционные работы на всех реакторах и труб. В качестве теплоизоляторов можно использовать минеральную вату с металлическим или рубероидным кожухом. На реакторы можно нанести гипсовый слой, так как гипс имеет относительный низкий коэффициент теплопроводности.

Исходя из вышеизложенных соображений, ниже приводится схема технологической линии (рисунок 1) по производству поливинилацетатной дисперсии:

В заключении следует сказать, что предлагаемая авторами, схема производственного цикла позволяет осуществление производства поливинилацетатной дисперсии на предприятиях частной собственности.

Выводы

1. Всесторонне обоснован вопрос важности производства поливинилацетатной дисперсии в Узбекистане. Обобщен литературный обзор по получения поливинилацетатной дисперсии и поливинилацетатного полимера в целом.
2. Выбрано оптимальное соотношение полимерно-защитного коллоида – поливинилового спирта (как ПАВ) для получения поливинилацетатной дисперсии, методом полимеризации винилацетата в водной среде.
3. Выбран оптимальный способ ввода составляющих реакционной среды при полимеризации винилацетата и выбрана оптимальная температура режима процесса.
4. Подготовлена схема технологической линии по производству поливинилацетатной дисперсии и оптимизация состава полимеризационной системы, подготовлен комплект реактора производственного образца и подобрана оптимальная отопительная система его.

Список литературы.

1. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластмассы на их основе. Изд-2, М.-Л. Химия, 1966, – 768 с.
2. Мнацаканов С. С. Автореф. докт. дисс. Л.: ЛТИ нм. Ленсовета, 1974.
3. Линдеман М. – В кн.: Полимеризация вииниловых мономеров. – М.: Химия, 1973, – с. 5-112.
4. Елисеева В. И., Иванчев С. С, Кучанов С. И. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. – М.: Химия, 1976. – 239 с.
5. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С. – Успехи химии, 1981,-т. 50, вып. 4, 715-745 с.

6. Николаев А. Ф., Розенберг М. Э., Кузнецова В. А. и др. – Высокомол. соед., 1973, т. 15(А), № 7, – с. 1440-1444.
7. Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Вып. 2. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1976. 74 с.
8. Ф.Ф.Хошимов, О.Г.Абдуллаев. Полимеризация винилацетата в растворе и суспензии. “Техника ва технологияларни модернизациялаш шароитида иктидорли ёшларнинг инновацион гоёлари ва ишланмалари”, ТТЕСИ, 12-13 декабрь 2017 йил.
9. Ф.Ф.Хошимов, О.Г.Абдуллаев, О.К.Нуридинов, Ж.Кулматов. Технология получения гомополимерного грубодисперсного поливинилацетата. “НамМТИ илмий-техник журнали” “НамМТИ илмий-техника журнали” 2017, 3-4 сон, 60-63 б.
10. Ф.Ф.Хошимов, Якубова Д.Х., Каримов А.К Полимеризация винилацетата и производство его сополимеров. “Узбекистоннинг иктисодий ривожланишида Кимёнинг урни”, СамДУ, 24-25 май 2018 йил
11. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. – Л. Изд. Химия, , 1977, – 368 с.

Хошимов Фарход Файзуллаевич – кандидат технических наук, заведующий кафедрой «Химии» Наманганского инженерно-технологического института.

Тел. :99 972 20 69, .E-mail: farhod@inbox.ru

Абдуллаев Олимжон Гуломович – кандидат химических наук, доцент кафедры “Химия” Наманганского государственного университета. Тел.:93 915 38 91. E-mail: oga20@mail.ru

Абидов Иброхимжон – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химии» Наманганского инженерно-технологического института. Тел.:93 498 45 15

Собиров Собитхон Муродуллаевич – ассистент кафедры «Химии» Наманганского инженерно-технологического института. Тел.:90 219 76 99

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ЭКСТРАГЕНТА

ХОШИМОВ Ф.Ф., АБДУЛЛАЕВ О.Г. НУРИДИНОВ О.К.

Наманганский инженерно-технологический институт
Наманганский государственный университет

Мақолада ацетат целлюлоза ишлаб чиқариши чиқиндиларидан сирка кислотани ажратиш олиши масаласининг аҳамияти асосланган. Сувли фазадан сирка кислота экстракциясига таъсир этувчи омиллар ўрганилган ва экстракция ўтказишининг қулай шароитлари аниқланган. Муаллифлар томонидан таклиф этилган янги экстрагент хозирда қўлланаётган этилацетатга нисбатан бир неча афзалликларга эгаллиги кўрсатилган. Ишлаб чиқариши чиқиндиларидан сирка кислотани экстракция қилиши технологик линияси таклиф этилган.

Таянч иборалар: экстракция, сирка кислота, реагент, тақсимланиши фазаси, карралик, температура, декантатор, реактор, иссиқлик алмашиғич, насос, муҳит, сувли фаза, органик фаза.

В статье обоснован вопрос важности выделения уксусной кислоты из отходов производства ацетатов целлюлозы. Изучено влияние различных факторов на экстракцию уксусной кислоты из водной фазы и найдено оптимальные условия проведения экстракции. Указано преимуществ предлагаемого нового экстрагента по сравнению применяемом в настоящем этилацетатом. Предложена схема технологической линии экстракции уксусной кислоты из отходов производства.

Ключевые слова: экстракция, уксусная кислота, реагент, раздел фаз, кратность, температура, декантатор, реактор, теплообменник, насос, среда, водная фаза, органическая фаза.

The article substantiates the issue of the importance of the separation of acetic acid from cellulose acetate production waste. The influence of various factors on the extraction of acetic acid from the aqueous phase was studied, and the optimal conditions for the extraction were found. The advantages of the proposed new extractant are indicated in comparison with those used in the present ethyl acetate. The scheme of the technological line for the extraction of acetic acid from industrial waste is proposed.

Keywords: extraction, acetic acid, reagents, phase separation, frequency, temperature, ratio, decanter, reactor, heat exchanger, pump, medium, water phase, organic phase.

