

## SYNTHESIS OF HIGH MOLECULAR MASS RESINS BASED ON FURFURYL ALCOHOL

Boysayid U. SAYIDOV

*Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan, boysayid93@mail.ru*

Latif E. JUMANOV

*Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan, jle.uz@mail.ru*

Muzaffar G. ALIMUKHAMEDOV

*Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan, mga1953@mail.ru*

Sherali A. UMAROV

*Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan, sheraliumarov@yahoo.com*

Farhod A. MAGRUPOV

*Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan, farhad1944@mail.ru*

Follow this and additional works at: <https://cce.researchcommons.org/journal>

 Part of the [Catalysis and Reaction Engineering Commons](#)

---

### Recommended Citation

SAYIDOV, Boysayid U.; JUMANOV, Latif E.; ALIMUKHAMEDOV, Muzaffar G.; UMAROV, Sherali A.; and MAGRUPOV, Farhod A. () "SYNTHESIS OF HIGH MOLECULAR MASS RESINS BASED ON FURFURYL ALCOHOL," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2024: No. 1, Article 7.

DOI: 10.34920/cce202417

Available at: <https://cce.researchcommons.org/journal/vol2024/iss1/7>

This Article is brought to you for free and open access by Chemistry and Chemical Engineering. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of Chemistry and Chemical Engineering. For more information, please contact [zuchra\\_kadirova@yahoo.com](mailto:zuchra_kadirova@yahoo.com).

## SYNTHESIS OF HIGH MOLECULAR MASS RESINS BASED ON FURFURYL ALCOHOL

Boysayid U. SAYITOV (boysayid93@mail.ru)  
 Latif E. JUMANOV (jle.uz@mail.ru)  
 Muzafar G. ALIMUXAMEDOV (mga1953@mail.ru)  
 Sherali A. UMAROV (sheraliumarov@yahoo.com)  
 Farhod A. MAGRUPOV (farhad1944@mail.ru)  
 Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan

The purpose of the work is to study the process of synthesis of furfuryl oligomers with high molecular weight at various ratios of furfuryl alcohol and hydroxyl-containing polyether polyol. The influence of the process method on the yield of high-molecular furfuryl oligomer is shown - with a one-step synthesis method with an increase in the amount of furfuryl alcohol from 20 to 50 moles per 1 mole of polyether polyol, the yield of the final product decreases from 75% to 56%, apparently due to high exothermic effects, causing gelation systems. In contrast to the one-time introduction of the catalyst, its dosed introduction allows you to regulate the exothermic effect of the reaction and, thus, prevent premature gelation. Thus, with the gradual addition of a catalyst, the yield of high molecular weight furfuryl oligomer increases from 71.5 to 82.5% when the amount of furfuryl alcohol changes from 20 to 50 moles per 1 mole of polyether polyol taken for synthesis. A study of the curing of synthesized high-molecular furfuryl oligomers showed that with an increase in the molar ratio of furfuryl alcohol: polyether polyol, the yield of the gel fraction increases from 72% to 78%. Thus, the systematic studies carried out made it possible to scientifically substantiate the stepwise synthesis of high-molecular furfuryl oligomers.

Keywords: polyester polyol, copolycondensate, gelation time, maleic anhydride

## СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА

Бойсайид У. САЙИТОВ (boysayid93@mail.ru)  
 Латиф Е. ЖУМАНОВ (jle.uz@mail.ru)  
 Музафар Г. АЛИМУХАМЕДОВ (mga1953@mail.ru)  
 Шерали А. УМАРОВ (sheraliumarov@yahoo.com)  
 Фарход А. МАГРУПОВ (farhad1944@mail.ru)  
 Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

Цель работы – исследование процесса синтеза фурфуроловых олигомеров с высокой молекулярной массой при различных соотношениях фурфуролового спирта и гидроксилсодержащего полиэфирполиола. Показано влияние способа проведения процесса на выход высокомолекулярного фурфуролового олигомера – при одностадийном методе синтеза с увеличением количества фурфуролового спирта от 20 до 50 молей на 1 моль полиэфирполиола, выход конечного продукта уменьшается с 75% до 56%, появлению вследствие экзотермического эффекта, вызывающего гелеобразование системы. В отличие от одновременного введения катализатора его дозированный ввод позволяет регулировать экзотермический эффект реакции и, таким образом, предотвратить преждевременное гелеобразование. Так, при поэтапном добавлении катализатора выход высокомолекулярного фурфуролового олигомера возрастает с 71,5 до 82,5% при изменении количества фурфуролового спирта от 20 до 50 молей на 1 моль полиэфирполиола, взятого для синтеза. Исследованием отверждения синтезированных высокомолекулярных фурфуроловых олигомеров показано, что с увеличением мольного соотношения фурфуролового спирта: полиэфирполиол возрастает выход гелевой фракции от 72% до 78%. Таким образом, проведенные систематические исследования позволили научно обосновать ступенчатый режим синтеза высокомолекулярных фурфуроловых олигомеров.

