

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ РАН
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
ИМЕНИ А.Н. ФРУМКИНА РАН**

Актуальные проблемы химии высоких энергий

**V Всероссийская конференция
(с приглашением специалистов стран СНГ)**



Материалы конференции

Москва 2012

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ РАН
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
ИМЕНИ А.Н. ФРУМКИНА РАН

Актуальные проблемы химии высоких энергий

**V Всероссийская конференция
(с приглашением специалистов стран СНГ)**

23-24 октября 2012 г.



Материалы конференции

Москва 2012

УДК 541.14+541.15+544.5

ББК 24.5

П 75

Актуальные проблемы химии высоких энергий.

V Всероссийская конференция (с приглашением специалистов стран СНГ). Материалы конференции.

ISBN 978-5-905888-08-3

Актуальные проблемы химии высоких энергий. V Всероссийская конференция (с приглашением специалистов стран СНГ)

23-24 октября 2012 г.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели оргкомитета:

чл.-корр. РАН Н.П. ТАРАСОВА

чл.-корр. РАН Б.Г. ЕРШОВ

Члены оргкомитета:

Акад. РАН Б.Ф. Мясоедов

Д.х.н. В.А. Колесников (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Д.х.н. И.Е. Макаров (ИФХЭ РАН)

Д.х.н. А.В. Пономарев (ИФХЭ РАН)

К.х.н. Э.П. Магомедбеков (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Ученый секретарь:

К.х.н. А.Б. Сазонов (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Д.х.н. В.И. Фельдман (МГУ им. М.В. Ломоносова)

Д.х.н. А.Н. Ермаков (ИНЭП ХФ РАН)

Д.т.н. А.В. Путилов (НИЯУ МИФИ)

Д.х.н. Ю.В. Сметанников (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

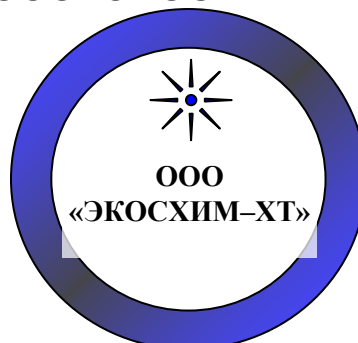
К.х.н. А.Б. Сазонов (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Российская академия наук

Малое предприятие РХТУ им. Д.И. Менделеева

ООО «ЭКОСХИМ-ХТ»



ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Б.Г. Ершов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, ershov@ipc.rssi.ru*

Действие ионизирующего излучения на целлюлозу при температуре ниже примерно 100-140 °С приводит к её деструкции, образованию молекулы углекислого газа и соединений с концевыми карбонильными и карбоксильными группами [1].

При электронно-лучевой обработке с высокой мощностью дозы (≥ 1 кГр/с) терморазогрев до 220-250 °С способствует протеканию высокоэнергетических процессов разложения целлюлозы или растительной биомассы. В результате ЭЛ-перегонки лигноцеллюлозного сырья образуется жидкий конденсат (~ 60 вес. %), газы CO₂ и CO (13-18 вес. %) и древесный уголь в остатке. Основу жидких продуктов составляют фурфурол и другие производные фуранов, которые являются эффективными компонентами альтернативных моторных топлив [2, 3].

Предлагается механизм цепного радиационно-термического разложения целлюлозы, катализируемого концевыми полимерными радикалами [4]. Обсуждается возможность и перспективы развития электронно-лучевых технологий конверсии растительной биомассы для получения жидкого моторного топлива и полупродуктов для крупнотоннажного химического синтеза.

Список литературы

1. Б.Г. Ершов // Успехи химии. 1998. 67. №10. С. 315.
2. A.V.Ponomarev, B.G.Ershov. In Wood Types, Properties and Uses. (Ed. L.F.Botannini). Nova Sci. Publ., New York, 2010. P. 41
3. А.В. Пономарев, Б.Г. Ершов // Альтернативная энергетика и экология. 2011. № 2. С. 48-57.
4. А.В. Пономарев, Б.Г. Ершов // Успехи химии. 2012. 81. №10. С. 1560.

ФОТОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В АТМОСФЕРЕ. ОБРАЗОВАНИЕ ЧАСТИЦ АЭРОЗОЛЯ.

А.Н. Ермаков^{*}, А.Е. Алоян^{**}, В.О. Арутюнян^{**}

*^{*}Институт энергетических проблем химической физики РАН, Москва,
ayermakov@chph.ras.ru*

*^{**}Институт вычислительной математики РАН, Москва,
aloyan@inm.ras.ru*

Современное состояние земного климата характеризуется глобальным потеплением, начавшимся в индустриальную эпоху и ускорившимся в последние десятилетия, вследствие роста выбросов антропогенных парниковых газов. Если о влиянии газов на тепловой баланс атмосферы известно достаточно хорошо, то данные о вкладе в тепловой баланс атмосферы аэрозоля в особенности частиц органического происхождения характеризуется значительной неопределенностью. Это обусловлено разнообразием химического состава органических аэрозолей (ОА), изменчивостью их массовой концентрации, размеров частиц и др., в том числе и вследствие влияния метеоусловий. Помимо выбрасываемых в атмосферу т.н. первичных частиц органического происхождения, значительная часть органического аэрозоля формируется в результате химических и фотохимических реакций, см., например, [1]. При этом в газовой фазе возникают как гидрофобные, так и гидрофильные органические соединения. Их скорость образования, зависит от окислительных свойств атмосферного воздуха, которые определяются кинетикой химических и фотохимических реакций.

В работе рассматривается фотохимия различных классов органических соединений (ОС) в атмосфере (алканы, алкены, терпены, изопрен, пинены и др.), а также кинетика и термодинамика процессов образования частиц органического аэрозоля в атмосфере.

Для моделирования процесса возникновения частиц ОА в атмосфере, т.е. определения условий их формирования и расчетов скорости образования необходимы данные о давлениях насыщения (P_i) индивидуальных (ОС). С этой целью в работе использовались базы данных NIST [2] и DDBST [3]. Для расчетов недоступных P_i , относящихся к низколетучим или нестойким ОС нами использовался метод инкрементов, разработанный в ряде работ, см., например [4].

В силу относительно высоких P_i для большинства индивидуальных ОС их переход в аэрозольную фазу рассматривался в рамках процесса конденсации на пылевых частицах и мельчайших частицах формирующихся в атмосфере т.н. сульфатного аэрозоля. Пример вычисленных нами значений т.н. коэффициентов распределения продуктов (K_i , м³/мкг [5]) фотохимических превращений ОС приводится в Таблице. Эти величины в соответствии с [5] вычислялись по формуле $K_i = R \cdot T \cdot 10^{-6} / M_i \cdot P_i$, м³/мкг. Здесь $R = 8.2 \cdot 10^{-5}$ м³·атм/моль·°К – универсальная газовая постоянная, 10^{-6} размерный коэффициент мкг/г, M_i – молекулярная масса индивидуального компонента г/моль, а P_i – его равновесное давление над поверхностью частиц аэрозоля, атм. Их температурные зависимости в типичных для тропосферы температурных условиях приводятся на Рис. Видно, что значения K_i достаточно сильно меняются с изменением температуры.

Таблица

№/№	PINT	PIP	ISN2	GPAN	ISNP	IAP	IALD	RIP
M_i , г/моль	231	186	147	137	211	150	100	118
$K_i(298)$, м ³ /мкг	0.026	0.01399	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	1.64	$8.9 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$

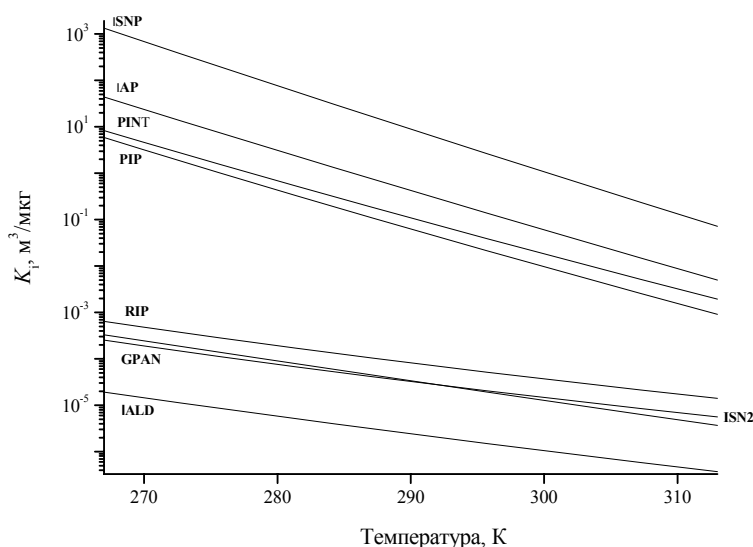


Рис. Температурные зависимости коэффициентов распределения ряда органических соединений, переходящих в аэрозольную фазу. **ISNP:** $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{OOH})(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{OH}$, **PINT:** $\text{ONO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OOH}$, **PIP:** $\text{HOC}_{10}\text{H}_{16}\text{OOH}$, **GPAN:** $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$, **IAP:** $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OOH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$, **RIP:** $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{OOH})(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$, **IALD:** $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCHO}$, **ISN2:** $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{OH}$.

Разрабатываемый блок фото и химических превращений индивидуальных ОС предназначен для включения в 3^{-х} мерную динамическую модель ИВМ РАН, с помощью которой станет возможным производить численное моделирование динамики переноса и химической (фотохимической) трансформации газовых и аэрозольных примесей в атмосфере в региональном и глобальном масштабах. До настоящего момента в рамках этой модели удавалось детально воспроизводить динамику процессов фотохимических и химических превращений оксидов азота и серы и образования композитных частиц в различных пропорциях включающих сульфат и нитрат аммония. При этом формирование аэрозоля рассматривается с момента начала нуклеации - возникновения частиц-зародышей конденсированной фазы и последующих процессов их укрупнения в результате конденсационного и агломерационного роста до

образования частиц микронного размера. Включение в эту модель фотохимического и кинетического модулей, описывающих образование в атмосфере частиц ОА, позволит с недоступной ранее детализацией моделировать процессы их формирования и переноса в региональном и глобальном масштабах. Это особенно актуально в период лесных и торфяных пожаров, подобных случившимся вблизи г. Москвы в период катастрофической жары летом 2010 г.

Предварительное численное моделирование динамики процесса формирования частиц органического аэрозоля производилось в работе в рамках боксовой модели с использованием интегратора Rkadapt, встроенного в пакет программ Mathcad13. При этом численно решалась система обыкновенных дифференциальных уравнений переноса ОС из газовой (газ) в конденсированную (конд) фазу и обратно. Начальные условия заимствовались при этом из результатов численного интегрирования системы дифференциальных уравнений, описывающих химические и фотохимические превращения суммы индивидуальных органических соединений в атмосфере в дневной период времени. С этой целью использовалась модель “Regional Atmospheric Chemistry Mechanism” (RACM) Stockwell [6], базирующаяся на модели “Regional Acid Deposition Model, version 2 (RADM 2)” [7] и ее более детальной версии EURO-RADM [8].

В докладе приводятся результаты предварительных расчетов кинетики и термодинамики образования ОА, вызванного химическими и фотохимическими процессами трансформации эмитируемых в атмосферу ряда индивидуальных первичных ОК естественного и антропогенного происхождения (алканы, алкены, терпены, изопрен, пинены и др.). Приведенный перечень веществ, как и продуктов, их трансформации в атмосфере, с достаточной полнотой передает данные мониторинга о содержании в воздухе различных классов органических соединений, в том числе и в экстремальные периоды времени (лесные и торфяные пожары).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 11-05-00282-а, 12-05-00236-а и 12-05-00278-а

Список литературы

1. R.J.Griffin, D.Dabdub, J.H.Seinfeld. J. Geophys. Res., **110**, D05304, doi:10.1029/2004JD005219, 11253, 2005.
2. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards 5 and Technology, Gaithersburg MD, <http://webbook.nist.gov>, March 2003. 11255, 11261
3. <http://www.ddbst.de/en/ddbst/index.php>
4. M.Capouet, J.F. Müller. Atmos. Chem. Phys. Discuss., **5**, 11249, 2005
5. J. F.Pankow. Atmos. Environ. **28**, 185, 11251,1994.
6. W.R.Stockwell, F.Kirshner, M.Kuhn. J. Geophys. Res., **102**, NO 22, 25847, 1997.
7. W.R.Stockwell, P.Middleton, J.S.Chang, X.Tang. J. Geophys. Res., **95**, 16343, 1990.
8. W.R.Stockwell, D.Kley. The EURO-RADM mechanism: A gas-phase chemical mechanism for European air quality studies. Forshungszentrum, Jülich, Germany, 1994.

**ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ В РАМКАХ
ИННОВАЦИОННОЙ ПРОГРАММЫ РАЗВИТИЯ
ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»**

А.В.Путилов, В.Н.Червяков

***Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Москва, VNChervyakov@mephi.ru***

Актуальным вопросом инновационного развития Госкорпорации «Росатом» является разработка новой технологической платформы атомной энергетики, базирующейся на технологии замыкания ядерного топливного цикла и реакторах на быстрых нейтронах. Выбор стратегического развития отрасли с переходом на новые технологии атомной энергетики обусловлен требованиями современного развития общества (обеспечение безопасности, решение вопросов ресурсозависимости, проблемы нераспространения ядерных материалов, экономические аспекты и пр.). Все эти вопросы напрямую связаны с взаимодействием излучения с веществом, следовательно, с решением проблем химии высоких энергий.

Несмотря на наличие опробованных технологий (например, реактор БН-600 успешно эксплуатируется более 25 лет), в многофункциональном цикле работы ядерных реакторов на быстрых нейтронах и пристанционных объектов остается ряд научно-технических вопросов, обусловленных высокоэнергетическим воздействием на материалы и необходимостью разработки новых процессов замкнутого ядерного топливного цикла. В представленной работе изложены узловые точки, требующие проработки научным сообществом, объединяющим специалистов из разных областей.

Ключевой проблемой является вопрос выбора оптимального ядерного топлива, по которому в настоящее время отсутствует промышленное производство и опыт массового использования. Потенциальные виды топлива обладают своими недостатками и преодоление их должно решаться на научной основе. Так, для карбидного топлива остаются вопросы по радиохимической переработке, получению необходимой стехиометрии, химическим и термомеханическим взаимодействиям с материалом оболочки, низкой пластичности. Металлическое топливо имеет ограничения по температуре сердечника до ~600 °С, страдает высоким распуханием на начальных стадиях облучения (до 20 % на 1% т.а.); требует применения металлического (натриевого) подслоя, не решен вопрос о химическом взаимодействии с материалом оболочки. У нитридного топлива недостаточно изучена термохимическая стабильность при высоких температурах в аварийных условиях; эластичность ниже, чем у оксидного топлива; а также возникает «проблема углерода-14». По карбонитридному и плотному керметному топливу требуется получение дополнительных данных о свойствах и определенных ресурсных испытаний.

Развитие новой атомной энергетики требует и создания новых конструктивных материалов, работающих при повреждениях до 200 сна, а также материалов для работе в свинце (теплоносителе в одном из типов реакторов на быстрых нейтронах). Нет окончательных решений о конструкции ТВЭЛов и ТВС для реактора со свинцовым теплоносителем (способ дистанционирования, форма и размеры вытеснителей и т.п.). А следовательно – есть проблема выбора материалов и их поведения при длительном облучении. Остается и обширное поле «общейядерных» научно-технических задач в

сфере разработки новых материалов и технологий их получения и обработки: аморфные и наноструктурные сплавы; альтернативные материалы для первой стенки ТЯР; повышение коррозионной стойкости конструкционных материалов при взаимодействии с топливом и теплоносителем, коррозионные проблемы. Фундаментальные знания в области химии высоких энергий помогут решить множество других задач в сфере атомной энергетики: разработка новейших технологий ионной и плазменной обработки материалов и изделий; разработка ультразвуковых средств контроля и исследования плотного топлива и конструкционных материалов в процессе их эксплуатации; разработка методик неразрушающих измерений теплофизических параметров твэлов с плотным топливом и др..

Глобальность поставленных задач и обилие технологических вопросов приводят к необходимости объединения компетенций ученых и специалистов из разных сфер деятельности (научной, технологической, экономической, социальной и т.п.) в рамках реализации масштабной Инновационной программы развития Госкорпорации «Росатом».

ПЕРСПЕКТИВЫ И ПРОБЛЕМЫ В РАЗВИТИИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

А.В.Пономарев

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,
Москва, ponomarev@ipc.rssi.ru*

Источники ионизирующих излучений являются основой для развития радиационно-химических технологий. В настоящее время большинство разработок радиационно-химических процессов ориентируется на применение ускорителей электронов (электронно-лучевые технологии).

Ведущими отечественными производителями технологических ускорителей являются Научно-исследовательский институт электрофизической аппаратуры им. Д.В.Ефремова (г. Санкт-Петербург, НИИЭФА) и Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск, ИЯФ СО РАН).

Номенклатура ускорителей у обоих предприятий довольно широкая. НИИЭФА может разработать, изготовить и поставить заказчику:

- ускорители без индивидуальной радиационной защиты (ИРЗ) с энергией 0.4-2.0 МэВ мощностью до 100 кВт;
- ускорители с ИРЗ вертикального и горизонтального исполнения с энергией 0.4-0.75 МэВ мощностью до 50 кВт;
- ускоритель "Электрон-10" для двустороннего облучения рулонных материалов;
- ускоритель "Электрон-23" с энергией 0.8-1.0 МэВ мощностью до 500 кВт (находится на испытаниях и доводке на стенде НИИЭФА).

ИЯФ СО РАН выпускает разнообразные, хорошо зарекомендовавшие себя во всем мире, технологические и исследовательские ускорители двух серий: ИЛУ (энергия от 0.6 до 4.0 МэВ, мощность до 50 кВт) и ЭЛВ (энергия от 0.2 до 2.5 МэВ, мощность до 500 кВт).

Появление новых ускорителей с единичной мощностью 400-500 кВт существенно расширяет возможности для разработки и внедрения крупнотоннажных электронно-лучевых производственных процессов.

Помимо ускорителей оба предприятия выпускают и разрабатывают основное технологическое оборудование для электронно-лучевого модифицирования материалов - реакционные камеры, транспортирующие устройства и т.п.

Особое внимание при планировании и развитии электронно-лучевых технологий уделяется разработкам, обеспечивающим неоспоримые преимущества перед альтернативными методами (пиролизом, катализом, фотохимией, плазмохимией и др.). Целесообразно, чтобы развиваемые электронно-лучевые технологии давали продукты, которые нельзя или очень дорого получать альтернативными методами.

К числу хорошо зарекомендовавших себя и широко используемых во всем мире относятся электронно-лучевые методы:

- инактивации биологической деятельности (радиационная стерилизация, дезинфекция, дезинсекция и т.п.);
- модифицирования материалов (радиационная сшивка, отверждение, резка, сварка, упрочнение и т.п.).

Эти направления, несомненно, должны получить дальнейшее развитие в рамках создаваемой Технологической платформы «Радиационные технологии».

Вместе с тем, есть еще ряд направлений, где электронно-лучевые методы, по нашему мнению, являются наиболее конкурентоспособными по сравнению с альтернативными технологиями. К этим направлениям относятся:

- разрушение стойких дисперсных систем с целью очистки коллоидных стоков, разделения водно-органических эмульсий и суспензий, фиксации аэрозолей, получения наноматериалов и др.;
- органический синтез (фазовые превращения типа «газ-в-жидкость», «газ-в-твердое», «жидкость-в-твердое» при переработке замещенных и незамещенных алканов, синтез-газа, крекинг-газа, природного газа и т.п.) с получением топливных смесей и базовых продуктов нефтехимии;
- крекинг высокомолекулярного сырья (биомасса, синтетические и природные полимеры и макромолекулы) с получением топливных смесей и базовых продуктов нефтехимии.

Кроме того, чрезвычайно важными аспектами развития электронно-лучевых технологий должны стать:

- вузовская подготовка молодых специалистов в области радиационной химии и технологии;
- оснащение ВУЗов и институтов РАН ускорительной техникой;
- разработка учебных пособий по электронно-лучевым методам и технологиям.

ПОЗИТРОНИЙ, КАНЦЕРОГЕНЫ И АНТИКАНЦЕРОГЕНЫ

В.М. Бяков¹⁻³, С.В. Степанов¹⁻²

¹ *МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 119899, Россия*

² *ГНЦ РФ ИТЭФ, Б. Черемушкинская, 25, 117218 Россия*

³ *РХТУ им. Д.И. Менделеева, Миусская ул., 9, 125047, Россия
byakov@itep.ru*

Настоящая работа – пример возможного применения одного из ядерно-физических исследований фундаментального направления для решения важной проблемы, связанной с охраной здоровья людей.

Технический прогресс вынуждает нас все больше соприкасаться с новыми и новыми химическими соединениями, многие из которых оказываются канцерогенами. С водой, пищей и даже лекарственными препаратами они поступают в организм человека. Химические канцерогены -- основной источник онкологических заболеваний. Традиционные методы испытания на канцерогенность в экспериментах на животных в силу своей дороговизны и длительности не позволяют охватить весь поток соединений, поставляемых промышленностью. По данным Euronews только в странах Европейского Сообщества ежедневной проверке на канцерогенность подлежит до 100 химических веществ. Это совершенно непосильная задача для современных методов анализа. Поэтому создание быстрого метода выявления канцерогенных свойств химических веществ, включая наноматериалы, представляет собой актуальную задачу.

Идея метода основывается на объединении результатов исследований в области биологии и радиационной химии:

1) в конце прошлого века американскими исследователями было показано, что молекулы канцерогенных веществ являются сильными электрофилами [1], в частности, они эффективно захватывают трековые электроны, возникающие при прохождении ионизирующих частиц через конденсированную среду [2];

2) согласно разработанному в ИТЭФ механизму [3], образование атома позитрония (Ps), со значительной вероятностью возникающего в молекулярных конденсированных средах при прохождении через них быстрого позитрона, происходит после торможения его, в результате соединения позитрона с одним из термализованных электронов его трека. Отсюда ясно, что добавление в раствор (моделирующий внутриклеточную среду) канцерогенных молекул должно приводить к подавлению вероятности образования атома Ps , тем более сильному, чем выше канцерогенная активность исследуемого вещества.

Процедура выявления канцерогена такова [4]. Слабый источник позитронов помещают в жидкость, моделирующую внутриклеточную среду, и измеряют в ней с помощью позитронного аннигиляционного спектрометра вероятность образования Ps . Растворяют в жидкости тестируемое на канцерогенность вещество S . Измеряют вероятность образования Ps в растворе. Акцептирующее трековые электроны вещество S будет приводить к уменьшению вероятности образования Ps в отношении $\sim 1/(1+q_s C_s)$, где C_s -- концентрация тестируемого на канцерогенность вещества S . Определяемый отсюда коэффициент ингибирования q_s и служит мерой канцерогенной опасности вещества S . Длительность измерения составляет около часа.

Проведенные испытания разных химических соединений, как канцерогенов, так и неканцерогенов, показали, что при прохождении быстрых позитронов через канцерогенные вещества или их концентрированные растворы вероятность образования Ps не превышает (1-2) %. Напротив, в веществах, не являющихся канцерогенно опасными, она составляет десятки процентов [5-7].

Полученные результаты, демонстрируя перспективность позитронного метода, стимулируют дальнейшее изучение его применимости к выявлению канцерогенных свойств веществ самых разных классов, с которыми мы соприкасаемся, включая наноматериалы. Их свойство ингибировать образование Ps также было продемонстрировано, правда, пока лишь на нескольких примерах.

Важное направление позитронных исследований видится в поиске антиканцерогенов, веществ, которые подавляют действие находящихся в организме канцерогенов. Ps метод дает такую возможность [6].

Позитронная спектроскопия может оказаться полезным инструментом также для ранней диагностики онкологических заболеваний.

Выявление канцерогенной опасности веществ посредством позитронной диагностики намного проще, быстрее и дешевле в сравнении с другими существующими методами.

К сожалению, полное отсутствие финансирования этих работ не позволяет превратить имеющиеся наработки в эффективный метод, доступный для использования контрольными, санитарными и медицинскими учреждениями.

Список литературы

1. E.C. Miller, Cancer Res. 38 1479 (1978) and references therein.
2. G.E. Bakale "A Carcinogen-Screening Test Based on electrons", p.561 in "Linking the Gaseous and Condensed Phases of Matter. The Behaviour of slow Electrons". L.G. Christophorou, E. Illenberger and W. Schmidt (eds.), Plenum Press, New York, 1994
3. V.M. Byakov, Int. J. Radiat. Phys. Chem. 8, 283 (1976)
4. Патент No 2307342 «Способ тестирования веществ на канцерогенность» (Госреестр изобретений РФ 27.09.2007 г.).
5. V.M. Byakov, S.V. Stepanov, O.P. Stepanova, Material Science Forum 607, 223 (2009)
6. V.M. Byakov, S.V. Stepanov, O.P. Stepanova, Physica Status Solidi C6, No 11, P. 2503 (2009)
7. V.M. Byakov, S.V. Stepanov, O.P. Stepanova "Positron Method for Diagnostic of Carcinogens". Proceedings of the 10-th and 11-th International Moscow Schools of Physics. (35th and 36th ITEP Winter Schools of Physics)

РОЛЬ РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ В СОВРЕМЕННОЙ НАНОТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

А.А. Ревина, Э.П. Магомедбеков,

Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии

PXTU им. Д.И. Менделеева.

Alex_revina@mail.ru, 8(495)9554017

В наши дни пристальное внимание исследователей сосредоточено на получении и изучении свойств наночастиц металлов в коллоидном состоянии. Майкл Фарадей (1857 г.) синтезировал коллоидное золото с размером частиц от долей мкм до 10 нм. В первой половине XX века были выполнены работы проф. Н.А. Бах, акад. А.Н. Фрумкиным, Н.А. Балашовой (1923 г.) по электрохимии платиновых золей и показано, что их можно использовать в качестве активных микроэлектродов. В 1946 г. А.Н. Фрумкиным в ИФХ АН СССР было создано новое научное направление - изучение воздействия радиации на вещества и материалы. Среди первых работ под руководством Н.А. Бах была выполнена докторская работа Е.М. Нанобашвили (1954) «Исследование радиационной стабильности коллоидных растворов солей металлов и их оксидов».

В отделе электрохимии ИЭЛ РАН в лаборатории радиационной химии, руководимой проф. Н.А. Бах, был создан метод импульсного радиоллиза для изучения короткоживущих промежуточных продуктов на базе ускорителя электронов У-12 (1968-1969 гг.; В.И. Петровский, Д.М. Зорин). Изучение реакционных центров в водных и водно-органических растворах в присутствии ионов металлов (Ershov B.G.,

Henglein A., 1993, Ревина А.А. 1997), что определило «радиационно-химический» подход к синтезу наночастиц металлов и функциональных наноматериалов.

Использование обратных мицелл в качестве микрореакторов для формирования наночастиц металлов позволило разработать метод радиационно-химического синтеза стабильных наноагрегатов и получение на их основе композитных материалов с *наноразмерной структурой* (Ревина А.А. 1997) и уникальными свойствами - оптическими, химическими, магнитными, антикоррозионными, и высокой активностью и селективностью в процессах катализа, преобразования и хранения энергии.

Возрастающая роль радиационной химии в области фундаментальных и прикладных исследований в современной нанотехнологии очевидна и связана с ее потенциалом в изучении гомогенных и гетерогенных систем при одновременном воздействии различных физико-химических факторов и широком варьировании условий в процессе создания наноструктурных ансамблей с заданными свойствами.

При радиационно-химическом синтезе (РХ) стабильные наночастицы металлов образуются за счет реакции восстановления ионов металлов гидратированными электронами, e^-_{aq} , или другими восстановительными частицами, (например, гидроксизопропильными радикалами), генерированными ионизирующим излучением (γ -лучи ^{60}Co , ускоренными электронами) в *деаэрированных* водно-органических обратно-мицеллярных растворах состава – $\text{Me}^{n+}/\text{H}_2\text{O}/\text{ПАВ}/\text{изооктан}$. Доза облучения 1÷5 Мрад (10÷50 кГр). В основном используются НЧ металлов, синтезированные методом «молекулярной сборки» (лаборатория нанокомпозитных материалов «ООО Ланаком») на основе реакций радиационно-химического (RadChem) и химического

(Chem) восстановления ионов металлов и последующего формирования наноразмерных структур и в РХТУ им. Д.И. Менделеева (источник γ ^{60}Co , РХМ- γ -20) в обратных мицеллах в качестве микрореакторов [1-3]. Схема обратной мицеллы представлена на рис. 1.

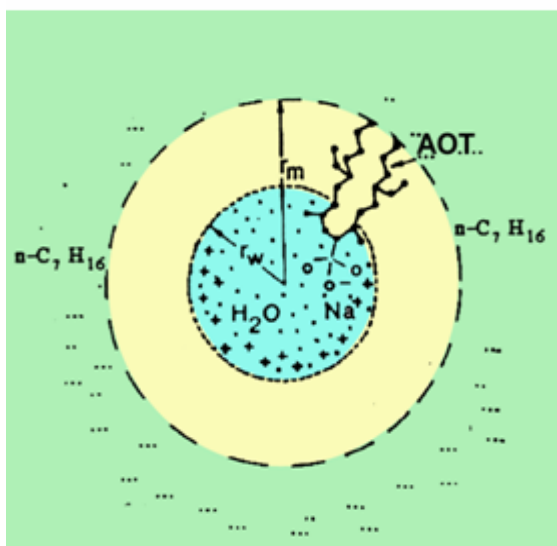


Рис. 1. Схема обратной мицеллы:
 r_m и r_w – радиусы мицеллы и водного пула. Для r_w используется выражение:
 $r_w \sim k \times \omega$; $\omega = 1 - 20$; $\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$.

ω_i от 1.0 до 10.0. При этом концентрация ионов металла в водном пуле остается постоянной и равной $[\text{Ag}^+]_{\text{в.п.}}$, в то время как в ОМР, $[\text{Ag}^+]_{\text{ОМР}}$ увеличивается пропорционально.

Преимуществом метода является стабильность наночастиц, возможность использовать различные методы изучения свойств наночастиц в жидкой фазе: UV-VIS

спектрофотометрия, люминесцентный анализ, ВЭЖХ, ГХ, ТСХ и фотонная корреляционная спектроскопия и др. Полученные результаты, подтверждают - формирование, стабильность наночастиц, их эволюционные изменения (при контролируемых и заданных условиях), позволяют определять не только свойства, но и функциональную активность самих наноструктурных образований, но и супрамолекулярных ансамблей, биметаллических частиц и нанокомпозитных материалов, включая полимерные слои на их основе [4]. Развитию этих работ по нанотехнологии на кафедре ХВЭ и радиационной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева способствовал опыт работы по изучению природы растворителя на антиоксидантные свойства природных пигментов в обратно мицеллярных растворах (Ревина А.А., Антропова И.Г., Фенин А.А.). Но еще больше глубокая интуиция физхимика, профессора В.И. Ермакова, участие Д.А. Танасюка позволили определить дальнейшее направление и стратегию работ по синтезу наночастиц металлов в обратных мицеллах - без понимания *физико-химических основ* обратно-мицеллярных растворов, относящихся к высокоорганизованным системам, пытаться понять «аномальные» свойства получаемых в них наноразмерных структур - нельзя.

Получены результаты, которые подтверждают уникальные свойства НЧ металлов, их высокую адсорбционную способность, каталитическую (Ag, Pd Pt, Rh, Ru, Re)[3], высокую антикоррозионную активность (НЧ Zn и НЧ Fe). В последние годы разработаны составы различных нанокомпозитных материалов на основе наноразмерных частиц металлов, протонпроводящих полимеров, углеродных нанотрубок [7] и наноразмерных порошков кремнезема, которые обладают высокими каталитическими и электрокаталитическими свойствами и испытываются в качестве потенциальных нанокомпозитов для электродов топливных элементов. Методом радиационно-химического внедрения НЧ металлов в полимерные и твердотельные носители разной степени пористости, присутствующих в момент жидкофазного синтеза в реакторе (*in situ*) позволяет формировать наночастицы в мелких порах. Таким образом были получены модифицированные наночастицами палладия и платины пластинки из пористого кремния и испытаны в качестве электродов для топливных элементов.

В настоящее время ионообменные мембраны находят широкое применение в различных сферах современных технологий. Для электрохимических исследований и изготовления низкотемпературных топливных элементов наиболее часто применяются перфторированные сульфокатионитовые протонпроводящие мембраны типа «Нафтион» (фирма Дюпон, США) и их российские аналоги – мембраны типа МФ-4СК. Важным направлением является создание новых нанокомпозитных материалов на основе перфторированных протонпроводящих мембран и наночастиц металлов и изучение их свойств и функциональной активности [5,6,].

Высокоорганизованные коллоидные системы на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) в течение последних лет привлекают все больший интерес ученых, направленный на выяснение специфики проявления химической активности различными соединениями под воздействием влияния структуры микрогетерогенной среды. Объектами таких систем являются наночастицы в обратно-мицеллярной среде. Проблему структурно-энергетических свойств воды и растворов на границе раздела фаз поднял очень своевременно ам. биофизик [Дж. Поллак 2008] и В.Н. Воейков. (Фундаментальная роль воды в биоэнергетике. 2009).

Выявление роли динамических эффектов и структуры микрогетерогенной среды, т.е продолжение работ *Русанова А.И.* (1967), использование электрофизических

методов для изучения состояния воды и водных растворов ионов металлов в самоорганизованных обратно-мицеллярных системах позволит найти более совершенные способы управления свойствами, структурой и функциональной активностью нанокompозитных материалов [7-10].

1. Ревина А.А.. Патент РФ № 2212268. 2003. Система модифицирования объектов наночастицами. Приоритет 10.08.2001г
2. Ревина А.А.. Патент РФ № 2312741. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. Бюл. № 35. 20.12.2007. (Chem). Приоритет 07.04.2006 г.
3. А.А. Ревина, А.Н. Кезиков, А.И. Козлов, Э.П. Магомедбеков, В.Н.Грунский. Патент РФ № 2270831. Способ жидкофазного каталитического алкилирования анилина. Бюл. №6. 2006.
4. Ревина А.А., А.Г. Докучаев, Е.Б. Хайлова, М.Г. Тедорадзе. Оптические и электрические характеристики полимерных пленок, модифицированных наноструктурными агрегатами, ХВЭ. 2000. Т. 43. № 1. С. 11.
5. Kudryavcev V.B., Figovski O.L. Revina A.A. Egorova E.M. The use of nanotechnology in production of bioactive paints and coatings // The Journal of «Scientific Israel-Technological Advantages». 2003. N 5. P. 209.
6. Антонов А.Ю., Боева О.А., Ревина А.А и др., Влияние размерных эффектов нанесённых металлических частиц на каталитическую активность систем в реакциях гомомолекулярного изотопного обмена водорода. Персп. материалы Спец. выпуск (10), Москва, 2011, с. 268-274.
7. Ревина А.А. Нанокompозиты на основе углеродных нанотрубок и наночастиц металлов . Научная сессия НИЯУ МИФИ-2012. Т.1. С.172.
8. Яштулов Н.А., Большакова А.Н., Ревина А.А., Флид В.Р. Металлополимерные нанокompозиты на основе наночастиц платины для химических источников тока.// Известия РАН. Серия химическая. 2011. Т. 60. №8. С. 1557-1561.
9. Ревина А.А., Бусев С.А., Пономарев А.Н.Спектрофотометрическое исследование внедрения наночастиц палладия в перфторированную сульфокатионитовую мембрану МФ-4СК//Сб. тез. XI Межд. Конф. «Современные проблемы адсорбции», посвященная 110-летию со дня рожд. акад. Дубинина М.М. “ Modern Problems of adsorption” dedicated to the 110-th anniversary of academician M.M. Dubinin . Москва-Клязьма, 24-28 октября 2011, с.326.
10. Танасюк Д.А., Ревина А.А., Ермаков В.И. Состояние воды в обратных мицеллах по данным ИК и ПМР/ Наукоемкие технологии 2012. Т. 13. № 2. С. 9-15.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКОТОКСИКАНТОВ И СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ ЭКСИЛАМП

И.В. Соколова, О.Н. Чайковская, Н.О. Вершинин, Н.Г. Брянцева

***Национальный исследовательский Томский государственный
университет, Томск, sokolova@phys.tsu.ru***

Вовлечение в производственную сферу огромного количества природных ресурсов, синтез новых материалов и веществ, неудержимый рост количества и объемов выпускаемой продукции привели к появлению глобальной проблемы, связанной с утилизацией и захоронением отходов производства и потребления. Появилась необходимость в пересмотре старых и разработке новых технологий, направленных на сбережение ресурсов и охрану окружающей среды. Методы химии высоких энергий: радиационно-химические, фотохимические, плазмохимические в последнее время все шире используются в современных природоохранных технологиях.

При фотохимических методах чрезвычайно большое значение имеют характеристики источников излучения. Наряду с исследованиями лазеров изучались условия получения спонтанного ультрафиолетового излучения (УФ) или вакуумного УФ-излучения (ВУФ) эксимерных и эксиплексных молекул. Было обнаружено, что часто способы и режимы возбуждения эксимерных и эксиплексных сред, имеющие ограниченные возможности для получения лазерной генерации, пригодны для формирования спонтанного излучения.

Эксилампы, как источники спонтанного излучения, являются сравнительно молодым семейством источников света. Физическими и техническими предпосылками для фотохимических применений являются следующие свойства эксиламп [1]:

- узкополосный спектр излучения (за исключением многополосных эксиламп);
- высокая энергетическая светимость в областях длин волн, где отсутствуют эффективные источники излучения других типов;
- отсутствие ртути в составе газовой смеси, что лучше соответствует экологическим стандартам;
- широкие возможности в конструктивном исполнении, так как эксилампы обладают определенной геометрической гибкостью, обеспечивая возможность облучения различных объектов и сред;
- энергии фотонов от 3 до 10.5 эВ, достаточные для применения практически во всех известных фотопроцессах, в которых необходимо УФ или ВУФ-излучение;
- значительные полезные сроки службы (от 1000 до 10000 часов).

В данной работе мы рассмотрим применение эксиламп для изучения фотопревращений в органических экотоксикантах и сенсibiliзаторах. Объектам исследования были в качестве экотоксикантов выбраны 2,4-дихлорфеноксусуная

кислота (2,4-Д), и 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ), химическая чистота 95 % (фирма «Aldrich»). Исследуемая концентрация веществ в водных растворах варьировалась от 5×10^{-5} до 2×10^{-3} М. В качестве источников УФ излучения для фотохимических исследований использовались импульсные эксилампы KrCl с длиной волны излучения $\lambda_{\text{изл}} = 222$ нм и XeBr ($\lambda_{\text{изл}} = 283$ нм). Лампы имеют следующие параметры: $\Delta\lambda = 5-10$ нм, $W_{\text{пик}} = 18$ мВт·см⁻², $f = 200$ кГц, длительность импульса 1 мкс. Выбор источников облучения был связан с тем, что УФ излучение с длиной волны $\lambda_{\text{изл}} \sim 222$ нм поглощается высоколежащими электронно-возбужденными состояниями исследуемых молекул. Из этих состояний возможен переход на фотодиссоциативные состояния, которые участвуют в реакции фоторазрыва связей О-Н, С-С и С-Cl. Следствием этого является увеличение эффективности фотопревращений молекул по сравнению с другими источниками излучения. При облучении длиной волны $\lambda_{\text{изл}} \sim 283$ нм возможно прямое заселение фотодиссоциативного состояния, участвующего в реакции фоторазрыва связи С-Cl. Водные растворы объемом 50 мл при pH = 5,6 облучали при постоянном перемешивании, расстояние от лампы до облучаемого раствора составляло 9,5 см. За время облучения (15-120 мин) поглощенная исследуемым раствором энергия составляла $1 \div 10$ Дж/см³. Спектры поглощения 2,4-Д и 2,4-ДХФ до и после облучения регистрировали с помощью спектрофотометра *UV-Vis Spectrometry UNICAM* (США). Спектры флуоресценции и биолюминесценции регистрировали на флуориметре *Cary Eclipse* (Австралия). Оценку токсичности продуктов фототрансформации 2,4-Д проводили с помощью биолюминесцентного биотеста Микробиосенсор-677Ф на основе лиофильно высушенных люминесцентных бактерий *Photobacterium phosphoreum*, производимого в Институте биофизики СО РАН (Россия) по ранее описанной методике [2]. Биodeградебельность растворов до и после облучения оценивали по соотношению биологического и химического потребления кислорода (БПК₅/ХПК) [3]. Для определения БПК₅ использовали активный ил (АИ) с очистных сооружений г. Томска.

В процессе облучения происходит трансформация 2,4-Д до различных фотопродуктов, включая как дехлорированные, так и хлорсодержащие соединения, но не минерализация исходного токсиканта до CO₂. Фотохимическая трансформация 2,4-Д при воздействии KrCl и XeBr эксилампами сопровождается образованием одинакового качественного состава доминирующих фотопродуктов, но отличается динамикой изменения концентраций фотопродуктов в течение облучения.

Оценка токсичности 2,4-Д и продуктов фотолиза после облучения KrCl и XeBr эксилампами показала, что после воздействия УФ-излучением биолюминесцентный индекс увеличивался, то есть токсичность растворов уменьшалась (табл. 1).

Таблица 1. Соотношение БПК₅/ХПК, оценка общего органического углерода (C_{орг}) и токсичности водных растворов 2,4-Д (C = 2×10^{-3} М) до и после УФ облучения

Эксилампа	Время облучения, мин	Биолюминесцентный индекс БИ= I/I_0	C _{орг} , мг/см ³	БПК ₅ /ХПК
-	-	0,58	187	0,1
KrCl	60	0,73	179	0,2
	120	0,69	170	0,15
XeBr	60	0,98	182	0,11
	120	0,87	175	0,14

Таким образом, биолюминесцентный тест показал, что облучение растворов гербицида не приводит к увеличению токсичности раствора. Кроме того, получено, что фототрансформация сопровождается процессами дехлорирования и образованием соединений хиноновых структур. После облучения водных растворов 2,4-Д в течение 120 мин концентрация гербицида снижалась на 60-70% в зависимости от используемого источника излучения.

Убыль 2,4-ДХФ после 60 мин облучения KrCl эксилампой составила примерно 80 %, XeBr – около 70 %. Фототрансформация 2,4-ДХФ сопровождалась дехлорированием и замещением атома хлора гидроксильной группой с образованием 2-гидрокси-4-хлорфенола и 2-хлор-4-гидроксифенола.