Введение. Уксусная кислота широко используются в различных отраслях химической промышленности, для получения пластмасс, пластификаторов, биоразлагаемых полимеров и т.д. Уксусная кислота образуется в процессе получения ацетатных волокон ОАО «Ферганаазот», в производстве ацетатов целлюлозы по специфике технологического процесса образуется водный раствор уксусной кислоты с концентрацией 25-30% в количестве, в среднем 4,5 тонн в пересчете на 100% на 1 тонну вырабатываемой продукции. Для экстракции уксусной кислоты из ее водного раствора в производстве используется этилацетат. Из водного раствора уксусная кислота извлекается путем экстракции этилацетатом с последующей ректификацией эфинокислоты состава 8-10% уксусной кислоты, 80-82% этилацетата и до 10% воды, далее дистилляцией полученной уксусной кислоты. Разработка нового экстрагента на основе местного сырья, исключая расход валюты и зависимость от зарубежных поставщиков, а также уменьшающий пожароопасность является одним из актуальных проблем [1].

К органическим **растворителям**, применяемых в **экстракции**, предъявляется ряд требований [2]:

- органический **растворитель** должен хорошо извлекать исследуемое **вещество** из водной фазы;
- желателно, чтобы применяемый **растворитель** был избирательным или селективным;
- **растворитель** должен иметь незначительную **растворимость** в воде, а вода не должна заметно растворяться в этом **растворителе**;

- органический **растворитель** по возможности не должен быть низкокипящим (низкокипящие **растворители** даже при комнатной **температуре** быстро улетучиваются);
- плотность органических **растворителей** по возможности должно отличаться от плотности **воды** и водных **растворов**. При большой разности плотностей указанных **жидкостей** быстро происходит разделение фаз;
- **растворители** не должны быть огнеопасными или ядовитыми. Есть и некоторые другие требования, предъявляемые к **растворителям**.

Влияние факторов на экстракцию. На **экстракцию веществ** органическими **растворителями** оказывают влияние различные факторы:

1). Изменение **температуры** влияет на **константу** распределения экстрагируемого **вещества**. Причем с изменением **температуры растворимость вещества** в каждой фазе изменяется неодинаково. Это является одной из причин изменения **константы** распределения **вещества** при изменении **температуры**.

2). Экстрагируемость органических **веществ** зависит и от pH среды. Изменение **концентрации** водородных **ионов** в водной фазе приводит к относительному увеличению или уменьшению количества недиссоциированных **молекул**, а следовательно, и к изменению экстрагируемости **кислоты**. При повышении **концентрации** водородных **ионов** (понижение pH) в водном **растворе** увеличивается число **молекул** недиссоциированной **кислоты**, а следовательно, возрастает ее экстрагируемость органическими **растворителями**. При значительном повышении **концентрации** водородных **ионов** в водном **растворе** слабую **кислоту** практически полностью можно перевести в недиссоциированное состояние и этим повысить ее экстрагируемость.

Для экстракции уксусной кислоты мы применили совокупность вышеуказанных факторов вместе с разработанными нами новым экстрагентом, вследствие чего достигается отделения уксусной кислоты и малое потеря экстрагента, которое способствует оздоровлению экологии [3-5].

Проводя опытов по селекции наиболее подходящего экстрагента для извлечения уксусной кислоты из кислой воды, нами найдено отвечающим требованиям экстрагент (алифатический растворитель). Он имеет следующие преимущества по сравнению с этилацетатом:

- 1) более высокий коэффициент распределения уксусной кислоты (до 0,97 при этилацетате, когда кислая вода содержит 8—10% кислот и объемное соотношение между этилацетатом и кислой водой составляет - 1:1;
- 2) меньшая летучесть (сотни раз) и взрывоопасность (температура вспышки +34 вместо — 2,2°C);
- 3) более высокая концентрация кислоты;
- 4) меньший расход растворителя в расчете на 1 т товарной уксусной кислоты (3 вместо 20—25 кг);
- 5) несколько больший коэффициент извлечения кислот из кислой воды (96—97% вместо 95%), что соответственно увеличивает выход товарной кислоты;
- 6) меньший расход пара (на 90%), воды (на 85%) и металлов для аппаратуры;
- 7) пониженный удельный вес (при температуре 20° — 0,825 вместо 0,9), которое приводит к более быстрому отделению экстракта от увлеченных капелек кислой воды, в связи с чем скорость движения жидкостей в экстракторе увеличивается, а габарит его уменьшается;
- 8) своеобразный оригинальный температурный режим приводит экономию энергии и сырья .

Для экстракции уксусной кислоты мы применили совокупность вышеуказанных факторов вместе с разработанными нами новым экстрагентом, вследствие чего достигнуто отделение уксусной кислоты и малое потеря экстрагента, которое способствует оздоровлению экологии [6].

Технологический расчет экстракции уксусной кислоты из водного раствора.

Исходные данные: мощность производства $Q=15000$ тонна/месяц или $20,83$ тонна/час, плотность экстрагента $g=825\text{кг/м}^3$, плотность уксусной кислоты $g=1050\text{кг/м}^3$, температура нагревание $t_2=25^\circ\text{C}$, температура охлаждение $t_1=15^\circ\text{C}$.

По данным процесса теплообмена экстракции провели расчет теплового баланса образование эмульсии экстрагента с уксусной кислотой.

Тепловой баланс: Количество тепла передаваемое теплоносителем с высокой температурой Q_1 , количества тепла передаваемое теплоносителем с низкой температурой Q_2 и восполнение теряемого оборудованием тепла в окружающую среду $Q_{пот}$. Обычно для аппаратов $Q_{пот}$ составляет $3...5\%$ от количества полезного тепла. Поэтому при расчетах аппаратов такого типа на $Q_{пот}$ не обращает внимания. Тогда, тепловой баланс рассчитывает следующим уравнением:

$$Q = Q_1 = Q_2 \quad (1)$$

Здесь Q – тепловое нагрузка аппарата.