Ключевые слова: полиэфирполиол, сополиконденсат, время гелеобразования, малеин ангидрид

## FURFURIL SPIRTI ASOSIDA YUQORI MOLEKULAR MASSALI OLIGOMERLAR SINTEZI

Boysayid U. SAYITOV (boysayid93@mail.ru)  
 Latif E. JUMANOV (jle.uz@mail.ru)  
 Muzafar G. ALIMUKHAMEDOV (mga1953@mail.ru)  
 Sherali A. UMAROV (sheraliumarov@yahoo.com)  
 Farhod A. MAGRUPOV (farhad1944@mail.ru)  
 Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

Tadqiqotning maqsadi – yuqori molekulyar massali furfuryl oligomerlarini dastlabki monomerlar bo'lgan furfuryl spirta va gidroksilsaqlovchi poliefirpoliolning turli molyar nisbatlarida sintez qilish jarayonini tadqiq qilishdir. Bunda jarayonni olib borish usullarini yakuniy mahsulot bo'lgan yuqori molekulyar massali furfuryl oligomerining chiqish unumiga ta'siri ko'rsatilgan – sintezni bir bosqichda olib borishda furfuryl spirt miqdorini 1 mol poliefirga nisbatan 20 dan 50 molgacha oshirish, sistemaning gel xosli bo'lishini keltirib chiqaradigan yuqori ekzotermiya tufayli, yakuniy mahsulotining chiqish unumi 75 dan 56% gacha kamayishiga olib keldi. Bundan farqli katalizatorni bo'lib bo'lib qo'shish reaksiya ekzotermik effektini roslash imkonini beradi va shunday qilib bar vaqt gel kelish oldini oladi. Katalizatorni bosqichma bosqich qo'shishda yuqori molekulyar massali furfuryl oligomerining chiqish unumi, 1 mol poliefir poliolga nisbatan furfuryl spirtining miqdorini 20 dan 50 molgacha oshirilganda, 71,5 dan 82,5% gacha o'sishi kuzatilgan. Sintezi qilingan yuqori molekulyar massali furfuryl oligomerlarining qotishini tadqiq qilib ko'rsatidiki, sintez uchun olingan furfuryl spirtining miqdorini o'rtishi bilan gel fraksiyaning chiqishi 72 dan 78 % gacha o'sishi kuzatilgan. Shunday qilib, olib borilgan tizimli tadqiqotlar yuqori molekulyar massali furfuryl oligomerlarini bochqichli sintez qilish rejimini ilmiy asoslash imkonini berdi.

Kalit so'zlar: poliefir polioli, sopolikondensat, gellanish vaqti, malein ангидрид

DOI: 10.34920/ccc202417

### Kirish

Kimyo sanoatining asosiy xom ashyo turlaridan biri hisoblangan tabiiy gaz va neft zahiralari kamayib borishi sababli biomassani qayta ishlash asosida turli kimyoviy modda va birikmalarni yaratish dolzarb muammo bo'lib qol-

di. Bu muammoni ijobiy yechimi iqtisodiy tomondan samaraga olib keladi va yuqori molekulyar birikmalar kimyosining kam o'rganilgan tarmog'ini yanada rivoj topishiga hissa qo'sha oladi. Bu borada furan polimerlari alohida ahamiyat kasb etmoqda. Neytral muhitda, nisbatan

past haroratlarda (120-180 °C) tikilgan holga o'ta oladigan furan oligomerlarini sintez qilish ularni tikilgan holga o'tkazish mexanizmlarini o'rganish polimer sohasida yangi turdagi polimerlar sintez qilishga imkon yaratadi [1]. Ushbu turdagi polimerlarni sintez qilish va ularni fizik mexanik va termik xossalarni yaxshilash o'ziga xos murakkablikka ega bo'lgan tadqiqotlarni amalga oshirishni taqazo etadi [2]. Furan polimerlari va furfural spirt oligomerlari ustida bugungi kunga qadar ko'plab tadqiqotlar amalga oshirilgan bo'lib, natijalariga ko'ra ular tadbiq qilingan turli yo'nalishlar adabiyotlar va ilmiy jurnallar asosida o'rganildi. Furan polimerlari va ular asosidagi oligomerlar, kompozitsiyalar o'zlarida mustahkam fizik-kimyoviy va texnik xususiyatlarni nomoyon qiladi. Masalan furan polimerlari silikatlar bilan hosil qilingan kompozitsiyalari xususan furfural spirt va furfural kiritilganidan so'ng polimersilikatlarning siqilish mexanizmi o'rganilgan. Natijada eng yaxshi fizik-kimyoviy va texnik xususiyatlarga ega bo'lgan optimal ramka polimersilikat kompozitsiyasi aniqlangan. Ma'lum bo'ldiki polimer kompozitsiyalarga qo'shilganda odatdagi mono qo'shimchalarga nisbatan ko'p funktsional qo'shimchalarning afzalligi aniqlandi. Shu bilan birga, polimersilikatlarning fizik, kimyoviy va biologik xususiyatlarini oshirishga erishildi [3]. Furan oligomerlari ko'pikli polimerlar olishda ham keng miqdorlarda foydalanilgan. Bunda mochevina formaldegid qatronlari yordamida ko'pik hosil qilish uchun kompozitsiyaning optimal tarkibiga 10% va qo'shimchalar sifatida bentonit, dispergator, ammoniy bikorbanat, 0,25% miqdorda 75% li fosfat kislotasi qo'llash orqali tuyulma zichligi 25-200 kg/m<sup>3</sup> gacha bo'lgan ko'pik polimer olish mumkinligi ilgari surilgan [4].

Ushbu jihatdan o'zaro bog'langan polimerlarning hosil bo'lish tezligida fenol-formaldegid oligomerlariga o'xshash, ammo yuqori korroziya va issiqlikga qarshiligi bilan o'zaro bog'langan polimerlardan farq qiladigan furfural-formaldegid oligomerlari katta qiziqish uyg'otmoqda va olovbardosh polimer kompozitsiyalar olishda ham furfural spirt oligomerlari ahamiyatli hisoblanmoqda [5].

