

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

И.Н. Хайдаров

Алфраганус университет

АННОТАЦИЯ: Для выяснения кинетических закономерностей реакции полимеризации N -винилпирролидона, в воде была проведена серия опытов при 10-25°C в интервале концентраций персульфата калия (0,02-0,1 моль/л), цетилпиридиний хлорида (0,015-0.06 моль/л) и мономера (1,0-9,0 моль/л)[1-3]. Приведенные экспериментальные результаты следует, видимо, объяснять с позиции возможности образования в реакционной смеси иницирующих центров: при очень низких либо очень высоких концентрациях азотсодержащих непредельных соединений в исследуемой системе способность персульфата калия к комплексообразованию с мономером резко уменьшена в первом случае, видимо, в связи с малым содержанием в реакции донорной (N-мономера), а во втором - в результате нарушения гомогенности реакционной среды, поскольку персульфат калия практически не растворим в N-винилпирролидоне, а также концентрированных растворах акриламида.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Кинетические параметры, персульфата калия, N-винилпирролидона, цетилпиридинийлорида

Для выяснения кинетических закономерностей реакции полимеризации N -винилпирролидона, в воде была проведена серия опытов при 10-25°C в интервале концентраций персульфата калия (0,02-0,1 моль/л), цетилпиридинийхлорида (0,015-0.06 моль/л) и мономера (1,0-9,0 моль/л)[1-3].

При исследовании влияния на процесс концентрации мономера обнаружено, что полимеризация N-винилпирролидона, начинается практически при содержании их относительно общего объема реакционной смеси не менее 20, 11 и 10 % соответственно. При дальнейшем повышении концентрации азотсодержащих мономеров в системе общая скорость процесса начинает расти и достигает максимального значения при содержании N-винилпирролидона. в реакции в количестве 33,0; 33,0 и 25% соответственно. Затем скорость полимеризации падает, и в отсутствие растворителя (воды) процесс полностью останавливается. Приведенные экспериментальные

результаты следует, видимо, объяснять с позиции возможности образования в реакционной смеси инициирующих центров: при очень низких либо очень высоких концентрациях азотсодержащих непредельных соединений в исследуемой системе способность персульфата калия к комплексообразованию с мономером резко уменьшена в первом случае, видимо, в связи с малым содержанием в реакции донорной (N-мономера), а во втором - в результате нарушения гомогенности реакционной среды, поскольку персульфат калия практически не растворим в N-винилпирролидоне, а также концентрированных растворах акриламида. С учетом экспериментальных фактов, все последующие опыты проводились при концентрациях мономеров, обеспечивающих максимальное значение общей скорости полимеризации. Для восходящей ветви зависимости скорости реакции от концентрации мономера, кинетический порядок по N-винилпирролидону, составляет $1,6 \pm 0,1$ [4-6].

Изучением кинетических параметров полимеризации N-винилпирролидона установлено, что скорость реакции растет с повышением содержания в системе персульфата калия и цетилпиридинийлорида и в стационарном состоянии зависит от их концентрации соответственно в степени 0,5 и 1,0.

Скорость процесса увеличивается с ростом температур, а общая энергия активации, найденная из зависимости начальных скоростей реакции от обратной температуры, составляет 9,2 ккал/моль. Молекулярная масса поливинилпирролидона падает с увеличением температуры, концентрации персульфата калия, мономера и цетилпиридинийлорида растет с глубиной превращения что, свидетельствует о существенной роли в процессе инициировании «мономерных» радикалов [7-9].

В области высоких концентраций мономеров, при которых фиксируется снижение общей скорости полимеризации, обычно наблюдается резкое повышение молекулярной массы полимеров. Это особенно наглядно можно проследить на примере полимеризации акрилонитрила в диметилформамиде. Рост скорости реакции, сопровождающийся небольшим спадом величины молекулярной массы полиакрилонитрила, происходит при повышении содержания мономера в реакционной смеси до 5,0 моль/л. В этой области концентраций, как установлено опытами, гомогенность системы сохраняется

до относительно высоких конверсий (50% и выше). При содержании акрилонитрила в реакции более 5,0 моль/л скорость процесса падает, молекулярные массы полимеров резко возрастают и выпадение полиакрилонитрила из раствора начинается при низких степенях превращения: при концентрации акрилонитрила 7,65 моль/л гомогенность в реакционной смеси сохраняется лишь до 7 % превращения. Из приведенных результатов следует, что нарушение гомогенности среды-одна из причин повышения молекулярных масс полимеров в области высоких концентраций мономеров, поскольку в этом случае реализуются условия для торможения реакций обрыва растущих макроцепей (табл. 1).

Таблица 1.