Обычно при расчетах значение энтальпии для определенного температуры находят из справочных таблиц и диаграмм. Если относительную теплоемкость (C_1 и C_2) двух теплоносителей не зависит от температуры, то уравнение теплового баланса принимает следующий вид:

$$Q = G_1 c_1 (t_{1\sigma} - t_{1\epsilon}) = G_2 c_2 (t_{2\epsilon} - t_{2\sigma}) \quad (2)$$

Рассчитываем:

Q =количество регистрирующих масс/(месяц*сутки)= $15 \cdot 10^6 / 7200 = 20833$ кг/час

$$Q^{25} = 4221 \cdot 4,02 \cdot (40 - 25) = 254526,3$$

$$Q^{15} = 4221 \cdot 4,02 \cdot (28 - 15) = 237557,9$$

$$Q_{пот} = 254526,3 - 237557,9 = 16968 \text{ Вт/(м}^2\text{K)}$$

$$t_{средн} = (40 + 28) / 2 = 34^\circ\text{C}$$

Расчет коэффициента передачи тепла: Для аппаратов теплообмена с двойным трубой движение жидкости или пара описывается формулой:

$$Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{0.4} (D_b/d_t)^{0.45}, \quad (3)$$

Здесь, D_b – внутренний диаметр внешней трубы; d_t – внешний диаметр внутренней трубы.

Эквивалентный диаметр межтрубного пространство:

$$d_3 = D_n - d_t$$

Внешний диаметр внутренней трубы выбираем из нижеприведенной строки:

$$d_m = 25; 38; 48; 60; 76; 89; 108; 133 \text{ мм.}$$

Внутренний диаметр внешней трубы выбираем из нижеприведенной строки:

$$D_m = 48; 60; 76; 89; 108; 133; 159; 194; 219 \text{ мм.}$$

$$\text{Рассчитываем: } d_3 = 108 - 76 = 32 \text{ мм.}$$

Расчет коэффициента теплопередачи: Для труб с гладкими или тонкими стенами ($d_t/d_n < 2$) коэффициент теплопередачи рассчитывается следующим уравнением

$$K = (1/\alpha_1 + \delta_d/\lambda_d + \delta_k/\lambda_k + 1/\alpha_2)^{-1}, \quad (4)$$

Если не принимат на внимание термическое сопротивление то (4) уравнение принимает простой вид:

$$K = (\alpha_1 \alpha_2) / (\alpha_1 + \alpha_2), \quad (5)$$

Рассчитываем: $K = (\alpha_1 \alpha_2) / (\alpha_1 + \alpha_2) = (46,5 * 1,16) / (46,5 + 1,16) = 1,132 \text{ Вт/(м·К)}$

Расчет поверхности теплопередачи аппарата: Расчет поверхности теплопередачи аппарата (F) определяется основной формулой процесса:

$$F = Q / (K \Delta t_{\text{ур}}) \quad (6)$$

здесь Q - тепловая нагрузка аппарата, Вт.

Рассчитываем: $F = Q / (K \Delta t_{\text{ур}}) = 254526,3 / (1,13 * 34) = 6624,8 \text{ м}^2$

Расчет количество теплоносителя необходимого для нагрева: При нагревание паром тепло передается через стены перегородки жидкостью. Конденсировавшегося пара из аппарата выводиться в виде конденсата. Температуру конденсата принимает равным на температуру нагреваемого насыщенного пара. Расход пара на нагревание рассчитывается по балансу тепла:

$$G c t_{\bar{o}} + D i'' = G c t_{ox} + D i' + Q_{\text{иук}} \quad (7)$$

Расход пара:

$$D = \frac{G c \cdot (t_{ox} - t_{\bar{o}}) + Q_{\text{иук}}}{i'' - i'} \quad (8)$$

Здесь, D – расход пара, кг/час; G – расход жидкости, кг/час; c – относительная теплоемкость жидкости, кЖ/(кг·К); t_n и t_k – начальные и конечные температуры тепла жидкости, °С; i' и i'' - энтальпии нагреваемого пара и конденсата, кЖ/час.

$$D = \frac{G c \cdot (t_{ox} - t_{\bar{o}}) + Q_{\text{иук}}}{i'' - i'} = \frac{4221 \cdot 4,02(40 + 28) + 16968}{(251,46 - 191,84)} = 19497,34 \text{ кг/час}$$

Расчет аппарата теплообменника “Труба в трубе”: Аппаратов теплообменника “Труба в трубе” можно использовать до 2.5 МПа давление водяного пара.

Внешний диаметр внутренней трубы выбираем из нижеприведенной строки:

$$d_m = 25; 38; 48; 60; 76; 89; 108; 133 \text{ мм.}$$

Внутренний диаметр внешней трубы выбираем из нижеприведенной строки:

$$D_m = 48; 60; 76; 89; 108; 133; 159; 194; 219 \text{ мм.}$$

Общие длина труб составляет:

$$L = \frac{F}{\pi d_y}, \quad (9)$$

Здесь, d_y – средний диаметр внутренней трубы, м.

$$L = \frac{F}{\pi d_y} = \frac{6624,8}{3,14 * 32} = 66,0 \text{ м}$$

Внешние и внутренние трубы соединяет сваркой и общие конструктивные элементы составляет:

$$n_3 = L / l, \quad (10)$$

здесь l – длина одного элемента, м.

$$n_3 = L / l = 66 / 3 = 22$$

Элементы аппарата упаковывает в вертикальных или горизонтальных секциях.