O'zaro bog'langan polimerlarni neytral muhitda va o'rtacha haroratda hosil bo'lishining ushbu mexanizmi o'zaro bog'langan furfural-formaldegid polimerlarning hosil bo'lish tezligi va zichligi dastlabki oligomerlarda furan halqalarini

birlashtiruvchi dimetilen efir bog'lari soniga mutanosib ekanligini ko'rsatadi [6, 7], fenol-formaldegid oligomerlari molekularida dimetilen efir bog'lari miqdorining ko'payishi sintez uchun olingan fenol dimetil efirining molyar miqdorining ko'payishi bilan ta'minlanadi.

Furan hosilalarini (2-metilfuran, 2-tetra-butilfuran) blok-sopolimer va funktsionallashtirilgan polimerlarni sintezi uchun ishlatish ko'rib chiqilmoqda hamda tarkibidagi CH<sub>3</sub>Cl, TiCl<sub>4</sub> yoki BCl<sub>3</sub> yoki CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> va CH<sub>3</sub>Cl aralashmasida eritma bilan funktsionallashtirilgan poliizobutilenlarni sintez qilishda ushbu moddalardan foydalanilgan. Ushbu sharoitda barqaror allil kationlarini o'z ichiga olgan polimerlar hosil bo'lishi ko'rsatildi. Furan hosilalarini ishlatish yulduz shaklidagi molekular bilan blokli sopolimerlarni olishga imkon beradi [8].

Bronsted va Lyuis polimerlanish sharoitining o'zgarishi poli-furfural qatronining chiziqli tuzilishini o'zgartirmaydi va konsentratsiyasining oshishi yoki haroratning ko'tarilishi xususiyatlar jihatidan o'zaro bir-biriga bog'liq bo'lgan polimer hosil bo'lishiga olib keladi. Natijalarga ko'ra qoldiq poli-furfural oligomerining guruhlar ekzotermik reaksiyalar va polimerlarni o'zaro bog'lashga qodir ekanligini DSC usuli bilan ko'rsatilgan [9].

Shunday qilib, nashr etilgan adabiyotlarni qisqacha tahlil qilish shuni ko'rsatdiki, furfural oligomerlari va ularga asoslangan polimer materiallar keng xususiyatlarga ega bo'lgan termosezuvchi polimer kompozit materiallar (PKM) ning eng yorqin vakillaridan biridir. Molekulyar og'irligini oshirish uchun turli xil reagentlar bilan modifikatsiyalangan toza furfural oligomerlari va furfural oligomerlarini polimerizatsiya qilish yoki polikondensatsiya jarayoni tugagan PKM larning texnologik va ekspluatatsion xususiyatlarini sezilarli darajada yaxshilashi mumkin.

Xulosa qilib aytganda, qatronlar sifatini yaxshilash va fizik-kimyoviy, fizik-mexanik xususiyatlarini yaxshilash maqsadida furan qatronlarini tabiiy kelib chiqishi biopolimerlari bilan o'zgartirish imkoniyati, shuningdek, bu qatronlardan fenol-formaldegid va mochevina-formaldegid bilan birgalikda foydalanish mumkin [10].

Fural spirtining kislotali muhitda polikondensatlanishiga hamroh bo'ladigan yon reaksiyalar mexanizmini o'rgandik. Bunda zanjirlar va tarmoqlarda funktsional guruhlar hosil bo'lishi kuzatildi. Dastlab birinchi jarayonni

tushunish uchun oraliq monomerlardan foydalanilgan. Buning asosiy sababi furan halqalarini birlashtirgan metilen guruhlaridagi labil vodorod atomlari deb hisoblanadi. Ikkinchi holda, modellashtirish asosida mumkin bo'lgan reaksiyalar taklif etiladi [11, 12].

Yuqoridagi ishlarda furan oligomerlarning o'rtacha molekular massasi katta bo'la olmaydi va natijada ekspluatasion xossalari etarli talab daraasida bo'lmaganligi sababli qo'llanish imkoniyatini cheklashga olib keladi. Bu aspektda istiqbolli va samarali yo'nalishlardan biri furan oligomerlarini molekulyar massasini maqsadli oshirishdir [13]. Shularni inobatga olib ushbu maqolada yuqori molekulyar massali furan oligomerlar sintez qilish sharoitlarini tadqiq qilishdan iborat.

#### Tadqiqot usullari va materiallari

Tadqiqot ishi davomida foydalanilgan barcha reaktivlar va ularining fizik-kimyoviy xossa va xususiyatlari quyidagi jadvalda keltirilgan.

Yuqori molekular massaga ega bo'lgan oligomerini sintez qilish uchun furfural spirtini gidroksil guruh saqllovchi poliefir polioli bilan modifikatsiya qildik. Gidroksil guruh saqllovchi poliefir polioli (GSP), 1 mol adipin kislotasi va 1,1 mol dietilenglikolning mol-mol miqdorlaridagi nisbatlarda  $Zn(CH_3COO)_2$  ishtirokida inert gaz muhitida 6 soat davomida 190 °C xaroratda polikondensatsiya qilish orqali sintez qilib olingan.

Sintez qilingan GSP va furfural oligomer-

larining fizik kimyoviy xossalarni quyidagi uslublar bilan o'rganildi: Molekulyar massasi, gidroksil guruh soni, Kislotasi soni, efir soni, gel fraksiya chiqishi, gel xosol qilish vaqti kabi fizik kimyoviy xossalari o'rganildi.

