



Slovak international scientific journal

№3 2017

Slovak international scientific journal

The journal has a certificate of registration at the International Centre in Paris – ISSN 5782-5319.

The frequency of publication – 12 times per year.

Reception of articles in the journal – on the daily basis.

The output of journal is monthly scheduled.

Languages: all articles are published in the language of writing by the author.

The format of the journal is A4, coated paper, matte laminated cover.

Articles published in the journal have the status of international publication.

The Editorial Board of the journal:

Editor in chief – Boleslav Motko, Comenius University in Bratislava, Faculty of Management

The secretary of the journal – Milica Kovacova, The Pan-European University, Faculty of Informatics

- Július Horváth – Central European University
- Zuzana Poláčková – Institute of Political Science
- Jan Bárta – Institute of state and law AS CR
- Ján Kliment – Univerzita Komenského v Bratislave
- Stanislav Duriš – Technical University Bratislava
- Juraj Lapin – Institute of Materials and Machine Mechanics
- Viktor Smieško – FEI STU
- Peter Matiašovský – Institute of Construction and Architecture
- Dušan Igaz – Slovak University of Agriculture
- Marián Melo – Comenius University
- Margita Vajsáblová – Slovak University of Technology in Bratislava
- Stanislaw Sagan – University of Rzeszów
- Darina Malová – Univerzita Komenského v Bratislave
- Ondrej Debreceni – Slovak University of Agriculture Nitra
- Marián Buršák – Technical University of Košice
- Daniela Benediková – The Plant Production Research Center Piešťany
- Vladimír Šimanský – Slovak University of Agriculture
- Sumeč Jozef – The Slovak University of Technology in Bratislava
- Homolová Eva – Matej Bel University
- Dušan Pavlů – University of SS. Cyril and Methodius in Trnava

1000 copies

Slovak international scientific journal

Partizanska, 1248/2

Bratislava, Slovakia 811 03

email: info@sis-journal.com

site: <http://sis-journal.com>

CONTENT

BOTANY

- Egorova V.*
USE OF LOCAL FLORA IN EX-SITU
CONSERVATION AND RESTORATION OF
BIODIVERSITY AND THE GENE POOL OF
NATURAL LANDSCAPES4

CHEMISTRY

- Boshkayeva A., Bissenbayev E.,
Zikriyarova S., Tusupova N., Bekezhanova F.*
THE STUDY OF REACTION PENICILLINIC
ACID WITH THE DERIVATIVE GLUTACONIC
ALDEHYDE.....8

- Mazur L., Popova I., Zinchenko N.*
THE RESEARCH OF MOLECULAR WEIGHT
AND COMPOSITION OF COPOLYMER OF N-
VINYLPIRROLIDONE WITH
VINYLACETATE22

- Danchenko Yu.*
INFLUENCE OF CHEMICAL NATURE
DISPERSE OXIDE MATERIALS ON ACID-
BASE PROPERTIES OF THE SURFACE
CENTERS OF BRENSTED'S.....15

EARTH SCIENCES

- Moroz V.*
THE TEMPERATURE ANOMALOUS
FORMING IN THE NORTH-EAST JAPAN SEA
UNDER THE ATMOSPHERE INFLUATION AT
THE SUMMER28

ECONOMY

- Vorona-Slivinskaya L., Kuzmina S.*
DEVELOPMENT OF THE ALGORITHM OF
THE SOLUTION OF TASKS OF
MANAGEMENT IN ECONOMIC SYSTEMS....31

- Petrenko A., Zemlyakova N.*
THE CONCEPT OF ECONOMIC EFFICIENCY
OF ENTERPRISES OF SERVICE SPHERE36

ELECTRICAL ENGINEERING

- Usmonov N., Axmatova S., Pulatov I.*
FEATURES OF EXPLOITATION CCGT IN
CLIMATIC CONDITIONS UZBEKISTAN40