Теплоноситель обычно двигается в межтрубном пространстве. Поперечное сечение пространства

$$S = \frac{\pi}{4} (D_n^2 - d_r^2), \text{ м}^2. \quad (11)$$

$$S = \frac{\pi}{4} (D_n^2 - d_r^2), \text{ м}^2 = (3,14 / 4) * (108 - 76)^2 = 25,12 \text{ м}^2$$

Скорость теплоносителя ω в межтрубном пространстве определяется следующей формулой:

$$\omega = G/(n_c \rho S), \quad (12)$$

Здесь, n_c - количество вертикальных секции соединенных посредством коллекторов.

$$\omega = G/(n_c \rho S) = 20833/(2 \cdot 0,95 \cdot 25,12) = 436,5 \text{ м/час} = 0,121 \text{ м/сек.}$$

Расчет центробежного насоса: При производительности насоса $Q=25 \text{ м}^3/\text{час}$ давление в трубе перекачки воды имеет показатель $P_M=3,5 \text{ кгс/см}^2$. А давление всасывающего трубы равно $P_B=250 \text{ мм рт.ст.}$ Промежуток по вертикальной оси, $h = 450 \text{ мм}$. Внутренний диаметр трубы $d=70 \text{ мм}$, температура воды 20°C , рассчитываем давление создаваемое насосом. $P_0=760 \text{ мм рт.ст.}=1.033 \text{ кгс/см}^2=1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, Скорость воды в всасывающих и перекачивающих трубах:

$$V_c = V_x = 4Q/(\pi d^2) = 4 \cdot 25/(3600 \cdot \pi \cdot 0.07^2) \cong 1,8 \text{ м/с.}$$

Давление жидкости перекачивающем трубе:

$$P_x = (P_M + P_0) 9.81 \cdot 10^4 = (3.5 + 1.033)9.81 \cdot 10^4 = 444687 \text{ Па.}$$

Давление жидкости в всасывающем трубе:

$$P_c = (P_0 - P_B)133,3 = (760-250)133.3 = 67983 \text{ Па.}$$

Давление создаваемое насосом:

$$H = \frac{P_x - P_c}{\rho_c \cdot g} + h + \frac{V_x^2 - V_c^2}{2} = \frac{444687 - 67983}{998 \cdot 9,81} + 0,45 + 38,48 + 0,45 = 38,93$$

3893 метр водяного столба или 389.3 кПа; здесь $\rho = 998 \text{ кг/м}^3$ - плотность воды при 20°C ; $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ - скорость свободного падения.

Расчет реактора: Реакторы состоит из емкости и смесителя. Смеситель смешивает реакционную массу, обеспечивает однородность массы и концентрации. Для расчета реакторов необходимо производительность на единицу времени и продолжительность процесса $\Delta\tau$. При знание $\Delta\tau$, легко вычислит количество партии продукта β выпускаемой аппаратом в сутки. $\Delta\tau$ выражаем в часах и получаем следующее соотношение:

$$\beta \Delta\tau = 24 \quad \text{и} \quad \beta = \frac{24}{\Delta\tau} \quad (13)$$

$$\beta = \frac{24}{\Delta\tau} = 24/0,5 = 48$$

Количество партии выпускаемой за сутки - α :

$$\alpha = \frac{V_{\text{сут}}}{V_a} \quad (14)$$

Здесь, $V_{\text{сут}}$ - объем материала перерабатываемого за сутки.

$$\alpha = \frac{V_{\text{сут}}}{V_a} = 500000/10416,7 \text{ литр} = 48$$

Вычисляем работающих аппаратов:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \left(\frac{V_{\text{сут}}}{24} \right) \cdot \frac{\Delta\tau}{V_a} = n \quad (15)$$

$$n = 48/48 = 1$$

здесь, n - количество аппаратов работающих параллельно.

Вычисляем рабочую объем - V_a :

$$V_a = \frac{V_{\text{сут}} \cdot \Delta\tau}{24} \quad (16)$$

$$V_a = \frac{V_{сут} \cdot \Delta\tau}{24} = (500000 \cdot 0,5) / 24 = 10416,7 \text{ литр}$$

Вычисляем рабочую объем оборудование:

$$V_a = V_{сек} \cdot \tau \quad (17)$$

здесь τ - продолжительность процесса.

$$V_a = V_{сек} \cdot \tau = V \text{ сек} = 10416,7 / 0,5 = 20833,4 \text{ литр}$$

Экстракция уксусной кислоты. Данный способ регенерации уксусной кислоты из отходов процесса получения ацетатных волокон ОАО «Ферганаазот», основывается на методе экстракции. После фильтрования и центрифугирования полученного раствора с последующей экстракцией его экстрагентом с разделением легкой и тяжелой фаз, из которых первую подвергают охлаждению и повторному декантации, с разделением верхнего и нижнего слоя, из которой нижний слой обогащено уксусной кислотой, а верхний слой повторно использует для экстракции (рис.1).

Выделение уксусной кислоты в данном способе проводится путем смешивания промывных вод производства, содержащие уксусную кислоту, с экстрагентом в специальном реакторе. Реактор снабжено мешалкой специальной конструкции, термометром, клапанами подачи и вывода жидкостей. После 30 минутной перемешивание, при температуре 25-30°C, полученную смесь подают в специальную ёмкость-декантатор, где в течении 20 минут происходит почти полная разделения фаз на нижние (водный) и верхние слои (органический). Органический слой содержит около 12-15% экстрагента и 88-85% уксусной кислоты.

Водную часть декантации выводится для повторной экстракции с целью наиболее полного выделения уксусной кислоты из него, а верхнего слоя декантатора (слой экстрагента) выводится в другую декантатор. Экстракт выводится в декантатор, где охлаждается до температуры 14-15°C. После настаивание в данной температуре в течение 30 минут, происходит разделение экстракта на 2 фазы - верхнюю (органическую) и нижнюю (уксуснокислотную). В этом случае органический слой содержит 83-85% экстрагента и 17-15% уксусной кислоты, а водный слой содержит уксусную кислоту выделившегося из экстракта.

