

На правах рукописи

Работа выполнена на кафедре физической химии и химической экологии ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет».

Валиева Альбина Фанилевна

Научный руководитель: доктор химических наук
доцент
Борисов Иван Михайлович

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО
СПИРТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ**

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Назаров Алексей Михайлович

кандидат химических наук
Чайникова Екатерина Михайловна

02.00.04 – Физическая химия

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Казанский
государственный технологический
университет»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Защита состоится «7» декабря 2007 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71, зал заседаний, e-mail: chemorg@anrb.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ УНЦ РАН.

Автореферат разослан «6» ноября 2007 года.

Уфа – 2007

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук

Ф.А. Валеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Поливиниловый спирт (ПВС) – один из немногих синтетических полимеров, растворяющихся в воде, благодаря чему находит широкое применение в народном хозяйстве. В настоящее время особый интерес к водорастворимому ПВС обусловлен возможностью использования его низкомолекулярных полимеров, подвергнутых дополнительной функционализации, в качестве матрицы при изготовлении лекарств пролонгированного действия. Этому способствует отсутствие токсичности поливинилового спирта и его полная индифферентность по отношению к тканям живого организма.

Перспективный способ получения модифицированных низкомолекулярных полимеров поливинилового спирта – это окислительная деструкция и окислительная функционализация макромолекул полимера. Наиболее удобными с экологической точки зрения деструктурирующими агентами являются озон и пероксид водорода, применение которых не требует дополнительной очистки образующихся продуктов реакции от остатков окисляющего агента. Сведения о кинетических закономерностях и механизме окисления ПВС под действием этих реагентов в литературе немногочисленны и зачастую противоречивы. В этой связи актуальным является изучение кинетических закономерностей и механизма процесса окисления поливинилового спирта в присутствии пероксида водорода и озона в водной среде.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Башкирского государственного университета по теме «Окислительные процессы в решении химико-экологических задач» (номер государственной регистрации 01. 99. 000 3103). Научные исследования проводились при частичной финансовой поддержке федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002-2006 годы (контракт № 02.438.11.7003); научной отраслевой программы Федерального агентства по образованию Российской Федерации «Развитие научного потенциала высшей школы» на 2005 год (проект УР.05.01.008); аналитической ведомственной целевой программы Министерства образования и науки Российской Федерации «Развитие научного потенциала высшей школы» на 2006 год (код проекта РНП.2.2.1.6332).

Цель работы. Изучение кинетических закономерностей и состава продуктов окисления поливинилового спирта в водной среде в широком диапазоне условий (температура, концентрации исходных веществ и добавок других реагентов) и установление механизма процесса на основании полученных данных.

Научная новизна и практическая ценность работы. Показано, что в реакционных системах «ПВС + O₃ + O₂ + H₂O» и «ПВС + H₂O₂ + O₂ + H₂O» окисление полимера протекает по радикальному механизму. Озон и пероксид водорода выполняют роль инициатора, а окислителем выступает молекулярный кислород.

Установлено, что при окислении поливинилового спирта в водной среде параллельно протекают два процесса: окислительная деструкция и окислительная функционализация. На малых глубинах реакции преобладает окислительная деструкция макромолекул ПВС, а на глубоких стадиях доминирует окислительная функционализация образующихся низкомолекулярных полимеров. Эти процессы сопровождаются накоплением карбоксильных групп в продуктах реакции, а также диоксида углерода. При окислении водно-пероксидных растворов ПВС наблюдается хемилюминесценция.

Эмпирически получены уравнения кинетических кривых накопления карбоксильных групп ($[-COOH] = a \cdot t + b \cdot t^2$) и диоксида углерода ($[CO_2] = c \cdot t^2$). Найдены активационные параметры накопления продуктов реакции и порядки реакции по реагентам в исследованных реакционных системах.

Предложена кинетическая схема радикального окисления поливинилового спирта в водной среде молекулярным кислородом, инициированного введением пероксида водорода или озона. На основе кинетического анализа данной схемы получены уравнения кинетических кривых накопления карбоксильных групп и диоксида углерода, совпадающие с уравнениями, найденными на основании экспериментальных данных.

Новые знания, полученные в работе, позволяют выбрать оптимальные условия получения модифицированных низкомолекулярных продуктов окисления ПВС как перспективной матрицы лекарственных препаратов пролонгированного действия. Показано, что степень окислительной функционализации и деструкции поливинилового спирта можно регулировать путем варьирования в реакционных системах «ПВС + O₃ + O₂ + H₂O» и «ПВС + H₂O₂ + O₂ + H₂O» начальных концентраций исходных реагентов, температуры и времени контакта.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на научно-практической конференции «Химия и химическая технология», посвященной 40-летию химического факультета БашГУ (Уфа, 2002); IV Всероссийском научном семинаре «Химия и медицина» (Уфа, 2003); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003); научно-практической конференции «Университетская наука – Республике Башкортостан», посвященной 95-летию основания БашГУ (Уфа, 2004); VIII Молодежной научной школе-конференции по органической химии (Казань, 2005); XXIII

Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2005); V Всероссийском научном семинаре и Молодежной научной школе «Химия и медицина» (Уфа, 2005); Всероссийской конференции молодых ученых и II школе им. академика Н.М. Эмануэля (Москва, 2006); IV Всероссийской научной INTERNET-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (Уфа, 2006).

Публикации. По теме диссертации опубликовано семь статей в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы десяти докладов.

Структура и объем работы. Работа изложена на 152 страницах, содержит 31 таблицу и 35 рисунков. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав обсуждения результатов, выводов и списка использованных литературных источников (204 ссылки).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В литературном обзоре рассмотрены литературные данные о получении поливинилового спирта, его физико-химических свойствах, областях применения, о кинетических закономерностях окислительной деструкции полимера под действием различных реагентов, в том числе озона и пероксида водорода, и проанализированы описанные в литературе механизмы реакций.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и очистку реагентов проводили по известным методикам. В качестве растворителя использовали бидистиллированную воду. Кинетику процесса изучали методами хемилюминесценции и кинетической спектрофотометрии, а также барботажным и циркуляционным методами. За ходом процесса следили также по изменению кинематической и характеристической вязкостей растворов. Анализ продуктов реакции проводили титриметрическим методом и методом ИК-спектроскопии.

3. КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЗОН-КИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В настоящей работе изучена окислительная деструкция и функционализация поливинилового спирта озон-кислородной смесью в водных растворах. За ходом реакции следили по изменению концентрации карбоксильных и пероксильных групп. Исследования проводили в интервале температур 70÷90°C. Начальные

концентрации ПВС в реакционной смеси изменяли в диапазоне 0.23÷2.28 моль/л.*

Нагревание водных растворов поливинилового спирта в отсутствие O₃ в интервале исследуемых температур, а также барботаж кислорода через эти растворы не приводят к химическим превращениям макромолекул полимера.

Незначительное накопление пероксисоединений в условиях проведенных экспериментов наблюдалось лишь в развившемся окислении на уровне 10⁻³ моль/л.

Кинетические кривые накопления карбоксильных групп при окислении ПВС озон-кислородной смесью хорошо линейризуются в координатах уравнений (I), (IIa) и (IIб):

$$[-\text{COOH}] = a \cdot t + b \cdot t^2, \quad (\text{I})$$

$$\frac{[-\text{COOH}]}{t} = a + b \cdot t \quad (\text{при } t \neq 0), \quad (\text{IIa})$$

$$\frac{[-\text{COOH}]}{t^2} = \frac{a}{t} + b \quad (\text{при } t \neq 0), \quad (\text{IIб})$$

где **a** и **b** – параметры, характеризующие динамику накопления –COOH-групп по двум маршрутам.

Значения параметров **a** и **b** в зависимости от начальной концентрации поливинилового спирта меняются симбатно и проходят через максимум. Вероятно, это связано с диффузионными ограничениями, возникающими в процессе изменения вязкостных характеристик растворов при увеличении концентрации поливинилового спирта в воде.

Для величины **b** была изучена температурная зависимость и определены активационные параметры процесса:

$$\lg b = (-1.1 \pm 0.5) - (37 \pm 3)/\theta,$$

где $\theta = 2.303 \times RT$ кДж/моль.

Сопоставление кинетических кривых накопления карбоксильных групп, поглощения озона в газовой фазе и изменения кинематической вязкости растворов при 90°C (рис. 1) в процессе окисления ПВС показывает, что кислые продукты реакции в первые 40 минут образуются в незначительном количестве, в то время как озон поглощается интенсивно, и, наоборот, в дальнейшем озон поглощается мало, а кислоты начинают интенсивно накапливаться.

Одновременно в ходе окисления поливинилового спирта снижается и вязкость раствора вследствие окислительной деструкции макромолекул полимера, причем наибольшее изменение вязкости происходит в период интен-

* Здесь и далее по тексту из расчета на одно структурное звено.

сивного поглощения озона. Очевидно, что озон инициирует процессы окислительной деструкции ПВС и дальнейшего окисления низкомолекулярных полимеров.

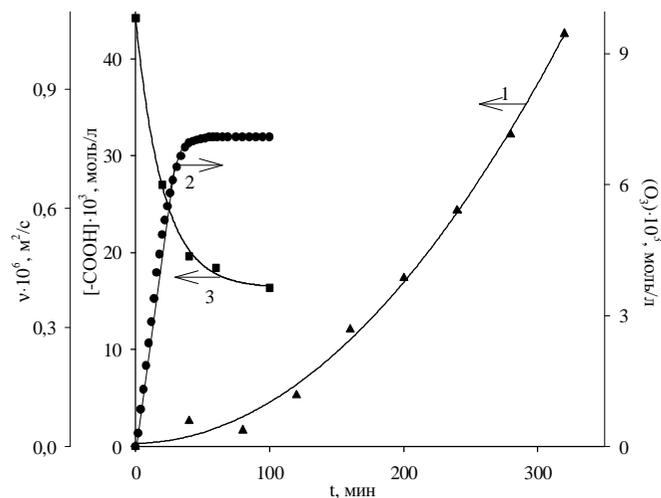


Рис. 1. Кинетические кривые накопления карбоксильных групп (1), поглощения озона в газовой фазе (2) и изменения кинематической вязкости (3) в реакционной системе «ПВС + O₃ + O₂ + H₂O» при 90°C: 1 – [ПВС]₀ = 0.80 моль/л; 2 и 3 – [ПВС]₀ = 0.45 моль/л

Более детально кинетические закономерности стадии инициирования были изучены при 36°C (деструкция ПВС при этой температуре не происходит) в условиях [ПВС]₀ >> [O₃]₀. С этой целью начальную концентрацию ПВС изменяли в диапазоне 10⁻³ ÷ 10⁻² моль/л.

Кинетические кривые расходования озона в жидкой фазе хорошо линеаризуются в координатах уравнения реакции первого порядка:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k' \cdot [O_3], \quad (\text{III})$$

где k' – эффективная константа скорости реакции.

По зависимости k' = f([ПВС]₀) определили, что порядок реакции по поливинилового спирту отличается от первого. При этом эффективная константа скорости второго порядка, определенная формально как k_{эфф.} = k'/[ПВС]₀, с ростом концентрации спирта падает, а значение 1/k_{эфф.} с увеличением [ПВС]₀ возрастает линейно.

Полученные экспериментальные результаты согласуются с кинетической

схемой, включающей образование комплекса поливинилового спирта с озоном PH...O₃:



Лимитирующей стадией процесса окисления ПВС, очевидно, является реакция (2), характеризующая дальнейшие превращения промежуточного комплекса в стадии инициирования. В квазиравновесном режиме

(k₋₁ >> k₂) скорость расходования озона описывается следующим уравнением:

$$W = \frac{K_1 k_2 [PH]_0 [O_3]_{\Sigma}}{1 + K_1 [PH]_0}, \quad (\text{IV})$$

где K₁ = k₁/k₋₁, [O₃]_Σ = [O₃] + [PH...O₃] – суммарная концентрация свободного и связанного в комплекс озона.

Из (IV) следует:

$$k_{\text{эфф.}} = \frac{K_1 k_2}{1 + K_1 [PH]_0} \quad (\text{V})$$

и

$$\frac{1}{k_{\text{эфф.}}} = \frac{1}{K_1 k_2} + \frac{1}{k_2} [PH]_0 \quad (\text{VI})$$

Согласно (V) и (VI) эффективная константа скорости второго порядка k_{эфф.} с ростом концентрации спирта падает, а 1/k_{эфф.} с увеличением [ПВС]₀ линейно возрастает, что и наблюдается на опыте (см. выше).

4. КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

На следующем этапе работы была изучена окислительная деструкция и функционализация поливинилового спирта, инициированная пероксидом водорода. За ходом реакции следили по изменению концентрации карбоксильных и пероксильных групп. Исследования проводили в интервале температур 75 ÷ 95°C. Начальные концентрации ПВС и H₂O₂ в реакционной смеси изменяли в диапазоне 0.11 ÷ 1.59 моль/л и 0.6 ÷ 1.5 моль/л, соответственно.

При нагревании водных растворов поливинилового спирта в интервале исследуемых температур кислые и перекисные продукты реакции не накапливаются, что свидетельствует об отсутствии окислительного процесса. При добавлении пероксида водорода к водным растворам ПВС наблюдается накопление карбоксильных и расходование пероксильных групп.

Кинетические кривые накопления карбоксильных групп хорошо спрямляются в координатах уравнений (I), (IIa) и (IIб), как и в реакционной

системе с озон-кислородной смесью (см. п. 3). Следует отметить, что изменение параметров **a** и **b** в зависимости от начальной концентрации ПВС подчиняется тем же закономерностям, что и в реакционной системе «ПВС + O₃ + O₂ + H₂O» (см. п. 3).

Кинетические кривые расходования пероксида водорода хорошо линеаризуются в координатах уравнения реакции первого порядка:

$$\ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]_t} = k'' \cdot t \quad (VII)$$

где k'' – эффективная константа скорости расходования пероксида водорода.

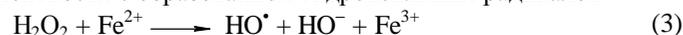
Для величин **b** и k'' были изучены температурные зависимости и определены активационные параметры процесса:

$$\lg b = (9.6 \pm 3.1) - (111 \pm 21)/\theta,$$

$$\lg k'' = (10.7 \pm 1.0) - (91.1 \pm 6.9)/\theta,$$

где $\theta = 2.303 \cdot RT$ кДж/моль.

С целью выяснения природы стадии инициирования были изучены зависимости параметров **b** и k'' от добавок соли металла переменной валентности (FeSO₄). Исследования проведены при 90°C, [ПВС]₀ = 0.45 моль/л и [H₂O₂]₀ = 1.5 моль/л. Концентрацию FeSO₄ изменяли в диапазоне (0.03÷5.0)·10⁻³ моль/л. Линейный рост величины k'' с увеличением [FeSO₄]₀ свидетельствует в пользу каталитического разложения пероксида водорода ионами металлов переменной валентности с образованием гидроксильных радикалов:



При введении в систему «0.45 моль/л ПВС + 1.5 моль/л H₂O₂ + H₂O» при 90°C (1÷10)·10⁻³ моль/л Трилона Б, связывающего ионы металлов в бидистиллированной воде и исходном ПВС в комплекс, процесс окисления затормаживается до такой степени, что карбоксильные группы перестают накапливаться. Данный факт также подтверждает радикальный характер процесса окисления поливинилового спирта, инициированного в результате катализированного распада пероксида водорода.

При нагревании растворов поливинилового спирта с концентрацией 0.45 моль/л при 80 и 90°C в течение 60 минут кинематическая и характеристическая вязкости растворов не меняются. При введении пероксида водорода в водные растворы поливинилового спирта наблюдается снижение кинематической и характеристической вязкости. Причем кинетика изменения вязкости та же, что и в реакционной системе с озон-кислородной смесью: первый участок кинетической кривой изменения вязкости характеризуется сравнительно высокой скоростью, а второй – низкой скоростью изменения вязкости (см. п. 3).

Сопоставление кинетики изменения вязкости и кинетики накопления карбоксильных групп также показывает, что в период интенсивного изменения вязкости (до 20 мин) карбоксильные группы накапливаются незначительно, и,

наоборот, в развившемся окислении кислоты накапливаются с возрастающей во времени скоростью, а вязкость меняется мало. На основании данного сопоставления можно предположить, что первый участок связан с преимущественным протеканием окислительной деструкции макромолекул ПВС по сравнению с окислением образовавшихся низкомолекулярных полимеров, а второй – преобладанием окислительных превращений низкомолекулярных продуктов в сравнении с окислительной деструкцией макромолекул ПВС.

Следует отметить, что с увеличением начальной концентрации пероксида водорода, с ростом температуры, а также при введении сульфата железа (II) в реакционную систему степень снижения кинематической вязкости возрастает (табл. 1-3). Данный факт также свидетельствует в пользу радикальной природы окислительных превращений поливинилового спирта.

Таблица 1

Зависимость степени снижения кинематической вязкости водных растворов ПВС от начальной концентрации H₂O₂; 80°C, [ПВС]₀ = 0.45 моль/л

[H ₂ O ₂] ₀ , моль/л	0.5	1.0	1.5	2.0
$\frac{v_0 - v_t}{v_0} \cdot 100, \% ^*$	44	46	49	52

Таблица 2

Зависимость степени снижения кинематической вязкости водных растворов ПВС от температуры; [ПВС]₀ = 0.45 моль/л, [H₂O₂]₀ = 1.5 моль/л

T, °C	60	70	80	90
$\frac{v_0 - v_t}{v_0} \cdot 100, \% ^*$	42	45	49	56

* v_0 и v_t – кинематические вязкости растворов ПВС в моменты времени $t = 0$ мин и $t = 40$ мин, соответственно.

Таблица 3

Зависимость степени снижения кинематической вязкости водных растворов ПВС от добавок FeSO₄; 90°C, [ПВС]₀ = 0.45 моль/л, [H₂O₂]₀ = 1 моль/л

[FeSO ₄] ₀ ·10 ⁴ , моль/л	0	2
$\frac{v_0 - v_t}{v_0} \cdot 100, \% ^{**}$	16	63

** v_0 и v_t – кинематические вязкости растворов ПВС в моменты времени $t = 0$ мин и $t = 10$ мин, соответственно.

Кроме того, степень снижения характеристической вязкости и молекулярной массы ПВС (вычислена по уравнению Марка-Куна-Хаувинка) возрастает с увеличением продолжительности окисления поливинилового спирта (табл. 4), что свидетельствует о глубокой деструкции полимера.