FOREST ECOLOGY

- Shevchuk N.*
ACCUMULATION CARBON AND OXYGEN
PRODUCTION OF FOREST TREE SPECIES IN
UKRAINIAN PODILYA45

GEOGRAPHY

- Kyul E., Makoeva I.*
THE FORMATION OF AVALANCHE
VEGETATION IN THE MOUNTAINOUS
FOREST LANDSCAPES (ON THE EXAMPLE
OF THE CENTRAL CAUCASUS).....49

4. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. К.: Наукова думка. 2011. 390с.
5. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та. 2011. 85с.
6. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М.: Типография Паладин, ООО «Принта». 2008. 172с.
7. Рассоха А.Н., Черкашина А.Н. Свойства дисперсных наполнителей фурано-эпоксидных композиционных материалов // Интегрированные технологии и энергосбережение. 2009. №1. С.89-93.
8. Кравченко А.А., Демяненко Є.М., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. Квантовохімічне моделювання протолітичної рівноваги поверхні кремнезему // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2014. Т.5. №1. С.16-22.
9. Розенбаум В.М., Огенко В.М., Чуйко А.А. Колебательные и ориентационные состояния поверхностных групп атомов // Успехи физических наук. 1991. Т.161. №10. С.79-119.
10. Danchenko Yu. M. Research the surface properties of oxide materials by quantum chemical modeling / Scientific Bulletin of Building. 2016. №3(85). P.125-128.
11. Ларионов М.И. Исследование кислотно-основных и адсорбционных свойств веществ оксидной природы. – Дисс. на соиск уч. ст. канд. хим. наук, 02.00.11 – коллоидная химия. СПб. 2016. 162с.
12. Данченко Ю.М., Попов Ю.В., Качоманова М.П. Вплив термічної обробки на кислотно-основні властивості поверхні дисперсних полі мінеральних матеріалів // Матер. VI Міжнар. науково-практичної конф. 23-24 березня 2016р. «Ефективні організаційно-технологічні рішення та енергозберігаючі технології в будівництві». Харків. 2016. С. 29-30.

ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ТА СКЛАДУ КОПОЛІМЕРУ N-ВІНІЛПІРОЛІДОНУ З ВІНІЛАЦЕТАТОМ

Мазур Л. М.

Національний університет харчових технологій, Київ, Україна, кандидат хімічних наук, старший викладач

Попова І. В.

Національний університет харчових технологій, Київ, Україна, доктор філософських наук, кандидат технічних наук, доцент

Зінченко Н. Ю.

Національний університет харчових технологій, Київ, Україна, старший викладач

THE RESEARCH OF MOLECULAR WEIGHT AND COMPOSITION OF COPOLYMER OF N-VINYLPYRROLIDONE WITH VINYLACETATE

Mazur L.

National University of Food Technologies, Kiev, Ukraine, PhD, senior lecturer

Popova I.

National University of Food Technologies, Kiev, Ukraine, PhD, Doctor of Philosophical Sciences, docent

Zinchenko N.

National University of Food Technologies, Kiev, Ukraine, senior lecturer

Анотація

Синтезовані кополімери N-вінілпіролідону з вінілацетатом за різних умов. Приведені результати вискозиметричних досліджень водних розчинів цих кополімерів. Склад кополімерів N-вінілпіролідону з вінілацетатом визначено елементним аналізом (за вмістом N у N-вінілпіролідоні).

Abstract

The copolymers of N-vinylpyrrolidone with vinylacetate under different conditions have been synthesized. The results of viscosity investigations aqueous solutions of these copolymers are given. Composition of copolymers of N-vinylpyrrolidone with vinylacetate were determined by elemental analysis (content N for N-vinylpyrrolidone)

Ключові слова: синтез, кополімер N-вінілпіролідону з вінілацетатом, молекулярна маса, в'язкість, склад кополімеру.

Keywords: synthesis, copolymers of N-vinylpyrrolidone with vinylacetate, molecular weight, viscosity, composition of copolymer.