При переносе энергии с фотосенсибилизатора можно заселить те электронные состояния молекулы, которые не заселяются непосредственно при поглощении излучения в случае прямого фотолиза [4]. Изучены фотосенсибилизаторы на основе замещенных кумаринов: 2-гидразо-3,4-циклопентил-14,14-диметилпиранокумарин (KC1); 2-гидразо-3,4-циклогексил-7-метоксикумарин (KC2); 3,4-фенил-4',5'-циклогексилпсорален (KC3); 4'-метил-3,4-циклогептилпсорален (KC4); 4',5'-диметил-3,4-циклогексилпсорален (KC5). Синтез всех исследованных соединений проводился коллективом ученых В.П. Хиля, В.В. Ищенко и Я.Л. Гаразд в Киевском национальном университете им. Тараса Шевченко (г. Киев, Украина).

Таблица 2 – Квантовые выходы фотораспада исследованных молекул под действием XeCl*- эксилампы

Растворитель	Соединение					
	KC1	KC2	KC3	KC4	KC5	8-МОП
Этанол	0,002	0,004	0,004	0,007	0,006	0,004
Этанол+вода	н/р	н/р	0,032	0,005	н/р	0,003

Данные таблицы 2 показывают, что все исследованные соединения обладают высокой фотостабильностью под действием излучения эксилампы. Установлено, что 4'-метил-3,4-циклогептилпсорален обладает наилучшими фотосенсибилизирующими свойствами, и может быть рекомендован для использования в качестве $\pi\pi^*$ -сенсибилизатора для фотомедицинских и природоохранных применений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ на поддержку ведущей научной школы (№ НШ-512.2012.2) и гранта РФФИ № 12-02-31681_мол_a.

Список литературы

1. Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применения / А.М. Бойченко, М.И. Ломаев, А.Н. Панченко, Э.А. Соснин, В.Ф. Тарасенко. – Томск : STT, 2011. – 512 с.
2. Tchaikovskaya O., Sokolova I., Mayer G., Karetnikova E., Lipatnikova E., Kuzmina S., Volostnov D. // Luminescence. 2011. V. 26. P. 156.
3. Ledger T., Pieper D. H. and González B. // Appl. Envir. Microbiol. 2006. No. 72. P. 2783.
4. R. Wayne, Principles and Application of Photochemistry, Oxford University Press, 1988, – 304 p.

КИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ РАСТВОРЕННЫХ В ВОДЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

А. А. Гущин, В.И. Гриневич, Т. В. Извекова, В. Я. Шулык

ФГБОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», a_guschin@bk.ru

Хлорорганические вещества и материалы широко используются в промышленности в различных отраслях. Однако образующиеся при этом промышленные отходы представляют серьезную экологическую проблему, прежде всего связанную с тем, что в определенных условиях их обезвреживание может привести к синтезу диоксинов и диоксиноподобных соединений. Только в России ежегодно образуется более 100 тыс. тонн подобных отходов. Поэтому решение проблемы утилизации хлорорганических отходов является актуальной задачей.

Целью данного исследования было выявление закономерностей разложения растворенных в воде хлорорганических соединений (ХОС) (на примере, тетрахлорметана) в плазме барьерного разряда (БР).

Выбор в качестве объекта исследования тетрахлорметана обусловлен тем, что из-за сравнительно низких температур кипения и значительно более высокой, чем у полициклических ароматических углеводородов, растворимости в воде (около 1 г/л при 25 °С) алкилхлориды широко распространились в окружающей среде. Особо летучие соединения могут проникать даже через бетонные стенки канализационных систем, попадая, таким образом, в грунтовые воды. Поскольку у хлоралканов и хлоралкенов явно выражен липофильный характер, они накапливаются в жировых тканях организма, что и определяет их накопление в отдельных звеньях трофической цепи.

Эксперименты проводились на установке, основным элементом которой служил плазмохимический реактор (рис. 1). Барьерный разряд возбуждался приложением переменного напряжения 16 кВ с частотой 50 Гц. Расход газа (технический O_2) был постоянным и составлял 3,36 см³/с при н.у., а объемный расход растворов органических соединений изменялся в диапазоне 0,01 ÷ 0,2 см³/с. Раствор в пленочном режиме стекал по поверхности пористого материала – стеклоткани [1, 2]. Концентрация тетрахлорметана в воде до и после обработки определялись хроматографическим методом [3].

Было установлено, что при обработке модельных водных растворов тетрахлорметана, что эффективность деструкции составляет не менее 90 % (рис. 2). Эксперименты показали, что уменьшение объемного расхода модельного раствора, а, следовательно, увеличение времени контакта обрабатываемой жидкости с зоной разряда оказывает существенное влияние на степень деструкции CCl_4 .

Так, при времени контакта 0,87 с содержание тетрахлорметана в модельном растворе уменьшилось в 15 раз, а при 3,6 с – в 56 раз. Увеличение времени контакта жидкости с разрядной зоной в 3 раза (от 0,87 до 3,6 с) приводило к снижению концентрации загрязнителя в растворе в среднем в 4 раза.

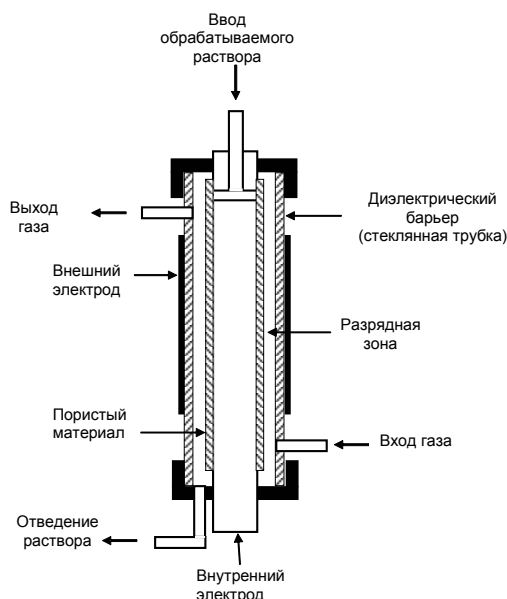


Рис. 1. Схема реактора барьерного разряда

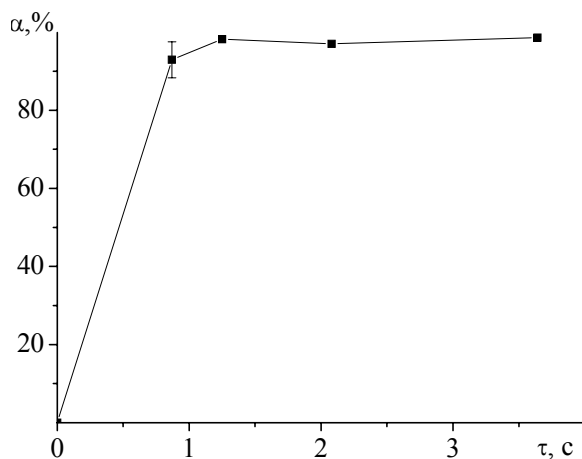


Рис. 2. Зависимость эффективности разрушения тетрахлорметана в БР от времени контакта очищаемой жидкости с разрядной зоной реактора

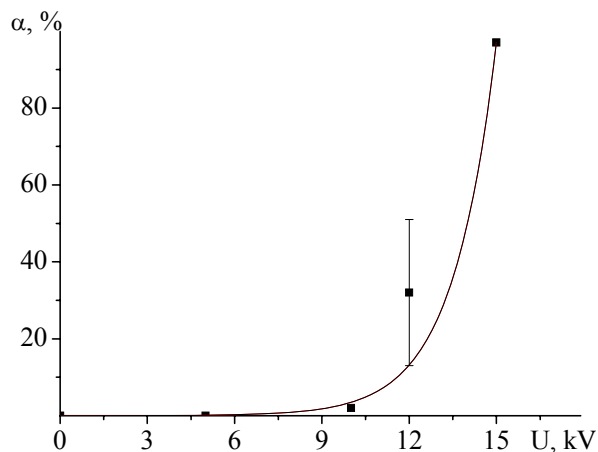
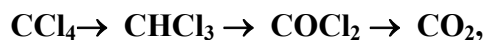


Рис. 3. Степень разложения тетрахлорметана как функция напряжения при разрушении в ДБР

Ход кинетической кривой позволяет сделать вывод, что разрушение тетрахлорметана протекает эффективно даже при минимально возможном, в условиях проведения эксперимента, времени контакта раствора с зоной плазмы (1,25 с), и дальнейшее его увеличение не приводит увеличению процесса разложения CCl_4 (в пределах погрешности).

На рис. 3 показано влияние увеличения приложенного напряжения (и, соответственно, вкладываемой в разряд мощности) на эффективность разложения CCl_4 . Данные говорят о том, что при увеличении напряжения степень разложения описывается возрастающей кривой, достигает максимума при напряжении 15 кВ (при мощности 10 Вт). Полученная зависимость является тривиальной, так как с увеличением мощности, подводимой к разрядной зоне, возрастает и концентрация активных частиц, как в газовой фазе, так и в растворе. Дальнейшие эксперименты проводились при указанной мощности.

Высокая эффективность процесса деструкции тетрахлорметана позволяет сделать предположение, что в качестве одного из продуктов деструкции может быть свободный хлор. Кроме того, согласно [4] окисление CCl_4 может протекать по следующему механизму:



т.е. возможно образование фосгена в качестве промежуточного продукта окисления CCl_4 . Концентрация фосгена после обработки модельных растворов, как в жидкой, так и в газовой фазе на выходе из реактора, была ниже предела обнаружения. Кроме того, хлорид-ионы и «активный» хлор в воде после обработки не были обнаружены. Таким образом, можно сделать предположение, что хлор, входящий в состав тетрахлорметана, при обработке модельных растворов в ДБР, переходит в Cl_2 .

Наряду с определением химических показателей, осуществлялся контроль токсичности воды методом биотестирования с использованием тест-объектов ракообразных *Daphnia magna* (дафнии) и одноклеточных зеленых водорослей *Chlorella Vulgaris* Beijer (Хлорелла). Результаты биотестирования приведены в табл. 1. Как видно из представленных результатов даже водные растворы обладают токсичностью, однако для дафний LT_{50} возрастает с 53 ч до 105 ч, а для хлорелл изменение численности изменяется с +60 до +13 %. Т.е. токсичность обработанных растворов снижается.

Таблица 1

Оценка токсичности модельного раствора после БР

Время контакта, с	Дафнии		Хлореллы	
	LT_{50} , ч	Токсический эффект	изменения численности, %	Токсический эффект
До очистки ($C_{\text{CCl}_4} = 0,5$ мг/л)	53	Острая токсичность	+60	Токсичная
0,87 ($C_{\text{CCl}_4} = 0,035$ мг/л)	61	Острая токсичность	+36	Среднетоксичная
1,25 ($C_{\text{CCl}_4} = 0,009$ мг/л)	105	Хроническая токсичность	+13	Слаботоксичная
2,08 ($C_{\text{CCl}_4} = 0,015$ мг/л)	98	Хроническая токсичность	+17	Слаботоксичная
3,64 ($C_{\text{CCl}_4} = 0,007$ мг/л)	84	Острая токсичность	+43	Среднетоксичная

На основании кинетических данных и экспериментов по определению токсичности были определены оптимальные условия проведения процесса очистки воды от тетрахлорметана: время контакта модельного раствора с разрядной зоной – 1,25 с; напряжение разряда – 15 кВ.

Таким образом, БР можно применять в процессах обезвреживания опасных высокотоксичных хлорорганических отходов.

Выводы

1. Совокупность полученных данных показывает, что барьерный разряд может быть использован для деструкции тетрахлорметана, растворенного в воде с эффективностью деструкции не менее 90 %.
2. На основании результатов химического анализа и биотестирования определены оптимальные условия проведения процесса очистки воды от тетрахлорметана в барьерном разряде: время контакта модельного раствора с разрядной зоной – 1,25 с; напряжение разряда – 15 кВ.

Список литературы

1. Гриневич В.И., Гушин А.А., Пластинина Н.А. Деструкция фенола и синтетических поверхностно-активных веществ, растворенных в воде, при электрохимическом воздействии совместно с озонированием. - Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 2. С. 130-134.
2. Гушин А.А., Гриневич В.И., Извекова Т.В., Шулык В.Я. Study of destruction processes of synthetic surface-active substances (surfactants) in barrier discharge. - Chemistry journal of Moldova. General, Industrial and Ekological Chemistry. Chisinau, Republic of Moldova, volume 7 (№ 1), 2012 г. С. 78-82.
3. ГОСТ Р 51392-99. Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией. – М.: Госстандарт России. 2000. – 16 с.
4. P. Van der Avert, S.G. Podkolzin, O. Manoilova, H. de Winne and B.M. Weckhuysen. Low-Temperature Destruction of Carbon Tetrachloride over Lanthanide Oxide-Based Catalysts: From Destructive Adsorption to a Catalytic Reaction Cycle // Chem. Eur. J. 2004, 10, 1637 - 1646.

ФОТОМЕТРИЯ ЯДЕРНЫХ МИКРОФИЛЬТРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНО- И МИКРОСТРУКТУРАМИ СЕРЕБРА

**А.С. Гадлевская^{1,2}, А.С. Шведов¹, П.С. Тимашев^{1,3}, И.В. Козлова¹,
Ю.Г. Бирюков¹, В.А. Загайнов¹, С.Г. Лакеев¹, Е.В. Кузнецов¹,
А.С. Смолянский¹**

¹*ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва*

²*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва*

³*ИПЛИТ РАН, Троицк, Московская область*

Уникальные свойства ядерных микрофильтров (ЯМ), обусловленные природой ионно-лучевого способа получения пористых полимерных плёнок, позволяют

рассматривать этот класс материалов в качестве перспективных подложек или шаблонов для изготовления наноструктур и наноматериалов [1, 2]. Разработка в ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» методов контролируемого синтеза и регистрации аэрозолей металлических нано- и микрочастиц [3] стимулирует развитие исследований в области создания и изучения свойств новых наноматериалов на основе поверхностно-модифицированных частицами металлов ЯМ. Преимуществом метода аэрозольного напыления является возможность проведения процесса модификации ЯМ в одну стадию [4].

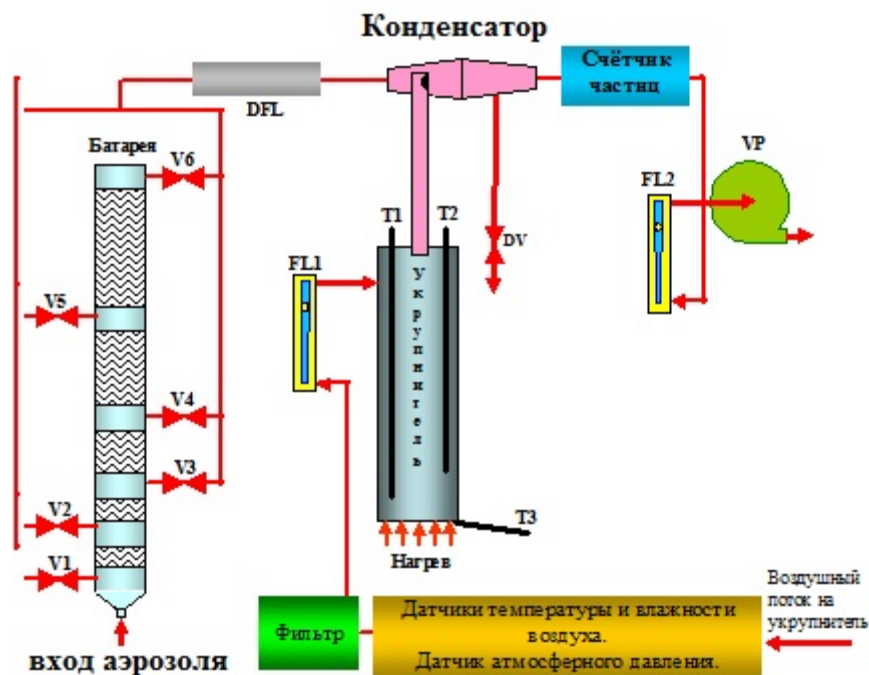
Одним из перспективных направлений практического использования ЯМ, поверхностно-модифицированных нано- и микроструктурами металлов, является возможность получения индикаторных матриц для генерации эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [5], инфракрасных фильтров [6] и т.д. Поэтому проведение фотометрических исследований ЯМ, содержащих на своей поверхности нано- и микроструктуры металлов, нанесённых методом аэрозольного напыления, является актуальным с точки зрения обоснования возможности использования рассматриваемых материалов для решения задачи аналитического определения микроконцентраций целевых соединений (ЦС) в окружающей среде.

В настоящем исследовании методами оптической и ИК-спектrophотометрии, Фурье-ИК-спектроскопии диффузного и зеркального отражения, комбинационного рассеяния света (КРС) изучены закономерности прохождения и отражения света видимого и ИК-диапазона сквозь ЯМ, модифицированных нано- и микроструктурами серебра (НМС).

Экспериментальная часть

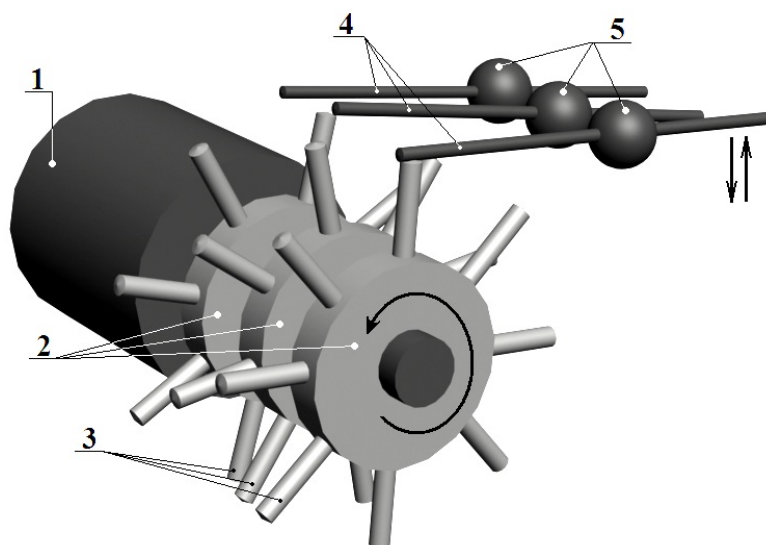
ЯМ были получены из двухосно-ориентированных полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) плёнок толщиной 10 ± 1 мкм (ГОСТ 24234-80); степень вытяжки 3, степень кристалличности - не выше 50%, плотность - 1400 кг/м^3 , молекулярная масса 31000. В качестве наполнителя материал содержал каолин; его массовая доля - 0,2. Облучение потоком тяжёлых ионов ($^{54}\text{Xe}^{129}$, энергия ~ 1 МэВ/нуклон, флюенс $\sim 3 \cdot 10^8 \div 3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$) проводили в Лаборатории Ядерных Реакций им. Г.Н. Флерова (ОИЯИ, г. Дубна) на ускорителе тяжёлых ионов У-300 в условиях вакуума, при комнатной температуре. Химическую обработку облученных ионами пленок ПЭТФ осуществляли в водных растворах $0.5 \div 5 \text{ N NaOH}$ в области температур $303 \div 353 \text{ K}$. В результате в плёнке ПЭТФ возникал массив открытых микропор цилиндрической формы со средним диаметром $\sim 0,2$ мкм.

Нанесение аэрозолей металлов на поверхность ЯМ осуществляли с помощью диффузионного аэрозольного спектрометра, разработанного в лаборатории динамики аэрозолей в ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Принцип метода заключается в пропускании потока с аэрозолями известной объёмной концентрации сквозь поры ЯМ, в результате чего происходит осаждение нано- /микро частиц металлов на поверхность ЯМ. Конструкция прибора позволяет регистрировать состав аэрозоля после прохождения ЯМ и рассчитывать распределение наночастиц металлов в области от трёх до 200 нм (рисунок 1, 2).



V1 – V6 – клапаны; T1, T2, T3 – датчики температуры; FL1, FL2 – расходомеры газа; VP – вакуумный насос; DV – дренажный клапан; DFL – автоматический расходомер

Рисунок 1 - Блок-схема диффузионного аэрозольного спектрометра



1 - электродвигатель, 2 - ротор, 3 - электроды ротора, 4 - регулируемые электроды, 5 - узлы регулировки и герметизации регулируемых электродов

Рисунок 2 – Искровой генератор аэрозолей

Ключевым элементом прибора является искровой генератор аэрозолей, схема которого приведена на рисунке 2. В результате вращения электроды ротора (1, 2, 3) соприкасаются с регулируемыми электродами (4), состоящими из металла, из которого необходимо получить аэрозоль. В результате короткого замыкания происходит искрение и расплавление регулируемого электрода. Расплавленные нано- и

микрочастицы металла подхватываются потоком воздуха и переносятся к ЯМ, где происходит осаждение частиц металла с размерами более 200 нм. В экспериментах использовали образцы ЯМ в виде дисков Ø25 мм. Диаметр области напыления металла на поверхности ЯМ – не более 15 мм.

Таблица 1 - Режимы получения nano- и микроструктур серебра различных видов на поверхности ядерных микрофильтров

Параметры работы прибора, характеристика аэрозоля	Образец		
	1	2	3
Время напыления, час	2	2	2
Ток короткого замыкания, мА	500	750	1000
Рабочее напряжение, В	7	7	7
Амплитуда импульса, В	0,26	0,26	0,26
Напряжение короткого замыкания, В	30	30	30
Концентрация частиц серебра в аэрозоле, шт/см ³	156000	3340000	4380000
Скорость потока воздуха, л/мин	1	1	1
Число оборотов ротора, об/с	20	20	20
Среднеквадратичная дисперсия распределения частиц серебра по размерам, нм	$8 \cdot 10^{-9}$	$5,5 \cdot 10^{-9}$	$6,6 \cdot 10^{-9}$
Диаметр частиц серебра, соответствующий максимум распределения по размерам, нм	49	28	30

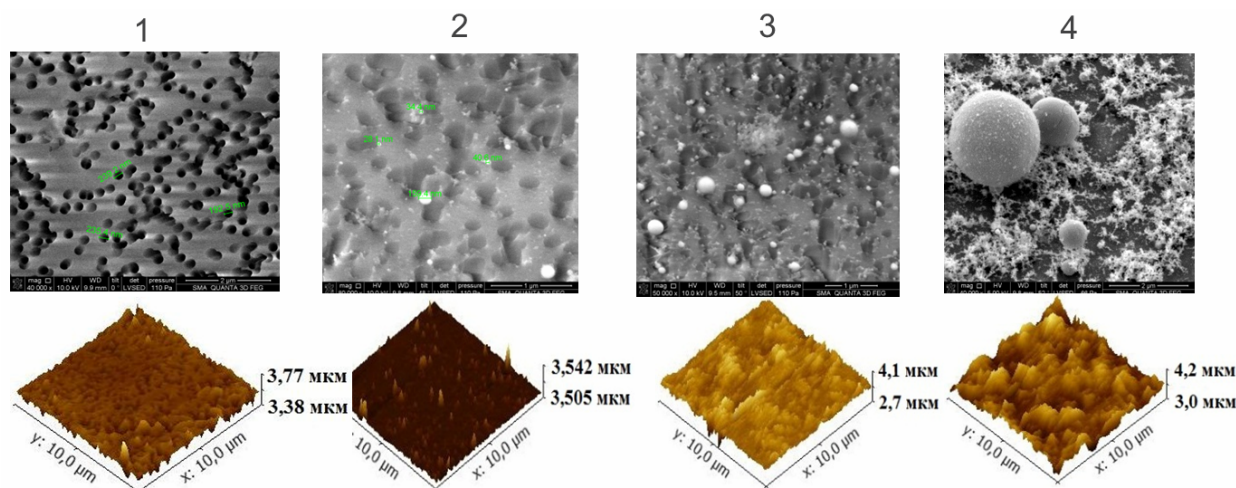


Рисунок 3 – Электронно-микроскопические и АСМ-изображения поверхности исходного (1) и модифицированных nano-/микроструктурами серебра (2 – 4) ядерных микрофильтров: 2 – объёмная концентрация частиц серебра в аэрозоле $1,56 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$; 3 – $3,34 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$; 4 – $4,38 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$

Осаждение nano- и микрочастиц серебра на поверхность ЯМ проводили в трёх режимах, характеристики которых приведены в таблице 1. Строение НМС на поверхности ЯМ изучали методами растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рисунок 3).

Результаты и обсуждение

Оптические свойства НМС, иммобилизованных на поверхности ЯМ методом аэрозольного напыления, изучали методами оптической спектрофотометрии (спектрофотометр UV-365, диапазон длин волн от 185 до 2500 нм), Фурье-ИК-спектроскопии диффузного и зеркального отражения света (Фурье-ИК-спектрометр АФ-3, ИК-спектрофотометр PerkinElmer модель 580).

Прохождение света видимого и ближнего ИК диапазона сквозь ЯМ, как исходные, так и модифицированные НМС, приводит к формированию интерференционно-дифракционной картины [7, 8]. Обнаружено (таблица 2), что формирование НМС на поверхности ЯМ во всех случаях приводит к росту оптического поглощения, снижению контраста интерференционной картины и увеличению толщины образца. Необходимо отметить, что обнаруженная тенденция к увеличению толщины образцов согласуется с данными АСМ-измерений [9].

Таблица 2 – Значения толщины образцов и величина контраста интерференционной картины, зарегистрированные в спектрах оптического поглощения исходного и модифицированных НМС ядерных микрофильтров

Образец	Толщина ЯМ, мкм	Контраст
Исходный ЯМ	9,42	0,022
ЯМ с НМС (режим напыления 1)	9,53	0,018
ЯМ с НМС (режим напыления 2)	10,46	0,016
ЯМ с НМС (режим напыления 3)	9,87	0,013

Во всех рассмотренных случаях ИК-спектры, зарегистрированные как в режиме пропускания, так и на отражение, содержат набор колебательных мод, соответствующих колебаниям различных групп атомов, интерференционные полосы и дифракционный фон (ДФ). Обнаружен эффект усиления поверхностью интенсивности ИК-сигнала для ЯМ, обработанных аэрозолем серебра в первом режиме (значение коэффициента усиления ~2). Можно предположить, что «островковый» характер распределения нано-/микрочастиц серебра по поверхности ЯМ препятствует диссипации плазмонов, образующихся на поверхности серебра при взаимодействии с ИК-излучением [7], и создаёт благоприятные условия для повторного взаимодействия плазмонов с зондирующим ИК-светом. Формирование более развитых НМС способствует процессам рекомбинации плазмонов, что приводит к исчезновению эффекта усиления ИК поверхностью ЯМ, модифицированной НМС. Также наблюдается тенденция к увеличению интенсивности ДФ с увеличением объёмной концентрации частиц серебра в аэрозоле.

Природа ИК-спектров зеркального отражения во всех исследованных образцах определяется набором колебательных мод, чётко выраженной интерференционной картиной и малоинтенсивным дифракционным фоном. Спектры зеркального отражения имеют значительно меньшую интенсивность по сравнению со спектрами диффузного рассеяния. Также на спектрах зеркального отражения не проявляется ряд полос колебаний, наблюдавшиеся в спектрах ИК-диффузного отражения.

В результате проведённого исследования установлена взаимосвязь между режимами внедрения НМС на поверхность ЯМ и изменением оптических свойств поверхностно-модифицированных серебром образцов ЯМ. Для детального изучения механизмов взаимодействия светового излучения с ЯМ, модифицированными НМС, необходимы дальнейшие исследования.

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственные контракты №12.741.11.0127, 02.740.11.0652) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 11-07-00608, 12-08-00437).

Список литературы

1. Флёрв Г.Н., Барашенков В.С. // Практические применения пучков тяжёлых ионов // Усп. физ. наук. – 1974. – Т. 114, № 2. – С. 351 - 353
2. Сепак V.M., Martin C.R. / Preparation of polymeric micro- and nanostructures using a template-based deposition method // Chem. Mater. - 1999. - V. 11, N 5. - С. 1363 – 1367
3. Загайнов В.А., Бирюков Ю.Г., Лушников А.А. // Диффузионный спектрометр для диагностики наночастиц в газовой фазе // в кн.: Шестые Петряновские чтения к 100-летию со дня рождения И.В. Петрянова-Соколова. Труды. – М.: Проспект, 2009. – С. 205 – 219
4. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. // Нанокластеры металлов и полупроводников в полимерных матрицах: синтез, структура и физико-химические свойства // Ж. физ. химии. - 1999. - Т. 73, № 2. - С. 264 - 276
5. Маринюк В.В., Лазоренко-Маневич Р.М. // О сечении комбинационного рассеяния адсорбированного на серебре пиридина // Электрохимия. - 1978. - Т. 14. - С. 452 - 455
6. Замковец А.Д., Захарич М.П., Комар В.П., Скорняков И.В. // Инфракрасные фильтры и анализаторы состава веществ на их основе // Журнал прикладной спектроскопии. – 1998. – Т. 65, № 5. – С. 734 – 744
7. Смолянский А.С., Василенко В.Г., Смирнова Ю.А., Бурухин С.Б., Подсобляев А.П., Брискман Б.А., Клишпонт Э.Р., Милинчук В.К. // Фотометрическое исследование полиэтилентерефталатных плёнок, облученных ускоренными ионами ксенона. Влияние обработки в водных растворах гидроксида натрия и поверхностной металлизации // Известия вузов. Ядерная энергетика. - 1998. - № 5. - С. 29 – 35
8. Smolyanskii A.S., Briskman B.A., Kolninov O.V., Kolesnikova V.V., Lazorenko-Manevich R.M., Bozadzhiev L.L. // Light interaction with microroughened surfaces based on nuclear microfilters and their secondary metallic structures // Proceedings of SPIE 5512, Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties II
9. Гадлевская А.С., Шведов А.С., Рындя С.М., Кукуева Е.В., Загайнов В.А., Бирюков Ю.Г., Трахтенберг Л.И., Лакеев С.Г., Смолянский А.С. // Микрогеометрия поверхности ядерных микрофильтров, модифицированных нано-/микроструктурами серебра // Международная молодёжная научная школа «Функциональные наноконпозиционные материалы и их применение в атомной отрасли». (Москва, 17 – 20 сентября 2012 г.) Сборник материалов. – Обнинск: ООО «Росинтал», 2012. – С. 33 - 38

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ИХ БИОСОВМЕСТИМОСТИ

Т.В. Рязанцева ¹, Л.И. Кравец ²

¹*Саратовский государственный медицинский университет
им. В.И. Разумовского, 410012 Саратов, ул. Большая Казачья, 112*

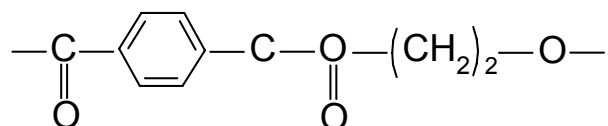
²*Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория
ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, 141980, Московская обл., г. Дубна,
ул. Жолио-Кюри, 6, kravets@lnr.jinr.ru*

Несмотря на то, что в ряде хирургических вмешательств, использующих замену органов и тканей или восстановление их функций, хорошие результаты показывает использование биологических объектов, во многих случаях применение синтетических материалов является предпочтительным, а иногда единственно возможным. Поэтому полимерные материалы в настоящее время находят все более широкое применение в качестве имплантатов в различных областях современной медицины, в частности, в сердечно-сосудистой хирургии, ортопедии, офтальмологии. Примерно с середины прошлого столетия полимерные материалы начали использовать в качестве дренажей для снижения внутриглазного давления (ВГД) при глаукоме, являющейся одним из самых тяжелых глазных заболеваний. В практике отечественной и зарубежной офтальмологии сделаны многочисленные попытки имплантации дренажей из полимеров различной природы для предупреждения блокады сформированных путей оттока внутриглазной жидкости (ВГЖ). Именно их подавляющее большинство офтальмологов считают наиболее перспективными при лечении глаукомы.

Сложности в создании полимерных дренажных устройств (эксплантодренажей), предназначенных для отвода жидкости из передней камеры глаза, определяются тем, что их пропускная способность должна быть оптимальной. С одной стороны, при слабом оттоке жидкости внутриглазное давление снижается в недостаточной степени. С другой стороны, слишком интенсивный отток ВГЖ приводит к излишнему снижению ВГД – гипотонии. Поэтому степень пористости дренажа должна соответствовать требуемой скорости тока жидкости. Кроме того, необходимо учитывать возможность зарастания дренажа соединительной тканью, т.е. материал дренажа должен обладать низкой способностью к оседанию на его поверхности фибропластов. Кроме того, для успешного использования полимеров в этих целях они должны обладать целым комплексом необходимых свойств, способствующих выполнению определенных функций в организме и исключающих причинение вреда для него. Иными словами, полимерные дренажи должны быть биосовместимыми. Основными требованиями при этом, которым должны отвечать все виды имплантатов, в том числе и полимерным дренажным материалам, являются отсутствие токсичности (имплантат не должен после введения в организм выделять вредные вещества, такие как канцерогены, аллергены и т.п.), стабильность их в работе, выдерживать условия стерилизации стандартными методами, а также простота их изготовления.

Наибольший интерес в качестве эксплантодренажа вызывает использование пористых мембран на основе полимеров различной природы. Из многочисленных

полимерных материалов, прошедших экспериментальную и клиническую апробацию, наиболее подходящими для имплантации были признаны полипропилен (ПП), политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Наиболее перспективным материалом для изготовления дренажа, устойчивым к биodeградации, может служить ПЭТФ, основными факторами которого являются низкая сорбция воды (0.3 г H₂O/100 г полимера) и незначительная скорость диффузии в него окружающей водной среды (коэффициент диффузии равен 3.9 см²·с⁻¹). Наличие ароматического фениленового радикала при сложноэфирной группе в структуре ПЭТФ



существенно повышает его стабильность в организме. Потеря прочности при разрыве образцов этого полимера на 50% наблюдается после 10 ± 2 лет их пребывания в среде живых тканей. Полный гидролиз образцов происходит к 30 ± 7 годам [1].

Российскими офтальмологами в качестве эксплантодренажа были использованы трековые мембраны из полиэтилентерефталата [2], а американским офтальмологом – мембраны из поликарбоната фирмы Nucleopore [3]. Технология изготовления этих мембран такова, что позволяет получать в исходных полимерных пленках поры цилиндрической формы строго калиброванного диаметра, что является основным их достоинством [4, 5]. Использование в качестве эксплантодренажей мембранного типа, как показали проведенные исследования, выявили целый ряд недостатков [6]. Так, на их поверхности адсорбируется белок, элементы крови, экссудата, которые рано или поздно приводят к закупориванию пор в дренаже. Кроме того, вокруг дренажа образуется соединительно-тканная капсула, состоящая из плотных коллагеновых волокон, а в отдаленном периоде блокируется просвет между дренажом и фиброзно-измененной капсулой, окружающей его, что приводит к повышению ВГД и необходимости выполнения повторного хирургического вмешательства.

С целью создания биологически инертного дренажа (уменьшения адсорбции белков и элементов крови) Brown J.D. предложил покрывать поверхность полимерных мембран биоинертным материалом, в качестве которого были применены полиэтиленоксид или фосфорил холина [3]. Однако использование данных материалов сопряжено с рядом трудностей их получения, а также техникой нанесения покрытия на поверхность мембран. Кроме того, возможность отслаивания покрытия (в виду слабой адгезии) может привести к нежелательному загрязнению интрасклеральной камеры глаз пациентов. На наш взгляд, более перспективным направлением создания биосовместимого эксплантодренажа для антиглаукоматозных операций заключается в модификации поверхности пористых полимерных материалов. Для этого могут быть использованы различные методы на основе физико-химического воздействия. Наибольшее распространение для этой цели получил метод обработки мембран в низкотемпературной плазме, важным преимуществом которого является возможность модификации свойств тонкого поверхностного слоя мембран, приводящего к изменению целого ряда их свойств – адсорбционных, транспортных и селективных [7]. Основная масса матрица мембраны при этом не меняется, что, несомненно, важно с точки зрения сохранения их механических и физико-химических свойств.

В данной работе представлены результаты исследований по воздействию ВЧ-разряда в среде неполимеризующихся газов на поверхностные свойства ПЭТФ трековых мембран (ТМ), а также результаты экспериментальных и клинических исследований по применению ПЭТФ ТМ с модифицированной поверхностью в качестве эксплантодренажа для хирургического лечения рефрактерной глаукомы [8]. В экспериментах использовали мембраны толщиной 10 мкм, полученные физико-химической обработкой полимерных пленок, облученных ускоренными на циклотроне У-400 (ЛЯР, ОИЯИ) до энергии ~ 3 МэВ/нуклон ионами криптона. Обработку в плазме проводили на плазмохимической установке, осуществляющей ВЧ-разряд на частоте 13.56 МГц. В качестве плазмообразующего газа использовали азот, воздух и кислород. Воздействию плазмы подвергали обе стороны мембран. Параметры разряда (давление газа в вакуумной камере, мощность разряда) и длительность воздействия плазмы варьировали.

Проведенные исследования показывают, что воздействие плазмы воздуха на исследуемые мембраны приводит к образованию асимметричных трековых мембран, структура и химический состав поверхностного слоя которых изменены. Модифицирование поверхностного слоя мембран и изменение формы их пор являются результатом газоразрядного травления полимерной матрицы. Результатом газоразрядного травления полимерной матрицы является также увеличение конформационной подвижности макромолекул поверхностного слоя мембран. Наличие модифицированного слоя на поверхности мембран обуславливает изменение целого ряда их свойств. Так, увеличение содержания карбоксильных групп в поверхностном слое мембран, появление которых вызвано окислением концевых групп в местах разрыва химических связей, приводит к повышению степени гидрофильности мембран и плотности отрицательного заряда их пор. Образование многочисленных кратеров (окисленно-деструктурированных областей), возникновение которых объясняется различием скоростей окисления в аморфных и кристаллических областях полимера, приводит к изменению характера рельефа поверхности мембран. Развитие микрогетерогенности (шероховатости) поверхности мембран и их гидрофилизация обуславливают повышение смачиваемости ПЭТФ ТМ, величина которой зависит от интенсивности разряда и длительности его воздействия. Повышение плотности отрицательного заряда поверхности пор и увеличение конформационной подвижности макромолекул поверхностного слоя приводит к изменению гидродинамических характеристик мембран – водопроницаемость модифицированных мембран в сравнении с исходной в большей степени зависит от рН фильтруемого раствора.

Экспериментальные исследования ПЭТФ ТМ с наноструктурированной поверхностью в качестве эксплантодренажа приводят к следующим результатам. При определении токсического действия эксплантодренажа на окружающие ткани после имплантации его в переднюю камеру 30 глаз кроликов опытной группы воспалительная реакция у экспериментальных животных соответствовала 0 степени воспаления в 25 случаях и в 5 случаях – 1 степени (слабо выраженная реакция), и полностью купировалась на 7 день после стандартного противовоспалительного лечения. После антиглаукоматозных операций во всех случаях при биомикроскопии определялись плоские разлитые фильтрационные подушечки. Слизистая оболочка над фильтрационной подушкой была хорошо васкуляризирована. Избыточного рубцевания и формирования псевдокистозных полостей не наблюдалось. Спустя две недели уровень внутриглазного давления составил 17.6 ± 2.6 мм рт. ст. Эта тенденция сохранялась в течение 12 месяцев. В то же время в контрольной группе животных

уровень внутриглазного давления составил 19.1 ± 2.3 мм рт. ст., что на 8.5% выше по сравнению с опытной группой животных.

В ходе морфологических исследований при имплантации ПЭТФ ТМ с наноструктурированной поверхностью было установлено, что в тканях, окружающих имплантат, отсутствовали выраженные реактивные воспалительные изменения. Через 2 недели определялась умеренная клеточная реакция. Вокруг дренажа формировалась тончайшая соединительно-тканная капсула с единичными фибробластами и фиброцитами. Через 4 недели визуализировалось свободное пространство между дренажом и склерой; наблюдалась слабо выраженная инфильтрация гистиоцитами и единичными фибробластами. В случаях имплантации дренажей, обработанных в плазме кислорода, между имплантатом и склерой капсула отсутствовала. Определялись лишь единичные участки нежной волокнистой соединительной ткани и свободное пространство на всем протяжении. Через 1 год после имплантации признаков биодеструкции обнаружено не было. Дренаж сохранял свои функциональные свойства.

Результаты клинической части исследования основаны на анализе результатов обследования и хирургического лечения 145 глаз 134 пациентов с рефрактерной глаукомой различного происхождения и в разной стадии глаукомного процесса. Среди них было 81 глаз с первичной оперированной некомпенсированной глаукомой, 24 – с посттравматической глаукомой, 10 – с увеальной глаукомой, 6 – с неоваскулярной глаукомой, 24 – с первичной при неуспешной операции на парном глазу. Распределение пациентов по стадиям заболевания было следующим: I стадия (начальная) – 24 случая (16.6%), II стадия (развитая) – 85 случаев (58.6%), III стадия (далеко зашедшая) – 31 случай (21.4%), IV стадия (терминальная) – 5 случаев (3.4%). Возраст больных варьировал от 39 до 78 лет; среди них: мужчин – 79 (59.0%), женщин – 55 (41.0%). Давность заболевания – от 3 месяцев до 18 лет. Срок наблюдения составил от 2 до 18 месяцев. Давление до операции в среднем составляло 35 ± 3 мм рт. ст.

После проведения хирургического лечения больных в раннем послеоперационном периоде в 6 случаях (4.1%) пациентов с неоваскулярной глаукомой зафиксирована гифема, полное рассасывание которой было достигнуто на 2-3 сутки. Кратковременный подъем ВГД отмечался на 11 (7.6%) глазах и компенсировался в 4 случаях в результате применения глазных капель Бетоптик 0.5% и в 7 случаях – Дуотрав. Серозная отслойка сосудистой оболочки считалась осложнением, если она требовала хирургического лечения. Подобная ситуация развилась в 4 случаях (2.8%) и послужила основанием для выполнения задней трепанации склеры. В отдаленные сроки наблюдения: от 10 до 18 месяцев офтальмотонус был полностью нормализован на 132 (91.0%) глазах. В 13 случаях для нормализации ВГД потребовалось постоянное назначение инстилляций Дуотрава 1 раз в сутки. Данные оптической когерентной томографии зоны оперативного вмешательства через 1.5 года после операции также подтверждают сохранение интрасклеральной полости и функциональную сохранность вновь созданных путей оттока внутриглазной жидкости.