Таблица 4

Зависимость степени снижения характеристической вязкости и молекулярной массы водных растворов ПВС от продолжительности окисления;

80°C, [ПВС]₀ = 0.45 моль/л, [H₂O₂]₀ = 1.5 моль/л

t, мин	[η], дл/г	$\frac{[\eta]_0 - [\eta]_t}{[\eta]_0} \cdot 100, \%$	M _v · 10 ⁻⁴ , г/моль	ΔM _v · 10 ⁻⁴ , г/моль
0	1.05	—	6.81	—
20	0.54	0.49	2.87	3.94
40	0.32	0.70	1.45	5.35
60	0.27	0.74	1.16	5.64
80	0.25	0.76	1.05	5.76
100	0.22	0.79	0.92	5.89

Нагревание водных растворов поливинилового спирта (77÷90°C) в присутствии пероксида водорода сопровождается образованием диоксида углерода. Начальные концентрации ПВС, H₂O₂, FeSO₄ в реакционной смеси изменяли в диапазоне 0.11÷0.45 моль/л, 0.3÷1.5 моль/л и (0.5÷2.0)·10⁻⁴ моль/л, соответственно.

Кинетическая кривая накопления диоксида углерода хорошо линеаризуется в координатах уравнения:

$$[\text{CO}_2] = c \cdot t^2, \quad (\text{VIII})$$

где **c** – величина, характеризующая динамику накопления диоксида углерода.

Параметр **c** линейно возрастает с повышением начальной концентрации H₂O₂ и FeSO₄. С увеличением [ПВС]₀ в реакционной системе параметр **c** сохраняется постоянным в пределах погрешности эксперимента, что свидетельствует о нулевом порядке реакции по поливиниловому спирту. Вероятно, реакции с участием макромолекул ПВС не лимитируют процесс окислительных превращений полимера, а диоксид углерода образуется, видимо, в ходе окисления низкомолекулярных полимеров (промежуточного продукта).

Исследование температурной зависимости величины **c** позволило оценить величину эффективной энергии активации E = 102 кДж/моль. Это значение совпадает в пределах погрешности определения с величиной E = 111 ± 21 кДж/моль, установленной ранее по температурной зависимости параметра **b**. Приведенный факт может свидетельствовать о том, что кислые продукты реакции и CO₂ образуются в параллельных нелимитирующих стадиях.

Реакция окисления поливинилового спирта под действием пероксида водорода в присутствии сульфата железа (II) в водных растворах сопровождается хемилюминесценцией (ХЛ) в видимой области спектра. Исследования проводили при температуре 90°C. Начальные концентрации ПВС, пероксида водорода и сульфата железа (II) в реакционной смеси изменяли в диапазоне 0.05÷1.59 моль/л, 0.02÷1.50 моль/л и (0.5÷10.0)·10⁻⁴ моль/л, соответственно.

Кинетическая кривая изменения интенсивности свечения проходит через максимум. Начальный участок кинетической кривой хорошо линеаризуется в координатах уравнения:

$$I = g \cdot t^2, \quad (\text{IX})$$

где **g** – тангенс угла наклона прямой.

Уменьшение интенсивности хемилюминесценции, наблюдаемое на глубоких стадиях, обусловлено несколькими факторами: уменьшением скорости иницирования по реакции (3) вследствие снижения концентрации пероксида водорода; тушением эмиттеров свечения продуктами окисления; увеличением скорости нерадикального кислотно-каталитического распада пероксидов по мере накопления кислоты в системе.

Сопоставление кинетики уменьшения вязкости и кинетики изменения интенсивности ХЛ (рис. 2) показывает, что в начальный период чрезвычайно быстрого изменения вязкости интенсивность свечения меняется незначительно. Видимо, вначале разрушают пероксильные макрорадикалы, а эмиттеры свечения образуются в процессе дальнейших окислительных превращений низкомолекулярных полимеров.

Максимальная интенсивность сигнала ХЛ (I_{max}) с увеличением начальной концентрации ПВС выходит на предел, а время достижения I_{max} практически не зависит от концентрации поливинилового спирта. Зависимости I_{max} и t_{max} от начальной концентрации пероксида водорода имеют экстремальный характер. С увеличением начальной концентрации FeSO₄ максимальная интенсивность сигнала ХЛ линейно возрастает, а время достижения I_{max} – линейно падает.

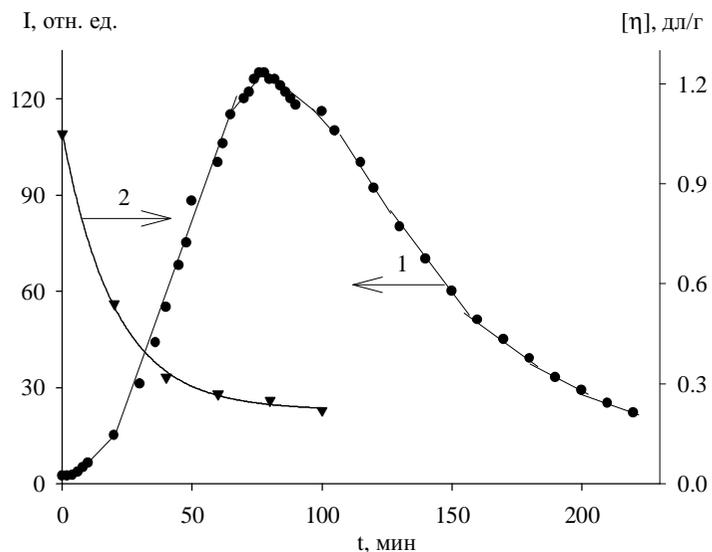


Рис. 2. Кинетические кривые изменения интенсивности хемилюминесценции (1) и изменения характеристической вязкости (2) в реакционной системе «ПВС + H₂O₂ + O₂ + H₂O»: 1 – 90°C, [ПВС]₀ = 0.45 моль/л, [H₂O₂]₀ = 1 моль/л, [FeSO₄]₀ = 2·10⁻⁴ моль/л; 2 – 80°C, [ПВС]₀ = 0.45 моль/л, [H₂O₂]₀ = 1.5 моль/л

Очевидно, при окислении поливинилового спирта эмиттеры свечения образуются в стадии рекомбинации пероксильных радикалов образующихся низкомолекулярных полимеров. Поэтому с ростом [ПВС]₀, [H₂O₂]₀, [FeSO₄]₀ в реакционной системе возрастают скорости инициирования и накопления эмиттеров свечения, что вызывает увеличение интенсивности хемилюминесценции. Наличие пределов и экстремумов на полученных зависимостях указывает, что исследуемая система испытывает диффузионные ограничения с ростом начальной концентрации поливинилового спирта, а также на участие в стадии обрыва пероксирадикалов различной природы.