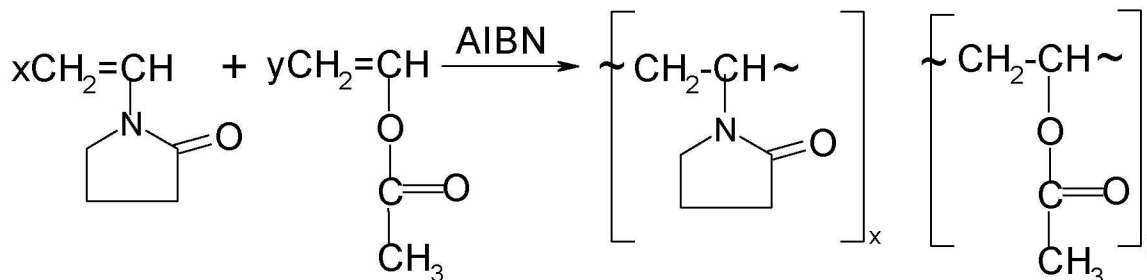
Однією з найбільш важливих характеристик полімеру, яка визначає області його практичного

застосування є молекулярна маса. Відомо [1,2] декілька способів її визначення. Але найбільш зручним є вискозиметричний метод, в основі якого лежить вимірювання в'язкості розчинів високомолекулярних сполук різних концентрацій. Тому він широко застосовується для лабораторних досліджень.

Мета нашої роботи – синтезувати кополімер *N*-вінілпіролідону з вінілацетатом (ВП-ВА) та дослідити його молекулярну масу вискозиметричним методом та склад кополімеру за вмістом у них Нітрогену.

Для дослідження синтезували кополімер ВП-ВА за різного похідного мольного співвідношення мономерів ВП:ВА (40:60, 50:50, 60:40) та часу проведення реакції за температури $(65 \pm 1)^\circ\text{C}$ у присутності азо-біс-ізобутиронітрилу (AIBN) як ініціатора реакції кополімеризації, вміст якого складав 0,05 % маси мономерів.

Для дослідження синтезували кополімер ВП-ВА за різного похідного мольного співвідношення мономерів ВП:ВА (40:60, 50:50, 60:40) та часу проведення реакції за температури $(65 \pm 1)^\circ\text{C}$ у присутності азо-біс-ізобутиронітрилу (AIBN) як ініціатора реакції кополімеризації, вміст якого складав 0,05 % маси мономерів.



Реакцію радикальної кополімеризації проводили у розчині ізопропілового спирту, який має якості розчинника мономерів й отриманого кополімеру та регулятора ММ кополімеру ВП-ВА [3]. Вміст ізопропілового спирту становив 20 % ваги мономерів. Для цього в конічну колбу поміщали очищені двократною перегонкою мономері вінілацетату (ВА) і *N*-вінілпіролідону (ВП), AIBN (двічі перекристалізували з етилового спирту) та ізопропіловий спирт (сушили над CaCl_2 та переганяли над ВаО). Ретельно перемішували вміст колби до повного розчинення ініціатора. Суміш реагентів розподіляли в чотири ампули, які після заморожування рідким азотом та вакуумування були запаєні. Прогріті до кімнатної температури ампули поміщали в термостат ($T = 65^\circ\text{C}$). Послідовно через 1, 3, 5 і 7 годин ампули виймали з термостата, різко охолоджували та розкривали. Синтезовані кополімери розчиняли ізопропіловим спиртом та очищували від мономерів висадженням у дістиловий етер, сушили у вакуумі за температури 50°C .

Для визначення молекулярної маси високомолекулярних сполук існує емпіричне рівняння Марка-Куна-Хаувінка: $[\eta] = K \times M^\alpha$, де $[\eta]$ – характери-

стична в'язкість; K і α – константи, які характеризують систему полімер-розчинник. В своїх розрахунках ми використовували наступні значення $K = 5,65 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0,55$ [4]. Для розрахунку молекулярної маси застосовували логарифмічну форму цього рівняння: $\lg M = (\lg[\eta] - \lg K) / \alpha$. Надалі необхідно було визначити характеристичну в'язкість розчинів кополімерів ВП-ВА.