Проведенные экспериментальные и клинические исследования, таким образом, показали, что антиглаукоматозные операции с использованием в качестве эксплантодренажа ПЭТФ ТМ с наноструктурированной поверхностью способствуют избежать формирования вокруг них грубой соединительно-тканной капсулы и добиться длительного сохранения сформированных путей оттока ВГЖ.

ЛИТЕРАТУРА

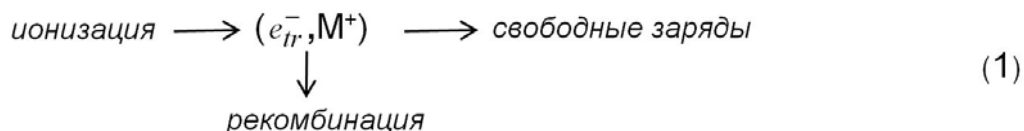
1. Rudakova T.E., Zaikov G.E., Voronkova O.S. et al. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1979. V. 66. P. 277.
2. Сапрыкин П.И., Рязанцева Т.В. Способ лечения вторичной глаукомы. Патент РФ № 2089149 от 10.09.1997.
3. Brown J.D. Glaucoma treatment device and method. Patent US 6,595,945, 22.07.2003.
4. Флеров Г.Н. // Вестн. АН СССР. 1984. № 4. С. 35.
5. Ballew H.W.: Basics of Filtration and Separation. Nucleopore Co., Pleasanton, CA. 1978.
6. Сапрыкин П.И., Рязанцева Т.В. // Офтальмохирургия. 1995. № 3. С. 22.
7. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Гильман А.Б. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 3. С. 227.
8. Рязанцева Т.В., Кравец Л.И. Эксплантодренаж для антиглаукоматозных вмешательств. Патент РФ № 2434614 от 27.11.2011.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА В
ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ В МОДЕЛИ ДВУХ СОСТОЯНИЙ
ЭЛЕКТРОНА, ОСНОВАННОЕ НА АНАЛИЗЕ КИНЕТИКИ
РЕКОМБИНАЦИИ ЭЛЕКТРОН-ИОННЫХ ПАР**

Л.В. Лукин

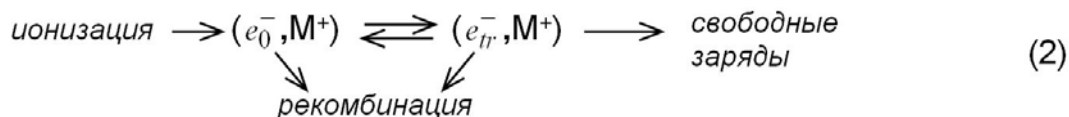
***Филиал Института энергетических проблем химической физики,
Российская академия наук, Черноголовка, Московская область,
lukin@biner.ac.ru***

Рекомбинация геминальных электрон-ионных пар – один из наиболее важных процессов в радиационной химии, поскольку около 50% энергии ионизирующего излучения идет на ионизацию вещества. Вторичные электроны, образованные в результате ионизации органических сред излучением высокой энергии, быстро теряют энергию вблизи своих "материнских" (геминальных) катион-радикалов M^+ . В жидких углеводородах с высокой эффективностью локализации электрона, термализованный электрон захватывается в структурные ловушки, образуя локализованное (сольватированное) состояние e_{tr}^- . Общепринятое описание кинетики рекомбинации электрона основано на схеме (1), в которой локализованный электрон e_{tr}^- рассматривается как классическая частица, совершающая диффузионное движение вблизи катион-радикала M^+



где (e_{tr}^-, M^+) – пара геминальных зарядов, связанных кулоновским притяжением. С другой стороны, экспериментальные данные по подвижности и реакционной способности электронов в жидких углеводородах объясняются существованием подвижного (делокализованного) состояния электрона e_0^- , находящегося в динамическом равновесии с локализованным электроном $e_0^- \rightleftharpoons e_{tr}^-$. С учетом

существования двух состояний электрона механизм ионизации жидкости должен включать рекомбинацию подвижного электрона, предшественника сольватированного электрона e_{tr}^- , и реакции $e_0^- \rightleftharpoons e_{tr}^-$ вблизи иона M^+ :



Современные установки импульсного радиоллиза, основанные на измерении оптического поглощения электрона e_{tr}^- и иона M^+ после фемтосекундного импульса ионизации, способны регистрировать радиационный выход G ионных пар (e_{tr}^-, M^+) с временным разрешением ≈ 0.1 пс [1], что позволяет исследовать кинетику рекомбинации на временах сравнимых с временем жизни τ_{trap} электрона в ловушке. Возникает вопрос, можно ли методом импульсного радиоллиза, изучая кинетику радиационного выхода $G(t)$, различить механизмы ионизации жидкости (1) и (2)? Как определить параметры транспорта электрона в жидкости на основании данных по $G(t)$?

Для ответа на эти вопросы мы рассчитали для схемы (2) вероятность S локализации электрона e_0^- вблизи катион-радикала M^+ и кинетику вероятности выживания $P(t)$ локализованных электронов, предполагая ловушечную модель движения электрона. В этой модели, средняя дрейфовая подвижность электрона равна $\mu = \mu_0 \tau_0 / \tau_{trap}$, где τ_0 и τ_{trap} – время жизни электрона в подвижном и локализованном состоянии, соответственно, μ_0 – подвижность электрона e_0^- . Вероятность локализации электрона равна [2]

$$S = \tau_0^{-1} \int_0^{\infty} \Omega(t) \exp(-t/\tau_0) dt \quad (3)$$

где t – время, $\Omega = \int n_0(r, t) d^3r$ – вероятность выживания электрона e_0^- в отсутствие ловушек, r – расстояние между e_0^- и M^+ , $d^3r = 4\pi \cdot r^2 dr$. Здесь предполагается, что электрон-ионная пара (e_0^-, M^+) создана в момент времени $t = 0$. Функцию распределения $n_0(r, t)$ подвижных электронов e_0^- находили путем численного решения уравнения Смолуховского

$$\frac{\partial n_0}{\partial t} = D_0 \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} + \frac{r_c}{r^2} \right) \frac{\partial}{\partial r} \right] n_0 \quad (4)$$

с начальным условием $n_0 = f_0(r)$ при $t = 0$, где $D_0 = \mu_0 k_B T / e$ – коэффициент диффузии e_0^- , $r_c = e^2 / (\varepsilon \cdot k_B T)$ – радиус Онзагера, e – заряд электрона, ε – диэлектрическая проницаемость, T – температура. В качестве начальной функции использовали гауссово $f_0 \propto \exp(-r^2/g^2)$ и экспоненциальное $f_0 \propto (1/r^2) \exp(-r/b)$ распределение. Параметры g и b определяли по известным значениям радиационного выхода свободных зарядов G_{fi} (на 100 эВ поглощенной энергии) и полного радиационного выхода ионизации $G_{tot} = 4.3$ [2].

На рис.1 показано, как вероятность локализации электрона в схеме (2), вычисленная при $T = 296$ К для двух жидких предельных углеводородов, изооктана C_8H_{18} и сквалана $C_{30}H_{62}$, зависит от параметра $\tau_{trap} D / r_c^2$, где $D = \mu \cdot k_B T / e$ – коэффициент диффузии электрона (время диффузионного разделения электрон-ионной пары при комнатной температуре составляет $r_c^2 / D = 47.4$ пс и $r_c^2 / D = 19.2$ нс для изооктана и

скалана, соответственно). Как можно видеть, величина S уменьшается с ростом $\tau_{trap}D$, поскольку часть электронов e_0^- рекомбинирует без локализации, а в ловушечной модели $\tau_{trap}D = \tau_0D_0$. Кинетику локализованных электронов для схемы (2) находили в предположении, что время нарастания концентрации e_{tr}^- много меньше, чем τ_{trap} . В этом случае, зависимость от времени вероятности выживания P электронов, локализованных в структурных ловушках жидкости, определяется соотношением [2]

$$P(t) = q + \sum_{N=1}^{\infty} Y(N) \sum_{m=0}^{N-1} w_m(t/\tau_{trap}) \quad (5)$$

где $q = G_{fi}/G_{tot}$ – вероятность диссоциации пары (e_0^-, M^+), $w_m(t/\tau_{trap})$ – вероятность электрону совершить m переходов из одной ловушки в другую в течение времени t , $w_m(x) = x^m \exp(-x)/m!$ – распределение Пуассона, $w_0(x) = \exp(-x)$, $Y(N)$ – функция распределения по числу N актов локализации, которое рекомбинирующий электрон совершит до рекомбинации [2]. Для схемы (1) величина $P(0) = 1$. Для схемы (2) величина $P(0) = S < 1$, так как часть электронов e_0^- может рекомбинировать до локализации. В модели двух состояний электрона функция $P(t)$ зависит от произведения $\mu \cdot \tau_{trap} = \mu_0 \tau_0$, а характерное время спада $P(t)$ увеличивается с ростом $\mu \cdot \tau_{trap}$ [2].

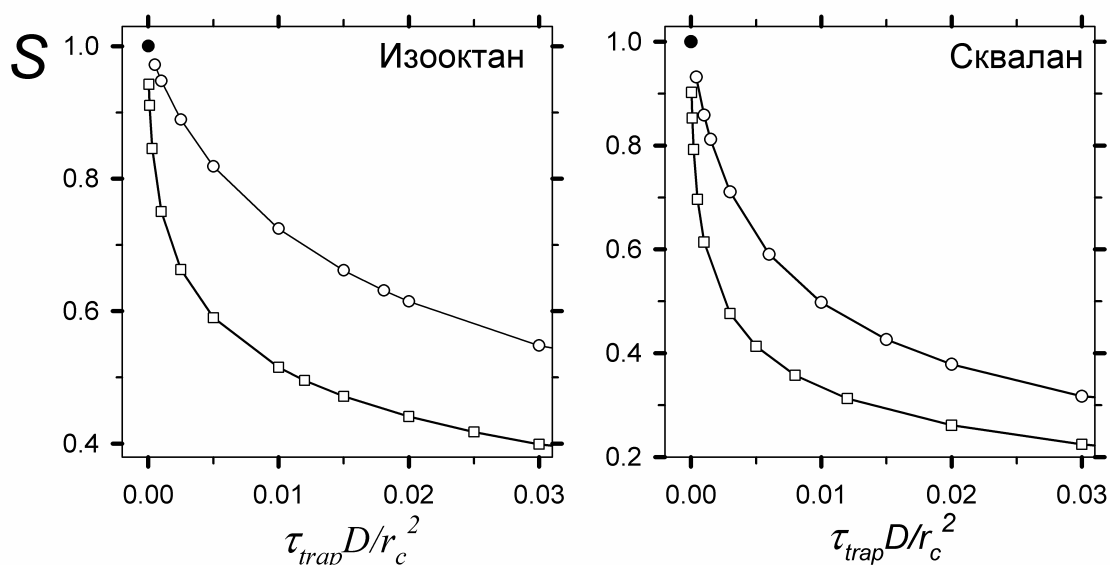


Рис.1. Вероятность локализации электрона как функция параметра $\tau_{trap}D/r_c^2$ для гауссова (○) и экспоненциального (□) вида $f_0(r)$. Значение $S = 1$ при $\tau_{trap} \rightarrow 0$ соответствует схеме (1).

На основании полученных результатов можно предложить следующий экспериментальный подход к изучению первичных стадий ионизации молекулярных неполярных жидкостей. Метод импульсного радиолиза позволяет получить зависимость от времени t радиационного выхода G сольватированных электронов, выживших к моменту времени t после фемтосекундного импульса ионизации [1,2]. Для схемы (1), радиационный выход $G(0)$, измеренный в конце импульса ионизации (т.е. при $t \rightarrow 0$ на шкале времени порядка τ_{trap}) равен G_{tot} . Для схемы (2), радиационный выход локализованных электронов $G(t) = G_{tot}P(t)$, а вероятность локализации электрона вблизи иона M^+ равна $S = P(0) = G(0)/G_{tot} < 1$, так как часть делокализованных электронов рекомбинирует до захвата структурными ловушками. Таким образом, если

экспериментальное значение $G(0) < G_{tot}$, то это будет свидетельствовать о том, что ионизация происходит по механизму (2). Если измерение $G(0)$ дает величину близкую к G_{tot} , то ионизация происходит согласно схеме (1).

Однако, измерения только вероятности S недостаточно для определения параметра τ_{trap} (или $\mu_0\tau_0$), поскольку величина S зависит, как видно из рис.1, также и от вида $f_0(r)$. Тем не менее, анализ кинетики спада $P(t)$ показывает, что параметры электронного транспорта можно определить в экспериментах импульсного радиолиза, если наряду с измерением $G(0)$ измерять также и характеристическое время спада функции $G(t) - G_{fi}$.

Список литературы

1. Yang J., Kondoh T., Norizawa K., Yoshida Y., Tagawa S.// Radiat. Phys. Chem. 2009. V.78. №12. P. 1164.
2. Lukin L.V.// Radiat. Phys. Chem. 2012. V.81. №7. P. 827.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРИДОВ КСЕНОНА HXeSH И HXeH ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО И ИК ИЗЛУЧЕНИЯ

С.В. Рязанцев, А.В. Кобзаренко и В.И. Фельдман

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет.
ryazantsev@rad.chem.msu.ru*

Гидриды инертных газов (молекулы типа H-Ng-Y, где Ng-атом благородного газа, Y - электроотрицательный фрагмент) – новый класс метастабильных соединений с необычными химическими связями. Исследования механизма образования и диссоциации таких молекул дают важную (иногда уникальную) информацию о природе химической связи, динамике атомов и радикалов в матрицах инертных газов и кинетике химических реакций при криогенных температурах. Интересная возможность исследования локальных процессов в матрицах связана с использованием ИК-излучения для селективной «мягкой» фотодиссоциации гидридов ксенона[1]. В данной работе были изучены процессы фотолитического разложения молекул HXeSH, HXeH и их изотопно-замещённых форм (DXeSH, DXeH) под действием света ИК и видимого диапазонов, а также процессы их термической регенерации.

Молекулы гидридов ксенона получали радиационно-химическим путём [2] с использованием оригинального гелиевого криостата. Образцы, содержащие сероводород в матрице твёрдого ксенона, облучали рентгеновским излучением при 7- 8 К с последующим контролируемым отжигом до 45 К; продукты идентифицировали по полосам поглощения в ИК-спектре (см. рис.1).

Результаты экспериментов показали, что при воздействии на исследуемые образцы ИК-излучением в диапазоне $3500 - 2600 \text{ см}^{-1}$ (2850 -3850 нм) наблюдается селективная диссоциация HXeSH, причем другие молекулы и изотопомеры (DXeSH,

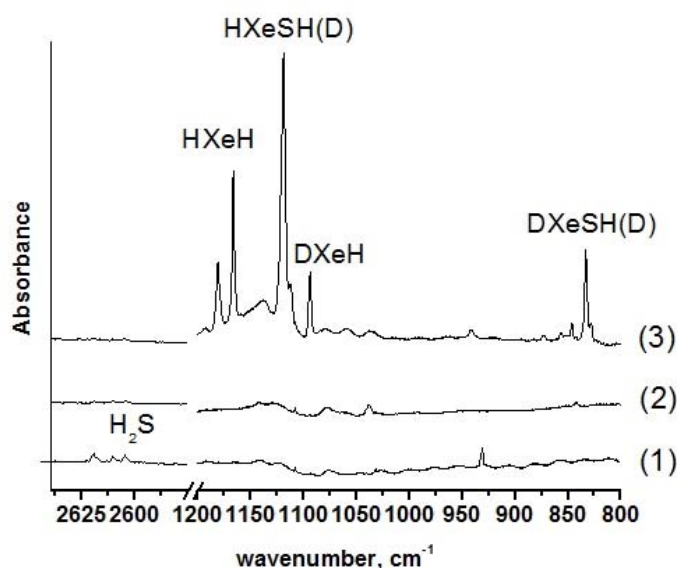


Рис. 1 Образование гидридов ксенона по данным ИК-спектроскопии

1 — спектр после осаждения образца, 2 — после облучения рентгеновским излучением, 3 — после отжига образца при 45 К

HXeH, HXeD) не разлагаются. Молекулы HXeSH могут быть почти количественно восстановлены при нагреве образца до 22 К (что существенно ниже температуры «глобальной» диффузии атомов водорода в твёрдом ксеноне). Таким образом, речь идет о локальном процессе. Рассмотрена кинетика термической регенерации HXeSH при температурах 14-16 К.

Облучение образцов ближним ИК-светом (940-2200 нм) не приводит к диссоциации исследуемых гидридов ксенона.

После фотолиза светом с $\lambda > 700$ нм наблюдается заметное разложение молекул HXeSH, DXeSH, HXeH и DXeH. При разогреве происходит регенерация HXeSH и DXeSH, однако только часть молекул восстанавливается при 22 К, а оставшиеся – при более высоких температурах. Небольшую долю HXeH и DXeH удаётся регенерировать, отжигая образец при 45 К. Воздействие более коротковолновым светом ($\lambda > 560$ нм) позволяет увеличить эффективность диссоциации, и, в этом случае, уже почти 50% молекул H(D)XeSH разлагаются необратимо (не восстанавливаются при разогреве образца).

Если в образце содержится HXeH, а другие гидриды ксенона отсутствуют, то эффективность его диссоциации под действием красного света ($\lambda > 700$ нм) оказывается почти вдвое меньшей и не увеличивается при действии света с $\lambda > 560$ нм. Это указывает на возможность разложения HXeH по двум механизмам (за счет прямого фотолиза и реакций с атомами водорода).

Под действием света в диапазоне 400-460 нм диссоциация HXeH и DXeH не наблюдается, в то время, как HXeSH и DXeSH подвергаются фотолитическому разложению.

В целом, полученные результаты можно объяснить влиянием энергии возбуждающего света на пространственное распределение в матрице атомов водорода, образующихся при прямом фотолизе гидридов ксенона. Пространственное распределение атомов водорода, в свою очередь, определяет направление реакций с их участием. Таким образом, продемонстрированы новые возможности использования оптического излучения для селективной диссоциации и контролируемой «сборки» различных изотопных и химических форм гидридов ксенона.

Список литературы

1. Khriachtchev L., Taskanen H., and Räsänen M. Selective and reversible control of a chemical reaction with narrow-band infrared radiation: HXeCC radical in solid xenon // J. Chem. Phys. 2006, V. 124, 181101
2. Feldman V.I. and Sukhov F.F. Formation and decay of transient xenon dihydride resulting from hydrocarbon radiolysis in a xenon matrix // Chem. Phys. Lett. 1996, V.255, p. 425 - 430.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В ЛИНЕЙНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ МЕТИЛСИЛОКСАНАХ

Л.Н. Панкратова, Н.А. Тихонов, И.Ю. Щапин

****Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
химический факультет 19991 Москва, E-mail: Pankpatova@rc.chem.msu.ru***

*****Институт нефтехимического синтеза им. А.Н. Топчиева РАН
119991, Москва, Ленинский просп. 29***

Одним из важных аспектов использования радиационных методов модифицирования силиконов является понимание механизма процессов, проходящих при облучении. При облучении образуются заряженные частицы и радикалы. Для исследования радикальных процессов применяется ЭПР-спектроскопия. Спектры ЭПР полидиметилсилоксана (ПДМС), облученного в вакууме при 77К известны [1]. Из них следует, что при облучении ПДМС образуются метильные радикалы $\text{CH}_3^\bullet$. Показано также, что передачи заряда либо энергии возбуждения по силиконовой цепи не происходит. Поэтому мы предположили, что гибель $\text{CH}_3^\bullet$ происходит в том же мономерном звене, где они образовались. В работах по изучению механизма радиолитического разложения полиметилфенилсиликонов, а также силиконовых БСП показано, что $\text{CH}_3^\bullet$ гибнут в результате переноса радикального центра, а не в реакциях рекомбинации, и гибель $\text{CH}_3^\bullet$ в силиконовых БСП происходит в той же микрофазе, где они образовались [2-3]. Для подтверждения этого механизма изучены ЭПР спектры силиконовых БСП, линейного ПДМС, разветвленного полиметилсилсесквиоксана, аналога мономерного звена ПДМС диметилдигидроксисилана и линейного октаметилтрисилоксана в исходном и растворенном во фреоне-11 (CFCI_3) виде, облученных рентгеновскими лучами при 77К в вакууме. Облучение во фреоне-11, в матрице которого проходят только мономолекулярные реакции, экспериментально подтвердило предположение, что образование и гибель $\text{CH}_3^\bullet$ происходит в одном и том же звене линейных и разветвленных метилсиликонов.

Особое внимание было уделено изучению радиолиза наиболее проблемных и распространённых циклосилоксанов: гексамтилциклотрисилоксана (D_3) и октаметилциклосилоксана (D_4), который образуется в качестве примеси в процессе синтеза силоксановых БСП, и, присутствуя в них в несвязанном состоянии, может ухудшать характеристики использующих их материалов. Спектры ЭПР облученных D_3 и D_4 отличаются от хорошо известного квартета линий $CH_3^\bullet$ и представляют изотропный триплет; мы отнесли его предположительно к радикалам нового типа – открыто-цепочечным катион-радикалам $D_3^{+\bullet}$ и $D_4^{+\bullet}$, которые образуются в результате раскрытия силоксанового цикла, сопровождаемого разрывом связи Si-O и переносом протона от CH_3 -группы к атому кислорода. В отличие от радикала $Si-CH_2^\bullet$ в линейных и разветвленных метилсилоксанах, радикалы диметилциклосилоксанов изотропны и характеризуются меньшей константой сверхтонкого взаимодействия. В состав такого катион-радикала входят концевые радикал $(HO)Si(CH_3)_2-CH_2^\bullet$ и катион $-Si^+(CH_3)_2$, связанные соответственно цепочкой $-O-[Si(CH_3)_2O]$ в D_3 и цепочкой $-O-[Si(CH_3)_2O]_2$ в D_4 . Облучение проводилось в вакууме при 77К. При помощи ЭПР и ИК-спектроскопии был подтвержден экспериментально факт раскрытия силоксанового цикла: в спектрах ИК облученных D_3 и D_4 дополнительно наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области $\sim 3400\text{ см}^{-1}$, отнесенные к $\nu(Si-OH)$, в ИК-спектрах исходных циклосилоксанов такой полосы не отмечено.

Облучение циклосилоксанов в массе и в растворе фреона-11 при 77 К выявило два различных механизма радиолиза: в матрице фреона -11 протекают мономолекулярные реакции, как в линейных и разветвленных метилсилоксанах. После облучения D_3 и D_4 в массе при 77К зарегистрированные ЭПР спектры сильно отличаются от спектров линейных метилсилоксанов. Они изотропны и характеризуются меньшей константой СТВ. Очевидно D_3 и D_4 в массе и в матрице фреона-11 ведут себя различно: при облучении в массе происходит перегруппировка катион-радикала в открыто-цепочечную структуру, а во фреоне-11 – типичная для линейных полиметилсилоксанов фрагментация $\equiv Si^+ \dots CH_3$ -связи.

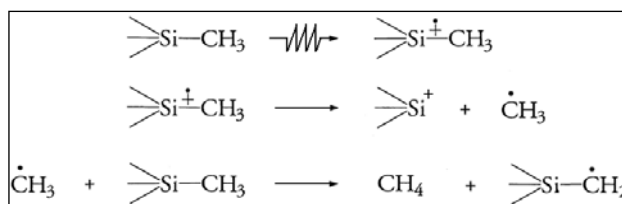


Схема 1. Образование и гибель метильных радикалов в линейных и разветвленных полиметилсилоксанах

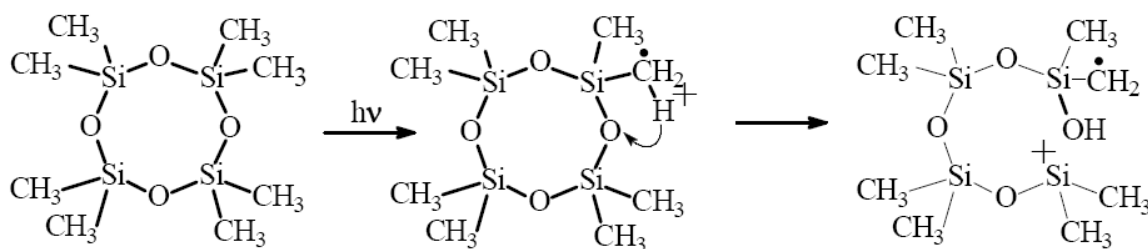


Схема 2. Раскрытие цикла при радиолизе октаметилциклотетрасилоксана.

Таким образом, показано, что механизмы радиолитического разложения линейных и разветвленных полиметилсилоксанов с одной стороны, и циклических с другой - различны.

Для реакции гибели метильных радикалов, протекающей в полидиметилсилоксанах, полиметилсилсесквиоксанах, диметилдигидроксиране, октаметилтрисилоксане и других линейных полиметилсилоксанах предложена схема 1, радиолитическое разложение циклических метилсилоксанов проходит по схеме 2.

Список литературы

1. Пикаев А.К Современная радиационная химия М. Наука Т.1-3 1985г.
2. Панкратова Л.Н., Бугаенко Л.Т.//Химия высоких энергий 2006.Т.40.№3.С.191
3. Панов О.Ю., Панкратова Л.Н., Фельдман В.И., Белопушкин С.И., Белевский В.Н.//Высокомолек.соед.А. 1995. Т.37.№4. С.600

ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛИЗА ФИЗИЧЕСКИ АДОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ ОДНО- И МНОГОФОТОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ ЭКСИМЕРНЫМИ ЛАЗЕРАМИ

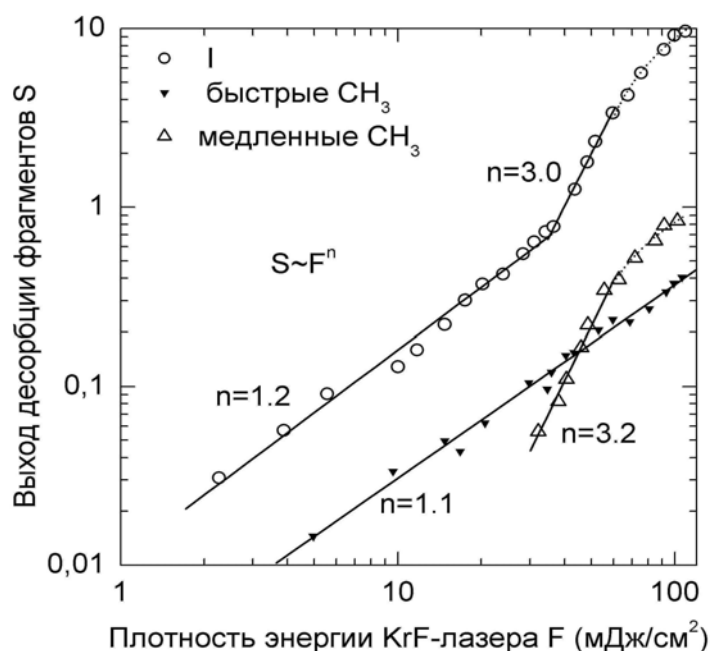
В.Н. Варакин, Ю.Я. Кузяков

***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, varakin@laser.chem.msu.ru***

Исследование диссоциации адсорбированных молекул под действием УФ-излучения эксимерных лазеров позволило выявить особенности динамики электронно-возбужденных молекул, обусловленные как влиянием поверхности субстрата, так и изменений её свойств при лазерном облучении.

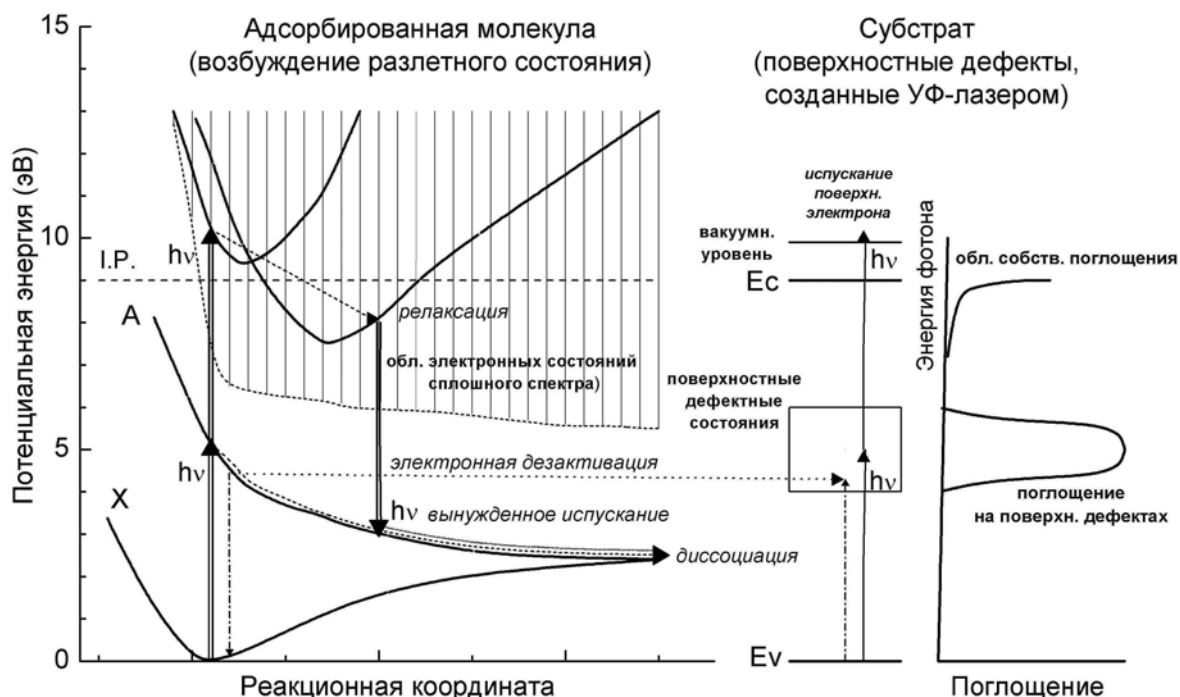
Изучалась лазерно-индуцированная диссоциация адсорбированных молекул на первичные фрагменты. Для этого в сверхвысоковакуумной камере на поверхности плавленого кварца КУ-1, охлажденного до 80 К, конденсировали моно- или полислои молекул. Адсорбированные молекулы облучали эксимерным лазером, и десорбирующие при фотолизе фрагменты молекул регистрировали квадрупольным масс-спектрометром (во времяпролетном режиме). Измеряли зависимости выхода фотофрагментов от плотности энергии лазера, степень нелинейности которых определяет число фотонов, необходимое для диссоциации. Были рассмотрены ряд молекул галогенометанов на различных длинах волн эксимерного лазера (от 351 до 193 нм), а также многоатомные молекулы C_5H_6Cl , $C_5H_6CH_3$ и $HCON(CH_3)_2$ при облучении KrF-лазером (248 нм).

Обнаружено, что наряду с однофотонной диссоциацией (1ФД) адсорбированных молекул при более высоких плотностях энергии ($F=10-100$ мДж/см²) происходит трехфотонный процесс, выход фотофрагментов которого превышает выход 1ФД. Это иллюстрирует рис.1, где приведены зависимости выхода I- и CH_3 -фрагментов диссоциации из монослоя адсорбированных молекул CH_3I от плотности энергии KrF-лазера.



Трехфотонная диссоциация (3ФД) также осуществлялась, когда 1ФД адсорбированных молекул не было: если однофотонное поглощение отсутствовало (CH_3I на длине волны 351 нм) или приводило к возбуждению связанного или колебательно-преддиссоциативного состояния (ароматические молекулы на 248 нм). Во всех случаях необходимое условие 3ФД - превышение энергии фотона над энергией разрыва внутримолекулярной связи. Кроме того, не наблюдалась образование первичных

фрагментов в результате двухфотонного процесса, приводящего к возбуждению молекул в область сплошного спектра поглощения.



Для объяснения полученных результатов был предложен механизм [1] (см. рис. 2), отличительной особенностью которого является то, что стимулированное излучением испускание, а не поглощение третьего фотона обеспечивает перевод молекулы в диссоциативное состояние. В противном случае, например, поглощение трех фотонов по 3.5 эВ переводит CH_3I и CH_2I_2 в область 10.5 эВ, куда они могут попасть при поглощении 2 квантов излучения KrF- или KrCl-лазеров (5 и 5.6 эВ соответственно). Тогда для этих лазеров должна осуществляться двухфотонная диссоциация, а наблюдалась трехфотонная. Для обеспечения вынужденного испускания необходимо в течение лазерного импульса (20 нс) перевести молекулу из состояния, которое она попала после поглощения двух фотонов, в состояние, расположенное над

диссоциативной потенциальной кривой точно на величину фотона. В отличие от изолированных газовых молекул в адсорбированных молекулах возможна быстрая колебательная релаксация с передачей энергии фононной системе поверхности твердого субстрата (для монослойного покрытия) или соседним молекулам (в полислойном покрытии). Кроме того двухфотонное возбуждение многоатомных молекул УФ-излучением эксимерного лазера обычно переводит их в область сплошного спектра. Из-за высокой плотности электронных состояний и наличия точек пересечения их потенциальных кривых также возможна быстрая миграция по электронным состояниям.

Неожиданным оказалось превышение эффективности трехфотонной диссоциации над однофотонной при умеренных плотностях энергии излучения (до 100 мДж/см^2), особенно, при возбуждении разлетных состояний молекул. Этот результат связан с изменением свойств поверхности кварцевого субстрата при его облучении коротковолновым ($< 250 \text{ нм}$) лазерным излучением. Вследствие двухфотонного испускания электронов с поверхности на ней образуются дефекты – дырки на немостиковом кислороде, спектр поглощения которых расположен в области 4-5.5 эВ [2]. Диполь-дипольное взаимодействие между адсорбированной молекулой и поверхностными дефектами приводит к эффективной электронной дезактивации возбужденных молекул с потенциальными энергиями в диапазоне поглощения поверхностных дефектов. Поэтому, даже после фотовозбуждения на разлетную потенциальную кривую молекулы преимущественно дезактивируются, а не диссоциируют. Этот процесс резко уменьшает выход однофотонной диссоциации. В трехфотонной диссоциации из-за обилия электронно-колебательных состояний в области сплошного спектра и быстрой миграции между ними возможен перевод молекулы после вынужденного испускания третьего фотона на участок разлетной кривой, расположенный ниже области поглощения поверхностных дефектов. Подтверждением этого служит малая кинетическая энергия фрагментов 3ФД по сравнению с фрагментами 1ФД, так эта величина определяется разностью между потенциальной энергией, при которой молекула попала на разлетную кривую, и энергией разрыва внутримолекулярной связи. Двухфотонное возбуждение молекулы в 3ФД может усиливаться за счет других электронных состояний вместо разлетного.

Другим важным для фотопроцессов в адсорбированных молекулах результатом УФ лазерного облучения субстрата может служить формирование микронеоднородностей на поверхности кварца. Поглощение излучения на поверхностных дефектах приводит к локальному разогреву и вызывает десорбцию исходных адсорбированных молекул. Такая десорбция наблюдалась для всех рассмотренных молекул и на разных длинах волн излучения эксимерных лазеров, в том числе тех, на которых молекулы не поглощают. Облучение поверхности излучением КгF-лазера при высоких $F \sim 500 \text{ мДж/см}^2$ вызывает абляцию кварца, обнаруживаемую по сигналу на массе SiO. В результате образуется сеть микротрещин на поверхности [3], которая в сочетании с неоднородным распределением дефектов может приводить к локальному усилению фотопроцессов. Такое усиление в большей степени влияет на эффективность многофотонных процессов, обеспечивая с ростом интенсивности излучения превышение выхода 3ФД над 1ФД. Подтверждают влияние лазерной обработки кварца на 3ФД эксперименты с $\text{C}_5\text{H}_6\text{CN}_3$ на новом субстрате, который не облучался при плотностях энергии более 100 мДж/см^2 . На нем лазерно-индуцированная фрагментация не наблюдалась.

Электронная дезактивация возбужденных молекул поверхностными дефектами и усиление выхода фотодиссоциации из-за микронеоднородной структуры поверхности субстрата – основные особенности фотолиза адсорбированных молекул, обусловленными воздействием УФ лазерного излучения на кварцевый субстрат. При этом такой же результат следует ожидать для других диэлектриков с большой шириной области прозрачности, так лазерно-индуцированное испускание ионов наблюдалось с поверхности многих галогенидов металлов и оксидов (см. [3] и последующие работы Дж.Н. Дикинсона). Электронная дезактивация зависит от перекрывания спектров поглощения дефектов и люминесценции молекул при лазерном возбуждении (т.е. от длины волны излучения лазера), а также от геометрии адсорбции: наличия у молекулы составляющей дипольного момента вдоль нормали к поверхности и удаленности адсорбированной молекулы от поверхности. В экспериментах с адсорбированными молекулами C_5H_6Cl и $C_5H_6CH_3$ на длине волны 248 нм 1ФД не наблюдалась, и первое синглетное возбужденное состояние использовалось как резонансное промежуточное в двухфотонном возбуждении молекул. Дезактивация этого состояния за счет поверхностных дефектов ведет к подавлению 3ФД. Молекула C_5H_6Cl из-за наличия атома галогена ориентируется связью C-Cl под углом к поверхности. Поэтому для монослойного покрытия молекул 3ФД не была зарегистрирована, тогда как в полислойном покрытии трехфотонная диссоциация наблюдалась за счет молекул, удаленных от поверхности. Молекула $C_5H_6CH_3$ адсорбируется так, что её ось симметрии параллельна поверхности, поэтому 3ФД регистрировалась при разных покрытиях. Следует подчеркнуть, что только поверхностные дефекты влияют на динамику фотолиза адсорбированных молекул. Наличие собственного объемного поглощения кварца при энергиях выше 7 эВ не приводит к дезактивации молекул, поглотивших 2 фотона эксимерного лазера.

Главное отличие в динамике фотолиза молекул в газе низкого давления от адсорбированных молекул обусловлено скоростью колебательной релаксации. Если в газе наблюдали 1ФД молекулы C_5H_6Cl под действием KrF-лазера вследствие интеркомбинационного перехода из связанного синглетного состояния в разлетное триплетное [4], то даже в полислоях на поверхности она отсутствует. Это можно связать с быстрой колебательной дезактивацией молекулы.

Отсутствие двухфотонной диссоциации при возбуждении адсорбированных молекул в область сплошного спектра отражает наличие большого энергетического зазора между высоковозбужденными состояниями и дискретными диссоциативными состояниями. Вынужденное испускание УФ фотона под действием импульсного лазера является наиболее быстрым каналом связи этих состояний. При этом 3ФД молекул может осуществляться одновременно по разным каналам. Например, в $C_5H_6CH_3$ наблюдались как распад молекулы на C_5H_6 - и CH_3 -радикалы, так и отрыв атома Н от метильной группы. Наконец, в экспериментах не был обнаружен вылет молекулярных или фрагментарных ионов при двух- или трехфотонном возбуждении молекул. Причиной этого может быть рекомбинация ионов с электронами, фотоиспускаемыми с поверхности субстрата, или быстрая релаксация перевозбужденных выше потенциала ионизации состояний, куда попадают молекулы, поглотив 2-3 УФ фотона.

Суммируя, наблюдение трехфотонной диссоциации адсорбированных молекул и соотношение её выхода с однофотонным процессом выявляет следующие особенности фотопроцессов на поверхности: быструю колебательную релаксацию за счет передачи энергии поверхности субстрата и молекулам из соседних слоев; электронную дезактивацию через поверхностные дефекты; усиление фотопроцессов на

микронеоднородной поверхности. Инициирование УФ-лазерами с фиксированными длинами волн излучения 3ФД молекул разных классов и получение одновременно первичных фрагментов, обусловленных разрывом различных внутримолекулярных связей, указывает на универсальный характер предложенного механизма трехфотонной диссоциации адсорбированных многоатомных молекул.

Список литературы

1. V.N. Varakin, Yu.Ya. Kuzyakov. Chem. Phys. Lett. 2008. vol. 462. p. 196.
2. L. Vaccaro, M. Cannas, V. Radzig. J. Non-Cryst. Solids. 2009. vol. 355. p. 1020.
3. J. N. Dickinson, L.C. Jensen, R.L. Webb, et al. J. Appl. Phys. 1993. vol. 74 p. 3758.
4. Ya-J. Liu, P. Persson, S. Lunell. // J. Chem. Phys. 2004. vol. 121. p. 11000.

СТРУКТУРА И РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИНТЕРМЕДИАТОВ В ОБЛУЧЕННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРОВ

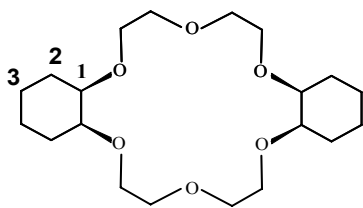
О.А. Закурдаева¹, С.В. Нестеров¹, В.И. Фельдман^{1,2}

¹ *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.
Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), Москва,
olzak@mail.ru*

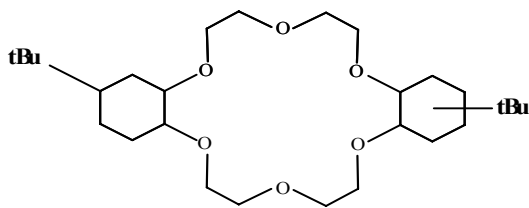
² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва*

Краун-эфиры обладают способностью селективно образовывать устойчивые комплексы с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Устойчивость этих комплексов зависит от строения краун-соединения и соответствия размеров полиэфирного кольца и размера катиона. Это позволяет использовать краун-эфиры в качестве экстрагентов в экстракционных и сорбционных системах для селективного извлечения катионов металла. Так, например, для селективного извлечения катионов стронция⁹⁰ на одной из стадий переработки отработанного радиоактивного топлива преимущественно используются экстракционные и сорбционные системы на основе дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6) и ди-трет-бутилциклогексано-18-краун-6 (ДтБЦГ18К6) [1]. Несмотря на имеющиеся предварительные данные, свидетельствующие о высокой радиационной стойкости данных краун-эфиров в свободном, незакомплексованном состоянии, влияние ряда факторов, таких как продукты радиолиза растворителя, соли металлов и др., на данную характеристику практически не было изучено. Следует отметить, что при оценке стабильности краун-содержащей системы под действием ионизирующего излучения весьма важным является вопрос о сохранении макроциклической структуры краун-эфира, так как именно «макроциклический эффект» определяет его селективность по отношению к катиону металла.