Yuqori molekular massaga ega alifatik sigment bo'lgan oligomerlarni sintez qilish uchun dastlab [5, 14] adabiyotlarda keltirilgan usul orqali gidroksil guruh saqllovchi poliefir polioli (GSP) olindi. Sintez qilib olingan GSP ning molekulyar massasi 1500 ekanligi krioskopik usul yordamida aniqlangan [15, 16]. Yuqori molekular massali furfural oligomerlarini sintez qilish usuli [17] da keltirilgan.

#### Natijalar va muhokamasi

Plastik massalarning xam texnologik xam ekspluatasion xususiyatlarining yaxshi taminlanishini o'rtacha molekular massa belgilaydi. Qonuniyatlarga ko'ra [18, 19], tarmoqlangan makromolekula zanjiriga alifatik segmentni kiritilishi makromolekuladagi ichki kuchlanishni kamaytirishga va zarbiy mustaxkamlikni ortishiga olib kelishi ma'lum.

[17] adabiyotda keltirilgan usul orqali furfural spirti (FS) va gidroksil saqllovchi poliefirpoliolni 140 °C harorat ostida katalizator sifatida malein anhidrid ishtirokida polikondensatsiyalash orqali modifikatsiyalangan oligomerlar sintez qilindi. Sintez 6 soatdan 12 soatgacha turli nisbatlarda bir bosqichda olib borildi. Ajralib chiqayotgan suv va reaksiyaga kirishmagan furfural spirti Dina-Stark ushlagichida ajratib olindi. Yig'ilgan suv va furfural spirti aralashmasi bir

#### 1-Jadval

#### Reaktivlar va ularining fizik-kimyoviy xossa va xususiyatlari

Reaktivlar nomi	Molekulyar massasi	Zichligi g/sm <sup>3</sup>	Sindirish ko'rsatkichi $n_D^{23}$	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C
Furfural spirt	98	1,1282	1,4851	14,6	171-172
Malein anhidrid	98,06	0,934	-	54	202
Adipin kislotasi	146,14	1,36	-	152	265
Dietilenglikol	106,12	1,118	1,4475	6,5	244,8
Rux atsetat	183,46	1,77	-	-	236
Rux xlorid	160,46	2,91	-	283	732
Komfora	152,23	0,99	-	175	204
Atseton	58,08	0,791	1,3588	-95	56
Etanol	46	0,789	1,3624	-114	78,37
N,N-Dimetilformamid	73,09	0,944	1,430	-61	153
Benzol	78,11	0,8765	1,501	-5,5	80,1
Toluol	92,14	0,8669	1,4969		110,6
Siklogeksanon	98,14	0,9478	1,4507	56	-155,7

biridan ajratilib, reaksiyaga kirishmagan furfural spirti miqdori hisoblab topilgan.

Sintez uchun olingan FS ning mol miqdori 10 moldan 30 molgacha oshganda, polikondensatlanish reaksiyasiga kirishgan FS miqdori asta sekin GSP moliga nisbatan 7,5 moldan 16,5 molgacha ortdi. Shu bilan birga reaksiyaga kirishmagan FS miqdori ortishi ma'lum bo'ldi. Shunday qilib, agar GSP:FS nisbati 1:10 ga teng bo'lsa, reaksiyaga kirishmagan FS miqdori 2,5 molni tashkil qildi. GSP:FS nisbat 1:14 va 1:20 molga oshirilganda furfural spirt sarfi 5,4 va oligomerning hosil bo'lish unumdorligi 61,4% gacha keskin pasaygani aniqlandi (2-jadval).

GSP:FS nisbatlarni 1:20, 1:30 molgacha ortishi, sintez jarayonini 10 soat davom ettirib so'ng reaksiyon aralashmaga 0,11% malein anhidridi qo'shib sintez jarayonini yana 2 soat davom ettirildi. Natijada GSP ga nisbatan sarflangan FS miqdori sezilarli darajada ortdi. Ammo oligomerni chiqish unumi mos ravishda 70,5% dan 56% gacha kamaydi. Bundan ko'rinib turibdiki bir bosqichli polikondensatsiyalash usuli bilan oligomerning chiqish unumdorligini oshirish va oligomer tarkibida FS miqdorini oshirish imkoni bo'lmadi.

Yuqoridigilarni taxlil qilgan xolda reaksiya uchun olingan malein anhidridni 3 qismga bo'lib har bir bosqichda 0,33% qismini reaksiyon aralashmaga qo'shib jarayonni davom ettirishni rejalandi. Ushbu jarayonni amalga oshirishda ko'zlangan asosiy maqsad furfural spirtini

polikondensatsiyalanishida molekular massani bosqichli rostdash, reaksiyon aralashmada sodir bo'ladigan ekzotermiyaning oldini olish xamda oligomerlarni choklanishini bartaraf etishdan iborat.

Birinchi bosqichda 0,33 % malein anhidrid reaksiyon aralashmaga qo'shib 2 soat sintez qilinib, yana 0,33 % malein anhidrid qo'shildi va reaksiya 140 °C da 4 soat davom ettirildi, yana 0,33 % malein anhidrid qo'shildi va reaksiyaning uchinchi bosqichi 140 °C da 6 soat davom ettirildi, 1:50 nisbatdagi namunani reaksiya davomiyligi 12 soatni tashkil qildi (3-jadval).

