

удивительно, что наша страна имеет огромный потенциал в данной области. Для школьника так и останутся неизвестными достижения белорусских ученых в области очистки воды (полимерные мембраны и ионообменные материалы), регулирования роста растений (брасиностероиды) и др., что, в конечном итоге, ведет к потере потенциальных научных кадров в республике.

Каким же образом можно преодолеть эти недостатки? Прежде всего, необходимо изменить сам подход к составлению школьной программы. В основе должно лежать не стремление вложить в учащегося максимум фактов, а формирование у него элементарной экологической грамотности, способности ориентироваться в быстроизменяющемся окружающем мире.

На первом этапе, на наш взгляд, возможным способом решения этой проблемы является создание специальных курсов, в дополнение к основному курсу химии (как базовому, так и углубленному). Например, создана и апробирована программа специального курса по проблемам взаимодействия человека с окружающим миром. Программа курса состоит из нескольких разделов, в которых рассмотрены основные проблемы экологии, возможные способы их решения:

- глобальные экологические проблемы;
- химия и продовольственная проблема;
- химия в повседневной жизни.

Разработанная нами программа не универсальна, но на наш взгляд, она позволяет дать школьнику информацию об окружающем его мире с химической точки зрения, показывает значительную роль химии во всех сферах человеческой деятельности, снабжает знаниями, которые носят не абстрактный характер, но которые необходимы в повседневной жизни. А самое главное, мы надеемся, что данная программа вызывает интерес к изучению химии как предмета, и это очень важно, поскольку говоря словами Томаса Альвы Эдисона: "Главная задача цивилизации - научить человека мыслить".

## **О ПЕРИОДЕ ИНДУКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ (ОБЗОР)**

**А.И. Никитюк**

Факультет водоснабжения и гидромелиорации, БПИ  
Брест, Республика Беларусь

*В обзоре рассматриваются современные представления о периоде индукции окисления полиолефинов с позиции особенностей их морфологиче-*

*ской и структурно-физической организации, влиянии различных факторов на величину периода индукции.*

ПОЛИОЛЕФИНЫ:      ПОЛИЭТИЛЕН,      ПОЛИПРОПИЛЕН,      ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕН-1

Окисление твердых полимеров является цепным вырожденно - разветвленным процессом, анализ кинетических данных которого (получены с помощью ИК - спектроскопии) позволяет выделить три макростадии: период индукции, стадию автоокисления и стадию, характеризующуюся постоянной скоростью поглощения кислорода. Кинетические закономерности и химизм окисления в жидкой и твердой фазах подобны, что дало основание описать механизм твердофазного окисления той же схемой, которая принята для жидкофазного окисления [1]. Нами анализируются современные представления о первичной стадии окислительного процесса - периоде индукции.

Окисление, в период индукции, связано с прямым взаимодействием кислорода с полимерной макромолекулой. В реакции лимитирующей является микродиффузионная стадия (т.е. трансляционное перемещение растворенного кислорода до встречи с макрорадикалами); последующее присоединение  $O_2$  к макрорадикалу в клетке (кинетическая стадия) происходит быстро. В связи с этим, важное значение имеет вопрос о растворимости кислорода в полимерных образцах. На этот процесс существенно влияют особенности структурно-физической и морфологической организации полиолефинов [2].

Так, в полиэтилене (ПЭ) и изотактическом полипропилене (ИПП) окислительные процессы локализованы, главным образом, в аморфной фазе. И если в ПЭ, при обычных условиях, кристаллические области непроницаемы и недоступны для кислорода (доказательства этого обобщены в [1]), то алкильные макрорадикалы, генерированные  $\gamma$ -радиолизом в кристаллах полипропилена (ПП) полностью превращаются в перекисные. Это означает, что кристаллы ПП проницаемы для  $O_2$ , однако, растворимость его в кристаллической фазе, по меньшей мере, на порядок меньше, чем в аморфной. Кристаллические области поли-4-метилпентена-1 (ПМП) также более устойчивы к окислению, чем аморфные. Заметное увеличение числа крупных дефектов структуры ( $\sim 200A^3$ ) в аморфной фазе полимера начинается при  $120^\circ C$ , а образование и накопление мелких дефектов ( $\sim 30A^3$ ) в кристаллической фазе начинается при более высоких температурах ( $\sim 140-150^\circ C$ ) [1].