Для определения влияния катиона металла и растворителя на радиационно-химические процессы, протекающие при облучении краун-содержащей системы, был



ДЦГ18К6, цис-син-цис изомер



ДтБЦГ18К6

использован метод ЭПР спектроскопии. В качестве объектов исследования были выбраны краун-эфиры ДЦГ18К6 и ДтБЦГ18К6, их водные и октанольные растворы, а также комплексы ДЦГ18К6 с хлоридами и нитратами щелочноземельных металлов.

В облученном ДЦГ18К6 основную долю радикальных продуктов, стабильных при 77 К, составили макроциклические $-\dot{\text{O}}-\text{CH}-\text{CH}_2-$, ациклические $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$ радикалы и радикалы, с локализацией спина на циклогексильном заместителе в положении 3 по отношению к макроциклу (30-35%). В случае комплексов ДЦГ18К6 с щелочноземельными металлами конформационная подстройка молекулы краун-эфира приводит к изменению длин и углов связей макроцикла, что может оказать влияние на образование и радиационно-химические превращения промежуточных продуктов радиолиза. В частности, для облученного при 77 К комплекса ДЦГ18К6 с хлоридом бария на основании анализа исходных ЭПР спектров и их изменений в результате пострadiационного разогрева образцов было предположено, что на стадии облучения происходит образование макроциклических, ациклических радикалов, а также циклогексильных радикалов в положениях 1 и 3 по отношению к макроциклическому кольцу. При разогреве образца среди пострadiационных превращений этих частиц, наблюдалась внутримолекулярная перегруппировка циклогексильных радикалов в положении 1, приводящая к раскрытию цикла и образованию нового радикального продукта циклогексанонильного типа, который не наблюдался в свободном ДЦГ18К6. В случае комплекса ДЦГ18К6 с хлоридом бария общая доля радикалов разрыва (ациклического $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$ и циклогексанонильного типа) составила ~20 % от исходного количества парамагнитных частиц.

В облученных водных растворах комплекса ДЦГ18К6 с KCl (0.2 моль/л) основную долю радикальных продуктов составляли гидроксильные радикалы. При повышении температуры образца наблюдалась реакция этих радикалов с молекулой КЭ, которая приводила к образованию дополнительного количества макроциклических радикалов. В результате этого доля макроциклических радикалов была выше значения, соответствующего правилу аддитивности для данной системы.

В облученном при 77К ДтБЦГ18К6 были идентифицированы только макроциклические и ациклические радикалы разрыва кольца, доли которых были приблизительно равными. При облучении 0.1 М раствора ДтБЦГ18К6 в 1-октаноле основную долю составляли продукты радиолиза растворителя, тогда как облучение 1 М приводило к образованию радикальных продуктов радиолиза как краун-эфира (макроциклические и ациклические радикалы), так и растворителя (α -гидроксиалкильные и алкильные радикалы). Было обнаружено, что в пострadiационных превращениях, протекающих при разогреве облученных образцов, алкильные радикалы могут взаимодействовать с КЭ, приводя к образованию дополнительных количеств макроциклических радикалов.

Таким образом, прямое действие ионизирующего излучения на молекулу краун-эфира приводит к образованию, как макроциклических продуктов, так и продуктов разрыва полиэфирного кольца. В случае комплексов хлоридов ЦЗМ происходит образование дополнительных количеств продуктов разрыва. В разбавленных водных растворах КЭ, в условиях косвенного действия ионизирующего излучения, существенный вклад в радиационно-химические превращения КЭ вносят реакции макроцикла с продуктами радиолиза растворителя, которые приводят к преимущественному образованию макроциклических радикальных продуктов. С увеличением концентрации КЭ существенным оказывается влияние прямого действия излучения и, соответственно, увеличивается доля продуктов разрыва полиэфирного кольца.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХ РАН (программа №8) и РФФИ (проект 12-03-00762-а).

Список литературы

1. С.В. Нестеров. Успехи химии, 2000. Т. 69. № 9. С. 840.

РАССМОТРЕНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ РАСТВОРОВ Dy^{3+} В КАЧЕСТВЕ КОНВЕРТОРА ЭНЕРГИИ ОСКОЛКОВ ДЕЛЕНИЯ В ОПТИЧЕСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

А.А. Серёгин, Е.А. Серёгина, Г. В. Тихонов

***ГНЦ РФ - Физико-энергетический институт им. А. И. Лейпунского,
г. Обнинск, seregin@ippe.ru***

В настоящее время разрабатываются два вида лазеров с ядерной накачкой: лазеры с прямой ядерной накачкой и лазеры с ядерно-оптической накачкой. При прямой ядерной накачке лазерно-активная среда, содержащая в своем составе делящееся вещество, возбуждается непосредственно осколками деления. При этом область накачки и область снятия инверсии совмещены. При ядерно-оптической накачке область ядерной накачки и область снятия инверсии разделены. Область ядерной накачки (конвертор) играет роль "ядерной лампы", которая преобразует энергию деления ядер в световую, а область снятия инверсии (лазерно-активный элемент) – обычная лазерная среда, накачиваемая светом от конвертора. Лазеры с ядерно-оптической накачкой будут иметь меньшую тепловую нагрузку на лазерно-активную среду по сравнению с лазерами с прямой ядерной накачкой, что позволит существенно уменьшить нежелательные явления (перегрев среды, дополнительные наведенные потери и термооптические явления).

Основными элементами при ядерно-оптической накачке являются конвертор и лазерно-активный элемент. Конвертор представляет собой зеркально отражающий цилиндр, заполненный хорошо люминесцирующим под действием осколков деления веществом, внутрь которого вставлен лазерно-активный элемент. Люминесцирующее вещество конвертора должно содержать в своем составе элементы, хорошо делящиеся медленными нейтронами, и иметь линии люминесценции, совпадающие с линиями поглощения активной среды лазерно-активного элемента. Лазерно-активный элемент представляет собой цилиндрическую кювету с активной средой, расположенной вдоль

оси цилиндра. На торцах кюветы размещаются зеркала, причём одно глухое, а другое – полупрозрачное. Активная среда состоит из ионов редкоземельных элементов и матрицы, которая удерживает эти элементы вместе.

Лазер с ядерно-оптической накачкой работает следующим образом. Во время вспышки импульса ядерного реактора поток быстрых нейтронов падает на конвертор, окруженный слоем замедлителя, который замедляет нейтроны до тепловых энергий. Поток тепловых нейтронов, проникая внутрь конвертора, вызывает деление ядер урана-235 в веществе конвертора. Образовавшиеся осколки деления, двигаясь в веществе конвертора, ионизуют и возбуждают её молекулы, атомы и ионы, которые, переходя в основное состояния, люминесцируют. Эти фотоны, в свою очередь, возбуждают ионы неодима активной среды лазерно-активного элемента, на которых и будет осуществляться генерация. Уже из приведенной выше схемы видно, что осуществление ядерно-оптической накачки накладывает значительные ограничения на выбор делящихся элементов и активных сред. Проведенный нами анализ показал, что в настоящее время ядерно-оптическую накачку жидких сред можно реализовать в ограниченном числе вариантов. Один был рассмотрен в работе [1], а другой будет рассмотрен ниже. В этом варианте люминесцентным веществом конвертора будет служить $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Dy}^{3+}\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}$, а в лазерно-активные элементы будет залита лазерно-активная жидкость $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$. На рис. 1 представлен спектр люминесценции ионов диспрозия в растворе $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Dy}^{3+}\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}$ при их возбуждении осколками деления.

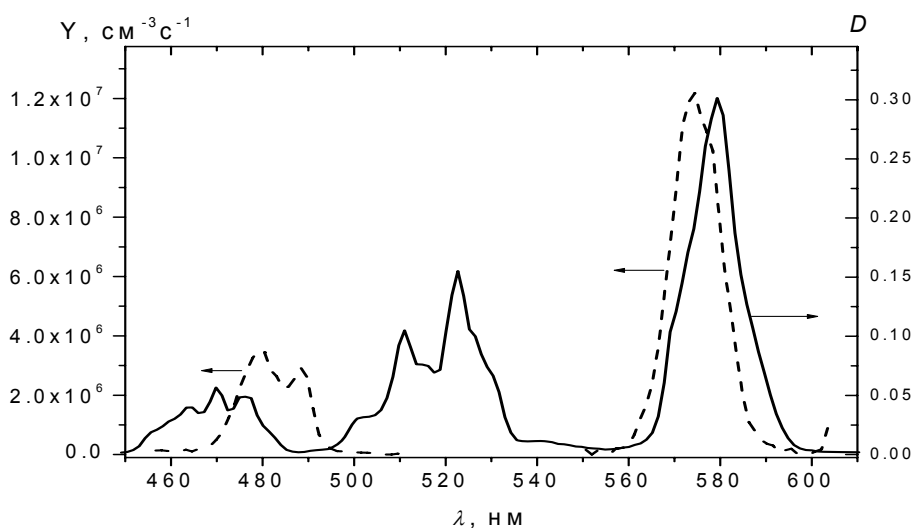


Рис. 1. Зависимость числа фотонов радиолюминесценции, испускаемых ионами Dy^{3+} , из 1 см^3 в 1 с из раствора $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Dy}^{3+}\text{-UO}_2^{2+}$ (левая шкала) и оптическая плотность раствора $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$ с концентрацией ионов Nd^{3+} равной $3 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ (правая шкала).

Из рисунка видно, что спектр люминесценции ионов диспрозия состоит из двух широких полос. Левый широкий пик связан с переходом из возбужденного - метастабильного состояния $^4F_{9/2}$ в основное состояние $^6H_{13/2}$, а правый пик из $^4F_{9/2}$ в первое возбужденное состояние $^6H_{11/2}$. На этом же рисунке представлена зависимость оптической плотности раствора $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$ с концентрацией ионов Nd^{3+} равной $3 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$. Из рисунка видно, что ионы неодима будут хорошо поглощать излучение с длинами волн вблизи 570 и 480 нм. В результате поглощения этого излучения в лазерном элементе будет накачиваться верхний лазерный уровень $^4F_{3/2}$

иона Nd^{3+} и появляется возможность получения генерации на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ с длиной волны $\lambda = 1,052$ мкм. Основываясь на этих результатах, попытаемся оценить возможность создания жидкостного диспрозий-неодимового лазера с ядерно-оптической накачкой на импульсном реакторе ФЭИ. Для этого проведем расчет типичного эксперимента по обнаружению генерации на импульсном реакторе БАРС-6.

Теоретическое описание процесса генерации с ядерно-оптической накачкой можно описать системой скоростных уравнений согласно [2]:

$$\begin{aligned}\frac{dN_{2k}}{dt} &= W_f(t)(N_{1k} - N_{2k}) - N_{2k}/\tau_k \\ \frac{dN_{3a}}{dt} &= W_{ph}(N_{1a} - N_{3a}) - BqN_{3a} - N_{3a}/\tau_3; \\ \frac{dq}{dt} &= (\nu BN_{3a} - 1/\tau_c)q;\end{aligned}\quad (1)$$

с начальными условиями

$$\begin{aligned}N_k &= N_{1k} + N_{2k}; \quad N_a = N_{1a} + N_{2a} + N_{3a}; \\ N_{2k}(0) &= N_{2a}(0) = N_{3a}(0) = 0; \quad q(0) = q_0,\end{aligned}$$

где q_0 - малое число фотонов в резонаторе, необходимое для возникновения генерации.

В этих уравнениях N_{1k} и N_{2k} , - концентрации ионов диспрозия в основном ${}^6H_{13/2}$ и метастабильном возбужденном состоянии ${}^4F_{9/2}$ конвертора, N_{1a} , N_{2a} и N_{3a} - концентрации ионов неодима в основном, ${}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2}$ возбужденных состояниях, N_k и N_a - концентрация ионов диспрозия в конверторе и неодима в активном элементе, W_f - скорость ядерной накачки состояния ${}^4F_{9/2}$, W_{ph} - скорость накачки фотонами конвертора состояния ${}^4F_{3/2}$ активного элемента, B - коэффициент Эйнштейна вынужденного излучения, q - полное число фотонов в резонаторе, τ_k - среднее время жизни иона диспрозия в возбужденном состоянии ${}^4F_{9/2}$, τ_a - среднее время жизни иона неодима в возбужденном состоянии ${}^4F_{9/2}$, ν - объем, занимаемой модой в активной среде и τ_c - среднее время жизни фотона в резонаторе.

Явное выражение для скорости ядерной накачки имеет вид:

$$W_f = \frac{\delta_l \varepsilon_f N_f}{h\nu_k N_k}, \quad (2)$$

где δ_l - эффективность «ядерной лампы», $\varepsilon_f = 172$ МэВ - средняя энергия, выделяемая в одном акте деления ядра ${}^{235}\text{U}$ тепловыми нейтронами, N_f - удельная мощность делений в конверторе, $h\nu_k$ - энергия возбужденного состояния ${}^4F_{3/2}$. Выражение для скорости накачки фотонами конверта активного элемента имеет вид:

$$W_{ph} = \frac{\delta_{ae} h\nu_k N_{2k} V_k}{h\nu_a N_a \tau_a V_a}, \quad (3)$$

где δ_{ae} - эффективность накачки активного элемента, V_k - объем конвертора, $h\nu_a$ - энергия лазерного перехода и V_a - объем активного элемента.

Решение системы уравнений (1) находили для указанной выше жидкой лазерно-активной среды на основе оксихлорида фосфора при планируемых значениях основных параметров конвертора и среды конвертора: длина конвертора равнялась 30 см, а его внешний - 3.5 см, концентрация ионов диспрозия и урана в конверторе равнялась 10^{20} и $5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ соответственно и среднее время жизни метастабильного возбужденного

состояния диспрозия ${}^4F_{9/2}$ $\tau_k=450$ мкс. Параметры активного элемента: длина принималась равной 30 см, внутренний радиус - 0.35 см и внешний радиус – 0.75 см. Концентрация ионов неодим в активном элементе – 10^{20} см⁻³, сечение вынужденного перехода σ из состояния ${}^4F_{3/2}$ в ${}^4I_{11/2}$ равнялось $8 \cdot 10^{-20}$ см², среднее время жизни возбужденного состояния ${}^4F_{3/2}$ $\tau_a = 250$ мкс и коэффициент внутренних потерь среды $\mu = 0,003$ см⁻¹. Длина резонатора $L=40$ см, коэффициент пропускания одного зеркала равнялся 0, а коэффициент пропускания другого зеркала – 0.95 и коэффициент преломления лазерно-активной среды –1,46. Длительность импульса быстрых нейтронов реактора - 80 мкс, а длительность импульса тепловых нейтронов – 140 мкс, удельное энерговыделение в конверторе в расчетах принималось равным 10 Дж/см³.

Кроме указанных выше параметров для расчётов необходимо знать эффективность «ядерной лампы» δ_l и эффективность накачки активного элемента δ_{ae} . Эффективность «ядерной лампы» δ_l , которая является произведением эффективности преобразования энергии деления в электромагнитное излучение δ_i на эффективность конвектора δ_r (относительная доля электромагнитного излучения, которая поступает активному элементу). Эффективность преобразования энергии деления ядер урана в электромагнитное излучение ионов диспрозия была измерена нами. Она растет пропорционально концентрации диспрозия в конверторе и при концентрации равной 10^{20} см⁻³ равняется 0,002. Эффективность конвертора зависит от конструкции и от материала, из которого он изготовлен. Можно надеяться, что её можно довести до 0,5. Таким образом, эффективность «ядерной лампы» можно принять равной 0.001.

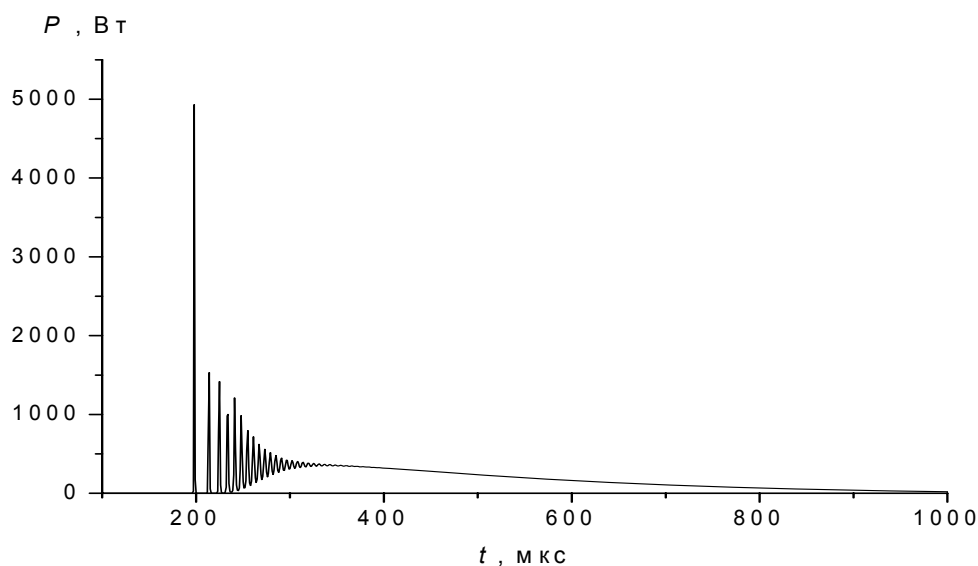


Рис. 2. Временные зависимости выходных мощностей экспериментального лазера с ядерно-оптической накачкой с энерговыделением 10 Дж/см³.

Эффективность накачки активного элемента δ_{ae} , которая определяется произведением эффективности поглощения δ_a на квантовый выход иона неодима δ_{ph} . Из наших оценок следует, что она будет равна 0.5. Таким образом, эффективность лазера с ядерно-оптической накачкой, которая определяется произведением эффективностей, будет равна $\delta = \delta_l \delta_{ae} = \delta_i \delta_r \delta_a \delta_{ph} = 0.001 \cdot 0.5 \approx 0.0005$. Следовательно, для увеличения скорости накачки (3) при такой малой эффективности накачки необходимо брать большой объем конвертора, по сравнению с объемом лазерно-активного элемента.

На рис. 2 представлены результаты расчёта выходной мощности экспериментального лазера с указанными выше параметрами. Действительно, наблюдается генерация. Генерационный импульс в начале имеет пиковый характер, а затем переходит в квазистационарный. Выходная энергия равняется 0.5 Дж за импульс, а порог генерации равняется 8.9 Дж/см³.

Подводя итог работе, можно сказать, что есть реальная возможность создать диспрозий-неодимовый лазер с ядерно-оптической накачкой.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Калужской области грант № 12-03-97561.

Список литературы

1. А. А. Серёгин, П. П. Дьяченко, Е. А. Серёгина. Квантовая электроника, 2003, Т. 33, С. 503.
2. О. Звелто. Принципы лазеров. Москва, Мир, 1984.– 395 с.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ТРЕКОВЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ЗАМОРОЖЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ЭМИССИОННОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С.В.Степанов^{1,2}, В.М. Бяков^{1,3}, Ю.Д. Перфильев¹, Л.А.Куликов¹

¹ *МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 119899, Россия*

² *ФГБУ «ГНЦ РФ ИТЭФ», Б. Черемушkinsкая, 25, 117218 Россия*

³ *РХТУ им. Д.И. Менделеева, Миусская ул., 9, 125047, Россия
stepanov@itep.ru*

В экспериментах по эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) трековые радиационно-химические процессы, происходящие в замороженной водной среде (77 К), окружающей, например, многозарядный ион $^{57}\text{Fe}^{n+}$, образующийся сразу после (<10 пс) захвата К-электрона ядром ^{57}Co , определяют экспериментально наблюдаемое соотношение конечных химически стабильных состояний ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} [1]. Эти радиолитические процессы инициируются испусканием оже-электронов сильно возбужденным атомом $^{57}\text{Fe}^{n+}$ (имеющим «дырку» на К-оболочке после захвата электрона ядром). В результате ионизационного торможения оже-электронов, продолжающегося примерно 10^{-13} с, вокруг иона $^{57}\text{Fe}^{n+}$ образуется сфероидальное облако диаметром около 100 А, состоящее из нескольких сотен ион-электронных пар (H_2O^+ , e^-), оже-блоб [1]. Параллельно посредством отрыва ионом $^{57}\text{Fe}^{n+}$ электронов от ближайших молекул H_2O идет процесс его восстановления до химически стабильного состояния Fe^{3+} .

Последующая, диффузионно-кинетическая стадия восстановления Fe^{3+} до двухзарядного состояния Fe^{2+} включает в себя конкурирующие реакции рекомбинации электронов блоба с катион-радикалами H_2O^+ , захват электронов акцепторами, предварительно введенными в раствор, а также в небольшой степени локализацию электронов на структурных ловушках (поскольку характерное время локализации e^- ,

превышает время жизни мессбауэровского ядра, 10^{-7} с, лимитирующее время наблюдения). Нами изучались процессы в замороженных стеклообразных концентрированных растворах серной и хлорной кислот при 80 К с введенными в них электронными акцепторами (NO_3^- , Cu^{2+} , Cr^{2+} и др.). Все эти реакции протекают на фоне амбиполярного диффузионного расплывания ион-электронных пар оже-блоба.

Ранее в замороженных водных растворах при низких температурах проводились измерения выходов образования радиолитического атомарного водорода, образующегося в результате захвата трековых электронов ионами водорода: $\text{H}_3\text{O}^+ + e^- \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Эти эксперименты, в частности, показали, что введение NO_3^- в концентрации (<0.1 М), малой по сравнению с концентрацией H_3O^+ , приводит, тем не менее, к существенному подавлению образования атомарного водорода [2]. Этот факт истолковывался как проявление гораздо более высокой реакционной способности ионов NO_3^- по отношению к трековым квазисвободным (возможно, надтепловым) электронам по сравнению с реакционной способностью H_3O^+ . Такая интерпретация коррелировала с аналогичным поведением этих ионов в условиях пикосекундного импульсного радиолитического жидких водных растворов при комнатной температуре, где происходило экспоненциальное падение выхода гидратированных электронов с ростом концентрации их акцепторов [3]. Последнее обычно трактуется как следствие взаимодействия NO_3^- с «надтепловыми» трековыми электронами, $C_{37}(\text{NO}_3^-) = 0.4-0.5$ М.

В настоящей работе показано, что сделанный вывод кардинально противоречит экспериментальным данным ЭМС. Они указывают, что реакционная способность ионов NO_3^- по отношению к квазисвободным электронам оже-блоба превышает аналогичную величину для ионов H_3O^+ , ClO_4^- , HSO_4^- всего в 3 раза.

Наш подход к разрешению этого противоречия основывается на исследованиях низкотемпературной кинетики туннелирования захваченных электронов на акцепторы, присутствующие в замороженных растворах в малой концентрации [4, 5]. Оказалось, что процесс переноса электрона на акцептор (в частности, на NO_3^-) очень сильно растянут во времени (до сотен секунд). Аналогичная ситуация имеет место и при образовании атомарного водорода – локализованный электрон, перескакивая на H_3O^+ не может образовать Н-атом с первым попавшимся катионом водорода. Мигрируя по этим катионам в замороженной матрице, электрон вынужден найти такой катион H_3O^+ , который обладает достаточным свободным объемом, обеспечивающим возможность протекания диссоциативного захвата электрона с образованием Н-атома. По-видимому, на этой длинновременной стадии ионы NO_3^- и перехватывают электроны у ионов водорода H_3O^+ , сильно подавляя образование атомарного водорода. Очевидно, что эта стадия процесса недоступна для наблюдения в ЭМС экспериментах потому, что мессбауэровское ядро живет всего лишь 10^{-7} с.

Тем самым наше объяснение якобы «высокой» реакционной способности ионов NO_3^- по отношению к трековым электронам состоит в том, что при низких температурах подавление выхода водорода обязано не реакциям квазисвободных (или горячих) электронов с акцептором, а перехватом акцептором локализованных электронов, пытающихся провзаимодействовать с H_3O^+ с образованием Н-атома на очень больших временах.

Уместно также отметить, что:

1) высокая реакционная способность ионов нитрата с горячим электроном в жидкой воде и отсутствие этого в замороженной фазе скорее всего связано с отличием в

энергиях V_0 основного состояния квазисвободного электрона, что существенно изменяет общий энергетический баланс этого процесса: действительно, во льду V_0 равно $\sim -0.3 - 0$ эВ, а жидкой воде $V_0 = - (1.1-1.3)$ эВ;

2) при комнатной температуре в условиях высокой ионной силы растворов отношение констант скорости гидратированных электронов с ионами NO_3^- и H_3O^+ равно: $k(e_{\text{aq}} + \text{NO}_3^-) : k(e_{\text{aq}} + \text{H}_3\text{O}^+) = 2:1$.

Список литературы

1. В.М. Бяков, Ю.Д. Перфильев, Л.А. Куликов, С.В. Степанов. Вестник Московского Университета, сер.2 Химия, Т. 50(5), С. 328-333 (2009)
2. Б.Г. Ершов, Г.П. Чернова, А.К. Пикаев. Изв. АН СССР, Сер. химическая, С.1178-1181 (1968)
3. K.Y. Lam, J.W. Hunt Int. J. Radiat. Phys. Chem., V.7(2/3), P.317-338 (1975)
4. J.R. Miller Chem. Phys. Lett., V.22(1), P.180-182 (1973)
5. В.М. Бяков, Б.Г. Ершов Доклады Акад. Наук СССР, Т. 222(3), С. 637-640 (1975)

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА КИНЕТИКУ РАДИОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

И.Е.Макаров

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
РАН, makarov@ipc.rssi.ru*

Широкое применение аппаратных источников ионизирующего излучения (главным образом, электронных ускорителей) в радиационно-химических исследованиях и в радиационных технологиях, взамен радиоизотопных источников, обусловлен как соображениями безопасности окружающей среды, так и техническими особенностями таких источников: получение направленных пучков, возможность достижения высокой мощности поглощенной дозы, т.е. высокой производительности соответствующих промышленных установок на их основе, и др. В то же время, одной из особенностей электронных ускорителей является в большинстве случаев периодическое действие пучка ускоренных электронов на облучаемый объект. С одной стороны, это обусловлено принципом действия данного ускорителя. Так, в линейных ускорителях периодичность испускания электронов может быть связана с работой микроволнового источника (магнетрона, клистрона) в импульсном режиме и, кроме того, всегда имеется тонкая импульсная структура электронного пучка с периодом, равным обратной частоте ускоряющего СВЧ-поля, а в ускорителях с использованием электрического поля для ускорения электронов периодичность электронного пучка может быть связана с импульсным характером ускоряющего поля. С другой стороны, независимо от типа ускорителя, многократное сканирование облучаемого объекта электронным пучком вызывает периодичность воздействия электронов в каждой точке объекта.

При эквивалентной усредненной скорости поступления энергии в вещество, в процессе его либо непрерывного, либо периодического (импульсного) облучения, результаты такого облучения в той, или иной степени различаются в зависимости от

параметров периодического источника. Это касается как кинетики процессов, инициированных действием излучения, так и состава и выходов продуктов превращения облучаемого вещества.

В работе рассматривается влияние параметров облучения (таких, как мощность дозы и общая поглощенная доза, а также длительность периода облучения и скважность периодического источника) на механизм протекания радиационно-химических процессов в ряде модельных одно- и двухрадикальных систем в присутствии акцепторов радикалов и в реальной системе – водных растворах муравьиной кислоты. Приводятся как теоретически выполненные расчеты, так и результаты компьютерного моделирования кинетики протекающих реакций. В двух крайних случаях, когда время между импульсами излучения много меньше, или много больше характеристического времени протекания основных радикальных реакций, действие периодического источника эквивалентно действию непрерывного, и зависимость процесса от скважности источника определяется соотношением усредненной мощности дозы и мощности дозы в импульсе. Более сложная зависимость наблюдается в случае соизмеримости двух этих времен. Обсуждаются технологические аспекты прерывистого облучения для случаев радиационной очистки водных систем и радиационного модифицирования полимерных материалов.

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИТИЯ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ

А.Б. Сазонов

*Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева, Москва, absazonov@mail.ru*

Контакт органических материалов с газообразным тритием в процессе работы с ним сопровождается химическими реакциями, индуцированными радиоактивным распадом. Результатом этих реакций является изотопное замещение: как в основном веществе, так и в продуктах его деструкции и полимеризации. Информация о распределении трития между различными молекулами необходима для успешной организации процессов рецикла трития и утилизации тритийсодержащих отходов.

Тритий (Т) – β -радиоактивный нуклид. Наиболее важным следствием β -распада является изменение атомного номера элемента Z , определяющее способность дочернего атома сохранять старые химические связи и образовывать новые. Изменения Z часто уже достаточно для разрыва межатомных связей. Такой механизм образования новых частиц называется *нуклеогенным*. Нуклеогенные эффекты играют важнейшую роль при распаде трития, так как дочерним атомом является атом гелия. В первичных нуклеогенных частицах атомно-молекулярные процессы определяются, в основном, свойствами атома, первоначально связанного с атомом трития. Так, ион ${}^3\text{He}-\text{T}^+$, если в результате распада в молекуле T_2 он образовался в основном электронном состоянии (что наиболее вероятно), будет вести себя как недиссоциирующая частица, т.к. межатомное взаимодействие в этом случае сводится к притяжению.

Другим источником реакционноспособных частиц в тритийсодержащих средах являются испускаемые при распаде электроны, дающие начало радиолитическим процессам. Однако при относительно низкой концентрации трития (до ~1 мКи/моль) радиолитические процессы почти не затрагивают тритийсодержащие молекулы и приводят к накоплению продуктов радиолитического распада, не содержащих трития.

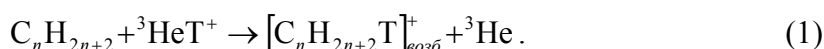
Имеются некоторые данные о взаимодействии газообразного T₂ с некоторыми алканами и циклоалканами в условиях нуклеогенного процесса. Выход продуктов взаимодействия трития с метаном и этаном представлены в табл. 1 [1]. Однако законченной теории взаимодействия трития с углеводородами (УВ) не существует; отсутствуют даже теоретические оценки выходов продуктов в отдельных системах (имеются лишь качественные объяснения фактов, не лишенные спорных моментов). В настоящей работе предпринята первая попытка расчета выхода меченых молекул в системах с метаном и этаном, опирающаяся на следующие представления.

Таблица 1.

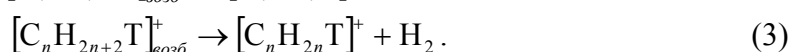
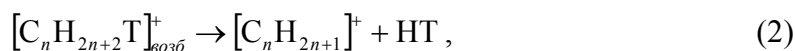
**Выходы меченых продуктов при реакции ³HeT⁺ с некоторыми алканами, % [1];
данные в скобках – результаты настоящей работы**

Углеводород	CH ₃ T	C ₂ H ₅ T	C ₂ H ₃ T	HT
CH ₄	40 (40,5)	2 (16,2)	13	45 (43,3)
C ₂ H ₆	14 (18,9)	34 (32,9)	-	52 (48,2)

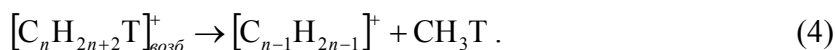
Первой стадией взаимодействия ионов ³HeT⁺ с алканами является тритирование исходного УВ в соответствии с общей схемой:



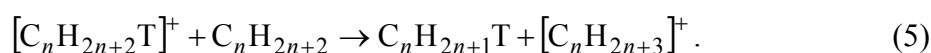
Образующиеся в реакции (1) карбониевые ионы находятся в возбужденном состоянии, причем вследствие дополнительной энергии отдачи и дисторсии (в сумме ~ 2 эВ) энергия возбуждения практически совпадает с энергией сродства молекулы УВ к протону (тритону). Часть возбужденных ионов претерпевает мономолекулярный распад по различным, энергетически разрешенным направлениям, например:



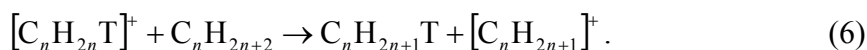
Образование меченых продуктов (помимо HT) происходит благодаря реакциям карбокатионов, возникающих в процессе (3), с молекулами УВ, а также иными путями фрагментации возбужденных карбониевых ионов. Так, CH₃T образуется в результате мономолекулярного распада меченых карбониевых ионов (*протолитический крекинг*):



Наконец, часть возбужденных карбониевых ионов, сталкиваясь с молекулами УВ, вступает в термонеutralную бимолекулярную реакцию переноса протона (тритона), образуя меченый материнский УВ:



Для карбокатионов в тех же условиях характерна также термонеutralная реакция, сводящаяся к переносу протона гидрид-иона:



Константы скорости мономолекулярного распада возбужденных карбониевых ионов могут быть определены на основании микроканонического уравнения теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРКМ):

$$k(E) = \chi \frac{N(E - E^\ddagger)}{2\pi\hbar\rho(E)}, \quad (7)$$

где χ – число эквивалентных путей превращения, N – число квантовых состояний переходного комплекса (ПК), ρ – плотность квантовых состояний молекулы реагента, E – энергия возбуждения, $E^\ddagger$ – энергия переходного комплекса, определяемая относительно энергии молекулы реагента. Входящие в формулу (7) величины могут быть получены на основании квантовохимических расчетов. В настоящей работе для расчетов и визуализации результатов использовались программные пакеты GAMESS [2] и HyperChem. Расчеты проводили методом самосогласованного поля Хартри-Фока в базисе 6-311++G**.

Расчеты поверхности потенциальной энергии U метониевого и этониевого ионов показывают, что их диссоциация на фрагменты не сопровождается переходом через потенциальный барьер. В этом случае геометрия ПК должна определяться из условия минимума величины N (вариационная теория РРКМ): $dN/dR = 0$, где R – координата реакции. Последняя может быть определена как длина рвущейся химической связи при дополнительном условии минимума потенциальной энергии: $\partial U/\partial r_i = 0$ (r_i – все остальные координаты). Как было установлено в ходе расчетов, все ПК, отвечающие диссоциации – жесткие, т.е. их геометрия весьма близка к равновесной геометрии реагентов. В этом случае оправдано представление о ПК как о жестком роторе.

Число и плотность состояний в полуклассическом приближении «жесткий ротор – гармонический осциллятор», справедливом как для реагента, так и ПК, определяли по известным формулам [3]:

$$N(E) \propto \frac{E^{s+3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3}}{\Gamma(s+3/2) \prod_{n=1}^s \hbar \omega_n}, \quad \rho(E) = \frac{dN(E)}{dE}, \quad (8-9)$$

где s – число колебательных и вращательных степеней свободы (в ПК – на единицу меньше, чем в молекуле реагента, т.к. одна степень свободы соответствует координате реакции), I_i – моменты инерции, ω_n – частоты колебаний. Моменты инерции и частоты определялись путем квантовохимических расчетов. Рассчитанные согласно формулам (7-9) константы скорости мономолекулярного распада ионов CH_4T^+ и $\text{C}_2\text{H}_6\text{T}^+$ как функции энергии возбуждения приведены на рис. 1.

Заслуживает внимания тот результат, что при нормальных условиях распад карбониевых ионов происходит гораздо раньше их столкновений с молекулами. Т.о., вклад реакции (5) в образование тритированных продуктов ничтожно мал. В то же время внутримолекулярный изотопный обмен в ионе CH_4T^+ происходит со средней частотой колебаний атомов водорода.

Результаты расчета позволяют предложить схемы превращений в метане и этане, изображенные на рис. 2. В табл. 2 даны константы скоростей реакций для значений E , определяющимися энергией сродства молекул к протону (нижние индексы соответствуют обозначениям частиц и превращений на рис. 2).

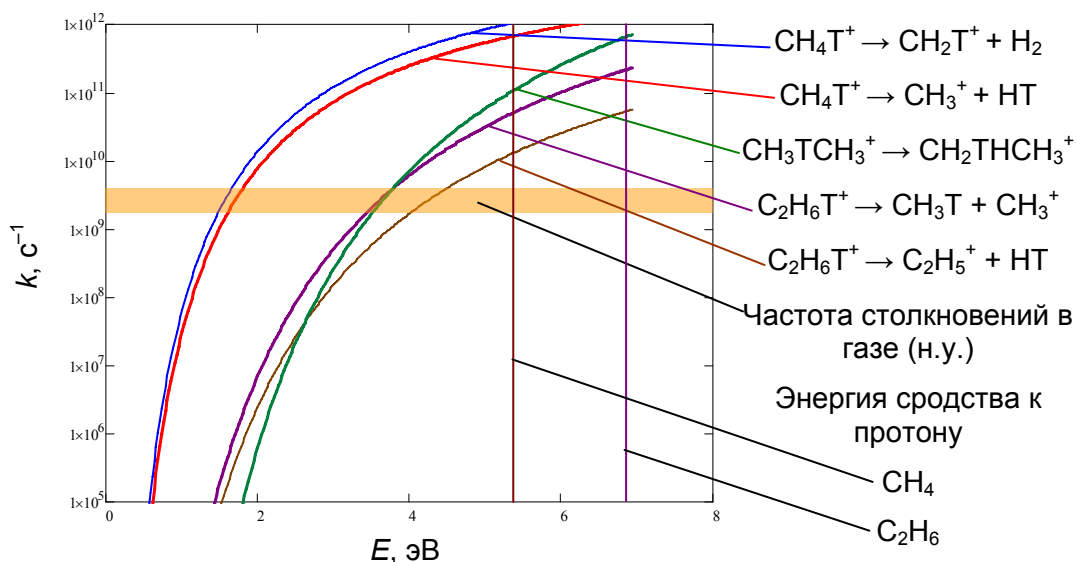


Рис. 1. Константы скорости мономолекулярных реакций (расчет)

Таблица 2.

 Константы скорости реакций при некоторых значениях E

	k_{13}	k_{24}	k_{53}		k_{56}		k_{510}
$E, \text{эВ}$	5,4	5,4	4,5	6,9	4,5	6,9	6,9
$k, 10^9 \text{ c}^{-1}$	683	1067	4,0	55	15,0	223	689

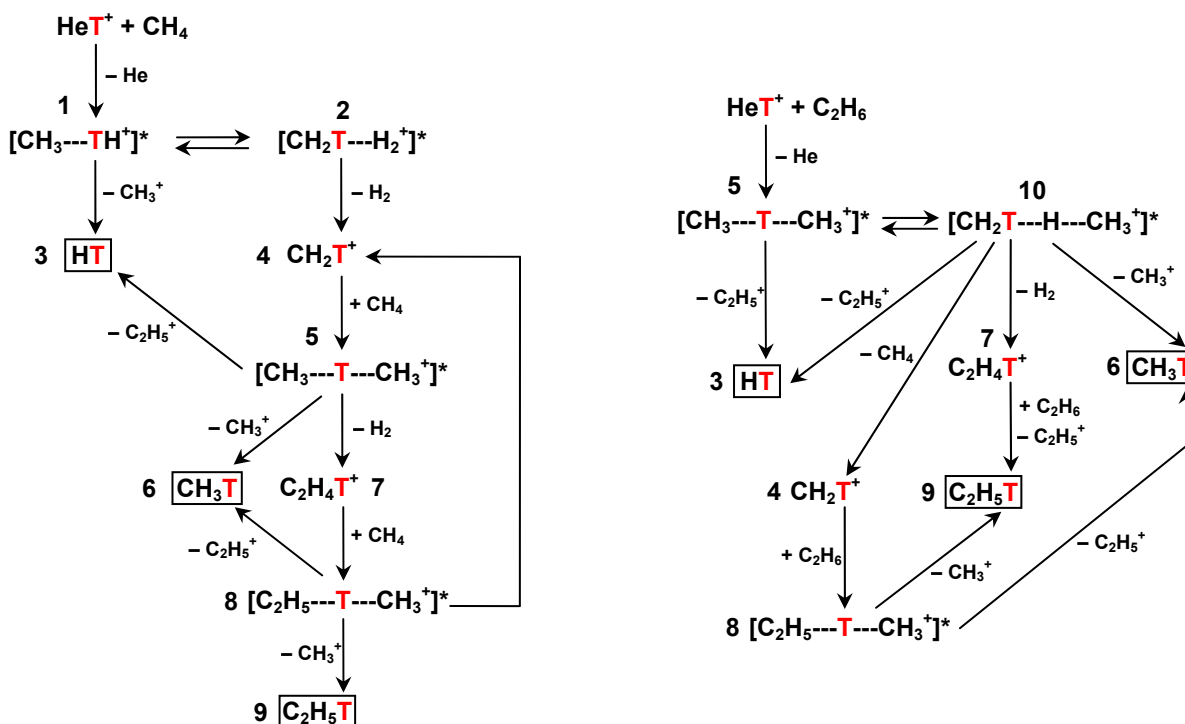


Рис. 2. Эволюция химических форм трития в метане и этане

В табл. 1 приведены рассчитанные в соответствии с этими схемами выходы тритийсодержащих продуктов. Отметим, что при проведении расчетов предполагалось равновероятное распределение энергии между внутренними степенями свободы после

диссоциации. Скорость ион-молекулярных превращений полагалась равной частоте столкновений в газе. Распределение трития между фрагментами при диссоциации $C_2H_4T^+$ и $C_3H_8T^+$ также полагалось статистически равновероятным.

Сравнение результатов эксперимента и расчета свидетельствует в пользу правильности представлений о ходе процессов с участием трития. Отметим, что накопление в метане тритированного этилена сами авторы работы [1] объясняют «шероховатостью» эксперимента: взаимодействием катионов $C_2H_4T^+$ с водой из-за недостаточной осушки газа. Поэтому сравнивать в данном случае следует сумму выходов этана и этилена. Вообще же образование алкенов при взаимодействии трития с алканами нехарактерно. С учетом этого обстоятельства можно сделать вывод о корректности теории и возможности применения описанного подхода для решения практически важных задач: например, о распределении трития при растворении его в жидких углеводородах и при адсорбции на поверхности органических полимеров.