3-jadvaldan kurinib turibdiki Shunday qilib GSP:FS ning uch bosqichli usuli bo'yicha polikondensatlanish jarayonini o'tkazish GSP bilan reaksiyaga kirishgan FS miqdorining ortishiga olib keldi. GSP:FS=1:14, 1:20 va 1:30 mol/mol miqdorlarda sintez qilingan oligomerlarda reaksiya uchun sarflangan FS miqdori bir bosqichda sintez qilingan oligomerlar uchun sarflangan FS (7,5; 8,6; 14,1 mol) miqdorlari mos ravishda dastlabki miqdorlaridan ko'proq 10, 16, 24 mol miqdorda sarflanganligi kuzatildi.

Jarayonni yanada chuqurroq o'rganish maqsadida FS miqdorining 40 va 50 molgacha ko'paytirildi va natijada 33 va 38 molgacha kirishganligi FS miqdorining yanada ko'payishiga olib keladi. Ushbu holda 2-jadvalda keltirilgan ma'lumotlarni tahlil qilish shuni ko'rsatadiki, 1:14 mol nisbatda asosiy qonuniyatga bo'ysinish kuzatilmayapti. Sababi bu jarayonda reaksiya unumi

## 2-Jadval

### Bir bosqichli sintezida furfural miqdorining oligomer chiqish unimiga ta'siri

№	GSP:FS mol/mol	Reaksiyaga kirishgan FS, miqdori (mol)	Reaksiyaga kirishmagan FS miqdori (mol)	Oligomerning chiqish unumdorligi (%)
1	1:10	7,5	2,5	75
2	1:14	8,6	5,4	61,4
3	1:20	14,1	5,9	70,5
4	1:30	16,8	13,2	56

Eslatma: katalizator sifatida malein anhidridi qullanildi.

## 3-Jadval

### Uch bosqichli sintezida furfural oligomerlarini chiqish unimiga katalizator (malein anhidrid)ni ta'siri

№	GSP:FS mol/mol	Reaksiyaga kirishgan FS, miqdori (mol)	Reaksiyaga kirishmagan FS miqdori (mol)	Reaksiya unumdorligi, %	Molekulyar massa (MM)
1	1:14	10	4	71,4	1116
2	1:20	16	4	80	2507
3	1:30	24	6	80	2671
4	1:40	33	7	82,5	3400
5	1:50	38	12	76	4080

71,4 % ammo malekulyar massa 1116 ni tashkil qilmoqda. Olingan natijalar tahliliga asoslangan holda, ushbu nisbatdagi oligmer sintez jarayonini batafsil o'rganish kerak bo'ladi.

GSP:FS ning boshqa 1:20, 1:30, 1:40, 1:50 mol/mol bo'lgan nisbatlarida FS ning mol miqdori oshishida umumiy bog'liqlik va qonuniyat borligini kuzatamiz. Ushbu oligomerlarda reaksiyaga kirishgan FS miqdori oshishi bilan oligomerlarning hosil bo'lish unumdorligi ham ortib bormoqda 80-82,5%, faqat FS miqdori 1:50 nisbatda olingan oligomerning hosil bo'lish unumdorligi 76 % gacha kamayganligi aniqlandi, ammo natijada 38 mol ko'proq miqdorda FS reaksiyaga kiritilishi aniqlandi.

Sintez qilib olingan GSP:FS ning 1:20; 1:30; 1:40 va 1:50 mol/mol miqdorlarida sintez qilingan oligomerlarning molekulyar massalari krioskopik usulda o'rganilganda 2507, 2671, 3400 va 4080 tashkil qildi.

Ushbu o'rtacha soniy aniqlangan molekulyar og'irliklar nazariy jihatdan hisoblangan molekulyar og'irliklardan biroz kamligi oligomerlar o'z monomeriga bo'kkanligi va oligomer hosil bo'lish jarayonida suv ajralishi kabi holatlar sababli va oligomer tarkibida past molekular qoldiqlar mavjudligi umumiy o'rtacha son molekular massaning past chiqishiga olib keladi.

Ikkala jadvalda keltirilgan malumotlarni

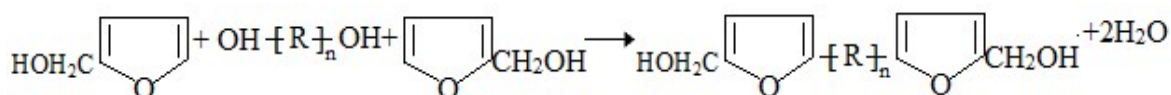
umumlashtirib mumkinki, reaksiya muhitining pH qiymat yuqori darajada bo'lganda GSP ning gidroksil guruhlari bilan FS ning a vodorodining o'zaro tasiri sodir bo'ladi va pH qiymati past darajada bo'lganda FS ning o'zaro tasirini tezlashtirganda yuqori molekulyar og'irlikdagi furfural oligomerlarini xosil bo'lishiga olib keladi.

Bundan tashqari FS ning gomopolikondensatlanishi natijasida olingan furfural oligomerining molekular og'irligi 350-400 ni tashkil qilgan bo'lsa GSP va malein anhidridi ishtirokida ikki bosqichli geteropolikondensatslash orqali omopolikondensatlanish xosilasidan 8-9 marta ko'p og'irlikdagi furfural oligomerlarini sintez qilish imkoniyatini berdi.