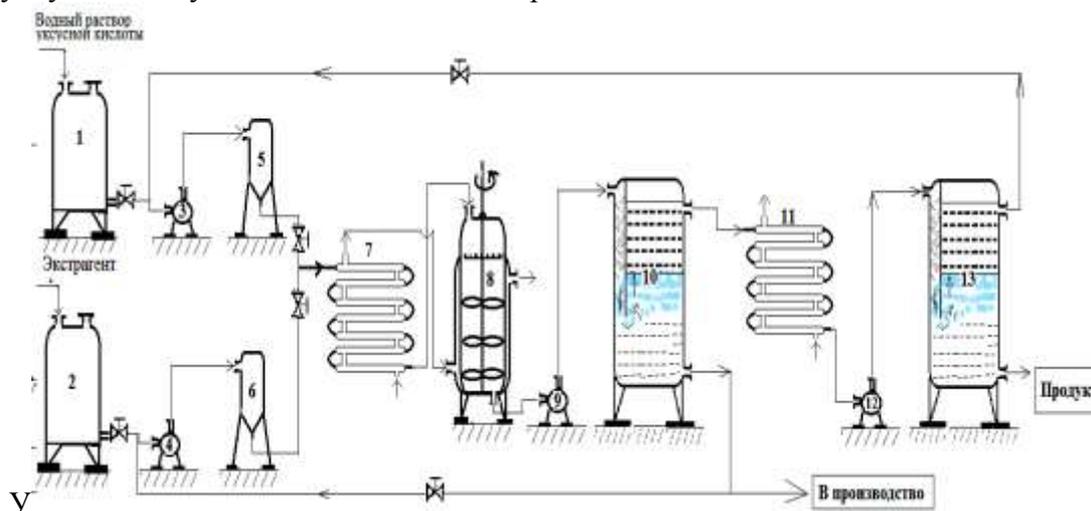


Рисунок 1. Технологическая схема линии экстракции уксусной кислоты из кислого раствора:

1- емкость исходного раствора уксусной кислоты; 2-емкость экстрагента – керосина; 3, 4, 9, 12, – насосы; 5, 6 – дозаторы-мерники; 7, 11 – теплообменники; 8 – реактор-смеситель; 10, 13 – декантаторы.

Полученные слои выводится для соответствующих целей: верхняя органическая фаза в качестве экстрагента для повторной экстракции к реактору, а

нижний уксусно-кислотный слой к ректификационной колонне, где ректификацией получают уксусную кислоту с требуемой чистотой и концентрацией [7].

ВЫВОДЫ

1. Найден эффективный экстрагент - алифатический растворитель, который по своим физико-химическими параметрами является наиболее оптимальным для решение поставленной задачи.
2. Изучено влияние различных факторов на **экстракцию** уксусной кислоты. Проведены технологические расчеты параметров.
3. Проведенные опыты показали эффективность предлагаемых конструкции реакторов, декантаторов, теплообменников и технологической линии для решения поставленной цели.

Список литературы.

1. Хошимов Ф.Ф., Абдуллаев О.Г. Кимёвий технологияда экстракция. Услубий кўлланма, Наманган, НамДУ нашри, 2015 йил, 76 бет.
2. Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. Основы жидкостной экстракции / Под ред. Ягодина Г.А.- М.: Химия, 1981.-400 с.
3. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костанян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Т. 2.- М.: Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006 872 с.
4. Холькин А.И. Бинарная экстракция. Ч. 1. Основные положения // Хим. технология. 2000. № 5. С. 39.
5. Сизова Н.Л., Еаль А., Витнер А. Экстракция карбоновых кислот бинарными экстрагентами // Химия и технология экстракции: Сб. научных трудов. Т. 1. М.: РХТУим. Д.И. Менделеева, 2001.С. 331-342.
6. Хошимов Ф.Ф., Абдуллаев О.Г., Комолов А. Роль алифатических экстрагентов в экстракционных процессах химической технологии. «Меҳнат ва касб таълими йўналишлари муҳандислик фанларини ўқитишнинг долзарб муаммолари» Республика илмий анжумани, Наманган, 2015 йил 3 июль.
7. F.Xoshimov, O.Abdullayev, M.Mamadjanova, A.Komolov. Atsetat tola sintezi oqava suvlaridan sirka kislota ekstraksiyasi. Xalqaro ilmiy anjuman, Buxoro, 2015 йил.

Хошимов Фарход Файзуллаевич – кандидат технических наук, заведующий кафедрой «Химии» Наманганского инженерно-технологического института. Тел. :99 972 20 69, E –mail: farhod@inbox.ru

Абдуллаев Олимжон Фуломович – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химии» Наманганского инженерно-технологического института. Тел.: 93 915 38 91. E –mail: oga20@mail.ru

Нуридинов Олимжон Кутбидинович – старший преподаватель кафедры «Химии» Наманганского инженерно-технологического института. Тел.:93 674 61 77.

МОДИФИКАЦИЯЛАНГАН АМИНОАЛЬДЕГИД ОЛИГОМЕРЛАРИ СИНТЕЗИ, ХОССАЛАРИ ВА УЛАР АСОСИДА ЧАРМЛАРНИ ТЎЛДИРИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ

РАМАЗАНОВ Б. Ғ., ҚОДИРОВ Т. Ж.

Бухоро муҳандислик – технология институти
Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институти

Мақолада чармларни пардозлашнинг тўлдириш босқичида аминальдегид олигомерларнинг қўлланилишининг афзалликлари, модификацияланган олигомерлар синтез қилиш ва улар асосида тўлдирилган чармларнинг кимёвий таҳлили ва физик-механик синови натижалари келтирилган.

Таянч иборалар: аминальдегид олигомерлари, тўлдириш, чарм, модификациялаш, поликонденсация

В статье рассматриваются преимущества применения аминальдегидных олигомеров для наполнения кож при их отделке, синтез модифицированных олигомеров и анализ физико-химических свойств наполненных на их основе

Ключевые слова: аминальдегидные олигомеры, наполнение, кожа, модифицирование, поликонденсация

In this article summarizes the advantages of using the aminoaldehyde oligomers in the filling finishing stage, the synthesis of modified oligomers and the chemical analysis and physico-mechanical test of the filled skin.