Кристаллы также подвергаются окислению и совершенство их структуры нарушается. Частичное разрушение и аморфизация кристаллов, проис-

ходящие на более глубоких стадиях окисления, можно рассматривать как гетерогенный процесс движения фронта окисления от поверхности в объем кристалла. Интересно отметить, что окисление кристаллов происходит даже быстрее, чем окисление аморфной фазы. Причиной этого является то, что, несмотря на более медленное инициирование окисления в кристаллах, по сравнению с аморфной фазой, стационарная скорость окисления кристаллов выше, чем в аморфной фазе из-за того, что в кристаллах мала константа скорости квадратичного обрыва кинетических цепей и, как следствие, увеличена и длина цепи, и стационарная скорость окисления [1].

Диффузия кислорода в полиолефинах подчиняется законам полихронной кинетики, что обусловлено структурно-физической микронеоднородностью полимерного материала, как твердого тела. Эффективная энергия активации диффузии  $O_2$  в кристаллическом полиэтилене высокой плотности (ПЭВП), по данным [3], составляет  $\sim 130$  кДж/ моль. Активация этого процесса сопровождается локальным уменьшением плотности, в результате чего между полимерными цепями размещаются молекулы  $O_2$ .

Количество поглощенного в период индукции кислорода, по данным различных авторов, составляет 0,003-0,009 моль/кг полимера [4] и 0,07 моль/кг [5]. Продолжительность начального этапа - начиная с момента установления температуры до поглощения 0,008-0,01 моль  $O_2$  на 1 кг полимера - составляет  $\sim 6000$ с.

Сравнение кинетических кривых поглощения кислорода изотропными образцами полиолефинов показывает, что по реакционной способности их можно расположить в следующий ряд: ПЭВП < ПЭНП (полиэтилен низкой плотности) < ПМП < ПП. В этом ряду уменьшается величина периода индукции окисления  $\tau$  и растет скорость окисления на участке кинетической кривой поглощения  $O_2$  до 1 моль/кг [6].

Продуктом взаимодействия кислорода с полимерной макромолекулой является гидроперекись, однако (и это особенно важно), образующаяся гидроперекись не обладает способностью инициировать процесс на данной стадии. Так, в [4] показано, что окисление в период индукции не связано с реакцией ООН-групп.

Величина периода индукции  $\tau$ , которая может служить характеристикой скорости процесса окисления, связана с особенностями морфологической организации полимера, предысторией и способом приготовления образцов. Именно предыстория, во многом, определяет широкий разброс значений  $\tau$  у полиолефинов. Так, повышение жесткости полимерной матрицы, снижение

сегментальной подвижности и увеличение содержания в аморфной фазе не-реакционноспособных регулярных конформеров макроцепи, затрудняет диффузию низкомолекулярных радикалов (переносчики свободной валентности) и снижает скорость эстафетной передачи кинетических цепей. Все это способствует локализации окислительных процессов в очагах, причем степень локализации различна для изотропных и ориентированных пленок.

В ориентированных образцах снижение сегментальной подвижности и усиление конформационных запретов приводит к увеличению периода индукции. Так, в ориентированных ПП и ПМП по сравнению с изотропными образцами величина периода индукции возрастает в 8 и 7 раз, соответственно [6]. Возможными причинами изменения кинетики поглощения  $O_2$  ориентированными полиолефинами являются: изменение соотношения кинетических констант скоростей отдельных стадий окисления; уменьшение растворимости и коэффициента диффузии кислорода; изменения в характере локализации процесса окисления в полимере, вследствие структурных перестроек, вызванных ориентационной вытяжкой. Однако, какая-либо из этих отдельно взятых причин, не может, в полной мере, объяснить наблюдаемое увеличение периода индукции. Так, в ориентированном ПП, полученное уменьшение растворимости  $O_2$ , может привести к увеличению периода индукции в 2,4 раза, в то время как, наблюдается его восьмикратное увеличение [6].

Отжиг, при низких температурах ( $150^\circ C$ ), облегчает транспорт низкомолекулярных радикалов по матрице и снижает степень локализации реакции. При высокотемпературном отжиге ( $163^\circ C$ ), диффузионное перемещение радикалов дополнительно облегчается, в результате образования слоистых структур. Все это приводит к значительному уменьшению величины периода индукции [5].