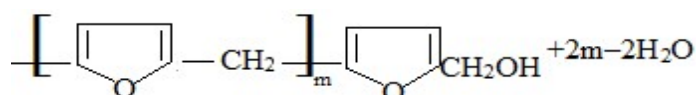
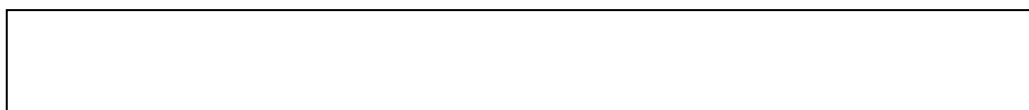
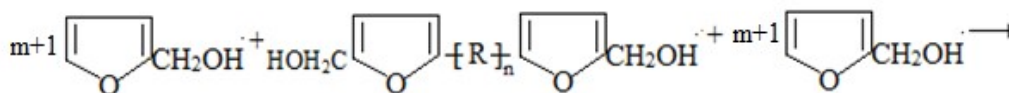
O'tkazilgan kimyoviy tahlillar va sintez qilingan oligomerlarning molekulyar og'irliklarini aniqlash asosida ularning paydo bo'lish mexanizmini quyidagi reaksiya bilan ifodalash mumkin:

Birinchi bosqichda GSP ning FS bilan o'zaro tasiri quyidagi sxema bo'yicha amalga oshiriladi.

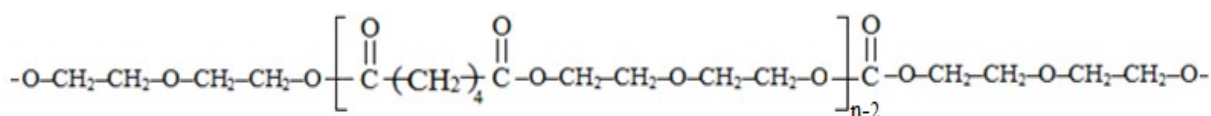
Termoreaktiv oligomerlarning texnologik xossalarida biri bu gel xosil bo'lish vaqt-jelatinlanish bo'lib, sintez qilingan namunalarni qotish jarayonini o'rganildi. Choklovchi katalizator sifatida ZnCl<sub>2</sub> tanlab olindi. Bunda oligomerlarni 10 soatgacha vaqt intervalida 140, 160, 180, 200 °C



Ikkinchi bosqichda FS gomopolikondensatlanishi quyidagi sxema bo'yicha sodir bo'ladi.

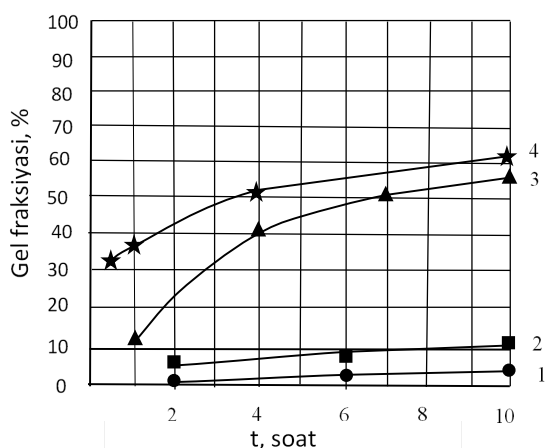


bunda: R –

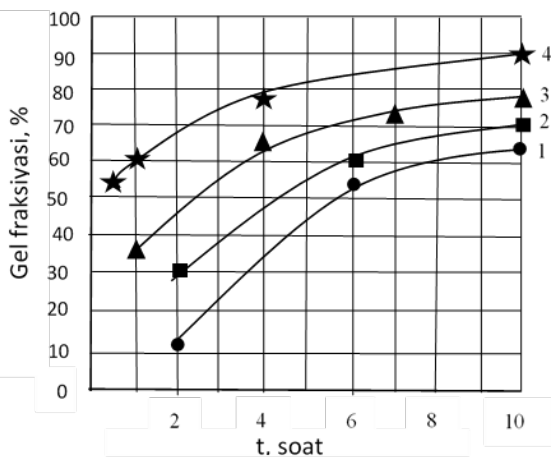


haroratlarda termik va 1% ZnCl<sub>2</sub> – ishtirokida termokatalitik qotirish jarayoni o'rganildi. Natijada yuvib olingan oligomer namunalarini gellanish fraksiyalari tahlil qilinganda quyidagi 1-4-rasmlarda tasvirlangan ko'rsatkichlarni kuzatishimiz mumkin. Rasmlarda GSP: FS ning 1:14 va 1:40 nisbatlarida olingan oligomerlarning termik va termokatalitik qotirilgan namunalari-ning gellanish fraksiyasi natijalari tasvirlandi.

Shunday qilib 1-rasm da GSP:FS ning 1:14 mol/mol nisbatida sintez qilingan oligomer 140 °C haroratda gellanish miqdori 10 soat Oligomerlarning gellanish miqdorini GSP:FS ning 1:40 mol/mol miqdorlarida (2-rasmda) xarorat 140 °C da 10 soat davomida gellanish miqdori 1:14 mol/mol nisbat oligomerga nisbatan yuqori ko'rsatkichlarni nomoyon qilgan. 140, 160, 180 va 200 °C haroratlarda mos ravishda 64, 72, 78 va 91% larni tashkil etganligi aniqlandi.