Нами були проведені вискозиметричні дослідження в системі кополімер ВП-ВА – вода за допомогою вискозиметра Уббелодє за температури $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Досліджені зразки кополімерів ВП-ВА у воді утворювали стабільні у часі розчини.

Для розбавлених розчинів кополімеру ВП-ВА за різних концентрацій (c) визначили середні значення часу витікання розчинника (τ_0) та розчину полімеру (τ), розрахували відносну ($\eta_{\text{відн}}$) та приведену ($\eta_{\text{прив}}$) в'язкості (табл. 1 і табл.2). Визначення характеристичної в'язкості (рис.1; рис.2) синтезованих кополімерів ВП-ВА проводили шляхом графічної екстраполяції значень приведеної в'язкості розчинів кополімерів ВП-ВА у воді в інтервалі концентрацій (0,5 – 1,0) % до нульової концентрації [2, 5].

Таблиця 1.

Результати проведених вискозиметричних досліджень для кополімеру ВП-ВА при похідному мольному співвідношенні мономерів ВА:ВП – 40:60

Час реакції, год	c , г/100 мл	τ_0 , сек	τ , сек	$\eta_{\text{відн}} = \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{\text{прив}} = \frac{\eta_{\text{відн}} - 1}{c}$, 100 мл/г
1	0,5	119,5	151,2	1,2653	0,5305
	0,625	119,5	159,2	1,3322	0,5315
	0,714	119,5	166,8	1,3958	0,5544
	0,833	119,5	177,1	1,4820	0,5786
	1	119,5	188,9	1,5808	0,5808
3	0,5	118,6	154,8	1,3052	0,6105
	0,625	118,6	164,1	1,3836	0,6138
	0,714	118,6	171,0	1,4418	0,6188

	0,833	118,6	180,4	1,5211	0,6255
	1	118,6	197,6	1,6661	0,6610
5	0,5	118,6	143,6	1,2112	0,4224
	0,625	118,6	159,4	1,3440	0,5504
	0,714	118,6	168,9	1,4241	0,5940
	0,833	118,6	178,3	1,5034	0,6043
	1	118,6	192,2	1,6206	0,6206
7	0,5	119,5	157,7	1,3197	0,6393
	0,625	119,5	168,3	1,4084	0,6534
	0,714	119,5	175,7	1,4703	0,6586
	0,833	119,5	183,1	1,5322	0,6389
	1	119,5	203,2	1,7004	0,7004

Таблиця 2.

Результати проведених віскозиметричних досліджень для кополімеру ВП-ВА при похідному мольному співвідношенні мономерів ВА:ВП – 60:40

Час реакції, год	с, г/100 мл	τ_0 , сек	τ , сек	$\eta_{\text{відн.}} = \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{\text{прив.}} = \frac{\eta_{\text{відн.}} - 1}{c}$, 100 мл/г
3	0,5	119,5	142,7	1,1938	0,3876
	0,625	119,5	150,2	1,2569	0,4110
	0,714	119,5	158,5	1,3263	0,4570
	0,833	119,5	163,5	1,3679	0,4420
	1	119,5	175,3	1,4669	0,4669
5	0,5	119,5	136,3	1,1409	0,2818
	0,625	119,5	141,9	1,1874	0,2999
	0,714	119,5	144,8	1,2117	0,2965
	0,833	119,5	149,8	1,2536	0,3044
	1	119,5	158,5	1,3264	0,3264
7	0,5	119,5	139,0	1,1632	0,3264
	0,625	119,5	144,9	1,2126	0,3401
	0,714	119,5	149,6	1,2522	0,3532
	0,833	119,5	155,3	1,2996	0,3596
	1	119,5	164,3	1,3747	0,3747

Як бачимо з результатів, наведених на рис. 1 і рис. 2, залежності приведеної в'язкості водних розчинів кополімерів ВП-ВА від концентрації мають

лінійний характер, який притаманний більшості розчинів полімерів і є класичним. Результати досліджень молекулярної маси полімерів наведені в таблиці 3.