Key words: aminoaldehyde oligomers, filling, modification, polycondensation, skin

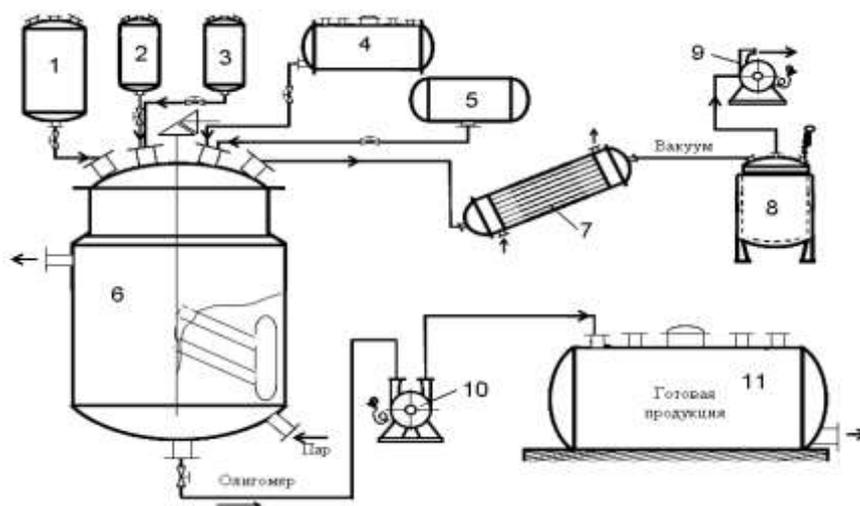
Чарм ярим тайёр маҳсулотини тўлдириш учун ноорганик бирикмалар билан бир қаторда бугунги кунда азот сақловчи синтетик полимерлар ҳам жуда кенг қўлланилмоқда. Анчагина самарали тўлдирувчиларга мочевиноформальдегидли, меламинформальдегидли ва дициандиаמידли олигомерлар (қатронлар), шу билан бирга уларнинг модификацияланган намуналари киради. Табиийки чармнинг ички қисми - бу микро ва макро-структур агрегатлар ҳамда бир-бири билан алоқадор бўлган капиллярлардан ташкил топган тизимдир. Маълумки, чармни гидрофил полимерлар билан ишлов бериш унинг ғовақлилиги пасайишига олиб келади [1]. Шундан келиб чиққан ҳолда аминальдегид олигомерларининг чарм ички структурасида структура ҳосил қилиш хоссаси тадқиқ қилинди. Ушбу моддалар ҳам тўлдирувчи, ҳам ошловчи хусусиятга эга.

Айни вақтгача мочевиноформальдегидли олигомерлар ва уларнинг турли функционал фаол гуруҳлар сақлаган моддалар билан реакциялари механизмларининг тўлиқ ўрганилмаганлигини адабиётлар таҳлили кўрсатиб турибди [2,3]. Айни вақтга қадар мавжуд маълумотларга асосланган ҳолда модификацияланган олигомер синтезида содир бўладиган реакция механизмлари ўрганилди ва олдинги мақолаларимизда улар ҳақида маълумот бериб ўтган эдик.

Эксплуатация жараёнида мочевиноформальдегидли қатронлар билан тўлдирилган чармлар етарли даражада эластикликка эга эмаслиги чармнинг физик-механик жиҳатдан камчиликларга эгалиги маълум бўлмоқда. Чарм структурасида олигомер поликонденсациянинг давом этиши натижасида эркин формальдегиднинг ажралиб туриши чармларнинг санитар – гигиеник хоссаларига салбий таъсирини ўтказди. Мочевина-формальдегид қатронларининг хусусиятлари ва, хусусан, уларнинг барқарорлиги, баъзи гомолог альдегид аналогларини олигомерлар таркибига киритиш орқали яхшиланиши мумкин. Бу мочевино-формальдегид-кротон олигомерлари асосида олигомерларни синтез қилиш усулини ишлаб чиқиш ва чармни тўлдириш мақсадида уларнинг физик-кимёвий хусусиятларини ўрганишнинг зарурий шарти бўлиб ҳисобланади.

Азот сақловчи олигомерлар билан тўлдирилган чармларнинг етарли даражада эластикликка эга бўлмаслиги уларнинг табиати билан боғлиқ. Аминокатронлардан фарқли равишда чармларнинг етарли даражадаги эластиклигига полимер дисперсияси, латекс ва каучук киритиш орқали эришиш мумкин. Шу билан бирга аминокатронларнинг санаб ўтилган юқори молекуляр бирикмаларга тўлиқ алмашилиши чармларнинг едирилишга чидамлилигини ошириш билан биргаликда гигиеник ва қатор хусусиятларининг кескин пасайишига олиб келади.

Шу нуқтаи назардан юқоридаги айтилганларни инобатга олган ҳолда биз томонимиздан чарм хоссаларига метакрил кислотаси билан модификацияланган азот сақловчи сувда эрувчан олигомерларнинг чармлар хоссаларига таъсири ўрганилиб, чармни тўлдириш мақсадида турлича таркиблар ишлаб чиқилди [3-5] ва улар синтез қилинди. Синтез қуйидаги тартибда амалга оширилди: дастлаб карбамид ва уротропин сувда 20-60 °С ҳароратда эритилди. Эритмага аралашманинг ҳарорати 50°С дан юқори кўтарилишига йўл қўйилмагани ҳолда сульфат кислота кичик қисмлар билан қуйилади. Дастлабки компонентларнинг тўлиқ эриб, гомоген система ҳосил қилганига ишонч ҳосил қилгач тажриба вариантлари бўйича (I - IV) компонентлар тегишли тартибда қўшилиб олигомерлар ҳосил қилинади. Расм 1 да ишлаб чиқариш миқёсида метакрил кислотаси билан модификацияланган мочевиноформальдегид кротон альдегид олигомерини синтез қилишнинг технологик схемаси келтирилган.



1-расм. Метакрил кислотаси билан модификацияланган мочевиноформальдегидкротон олигомерини олишнинг принципиал схемаси:

1- Мочевина учун дозаловчи сизим; 2- Уротропин учун дозаловчи сизим; 3 - Кротон альдегиди учун дозаловчи сизим; 4 - Сульфат кислотаси учун дозаловчи сизим; 5 – Метакрил кислотаси учун дозаловчи сизим; 6- олигомер олиш учун реактор; 7- конденсатор; 8 – вакуум камера; 9- вакуум насос; 10 – насос ва 11 – олигомер сақлаш учун сизим.

1-жадвал да аминокальдегид олигомерларини синтез қилиш учун компонентларнинг дастлабки таркибий қисмлари ва вариантлари келтирилган.