Зависимость ММ·10-5 поливинилпирролидона от условий реакции (в отсутствие цетилпиридинийхлорида)

Конверсия %,	/N-винилпирролидон/моль/л		/персульфат калия/ моль/л		Температура, 0С	
	4.6	5.6	0.07	0.1	10	20
10.0	1.5	1.4	5	1.5	1.6	1.5
	7	8		0	6	7
20.0	1.6	1.5	1.65	1.5	1.7	1.6
	5			8	5	5

В связи с полным совпадением кинетических закономерностей реакций полимеризации N-винилпирролидона, акриламидами 2-метил-5-винилпиридина, подробное описание экспериментальных результатов исследований для двух последних мономеров (акриламид, 2-метил-5-винилпиридин) в работе не приводится.

В заключение следует сказать, что кинетическое уравнение общей скорости полимеризации азотосодержащих мономеров в воде представляется равенством.

$V=K/\text{мономер}^{1,5}/\text{персульфат калия}/0,5/\text{цетилпиридинийхлорид}/$, принятым для радикальных процессов



(исключением является порядок по мономеру). Невысокое значение общей энергии активации ($9,2 \pm 0,1$ ккал/моль) характерно для окислительно-восстановительного инициирования, которое реализуется путем взаимодействия N-мономеров с перекисным соединением.

В работе проводились исследования по выяснению возможности использования инициирующих центров, образующихся при диссоциации комплекса N-мономер-перекись, для активации реакций сополимеризации азотсодержащих мономеров друг с другом и непредельными соединениями донорной и акцепторной природы.

Экспериментально установлено, что при сополимеризации N-винил-пирролидона, акрилонитрилом сополимеры, состав которых, независимо от мольных отношений сомономеров, близок к эквимольным, что характерно для чередующихся сополимеров. При этом как скорость процесса, так и вязкость сополимеров не зависят от состава исходной мономерной смеси (табл.2). Скорость реакции в этом случае очень велика, и за 2,5 часа выход сополимера составил более 90%. Одинаковые константы скорости сополимеризации в различных мольных отношениях мономеров, способных к эффективному комплексообразованию с персульфатом калия, могут быть свидетельством того, что концентрации действующих активных центров реакции в рассматриваемых случаях одинакова.

Скорость реакции для пар сомономеров «активный» донор-акцептор определяется концентрацией «активного» азот содержащего мономера, и процесс практически полностью останавливается при содержании его в исходной смеси менее 0,5 мол.долей. Интересно отметить, что если с глубиной превращения составы этих сополимеров не меняются, то вязкость повышается (таблица 2). Эти данные свидетельствуют о существенной роли в процессе инициирования «мономерных» радикалов.



Таблица 2.

Сополимеризация N-винилпирролидона с винильными мономерами в водной эмульсии цетилпиридинийхлорида (0,06 моль/л); /персульфат калия/=0,075 моль/л; pH=7.

Со став смеси,	Исхо дной мол. доли	Состав сополимера, мол.доли		[η] дл/г (дим етил формами д, 25 ⁰)	Время сополи мериз ации, час	Конве рсия, %
		М 1	М 2			
Акрилонитрил-N-винилпирролидон						
0.9 5	0.05	0 .53	0 .47	1.61	3.5	18.0
0.6 0	0.40	0 .52	0 .48	1.60	3.5	16.9
0.5 0	0.50	0 .48	0 .52	1.60	3.5	17.6
0.1 7	0.83	0 .49	0 .51	1.52	3.5	17.0

Сопоставление экспериментальных факторов сополимеризации «активных» и «неактивных» донорных соединений приводит к выводу, что введение в реакцию систему более сильных, чем азот содержащий мономер, непредельных донорных веществ, способных в условиях опыта к гомополимеризации, значительно ослабляет каталитический эффект (вплоть до полного ингибирования полимеризации). Это происходит, по всей вероятности, из-за блокирования "активных" центров и преимущественного неэффективного комплексообразования перекиси с "неактивным" донорным мономером. Последнее подтверждается результатами исследования изменения содержания персульфата калия в системе, состоящей из метилметакрилата, водного раствора цетилпиридинийлорида и перекиси. Перекись предпочтительнее комплектуется с азотсодержащим мономером,

когда последний отличается более высокой реакционной способностью по сравнению с "неактивным" мономером.

Таким образом, при сополимеризации двух "активных" донорных мономеров под действием радикалов, продуцируемых распадом комплекса азотсодержащий мономер-перекись, образуются преимущественно чередующиеся, а "активного" мономера с непредельным соединением акцепторной природы - статистические сополимеры. При сополимеризации азотсодержащего мономера с "неактивным" донорным следует учитывать их реакционную способность, и для обеспечения высокой скорости процесса необходимо подбирать такие пары сомономеров, в которых N-соединение отличалось бы более высокой активностью. Приведенные результаты по сополимеризации азотсодержащих мономеров с рядом непредельных соединений дают возможность прогнозирования состава сополимера соответствующим подбором исходной композиции сомономеров.

Литература

1. Sigaeva, N. N., et al. "Complex-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of metallocenes." *Polymer Science Series B* 51 (2009): 226-232.

2. Пузин Ю.И., Исламова Р.М. Регулирование комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата добавлением гафноцендихлорида // *Высокомолекулярные соединения*. –Москва, 2015. -№1, -с. 20-24.