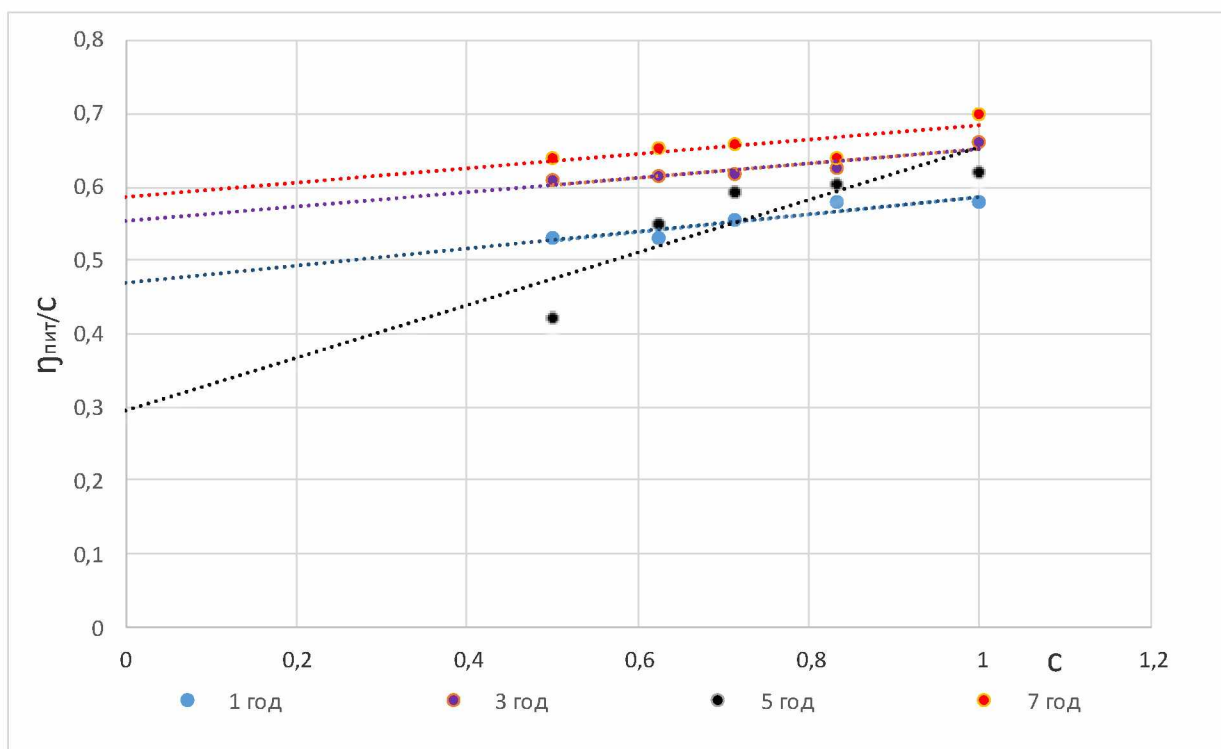


Рис. 1. Залежність приведеної в'язкості кополімеру *N*-вінілпіролідону з вінілацетатом при похідному співвідношенні мономерів ВА:ВП – 40:60 від концентрації кополімеру у воді.