ИК-спектр пленок окисленного ПВС содержит сигнал при 1702-1708 см⁻¹ соединений с С=О-группами, который отсутствует в ИК-спектре пленки исходного ПВС (рис. 3). Интенсивность полосы I₁₇₀₅ усиливается при увеличении времени окисления, начальной концентрации поливинилового спирта и температуры.

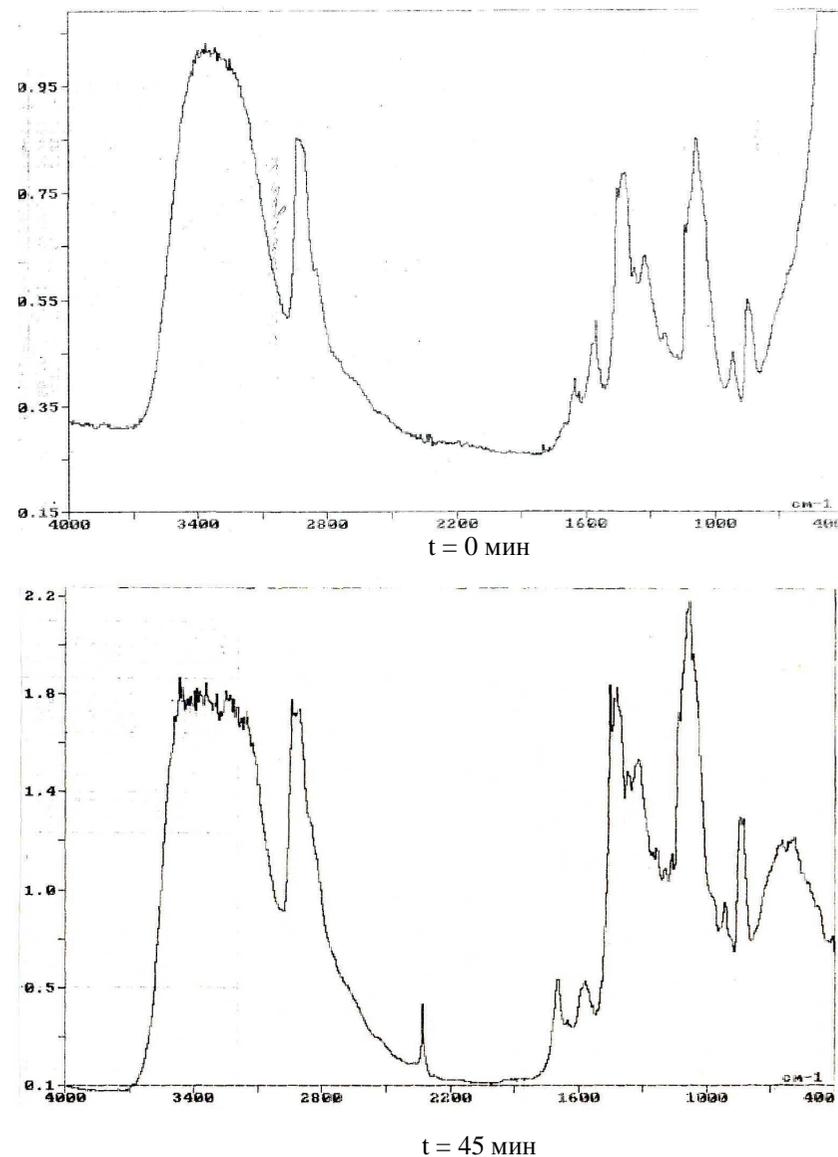


Рис. 3. ИК-спектр исходного (t = 0 мин) и разрушенного (t = 45 мин) поливинилового спирта в реакционной системе «ПВС + H₂O₂ + O₂ + H₂O»; 80°C, [ПВС]₀ = 0.45 моль/л, [H₂O₂]₀ = 1.5 моль/л

5. МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

5.1. Радикальная природа процесса

Изложенные выше экспериментальные результаты говорят о сложном многостадийном механизме окисления поливинилового спирта в исследованных системах.

Квадратичные временные зависимости накопления карбоксильных групп и диоксида углерода однозначно указывают на то, что стадии образования этих веществ должна обязательно предшествовать стадия накопления промежуточного продукта. Кинетику накопления кислот и CO_2 принципиально невозможно объяснить, если рассматривать окисление поливинилового спирта как окислительно-восстановительную реакцию, в которой ПВС выступает восстановителем, а окислителями являются озон или пероксид водорода. Если бы вклад этой реакции был существенным, то скорость накопления кислот и диоксида углерода была бы максимальной в начале реакции, а затем уменьшалась с глубиной процесса. Однако, скорость накопления $-\text{COOH}$ -групп и CO_2 , наоборот, возрастает с глубиной реакции. Отсюда следует, что озон и пероксид водорода выполняют роль инициаторов окислительных превращений полимера.

Кроме того, одинаковый закон накопления конечных продуктов окисления ПВС позволяет предположить, что они образуются в параллельных (вероятно, нелIMITирующих) стадиях.

Скорость накопления конечных продуктов окисления поливинилового спирта пропорциональна скорости катализированного распада H_2O_2 с образованием HO^\bullet -радикалов. Гидроксильные радикалы очень активны в реакциях отрыва водорода от CH -связей и поэтому они инициируют радикальные окислительные превращения полимера.

На начальной стадии процесса интенсивно протекают реакции окислительной деструкции макрорадикалов ПВС, сопровождающиеся снижением кинематической и характеристической вязкости водных растворов полимера и незначительным накоплением карбоксильных групп и CO_2 . В разившемся окислении поливинилового спирта, наоборот, вязкость раствора изменяется слабо, но резко возрастает скорость накопления конечных продуктов реакции, что говорит об окислении образовавшихся низкомолекулярных полимеров.

Дополнительным подтверждением радикальной природы окисления поливинилового спирта может служить хемиллюминесценция в видимой области спектра, обнаруженная нами в реакционной системе «ПВС + H_2O_2 + O_2 + H_2O » при добавлении в нее сульфата железа (II). Сопоставление кинетики уменьшения вязкости и кинетики изменения интенсивности ХЛ показывает, что в начальный период чрезвычайно быстрого изменения вязкости интенсивность

свечения изменяется незначительно. Отсюда следует, что вначале деструктируют пероксильные макрорадикалы, а эмиттеры свечения образуются в процессе дальнейших окислительных превращений низкомолекулярных полимеров.