Список литературы

1. Cacace F., Cipollini R., Ciranni G. Reactions of He^3H^+ Ions with Gaseous Hydrocarbons. II. Methane and Ethane // Journal of American Chemical Society. 1968. V. 90. P. 1122-1126.
2. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. *et al.* GAMESS Program Package. // Journal of Computational Chemistry. 1993. V. 14. P. 1347-1363.
3. Уманский С. Я. Теория элементарных химических реакций. – М.: Интеллект, 2009. – 408 с.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Д.П. Кирюхин

***ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
kir@icp.ac.ru***

Радиационно-инициированной теломеризации и ее возможному применению, уделялось внимание уже на самых ранних стадиях развития радиационной химии (60-70 годы прошлого столетия). Использование инициирующего γ -излучения, позволяет осуществлять процесс теломеризации без введения в систему специальных вещественных инициаторов реакции и дополнительных телогенов. Инициатором реакции являются образующиеся под действием излучения радикалы растворителя, в котором проводится синтез, а в роли передатчика цепи (телогена) могут выступать молекулы растворителя. Методом радиационной теломеризации были синтезированы разветвленные жирные кислоты (из этилена и алифатических кислот), метилэтилкетон (из этилена и ацетальдегида) и другие соединения. Значительный вклад в развитии представлений о радиационно-инициированной теломеризации олефинов (в основном этилена), как способа получения различных классов органических соединений, сделан в Московском химико-технологическом институте им. Д.И. Менделеева школой П.А. Загорца с сотрудниками Тарасова Н.П., Шостенко А.Г., Мышкин В.Е., Захариев А.И.,

Иноземцев В.Ф. и др. Наиболее подробно была исследована теломеризация этилена в растворе четыреххлористого углерода, приводящая к получению тетрахлорпропана и тетрахлорпентана. Метод получения тетрахлоралканов, основанный на использовании радиационно-химического инициирования процесса, нашел промышленное применение (Беспрозванный М.А., Беэр А.А., Овакимян Г.Б., Загорец П.А., Иноземцев В.Ф. и др.) [1].

Исследованиям радиационно-инициированной (γ -излучение) теломеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) посвящено существенно меньше работ, что было связано, видимо, с определенной «закрытостью» мономера. Политетрафторэтилен (ПТФЭ), обладая комплексом уникальных свойств (высокая термостойкость, уникальная химическая стойкость, низкий коэффициент трения, гидрофобность, атмосферная стойкость, отсутствие старения, негорючесть и др.), нашел широкое практическое применение. Однако его нерастворимость практически во всех известных растворителях существенно ограничивает области использования, усложняет технологию создания тонких защитных фторполимерных покрытий на изделия. Традиционные технологии нанесения фторполимерных покрытий (суспензии, плазмохимические методы, конденсация продуктов пиролиза, использование порошков и др.) испытывают существенные технологические и эксплуатационные ограничения. Эти ограничения и недостатки могут быть устранены при использовании растворных жидкофазных технологий.

Нерастворимость ПТФЭ связана с высокой молекулярной массой промышленного продукта (тефлон, фторопласт-4), поэтому в последнее время значительное внимание уделяется синтезу низкомолекулярных фторсодержащих полимеров. В Институте проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, разработан радиационно-химический метод получения растворов теломеров ТФЭ в различных растворителях (ацетон, хлористый бутил и др.), с помощью которых можно создавать тонкие защитные покрытия и композиты со свойствами аналогичными ПТФЭ [2-5]. В результате исследований изучена кинетика и механизм процесса, осуществлена наработка опытных партий растворов теломеров ТФЭ, отработана методика нанесения защитных покрытий на различные изделия.

Технологическая схема синтеза теломеров достаточно проста. Она состоит из получения раствора мономера, путем удаления кислорода воздуха из растворителя и насыщения его мономером, и проведения радиационной полимеризации ТФЭ в растворе на гамма-установке с изотопом ^{60}Co .

При синтезе теломеров в замкнутом объеме происходит постепенное уменьшение концентрации мономера из-за его выработки. Возможности такого способа получения теломеров ТФЭ ограничены с точки зрения получения оптимальных свойств продукта и эффективности технологического процесса. Для проведения теломеризации при постоянной концентрации мономера в ходе реакции сконструирован специальный реактор с подпиткой мономера в ходе процесса через барботер. Его использование позволяет набирать необходимые количества опытных партий концентрированных растворов теломеров для проведения различных испытаний и исследований. Проведение процесса при разном давлении мономера в реакторе позволяет получать теломеры различной молекулярной массы и термостойкости.

В ходе реакции происходит образование короткоцепочечных теломеров $\text{R}_1\text{-(C}_2\text{F}_4)_n\text{-R}_2$, состоящих из n звеньев C_2F_4 , по концам которых находятся звенья передатчика цепи, в качестве которого выступает растворитель. Значение n зависит от

исходной концентрации ТФЭ в растворе, типа растворителя и условий проведения реакции. Используя различные телогены-растворители (ацетон, хлористый бутил, четыреххлористый углерод, хлористый метилен, фреоны и др.) можно получать различные концевые группы – водород-, кислород-, хлор-, бром- содержащие группы, которые в значительной мере определяют свойства полученных теломеров (растворимость, адгезию, антифрикционные, гидрофобные и др. свойства). В большинстве случаев кинетические кривые имеют S-образный характер, что свидетельствует об автоускорении процесса в ходе накопления теломеров. Причинами ускорения реакции может быть уменьшение константы скорости обрыва цепей при увеличении микро-вязкости системы в результате накопления в ней теломеров, и участие радикалов, возникающих в ходе радиолиза на образующихся теломерах, в иницировании теломеризации. Проведенные исследования позволили расположить использованные растворители в следующей последовательности по реакционной способности: фреон-114B2 > CCl₄ > CHCl₃ > CH₂Cl₂ > CH₃COCH₃ > C₄H₉Cl.

Введение в реакционную систему дополнительных передатчиков цепи (1-декантиола C₁₀H₂₁SH и др.) позволяет регулировать процесс теломеризации. Состав продуктов реакции, образующихся в присутствии передатчика цепи более сложен, наряду с теломерами, образующимися при передаче цепи через растворитель, происходит образование теломеров, содержащих длинные водородсодержащие концевые радикалы 1-декантиола (C₁₀H₂₁S[•]). Доля низкомолекулярных растворимых теломеров в общем продукте существенно возрастает. Изменение исходных параметров синтеза (концентрации ТФЭ и 1-декантиола, дозы облучения) получать оптимальные соотношения между выходом теломеров и их свойствами.

Строение, молекулярный состав образующихся продуктов, а также свойства, структура покрытий на основе теломеров ТФЭ исследованы различными методами - ИК, ЯМР-спектроскопии, АСМ, ГПХ, ДТГА, элементного анализа и др. Установлено, что состав теломеров зависит в основном от исходной концентрации мономера в растворе и в меньшей степени от дозы облучения. При малой концентрации мономера в растворе определенного телогена образуются в основном короткоцепочечные теломеры. С увеличением исходной концентрации мономера доля более длинных цепей теломеров возрастает. Абсолютные значения используемых концентраций мономера в растворе существенно зависят от телогена, в котором проводится синтез.

Термические свойства полученных теломеров зависят от длины тетрафторэтиленового блока -(C₂F₄)_n- и природы используемого растворителя. При нагревании образцов потеря массы начинается при тем более высоких температурах, чем больше содержание теломеров с высокой молекулярной массой. Так, для короткоцепочечных теломеров, полученных в ацетоне (n>3), основная потеря массы происходит в температурном интервале 150-250 °С. Для более длинных цепей, например, полученных во фреоне (n>100), потеря массы наблюдается в области 500 – 560 °С. Сравнительный анализ показывает, что из исследованных теломеров более термостойкими являются теломеры полученные во фреоне и четыреххлористом углероде, менее термостойкими в ацетоне и хлористом бутиле. Высокие температуры термодеструкции полученных теломеров делают эти материалы перспективными для создания термостойких защитных покрытий.

Общая морфологическая картина теломерного образца иная по сравнению с промышленным ПТФЭ (тефлон, фторопласт-4). Если для фторопласта-4 характерно наличие ламелярных, кристаллических структур, то для покрытий из теломеров

характерна более разупорядоченная аморфная структура. Прогрев продукта приводит к изменениям как его молекулярного, так и супрамолекулярного строения. Изменения молекулярной структуры на начальном этапе (до 200°C) связаны с перестройкой концевых групп полимера, при более высоких температурах, после сублимации низкомолекулярных фракций, на подложке остаются фракции со структурой, аналогичной молекулярным структурам цепей ПТФЭ.

Полученные растворы теломеров ТФЭ могут найти достаточно широкое применение. Они могут быть использованы для создания защитных гидрофобных и антифрикционных покрытий на металле, керамике, стекле, для создания тонких уникальных покрытий на развитых поверхностях (силикагели, песок), деталях сложной конфигурации, там, где невозможно нанесение покрытий из высокомолекулярного нерастворимого ПТФЭ. Пропитка растворами теломеров дерева, бумаги, асбеста, тканей из натуральных и синтетических волокон, стекловолокна придает им химическую стойкость и водоотталкивающие свойства. Теломеры могут быть использованы для получения фторопластовых смазок для уменьшения трения и в качестве защитных покрытий (например, в качестве смазок для лыж, в пресс-формах и т.д.), а так же для создания различных функциональных нанокомпозитов. Нанесение покрытия не вызывает трудностей и не отличается от традиционных способов, используемых при нанесении кистью, окунанием, пульверизатором.

В результате совместных исследований, проведенных в ИХР РАН (г. Иваново) и ИПХФ РАН (г. Черноголовка), разработаны физико-химические основы и технологии придания полиэфирным текстильным материалам гидрофобности за счет формирования на их поверхности нано- или ультратонкой пленки фторсодержащего полимера [6]. Сочетание предварительной активации полиэфирной ткани (обработка плазмой низкого давления, химическая активация) и приема «истирающего» воздействия на фторполимерную пленку обеспечивает придание полиэфирной ткани ультрагидрофобности. Показатели, полученные при использовании теломеров, не уступают, а в ряде случаев превосходят показатели используемого в промышленности фторсодержащего препарата Nuva ТТН швейцарской фирмы Clariant.

На основе теломеров ТФЭ получены новые функциональные нанокомпозитные материалы $ZnO/ПТФЭ$ и $CeO_2/ПТФЭ$ с равномерным распределением частиц наполнителя в матрице, характеризующиеся стабильной интенсивной фотолюминесценцией в видимой области спектра [7]. Материалы могут найти применение, например, в качестве люминесцентных маркеров для защиты от фальсификации и выявления контрафакта.

Получен новый композиционный материал трибологического назначения на основе полититаната калия и теломеров ТФЭ [8]. Показано, что добавление обработанного теломерами полититаната калия (3 мас.%) к базовой смазке литол-24 приводит к уменьшению модуля силы трения на 45% по сравнению с исходной смазкой. Это в два раза больше по сравнению с аналогичной смазкой с добавлением сульфида молибдена, традиционно используемого в качестве антифрикционного компонента. Таким образом, новый композиционный наноструктурированный материал может быть успешно применен в качестве присадки к смазочным маслам.

Результаты свидетельствуют о перспективности создания радиационно-химической технологии производства растворов фтортеломеров и их использования для получения композиционных материалов и нанесения защитных, гидрофобных, антифрикционных фторполимерных покрытий на изделия различного предназначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №11-03-12048-офи-м) и целевой программы Президиума РАН «Поддержка инноваций и разработок» (2007-2008 г.г.). Исследования выполнялась в рамках Консорциума «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» (см. сайт: www.conflog.ru) с участием на различных этапах работы сотрудников ИХР РАН, г. Иваново, ИХ ДВО РАН, г. Владивосток, ИММЕТ РАН, г. Москва, ИОНХ РАН, г. Москва, ОАО «ГалоПолимер», ООО «Завод полимеров КЧХК», г. Кирово-Чепецк.

Список литературы

1. А.К. Пикаев. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. – М.: Наука, 1987. – 448 с.
2. Д.П. Кирюхин, Т.И. Невельская, И.П. Ким, И.М. Баркалов, В.И. Гольданский. – А. с. 665747 СССР. – Б.И. 1976.
3. Д.П. Кирюхин, Т.И. Невельская, И.П. Ким, И.М. Баркалов. – Высокомолек. соедин., А, 1982, Т. 24, № 2, С. 307.
4. Д.П. Кирюхин, И.П. Ким, В.М. Бузник. – Пат. 2381237. РФ. 2010.
5. Д.П. Кирюхин, И.П. Ким, В.М. Бузник, Л.Н. Игнатьева, В.Г. Курявый, С.Г. Сахаров. – Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, Т. LI, № 3. С. 66.
6. Н.П. Пророкова, Т.Ю. Кумеева, Д.П. Кирюхин, Л.Н. Никитин, В.М. Бузник. – Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2011. Т. 55. № 3. С. 14.
7. В.К. Иванов, А.С. Шапорев, Д.П. Кирюхин, А.И. Большаков, Д.О. Гиль, Г.А. Кичигина, В.В. Козик, В.М. Бузник, Ю.Д. Третьяков – Доклады Академии наук. 2010. Т. 431. № 5. С. 630.
8. Г.Ю. Юрков, В.М. Бузник, А.В. Гороховский, Д.П. Кирюхин, Ю.Е. Вopiлов. – Тезисы Международной научно-технической конференции “Полимерные композиты и трибология”. Гомель. Беларусь. 2011. С. 234.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА КАК ИНСТРУМЕНТ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Д.И. Кравец¹, А.Б. Гильман², G. Dinescu³

***¹Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория
ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, 141980, Московская обл., г. Дубна,
ул. Жолио-Кюри, 6***

***²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.
Ениколопова Российской академии наук, 117393, Москва, ул.
Профсоюзная, 70***

***³National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Atomistilor Str.
111, 77125 Magurele, Bucharest, Romania
kravets@lnr.jinr.ru***

В настоящее время мембранные процессы нашли широкое применение во многих областях науки и техники, таких как газоразделение, обессоливание воды, первапорация, разделение и выделение индивидуальных компонентов растворов, очистка и концентрирование биологически активных веществ и т.п. Среди

многообразие мембран, используемых в этих процессах, важное место занимают полимерные мембраны. Однако свойства существующих мембран зачастую не соответствуют требованиям технологических процессов, так как круг полимеров, пригодных для их производства, ограничен. Для расширения сферы применения промышленно производимых мембран проводятся работы по модифицированию их свойств. Широкое распространение для этой цели получил метод обработки мембран в низкотемпературной плазме [1], важным преимуществом которого является возможность модификации свойств тонкого поверхностного слоя, приводящего к изменению целого ряда свойств мембран – адсорбционных, транспортных и селективных. Это позволяет существенно расширить области использования мембран. При этом основная масса матрицы мембраны не меняется, что, несомненно, важно с точки зрения сохранения их механических и физико-химических свойств.

Особый интерес вызывает воздействие низкотемпературной плазмы на полимерные пористые мембраны, приводящее к созданию новых перспективных материалов, которые используются в ряде современных направлений мембранных процессов – мембранах для биореакторов, топливных элементов, каталитических процессов и т.п.

В данной работе представлен обзор отечественных и зарубежных публикаций за последнее десятилетие, посвященных исследованию воздействия низкотемпературной плазмы для модификации полимерных пористых мембран.

Обработка в низкотемпературной плазме включает ряд физико-химических процессов, зависящих от природы используемого газа, которые позволяют направленно регулировать структуру и химический состав поверхностного слоя полимерных мембран. Используют два вида плазмы: плазму простых (неполимеризующихся) газов, не приводящую к образованию полимеров, и плазму в атмосфере паров любого органического соединения, приводящую к образованию полимеров. Основным процессом, протекающим при обработке мембран в плазме неполимеризующихся газов, является травление полимерной матрицы. Скорость травления при этом существенно зависит от состава плазмообразующего газа. Например, при обработке мембран в плазме инертных газов или водорода травление поверхностного слоя незначительно [2], тогда как в плазме азота, кислорода или воздуха в аналогичных условиях скорость травления в несколько раз выше [3, 4]. Скорость травления зависит также от параметров разряда, природы и степени кристалличности полимера. Как правило, скорости травления пропорциональны мощности разряда [2-4], а скорость травления аморфных областей полимера несколько выше, что связано с их меньшей плотностью и большей диффузией реакционных газов [5]. Результатом различия скоростей травления аморфных и кристаллических областей полимера является изменение характера рельефа поверхности [6] – она становится более шероховатой, что приводит к улучшению адгезионных свойств мембран.

Результатом травления поверхности мембраны, как показывают исследования, является увеличение диаметра пор [3-6]. Воздействие плазмы на трековые мембраны, у которых поры представляют собой цилиндрические каналы, приводит к образованию асимметричных мембран за счет изменения формы пор [4]. Производительность процесса фильтрации при использовании таких мембран значительно повышается.

Воздействие низкотемпературной плазмы на полимерные мембраны вызывает также изменение химического состава поверхностного слоя. Так, действие на

полимерные мембраны плазмы, содержащей кислород, приводит к образованию на поверхности кислородсодержащих функциональных групп, в частности карбоксильных [3, 4], появление которых вызвано окислением концевых групп в местах разрыва химических связей. Это приводит к существенной гидрофилизации поверхности мембран, что для ряда применений значительно улучшает их эксплуатационные характеристики. Воздействие плазмы водорода или инертных газов практически полностью исключает окисление поверхности. Образование некоторого количества кислородсодержащих функциональных групп в поверхностном слое мембран в этом случае объясняется последующим окислением полимера на воздухе по месту образования полимерных радикалов. Обработка в азотсодержащей плазме (N_2 , NH_3) кроме травления и образования макрорадикалов приводит также к внедрению азота в поверхностные слои мембраны с образованием азот-углеродных химических связей [6, 7]. Воздействие галогенсодержащей плазмы (например, фторсодержащей) за счет внедрения атомов галогенов позволяет придать поверхности мембран химическую инертность и гидрофобность [8].

Использование для обработки мембран в плазме паров различных органических соединений приводит к осаждению на поверхности тонкой полимерной пленки в результате процесса полимеризации. При этом происходит образование композитных мембран, состоящих из пористой подложки – исходной мембраны и осажденного в плазме слоя полимера. В зависимости от продолжительности воздействия плазмы и диаметра пор исходной мембраны, можно получить композитные мембраны для ультра-, нанофильтрации и обратного осмоса [3, 4]. В последнем случае на поверхности осаждается тонкий полупроницаемый слой, который полностью перекрывает поры. Возможность регулирования толщины осажденного в плазме слоя, определяющего в основном селективные свойства мембран, и широкий выбор органических соединений для получения подобного типа мембран делает данный метод особенно перспективным. Новые свойства поверхности образующихся при этом мембран в значительной мере зависят от использованного химического соединения. Так, при выборе в качестве плазмообразующего газа углеводородов или фторсодержащих органических соединений [9] на поверхности мембраны осаждается прочная, химически стойкая полимерная пленка, не имеющая функциональных групп. Такое воздействие позволяет получить гидрофобные композитные мембраны с повышенной механической и химической прочностью, которые находят широкое применение в процессах дистилляции. Использование для осаждения полимерного слоя бутиламина, аллиламина, аллилового спирта или акриловой кислоты приводит к созданию гидрофильных композитных мембран [3, 10], которые могут быть использованы для иммобилизации биологически активных соединений. Следует заметить, что структура и свойства осажденного в плазме полимерного слоя существенно отличается от обычного полимера, получаемого традиционными методами полимеризации. В макромолекулах последнего существует повторяющееся звено – исходный мономер. Кроме того, макромолекулы поверхностного слоя обычного полимера достаточно подвижны. Полимер, полученный методом полимеризации в плазме, представляет собой полимерную структуру с высокой степенью сшивки, подвижность макромолекул в которой затруднена. Это определяет характерные изменения транспортных характеристик модифицированных в плазме мембран и, в первую очередь, их водопроницаемости и селективности.

Одним из наиболее интересных направлений в процессе плазмохимической модификации полимерных мембран является создание так называемых “smart” или

“умных” мембран, т.е. мембран, транспортные характеристики которых можно регулировать путем изменения внешних условий, например, температуры, состава и pH раствора, давления, электрического и магнитного полей и т.п. Такие исследования имеют большое научное и практическое значение, так как позволяют не только получать мембраны с уникальными свойствами, но и открывают возможности синтеза мембран, имитирующих биологические. Например, при полимеризации диметианилина и акриловой кислоты в плазме [11] на поверхности трековых мембран из полиэтилентерефталата были получены композитные мембраны, водопроницаемость которых зависела от pH раствора. Это обусловлено конформационными переходами макромолекул осажденного в плазме полимера из рыхлого гидратированного состояния, вызывающего уменьшение диаметра пор мембран, в компактное дегидратированное состояние, приводящее к увеличению диаметра пор. Было показано, что под действием разряда в парах диметиланилина на поверхности мембран образуется слой полимера (ППДМА), способный набухать в растворах с низкими значениями pH, соответственно водопроницаемость композитных мембран со слоем ППДМА понижается в кислой среде. Напротив, полимерный слой, образующийся под действием разряда в парах акриловой кислоты (ППАК), способен набухать в растворах с высокими значениями pH. Поэтому композитная мембрана со слоем ППАК обладает низкими значениями водопроницаемости в щелочной среде. Введение иода в слой полимера, полученный полимеризацией диметианилина в плазме [12], приводит к образованию полиэлектролита, набухание которого в кислой среде вызывает полную контракцию пор мембраны. При низких значениях давления такая мембрана является непроницаемой для водного раствора. Повышение давления вызывает коллапс геля, вследствие чего водопроницаемость модифицированной мембраны скачкообразно возрастает, т.е. полученные композитные мембраны способны реагировать на изменение давления.

Композитная мембрана на основе полиэтилентерефталатной трековой мембраны была получена путем осаждения полимерного слоя в плазме паров пиррола [13]. Особенностью такой мембраны является наличие двух слоев с антиполярной проводимостью. Если исходная мембрана имеет на поверхности катионообменные карбоксильные группы, то в слое, синтезированном полимеризацией пиррола в плазме, присутствуют анионоактивные азотсодержащие группы. Контакт подобных слоев приводит к появлению у мембран уникального, сходного с *p-n* переходом в полупроводниках, свойства – асимметрии проводимости, возникновение которого объясняется изменением чисел переноса ионов при переходе из одного слоя мембраны в другой. Полученные мембраны обладают “diode-like” свойствами, т.е. способны выпрямлять ток.

Для улучшения адгезии осаждаемого в плазме слоя полимера используют предварительную обработку мембран в плазме неполимеризующихся газов, приводящую к образованию на поверхности мембраны полимерных макрорадикалов. Осаждение полимерного слоя при этом может быть осуществлено как с использованием процесса полимеризации в плазме, так и методами традиционной прививки из газовой или жидкой фазы. Этим способом также могут быть получены “умные” мембраны. Например, было показано, что прививка полимера из акриловой кислоты [11] и 2-метил-5-винилпиридина [14] на поверхность трековых мембран из полиэтилентерефталата, предварительно обработанных в плазме воздуха, приводит к созданию композитных механохимических мембран с “химическим клапаном”. Так для мембраны со степенью прививки поли-2-метил-5-винилпиридина, равной 7.2%, при

pH = 3 наблюдается переход в режим работы “химического клапана” – при меньших значениях pH фильтрата мембрана непроницаема для молекул воды, тогда как при больших значениях pH мембрана становится водопроницаемой. Для мембраны со степенью прививки полиакриловой кислоты, равной 7.4%, переход в режим работы “химического клапана” наблюдается при pH = 8: при pH $\geq$ 8 мембрана непроницаема, а при понижении pH раствора мембрана становится проницаема для молекул раствора. Появление данного свойства у мембран обусловлено существенным набуханием привитого слоя полимера вследствие наличия заряда на его макромолекулах. Мембраны с подобными свойствами могут быть использованы для управляемой доставки лекарственных препаратов в организме человека и для создания химических сенсоров.

Приведенные примеры использования низкотемпературной плазмы для модификации пористых полимерных мембран свидетельствуют, что плазмохимический метод может быть с успехом применен как для изменения их свойств, так и для создания “умных” мембран.

ЛИТЕРАТУРА

1. Garbassi F., Morra M., Ochiello E. Polymer surface: from physics to technology. New York, John Wiley & Sons, Inc. 1994.
2. Tran T.D., Mori S., Suzuki M. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. № 9. P. 4148.
3. Bryjak M., Gancarz I., Smolinska K. // Adv. Coll. Interf. Sci. 2010. V. 161. № 1-2. P. 2.
4. Kravets L.I., Dmitriev S.N., Sleptsov V.V., Elinson V.M. // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 174-175. P. 821.
5. Yu H.-Y., He X.-Ch., Liu L.-Q., Gu J.-Sh., Wei X.-W. // Plasma Process. & Polym. 2008. V. 5. № 1. P. 84.
6. Lazea A., Kravets L.I., Bujor A., Ghica C., Dinescu G. // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. P. 529.
7. Kull K.R., Steen M.L., Fisher E.R. // J. Membr. Sci. 2005. V. 246. № 2. P. 203.
8. Favia P., Lopez L.C., Sardella E. et al. // Desalination. 2006. V. 199. № 1-3. P. 268.
9. Tu Ch.-Yu., Wang Y.-Ch., Li Ch.-L. et al. // Europ. Polym. J. 2005. V. 41. № 10. P. 2343.
10. Kim H.I., Kim S.S. // J. Membr. Sci. 2006. V. 286. № 1-2. P. 193.
11. Kravets L.I., Dmitriev S.N., Drachev A.I., Gilman A.B., Lazea A., Dinescu G. // J. Phys.: Confer. Ser. 2007. V. 63. № 012031.
12. Kravets L.I., Dmitriev S.N., Gilman A.B., Drachev A.I., Dinescu G. // J. Membr. Sci. 2005. V. 263. № 1-2. P. 127.
13. Kravets L., Dmitriev S., Lizunov N., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 2010. V. 268. № 5. P. 485.
14. Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M. // Polym. Degrad. & Stabil. 2005. V. 90. № 2. P. 374.

ДОЛГОВРЕМЕННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН И КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Л. М. Пригожаева, А. П. Поликарпов, А. А. Шункевич

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
Минск, leuletta@tut.by*

Объектом исследования служили промышленные полипропиленовые (ПП) штапельные волокна и волокнистые карбоксильные катиониты (КК) на их основе, полученные путем радиационной прививочной полимеризации акриловой кислоты (АК) методом предоблучения ПП волокон на воздухе. Волокнистый КК, полученный таким способом, обладает отличными сорбционными свойствами по отношению к катионам тяжелых металлов, таким как свинец, медь, кадмий, а также к ионам цинка и железа, может использоваться для умягчения воды, для санитарной очистки воздуха от аммиака.

В данной работе использовали ПП волокна диаметром 23 мкм и длиной 70 мм. Волокна облучали γ -лучами ^{60}Co на воздухе при мощности дозы 0.37 Гр/с и дозах от 5 до 140 кГр. Образцы вращали во время облучения с помощью механического устройства (1 оборот в час). Прививочную полимеризацию проводили из 20%-ного водного раствора АК в присутствии 1.1×10^{-2} моль/л ионов железа (II) при температурах (Т) 284, 298 или 353 К до достижения максимальной степени прививки (ΔP), которая составляла от 45 до 105% от массы исходного ПП волокна в зависимости от дозы предоблучения и наличия или отсутствия сшивающего агента – N, N-метилтен-бис-акриламида (МБАА). ПП отмывали от замасливателя спиртом в аппарате Сокслетта, АК перегоняли под вакуумом.

ПП относится к легко окисляющимся полимерам, поэтому его применение требует введения специальных добавок для защиты от кислорода и УФ-лучей. Облучение ионизирующим излучением при температурах около 300 К приводит к разрушению защитных добавок и накоплению пероксидных соединений (ПС) в полимерной матрице.

Учитывая высокую проникающую способность γ -излучения, а также небольшую толщину образца, последствия облучения затрагивают весь объем материала. Получена линейная зависимость содержания ПС (в мкмоль/г) от дозы облучения на воздухе в интервале 5 – 100 кГр при мощности дозы 0.37 Гр/с (рис. 1). При хранении ПП волокон, облученных при дозах 30 и 50 кГр, в течение 3 суток, содержание ПС остается постоянным, так же как и ΔP при прививке АК. Содержание ПС определяли йодометрическим методом в 1%-ном растворе NaI в уксусном ангидриде при 353 К в атмосфере Ar, с последующим определением выделившегося йода титриметрическим (с 0.01 н Na₂S₂O₃) или спектрофотометрическим методом (40% водный раствор CH₃COOH, $\epsilon = 24980$ л/(моль·см), 293 К).

Помимо накопления ПС, при облучении на воздухе ПП волокон происходит деструкция полимерных цепей, что проявляется в падении разрывного усилия F (сН) и удлинения при разрыве ϵ (%), которое быстро прогрессирует со временем (рис. 2 и 3,

кривая 1 и 2). При дозе 30 кГр ϵ падает в 2 раза, а волокна, облученные при дозе 60-70 кГр, фактически теряют волокнистую форму через 1.5 года после облучения.

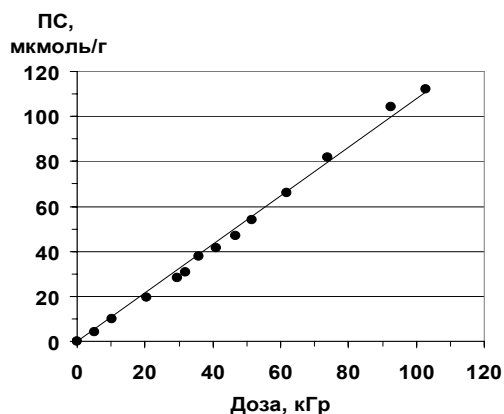


Рис. 1. Накопление ПС в облученных на воздухе ПП волокнах.

Прививка АК (ΔP 80-100%, рис. 2, кривая 3) приводит к возрастанию F по сравнению с облученным ПП волокном (при дозах выше 30 кГр). ϵ для привитых волокон (см. рис. 3, кривая 3) увеличивается еще в большей степени, – примерно в 2 раза.

Со временем после прививки (доза облучения ПП – 60 кГр, T 298К, ΔP 80-100%) F и ϵ КК падает до нуля (см. рис. 4 и 5). Однако наблюдается различие в скорости между волокнами, привитыми без сшивающего агента, и в присутствии 0.5 мольн.% (от АК) МБАА. КК, синтезированные в отсутствие МБАА, быстрее теряют свою механическую прочность. Ее падение характеризуется

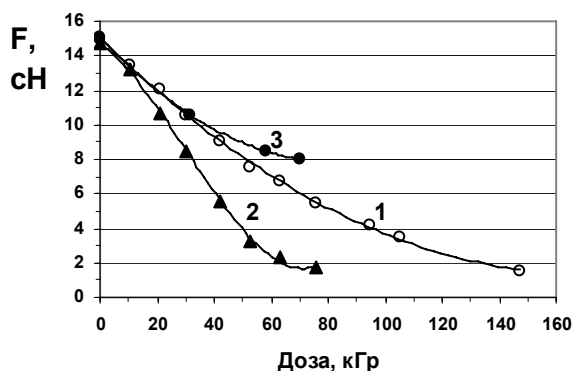


Рис. 2. F (сН) облученных ПП волокон в зависимости от дозы – сразу после облучения (1) и спустя 1.5 года (2).

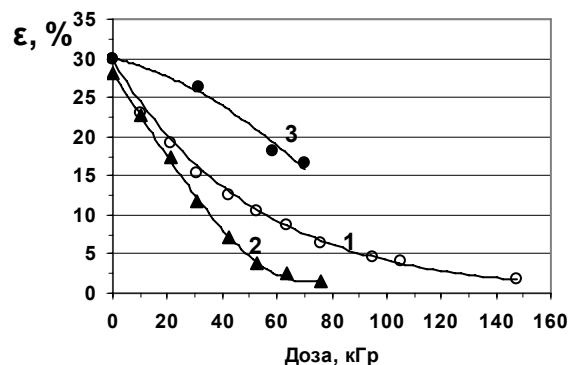


Рис. 3. ϵ (%) облученных ПП волокон в зависимости от дозы – сразу после облучения (1) и спустя 1.5 года (2).

линейной зависимостью вплоть до потери волокнистой формы, со скоростью примерно 1.4 сН/год для F и 3%/год для ϵ .

В присутствии МБАА наблюдается квадратичная зависимость, и скорость ухудшения механических свойств нарастает со временем. Для несшитых привитых волокон снижение исходных параметров на 20% происходит примерно через 1.2 года после синтеза, а для сшитых – за срок порядка 3.5 лет для ϵ и 4 лет для F . ϵ снижается быстрее.

В таблице 1 приведены данные по изменению механических свойств привитых ПП волокон через 1.5 года в сравнении со свойствами ПП волокон, облученных при той же дозе (60 кГр, синтез при 298К). Прививка АК, и связанное с ней расходование ПС, приводит к заметному снижению скорости деструкции облученного ПП. Облученные ПП волокна через 1.5 года теряют 70% от исходных величин F и ϵ . Прививка АК позволяет

сохранить 75%, а использование МБАА – 97-99% от исходных значений F и ε за тот же период.

Неполное протекание реакции прививочной полимеризации, и связанное с ней неполное расходование ПС, вызывает преждевременную потерю волокнистой формы. Прерывание реакции прививочной полимеризации на ПП волокнах, облученных при дозе 60 кГр, до достижения степеней превращения 90% приводит к потере волокнистой формы привитых волокон уже через 1.3 года независимо от наличия сшивающего агента.

С ростом T синтеза долговременная стабильность привитых волокон возрастает. Так, проведение синтеза при T 353К на ПП волокнах, облученных дозой 70 кГр, приводит к сохранению около 70% от исходного F и около 85% от исходного ε через 7.75 лет после синтеза; а при введении 0.5 мольн.% МБАА – механические свойства привитых волокон полностью соответствуют исходным величинам. Образцы, полученные в тех же условиях, но при 284К, к этому времени полностью теряют свою волокнистую форму.

Наблюдается интересная корреляция между потерей механической прочности привитыми волокнами и их поглощающей способностью по отношению к кислороду. В экспериментах по термическому окислению, выполненных на манометрической установке при 411К, привитые волокна, синтезированные при T 284К, через 7.75 лет уже не обладают волокнистой формой и не поглощают O_2 (рис. 6, кривая 2). Волокна с T синтеза 353К – в тех же условиях поглощают O_2 (рис. 6, кривая 1).

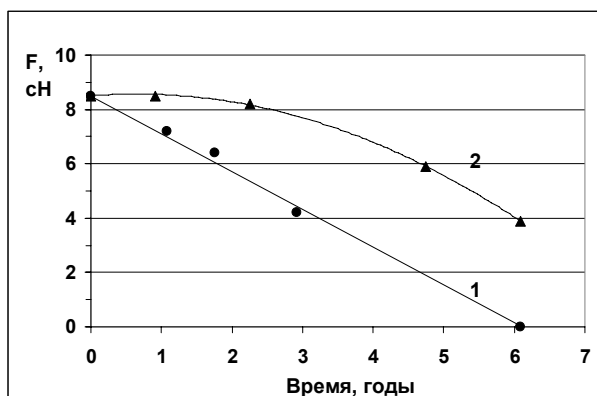


Рис. 4. F (сН) для КК в Н-форме, полученных при дозе облучения ПП 60 кГр, без МБАА (1) и с 0.5 мольн. % МБАА.

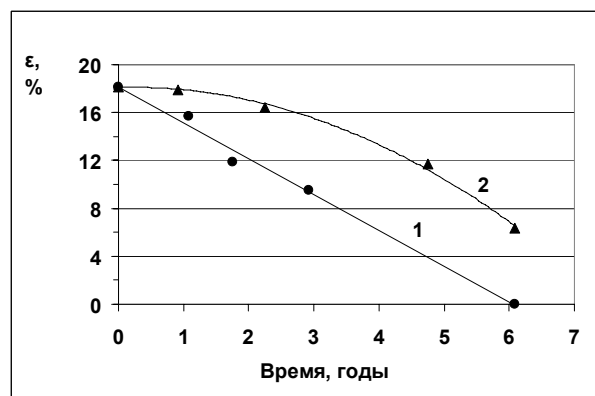


Рис. 5. ε (%) для КК в Н-форме, полученных при дозе облучения ПП 60 кГр, без МБАА (1) и с 0.5 мольн. % МБАА.

Таблица 1. Механические свойства облученных ПП волокон и КК на их основе

Вид волокна	Исходные значения		Значения через 1.5 года	
	F , сН	ε , %	F , сН	ε , %
ПП	7.2	9.2	2.0	2.5
ПП-пр-ПАК	8.5	18.1	6.4	13.7
ПП-пр-П(АК-со-МБАА)	8.5	18.1	8.45	17.6

Снижение поглощающей способности к O_2 со временем наблюдали также в работе [1] в опытах по термическому окислению привитых волокон, синтезированных при 298К и

хранившихся на свету.

Эти данные говорят о принципиальном отличии характера окислительных процессов, протекающих в образцах, синтезированных при 284К и 353К.

На свету механические свойства привитых волокон ухудшаются быстрее. Так, через 0.67 года F и ϵ для привитых волокон, хранившихся на свету, составляет 5.6 сН и 10.8%, соответственно; в темноте за тот же период, соответственно – 9.4 сН и 16.1% (рассчитано по данным, представленным выше на рисунках 4 и 5).

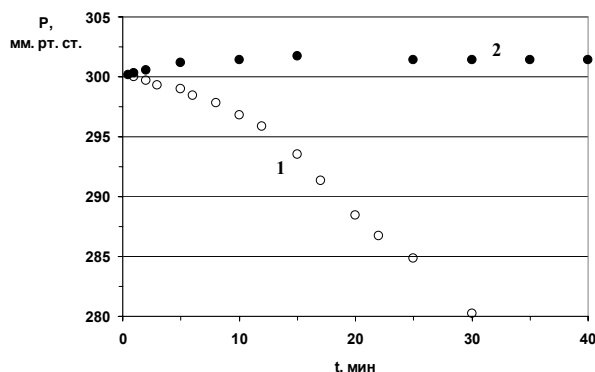


Рис. 6. Кинетика поглощения O₂ привитыми волокнами при 411К через 7.75 лет, полученными при 353К (1) и 284К (2).

Присутствие в реакционной системе Fe (II) приводит к образованию комплекса Fe (III) с привитым волокном, и имеет важные последствия для долговременной стабильности (см. таблицу 2). Удаление Fe (III) с последующим его повторным введением приводит к изменению долговременной стабильности, причем в большей степени это влияние сказывается на величине F .

Представленные результаты свидетельствуют о значительном влиянии условий проведения прививочной полимеризации АК и хранения на долговременную стабильность карбоксильных катионитов на основе ПП волокон.

Таблица 2. Изменение механических свойств привитых волокон в присутствии Fe (III) через 0.67 года после синтеза при хранении на свету.

Вид волокна	Вид обработки и характеристика образца	Механические свойства	
		F , сН	ϵ , %
ПП-пр-ПАК	Без удаления Fe (III), содержание – 1 мг/г	1.8	7.5
ПП-пр-П(АК-со-МБАА)	Без удаления Fe (III), содержание – 1 мг/г	6.4	11.1
ПП-пр-ПАК	Удаление Fe (III) 0.5 М Н ₃ РO ₄ , Н-форма	5.6	10.8
ПП-пр-ПАК	Удаление Fe (III) / добавление 1 мг/г	5.8	11.9
ПП-пр-ПАК	Удаление Fe (III) / добавление 6 мг/г	5.9	10.5

Установлена линейная зависимость от времени разрывного усилия и удлинения при разрыве привитых волокон на ПП, облученном при дозе 60 кГр. Также показано, что использование сшивающего агента значительно повышает долговременную стабильность привитых волокон.

Список литературы

1. Л. М. Пригожаева, Л. П. Круль, Е. А. Семененко, А. П. Поликарпов. // Вестник БГУ. Сер. 2. №2. 2011. С. 14-20.

ВОЛОКНИСТЫЕ ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ РАДИАЦИОННО - ПРИВИТЫХ ВОЛОКОН ПОЛИПРОПИЛЕНА

А.П. Поликарпов, А.А. Шункевич

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск
fiban@ifoch.bas-net.by*

Волокнистые иониты характеризуются высокой скоростью ионного обмена, могут выпускаться в различных текстильных формах и используются в фильтрах очистки воды и воздуха от вредных примесей [1]. В институте разработаны методы радиационной прививки акриловой кислоты (АК) и сополимера стирола и дивинилбензола (ДВБ) на промышленно-производимые волокна полипропилена (ПП) с использованием исследовательской установки РХМ-γ-20 и освоено опытно-промышленное производство привитых волокон на установке УГУ-420 и на их основе волокнистых ионитов ФИБАН К-1, ФИБАН К-4 и ФИБАН А-1.

Волокнистый катионит ФИБАН К-4 (ПП с привитой полиакриловой кислотой (ПАК)) получали методом предварительного облучения волокон ПП на воздухе с последующим выдерживанием облученного волокна в водных растворах АК [2,3]. Облученное дозой 70 кГр на установке УГУ-420 ПП волокно загружали в стальные эмалированные реакторы емкостью 160 л и закрывали крышками, закачивали водный раствор АК концентрацией 20% с добавлением солей Fe^{2+} , выдерживали 6 суток без подогрева. После окончания процесса прививки отработанный раствор с помощью насоса скачивали из реакторов в мерник. Этот раствор использовали для приготовления нового реакционного раствора. Привитое волокно отмывали в реакторах от остатков мономера и гомополимера (ПАК) проточной водопроводной водой, центрифугировали и сушили. Использование разработанной технологии позволяет нарабатывать до 400 кг ФИБАН К-4 в месяц.

Механические свойства привитых ПП волокон со степенью прививки 55 – 75% и статической обменной емкостью 4–6 мг-экв/г (разрывное удлинение 20 – 30%) дают возможность переработать их в качественный нетканый материал, обладающий высокой степенью однородности ионообменных характеристик.

Волокнистый катионит ФИБАН К-4 обладает высокой динамической емкостью до проскока 0,05 мг/л по ионам Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , в 2–4 раза превышающей динамическую емкость промышленных карбоксильных катионитов на основе полиакрилонитрила ФИБАН К-5 и ВИОН КН-1 по этим же ионам (табл. 1).

Радиационной прививочной сополимеризацией АК и N,N-метиленабисакриламида (МБАА) к ПП волокнам получают химически стойкие карбоксильные катиониты, пригодные для использования в фильтрах очистки питьевой воды [4]. При этом с ростом содержания МБАА увеличивается степень прививки и конверсия АК, снижается выход гомополимера в растворе, а эффективность прививки проходит через максимум при содержании МБАА 0,25 мольн.%. Установлено, что при содержании МБАА выше 0,25 мольн.% проявляется влияние сшивания на набухание привитого волокна. Было показано, что добавки МБАА до 0,5 мольн.% не ухудшают сорбционно-

десорбционные свойства привитых волокон по отношению к ионам Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} .

ФИБАН К-4 используется для оснащения бытовых фильтров очистки питьевой воды. Показана возможность использования ФИБАН К-4 для извлечения ионов Zn^{2+} из сточных вод вискозного производства [5]. ФИБАН К-4 в форме нетканого материала применяется для поглощения из воздуха примесей основного характера в фильтрах очистки воздуха и респираторах. Эффективность очистки воздуха от аммиака сильно зависит от влажности воздуха (рис. 1).