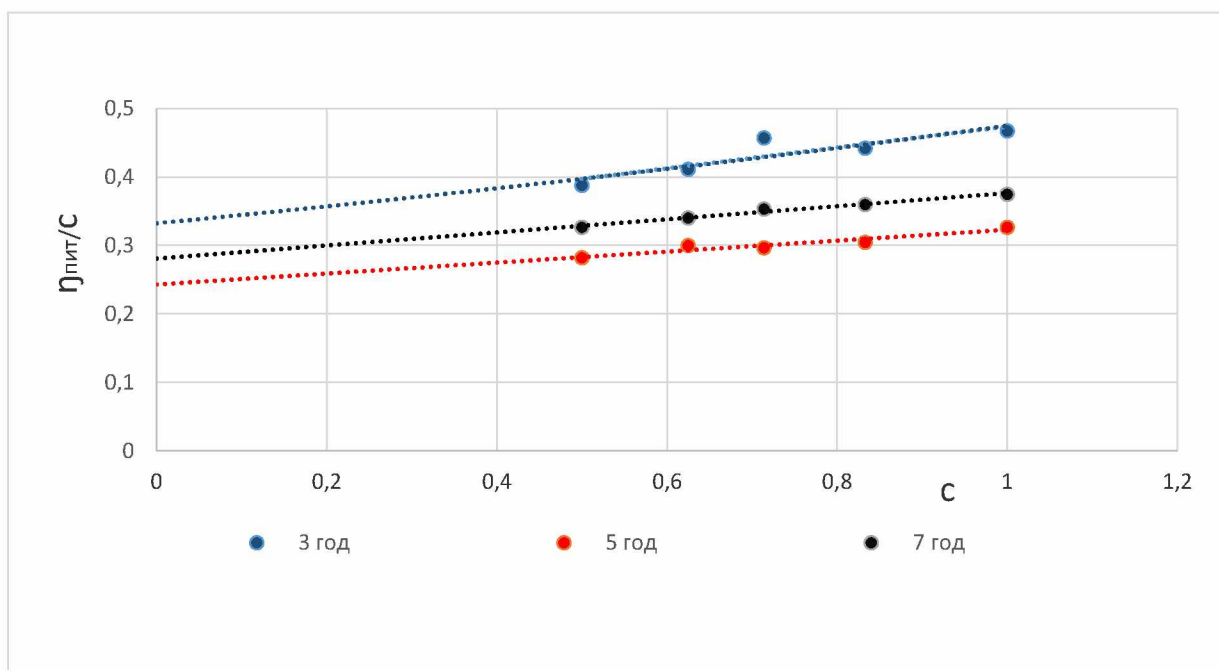


Рис. 2. Залежність приведеної в'язкості кополімеру *N*-вінілпіролідону з вінілацетатом при похідному співвідношенні мономерів ВА:ВП – 60:40 від концентрації кополімеру у воді.

Для визначення складу кополімерів краще використовувати дані елементного аналізу (похибка вимірювання яких не перевищує 0,5 %), ніж інші методи визначення (ІЧ-спектроскопія, функційний аналіз, ГРХ та ін.), похибка вимірювання яких може

досягати більш високих значень. Тому склад кополімерів ВП-ВА (рис.3) розраховували за вмістом у них Нітрогену (табл.3), який визначали модифікованим газометричним мікрометодом Дюма-Прегля [6]. В основу розрахунків покладено методику [7].

Характеристики кополімерів ВП-ВА

Похідні співвідношення мономерів ВА : ВП, моль	Час реакції, год	Вихід кополімеру ВП-ВА, %	Характеристична в'язкість, 100 мл/г	ММ кополімеру ВП-ВА	Кількість Нітрогену в кополімері ВП-ВА, %
40 : 60	1	9,1	0,46 ± 0,05	~ 195000	9,76 ± 0,03
	3	53,6	0,55 ± 0,01	~ 270000	8,33 ± 0,04
	5	70,0	0,31 ± 0,02	~ 95000	8,16 ± 0,01
	7	89,1	0,57 ± 0,01	~ 290000	7,66 ± 0,06
50 : 50	1	9,6	0,36 ± 0,02	~ 125000	8,44 ± 0,06
	3	39,2	0,45 ± 0,04	~ 190000	8,03 ± 0,09
	5	47,1	0,38 ± 0,02	~ 140000	7,36 ± 0,02
	7	71,9	0,33 ± 0,01	~ 110000	7,30 ± 0,06
60 : 40	1	0	–	–	–
	3	31,1	0,32 ± 0,03	~ 100000	8,56 ± 0,04
	5	52,4	0,24 ± 0,01	~ 60000	7,60 ± 0,01
	7	67,0	0,28 ± 0,02	~ 80000	6,47 ± 0,09

Вміст мономерів ВП та ВА в кополімері ВП-ВА визначали за формулами:

$$A = \alpha \cdot m_1 / 14; B = 100 - A,$$

де А – вміст ВП в кополімері ВП-ВА, % ваг.; В – вміст ВА в кополімері ВП-ВА, % ваг.; α – кількість азоту за результатами аналітичного аналізу, % ваг.; m_1 - молекулярна вага ВП.

