



12. Кривенко В.Г. Современный статус водоплавающих птиц России с позиций природных и антропогенных воздействий // Многолетняя динамика численности птиц и млекопитающих в связи с глобальными изменениями климата: Материалы Междунар. симп. Казань, 2002. С.51–77.

13. Ананин А.А. Влияние изменений климата на фенологию птиц в Баргузинском заповеднике // Многолетняя динамика численности птиц и млекопитающих в связи с глобальными изменениями климата: Материалы Междунар. симп. Казань, 2002. С.107–112.

14. Пасхальный С.П. Сроки прилета некоторых видов птиц в низовья Оби в 1970–2002 гг. // Многолетняя динамика численности птиц и млекопитающих в связи с глобальными изменениями климата: Материалы Междунар. симп. Казань, 2002. С.151–156.

15. Опарин М.Л., Опарина О.С., Трофимова Л.С. Динамика орнитокомплексов кампофилов подзоны сухих степей Заволжья // Современная динамика компонентов экосистем пустынно-степных районов России: Материалы шк.-сем. молодых ученых «Динамика восстановительных процессов в степных экосистемах». М., 2001. С.129–140.

16. Опарин М.Л., Опарина О.С., Кондратьев Г.П. и др. Динамика природных комплексов подзоны сухих степей Заволжья в XX столетии на примере Приерусланской степи // Проблемы природопользования и сохранения биоразнообразия в условиях опустынивания: Материалы Межрегион. науч.-практ. конф. Волгоград, 2000. С.26–30.

17. Белик В.П. Масштабные трансформации восточноевропейской авифауны в XX в. и их вероятные причины // Актуальные проблемы изучения и охраны птиц Восточной Европы и Северной Азии: Материалы XI орнитолог. конф. Казань, 2001. С.75–77.

18. Соколов Л.В., Марковец М.Ю., Ефремов В.Д., Шаповал А.П. Долговременный мониторинг численности у инвазионных видов на Куршской косе Балтийского моря // Многолетняя динамика численности птиц и млекопитающих в связи с глобальными изменениями климата: Материалы Междунар. симп. Казань, 2002. С.18–29.

19. Бостанжогло В.Н. Орнитологическая фауна Арало-Каспийских степей // Материалы к познанию фауны и флоры Российской империи. Отд. зоологии. 1911. Вып.11. С.1–410.

20. Марковец М.Ю., Соколов Л.В. Роль температурного фактора в возникновении инвазий у москвитки (*Parus ater* L.) // Многолетняя динамика численности птиц и млекопитающих в связи с глобальными изменениями климата: Материалы Междунар. симп. Казань, 2002. С.177–183.

21. Бардин А.В., Резвый С.П. Инвазии птиц: два подхода к проблеме // Тез. докл. 12-й Прибалт. орнитол. конф. Вильнюс, 1988. С.13–14.

22. Белик В.П. Птицы степного Придонья: Формирование фауны, ее антропогенная трансформация и вопросы охраны. Ростов н/Д, 2000. 376 с.

23. Кривенко В.Г. Водоплавающие птицы и их охрана. М., 1991. 271 с.

УДК [378.4(470.44-25):096:504:54] (09)

КОНЦЕПЦИИ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ КАК НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ РЕАЛИЗАЦИИ БЕЗОПАСНОСТИ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

М.Д. Гольдфейн

Саратовский государственный университет,
кафедра охраны окружающей среды и безопасности жизнедеятельности
E-mail: goldfeinMD@info.sgu.ru

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.

Ключевые слова: концепция, химическая физика, кинетика, механизм, мономер, полимер, радикал, органические парамагнетики, геоэкология, окружающая среда, безопасность жизнедеятельности.

Concepts of Chemical Physics as Scientific Foundations of Realization of Life Safety

M.D. Goldfein

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 signi-

ficance 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.

Key words: conception, chemical physics, kinetics, mechanism, monomer, polymer, radical, organic paramagnets, geoecology, environmental preservation, life safety.

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 и 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 в серийном производстве синтетического волокна нитрон, причем при использовании новых инициаторов типа азонитрилов.

Изучены кинетика и механизмы полимеризации виниловых мономеров в присутствии стабильных (долгоживущих) свобод-

ных нейтральных радикалов и ион-радикалов, обладающих парамагнитными свойствами [2] (1990–1996 гг.). Ингибирование с их помощью реакций полимеризации и процессов старения полимеров позволяют снижать количество отходов, образующихся в условиях синтеза, очистки и хранения мономеров, а также в результате термо- и светокислительной 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.

Механизм же ингибирования нитрозосоединением состоит в присоединении растущей цепи к фрагменту $-N=O$, вследствие чего вновь образуется стабильный радикал. Механизм взаимодействия иминоксидов с пероксидами определяется типом растворителя. Так, в мономерах винилового ряда происходит индуцированный распад пероксида бензоила с образованием гетероциклического оксида (нитрона) и бензойной кислоты. Ароматические нитроксиды 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 обладают устойчивостью в кислых средах, а также возможностью комплексообразования и циклометаллирования без участия свободно-радикального центра. При исследовании влияния анион-радикальных комплексов тетрацианохинодиметана (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.



Впервые данные, касающиеся применения уникальных свойств органических парамагнетиков при решении некоторых важнейших экологических проблем, приведены в монографии «Органические парамагнетики» [3]. Во-первых, являясь акцепторами активных центров многочисленных окислительных процессов, стабильные радикалы могут служить своеобразным инструментом (спиновые метки и парамагнитные зонды) при исследовании нежелательных реакций в биологических системах, а также применяться для их подавления (например, для торможения развития злокачественных опухолей). Во-вторых, иминоксилы уже используются в качестве индикаторов радиоактивного загрязнения окружающей среды, так как под воздействием гамма-излучения они изменяют свой цвет. В-третьих, 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-четвертых, нитроксильные радикалы нашли применение в нефтедобывающей промышленности в области контроля за обводнением нефтяных месторождений. Современные концепции стабильных радикалов были рассмотрены в статье Э.Г. Розанцева и М.Д. Гольдфейна «Некоторые концепции органических парамагнетиков» [4].