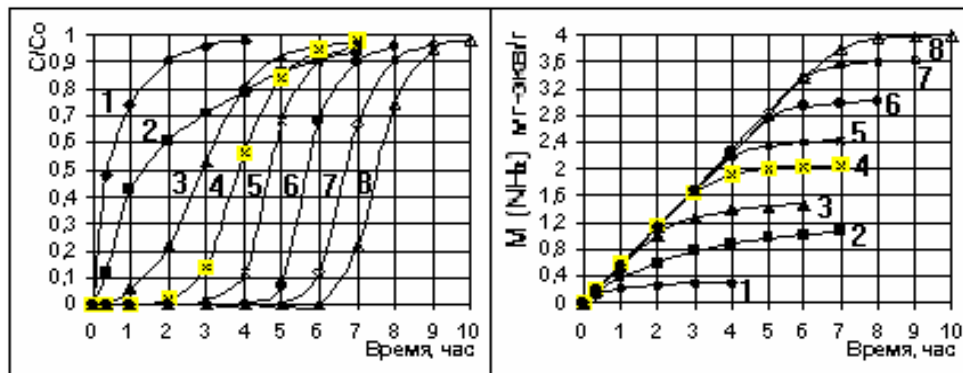


Рис. 1. Кривые проскока и сорбции аммиака на ионите ФИБАН К-4 в зависимости от относительной влажности воздушного потока: 1 – 35%; 2 – 42 %; 3 – 47%; 4 – 52%; 5 – 56%; 6 – 68%; 7 – 80%; 8 – 94%. Концентрация аммиака – 18 мг/м³.

Волокнистый катионит ФИБАН К-1 представляет собой сульфированное ПП волокно с привитым сополимером стирола и дивинилбензола (ДВБ). Прививочную сополимеризацию стирола с ДВБ осуществляли методом прямого облучения волокон в водно-мономерной смеси. Показано, что небольшие добавки ДВБ приводят к существенному росту количества связанного с волокном сополимера стирола и ДВБ и повышают эффективность использования мономера. При дозе 70 кГр и небольшом избытке мономера по отношению к массе ПП (1,1:1) степень прививки составляла 100 – 110%, конверсия мономера 95 – 98%.

Прямую прививку на γ -установке УГУ-420 вели в стальных емкостях объемом 40 л с вращением в течение всего времени облучения 6 – 8 часов, что позволяло получать за смену до 22 кг привитого волокна. После облучения привитые волокна извлекали из емкостей и пропаривали в медицинском стерилизаторе ВК-75. При этом отгонялся непрореагировавший мономер, количество которого не превышало 5% от взятого для прививки. При отработке технологии сульфирования привитых волокон и получения нетканых материалов было установлено, что оптимальным является содержание ДВБ в привитом сополимере 1%.

Статическая обменная емкость ФИБАН К-1 составляла 3,0 – 3,5 мг-экв/г, поверхность волокон гладкая по данным электронной микроскопии. Фильтры, оснащенные сильноокислотным катионитом ФИБАН К-1 характеризуются высокой сорбционной активностью к аммиаку, не зависящей от влажности воздуха (рис. 2), способны обеспечить глубокую очистку воздуха от аммиака в условиях чистых комнат предприятий микроэлектроники.

ФИБАН К-1 хорошо сорбирует ионы Ca и Sr и поэтому используется для умягчения воды, для оснащения радиометров и спектрометров (контроль содержания радионуклидов в воде, продуктах питания, сбросах в атомной промышленности), выпускаемых предприятием «АТОМТЕХ». Нетканые материалы ФИБАН К-1 и ФИБАН К-1-1 (сульфокатионит, обработанный солями и ферроцианидами К-селективный сорбент Cs [6]) используются в фильтрах, разработанных ВПФ ФГУП «Атомэнергопроект» для очистки воздуха от ^{60}Co , ^{134}Cs и ^{137}Cs на атомных станциях.

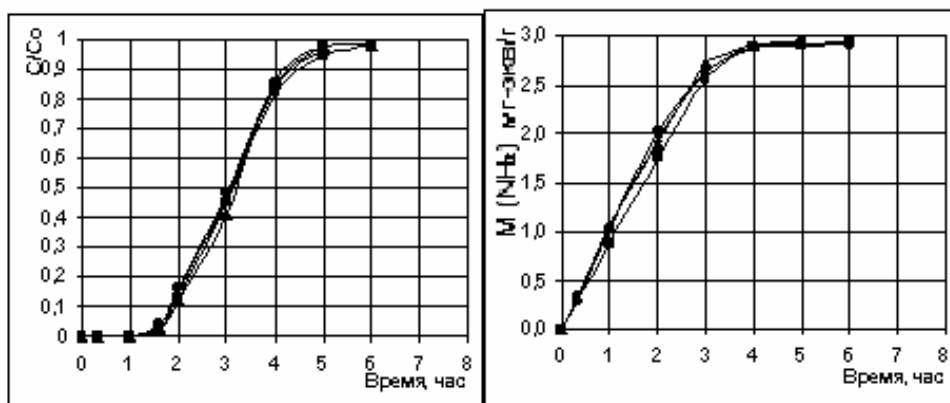


**Рис.2. Кривые проскока и сорбции аммиака на ионите ФИБАН К-1 при различной относительной влажности воздушного потока: 7,5%, 15,5%, 51%, 85%.
Концентрация аммиака – 17 мг/м³.**

ФИБАН К-1 перспективен в качестве катализатора получения душистых веществ, метил-третамилловых эфиров - высокооктановых добавок к бензину [7,8], для геохимических поисков цветных и драгоценных металлов, сорбента катионных красителей из сточных вод, субстратов искусственных почв.

Хлорметилированием и последующим аминированием триметиламином волокон ПП с привитым сополимером стирола и ДВБ получали сильноосновной анионит ФИБАН А-1, который используется в фильтрах очистки воды от нитратов, после иодирования для обеззараживания и обогащения воды иодом до санитарных норм [9], может использоваться для обессоливания воды, очистки воздуха от диоксида углерода и загрязнителей кислотной природы выбросов промышленных предприятий при влажности воздуха не менее 30%.

Список литературы

1. Шункевич А.А. //Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т.1. № 5. С. 754-763
2. Медяк Г.В., Шункевич А.А., Поликарпов А.П., Солдатов В.С. // ЖПХ. 2001. Т. 74. № 10. С. 1608-1613.
3. Елинсон И.С., Омельченко Т.Н., Мартинович В.И., Поликарпов А.П., Цыганков В.И., Солдатов В.С. // Вести НАН Беларуси. Сер.хим.наук. 2001. № 2. С. 33-37.
4. Пригожаева Л. М., Поликарпов А. П., Шункевич А. А. // Вести НАН Беларуси. Сер.хим.наук. 2009. №2. С. 87-90
5. Огородников В. А., Солдатов В. С., Шункевич А. А. // Химия и технология воды. 2007. Т. 29. №1. С. 75-86.

6. Белоцерковская Т.Н., Савицкая Е.Н., Уголев И.И., Шункевич А.А.//Вести НАН Беларуси. сер.хим.наук. 1999.№1.С.51-55.
7. Егiazаров Ю.Г., Горбацевич М.Ф., Шаченкова Л.Н., Потапова Л.Л., Радкевич В.З., Березовик Г.К. //Журнал фих.химии-2005-Т.79, №8. С.1411-1416.
8. Егiazаров Ю.Г., Солдатов В.С., Тычинская Л.Ю., Шаченкова Л.Н., Черчес Б.Х., Ермоленко Е.Н. //Кин. и кат.-2005.-Т.46, №4.- С.536-542.
9. Поликарпов А.П., Белоцерковская Т.Н., Шункевич А.А.//Сборник докладов 7-го Международного конгресса «Вода: экология и технология», ЭКВАТЭК 2006, ч.1., М.2006, С.549-550.

ПОВЕРХНОСТНАЯ КАРБОНИЗАЦИЯ ФТОРОПЛАСТА-4 ПУТЁМ УФ-ИНИЦИИРОВАННОЙ ПРИВИВКИ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА

Э.Ф. Абдрашитов, Д.А. Крицкая, В.Ч. Бокун, А.Н. Пономарев

***Филиал института энергетических проблем химической физики РАН
г. Черноголовка, Московская обл., emil@biner.ac.ru***

Хорошие физико-механические свойства, химическая инертность, низкий коэффициент трения, био- и гемосовместимость позволяют считать политетрафторэтилен (ПТФЭ) перспективным материалом для использования его в технике и медицине (в качестве имплантантов). В этом отношении его недостатком являются гидрофобные свойства, низкая адгезивность для клеток организма. Разработка различных методов активации поверхности ПТФЭ с целью улучшения его адгезионных характеристик ведется в течение многих лет. Наиболее распространенным подходом является обработка низкотемпературной плазмой и неравновесной плазмой микроволнового разряда [1].

Недавно нами разработан метод получения нового композиционного материала, представляющего собой ПТФЭ-матрицу с имплантированной углеродной фазой в поверхностный слой толщиной до 30 мкм. Метод заключается в осуществлении радиационной прививочной полимеризации винилиденхлорида (ВДХ) из газовой фазы в ПТФЭ-матрицу с последующим дегидрохлорированием имплантированного ПВДХ. Получены данные по кинетике прививки, распределению привитого полимера и угольной фазы в матрице. Показано, что полученный материал в отличие от исходного ПТФЭ обладает хорошими адгезионными свойствами при склеивании, небольшим углом смачивания, сохраняет хорошие механические свойства [2].

Целью настоящей работы является разработка и исследование УФ-инициированной прививочной полимеризации ВДХ на ПТФЭ для получения композиционного материала с карбонизованным поверхностным слоем.

Методика эксперимента

В работе использованы плёнки ПТФЭ (фторопласт Ф-4) толщиной L_0 от 25 до 1100 мкм. Образцы предварительно промывали изопропиловым спиртом, отжигали при 150°C, взвешивали и размещали в сосуде с кварцевым окном, который затем вакуумировали и соединяли с парами ВДХ (350-400 торр). Для УФ-инициирования

прививочной полимеризации ВДХ использовали ртутно-кварцевую лампу ПРК-4. Время облучения составляло $0.5 \div 4$ часа. По окончании прививки весовым методом определяли количество привитого ПВДХ ($m_{\text{пвдх}}$) и «плотность прививки» $\sigma_{\text{изм}} = m_{\text{пвдх}}/S_o$ [мг/см²], где S_o - площадь образца. Мощность УФ-излучения, падающую на лицевую поверхность пленки (I_1) и прошедшую через пленку (I_2) определяли УФ-радиометром «АРГУС-05». Дегидрохлорирование привитого ПВДХ проводили методом аналогичным описанному в [2]. Микросрезы модифицированных образцов (микротом МС-2) исследовали на микроскопе БИОМЕД-6, снабжённом цифровой камерой МУscope 300М. Разная оптическая плотность ПТФЭ и привитого ПВДХ в модифицированных образцах позволили наблюдать распределение ПВДХ по сечению пленок, а темная окраска после карбонизации ПВДХ позволила уверенно оценивать толщину модифицированного слоя $d_{\text{дх}}$.

Экспериментальные результаты

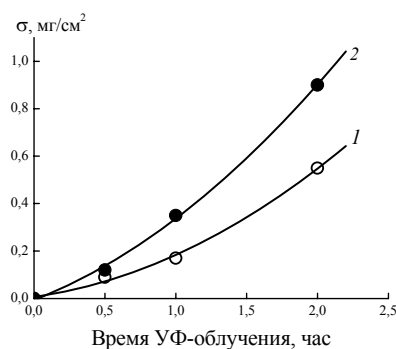


Рис.1. Зависимость σ от времени УФ-прививки. 1- 70 мкм, 2 – 120 мкм

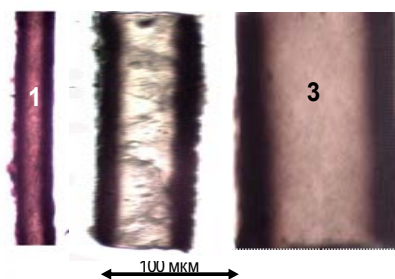


Рис.2. Фотографии микро-срезов УФ – карбонизованных плёнок ПТФЭ: 1 – 25 мкм, 2 - 70 мкм, 3 – 120 мкм. Время УФ-прививки - 2 часа.

На рис. 1 представлены зависимости $\sigma_{\text{изм}}$ от времени УФ-прививки ВДХ в пленки толщиной 70 (1) и 120 (2) мкм. Как видно, УФ-прививка в ПТФЭ-пленки протекает весьма эффективно, полученные значения $\sigma_{\text{изм}}$ сравнимы с теми, что наблюдались нами ранее при радиационном иницировании [2]. Из данных рис. 1 следует также, что при увеличении толщины образца заметно увеличивается скорость УФ-инициированной прививки ВДХ. На рис.2 представлены фотографии поперечных микросрезов пленок с исходной толщиной $25 \div 120$ мкм. Как и при гамма-инициированной прививке, карбонизованная УФ-привитая фаза сосредоточена в приповерхностном слое 10-30 мкм [2].

Исследование поперечных срезов показало, что с увеличением толщины образца глубина модифицированного слоя $d_{\text{дх}}$ растет, оставаясь практически одинаковой на обеих поверхностях образца, но на стороне, более удалённой к УФ-источнику, почернение слоя заметно слабеет при увеличении толщины исходной пленки. Снижение эффективности УФ-прививки на удаленной от источника стороне ПТФЭ-пленки свидетельствует, очевидно, о существенном падении мощности иницирующего УФ-воздействия в этой области.

Результаты прямого измерения интенсивности УФ-излучения на дальней поверхности пленок разной толщины УФ-радиометром представлены на рис. 3.

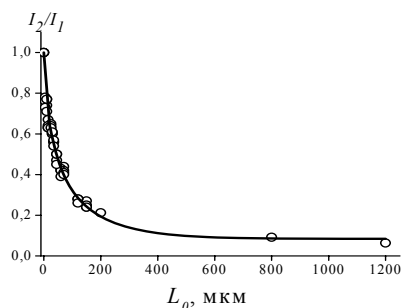


Рис.3. Зависимость относительной интенсивности УФ-излучения, прошедшей через плёнку ПТФЭ, от толщины пленки.

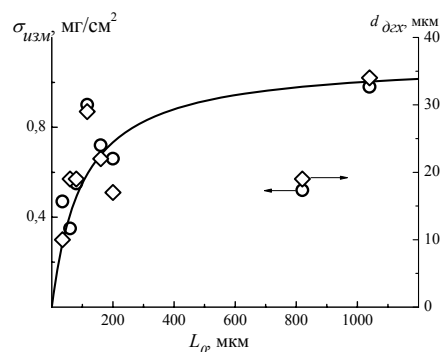


Рис.4. Зависимость $\sigma_{изм}$ и $d_{\delta 2x}$ от толщины исходной пленки ПТФЭ

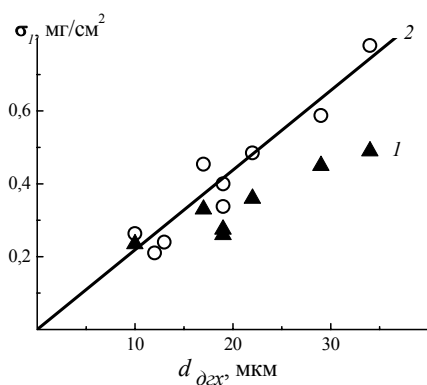


Рис.5. Сопоставление значений σ_1 и $d_{\delta 2x}$, измеренных для образцов разной толщины после УФ-прививки ПВДХ в течение 2 часов. 1 – $\sigma = 0.5 \times \sigma_{изм}$, 2 – расчет σ_1 .

течение 2 часов, сопоставлены с исходной толщиной образцов. Как видно, с увеличением толщины образцов значения $\sigma_{изм}$ и $d_{\delta 2x}$ увеличиваются практически симбатно. Наибольший рост их значений наблюдается при увеличении толщины пленки от 30 до 150 мкм. В области 150 -1100 мкм значения $\sigma_{изм}$ и $d_{\delta 2x}$ увеличиваются менее заметно.

На рис. 5 зависимость 1 демонстрирует соотношение между σ_1 (плотность прививки на 1-ой стороне пленки) и $d_{\delta 2x}$, если σ_1 определять как $\sigma_1 = 0.5 \times \sigma_{изм}$. Зависимость 2 представляет данные расчета σ_1 , учитывающего соотношение I_2/I_1 , реально наблюдаемое при прививке ПВДХ в образец данной исходной толщины (рис.

Как видно, при толщинах ≥ 100 мкм ослабление интенсивности УФ-излучения весьма значительное и естественно предположить, что в соотношении $\sigma_{изм} = \sigma_1 + \sigma_2$, где σ_1 и σ_2 – плотность прививки на 1 и 2-ой сторонах пленки, должно наблюдаться соотношение $\sigma_1 > \sigma_2$. Данные рис. 3 позволяют оценить соотношение σ_1 / σ_2 для образцов разной исходной толщины. При расчете предполагали, что стационарные концентрации активных центров, инициирующих полимеризацию ВДХ вблизи поверхностей R_2 и R_1 , а следовательно и скорости УФ-прививки (W_2 и W_1) соотносятся как $W_2/W_1 = R_2/R_1 = (I_2/I_1)^{0.5}$.

На рис. 4 значения $\sigma_{изм}$ (левая ордината) и $d_{\delta 2x}$ (правая ордината), измеренные после УФ-прививки ВДХ в

3). Как видно, зависимости 1 и 2 можно считать линейными, проходящими через 0. При этом следует отметить, что рассчитанные значения σ_1 на рис. 5 заметно лучше ложатся на линейную зависимость 2. Наблюдение линейной зависимости между σ_1 и d_{dex} в образцах разной исходной толщины (рис. 4) свидетельствует о формировании приповерхностного модифицированного слоя с одинаковой удельной плотностью привитой фазы. Вероятно, именно предельно допустимая в условиях эксперимента удельная плотность привитой фазы является фактором, определяющим d_{dex} - глубину УФ-инициированной прививки ПВДХ. По нашим оценкам, предельная плотность привитой фазы ПВДХ в приповерхностных слоях фторопласта-4 составляет $\sim 0,2 \text{ г/см}^3$.

Таким образом, нами установлено, что УФ-инициированная газофазная прививочная полимеризация ВДХ в пленки ПТФЭ с последующим дегидрохлорированием ПВДХ является эффективным способом карбонизации поверхностного слоя пленки глубиной $10 \div 30 \text{ мкм}$.

Литература

1. *H. Xu, Z. Hu, S. Wu, Y. Chen* // Material Chemistry and Physics. 2003. V. 80. P. 278 – 282.
2. Э.Ф. Абдрашитов, Д.А. Крицкая, В.Ч. Бокун, А.Н. Пономарев, Модифицирование политетрафторэтилена путем радиационной прививки винилиденхлорида и его дегидрохлорирования. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 1. С. 26.

МИКРОДЕФОРМАЦИЯ ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

**Ж.В. Мухина^{1,2}, В.Г. Черемисов¹, Токовой С.А.⁴, П.Н. Якушев³,
В.В. Шпейзман³, А.С. Смолянский¹**

¹*ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва*

²*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, zhanpa.muhina@mail.ru*

³*ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург*

⁴*ООО «Поливуд», Москва*

Повышение качества и надёжности прогноза радиационной стойкости полимерных материалов и изделий вызывает необходимость использования современных методов измерения при проведении радиационных испытаний (РИ). Кроме того, появляется возможность получения новой информации о механизмах радиационной стабильности и о закономерностях протекания радиационно-индуцированных процессов в твёрдом теле.

Разработка высокоточного метода измерения микродеформации твёрдых тел, основанного на эффекте Доплера [1], делает актуальным обоснование возможности применения рассматриваемого способа деформации при проведении РИ. По сравнению с другими известными способами измерения сверхмалых перемещений твёрдых тел [2] рассматриваемый метод обладает следующими преимуществами:

- а) возможность регистрации перемещений твёрдых тел с точностью до 0,15 мкм;
- б) безинерционность – обусловлено применением лазерного источника излучения;
- в) бесконтактность – процесс измерения не оказывает влияния на измеряемую величину;
- г) возможность проведения дистанционных измерений; д) непрерывность регистрации изменения во времени измеряемой величины;
- д) «абсолютный» характер измерения деформации – отсутствует необходимость в эталоне.

Цель настоящего исследования заключалась в изучении радиационно-индуцированных изменений деформационно-прочностных свойств политетрафторэтилена (ПТФЭ), терморadiационно-модифицированного ПТФЭ (ТРМ ПТФЭ) и высоконаполненных древесно-полимерных композитов (ДПК).

Методика эксперимента

В экспериментах использовали образцы материалов в виде цилиндров высотой 6 мм и диаметром 3 мм. Гамма-облучение (^{60}Co) образцов полимерных и композитных материалов проводили на воздухе при комнатной температуре на установке РХМ-γ-20 ИМСЭН-ИФХ РХТУ им. Д.И. Менделеева. Мощность дозы 2 Гр/с, величина поглощённой дозы – от 0 до 100 кГр.

Деформационные испытания проводили с помощью лазерного измерителя скорости ползучести твёрдых тел (рисунки 1, 2), разработанной в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург). Температурную зависимость скорости деформации изучали в области температур от 20 до 200°C. Порядок проведения исследования деформации твёрдых тел методом лазерной доплеровской деформометрии:

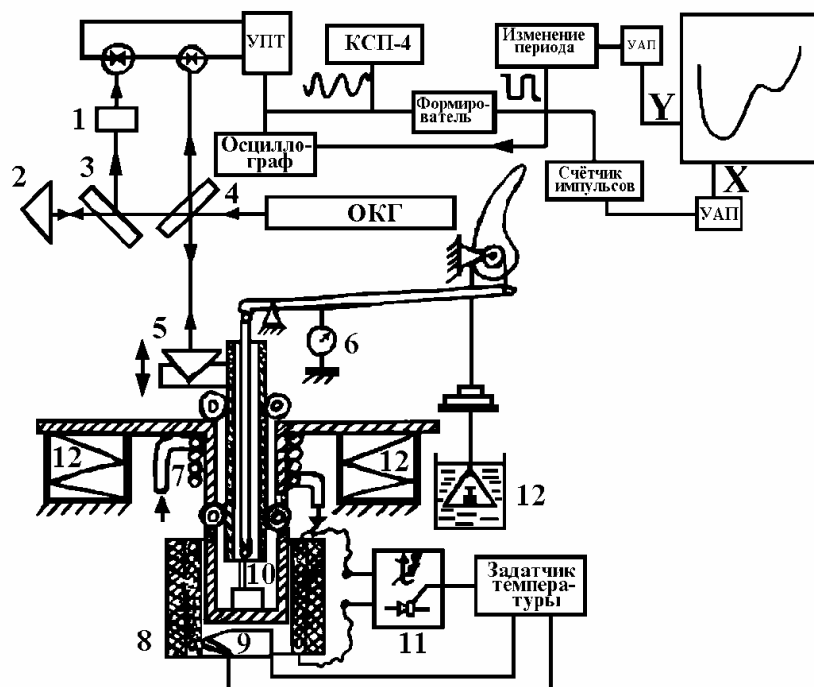


Рисунок 1 - Функциональная схема ЛИСП в варианте установки для испытаний на сжатие: 1 – поляризатор; 2, 5 – зеркала (здесь – угловые отражатели); 6 –

часовой индикатор напряжения; 7 – узел термостатирования; 8 – электронагреватель; 9 – термопара; 10 – образец; 11 – высокоточный регулятор температуры; 12 – демпфер

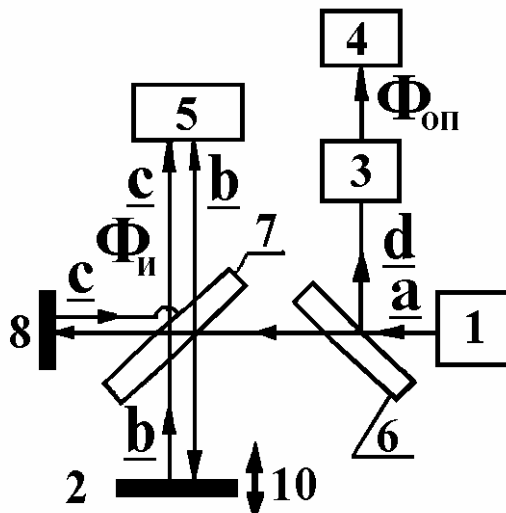


Рисунок 2 - Оптическая схема интерферометрической приставки: 1- лазер; 2, 8, 9 – зеркала; 3 – поляризатор; 4, 5 – фотоприемники; 6, 7 – полупрозрачные зеркала; 10 – направление перемещения

а) перед испытаниями размеры исследуемых образцов измеряют с точностью до $\sim 0,005$ мм;

б) в зависимости от заданного напряжения (с учётом диаметра образца и коэффициента передачи установки) определяют величину груза p по формуле (1):

$$P = \frac{\sigma \cdot k}{S} \quad (1)$$

где p – вес груза, σ – величина напряжения, которое должно быть постоянным в процессе измерения, k – коэффициент передачи системы рычагов ($k = 30$), s – площадь поперечного сечения исходного недеформированного образца;

в) перед проведением опыта в установку вместо образца (при заданной величине σ) помещают шаблон из стали у10 (закалённой) с высотой, равной высоте образца, и устанавливают начальное положение плеча фигурного рычага. тем самым снимаются погрешности, которые могли бы появиться из-за различия начального положения фигурного рычага при разных напряжениях и деформировании установки.

г) в установку помещают исследуемый образец и осуществляются нагружение за 1 – 2 с.;

д) производят периодическую регистрацию общей деформации образца в процессе испытания в системе нагружения с помощью индикаторной стрелки. для определения деформации в % по числу делений n , на которое отклоняется стрелка, используется формула (2):

$$\varepsilon = \frac{n \cdot 2,1 \cdot 10^{-2}}{l_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

где n – число делений; l_0 – исходная высота образца.

е) осуществляют непрерывную регистрацию деформации и скорости ползучести образца в процессе нагружения с помощью интерферометрической приставки. Как

следует из рисунков 1,2 при деформации образца зеркало 5 движется вместе с пуансоном, и свет, отражённый от него, изменяет частоту (луч света b) вследствие эффекта Доплера. Интерференция исходного луча (c) и луча, испытавшего доплеровский сдвиг (b), приводит к появлению низкочастотных биений в интенсивности луча ($c \pm b$), которые в фотоприёмнике 7 преобразуются в электрические колебания частоты. Сигнал с фотоприёмника через усилитель 8 подаётся в компьютерную систему регистрации и обработки сигнала. Образец деформационной интерферограммы приведён на рисунке 3.

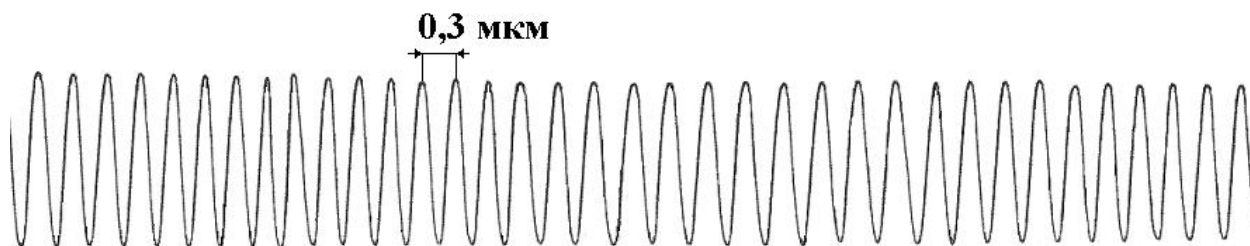


Рисунок 3 – Фрагмент «кривой биений»

Скорость ползучести $\dot{\epsilon}$ (скорость движения зеркала 5) связана с частотой колебаний ν формулой (3):

$$\dot{\epsilon} = \frac{\lambda}{2} \nu \quad (3)$$

где λ – длина волны лазерного излучения. Число колебаний на интерферограмме определяет деформацию ϵ по формуле (4):

$$\epsilon = \frac{\lambda}{2} N \quad (4)$$

В частности, при длине волны лазерного излучения 633 нм одно колебание соответствует приращению деформации на $3 \cdot 10^{-4}$ мм. Величину скорости ползучести на базе одного колебания в этом случае можно измерить с погрешностью $\pm 1\%$.

Обсуждение результатов

Обнаружено, что с увеличением поглощённой дозы происходит охрупчивание образцов ПТФЭ. В частности, образцы необлученного ПТФЭ и облученного до величины поглощённой дозы 20 кГр полимера проявляли только пластическую деформацию при действии нагрузки. В области поглощённых доз свыше 20 кГр наблюдали образование трещин, и разрушение полимерных образцов на части. Было заключено, что с ростом дозы облучения полимера снижается вклад пластической деформации, начинают развиваться процессы трещинообразования и происходит разрушение ПТФЭ.

Посредством анализа «кривых биений» ПТФЭ, были построены зависимости от времени для деформации и скорости деформации ($\epsilon \sim t$, $\dot{\epsilon} \sim t$, соответственно), а также зависимость скорости деформации от величины деформации ($\dot{\epsilon} \sim \epsilon$). При изучении зависимости $\dot{\epsilon} \sim \epsilon$ были установлены значения пределов вынужденной эластичности (ϵ_v) для всех изученных полимерных образцов, за исключением ПТФЭ, облученного до 30 кГр. В последнем случае разрушение образца происходило практически сразу после приложения нагрузки, на упругой стадии процесса деформации полимера.

При исследовании температурной зависимости скорости ползучести ПТФЭ и ТРМ ПТФЭ было установлено, что необработанный ПТФЭ проявляет существенно более неоднородную по температуре молекулярную подвижность, чем ТРМ ПТФЭ. Поскольку условия испытаний были одинаковы в обоих случаях, то установленные значения скоростей ползучести исходного полимера, превышающие скорость ползучести ТРМ ПТФЭ при аналогичной температуре, свидетельствуют о более развитой молекулярной подвижности в случае ПТФЭ. Подавление молекулярной подвижности в ТРМ ПТФЭ может быть связано с процессами радиационного сшивания полимерных цепей [4].

В результате гамма-облучения до 100 кГр образцов ДПК происходит увеличение предела вынужденной эластичности, т.е., величины деформации, соответствующей началу пластической деформации материала, от 2,8 до 4% по сравнению с исходным композитом. Кроме того, значительно увеличивается долговечность ДПК – промежуток времени, необходимый для достижения величины деформации 5%, возрастает в 1,62 и 3,46 раза при облучении до доз 50 и 100 кГр, соответственно. Предельное сжатие исследованных образцов перед разрушением было охарактеризовано через величину деформации, соответствующую достижению скорости деформации $\dot{\epsilon} \sim 8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$: как следует из таблицы, это значение возрастает на 6 и 42% для материала, облученного до 50 и 100 кГр, соответственно. Таким образом, воздействие ИИ приводит к радиационной модификации деформационных свойств ДПК

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственные контракты №12.741.11.0127, 02.740.11.0652) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 11-07-00608, 12-08-00437).

Список литературы

1. Шпейзман В.В., Якушев П.Н., Песчанская Н.Н., Мухина Ж.В., Шведов А.С., Черемисов В.Г., Смолянский А.С. // Микро- и нанометровые неустойчивости деформации полимеров // Физика твёрдого тела. – 2012. – Т. 54, № 6. – С. 1149 – 1154
2. Белл Дж.Ф. // Экспериментальные основы механики деформируемых твердых тел. Ч. 1. - М.: Наука, 1984
3. Мухина Ж.В., Гадлевская А.С., Колиберская И.С., Черемисов В.Г., Токовой С.А., Якушев П.Н., Шпейзман В.В. // Исследование методом лазерной доплеровской деформометрии радиационно-индуцированных изменений деформационно-прочностных свойств полимерных и композиционных материалов // Черемшанские чтения: Сборник докладов международной школы-семинара для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов: В 3-х частях. – Димитровград: ДИТИ НИЯУ МИФИ, 2012. – 1 часть. – С. 226 – 235
4. Khatipov S.A., Artamonov N.A. // A new antifriction and sealing material based on radiation-modified polytetrafluoroethylene // Russian Journal of General Chemistry. – 2009. – V. 79, No 3. – pp. 616 – 625 DOI: 10.1134/S1070363209030438 (переведено из: Российский Химический Журнал. – 2009. – Т. 52, № 3. – С. 89 – 96)

**МОДИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ
РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ДЛЯ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
РАЗЛИЧНЫХ МАРОК**

**В.Б. Комаров, Б.Г. Ершов, Р.Ф. Гатина, А.И. Хацринов, С.Е. Петров
Е.В. Шахмина, В.Н. Бондарева, В.Н. Кудрявцев**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Москва, komarov@ipc.rssi.ru
Федеральное казенное предприятие
«Государственный научно-исследовательский институт химических
продуктов» (ФКП ГосНИИХП), Казань, gniihp@bancorp.ru*

Объектом исследования являлось целлюлозное сырье различных промышленных марок, подвергнутое радиационной предобработке.

В процессе работы проводились теоретические и экспериментальные исследования влияния радиационной предобработки целлюлозы различных марок на ее физико-химические характеристики, значимые в процессах получения нитропроизводных целлюлозы.

В результате исследования процесса нитрации целлюлозы, обработанной ионизирующим излучением, установлены следующие основные положения:

- при нитрации облученной целлюлозы можно получить удовлетворительные по качеству нитропроизводные различных марок и назначения, не используя предварительной гидролитической обработки целлюлозы и процесса снижения вязкости нитроцеллюлозы в автоклавах;
- возможна унификация нитроцеллюлозных продуктов, произведенных из целлюлозы различных марок и партий, обработанной ионизирующим излучением, в пределах характеристик требуемой промышленной марки.

Работа выполнена в рамках ОКР по государственному контракту № 11411.1000400.16.021.

**РАДИАЦИОННЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МАТЕРИАЛОВ
И РАЗРАБОТКИ РАДИАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ИФХЭ РАН**

Ю.С. Павлов, Б.Г. Ершов, В.В. Доброхотов, В.А. Павлов

ИФХЭ РАН, Москва, rad05@bk.ru

В созданном в ИФХЭ РАН радиационном комплексе проводятся широкие исследования по использованию высоких радиационно-химических технологий, связанных с применением современной радиационной базы, включающей в себя три

линейных ускорителя электронов с энергией 1, 7,5 8, 10 МэВ с мощностью в пучке 1÷15 кВт, рентгеновские, гамма-установки и другие радиационные установки.

Внедрены установки и оказаны услуги, получены новые модифицированные продукты за 2010-2012 гг.: ➡ по радиационной модификации свойств изделий из пластмасс; ➡ улучшению временных характеристик полупроводниковых приборов под действием ионизирующих излучений; ➡ радиационной стерилизации изделий медицинского назначения; ➡ радиационной деконтаминации пищевых продуктов и биологически активных добавок к пище; ➡ радиационная модификация физико-химических свойств кристаллов, минералов, драгоценных камней, нанопорошков и по другим перспективным технологиям.

Разработаны методики и регламенты радиационно-химических технологий:

- ➡ модифицирование полимеров методом радиационно-прививочной полимеризации;
- ➡ радиационнополимеризованные пленки для аккумуляторов;
- ➡ изготовления полимерной изоляции тонких проводов и полимерных пластиковых труб;
- ➡ изготовление термоусаживаемых труб и лент;
- ➡ термоусаживаемые трубы для нефтегазовой и радиоэлектронной промышленности;
- ➡ радиационная обработка кристаллизирующихся полимеров;
- ➡ радиационная "сшивка" труб для жилищно-коммунального хозяйства;
- ➡ радиационная технология производства морозостойких, длинномерных уплотнителей для оконных блоков;
- ➡ радиационный метод изготовления пористых неформовых изделий разной плотности из резин на основе углеродистых каучуков;

Проводится отработка радиационно-химических технологий:

- ➡ радиационное модифицирование физико-механических свойств полиолефиновых композиций;
- ➡ радиационная модификация различных синтетических материалов:
- ➡ отверждение лакокрасочных покрытий;
- ➡ изготовление утолщенных и вспененных пленок;
- ➡ радиационная модификация листовых пленочных и резинотканевых изделий.

Получение радиационных деструкатов резин; ➡ непрерывная вулканизация для производства искусственных кож и резинотехнических изделий; ➡ производство древесно-стружечных изделий и стеклопластиков; ➡ радиационно-химическая деструкция резин на основе бутылкаучука.

На установках ИФХЭ РАН предоставляются услуги по радиационной стерилизации - наиболее перспективному способу стерилизации медицинских изделий и материалов. Реализована радиационная стерилизация и деконтаминация изделий промышленности:

- ◆ медицинские изделия однократного применения (шприцы, бинты, катетеры и т.д.);
- ◆ лекарственные средства (иммуноглобулин, альгипор, гидроксипатит и т.д.);
- ◆ лекарственное сырье (эхинацея, имбирь, валерьяна и т.д.);
- ◆ пищевое сырье (хитозан, коллаген, сычужные ферменты и т.д.);
- ◆ пищевые добавки (фиточай, модифилан, бальзамы, биологически активные добавки и т.д.);
- ◆ пищевые продукты (элитные семена зерновых, круп и картофеля, сухофрукты, ягоды и т.д.);
- ◆ пастеризация пищевых полуфабрикатов;
- ◆ радиационная деструкция целлюлозы для пищевой промышленности;
- ◆ радиационная стерилизация и консервация тканей для ортопедической и пластической хирургии;
- ◆ обработка упаковочных материалов для

медицины, фармацевтической и косметической и пищевой промышленности (флаконы, пакеты, упаковки, контейнеры и т.д.)

Применение радиационных технологий в сельском хозяйстве: - Предпосевная обработка семян сельскохозяйственных культур для повышения урожайности; - радиационная дезинсекция зерновых культур, круп, бобовых для уничтожения паразитов, вредителей и их личинок; - обработка корнеплодов с целью предотвращения преждевременного прорастания. Радиационная дезинсекция зерновых культур, круп, бобовых, уничтожение паразитов, вредителей и их личинок. Обработка с целью предотвращения прорастания корнеплодов, чеснока, лука, и т.п. Отсутствие наведенной радиоактивности обеспечивается ограничением энергий электронов до 10 МэВ. Исследовались методы радиационной обработки продукции в виде: **радаппертизации** (дозы $10 \div 50 \text{ кГр}$) до полной стерильности продукта; **радисидации** (дозы $4 \div 6 \text{ кГр}$) для выборочного подавления микроорганизмов определенного типа с целью продления времени хранения продукта; **радуризации** в виде обработки пищевых продуктов до ограниченного подавления микрофлоры в фиксированных дозах до 10 кГр, достаточных для гибели патогенных микроорганизмов.

Электронно-лучевая обработка технических, импактных алмазов при флюенсе $5 \cdot 10^{16} \text{ эл/см}^2$ с последующим отжигом приводит к повышению прочности алмазов. Специальный режим отжига алмазов проводился при температуре эквивалентной вжиганию алмазов в буровой инструмент.

Обработка при флюенсах до 10^{18} эл/см^2 различных камней, включая топаз, нефрит, жадеит, скаполит, агат, турмалин, кварц, берилл, циркон и алмазов изменяет их качество и стоимость. Совершенно черным нефрит становится при флюенсе $2 \cdot 10^{17} \text{ эл/см}^2$. Причем процесс почернения происходит монотонно и стабильно, практически не меняется от образца к образцу. На процесс модификации нефрита не сказывается ни сорт камней, ни месторождение, из которого он взят. Окраска топаза в голубой цвет достигается при флюенсе $1,2 \cdot 10^{16} \text{ эл/см}^2$, причем густота интенсивности окраски зависит от конкретной величины дозы, технологии облучения и состава примесей.

При работе осуществляется непрерывный контроль режимов работы установки (скорости конвейера, длительности импульсов, частоты посылок, тока пучка монитора-коллектора электронов, частоты развертки пучка электронов, ширину развертки пучка электронов). Поглощенная доза определяется с помощью пленочных детекторов по всему объему изделия (упаковки, коробки) с продукцией для конкретного режима работы установки.

Опыт работы ИФХЭ РАН и связанных с нами коллег по бизнесу в области электронно-лучевых технологий показал перспективность и значимость полученных результатов, их важность и финансовую окупаемость.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

GPC/SEC АНАЛИЗ ХИТОЗАНА

А.Г. Шостенко, К. Зелинска

*Кафедра ядерной и радиационной химии,
Университет им. Н. Коперника, Торунь, Польша,
kziel@doktorant.umk.pl*

Хитозан вызывает в последние годы большой интерес среди фармацевтических фирм, в химической, косметической, пищевой промышленности, в сельском хозяйстве, лесоводстве и садоводстве. Использование хитозана, особенно в медицине, ограничено из-за его высокой молекулярной массы.

В работе исследовали влияние гамма-излучения на молекулярную массу полимера в твердом состоянии. Анализ GPC/SEC показал, что облучение хитозана приводит к уменьшению его молекулярной массы с увеличением дозы облучения. Определено процентное содержание фракций хитозана в исследованных образцах. Замечено, что высокомолекулярные фракции (400-800 и >800 кДа) присутствуют только в необлученном образце полимера. Облучение хитозана дозой 25 кГр вызывает исчезновение вышеупомянутых фракций. Применение более высоких доз, 71 и 101 кГр, приводит к исчезновению фракции 200-400 кДа, доза 152 кГр к исчезновению фракции 100-200 кДа. Процентное содержание низкомолекулярных фракций (<5 и 5-50 кДа) с ростом дозы возрастает.

Знание корреляции между величиной молекулярной массы и дозой облучения позволяет контролировать процесс радиолитического распада хитозана и подобрать дозу так, чтобы получить полимер с параметрами, позволяющими использовать его в конкретной области. Определение радиационно-химического выхода деструкции хитозана с использованием метода GPC/SEC, по сравнению с вискозиметрическим методом, способствовало получению более точных данных, необходимых при анализе моделей радиолитического распада хитозана.

РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ПЕНТАФТОРХЛОРБЕНЗОЛЕ

Г.А. Кичигина, П.П. Куш, Д.П. Кирюхин

*ФГБУН Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка, kichigina@yandex.ru*

Фторсодержащие полимеры, в частности политетрафторэтилен, находят широкое применение в высокотехнологичных областях благодаря комплексу уникальных свойств. Однако применение этих полимеров ограничено, поскольку многие из них

нерастворимы и имеют очень высокую температуру плавления. Одним из возможных способов преодоления ограничений в использовании таких полимеров является теломеризация фтормономеров, которая позволяет получать низкомолекулярные полимеры (теломеры) или моноаддукты с заданными концевыми группами. Такие продукты образуются в результате реакции фтормономера с телогеном, который является передатчиком цепи. Процесс включает 4 стадии: инициирование, рост цепи, обрыв и передача цепи. В обзоре [1] проведен самый подробный анализ способов инициирования (фотохимический, радикальные инициаторы, γ -излучение и др.), реакционной способности ряда фтормономеров и большого количества телогенов, приведены характеристики полученных продуктов теломеризации. Однако радиационно-инициированной теломеризации тетрафторэтилена посвящено ограниченное количество исследований.

В результате радиационно-инициированной реакции тетрафторэтилена с телогеном, который является передатчиком цепи, происходит образование теломеров с общей структурной формулой $R_1 (C_2F_4)_n R_2$, где n – число звеньев ТФЭ в молекуле теломера, R_1 и R_2 – фрагменты молекул растворителя (телогена), в котором проводился синтез. В последнее время выполнен ряд работ по радиационной теломеризации ТФЭ в ряде телогенов (ацетон, хлорсодержащие растворители и др.) [2-4] и получены теломеры с концевыми группами различной химической природы.

В данной работе изучена кинетика процесса радиационной теломеризации ТФЭ в пентафторхлорбензоле и проведен сравнительный анализ реакционной способности ряда монозамещенных галогенпроизводных бензолов (хлорбензол, фторбензол, бромбензол). Особенностью бензола и его производных является высокая устойчивость к действию ионизирующих излучений. Выход радикалов в них на порядок ниже, чем в других растворителях, растворимость ТФЭ также мала. Показано, что процесс теломеризации в монозамещенных бензолах не эффективен, выход теломеров составляет 4-12 % в зависимости от заместителя. Установлено, что теломеризация эффективно протекает только во фторированных растворителях – пентафторхлорбензоле (ПФХБ) и перфторксилоле (ПФК), где низкий выход радикалов компенсируется хорошей растворимостью мономера.

Изучена кинетика процесса, показано, что выход теломера существенно зависит от исходной концентрации ТФЭ и, в меньшей степени, от дозы γ -облучения. Радиационная теломеризация ТФЭ в ПФХБ и ПФК протекает преимущественно по радикальному механизму, так как добавление в реакционную смесь ингибитора радикальной полимеризации (2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилоксил) приводит к полному подавлению процесса. Теломеризация ТФЭ в указанных телогенах протекает эффективно, при дозе 17 кГр наблюдается практически полное превращение мономера для всех исходных концентраций ТФЭ. Растворы теломеров в ПФХБ и ПФК представляют собой прозрачные жидкости, вязкость которых зависит от исходной концентрации ТФЭ и дозы облучения. Так при концентрации мономера 0.55 моль/л образуется прозрачный вязкий раствор, а при концентрации 2.29 моль/л – густой гель. Все растворы разбавляются до необходимой концентрации растворителями, в которых проводился синтез, а также ацетоном. После удаления растворителя из реакционной смеси, содержащей 0.55 – 2.29 моль/л ТФЭ, теломер представляет собой твердое белое вещество, которое повторно практически не растворяется. Доля повторно растворимого теломера не превышает 5%, что, как показывают исследования, проведенные при использовании других телогенов, свидетельствует о большой длине цепи продукта теломеризации.

Молекулярное строение теломеров изучено методом ИК-спектроскопии, доказано, что в состав теломера входят фрагменты молекулы телогена- ПФХБ, вероятно, в качестве концевых групп. В спектрах теломера наиболее интенсивные полосы регистрируются в области 1208 и 1152 см^{-1} . Частоты, соотношение интенсивностей и форма этих полос поглощения, в целом, совпадают с полосами в ИК-спектре ПТФЭ, которые относятся к валентным колебаниям связи C-F групп CF_2 . Но кроме них в спектре наблюдается еще ряд полос поглощения, обусловленных, колебаниями связей в молекуле ПФХБ. Интенсивность этих полос невелика, что свидетельствует о малом относительном количестве ПФХБ и, следовательно, о большой длине цепи теломера. Наиболее характерные полосы поглощения ароматических соединений регистрируются в области 1500-1600 см^{-1} (валентные колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$). В спектре теломера регистрируется полоса поглощения 1512 см^{-1} . Кроме того, регистрируется относительно интенсивная полоса с частотой 1003 см^{-1} , которая относится, по-видимому, к деформационным колебаниям связей C-F в бензольном кольце.

По результатам элементного анализа образцов теломеров на содержание Cl оценена средняя длина цепи теломера, которая изменяется в интервале 50-160 звеньев ТФЭ при концентрации мономера 0.55-2.3 моль/л. Проведенный термогравиметрический анализ теломеров свидетельствует о том, что при радиационной теломеризации ТФЭ в ПФХБ образуются теломеры, обладающие термостойкостью, близкой к термостойкости промышленного ПТФЭ. Температуры, при которых происходит потеря 50% массы, весьма высоки, различаются незначительно и составляют $\sim 540^\circ\text{C}$. Кривые ДТГ всех исследованных теломеров, в целом, идентичны, на них наблюдается один основной пик с максимумом $\sim 550^\circ\text{C}$, который соответствует разложению промышленного ПТФЭ. Таким образом, теломеры, полученные в ПФХБ с различной исходной концентрацией ТФЭ, обладают термостойкостью, сравнимой с ПТФЭ, при этом имеют длину цепи 50 -160 звеньев, что может оказаться весьма полезным при их практическом использовании. При этом полученные теломеры обладают возможно и более высокой радиационной стойкостью, поскольку в их состав входит бензол, соединения которого используется в качестве антирадных добавок в ионообменные смолы, смазки, пластмассы для повышения радиационной устойчивости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №11-03-12048-офи-м).

Список литературы

1. Ameduri B., Boutevin B. Well_Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications. - Amsterdam–Boston–Heidelberg–London– New York: Elsevier, 2004
2. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М., Игнатьева Л.Н., Курявый В.Г., Сахаров С.Г. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, №3, С.65
3. Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Куш П.П., Большаков А.И.// Химия высоких энергий. 2011. Т.45. №1. С.51.
4. Кичигина Г.А., Куш П.П., Колесникова А.М., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2011. Т.45. №5. С.431

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОСТРАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ГЕКСАФТОРИЗОПРОПАНОЛЕ

Г.А. Кичигина, П.П. Куш, Д.П. Кирюхин, С.И. Кузина, А.И. Михайлов

***ФГБУН Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка, kichigina@yandex.ru***

Облучение растворов тетрафторэтилена (ТФЭ) γ -лучами ^{60}Co в различных растворителях (телогенах) при комнатной температуре приводит к образованию теломеров с общей формулой $\text{R}_1(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{R}_2$, где R_1 и R_2 – концевые группы, состоящие из фрагментов молекулы телогена, n – число звеньев ТФЭ в цепи. Эффективность процесса радиационной теломеризации определяется концентрацией мономера, его растворимостью в телогене, дозой облучения и химической природой растворителя, в котором проводится синтез. Наиболее эффективно процесс радиационной теломеризации протекает в перфторированных растворителях (фреонах) при комнатной температуре, где для полной конверсии мономера требуются малые дозы облучения ~ 2 кГр [1]. В ацетоне и хлорсодержащих растворителях (четырёххлористый углерод, хлороформ и др.) [2-4] требуемая доза облучения выше на порядок.

Известно, что способность ТФЭ к полимеризации существенным образом зависит от фазового состояния, в котором находится мономер. При радиоллизе газообразного ТФЭ при комнатной температуре наблюдается его эффективная полимеризация. Радиоллиз же кристаллического ТФЭ при 77К и его последующее нагревание выше температуры плавления приводит к получению всего лишь 1—2% полимера. В этой связи определенный интерес вызывает изучение возможности проведения низкотемпературной радиационно-инициированной теломеризации ТФЭ в указанных выше телогенах, а также изучение активных центров, инициирующих процесс.

В данной работе изучено влияние фазового состояния ряда систем ТФЭ+телоген на протекание реакции теломеризации при низких температурах. В качестве телогенов были использованы хлористый бутил, четырёххлористый углерод, фреон 114В2, т.е. растворители, в которых при облучении при комнатной температуре с различной эффективностью протекает процесс радиационной теломеризации. В результате реакции образуются теломеры с различными концевыми группами и длиной цепи. При облучении же этих смесей при 77К и последующем их нагревании процесс теломеризации не наблюдается. Контроль за фазовыми превращениями в этих реакционных смесях в интервале температур 77-300К проводился с использованием калориметрической методики.

Единственной системой, в которой наблюдалась эффективная пострадиационная полимеризация ТФЭ, оказалась ТФЭ+ гексафторизопропанол (ГФИП). ГФИП при охлаждении до 77К не полностью переходит в кристаллическое состояние, часть растворителя находится в стеклообразном состоянии, поскольку на калориметрической кривой размораживания (ККР) наблюдается расстекловывание, переход в состояние переохлажденной жидкости. Добавление ТФЭ в реакционную смесь приводит к тому, что часть мономера (15-30%), в зависимости от его исходной концентрации, сорбируется матрицей и находится в стеклообразном состоянии. Об этом свидетельствуют расчеты массы ТФЭ, находящегося в кристаллическом состоянии, по

теплоте плавления на ККР в области 140К (рис.1, кривая 3). После предварительного γ -облучения при 77К и последующего нагревания образца именно в области расстекловывания системы (180-200К) на калориметрической кривой размораживания регистрируется экзотермический пик реакции (рис.1б, кривая 3). Реакция начинается в области расстекловывания, когда создаются благоприятные условия для ее протекания, поскольку повышается молекулярная подвижность реагентов и при этом активные центры не гибнут в переохлажденной жидкости при таких низких температурах. Процесс теломеризации протекает, по-видимому, по радикальному механизму, так как добавление ингибитора радикальной полимеризации (2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилоксила, 2.5 % от навески ТФЭ) приводит к практически полному подавлению реакции.

Природа активных центров в γ -облученной системе ГФИП+ТФЭ обусловлена, в основном, парамагнитными интермедиатами гексафторизопропанола. На рис.1а приведены спектры ЭПР системы ГФИП+ 1.43 моль/л ТФЭ (спектр 1) и чистого растворителя ГФИП (спектр 2), облученных дозой 14.4 кГр. Спектры практически идентичны и представляют собой сложный четырехкомпонентный сигнал общей протяженностью ~24.5 мТл.

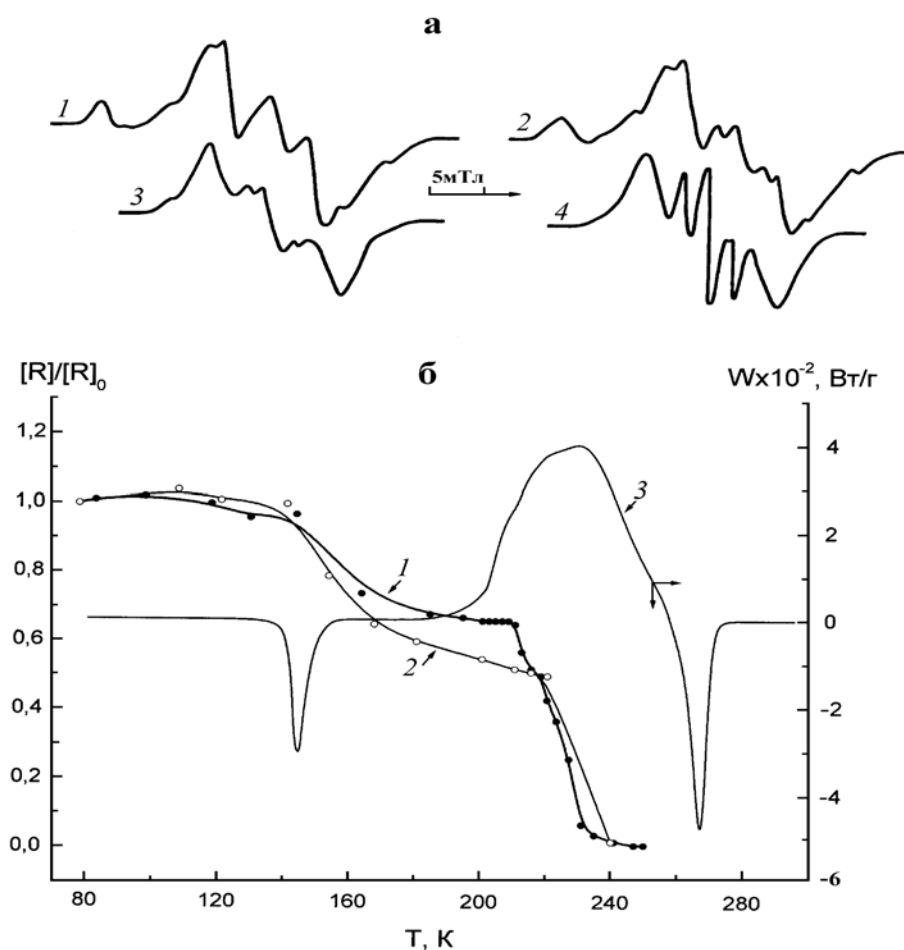


Рис. 1.

Сравнение спектров 1 и 2 показывает, что добавка мономера лишь подавляет сверхтонкую структуру (СТС) с расщеплением 2.25 мТл на центральном компоненте спектра. Радиационный выход парамагнитных центров понижается с увеличением содержания ТФЭ. Так, в чистом ГФИП при 77 К $G_R = 9.8-10.2$ (на 100 эВ поглощенной энергии), а в системах ГФИП + 1.11 моль/л ТФЭ $G_R \approx 8.3$, ГФИП + 1.43 моль/л ТФЭ $G_R \approx 7.7$, ГФИП + 4.62 моль/л ТФЭ $G_R \approx 5.2$, ГФИП + 7.96 моль/л ТФЭ $G_R \approx 4$.

Зависимость концентрации парамагнитных центров от температуры в системе ГФИП + 1.43 моль/л ТФЭ и в чистом ГФИП представлена на рис.1б (кривые 1, 2). Кривые подобны и состоят из двух областей. При повышении температуры сначала в области 140–160 К отжигаются неустойчивые парамагнитные центры и спектр ЭПР приобретает новую форму (спектр 3). Оставшиеся центры (~65%) практически стабильны в интервале 160–210 К и в области расстекловывания и предплавления ГФИП инициируют реакцию теломеризации. Их эффективная гибель наблюдается при плавлении спирта (220–240К) в максимуме тепловыделения теломеризации (калориметрическая кривая 3). Нестабильные частицы, исчезающие при 140–160К, можно предположительно связать с радикалами отрыва атома фтора от группы CF_3 . Спектр 3 более устойчивых центров может быть связан с радикалами отрыва атома водорода от молекулы ГФИП: $CF_3-C^*(OH)-CF_3$. Объемные группы CF_3 , экранирующие свободно-радикальный центр, обеспечивают этим радикалам повышенную устойчивость.

По начальным участкам калориметрических кривых размораживания определена эффективная энергия активации ($E_{эф.}$) полимеризации тетрафторэтилена. В температурном интервале 180-210 К среднее значение $E_{эф.} = 54.5$ кДж/моль. Учитывая, что в этом температурном интервале концентрация парамагнитных центров постоянна (рис. 1б, кривая 1), эффективная энергия активации может быть отнесена к энергии роста полимерных цепей. Была проведена оценка константы скорости роста полимерных цепей для температурного интервала 180-210 К:

$$k_p = 5 \times 10^{-11} \exp(-54500/RT) \text{ см}^3/\text{с}.$$

На основании калориметрических и гравиметрических исследований измерена зависимость выхода теломера от дозы облучения и исходной концентрации ТФЭ. Для практически полной конверсии ТФЭ в ГФИП требуются малые дозы облучения (~ 4 кГр). Теплота теломеризации, измеренная в серии экспериментов, составляет 154.6 ± 2.5 кДж/моль, что хорошо согласуется со значением теплоты радиационной низкотемпературной полимеризации ТФЭ в матрице перфторалканов..

Полученные теломеры представляют собой растворы, вязкость и прозрачность которых зависит от исходной концентрации мономера. При малых концентрациях ТФЭ (~ 0.2 моль/л) они представляют собой практически прозрачные вязкие жидкости, а при больших концентрациях – мутные вязкие гели. После удаления растворителя из прореагировавшей реакционной смеси остается белое твердое вещество, которое при повторном перерастворении в ацетоне или ГФИПе становится полупрозрачным, не набухает и не растворяется. Повторно растворимая фракция составляет не более 3-5%, что свидетельствует о большой средней длине цепи полученного продукта.

Для изучения молекулярной структуры полученного теломера были измерены его ИК-спектры поглощения. ИК-спектр теломера, полученного в ГФИП, как и в других телогенах [1-4], в целом идентичен спектру политетрафторэтилена. Наиболее интенсивные полосы поглощения регистрируются в области 1208 и 1152 см^{-1} , они относятся к валентным колебаниям $\nu_{\text{C-F}}$ групп CF_2 . Но кроме этих полос в спектре теломера регистрируются слабая широкая полоса в области 3400 см^{-1} и полоса с частотой $\sim 1430 \text{ см}^{-1}$, которые относятся к колебаниям ОН-групп ГФИП. Наличие и небольшое смещение этих полос поглощения в спектре теломера свидетельствуют о вхождении молекул растворителя в его состав, вероятно в качестве концевых групп. Невысокая интенсивность полос поглощения, которые достаточно интенсивны в спектре растворителя, обусловлена малым количеством концевых групп, и, следовательно, большой длиной цепи полученного теломера.

Совокупность результатов, полученных при проведении повторного перерастворения теломеров и анализе ИК-спектров, свидетельствуют о большой длине цепи полученного теломера, а, следовательно, о его высокой термостойкости. Проведенный термогравиметрический анализ полученных теломеров подтверждает эти выводы. Температура, при которой происходит 50% потеря массы вещества, не зависит от исходной концентрации ТФЭ в ГФИП, как это наблюдалось для теломеров ТФЭ в хлорсодержащих растворителях [4], и составляет $\sim 500^\circ\text{C}$. Кривые ДТГ исследованных теломеров также идентичны, на них наблюдается один пик с максимумом $\sim 555^\circ$. Таким образом, теломеры ТФЭ, полученные при различной исходной концентрации мономера в гексафторизопропанолe, обладают термостойкостью, сравнимой с ПТФЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №11-03-12048-офи-м).

Список литературы

1. Кичигина Г.А., Куш П.П., Большаков А.И., Кирюхин Д.П., Бузник В.М. // Химия высоких энергий. 2012. Т.46. №3. С.187
2. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Курявый В.Г., Сахаров С.Г. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева).2008. ЛП. №3. С.65.
3. Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Куш П.П., Большаков А.И.// Химия высоких энергий. 2011. Т.45. №1. С.51.
4. Кичигина Г.А., Куш П.П., Колесникова А.М., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2011. Т.45. №5. С.431

ПОИСК НОВЫХ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РАДИАЦИОННО-СШИТЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Д.Л. Лисовский¹, Л.П. Круль¹, Г.В. Бутовская², В.П. Прокопович²,
И.А. Климовцова², А.П. Поликарпов³, Л.И. Сальников⁴

¹*Белорусский государственный университет,
Минск, Беларусь, krul@bsu.by*

²*Учреждение Белорусского государственного университета
«Научно-исследовательский институт физико-химических
проблем», Минск, Беларусь*

³*ГНУ «Институт физико-органической химии Национальной
академии наук Беларуси», Минск, Беларусь*

⁴*ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных
исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси»,
Минск, Беларусь*

Радиационное сшивание полиэтилена (ПЭ), в результате которого формируется пространственная сетка, широко используется для получения материалов с повышенной теплостойкостью и формоустойчивостью. Композиции на основе радиационно-сшитого ПЭ (РПЭ) применяются, в частности, для получения кабельной изоляции, предназначенной для эксплуатации в экстремальных условиях, связанных с воздействием высоких температур (150-200°C и выше), а также ионизирующего излучения [1-5]. Подобные условия диктуют необходимость предотвращения нежелательных процессов деструкции и горения, поэтому радиационному сшиванию подвергают не ПЭ, а многокомпонентные композиции на его основе, включающие ингибиторы процессов деструкции и замедлители горения (антипирены) [4,6].

В настоящее время на смену традиционным галогенсодержащим антипиренам для РПЭ приходят новые антипирены, применение которых исключает выделение из изделий при возгорании токсичных газообразных продуктов. К числу таких антипиренов относятся азотфосфорсодержащие неорганические полимеры типа полифосфата аммония (ПФА) [7,8].

Цель настоящей работы – определение характера влияния ПФА и его новых производных, синтезированных в секторе огнетушащих материалов Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (НИИ ФХП БГУ), на радиационное сшивание ПЭ и устойчивость РПЭ к термоокислению.

В качестве исходного полимера использовали ПЭ высокого давления марки 12003-200 (ГОСТ 16337-77). Объектами исследования были пленки РПЭ из индивидуального ПЭ и из композиций на его основе с добавками антипиренов. В качестве добавок применяли ПФА, промышленные антипирены на его основе (BUDIT и АН), а также синтезированные в НИИ ФХП БГУ металлосодержащие производные ПФА под шифрами АНТ-2, АНТ-15, АНТ-30, АНТ-49 и АНТ-65.

Для получения композиций применяли ПЭ в виде порошка с размером частиц не выше 400 мкм, затем при перемешивании добавляли порошки антипиренов

(10 масс. %.) Композиции в виде пленок получали из расплава, толщина пленки (d) составляла 190 ± 40 мкм.

Образцы ПЭ, не содержащие добавок, а также с добавками антипиренов облучали на гамма-установке УГУ-420 при комнатной температуре (мощность дозы 2 Гр/с, поглощенная доза (D) 150-700 кГр). Облучение вели в дистиллированной воде в пластмассовых емкостях объемом 50 мл с закручивающимися крышками.

Об эффективности радиационного сшивания ПЭ судили по величине геле-фракции δ , которую определяли в кипящем n-ксилоле. Образцы РПЭ в мешочках из хлопчатобумажной ткани помещали в аппарат Сокслетта и отмывали в течение 5 часов. Величину δ рассчитывали как отношение массы отмытого и высушенного образца к массе не отмытого образца.

Образцы РПЭ в виде пленок выдерживались в термощкафу при температуре 200°C в течение 2-8 часов. Спектры записывали на спектрофотометре Specord 75 IR.. По величинам интенсивностей прошедшего и падающего излучений, рассчитывали [9] оптическую плотность полосы 1700 см^{-1} (D), отвечающей валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$. О концентрации продуктов окисления в образцах РПЭ судили по отношению D/d.

Антипирены, использованные в настоящей работе, вследствие присутствия атомов азота и фосфора в структуре их молекул, подобно известным азотфосфорсодержащим термостабилизаторам, в принципе могут проявлять ингибирующую активность в процессах, протекающих в полимерной матрице по свободно-радикальному механизму: радиационное сшивание ПЭ, радиационное окисление, а также термоокислительная деструкция РПЭ.

Данные, представленные в таблице 1, показывают, что величина геле-фракции в РПЭ растет с увеличением поглощенной дозы, при этом она практически не зависит от присутствия в полимере добавок антипиренов.

Таблица 1 – Зависимость величины геле-фракции (δ) РПЭ и композиций РПЭ с антипиренами от поглощенной дозы (D)

D, кГр	δ , %								
	-	АН	ПФА	BUDIT	АНТ-2	АНТ-15	АНТ-30	АНТ-49	АНТ-65
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
150	59	57	57	54	53	57	54	56	54
200	67	64	63	67	67	67	67	67	66
500	81	81	80	79	79	79	80	82	79
700	87	86	84	84	85	86	85	85	84

Таким образом, установлено, что азотфосфорсодержащие антипирены (полифосфат аммония, промышленные импортные антипирены на его основе (BUDIT и АН), а также синтезированные в НИИ ФХП БГУ металлосодежащие производные ПФА под шифрами АНТ-2, АНТ-15, АНТ-30, АНТ-49 и АНТ-65 в концентрации 10 масс. % в интервале поглощенных доз от 150 до 700 кГр не снижают эффективность радиационного сшивания полиэтилена, т.е. не являются антирадами.

Процесс радиационного окисления ПЭ, протекающий при облучении полимера в водной среде за счет присутствующего в системе растворенного кислорода был изучен методом ИК спектроскопии. В ИК спектрах пленок индивидуального РПЭ полоса поглощения с максимумом при 1700 см^{-1} (валентные колебания группы C=O) при минимальной дозе (150 кГр) не наблюдается, т.е. окисление ПЭ при этой дозе не происходит. При дозе 700 кГр полоса с максимумом при 1700 см^{-1} проявляется отчетливо, однако ее оптическая плотность, отнесенная к толщине пленки, не превышает 0,38.

Зависимость величины D/d от дозы для индивидуального РПЭ, приведенная на рисунке 1, показывает, что радиационное окисление ПЭ в данных условиях начинается в интервале доз между 150 и 200 кГр.

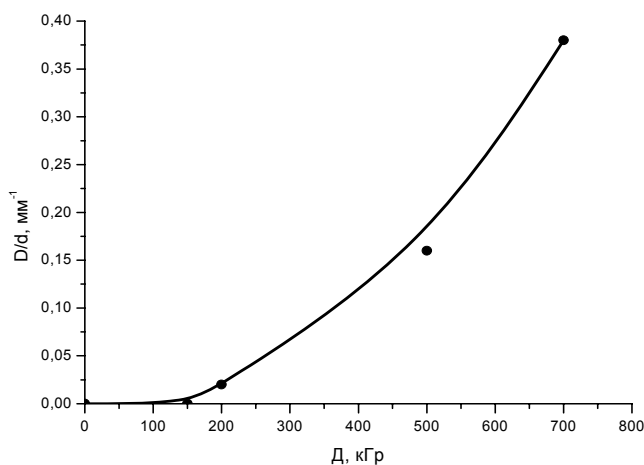


Рисунок 1 – Зависимость отношения оптической плотности полосы 1700 см^{-1} в ИК спектрах РПЭ к толщине образца от поглощенной дозы

При термообработке пленок РПЭ на воздухе при 200°C интенсивно протекает термоокисление полимера, о чем свидетельствует резкое увеличение поглощения в области 1700 см^{-1} ИК спектра. Величина D/d , характеризующая содержание продуктов термоокисления в РПЭ, через 2 часа термообработки составляет 7,6.

Показано, что изменение содержания кислородсодержащих продуктов окисления при термоокислительном старении индивидуального РПЭ оказывается значительно более высоким, чем продуктов радиационного окисления, что позволяет для РПЭ с добавками некоторых антипиренов обнаружить влияние антипирена на термоокисление полимера.

Установлено, что добавка ПФА ингибирует термоокисление РПЭ, причем ингибирующее действие антипирена проявляется через 4 часа старения, и его эффективность возрастает при увеличении продолжительности термообработки.

Антипирены BUDIT и АНТ-49 также ингибируют термоокисление РПЭ, начиная с продолжительности обработки 4 часа, в то время как антипирены АНТ-30 и АНТ-2 – начиная с продолжительности обработки 8 часов. Эффективность антипиренов АН, АНТ-15 и АНТ-65, как ингибиторов термоокисления РПЭ, является средней по сравнению к антипиренам ПФА, BUDIT и АНТ-49, с одной стороны, и АНТ-30 и АНТ-2 – с другой стороны.

Список литературы

1. А. Чарлзби. Ядерные излучения и полимеры. Пер. с англ. под ред. Ю.С. Лазуркина, В.Л. Карпова. М.: Изд-во иностр. лит. – 1962. – 522 с.
2. R. Rado, P. Zelenak. Applications of crosslinked polyethylene. – Int. Polym. Sci. Tech. – 1992. – Vol. 19. – P. 72–77.
3. H.A. Khonakdar [et al.]. Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene. – Rad. Phys. Chem. – 2006. – Vol. 75. – P. 78–86.
4. А.К. Пикаев. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. – М.: Наука. – 1987. – 448 с.
5. Ю.М. Плескачевский [и др.]. Введение в радиационное материаловедение полимерных композитов. – Мн.: Наука и техника. – 1991. – 190 с.
6. A.A. Basfar. Flammability of radiation cross-linked low density polyethylene as an insulating material for wire and cable. – Rad. Phys. Chem. – 2002. – Vol. 63. – P. 505–508.
7. А. Балов. Антипирены без галогенов. – Химический журнал. – 2010. – №11. – С. 54-55.
8. Л.Н. Машляковский [и др.]. Органические покрытия пониженной горючести. – Л.: Химия. – 1989. – 184 с.
9. И. Дехант [и др.]. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Пер. с нем. под ред. Э. Ф. Олейника. – М.: Химия. – 1976. – 471 с.

**ДЕСТРУКЦИЯ И ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ
СОПОЛИМЕРА АКРИЛАМИДА С АКРИЛАТОМ НАТРИЯ ПРИ
ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ
РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ**

Т.Г. Данилович, Я.В. Сосик, Е.В. Гринюк, Л.П. Круль

***Белорусский государственный университет
220030, Минск, пр-т Независимости, 4, grinyuk@tut.by***

Полиэлектrolитные гидрогели (ПЭГГ) на основе сополимеров акриламида находят широкое применение в различных отраслях промышленности, медицине, сельском хозяйстве. Одним из наиболее эффективных способов получения таких ПЭГГ является радиационно-химическое модифицирование сополимеров в водных растворах.

Цель настоящей работы заключалась в изучении радиационно-химических процессов, протекающих при γ -облучении водных растворов высокомолекулярного карбокилированного полиакриламида (ПАА), и в исследовании свойств полученных после облучения ПЭГГ.

В качестве объекта исследований использовали 1% водный раствор карбоксилированного ПАА марки FP-307 производства французской компании SNF Floerger. Содержание карбоксилатных звеньев в исследуемом сополимере составляло около 8 %, молекулярная масса (ММ) – $4.9 \cdot 10^6$ Да. Радиационное облучение растворов проводили при комнатной температуре γ -лучами ^{60}Co на установке МРХ- γ -25М, мощность дозы 0,3 Гр/с. Величину поглощенной дозы варьировали от 0,5 до 25,7 кГр. ММ определяли вискозиметрически в капиллярном вискозиметре ВПЖ-2 с висющим уровнем с диаметром капилляра 0,56 мм при температуре 25 °С. В качестве растворителя использовали 3%-ный раствор NaCl. Содержание карбоксилатных звеньев определяли потенциометрическим методом. Динамическую вязкость растворов определяли на ротационном вискозиметре “RHEOTEST 2” с коаксиально-цилиндрическим измерительным устройством при $20 \pm 0,1$ °С.

Влияние облучения на ММ полимера и содержание карбоксилатных звеньев в цепи отражено в таблице.

Таблица – Общая характеристика облученных 1%-ных растворов FP 307

Доза облучения, кГр	Содержание карбоксилатных звеньев, %	ММ·10 ⁻⁶	Наличие геля
0	$7,8 \pm 0,7$	4,9	нет
0,5	$4,4 \pm 0,5$	1,6	нет
1,0	$4,2 \pm 0,1$	1,2	нет
1,5	$4,1 \pm 0,1$	0,9	нет
2,0	$3,6 \pm 0,2$	-	нет
4,0-25,7	-	-	есть

Из таблицы видно, что воздействие γ -излучения на 1%-ные водные растворы карбоксилированного ПАА сопровождается уменьшением ММ полимера, одновременно уменьшается и содержание карбоксилатных групп в цепи. ММ исследуемых образцов при дозе 1,5 кГр падает более чем в 5 раз. Однако дальнейшее увеличение дозы облучения приводит к образованию нерастворимой в воде гелевой фракции, т.е. к получению ПЭГГ.

При радиационном воздействии на полимеры в них одновременно протекают процессы деструкции и сшивания. Соотношение скоростей этих процессов сильно зависит от химической структуры полимера, его физического строения, условий облучения. По-видимому, в исследованных растворах высокомолекулярного карбоксилированного ПАА при малых дозах облучения преобладают процессы деструкции, что и отражается в уменьшении ММ полимера. Дополнительным подтверждением этого факта является изменение реологических свойств растворов после облучения (рис. 1).

Из кривых течения облученных 1%-ных водных растворов карбоксилированного ПАА марки FP-307 видно, что при дозах облучения до 1 кГр наблюдается заметное снижение вязкости растворов по сравнению с исходным необлученным, связанное с деструкцией полимерных цепей. Увеличение вязкости образца, облученного дозой 2 кГр, скорее всего, связано с началом образования трехмерной структуры геля.

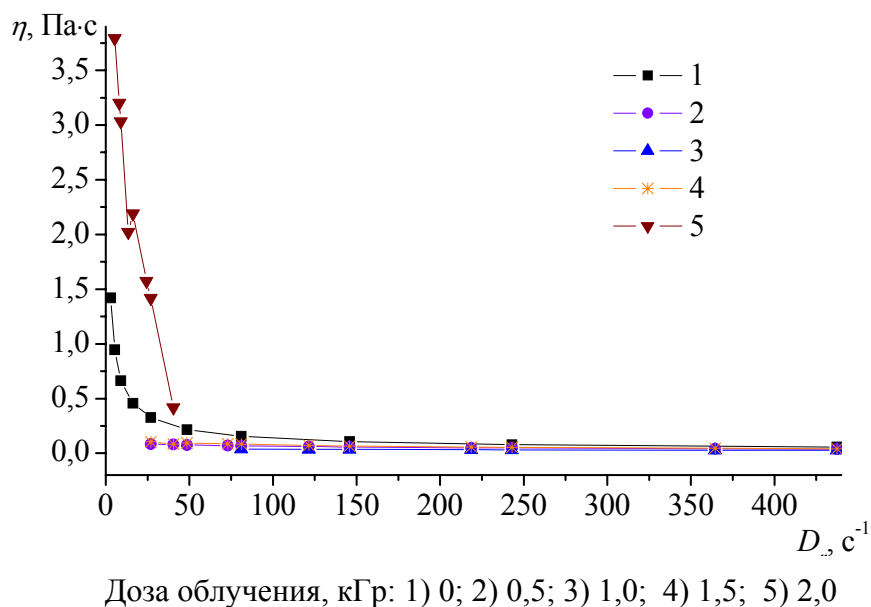


Рисунок 1 – Зависимости динамической вязкости (η) от скорости сдвига ($D_{\dot{\gamma}}$) для растворов карбоксилированного ПАА.

Возможной причиной уменьшения содержания карбоксилатных звеньев является частичное декарбоксилирование ПАА при γ -облучении.

На рис. 2 представлена зависимость величины гель-фракции КПАА от дозы облучения.

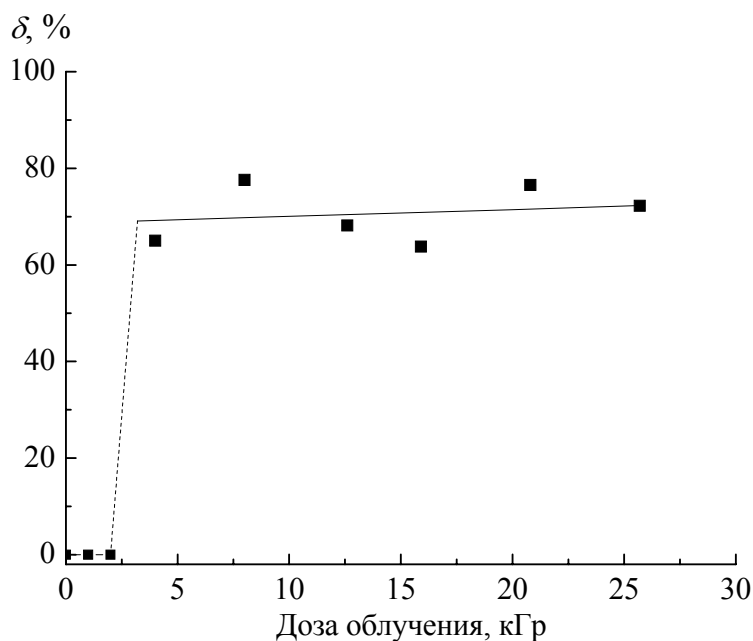


Рисунок 2 – Зависимость величины гель-фракции (δ) карбоксилированного ПАА марки FR 307 от дозы облучения.

Видно, что гель-фракция появляется при дозе 4 кГр, достигает 65% и мало изменяется при дальнейшем увеличении дозы 25,7 кГр.

На рис. 3 представлены результаты определения степени водопоглощения в зависимости от дозы облучения для карбоксилированного ПАА марки FR 307.

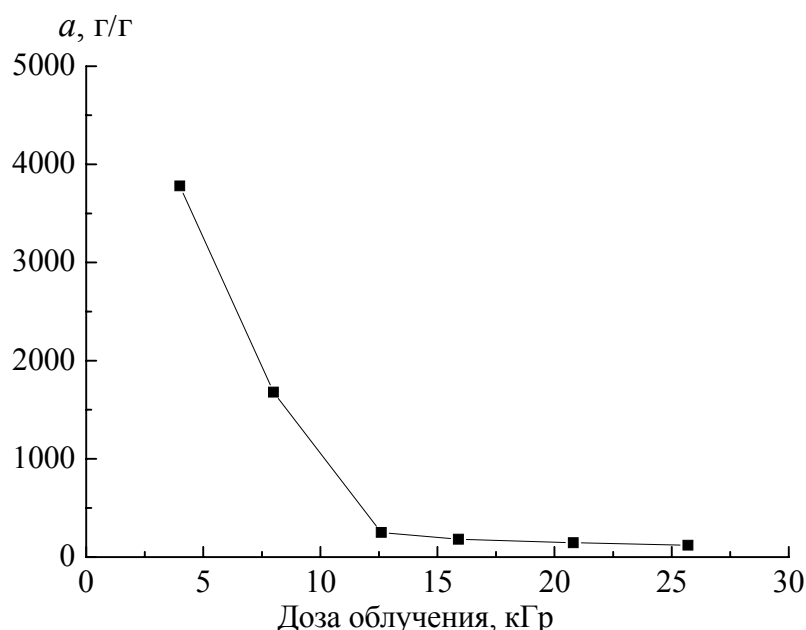


Рисунок 3 – Зависимость водопоглощения (α) карбоксилированного ПАА марки FR 307 от дозы облучения.

Из рис. 3 видно, что максимальное водопоглощение облученного ПАА составило $3700 \div 3800$ г/г, причем более высокие значения α имели образцы, облученные дозами до 4 кГр. С ростом дозы облучения снижается степень водопоглощения, что обусловлено уменьшением свободного объема в сшитом полимере вследствие увеличения частоты ковалентных поперечных сшивок.

Таким образом, в настоящей работе впервые показано, что воздействие γ -излучения на 1%-ный раствор карбоксилированного ПАА с ММ около $5 \cdot 10^6$, содержащий 8% карбоксилатных звеньев, сопровождается уменьшением длины цепи, а также частичным декарбоксилированием полимера в результате радиолитического распада. Зависимость средневязкостной ММ полимера и содержания карбоксилатных звеньев в нем от дозы облучения имеет тенденцию к выходу на насыщение.

Установлено, что ПЭГГ при облучении 1%-ного водного раствора исследуемого карбоксилированного ПАА формируются при дозе облучения не ниже 4 кГр. Формирование ПЭГГ происходит в условиях, когда содержание карбоксилатных звеньев составляет примерно половину от исходного. Величина гель-фракции составляет около 70 % и не изменяется при дальнейшем увеличении дозы до 25 кГр. Степень водопоглощения экспоненциально снижается от 3800 до 120 г/г при увеличении дозы облучения от 4 до 25 кГр.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИ-L-ЛАКТИДА В АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЯХ ПРИ СТЕРИЛИЗАЦИИ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЕМ

Л.А. Марченко¹, Г.В. Бутовская², Д.А. Котиков², Л.П. Круль¹

¹*Белорусский государственный университет,
Минск, Беларусь, krul@bsu.by*

²*Учреждение Белорусского государственного университета
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
Минск, Беларусь*

Полимерные материалы на основе биodeградируемых полилактидов привлекают все большее внимание для использования в качестве изделий медицинского назначения, в частности, полимерных покрытий с пролонгированным высвобождением антибактериальных препаратов. Поли-L-лактid (PLLA) представляет собой аморфно-кристаллический полимер, на механические свойства и скорость биodeградации которого в значительной степени влияет степень кристалличности [1].

Для придания асептических свойств медицинские изделия подвергаются стерилизации различными методами, в случае биodeградируемых полимеров наиболее используемым способом стерилизации является гамма-излучение [2]. Воздействие ионизирующего излучения на полимеры, как правило, вызывает либо деструкцию основной цепи, что приводит к снижению средней молекулярной массы полимера, либо сшивание макромолекул, результатом которого является увеличение молекулярной массы [3]. Соотношение обоих процессов зависит от химического строения полимера, дозы излучения, ориентации и подвижности макромолекул. В работе [4] измерена зависимость молекулярной массы PLLA от дозы гамма-излучения: в интервале 25–500 кГр и показана возможность использования ионизирующего излучения для получения имплантатов с заданными свойствами. Авторы работы [5] установили, что при облучении пленок PLLA ускоренными электронами молекулярная масса полимера линейно снижается с дозой (10–60 Мрад), а зависимость степени кристалличности PLLA от дозы проходит через минимум.

Цель настоящей работы – изучение влияния дозы гамма-излучения на фазовую структуру аморфно-кристаллического PLLA.

В качестве объекта исследования использовали промышленный образец PLLA марки 4042D производства фирмы «Nature Works LLC» (США) в виде гранул и пленок, сформированных из раствора.

Облучение гранул и пленок PLLA проводили на установке МРХ-γ-25М (мощность дозы составляла 0,3 Гр/с, поглощенная доза варьировалась 20–210 кГр). Средневязкостную молекулярную массу полимера (M_v) определяли вискозиметрическим методом при температуре 25 °С в трихлорметане. Пленочные образцы получали путем нанесения раствора PLLA на медную подложку. Фурье-ИК спектры пленок PLLA регистрировали при комнатной температуре на спектрометре AVATAR 330 (Thermo Nicolet) в области волновых чисел 4000–400 см⁻¹ с точностью 2 см⁻¹. Запись спектров осуществляли методом диффузного отражения с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance. Для количественного анализа спектров нами

разработан специальный алгоритм, при расчетах использовали программное обеспечение Omnic и Peak Separation (NETZSCH-TA4).