3. Abduvaliyevna, O. D. (2024). LATIN'S ROLE AND FUTURE PROSPECTS IN MEDICAL TERMINOLOGY. *American Journal Of Social Sciences And Humanity Research*, 4(01), 137-149.

4. Олимбоева, Д. А., & Мухамедова, М. С. (2024). ОСОБЕННОСТИ ЛАТИНСКОГО ЯЗЫКА. *SAMARALI TA'LIM VA BARQAROR INNOVATSIYALAR JURNALI*, 2(2), 56-60.

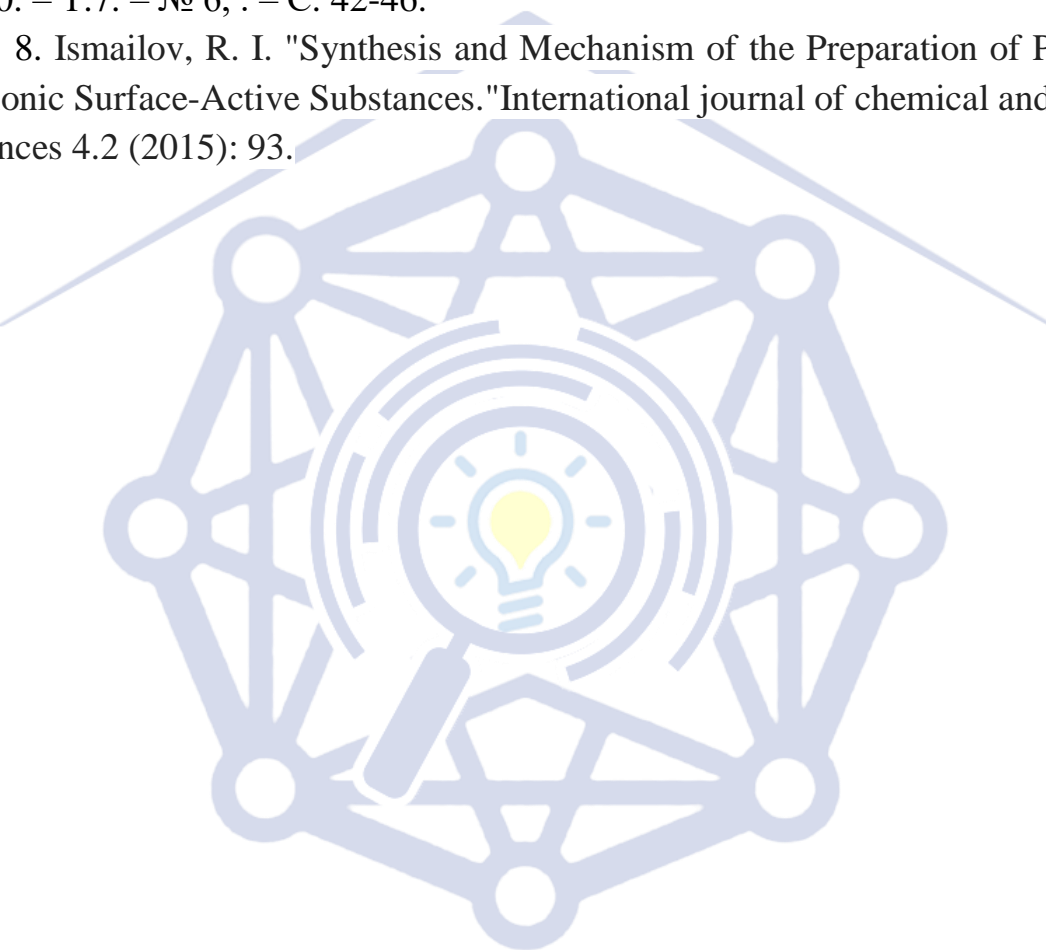
5. Nizamova S.A., Khasanova N.Kh. Determination And Analysis Of The Improvement Of Educational Efficiency In The Teaching Of Chemistry Based On A Qualitative Approach // *Eesj*. 2023. №3-2 (88).

6. Хуснутдинова Г.Р., Земский Д.Н., Карманова О.В. Полимеризация виниловых мономеров в присутствии иницирующих каталитических

комплексов «Третичные оксипропилированные ароматические амины–перекись бензоила». Вестник ВГУИТ, Воронеж, 2017. -№2, Т.79.-с. 165-169.

7. Исмаилов Р.И., Аскарлов М.А., Салиджанова Н.С., Тошбоев Г.А. Полимеризация четвертичных солей N,N-диметиламиноэтилметакрилата с бромсодержащими соединениями. Башкирский химический журнал. – УФА, 2000. – Т.7. – № 6, . – С. 42-46.

8. Ismailov, R. I. "Synthesis and Mechanism of the Preparation of Polymeric Cationic Surface-Active Substances." International journal of chemical and physical sciences 4.2 (2015): 93.



Research Science and
Innovation House

