

КОНЦЕПЦИИ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ КАК НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОБЛЕМ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

М. Д. Гольдфейн, Н. В. Кожевников

Саратовский государственный университет, Саратов, Россия

Concepts of Chemical Physics of Polymers as Scientific Foundations of Realization of Environmental Protection

M. D. Goldfein, N. V. Kozhevnikov

Saratov State University, Saratov, Russia

Статья содержит основные результаты научных исследований, связанных с использованием некоторых концепций химической физики в охране окружающей среды и безопасности жизнедеятельности. Научная новизна и прикладное значение приведенных данных состоит в развитии теории радикально-цепных процессов образования полимеров, в разработке научных основ экологически безопасных технологий и новых эффективных методов мониторинга состояния окружающей среды.

The paper summarizes the basic results of the research concerning the application of some concepts of chemical physics in environmental protection and life safety. The scientific novelty and applied significance of the presented data are shown to be in the development of theory of radical-chain reactions of polymers formation, in the design of scientific foundations of ecologically safe technologies and new effective methods for environmental monitoring.

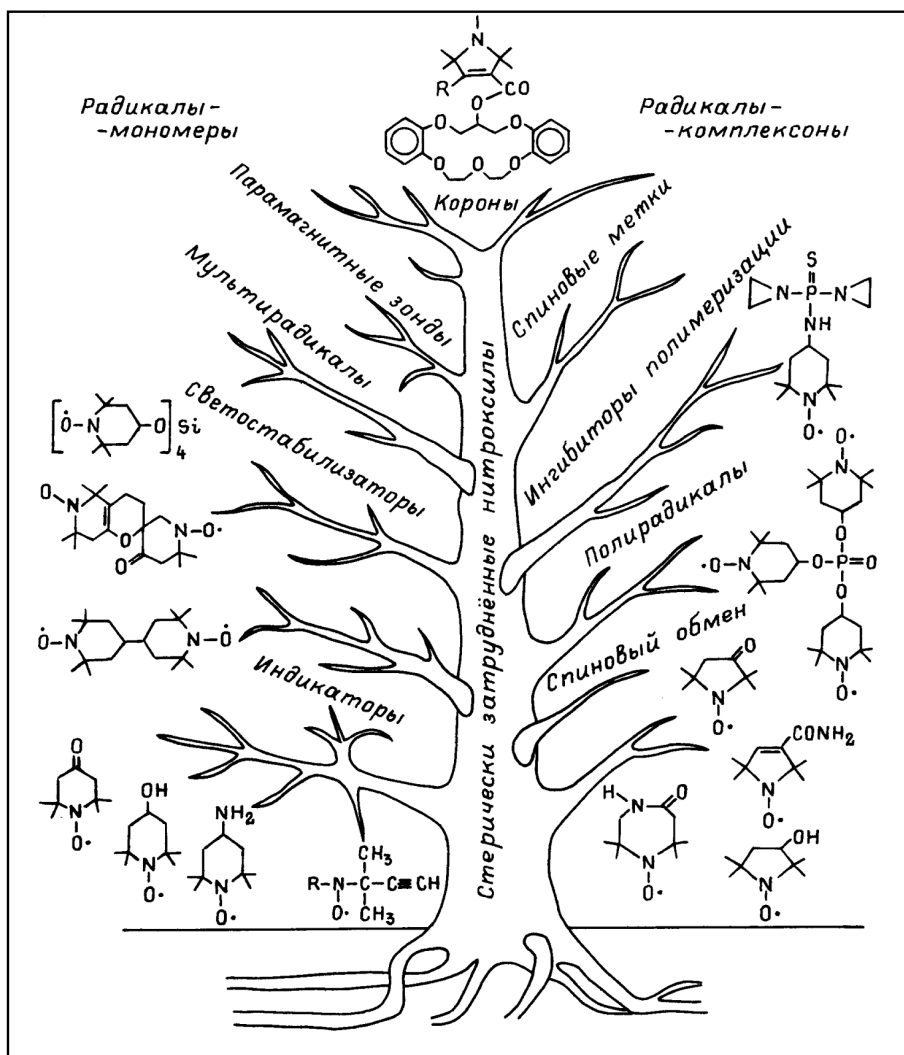
Химическая физика является одним из важнейших разделов современного естествознания. Во многих областях науки и техники концепции химической физики играют первостепенную роль. Они объясняют механизмы процессов совершенно различной природы, таких как горение и взрыв, получение пищевых продуктов и лекарственных препаратов, крекинг нефтяных углеводородов и образование полимерных материалов и т.д. Химическая физика включает представления о строении, структуре, свойствах и реакционной способности различных веществ, о свободных радикалах, являющихся активными центрами процессов, протекающих в неживой и живой природе, о научных основах малоотходных и ресурсосберегающих технологий. В данной работе дана краткая характеристика развития концепций химической физики в некоторых областях знаний, связанных с охраной окружающей среды и безопасностью жизнедеятельности.