Теория эмульсионной полимеризации получила развитие в исследованиях кинетики и механизма процессов образования полимерных дисперсий на основе мономеров (мет)акрилового ряда [5, 6] (1990–2005 гг.). 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 ре-

акций инициирования, роста и обрыва цепей при сополимеризации в эмульсии, образование и формирование латексных частиц обусловлены растворимостью (мет)акриловых мономеров, особенностями их размешивания и влиянием водной фазы. Найденные параметры реакционной способности позволили сделать выводы о токсичности, строении и составе сополимеров.

С физико-химией полимеров связаны также исследования, касающиеся выполнения обязательств России по Монреальскому протоколу, согласно которому необходимо заменить вещества, разрушающие 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), применяемого для теплоизоляции 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 трихлорфторэтана и дихлорфторэтана [7–10]. Важным преимуществом этих разработок является то, что их практическая реализация не требует принципиального изменения известных технологических приемов и привлечения новых химических соединений (1992–1996 гг.).

В области геоэкологии были выявлены условия захоронения промышленных сточных вод [11, 12] (2002–2005 гг.). Подземное захоронение промышленных стоков является одним из видов пользования недрами и одновременно природоохранной мероприятием, с помощью которого 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). Установлено, что в технологических процессах отбора газа из хранилища и подачи его потребителям происходит образование больших количеств производственных сточных вод, которые загрязнены минеральными солями, механическими взвешями, метанолом, диэтиленгликолем и нефтепродуктами. 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.

Для Степновского ПХГ предусмотрены определенные значения предельно допустимых концентраций основных загрязнителей промстоков, содержание которых периодически определяется известными физико-химическими методами. Требованиями к экологической безопасности захоронения промышленных стоков являются: 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 внутриплатформенные прогибы, а также отдельные площади краевых прогибов, предгорных и межгорных впадин, характеризующихся сравнительно простым структурно-тектоническим строением. Именно этим требованиям соответствует Степновское ПХГ.

Научно-исследовательские работы обзорного плана связаны с анализом некоторых новых перспективных методов медико-биологического мониторинга окружающей среды [13, 14] (2000–2004 гг.). 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.

Библиографический список

1. Гольдфейн М.Д., Зюбин Б.А. Кинетика и механизм процессов получения волокнообразующих полимеров на основе акрилонитрила // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 1990. Т. 32, № 11. С. 2243–2263.
2. Goldfein M.D., Gladyshev G.P., Trubnikov A.V. Kinetics and Mechanism of the Inhibited Polymerization of Vinyl Monomers // Polymer Yearbook. N.Y., 1996. № 13. P. 163–190.
3. Розанцев Э.Г., Гольдфейн М.Д., Пулин В.Ф. Органические парамагнетики. Саратов, 2000. 218 с.
4. Rozantsev E.G., Goldfein M.D. Some Conceptions of Organic Paramagnets // Progress in Chemical and Biochemical Physics. N.Y., 2008. P. 43–66.
5. Goldfein M.D., Kozhevnikov N.V., Trubnikov A.V. Kinetics and Mechanism of Formation of Polymer Emulsions Based on (Meth)Acrylates // Polymer Yearbook. N.Y., 1995. № 12. P. 89–104.
6. 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. N.Y., 2007. P. 155–164.
7. Пат. 2001049 РФ, МКИ C08G18/18. Композиция для получения жесткого пенополиуретана / Гольдфейн М.Д., Трубников А.В., Таволжанова З.С. и др.
8. Пат. 20 10808 РФ, МКИ C08G18/18. Композиция для получения жесткого пенополиуретана / Гольдфейн М.Д., Трубников А.В., Таволжанова З.С. и др.
9. Пат. 2050375 РФ, МКИ C08G18/48/(C08G18/48, 101:00) C08K5/5317. Композиция для получения жесткого пенополиуретана / Гольдфейн М.Д., Зюбин Б.А., Сучков А.В. и др.
10. Гольдфейн М.Д., Трубников А.В., Зюбин Б.А. Озонобезопасные композиции для получения жесткого пенопо-



лиуретана с повышенной огнестойкостью // *Экология и жизнь*. Новгород, 1996. Вып.1. С.14–23.

11. Гольдфейн М.Д., Иванов А.В., Яковенко О.В. и др. Некоторые особенности подземного захоронения промышленных сточных вод (на примере Степновского ПХГ) // *Проблемы региональной экологии*. 2004. №4. С.28–38.

12. Яковенко О.В., Гольдфейн М.Д., Иванов А.В., Рабинович М.М. Некоторые геоэкологические условия при подземном захоронении промышленных сточных вод в районе Степновского хранилища газа (Саратовская область) //

Южно-российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. 2005. №2. С.50–54.

13. Зырянов В.В., Гольдфейн М.Д. Иммунохимические и биосенсорные технологии анализа экотоксикантов окружающей среды // *Экологическая химия*. 2002. Т.11, вып.1. С.45–53.

14. Гольдфейн М.Д., Зырянов В.В. Современные биотехнологии в анализе качества окружающей среды и в медико-биологической диагностике // *Медицинская экология: Сб. ст. IV Междунар. науч.-практ. конф.* Пенза, 2005. С.38–40.