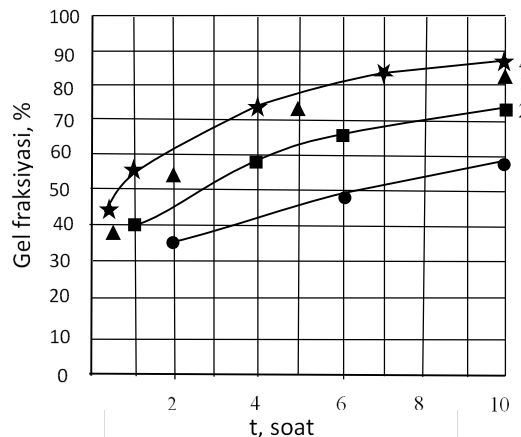


1-rasm. GSP:FS-1:14 mol/mol nisbat bo'yicha sintez qilingan yuqori molekulyar og'irlikdagi furfural oligomerining gel fraksiyasi oligomer hosil bo'lish vaqtiga bog'liqligi: 1 - 140 °C; 2 -160 °C; 3 - 180 °C; 4 - 200 °C.

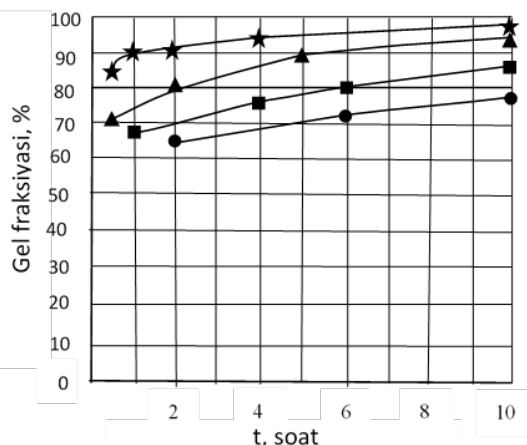


2-rasm. GSP:FS-1:40 mol/mol nisbat bo'yicha sintez qilingan yuqori molekulyar og'irlikdagi furfural oligomerining gel fraksiyasi oligomer hosil bo'lishiga bog'liqligi: 1 - 140 °C; 2 -160 °C; 3 - 180 °C; 4 - 200 °C.

davomida issiqlikda ushlab turilganda ham 4 % ni tashkil qilmoqda. Ushbu oligomerda 180 °C dan boshlab gellanish miqdori 10 soat davomida issiqlikda ushlab turilganda 55% ni tashkil qilganligini, 200 °C da esa bu ko'rsatkich 60 % tashkil etganligini kuzatishimiz mumkin.



3-rasm. GSP:FS-1:14 mol/mol nisbat bo'yicha sintez qilingan yuqori molekulyar og'irlikdagi furfural oligomerining 1% ZnCl<sub>2</sub> ishtirokida qotirilganda, gel fraksiyasi oligomer hosil bo'lishiga bog'liqligi: 1 - 140 °C; 2 -160 °C; 3 - 180 °C; 4 - 200 °C.



4-rasm. GSP:FS-1:40 mol/mol nisbat bo'yicha sintez qilingan yuqori molekulyar og'irlikdagi furfural oligomerining 1% ZnCl<sub>2</sub> ishtirokida qotirilganda, gel fraksiyasi oligomer hosil bo'lishiga bog'liqligi: 1 - 140 °C; 2 -160 °C; 3 - 180 °C; 4 - 200 °C.

Oligomerlarni qotirish jarayonini termokatalitik ZnCl<sub>2</sub> ishtirokida o'rganilganda (3-4-rasm) GSP:FS ning 1:14 mol/mol nisbatda (3-rasm) 140 °C da 10 soat davomida gellanish miqdori 58 % ni tashkil etmoqda va 160, 180, 200 °C haroratlarda esa mos ravishda 72, 81, 88% larni tashki qilib, ushbu nisbat oligomerini termik qotirilgandagi ko'rsatkichlardan 30-50% gacha ko'p miqdorda gellanish sodir bo'lganligini kuzatamiz.

GSP:FS ning 1:40 mol/mol nisbatda (4-rasm) sintez qilingan oligomerning gellanish tezligi va miqdori yanada oshganligini kuzatamiz va ular

mos ravishda 140, 160, 180 va 200 °C haroratlarda 78, 86, 94 va 98 % larni tashkil etmoqda. Ushbu natijalar GSP:FS ning 1:20, 1:30 mol/mol nisbatlarida ham kuzatilgan.

### Xulosa

Sintez qilish sharoitini va alifatik zanjirli GPS kiritilish xisobiga FS ning turli nisbatlarida (1:14 – 1:50 mol/mol) yuqori molekular massali furfural oligomerlari olish imkoniyati ishlab chiqildi. Olingan

oligomerlarning qotish jarayoni o'rganilganda, furfural oligomeri molekular massasi oshgani sayin gel hosil qilishi tezligi bir necha marta ortishi aniqlandi.

Sintez qilib olingan oligomerlarning molekular massasi oddiy furfural oligomerlarga nisbatan 8-9 marta molekular massa ortishiga erishildi. Yuqori molekular massali furfural oligomerlarini ZnCl<sub>2</sub> ishtirokida termokatalitik qotirish gellanish tezligi va gel-fraksiya miqdorini oshirishi aniqlandi.