1-жадвал

Компонентлар номлари,асосий модданинг миқдори, % ларда	Синов вариантлари ва компонентлар сарфи							
	I		II		III		IV	
	оғ.қ	масс.%	оғ.қ	масс.%	оғ.қ	масс.%	оғ.қ	масс.%
Мочевина - 99,8	100	20,6	100	20,6	100	20,6	100	20,6
Уротропин - 99,4	50	10,3	40	8,3	50	10,3	40	8,3

Кротон альдегиди - 98,2	-	-	10	2,0	-	-	10	2,0
Метакрил кислотаси – 98,2	-	-	-	-	7	1,4	7	1,4
Сульфат кислотаси – 100	35	7,2	35	7,2	28	5,7	28	5,7
Сув	300	61,9	300	61,9	300	62,0	300	62,0
Жами	485	100	485	100	485	100	485	100

Олигомерлар синтези жараёнининг давомийлиги 0,5 - 3,0 соатгача вақтни ташкил этди. Синтез натижасида ҳосил бўлган поликонденсация маҳсулотлари очиқ рангдан тўқ жигар ранггача, зичлиги 1,22-1,35 г/см³ ва муҳит кўрсаткичи рН = 7,5-8,5 атрофида бўлган суюқликлардир. Экспериментнинг I - II вариантларида қовушқоқ олигомерлар ва III - IV вариантларида қовушқоқ - оқувчан олигомер ҳосил бўлди. Бу олигомер ва метакрил кислотаси ўртасидаги конденсация натижасида физик ҳолати жиҳатидан фарқ қилувчи маҳсулот ҳосил бўлганлигидан далолат беради. Модификацияланган олигомерлар сув ва этанолда яхши эрувчан моддалардир.

Сувли эритмада карбамид ва формальдегид ўртасида конденсация реакциясини ўтказишда қуйидаги омиллар ҳал қилувчи аҳамиятга эга бўлиб ҳисобланади:

- реактивларнинг бошланғич нисбати;
- водород ионларининг концентрацияси (рН);
- реакциянинг давом этиш вақти ва ҳарорат.

Бугунги кунга қадар мочевина формальдегид олигомерлари ҳосил бўлиш реакция механизмларининг тегишлича етарли ўрганилмагани адабиётларда қайд этиб ўтилган. Шу кунгача ўрганилган ва мавжуд бўлган реакциялардан фойдаланилган ҳолда метакрил кислотаси билан модификацияланган олигомер синтезида бўлиши мумкин бўлган реакция механизмлари ҳам тегишлича ўрганилди.

Жадвал 1 дан кўришиб турганидек таққослаш мақсадида синов (I-мочевина-формальдегидли) ва тажриба вариантлари: II-мочевинаформальдегидкротонли; III - мочевина формальдегидметакрил кислотали; IV–метакрил кислота билан модификацияланган мочевинаформальдегидкротонли.) тайёрланди. Чармларнинг синов партияларини II, III ва IV тажриба вариантлари билан, назорат варианты бўйича чарм намуналарини эса мочевинаформальдегид олигомери билан тўлдирилди. Тўлдирилган чарм намуналарининг қалинлиги ўлчанди, кимёвий таҳлил амалга оширилди ва физик-механик хоссалари ўрганилди [6].

Пойафзал тагчарми учун мўлжалланган, хромалюмосинтанли ошланган чарм ярим тайёр маҳсулоти ювиш ва сиқиш босқичларидан кейин олдиндан тайёрлаб қўйилган таркиб билан ёғлаш барабанларида тўлдирилди. Бир соат давом этган ёғлашдан кейин барабанга тўлдирувчи киритилди (ярим тайёр маҳсулот массасига нисбатан 3% миқдорда). 30 минут давомида аралаштирилгандан кейин 4% миқдорда алюминийли аччиқтош қўшилиб яна 30 минут давомида барабан айлантириб турган ҳолда давом эттирилди. Тажрибалар ассиметрик бахрома усули ёрдамида тайёрланган уч хил синов партияларида амалга оширилди.

Чармларни аминокальдегид олигомерлари билан тўлдириш жараёнида бир қатор қийинчиликларга дуч келинади. Жумладан МФО, МФКрАО, МФМКО ва МФКрАМКО бирикмалар оқ-сарикдан кўнғир ранггача бўлган моддалар бўлиб, уларнинг кўпчилик компонентлар билан рангли реакциялар бермаслигидир. Уларнинг конденсацияси натижасида ҳосил бўладиган маҳсулотлар кўпчилик органик эритувчиларда эримайди, натижада уларнинг чарм таркибига қанчалик чуқур сингувчанлигини аниқлаш қийинлашади. Шу нуқтаи назардан тўлдириш технологиясининг назорати маълум методика [1,2] бўйича қуйидаги қўшимчалар асосида амалга оширилади:

- 1) аминокальдегид олигомерларда рН вақовушқоқлик аниқланади;
- 2) тўлдириш жараёнида киритилаётган ва ишлатилган ҳавонинг ҳарорати, $C_{T_2O_3}$ билан ишлов берилган чармларнинг ҳарорати ва рН қиймати аниқланади.

Шуни алоҳида таъкидлаш жоизки, чарм хоссаларининг ўзгариши қўлланиладиган аминокальдегид олигомерлари, уларнинг миқдори ва қўллаш усулигагина эмас, балки уларнинг сингиш чуқурлиги ва чармда тақсимланиш даражасига ҳам боғлиқ. Аминокальдегид олигомерларининг чарм микроструктурасига чуқурроқ сингиши учун имкон қадар тўлдириш жараёни узлуксиз амалга оширилиши керак. Олигомерлар етарли миқдорда дермага сингиши ва чарм ички структураси таркибидаги структур элементлари билан бирикиши керак.

Экспериментал жиҳатдан шу нарса аниқ бўлди-ки, чарм ярим тайёр маҳсулотини кейинчалик унинг таркибида поликонденсатланиши давом этувчи мочевиначининг монометиллол бирикмалари билан тўйинтириш чармнинг қатор хоссалари яхшиланишига олиб келади. Олигомерларнинг дермага қолдиқ поликонденсатланиши эритмадаги водород ионларининг концентрациясини ошириш йўли билан амалга оширилади.