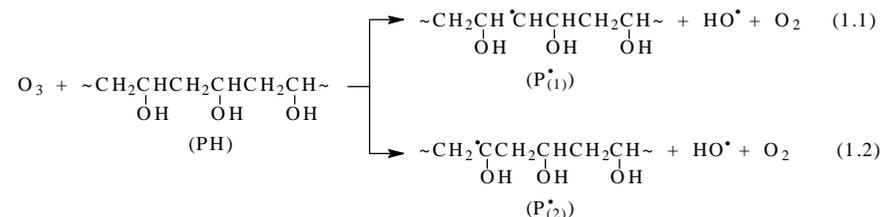
Таким образом, полная аналогия кинетических закономерностей накопления продуктов окисления ПВС под действием как H_2O_2 , так и O_3 дает основание полагать, что наиболее вероятен радикальный механизм окисления и окислительной деструкции поливинилового спирта.

Для объяснения полученных закономерностей предлагается следующая схема радикальных окислительных превращений поливинилового спирта, включающая стадии иницирования, продолжения и обрыва цепи.

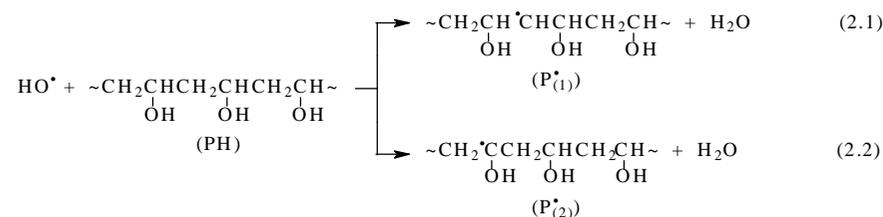
Иницирование. В реакционной системе «ПВС + H_2O_2 + O_2 + H_2O » зарождение радикалов происходит при распаде пероксида водорода, катализируемого примесями ионов металлов переменной валентности:



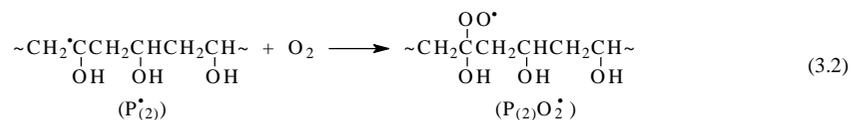
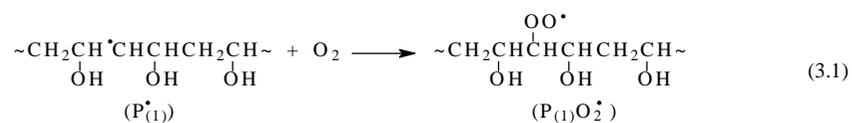
В системе «ПВС + O_3 + O_2 + H_2O » иницирование радикального процесса осуществляется по реакции отрыва молекулами озона атомов водорода от CH -связей поливинилового спирта, приводящих к образованию вторичных ($\text{P}^\bullet_{(1)}$) и третичных ($\text{P}^\bullet_{(2)}$) алкильных радикалов:



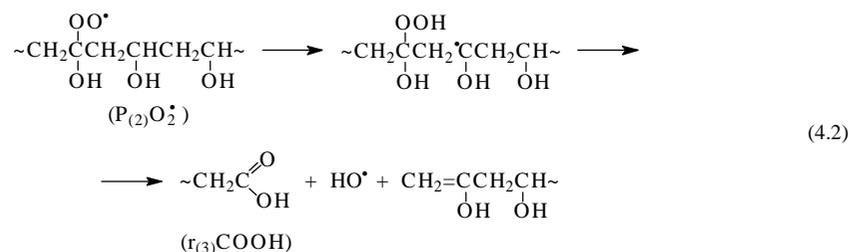
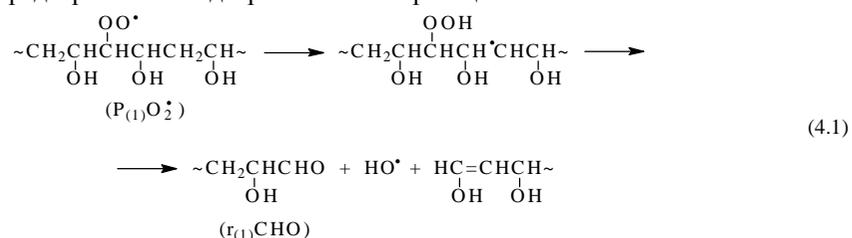
Продолжение цепи. Образовавшиеся на стадии иницирования гидроксильные радикалы весьма активны в реакциях отрыва атомов водорода от всех CH -связей поливинилового спирта:



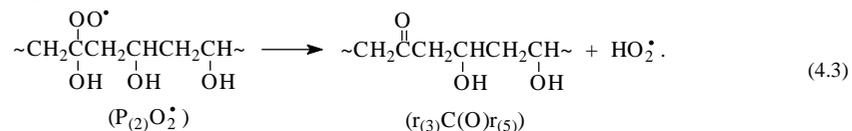
Далее алкильные радикалы очень быстро (с константой скорости $\sim 10^9$ л/моль·с) присоединяют кислород, превращаясь в пероксильные радикалы:



Вероятно, окислительная деструкция поливинилового спирта происходит в результате распада радикалов P₍₁₎O₂[·] и P₍₂₎O₂[·], которые предварительно подвергаются изомеризации:



Наряду с реакцией (4.2), для пероксильного радикала P₍₂₎O₂[·] термодинамически выгодным является превращение, приводящее к выделению гидропероксильного радикала:



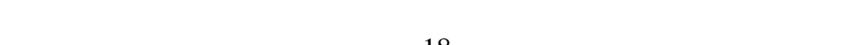
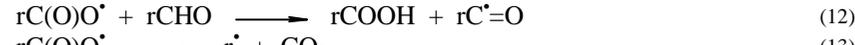
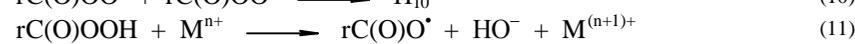
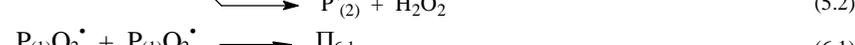
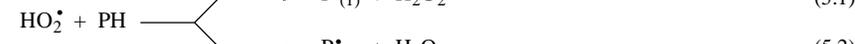
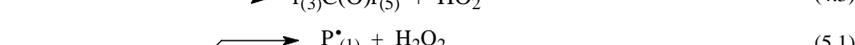
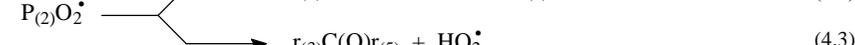
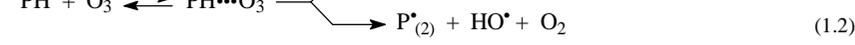
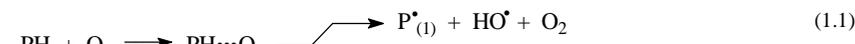
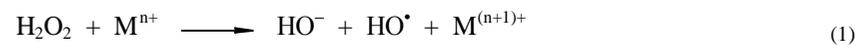
Продукты окислительной деструкции (альдегиды и кетоны) подвергаются дальнейшим окислительным превращениям. Исходя из того, что реакционная способность альдегидов в реакциях окисления значительно выше по сравнению с кетонами, мы предположили, что конечные продукты озонированного и пероксидного окисления поливинилового спирта (кислоты и

CO₂) преимущественно образуются из низкомолекулярных полимеров, содержащих альдегидные группы.

Обрыв цепи. Стадиями обрыва радикального процесса являются стадии рекомбинации (диспропорционирования) пероксильных радикалов.

5.2. Кинетическая схема процесса

В обобщенном виде схема окислительных превращений поливинилового спирта может быть представлена следующим образом:



где $P_{6,1}$, $P_{6,2}$, P_{10} и P_{15} – продукты стадий гибели пероксильных радикалов (6.1), (6.2), (10) и (15), соответственно; $r_{(1)}$, $r_{(2)}$, $r_{(3)}$, $r_{(4)}$, $r_{(5)}$, r – фрагменты низкомолекулярных полимеров ПВС с разным числом структурных звеньев.

Кинетический анализ схемы проводили, условно разделив ее на два процесса:

1. Окислительная деструкция макромолекул поливинилового спирта.

Лимитирующей стадией процесса окислительной деструкции ПВС, скорее всего, является стадия распада пероксильного радикала ($P_{(1)}O_2^*$ или $P_{(2)}O_2^*$). При этом образуются альдегиды (реакция (4.1)), кетоны и кислоты (реакции (4.2) и (4.3)).

Согласно схеме, в стационарном режиме относительно $[P_{(1)}O_2^*]$ скорость образования низкомолекулярных полимеров с альдегидной группой равна:

$$\frac{d[rCHO]}{dt} = \frac{k_{4,1}}{2\sqrt{2}k_{6,1}} \cdot \sqrt{V_i}, \quad (X)$$

Интегрирование (X) (при допущении, что $V_i = \text{const}$) приводит к следующему уравнению кинетической кривой накопления альдегидов:

$$[rCHO] = \left(\frac{k_{4,1}}{2\sqrt{2}k_{6,1}} \cdot \sqrt{V_i} \right) \cdot t = d \cdot t. \quad (XI)$$

Аналогичным образом можно получить уравнение кинетической кривой накопления кислот:

$$[rCOOH] = \left(\frac{k_{4,2}}{\sqrt{2}k_{6,2}} \cdot \sqrt{V_i} \right) \cdot t = a \cdot t. \quad (XII)$$

Таким образом, при деструкции радикалов $P_{(1)}O_2^*$ и $P_{(2)}O_2^*$ альдегиды и кислоты накапливаются со временем по одинаковому линейному закону. Полученное уравнение (XI) дает основание полагать, что именно альдегиды являются теми промежуточными продуктами, образование которых предполагалось при озонированном и пероксидном окислении поливинилового спирта.

2. Окислительная функционализация низкомолекулярных полимеров.

Образовавшиеся альдегиды, в соответствии со схемой, окисляются далее до пероксикислот со скоростью:

$$\frac{d[rC(O)OOH]}{dt} = \frac{k_9 \cdot d \cdot \sqrt{V_i}}{\sqrt{2}k_{10}} \cdot t. \quad (XIII)$$

Конечные продукты окислительных превращений поливинилового спирта (кислоты и CO_2), вероятно, образуются в нелимитирующих стадиях (12) и (13). Применяв условие квазистационарности к радикалу $rC(O)O^*$, приходим к следующим уравнениям кинетических кривых накопления кислот и диоксида углерода:

$$[rCOOH] = \frac{\alpha \cdot k_9 \cdot d \cdot \sqrt{V_i}}{2\sqrt{2}k_{10}} \cdot t^2 = b \cdot t^2, \quad (XIV)$$

$$[CO_2] = \frac{\beta \cdot k_9 \cdot d \cdot \sqrt{V_i}}{2\sqrt{2}k_{10}} \cdot t^2 = c \cdot t^2. \quad (XV)$$

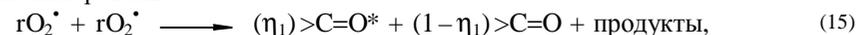
где α и β – доли пероксикислот, приводящие к образованию кислых продуктов реакции и CO_2 , соответственно.

Из выражений (XIV) и (XV) следует, что кислоты и диоксид углерода должны накапливаться со временем по одинаковому закону. Однако, для $rCOOH$ существует еще один канал образования – окислительная деструкция радикалов $P_{(2)}O_2^*$ по уравнению (4.2). Тогда, с учетом выражений (XII) и (XIV), получаем окончательное уравнение кинетической кривой накопления кислот:

$$[rCOOH] = a \cdot t + b \cdot t^2, \quad (XVI)$$

которое совпадает с эмпирической зависимостью (I).

Приведенная схема позволяет объяснить квадратичную временную зависимость изменения интенсивности хемиллюминесценции (ур-е (IX)), описывающую начальный участок кинетической кривой. Действительно, если принять, что эмиттеры свечения (карбонилсодержащие соединения $>C=O^*$) образуются в акте рекомбинации пероксильных радикалов низкомолекулярных полимеров ПВС:



то интенсивность свечения выражается уравнением:

$$I = \eta_2 \cdot k_{16} [>C=O^*] = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot k_{15} [rO_2^*]^2 = \eta \cdot k_{15} [rO_2^*]^2. \quad (XVII)$$

Здесь η_1 и η_2 – выходы возбуждения и испускания $>C=O^*$, соответственно, $\eta = \eta_1 \cdot \eta_2$ – выход хемиллюминесценции.