Выполненные исследования соответствуют одному из основных научных направлений кафедры охраны окружающей среды и безопасности жизнедеятельности и лаборатории химической физики Саратовского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. Это направление связано с выявлением особенностей радикально-цепных процессов образования высокомолекулярных соединений и с решением некоторых проблем охраны окружающей среды.

Проведено сравнительное изучение кинетики механизма гомо- и сополимеризации акрилонитрила

в разных средах [1]. Экспериментально установлено, что валовая скорость процессов, константы скоростей и энергии активации элементарных реакций иницирования, роста и обрыва цепей, константы сополимеризации, молекулярная масса и строение макромолекул сополимера в водно-солевых растворах (в частности, в водном растворе роданида натрия) существенно отличаются от кинетических характеристик реакций, соответствующих полимеризации в органических растворителях (в частности, в растворе диметилформамида). Это обусловлено спецификой механизма процесса комплексообразования молекул мономера и (или) макрорадикалов с ионами солевого компонента. Полученные результаты были реализованы на серийном производстве синтетического волокна нитрон, причем при использовании новых эффективных инициаторов типа азонитрилов.

Изучены кинетика и механизмы полимеризации виниловых мономеров в присутствии стабильных (долгоживущих) свободных нейтральных радикалов, имеющих нитроксильную природу ($R=N-O$ и $R_1-C_6H_4-N(-O)-C_6H_4-R_2$), обладающих парамагнитными свойствами (рис.). В отличие от обычных органических соединений парамагнетики обладают дополнительными свойствами — спектрами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и положительной магнитной восприимчивостью, которую легко количественно оценить по силе втягивания образца в неоднородное магнитное поле:



Генеалогическое дерево стабильных иминоксильных (нитроксильных) радикалов.

$$f = m\chi H(\delta H)/(\delta z),$$

где m — масса образца, χ — магнитная восприимчивость, $(\delta H)/(\delta z)$ — градиент магнитного поля в направлении z .

Данные, касающиеся применения уникальных свойств органических парамагнетиков при решении некоторых важнейших экологических проблем, приведены в [2—6]. Во-первых, ингибирование с их помощью спонтанных реакций полимеризации и процессов старения полимеров позволяют снижать количество отходов, образующихся в условиях синтеза, очистки и хранения мономеров, а также в результате термо- и фотоокислительной деструкции высокомолекулярных соединений.

Установлено, что в присутствии инициаторов — азонитрилов иминоксилы обрывают растущие цепи как путем рекомбинации, так и диспропорционирования. Регенерация ингибитора происходит в результате отрыва атома водорода от иминоксила активным радикалом и сопровождается образованием соответствующего нитрозосоединения. Ингибирование нитрозосое-

динением состоит в присоединении растущей цепи к фрагменту $-N=O$, вследствие чего вновь образуется стабильный радикал. Механизм взаимодействия иминоксидов с инициаторами пероксидного типа определяется природой растворителя. В мономерах винилового ряда происходит индуцированный распад пероксида бензоила с образованием гетероциклического оксида (нитрона) и бензойной кислоты. Ароматические нитроксилы в мономерной среде взаимодействуют с пероксидами с образованием продуктов нерадикальной природы. Показано, что в отличие от радикалов пиперидинового ряда и арнитроксидов органические парамагнетики на основе имидазолина (вставить формулы) обладают устойчивостью в кислых средах, а также возможностью комплексообразования и циклометаллирования без участия свободно-радикального центра. При исследовании влияния анион-радикальных комплексов тетрацианхинодиметана (ТЦХМ) на полимеризацию виниловых мономеров в органических растворителях обнаружено, что независимо от природы катиона анион-радикалы ТЦХМ проявляют высокую ингибирующую

активность. Причем ингибирование происходит не только путем рекомбинации, но и при переносе электрона на активный радикал, что приводит к возникновению нейтрального ТЦХМ, который в среде электронодонорного растворителя регенерирует ингибитор. На основе экспериментальных данных получено уравнение, описывающее кинетику полимеризации виниловых мономеров в присутствии стабильных радикалов и учитывающее реакции вторичного ингибирования и регенерации ингибитора:

$$-\frac{1}{\varphi} - \ln(1 - \varphi_i) + (1 - \varphi_x^2) \ln \varphi_i + \varphi_x^2 (\varphi_i - \frac{1}{2}) = \frac{k_x W_x}{k_p [M]} t + const$$

где $\varphi = W_t/W_\infty$ — отношение скорости полимеризации в любой момент времени к стационарной скорости реакции; $\varphi = W_\infty/W$ — отношение стационарной скорости ингибированной полимеризации к скорости неингибированной реакции.