У 100 г такого кополімеру ВП-ВА міститься:

$$A' = \frac{A}{111} \text{ та } B' = \frac{B}{86},$$

де А' – кількість молей ВП; 111 – маса 1 молю ВП; В' – кількість молей ВА; 86 – маса 1 молю ВА.

Мольний склад мономерів у кополімері ВП-ВА розраховували за формулами:

$$X = A' \cdot 100 / (A' + B') \text{ та } Y = B' \cdot 100 / (A' + B'),$$

де X – ВП, % мол.; Y – ВА, % мол.

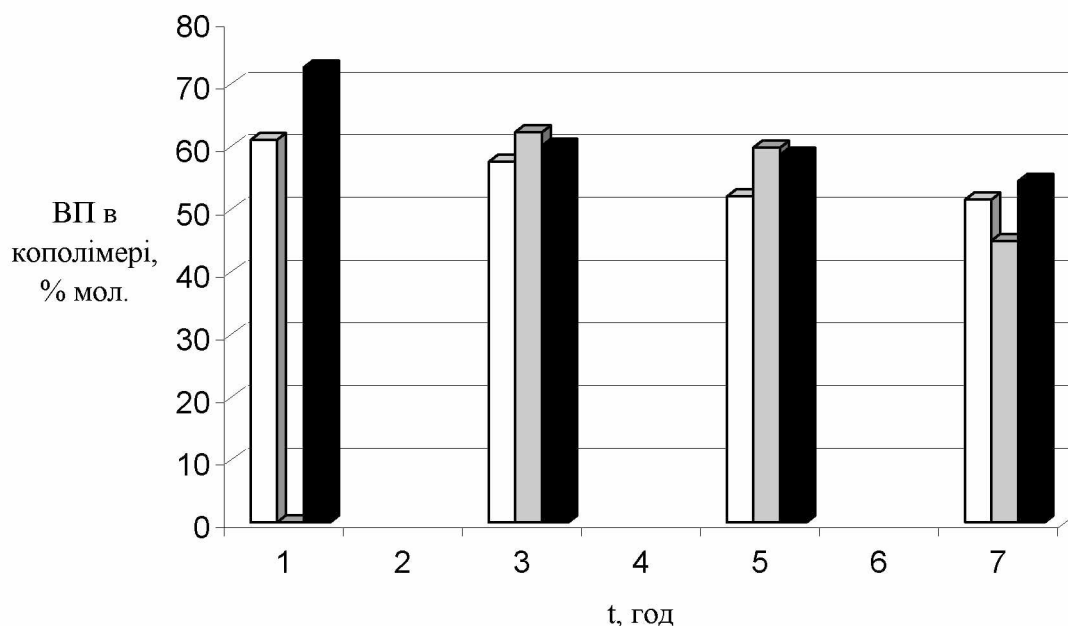


Рис. 3. Залежність вмісту ВП в кополімері ВП-ВА від часу кополімеризації при похідному співвідношенні мономерів ВА : ВП:

□ – 50 : 50; □ – 60 : 40; ■ – 40 : 60.