Применив условия квазистационарности к радикалам rO_2^* , r^* и $rC(O)O^*$ и воспользовавшись интегральной формой уравнения (XIII), приходим к следующему выражению для интенсивности хемиллюминесценции:

$$I = 2\eta \cdot \beta \cdot k_{11} [Fe^{2+}] \cdot \text{const} \cdot t^2 = g \cdot t^2, \quad (XVIII)$$

которое совпадает с эмпирической зависимостью (IX).

Таким образом, приведенная выше схема позволяет объяснить закономерности начальных стадий окислительных превращений поливинилового спирта.

Выводы

1. Установлено, что окисление поливинилового спирта в водной среде молекулярным кислородом, инициированное озоном или пероксидом водорода, протекает по радикальному механизму. При окислении поливинилового спирта одновременно протекают окислительная деструкция макромолекул полимера и окислительная функционализация образовавшихся низкомолекулярных полимеров.

2. Показано, что карбоксильные группы в продуктах окисления ПВС образуются по двум маршрутам: при распаде высокомолекулярных радикальных интермедиатов полимера и при окислительной функционализации низкомолекулярных промежуточных продуктов. Диоксид углерода образуется параллельно с –COOH-группами при окислении накапливающихся низкомолекулярных полимеров.

3. Окисление поливинилового спирта в присутствии пероксида водорода и соли металла переменной валентности (FeSO_4) сопровождается хемилюминесценцией в видимой области спектра.

4. Предложена схема окисления поливинилового спирта, инициированного озоном или пероксидом водорода. Проведен кинетический анализ схемы и получены уравнения кинетических кривых накопления CO_2 , –COOH-групп и изменения интенсивности хемилюминесценции, совпадающие с уравнениями, полученными экспериментальным путем.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Зимин Ю.С., Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Янышева А.В., Борисов И.М., Монаков Ю.Б. Кинетика озонированного окисления поливинилового спирта в водной среде // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – Вып. 3. – С. 119-121.

2. Зимин Ю.С., Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Серебренникова К.Г., Борисов И.М., Монаков Ю.Б. Кинетика окисления поливинилового спирта под действием пероксида водорода в водной среде // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – Вып. 4. – С. 37-39.

3. Зимин Ю.С., Борисов И.М., Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Хазиахметов Н.Р., Монаков Ю.Б. Кинетика выделения диоксида углерода при окислении поливинилового спирта // Вестник Башкирского университета. – 2005. - № 4. – С. 35-40.

4. Зимин Ю.С., Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Борисов И.М., Монаков Ю.Б. Окисление поливинилового спирта в водной среде. I. Радикальная природа процесса // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49. – № 1. – С. 52-57.

5. Зимин Ю.С., Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Борисов И.М., Монаков Ю.Б. Окисление поливинилового спирта в водной среде. II. Кинетическая схема процесса // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49. – № 2. – С. 58-62.

6. Зимин Ю.С., Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Кадырова Г.Ф., Борисов И.М., Монаков Ю.Б. Хемилюминесценция при окислении поливинилового спирта под действием пероксида водорода // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49. - № 6. – С. 30-34.

7. Зимин Ю.С., Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Шамсетдинова И.Ф., Борисов И.М., Монаков Ю.Б. Кинетика и механизм окисления поливинилового спирта под действием пероксида водорода // Башкирский химический журнал. – 2006. – Т. 13. - № 1. – С. 118-122.

8. Янышева А.В., Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Зимин Ю.С., Борисов И.М. Окисление поливинилового спирта озоном в водной среде // Материалы научно-практической конференции «Химия и химическая технология», посвященной 40-летию химического факультета БашГУ. – Уфа, 2002. – С. 76.

9. Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Янышева А.В., Зимин Ю.С., Борисов И.М., Монаков Ю.Б. Окислительная деструкция поливинилового спирта в водной среде // Материалы IV Всероссийского научного семинара «Химия и медицина». – Уфа: Гилем, 2003. – С. 50-51.

10. Монаков Ю.Б., Серебренникова К.Г., Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Зимин Ю.С., Борисов И.М. Окислительная деструкция поливинилового спирта под действием озона и пероксида водорода // Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Казань: 2003. – Т. 1. – С. 343.

11. Зимин Ю.С., Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Борисов И.М. Окисление и деструкция поливинилового спирта в водной среде // Материалы научно-практической конференции «Университетская наука – Республике Башкортостан», посвященной 95-летию основания БашГУ. – Уфа: РИО БашГУ, 2004. – С. 38.

12. Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Зимин Ю.С., Борисов И.М., Монаков Ю.Б. Получение функционализированных олигомеров поливинилового спирта // Тезисы докладов VIII Молодежной научной школы-конференции по органической химии. – Казань: 2005. – С. 127.

13. Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Зимин Ю.С., Борисов И.М., Монаков Ю.Б. Кинетика окислительной деструкции поливинилового спирта в водной среде // Тезисы докладов XXIII Всероссийской школы-симпозиума молодых ученых по химической кинетике. – М.: 2005. – С. 12.

14. Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Зимин Ю.С., Борисов И.М., Монаков Ю.Б. Получение модифицированных олигомеров поливинилового спирта //

Тезисы докладов V Всероссийского научного семинара и Молодежной научной школы «Химия и медицина». – Уфа: Гилем, 2005. – С. 152-153.

15. Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Зимин Ю.С., Борисов И.М., Монаков Ю.Б. Хемилюминесценция при окислении поливинилового спирта под действием пероксида водорода // Тезисы докладов Всероссийской конференции молодых ученых и II школы им. академика Н.М. Эмануэля. – М.: Изд-во Российского университета дружбы народов, 2006. – С. 70.

16. Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Зимин Ю.С., Борисов И.М., Монаков Ю.Б. Окисление и деструкция поливинилового спирта в водных растворах // Тезисы докладов Всероссийской конференции молодых ученых и II школы им. академика Н.М. Эмануэля. – М.: Изд-во Российского университета дружбы народов, 2006. – С. 71-72.

17. Шамсетдинова И.Ф., Валиева А.Ф. (Агеева А.Ф.), Зимин Ю.С. Кинетика окисления и функционализации поливинилового спирта в водной среде под действием пероксида водорода и озона // Материалы IV Всероссийской научной INTERNET-конференции. – <http://www.conf.rusoil.net> «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии». – Уфа, 2006. – С. 98-99.