Значения констант ингибирования k_X для различных мономеров составляют 10^4 — 10^5 дм³/(моль·с),

а энергия активации реакции ингибирования равна 23 кДж/моль.

Во-вторых, являясь акцепторами активных центров многочисленных окислительных цепных процессов, стабильные радикалы могут служить своеобразным инструментом (спиновые метки и парамагнитные зонды) при исследовании механизма нежелательных реакций в биологических системах, а также применяться для их подавления (например, с целью торможения развития злокачественных опухолей). В-третьих, иминоксилы, обычно имеющие ярко выраженную окраску (красную, оранжевую, темно-фиолетовую), используются в качестве индикаторов радиоактивного загрязнения окружающей среды (например, при авариях на АЭС), так как они под воздействием радионуклидов и гамма-излучения изменяют свой цвет. В-четвертых, органические парамагнетики, обладая специфическими физико-химическими свойствами, могут быть обнаружены (методом электронного парамагнитного резонанса) непосредственно в полости дефекта поверхности некоторых кристаллов, что позволяет, в частности, надежно определять качество природных алмазов и дифференцировать их. В-пятых, нитрокислотные радикалы нашли применение в нефтедобывающей промышленности в области контроля за обводнением нефтяных месторождений.

Теория эмульсионной полимеризации получила развитие в исследованиях кинетики и механизма процессов образования полимерных дисперсий на основе мономеров (мет)акрилового ряда [7]. Установлено, что кинетические порядки по инициатору и эмульгатору не являются параметрами конкретных систем мономеров, но зависят от условий проведения процесса, влияющих на соотношение различных механизмов зарождения и роста полимерно-мономерных частиц. В отличие от классических представлений была доказана необходимость учета бимолекулярного обрыва олигомерных радикалов в водной фазе, а также показано, что специфика элементарных реакций инициирования, роста и обрыва цепей при сополимеризации в эмульсии, образование и формирование латексных частиц обусловлены растворимостью (мет)акриловых мономеров, особенностями их взаимосмешения и влиянием водной фазы. Найденные параметры реакционной способности позволили сделать выводы о топахимии, строении и составе сополимеров.

Известно, что для очистки природных и сточных вод могут быть использованы флокулянты, из которых наибольшую активность проявляет полиакриламид. В связи с дефицитом акриламида в России были разработаны модификации синтеза полиакриламидного флокулянта путем использования акрилонитрила (АН) и серной кислоты и проведения реакций гидролиза и полимеризации. Показано, что в присутствии радикального инициатора и серной кислоты возможно одновременное участие АН в этих двух процессах, и по мере образования акриламида из АН начинается их совместная полимеризация. Установлено, что водо-

растворимость и флокулирующая активность образующегося сополимера зависят как от его молекулярной массы, так и от состава. Изучено влияние природы и концентрации инициатора, температуры, продолжительности указанных реакций на количество полимера, содержащегося в конечном продукте, а также на его водорастворимость и флокулирующие свойства. На основе полученных результатов найдены оптимальные условия синтеза высокомолекулярного флокулянта по малоотходной технологии (в одну или две стадии без выделения промежуточных продуктов). [8]

С физико-химией полимеров связаны также исследования, касающиеся выполнения обязательств России по Монреальскому Протоколу (1987 г.), согласно которому предусмотрена замена веществ, разрушающих озоновый слой атмосферы Земли, на озонобезопасные. Одним из наиболее распространенных озоноразрушающих соединений является трихлорфторметан (фреон-11), который использовался довольно длительное время в качестве вспенивателя при получении жесткого пенополиуретана (ППУ), являющегося теплоизоляцией в холодильных камерах и строительных конструкциях. На основе экспериментально полученных зависимостей кинетических параметров процесса вспенивания (время старта, время структурирования и время окончания подъема пены), значений плотности и коэффициента теплопроводности опытных образцов пенопласта от концентрации компонентов реакционной смеси и физико-химических условий синтеза ППУ были найдены оптимальные составы (рецептуры) композиций, содержащие вместо фреона-11 озонобезопасную азеотропную смесь дихлорфторэтана и дихлорфторэтана [9,10]. Важным преимуществом этих разработок является то, что их практическая реализация не требует принципиального изменения известных технологических приемов и привлечения новых химических соединений.