Кейинги жараён ва синовлар маълум усуллар асосида амалга оширилди. Тажриба вариантлари бўйича чармларнинг кимёвий анализи ва физик-механик синови натижалари 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал

Назорат ва тажриба вариантлари бўйича тўлдирилган чарм намуналарининг кимёвий анализи ва физик-механик синови натижалари

Кўрсаткич		Тўлдирувчилар билан ишлов берилган чарм намуналари				
		назорат (тўлдирилмаган)	тажриба			
			I	II	III	IV
Абсолют куруқ моддага нисбатан, %:	- намлик	14,7	14,5	14,7	14,5	14,6
	- ёғ	4,5	4,7	4,6	4,1	4,5
	- хром оксиди	0,85	0,87	0,80	0,90	0,92
	- сув билан ювилиб кетадиган	15,3	15,0	15,1	15,0	15,2
Ошланганлик даражаси, %		71,0	76,0	76,0	75,0	77,0
Муҳит кўрсаткичи рН		4,3	4,4	4,4	4,8	4,5
2-соатли нам ютувчанлик, %		52,0	43,0	46,0	50,0	41,0
Чўзилишдаги мустаҳкамлик, 10 МПа		2,1	2,4	2,3	2,4	2,6
Нам ҳолатдаги едирилишга чидамлилиги Позняк қурилмасида намуна қалинлигининг ўртача камайиши, г/мм		6,2	6,6	6,4	6,5	6,6
Куруқ-хавода едирилишга чидамлилиги, об/мин		192	197	196	198	196
Қайишқоқлик модули, 10^5 Па		765	768	774	780	790
Тайёр чарм намуналари қалинлиги, мм:		4,15	4,32	4,26	4,20	4,40

Тадқиқотларимизнинг кейинги босқичларида мочевиначининг модификацияланган мочевиначининг (IV таркиб) билан метакрил кислотаси билан модификацияланган мочевиначининг (IV таркиб)

олигомерлар билан ишлов берилган чармларнинг хоссалари қолган бошқа синов ва тажриба вариантлари бўйича тўлдирилган чарм намуналари хоссалари билан таққосланди. Жадвалдан кўриниб турганидек, чармнинг тажриба вариантлари қалинлиги ва физик-механик кўрсаткичлари бўйича назорат вариантларидан анчагина фарқ қилади. Тажриба вариантларининг намлик сиғими назорат вариантларига нисбатан 21,1% га, чўзилишдаги мустаҳкамлик чегараси 19,2% га, нам ҳолатда едирилишга қаршилиги 6,0 ва қуруқ ҳолдагиси эса 2,0 % га юқорилигини кўриш мумкин. Бундай чармларнинг стандарт нуқталардаги қалинлиги эса назорат вариантларидагига нисбатан 5,7 % юқори экан.

Демак тўлдирилмаган ва тўлдирилган чарм намуналари физик – механик ва кимёвий анализи шуни кўрсатадики, эрувчан аминокальдегид олигомерларининг метакрил кислотаси билан модификация қилиниши чарм ярим тайёр маҳсулотининг қатор хоссалари, жумладан едирилишга чидамлилиги, эластиклик ва чўзилишдаги мустаҳкамлиги каби муҳим хоссаларининг яхшиланишига олиб келади. 2- жадвалда келтирилган маълумотлардан шуни кўриш мумкинки, тўрт хил таркибли олигомерлар билан ишлов берилган чармлар орасида барча кўрсаткичлари билан эксплуатацион талабларга мувофиқ келиши ва қуруқ ва нам ҳолатларда едирилишга чидамликнинг юқори кўрсаткичи билан IV тажриба варианты бўйича синтез қилинган олигомер билан тўлдирилган чарм фарқ қилади. Органолептик хоссаларига кўра чармлар периферия қисмлар бўйича тўлдирилган ва жуда эластик, кимёвий ва физик-механик кўрсаткичлари бўйича энг яхши намуна сифатида айнан шу чарм намунасини кўрсатиш мумкин.

Адабиётлар рўйхати.

1. Джураев А.М., Ахмедов В.Н., Тошев А.Ю., Кадиров Т.Ж., Рамазонов Б.Г., Худанов У.О. Исследование влияния водорастворимых полимеров на гидрофильные свойства кожи.// Узбекский химический журнал. 2007, № 5. –С 16-20.
2. Комилов К.У. Нестеиометричные интерполимерные комплексы на основе мочевиноформальдегидной смолы и дисперсных наполнителей. Автореферат дисс.на соис. уч. ст. канд. техн. наук, Ташкент. 2005, С. 20
3. Хожиева А. Разработка и исследование свойств наполненных мочевиноформальдегидных пенопластов. Автореферат дисс.на соис. уч. ст. канд. техн. наук, Ташкент, 1991,С. 22
4. Кадиров Т.Ж., Рузиев Р.Р., Амирсаидов Т.Е. Способ наполнения кож. Предварительный патент РУз. № IDP 04810. 2001.
5. Кадиров Т.Ж., Рузиев Р.Р., Хайитов А.А. Способ наполнения кож. Предварительный патент РУз. № IDP 04697. 2001.
6. Рамазонов Б.Г., Кадиров Т.Ж., Тошев А.Ю., Худанов У.О., Ахмедов В.Н. Наполнение кож азотсодержащими полимерами.// Журнал «Доклады Академии наук Республики Узбекистан»,.2008, № 2,С.64-67.
7. V.G.Ramazanov, T.J.Kadirov Investigation of structural formation of aminoaldehyde oligomers in the inner surface of leather. European Science Review, 2018. 7-8 p 64-68

Баҳром Ғафурович Рамазанов, БухМТИ “Табиий фанлар” кафедраси катта ўқитувчиси. Тел.: 93-624-75-75, bramazonov75@mail.ru

Қодиров Тўлқин Жумаевич, ТТЕСИ “Чарм буюмлари технологияси” кафедраси профессори, Тел.: 93-537-47-60