### REFERENCES

- Magrupov F.A., Alimukhamedov M.G., Magrupov A.F., Nizamov T. A. Issledovaniye usloviy i mekhanizma obrazovaniya furfural-formal'degidnykh oligomerov [Study of the conditions and mechanism of formation of furfuryl-formaldehyde oligomers]. *Plasticheskiye massy*, 2012, 11, 16–21.
- Magrupov F.A., Alimukhamedov M.G., Magrupov A.F. Nekotoryye osobennosti mekhanizma obrazovaniya furfuralovykh oligomerov [Some features of the mechanism of formation of furfuryl oligomers]. *Plasticheskiye massy*, 2006, 9, 13–16. DOI:10.1177/0307174X0703400814
- Nizamov T. A. Sintez i issledovaniye furfural-al'kilenovykh oligomerov [Synthesis and study of furfuryl-alkylene oligomers]. *Plasticheskiye massy*, 2011, 3, 40–43.
- Alimukhamedov M.G. *Zakonmernosti formirovaniya i svoystva segmentirovannykh gidroksilsoderzhashchikh furanovykh oligomerov zhestkikh penopoliuretanov na ikh osnove. Diss. dokt. tekhn. nauk* [Formation patterns and properties of segmented hydroxyl-containing furan oligomers of rigid polyurethane foams based on them. DSc diss.]. Tashkent, 1997. 43.
- Li Guobao, Lu Zhonghua, Huang Biying, Wang Zhaoxiang, Huang Hong, Xue Rongjian, Chen Liquan. Raman scattering investigation of carbons obtained by heat treatment of a polyfurfuryl alcohol. *Solid State Ionics*, 1996, 89/34, 327–331. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00352-9
- Magrupov A.F., Adilov R.I., Alimukhamedov M.G. Issledovaniye kubovogo ostatka tetragidrofurfuralovogo spirta i razrabotka na yego osnove zhestkikh penopoliuretanov [Study of the distillation residue of tetrahydrofurfuryl alcohol and the development of rigid polyurethane foams on its basis]. *Plasticheskiye massy*, 2002, 5, 36–38.
- Song Cheng-Wen, Jiang Da-Wei, Li Lin, Sun Mei-Yue, Wang Tong-Hua. Preparation and gas separation properties of poly (furfuryl alcohol) based C/CMS composite membranes. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 9, 923–927. DOI: 10.3724/SP.J.1077.2012.11655
- Gnigo Nathanael, Mija Alica, Zavaglia Raffaele, Vincent Luc, Sbirrazzuoli Nicolas. New insights on the thermal degradation pathways of neat poly (furfuryl alcohol) and poly (furfuryl alcohol)/SiO<sub>2</sub> hybrid materials. *Polym. Degrad and Stab.*, 2009, 94/6, 908–913. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.008
- Gonzalez Regino, Figueroa Juan M., Gonzalez Hilda. Polimerizatsiya furfuralovogo spirta v srede metilenkhlorida, initsiuruyemaya yodom [Furfuryl alcohol polymerisation by iodine in methylene chloride]. *Eur. Polym. J.*, 2002, 2, 287–297.
- Gupta P., Nanoti A., Garg M.O., Goswami A.N. The removal of furfural from water by adsorption with polymeric resins. *Separ. Sci. and Technol.*, 2001, 36/13, 2835–2844. DOI: 10.1081/SS-100107632
- Fedotov A.A., Ugryumov S.A. Issledovaniye vliyaniya fenolformal'degidnykh svyazuyushchikh, modifitsirovannykh furanovym oligomerom, na svoystva drevnesno-struzhechnykh plit [Investigation of the effect of phenol-formaldehyde binders modified with a furan oligomer on the properties of particle boards]. *Lesnoy vestnik*, 2012, 2, 139–144
- Magrupov F.A., Alimukhamedov M.G. Novyye dannyye v kinetike polikondensatsii furfuralovogo spirta [New data in the kinetics of polycondensation of furfuryl alcohol]. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya*, 2007, 7, 49.
- Magrupov F.A., Alimukhamedov M.G., Magrupov A.F., Nizamov T.A. Investigating the conditions and mechanism of formation of furfuryl-formaldehyde oligomers. *International Polymer Science and Technology*, 2014, 41/1, 37–42. DOI: 10.1177/0307174X1404100107.
- Fallico B., Arena E., Zappala M. Degradation of 5-Hydroxymethylfurfural in Honey. *J. Food Sci.*, 2008, 73/9, 625–631. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2008.00946.x
- Becker R., Sigwart Ch., Hesse M., Fischer R., Eller K., Heilen G., Plitzko K.-D. *Method of producing polytetrahydrofurane*. Patent WIPO (PCT), WO1996009335A1, 1996.
- Doskocz J., Doskocz M., Roszak S., Soloduchko J., Leszczynski J. Theoretical studies of symmetric five-membered heterocycle derivatives of carbazole and fluorene: precursors of conducting polymers. *J. Phys. Chem.*, 2006, 110, 51, 13989–13994. DOI: 10.1021/jp0658896
- Strano M.S., Agarwal H., Pedrick J., Redman D., Foley H.C. Templated pyrolytic carbon: the effect of poly(ethylene glycol) molecular weight on the pore size distribution of poly(furfuryl alcohol)-derived carbon. *Carbon*, 2003, 41/13, 2501–2508. DOI: 10.1016/s0008-6223(03)00326-9
- Guigo N., Mija A., Vincent L., Sbirrazzuoli N. Chemorheological analysis and model-free kinetics of acid catalyzed furfuryl alcohol polymerization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9, 359–366. DOI: 10.1039/b707950h
- Ionescu M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane*. London, Rapra Technology Limited Publ., 2005, 605.