В области геоэкологии были выявлены условия захоронения промышленных сточных вод [11]. Подземное захоронение промышленных стоков является одним из видов пользования недрами и одновременно природоохранной мерой, с помощью которой удастся предотвращать загрязнение земной поверхности, открытых водоемов и пресных подземных вод жидкими промышленными, сельскохозяйственными и коммунально-бытовыми отходами. Такой метод приобрел широкое распространение на объектах газовой промышленности, в том числе в Саратовской области (Степновское подземное хранилище газа (ПХГ) является одним из крупнейших в Европе и важнейшим узлом магистрального газопровода России). К закачиваемым в недра сточным водам выдвигаются специальные требования, обусловленные свойствами пласта-коллектора (проницаемостью, пористостью и др.) и совместимостью с пластовыми водами и вмещающими породами. Контроль за их количеством производится с помощью двух специальных измерительных диафрагм, установленных на насосной станции по закачке в

пласт. Предусмотрены определенные значения предельно допустимых концентраций основных загрязнителей промстоков, содержание которых периодически определяется известными физико-химическими методами. К требованиям, касающимся экологической безопасности захоронения промышленных стоков, относятся: применение лишь определенных водоносных горизонтов; недра, используемые для захоронения, не должны содержать пресных, минеральных и термальных вод, а также полезных ископаемых; наличие надежных водоупорных образований в породах, залегающих в кровле выбранного поглощающего горизонта. Проведенный анализ позволил сделать вывод о том, что наиболее перспективными для использования данного метода являются платформенные области и внутри платформенные прогибы, а также отдельные площади краевых прогибов, предгорных и межгорных впадин,

характеризующихся сравнительно простым структурно-тектоническим строением.

Научно-исследовательские работы обзорного плана связаны с анализом некоторых новых перспективных методов медико-биологического мониторинга окружающей среды [12]. Установлено, что приоритетным направлением в изучении состояния окружающей среды и здоровья человека является разработка и внедрение в лабораторную практику иммунохимических методов анализа незначительных количеств ксенобиотиков в воздухе, воде, почве, пищевых продуктах и биологических жидкостях (слюна, кровь, моча). Другим важным направлением является разработка биосенсорных технологий мониторинга следовых количеств органических соединений в матрицах окружающей среды и биологических жидкостях. Для указанных направлений характерна эколого-экономическая эффективность.

Литература

1. Гольдфейн М. Д., Зюбин Б. А. Кинетика и механизм процессов получения волоконобразующих полимеров на основе акрилонитрила // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1990. Т. 32, № 11. 2243—2263.
2. Goldfein M. D., Gladyshev G. P., Trubnikov A. V. Kinetics and Mechanism of the Inhibited Polymerization of Vinyl Monomers // Polymer Yearbook. New York, 1996. N 13. 163—190.
3. Розанцев Э. Г., Гольдфейн М. Д., Пулин В. Ф. Органические парамагнетики. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2000. 218.
4. Rozantsev E. G., Goldfein M. D. Some Conceptions of Organic Paramagnets. // Progress in Chemical and Biochemical Physics. New York: Nova Science Publishers. 2008. 43—66.
5. Rozantsev E. G., Goldfein M. D. Organic Paramagnetics as Antioxidants // Chemistry and Biochemistry. From Pure to Applied Science, New Horizons. New York: 2009. Vol.3. 145—169.
6. Goldfein M. D., Kozhevnikov N. V., Kozhevnikova N. I. Macromolecular Chemistry and Environmental Problems // Success and Chemistry and Biochemistry. 2009. New York: Nova Science Publishers, Inc. 405—412.
7. Kozhevnikov N. V., Goldfein M. D., Trubnikov A. V., Kozhevnikova N. I. Emulsion Polymerization of (Meth)Acrylates: Characteristics of Kinetics and Mechanism // Preparation and Properties of Monomers, Polymers, and Composite Materials. New York: Nova Science Publishers, 2007. 155—164.
8. Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В. Разработка экологически безопасных технологий в Саратовском государственном университете // Проблемы региональной экологии. 2005. №4. 92—95.
9. Гольдфейн М. Д., Трубников А. В., Таволжанова З. С., Шаров К. А., Ширяев А. В. Патент РФ № 2001049 на изобретение «Композиция для получения жесткого пенополиуретана». 15.10.1993.
10. Гольдфейн М. Д., Трубников А. В., Таволжанова З. С., Шаров К. А., Ширяев А. В. Патент РФ № 2010808 на изобретение «Композиция для получения жесткого пенополиуретана». 15.04.1994.
11. Гольдфейн М. Д., Иванов. А. В., Яковенко О. В., Жердев Н. А., Маликов А. Н. Некоторые особенности подземного захоронения промышленных сточных вод (на примере Степновского ПХГ) // Проблемы региональной экологии. 2004. № 4. 28—38.
12. Зырянов В. В., Гольдфейн М. Д. Иммунохимические и биосенсорные технологии анализа экотоксикантов окружающей среды // Экологическая химия. 2002. Т. 11, вып. 1. 45—53.