На величину  $\tau$ , существенное влияние оказывают внешние условия. Так, с повышением температуры, продолжительность периода индукции сокращается, поскольку уменьшается время, необходимое для накопления достаточного количества гидроперекисей. Дополнительное введение в полимер гидроперекиси, перед началом окисления, также уменьшает  $\tau$ . Влияние давления кислорода  $P(O_2)$  на величину  $\tau$  наблюдается лишь при величинах ниже 150...200 мм.рт.ст. Для таких давлений, величина, обратная периоду индукции  $1/\tau$  и пропорциональная средней скорости начальной стадии реакции, прямо пропорциональна давлению ( $\tau \cdot P_0 = \text{const}$ ) [7]. Дальнейшее повышение давления мало сказывается на изменение величины  $\tau$ .

Для объяснения наблюдаемых в период индукции закономерностей окисления полиолефинов, в [8] высказывается мнение о предсуществовании в полимере первичных очагов инициирования, скорость образования радикалов в которых высока. Важное значение имеет вопрос о природе таких очагов. Их разобшенность в пространстве (масштаб - миллиметры) и ограниченное число в образце дают основание полагать [8], что, в данном случае, речь идет о посторонних включениях микроскопических размеров, катализирующих реакции первичного инициирования (например, об остатках катализаторов полимеризации или продуктов их превращения).

Суммарный объем всех очагов составляет незначительную долю от объема всего образца полимерного материала. Так, в [9] показано, что при расходе 1 моля  $O_2$  на 1 моль реакционно способных пропиленовых звеньев при окислении атактического полипропилена (АПП) принимает участие только 44% полимерного вещества, несмотря на кажущуюся гомогенность расплава. Неучастие значительной части полимерного вещества в окислительном процессе характерно и для других полиолефинов.

Окончание периода индукции и переход к стадии автоускорения (к этому времени полимер уже частично окислен) связано, во-первых, с выходом реакции из очагов первичного инициирования в окружающий объем полимера и, во-вторых, - со сменой механизма инициирования: первичное инициирование сменяется инициированием гидроперекисью. Локализация окислительных процессов на начальном этапе в немногочисленных, по сравнению с числом аморфных прослоек статистически (или иным образом) распределенных по матрице очагах, содержащих частицы катализатора, сменяется этапом развития реакции и ее автоускорения в матрице при распаде гидроперекиси, образовавшейся в результате диффузии низкомолекулярных радикалов, проникших в матрицу из очагов. Экспериментально окончание периода индукции обнаруживается по резкому увеличению расхода реагентов. К примеру, скорость поглощения кислорода образцом, значительно возрастает [7].

Таким образом, период индукции характеризуется взаимодействием кислорода с полимерной молекулой, с образованием гидроперекисей (одиночных или блочных), которые, однако, не являются инициаторами процесса на данной стадии. Процесс окисления временно локализован в очагах первичного инициирования на каталитических примесях. Наличие периода индукции связано с локализацией не только актов первичного инициирования, но и структурной локализацией окислительной реакции в очагах первичного инициирования. Степень локализации определяет величину

периода индукции, в значительной мере зависящую от морфологии, предыстории и способа приготовления полимерных образцов, а также от внешних условий. В большинстве случаев, изменений молекулярной массы и физико-механических свойств полимеров в течение периода индукции не происходит.

#### Литература

- 1 Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. - М.: Наука, 1988. - 367с.
- 2 Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. - Л.: Химия, 1990. - 432с.
- 3 Максимов В.Л., Агнивцева Т.Г. // Высокомолекул. соед. Б. 1987. т.29. N12. с.920
- 4 Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е. // Высокомолекул. соед. Б. 1997. т.39. N6. с.1082.
- 5 Ливанова Н.М. // Высокомолекул. соед. А. 1994. т.36. N1. с.39.
- 6 Шибряева Л.С., Кирюшкин С.Г., Заиков Г.Е. // Высокомолекул. соед. А. 1989. т. 31. N5. с.1098.
- 7 Старение и стабилизация полимеров. Под ред Неймана М.Б. - М.: Наука, 1964. - 331с.
- 8 Ливанова Н.М., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е. // Высокомолекул. соед. А. 1988. т.30. N8. с.1640.
- 9 Монахова Т.В., Богаевская Т.А., Шляпников Ю.А. // Высокомолекул. соед. А. 1989. т.31. N3. с.636.

## ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ГИПОТЕТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЫ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИТИАНА

Н.М. Голуб

Факультет водоснабжения и гидромелиорации, БПИ  
Брест, Республика Беларусь

*Квантово-химическим методом рассчитано геометрическое и орбитальное строение гипотетической молекулы 4,4-диметил-1,3-дитиана.*

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ОРБИТАЛЬ, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАССЧЕТЫ, ВЗМО, 1,3-ДИТИАН