Розглядаючи рис. 3. можна відмітити, що кополімер, отриманий на початковій стадії кополімеризації, відносно збагачений ВП. Це добре узгоджується з теорією радикальної кополімеризації [8], оскільки мономер ВП більш активний у зв'язку

з p - π -спряженням між неподіленою електронною парою атома азоту та π -електронами подвійного зв'язку вільної групи, що викликає поляризацію подвійного зв'язку. Значення параметрів Алфрея-Прайса для мономера ВП складають $Q = 0,14$, $e = -$

1,14 [9]. Практична відсутність ефекту резонансної стабілізації між винільною та естерною групами, а також низька полярність подвійного зв'язку зумовлює малу активність мономера ВА та високу реакційну здатність радикалів, які утворюються. Значення параметрів Алфрея-Прайса для мономера ВА складають $Q = 0,026$, $e = -0,22$ [10]. Більш активний мономер витрачається швидше і суміш мономерів відповідно збіднюється цим компонентом. У цей час, коли залишковий склад суміші мономерів змінюється, кополімер, який утворюється за більш глибокого ступеня перетворення, також змінюється за складом. Полімер, отриманий на останній стадії, відносно збагачений менш активним ВА.

Таким чином, синтезовані кополімери *N*-вінілпіролідону з вінілацетатом різного хімічного складу. Досліджені основні характеристики цих високомолекулярних сполук. В залежності від області подальшого застосування полімеру можна підібрати умови його синтезу. Наприклад, вирішальним фактором, який визначає можливість використання кополімерів *N*-вінілпіролідону як полімерів-носіїв біологічно активних речовин, є їх безпечність, яка залежить від молекулярної маси та від композиційної неоднорідності кополімерів. Відомо [8], що для отримання однорідного за складом полімеру, полімеризацію бажано зупинити до ступеня перетворення, що дорівнює приблизно 70 %. Також відомо [11], що за ступеня конверсії ВА в ПВА до 40 % утворюється практично нерозгалужений полімер. Вивчаючи літературу [3, 4, 12], можна відмітити, що для отримання лікарських препаратів пролонгованої дії рекомендовано використання ПВП з ММ від 40000 до 80000. Розглядаючи отримані результати (рис. 3, табл. 3) ми вирішили зупинити свій вибір на кополімері ВП-ВА, який отримали при похідному співвідношенні мономерів 0,6 моль ВА і 0,4 моль ВП та проведенні реакції протягом п'яти годин, середньовагова молекулярна маса якого складає ~ 60000.

Список літератури:

1. Геллер, Б.Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: уч. пос. для вузов / Б.Э. Геллер, А.А. Геллер, В.Г. Чиртулов. – М.: Химия, 1996 – 432с.
2. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – 4-е изд., перераб. И доп. – М.: Научный мир, 2007 – 576 с.
3. Кирш, Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды : Синтез и физико-химические свойства / Ю.Э. Кирш. – М.: Наука, 1998. – 252 с.
4. Кирш, Ю.Э. Поливинилпирролидон и лекарственные композиции на его основе, способы их получения / Ю.Э. Кирш, Л.В. Соколова // Химико-фармацевтический журнал. –1983. –№ 6. – С. 711–721.
5. Практикум по химии и физике полимеров: учеб. изд. / Н.И. Аввакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун и др.; под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
6. Климова, В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В.А. Климова. – М.: Химия, 1975. – 223 с.
7. Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. – .415 с.
8. Алфрей, Т. Сополимеризация / Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк. – М.: Изд-во иностр. лит., 1953. – 265 с.
9. Сивцов, Е.В. Особенности строения и реакционная способность *N*-винилсукцинимиды в радикальной полимеризации и сополимеризации / Е.В. Сивцов, Н.А. Лавров, А.Ф. Николаев // Пластические массы. – 2001. – № 10. – С. 26–31.
10. Хэм, Д. Сополимеризация / Д. Хэм. – М.: Химия, 1971. – 616с.
11. Николаев, А.Ф. Поливиниловый спирт и сополимеры винилового спирта в медицине / А.Ф. Николаев, Л.П. Мосягина // Пластические массы. – 2000. – № 3. – С. 34–42.
12. Полимеры в фармации / Под ред. А.И. Тенцовой, М.Т. Алюшина. – М.: Медицина, 1985. – 256с.