Как видно из рисунка 1, при воздействии гамма-излучения на гранулы PLLA средневязкостная молекулярная масса снижается по экспоненциальному закону. Полученный результат отличается от установленного в работе [5] линейного снижения молекулярной массы PLLA с дозой облучения, что, по-видимому, связано с разной фазовой структурой облучаемых образцов. В нашем случае гранулы исходного полимера были практически аморфными, а в работе [5] степень кристалличности исходного образца составляла 25%. Известно [3], что разрыв цепи предпочтительнее происходит в аморфных областях полимера, а наличие кристаллической фазы снижает скорость деструкции цепи.

Следует отметить, что при рекомендуемой для стерилизации дозе облучения, составляющей 20–30 кГр, M_v PLLA снижается менее чем на 30 %, а доза облучения 210 кГр приводит к более заметной деструкции цепи полимера (≈ 75 %).

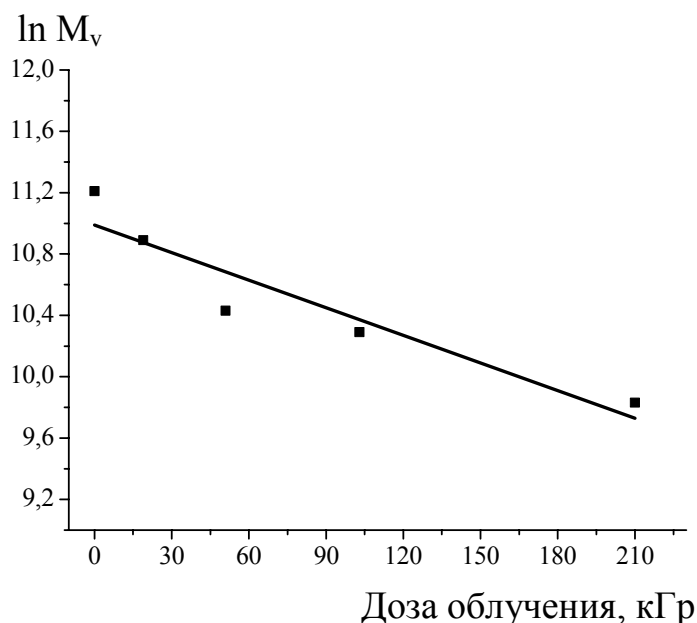


Рисунок 1 – Зависимость $\ln M_v$ от дозы облучения

Одним из информативных методов для изучения структуры аморфно-кристаллических полимеров является ИК спектроскопия. Известно [6], что полосы поглощения при 922 и 956 см^{-1} в Фурье-ИК спектрах пленок характеризуют кристаллическую и аморфную фазы PLLA, соответственно.

Для количественного анализа Фурье-ИК спектров в качестве внутреннего стандарта выбрана полоса при 1455 см^{-1} (деформационные асимметричные колебания CH_3 группы), поскольку было установлено, что площадь данного пика не изменяется в процессе отжига и линейно зависит от толщины пленки.

Содержание кристаллической фазы (χ) рассчитывали по уравнению [7]:

$$\chi = \frac{S_{кр}}{S_{кр} + (b \cdot S_{ам})} \cdot 100\% ,$$

где $S_{кр}$ – площадь пика кристаллической фазы,

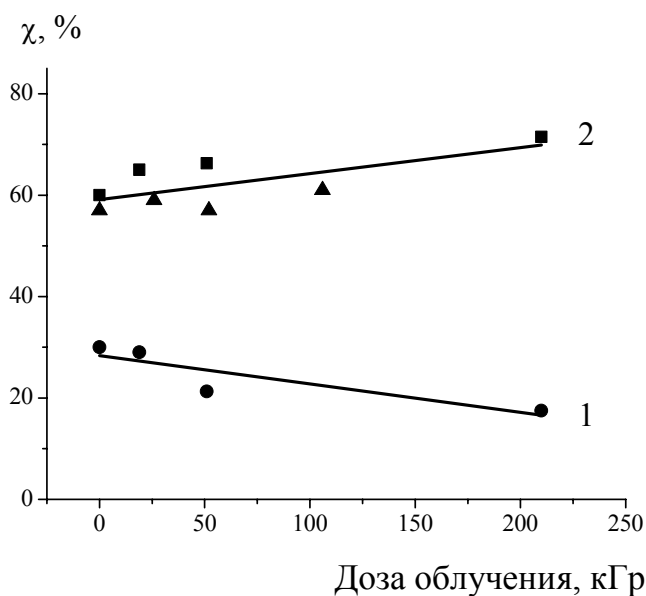
$S_{ам}$ – площадь пика аморфной фазы,

b – коэффициент, учитывающий отношение экстинкций полос 100 % аморфного и 100 % кристаллического компонентов PLLA. Значение коэффициента b составляет $\approx 0,8$.

Ошибка в определении величин χ не превышала 3 % с надежностью 0,99.

Установлено, что в случае образцов, приготовленных из облученных гранул PLLA, зависимость степени кристалличности неотожженных и отожженных пленок от дозы облучения имеет разный вид (рисунок 2). Так, в пленках PLLA, которые не подвергались термической обработке, содержание кристаллической фазы для необлученных образцов составляло 30 %. При увеличении дозы облучения наблюдалось постепенное снижение степени кристалличности до 17,5 %, несмотря на то, что в результате облучения уменьшалась молекулярная масса образцов, и следовало ожидать, что более короткие цепи [8] проявят большую способность к формированию упорядоченных кристаллических областей.

Однако такое поведение PLLA в нашем случае можно объяснить тем, что кристаллическая фаза PLLA имеет две формы – упорядоченную (α) и разупорядоченную (α'), вероятность образования которых зависит от молекулярной массы образца и температуры кристаллизации [9], а полоса при 922 см^{-1} , по которой рассчитывалась степень кристалличности, относится к суммарному содержанию обеих форм [9].



1 – неотожженные образцы; 2 – отжиг при 130°C

Рисунок 2 – Изменение степени кристалличности пленок PLLA, полученных из облученных в зависимости от дозы облучения

Кроме того, PLLA отличается от других синтетических полимеров, используемых в медицине, очень медленной скоростью кристаллизации. Одним из способов увеличения степени кристалличности аморфно-кристаллических полимеров является отжиг. Действительно, после отжига при 130 °С пленок на основе облученного PLLA наблюдалась тенденция к росту степени кристалличности с увеличением дозы излучения (рисунок 2, прямая 2).

Для сравнения было изучено воздействие гамма-излучения на пленки PLLA, сформированные из раствора. На рисунке 2 треугольники относятся к степени кристалличности образцов, которые облучались в виде пленок толщиной порядка 1 мкм, содержащих 57 % кристаллической фазы, и дополнительно не отжигались. Характер изменения степени кристалличности с дозой не зависит от того, в каком виде облучался PLLA.

Список литературы

1. A. Bhatla [et al.]. Effect of laser surface modification on the crystallinity of poly(L-lactic acid). – J. Manuf. Sci. Eng., 2009. – Vol. 242. – P. 51004..
2. J.A. Bushell [et al.]. An EPR, ENDOR and EIE study of gamma-irradiated poly(lactide-co-glycolide) polymers. – Magn. Reson. Chem., 2006. – Vol. 44. – P. 929–935.
3. А. Чарлзби. Ядерные излучения и полимеры: Пер. с англ. / Под ред. Ю.С. Лазаркина, В.Л. Карпова. М.: Изд-во иностр. лит. – 1962. – 383 с.
4. D.S. Miličević [et al.]. Utical gama zračenja na molekulsku masu i staklasti prelaz PLLA. – Hem. Ind. – 2010. – Vol. 64. – P. 275–281.
5. J.S.C. Loo [et al.]. Radiation effects on poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) and poly(L-lactide) (PLLA). – Polym. Degrad. Stab. – 2004. – Vol 83. – P. 259-265/
6. J. Kalish. Effects of molecular architecture on crystallization behavior of poly(lactic acid) and random ethylene-vinyl acetate copolymers. – Ph.D. Thesis. – Massachusetts, USA, 2011. – 120 p.
7. J. Runt. Crystallinity determination in: Encyclopedia of polymer science and technology. –Wiley, New York., 2004. – Vol 9. – P. 446–464
8. Ö. Kantoğlu [et al.]. Radiation induced crystallinity damage in poly(L-lactic acid). – Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms., 2002. – Vol. 197. – P. 259–264.
9. P. Pan [et al.]. Polymorphous crystallization and multiple melting behavior of poly(L-lactide): molecular weight dependence. – Macromol., 2007. – Vol. 40. – P. 6898.

ПОВЕДЕНИЕ АТОМА ПОЗИТРОНИЯ В ЖИДКИХ СМЕСЯХ. НАНОАГЛОМЕРАТЫ 1-ПРОПАНОЛА В ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

П.С. Степанов¹, В.М. Бяков^{1,2}

¹ ***ФГБУ «ГНЦ РФ ИТЭФ», Б. Черемушkinsкая, 25, 117218 Россия***

² ***РХТУ им. Д.И. Менделеева, Миусская ул., 9, 125047, Россия***

stepanovps@gmail.com

Обсуждение поведения и свойств позитронов и атомов позитрония в конденсированных средах давно стало неотъемлемой частью радиационно-химических конференций. В настоящем сообщении демонстрируется перспективность применения позитронной спектроскопии в прикладных целях – для выявления наноразмерных структур в жидких смесях. Эта трудная и до конца не решенная проблема физико-химии жидкостей. В качестве примера выбраны смеси вода – *n*-пропиловый спирт. Анализ концентрационных зависимостей среднего времени жизни атомов орто-позитрония в бинарных смесях вода – *n*-пропанол, а также в водно-пропанольных смесях, содержащих растворенную соль CoCl_2 приводит к выводу о том, что смесь вода – *n*-пропанол в интервале мольных долей пропанола от 0,1 до 0,4 напоминает эмульсию из взвешенных в воде «нанокпелек» спирта. Для подтверждения этого вывода помимо позитронной спектроскопии привлекаются дополнительные данные по концентрационным зависимостям интенсивности рассеяния света, вязкости и других физико-химических свойств водно-пропанольных смесей.

МОЩНОСТЬ ДОЗЫ – КАК РЕГУЛЯТОР ПУТЕЙ РАДИОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

М.В. Васильева, С.С. Козырицкая, С.А. Смирнов, И.В. Юдин

***Санкт-Петербургский Государственный технологический институт
(технический университет)***

190013, Санкт-Петербург, Московский просп., 26.

E-mail: yiv23@mail.ru

Реализация технологического процесса радиационной обработки пищевых продуктов или лекарственных препаратов возможна в одном из двух вариантов: с использованием либо изотопных (Co^{60} , Cs^{137}), либо машинных (электронные ускорители) источников ионизирующего излучения. С позиций радиационной химии эти варианты различаются, прежде всего, мощностью поглощенной объектом дозы излучения (Pd). При этом различия эти весьма существенны, поскольку при использовании изотопов, $\text{Pd} \sim 1 \div 10$ кГр/час, а при ускорительном облучении даже усредненное значение $\text{Pd} \geq 1$ кГр/с, а в действительности, при использовании импульсных ускорителей, она на порядки выше.

Для подавляющего большинства описанных в литературе жидкофазных радиационно-химических процессов величина мощности дозы не оказывает существенного влияния на результат радиолита [1].

Однако для процессов с участием непредельных соединений, т.е. включающих в себя стадии свободно-радикальных цепных реакций, мощность дозы оказывается одним из факторов, определяющих скорость процесса.

Изучая влияние различных условий радиационной стерилизации лекарственного препарата Витамедин-М (производимого из растворов пчелиного мёда [2]) на его химический состав мы обнаружили важную роль фактора мощности дозы. Это стимулировало проведение исследований механизмов радиолита растворов модельных систем – полигидроксильных соединений (моносахаридов и многоатомных спиртов) [3].

Ранее было показано, что основная доля оптического поглощения в УФ-спектрах облучённых растворов многоатомных спиртов обусловлена присутствием в них непредельных карбонилсодержащих продуктов радиолита (малонового диальдегида и других родственных кетолов) [3]. Анализ представленных на рисунках 1-3 спектров позволяет утверждать, что величина мощности дозы, прежде всего, сказывается на процессах образования и последующего разрушения именно этих веществ.

Присутствие в облучаемом растворе кислорода приводит к резкому уменьшению РХВ продуктов, проявляющихся в спектрах оптического поглощения. Наиболее вероятным механизмом образования кетолов, по нашему мнению, является последовательность реакций дегидратации «первичных» гидроксиалкильных свободных радикалов (СР) (р-я 1) и диспропорционирования дегидратированных СР (р-я 2).

При этом место локализации неспаренного электрона в исходном СР определяет последующее место карбонильной группы в молекуле кетолоа и, следовательно, расположение заместителей (ОН-групп, углеродных атомов) по отношению к сопряжённому непредельному карбонильному фрагменту - $\text{>C}=\underset{\text{I}}{\text{C}}-\underset{\text{I}}{\text{C}}=\text{O}$

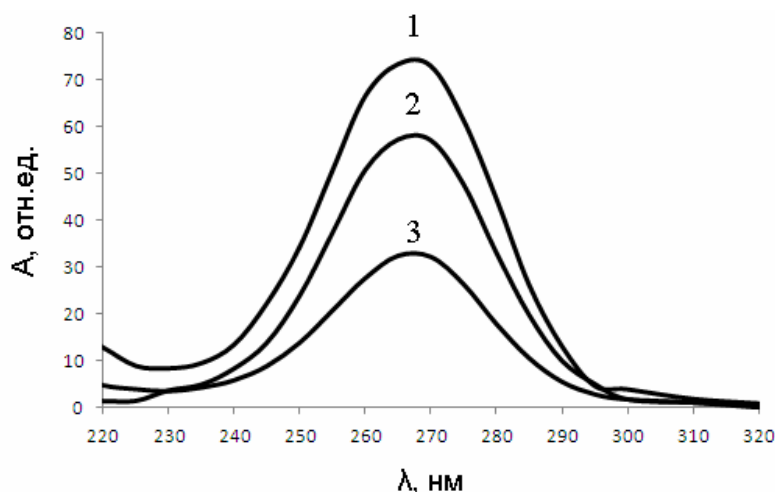


Рисунок 1 – Спектры оптического поглощения облучённого ($D=20\text{ кГр}$) щелочного раствора ($\text{pH } 11$) маннита (0.1 M) (1 – $\text{Pd}=0.014\text{ Гр/с}$; 2 – $\text{Pd}=0.28\text{ Гр/с}$; 3 – $\text{Pd} > 1\text{ кГр/с}$)

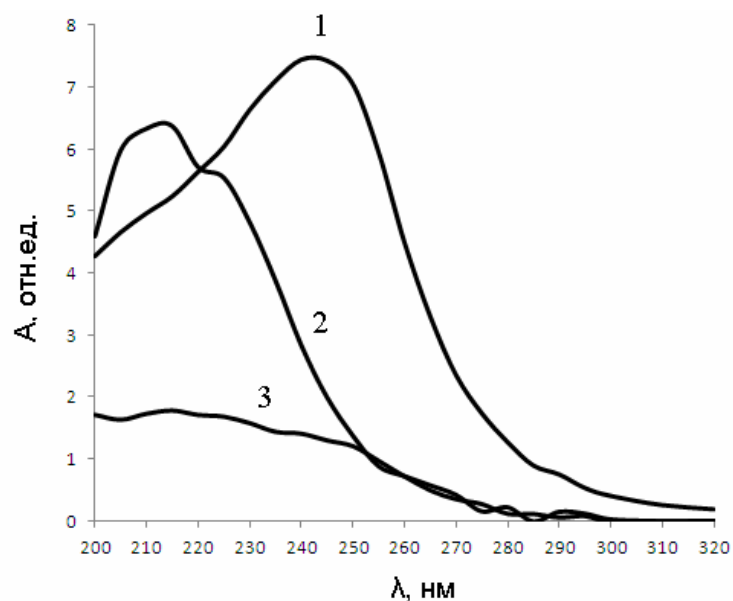


Рисунок 2 – Спектры оптического поглощения облученного ($D=20\text{кГр}$) кислого раствора маннита (0.1M) при мощностях дозы $0,28\text{ Гр/с}$ (1); более 1000 Гр/с (2); $0,1\text{ Гр/с}$ (3).

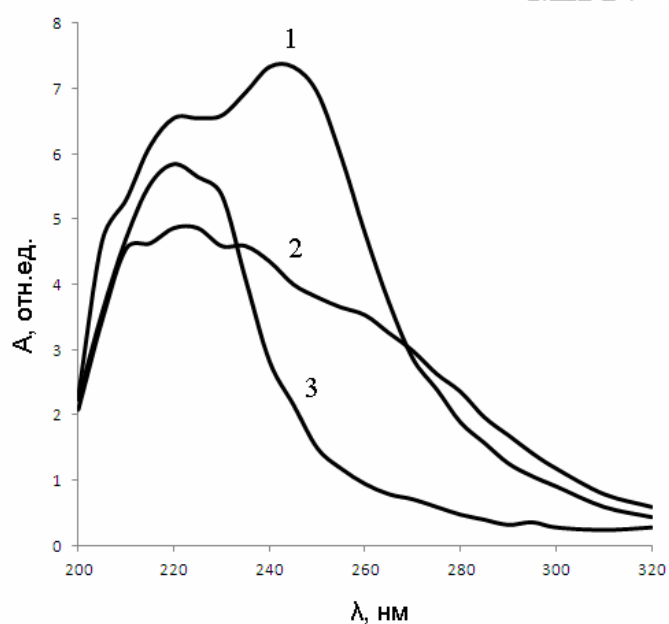
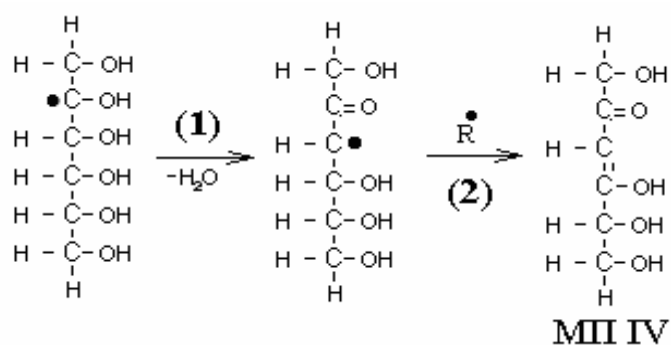
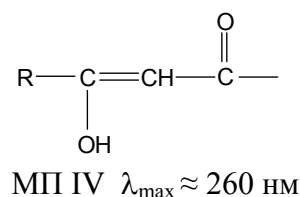
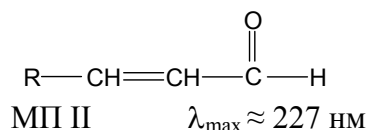
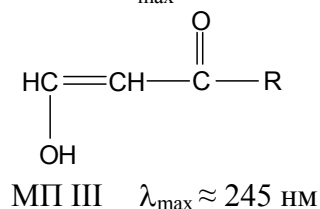
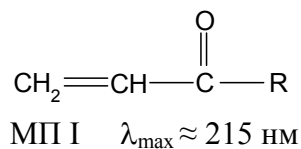


Рисунок 3 – Спектры оптического поглощения облучённых ($D=20\text{кГр}$) кислых растворов дульцита (0.1M) при мощностях дозы $0,28\text{ Гр/с}$ (1); $0,1\text{ Гр/с}$ (2); более 1000 Гр/с (3)

Согласно правилу Вудворда-Физера, заместители оказывают существенное влияние на положение максимума интенсивности в спектрах оптического поглощения кетолов [4]. Вероятно, именно этим влиянием обусловлена многокомпонентность регистрируемых нами спектров оптического поглощения облучённых растворов многоатомных спиртов в кислой среде (рН 3), в которых помимо полосы с $\lambda_{\max} \approx 245$ нм, за которую ответственен, в частности, МДА, наблюдаются также максимумы в области 220 нм и 260 нм. Зная спектральные характеристики МДА ($\epsilon_{245} = 1,3 \cdot 10^4$ л·моль/см) и регистрируя его количество в облучённых растворах по продуктам конденсации с тиобарбитуровой кислотой [5,6], мы определяли вклад этого соединения в изучаемые спектры поглощения. Оказалось, что в большинстве случаев, МДА ответственен лишь за часть оптической плотности в полосе с $\lambda_{\max} = 245$ нм. Это позволяет предположить, что среди продуктов радиолитического распада присутствует спектральный аналог этого соединения. Все указанные полосы поглощения исчезают при добавлении к исследуемым растворам бромной воды или перманганата калия, и, следовательно, действительно связаны с неопределёнными молекулярными продуктами (МП) радиолитического распада.

В соответствии с правилом Вудворда-Физера можно предположить следующие структурные фрагменты этих продуктов (МП I – МП IV).



Бимолекулярный характер механизма образования указанных МП (реакция диспропорционирования) позволяет предположить, что наблюдаемое нами влияние параметра мощности дозы может объясняться зависимостью от него мгновенной концентрации диспропорционирующих СР. Косвенным подтверждением этого предположения являются результаты изучения влияния Pd на радиационно-химический выход МДА при радиолитическом расходе растворов глицерина (таблица 1).

Следует отметить, что в случае с глицерином другие пути образования МДА помимо бимолекулярной реакции диспропорционирования дегидратированных СР

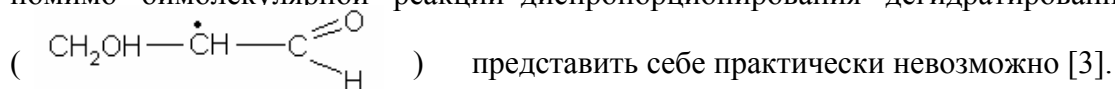


Таблица 1 – Радиационно-химический выход МДА (молекул/ 100 эВ) при радиолитическом расходе ($D \approx 20$ кГр) водного раствора глицерина (10^{-3} М) при облучении на β -источнике ($Pd = 0,1$ Гр/с), γ -установке ($Pd = 0,27$ Гр/с) и электронном ускорителе УЭЛБ-10-10 ($Pd > 1$ кГр/с)

Условия облучения	β	γ	e^-
рН 11	0,002	0,03	0,12
рН 3	0,004	0,01	0,045

Литература

1. Экспериментальные методы химии высоких энергий : Учебное пособие / Под общ. ред. М. Я. Мельникова. – М. : Изд-во МГУ, 2009. – 824 с..
2. Гальцев, Ю.В., Юдин, И.В. Использование радиационной технологии для приготовления лекарственного средства Витаедин-М / X Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии – 2004». Волгоград, 7-10 сентября 2004 г. Тез. Докл. Волгоград РПК «Политехник». – 2004. – Т. 1. – С. 343–345.
3. Иванова, Е. В. Образование непредельных продуктов при радиоллизе растворов полиспиртов / Е. В. Иванова [и др.] // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43, Вып. 4. – С. 314-319.
4. Сильверестейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверестейн, Г. Басслер, Т. Морил. – М. : Мир, 1977, 124с.
5. Кочетков, Н. К. Радиационная химия углеводов / Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, М. А. Членов. - М. : Наука, 1978. – 288с.
6. Schert, H. Formation of Deoxycompounds and Malondialdehyde in Irradiated Aqueous Solution of Carbohydrates and Related Compounds / H. Schert // Radiation Research. – 1970. – № 43. – P. 12-24.

РАДИАЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В ВОДНЫХ И УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

Ю.Д. Нерубацкая, Н.В. Марченко, А.Б. Сазонов

*Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева, Москва, absazonov@mail.ru*

Развитие ядерных технологий вызвало необходимость решения проблем улавливания радионуклидов и переработки радиоактивных отходов. Одним из радионуклидов, способных вызвать глобальное загрязнение биосферы, является тритий. Повышенная опасность трития обусловлена тем, что он способен быстро «усваиваться» соединениями, входящими в состав организма (в том числе ДНК).

Жидкие тритийсодержащие отходы, образующиеся на предприятиях и в лабораториях, где проводятся работы с тритием и его соединениями, включают водные, органические и смешанные системы. К последним относятся масла вакуумных насосов, растворители и промывочные жидкости, жидкие сцинтилляторы. Загрязнение тритием происходит в результате их контакта с тритийсодержащими смесями изотопов водорода (T_2 , HT) или с тритийсодержащей водой. Высокая удельная активность трития в сочетании с малым пробегом β -частиц приводит к тому, что по мощности дозы, поглощенной в источнике, он стоит наравне с ^{239}Pu . В связи с этим радиолитическая составляющая в большинстве процессов с участием трития не является пренебрежимо малой.

Изучение закономерностей взаимодействия трития с органическими соединениями предполагает физическое и математическое моделирование этих

процессов. При этом физическое моделирование с использованием высокоактивных открытых источников трития затруднено из-за специфических требований к лаборатории и оборудованию. Поэтому моделирование с использованием внешнего источника излучения путем радиационно-химического эксперимента приобретает решающее значение.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы стало изучение радиолиза аэрированных систем «спирт – вода», «спирт – углеводород» и «вода – спирт – углеводород» в широком диапазоне концентраций компонентов. Такая постановка проблемы обусловлена тем, что органические тритийсодержащие отходы всегда образуются в присутствии атмосферного кислорода, что определяет как состав системы, так и основное направление радиационно-индуцированного процесса. Кроме того, основная база данных радиационной химии охватывает радиолиз чистых веществ и разбавленных растворов. Ограниченность данных о радиолизе концентрированных многокомпонентных систем сдерживает успехи математического моделирования в этой области.

Хорошо известно, что основным продуктом радиолиза водно-спиртовой системы в присутствии кислорода является карбонильное соединение с углеродным скелетом исходного первичного или вторичного спирта (альдегид или кетон). На первом этапе работы было проведено сравнение выходов ацетона в системе «вода – изопропиловый спирт (ИПС) 1:1» под действием излучения трития (добавка в систему НТО, экспозиция в течение 2-х лет) и ^{60}Co (облучение на установке РХМ- γ -20, мощность дозы 0,11 Гр/с). Доза облучения D в обоих случаях составила около 600 Гр. Анализ проводился методом ВЭЖХ (обращенная фаза) со спектрофотометрическим детектированием 2,4-динитрофенилгидразин-производных карбонильных соединений. Расшифровка и математическая обработка хроматограмм показала, что в обоих случаях в облученной системе присутствуют ацетон, ацетальдегид и (в меньшем количестве) формальдегид в близких или сравнимых концентрациях. Выходы ацетона и ацетальдегида (молекул/100 эВ) приведены в табл. 1. По результатам можно заключить, что, несмотря на разницу в ЛПЭ излучений трития и кобальта, направление и скорость превращений в исследованной системе практически одинаковы. Таким образом, моделирование радиолитических процессов в тритийсодержащих системах с использованием данных, полученных при внешнем облучении (γ -квантами ^{60}Co , ^{137}Cs и т.п.) представляется адекватным.

Таблица 1.

Радиационно-химический выход основных продуктов окисления ИПС в воде при облучении β -частицами трития и γ -квантами ^{60}Co ($D = 600$ Гр)

Источник	ЛПЭ, эВ/нм [1]	$G(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$	$G(\text{CH}_3\text{CHO})$
НТО	3,6	11,3	8,1
^{60}Co	0,2	9,6	8,0

На следующем этапе работы изучалось влияние дозы на выход основных продуктов окисления в системе «вода – ИПС 1:1» под действием излучения ^{60}Co . Было установлено, что выход ацетона и ацетальдегида с увеличением дозы падает, так как зависимость концентрации продуктов от дозы не имеет вида прямой пропорциональности (рис. 1). Характер кривых на участке, соответствующем дозам $D > 10$ кГр, может объясняться постепенным уменьшением концентрации кислорода в системе, а также ингибирующим действием продуктов. Однако резкое падение выхода по сравнению с начальной стадией облучения (по ацетону от ~ 10 до ~ 2 молекул/100 эВ)

пока не поддается объяснению. Отметим лишь, что полученный результат является статистически достоверным: каждая точка – усреднение 2-3 экспериментов; разброс – не более 10%.

Далее изучалось влияние состава системы «спирт-вода» на выход основных жидкофазных продуктов превращений под действием излучения ^{60}Co ; использовались водные растворы этанола, 1-пропанола и ИПС с концентрацией от 10 до 95-99% об. Результаты для этанола представлены на рис. 2.

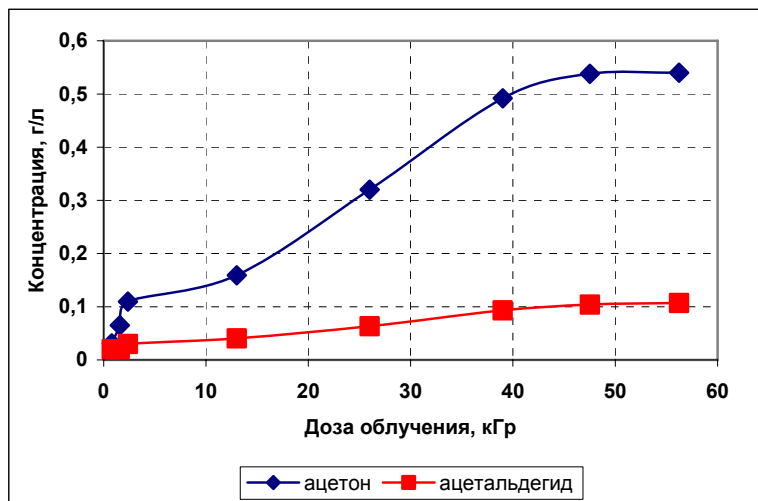


Рис. 1. Накопление продуктов окисления ИПС в воде (1:1) при облучении ^{60}Co

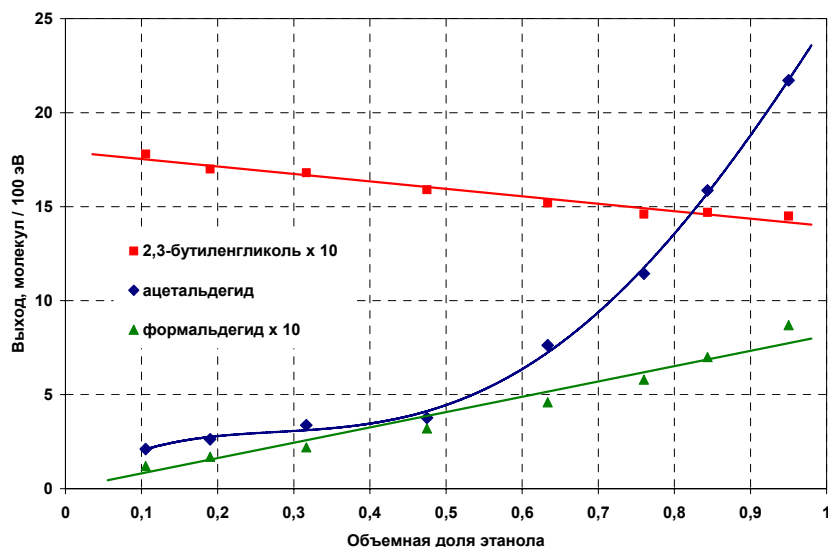


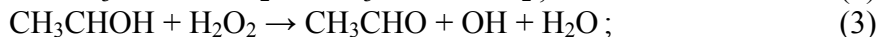
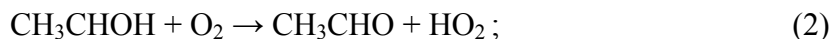
Рис. 2. Выход продуктов радиолитического распада в системе «этанол-вода» ($D = 39$ кГр)

Как видно из приведенных данных, выход формальдегида сравнительно мал и линейно растет с ростом концентрации спирта. Это означает, что данный продукт образуется на физико-химической стадии радиолитического распада, когда концентрирование энергии на связи С-С еще способно привести к ее диссоциации. Выход 2,3-бутандиола (продукта димеризации, определяемого по реакции Малапрада) остается практически неизменным при увеличении концентрации спирта. Отсутствие пропорциональности говорит о том, что 2,3-бутандиол является продуктом химической стадии (рекомбинация радикалов CH_3CHON , образующихся при взаимодействии молекул спирта с Н и ОН, в объеме).

Зависимость выхода ацетальдегида от концентрации спирта невозможно объяснить, рассматривая только реакцию диспропорционирования



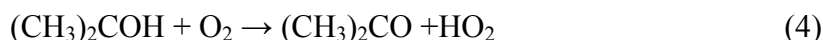
в противном случае зависимость выхода от концентрации была бы такой же, как и для 2,3-бутандиола. Присутствие растворенного кислорода, а также образование перекиси водорода открывает дополнительные каналы образования ацетальдегида:



Растворимость кислорода в водно-спиртовых системах монотонно увеличивается с ростом концентрации спирта [2]. Окисление спирта в альдегид в закрытой аэрированной системе идет быстро до полного израсходования кислорода, после чего замедляется. Этот вывод подтверждается сравнительным экспериментом: выход ацетальдегида в деаэрированной системе «этанол-вода» оказывается в 2 раза меньше.

Для 1-пропанола и ИПС, согласно полученным в работе данным, следует принять аналогичный механизм превращений, отличающийся лишь более широким спектром продуктов. Так, в обеих системах, помимо образования пропаноля (ацетона) и вицинальных гликолей, наблюдается образование формальдегида и ацетальдегида.

Ацетон является основным продуктом радиолиза водных растворов ИПС. Данное утверждение остается справедливым и в случае углеводородных растворов. Следовательно, реакция кислорода с α -гидроксиизопропильным радикалом



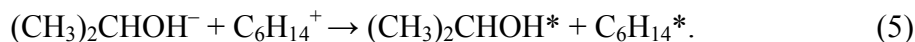
происходит быстрее, чем реакции, приводящие к окислению гексана. Как видно из табл. 2, выход ацетона увеличивается с ростом концентрации ИПС. Отметим, что согласно справочным данным растворимость кислорода в ИПС выше, чем в гексане.

Таблица 2.

**Радиационно-химический выход основных продуктов окисления ИПС в гексане
(излучение ^{60}Co , $D = 28,5$ кГр)**

Доля ИПС, % об.	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$G(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$	15,2	15,1	23,4	19,3	25,7	21,8	24,7	30,4	26,1
$G(\text{CH}_3\text{CHO})$	4,5	4,4	4,3	4,3	4,2	4,1	4,0	4,0	3,9

Независимость выхода ацетальдегида от концентрации ИПС говорит о том, что его образование не обязательно связано с действием излучения непосредственно на молекулы спирта. Часть энергии излучения, поглощенной растворителем (гексаном), приводит к ее концентрированию на молекулах растворенного вещества (спирта), вызывая образование ацетальдегида. Последний вывод подтверждается тем, что при облучении чистого аэрированного гексана образования ацетальдегида не наблюдается. Основываясь на литературных данных, можно предложить следующий путь доставки энергии до молекул ИПС: это рекомбинация сольватированных электронов с дырками – экзотермический процесс, приводящий к образованию возбужденных молекул:



Возбужденные молекулы ИПС могут высвечивать энергию или (с большей вероятностью) диссоциировать. Разрыв связи C-C при диссоциации приводит к

образованию α -гидроксиэтильного радикала – предшественника ацетальдегида. В этом случае в присутствии кислорода образование ацетальдегида происходит по реакции (2).

Неожиданным результатом является уменьшение выхода ацетона в трехкомпонентной системе «гексан – ИПС – вода» до 6-10 молекул/100 эВ. Так как при радиолизе воды образуются радикалы OH, можно было бы ожидать, что присутствие воды будет, напротив, увеличивать скорость образования ацетона благодаря увеличению равновесной концентрации α -гидроксиизопропильных радикалов:



Поскольку наблюдается обратное, можно предположить, что причиной уменьшения выхода является микроскопическая неоднородность многокомпонентной системы на уровне структуры раствора. Таким образом, в свете поставленной задачи можно сформулировать следующий вывод: для моделирования радиационно-индуцированных процессов в многокомпонентных системах необходимы как знания их микроструктуры, так и кинетики внутритрековых процессов, определяющих природу и выход промежуточных активных частиц.

Список литературы

1. Радиационная стойкость органических материалов. Справочник. Под ред. В.К. Милинчука, В.И. Тупикова. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 272 с.
2. Щукарев С.А., Толмачева Т.А. Растворимость кислорода в смесях этанол – вода // Журнал структурной химии. 1968. №1. С. 21-28.

ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА ИЗОПРЕНАНЫ ВЫСОКОКИПЯЩИХ ПАРАФИНО-ЦИКЛОПАРАФИНОВЫХ (ПЦП) ФРАКЦИЙ НЕФТИ

А. Олейничак, А.Г. Шостенко, С. Трушковский

*Университет им. Н. Коперника, Химический факультет,
87–100 Торунь, ул. Гагарина 7, Польша; chost@chem.uni.torun.pl*

Обнаружение в нефтях большого числа алканов, имеющих изопреноидный тип строения, является одним из наиболее важных достижений в области химии и геохимии нефти. Эти вещества принадлежат к группе соединений, называемых биологическими метками нефти или биомаркерами. Данные об индивидуальном составе и концентрационном распределении изопреноидных алканов могут быть использованы в определении генетических связей между нефтями, а также в качестве информативных показателей для установления источника их генерации [1].

В данной работе исследовалась возможность изучения строения и состава высокомолекулярных изопренанов нефти на основании анализа продуктов их радиационной фрагментации. Как известно, вероятность разрыва связи С-С при третичном атоме углерода в 2.5-3 раза выше, чем между вторичными атомами углерода. Эта зависимость помогает установить структуру исходного вещества.

Строение и содержание изопренанов в образцах исходных высококипящих парафино-циклопарафиновых (ПЦП) фракций нефти определили методом ЯМР ^{13}C . Подспектры CH_2 - и $\text{CH}+\text{CH}_3$ -групп выделили по методике [2]. Для декомпозиции спектров был использован метод главных компонент (МГК). Низкомолекулярные изопренаны, образующиеся в γ -облученных ПЦП-фракциях, анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Для идентификации использовали масс-спектры и линейные зависимости индексов удерживания от числа углеродных атомов.

В работе показано, что γ -облучение высококипящих ПЦП фракций нефти ведет к образованию серии регулярных изопренанов $\text{C}_9\text{--C}_{20}$, принадлежащих к ряду 2,6-диметил-, 2,6,10-триметил- и 2,6,10,14-тетраметилалканов, а также серии так называемых квазирегулярных изопренанов $\text{C}_{10}\text{--C}_{20}$, принадлежащих к ряду 3,7-диметил-, 3,7,11-триметил- и 3,7,11,15-тетраметилалканов. Отношение радиационных выходов $G_{\text{izop}}/G_{\text{n-alk}}$ достигает, а иногда и превосходит 1, и зависит линейно от содержания изопреноидных атомов углерода (ЯМР ^{13}C) в необлученных фракциях. Радиационно-химические выходы псевдoreгулярных изопренанов в несколько раз ниже, чем выходы для регулярных и квазирегулярных форм. Распределение изопреноидных продуктов радиолитического распада высококипящих ПЦП фракций и распределение изопреноидных алканов в нефтях типа A_1 почти идентично, за исключением содержания пристана и фитана. Данные результаты показывают, что низкомолекулярные изопренаны нефти могут образовываться в процессах термической или радиационной деструкции высокомолекулярных источников. Эту гипотезу подтверждает структурный анализ ПЦП фракции методом ЯМР, где были определены следующие фрагменты: 2,6- $\text{Me}_2\text{-Alk}$, 2,6,10- $\text{Me}_3\text{-Alk}$, 3,7- $\text{Me}_2\text{-Alk}$, 3,7,11- $\text{Me}_3\text{-Alk}$ и $(k-4), k, (k+4)\text{-Me}_3\text{-Alk}$, $k > 6$.

Список литературы

1. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М. Наука. 1984. 263 с.
2. Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н., Ванюкова Н.А. // Нефтехимия. 2012. Т. 52, № 3. С.161.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

А. Олейничак¹, В.А. Скуратов², А.Г. Шостенко¹

¹ *Университет им. Н. Коперника, Химический факультет, 87–100 Торунь, ул. Гагарина 7, Польша; chost@chem.uni.torun.pl*

² *Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, 141980, г. Дубна, Россия;*

Модификация углеродных нанотрубок путем облучения ионами или электронами является весьма многообещающим направлением исследований формообразования в этих материалах. Это связано как с появлением новых электрических и оптических свойств, так и с возникновением активных центров в химических реакциях. Облучение нанотрубок заряженными частицами приводит к таким эффектам, как фрагментация,

спаивание, коалесценция или образование наностержней. В большинстве этих работ используется облучение низкоэнергетическими ионами ($E < 100$ кэВ). В этой области потери энергии ионов обусловлены, в основном, упругими соударениями с атомами облучаемого вещества $(dE/dx)_n$.

Целью настоящей работы является исследование воздействия тяжелых высокоэнергетических ионов на углеродные нанотрубки. При таких условиях энергия ионов расходуется на ионизацию и возбуждение вещества, что приводит к появлению оригинальных свойств нанотрубок.

Тонкие плёнки нанотрубок облучали ионами ^{207}Bi 700 МэВ и ^{132}Xe 168 МэВ. Рассчитанные с использованием программы SRIM электронные потери энергии ионов Bi и Xe составляли 25 и 16 кэВ·нм⁻¹ соответственно. Облученные образцы исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ), а также Рамановской спектроскопии и ЭПР.

Образующиеся структурные дефекты в нанотрубках количественно характеризовали отношением интенсивностей полос D (1307 см⁻¹) и G (1584 см⁻¹) в Рамановских спектрах. Было установлено, что с увеличением флюенса ионов отношение I_D/I_G монотонно возрастает. В случае образцов нанотрубок, содержащих среднее количество слоев 3 или 5, облучение ионами Xe приводило к подобному увеличению отношения I_D/I_G , составляющему при дозе $3 \cdot 10^{13}$ см⁻² $\Delta I_D/I_G = 0.35$ и 0.38 соответственно. Микроскопическое исследование показало, что дефекты образуются главным образом во внешних слоях нанотрубок, приводя к их расширению.

Исследования проведены при финансовой поддержке фонда Полномочного представителя правительства Республики Польша в ОИЯИ.

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ ПИРИМИДИНОВЫХ НУКЛЕОЗИДОВ

О.В. Завьялова¹, С. Трушковский², А.Г. Шостенко², К. Мисюра¹

¹*Collegium Medicum; Университет им. Н. Коперника, Польша,*

²*Химфак, Университет им. Н. Коперника, Польша*

E-mail: chost@chem.uni.torun.pl

Исследования процессов, вызванных действием ионизированного излучения на нуклеиновые кислоты и их структурные элементы – азотные основания, нуклеозиды и нуклеотиды, активно ведутся уже почти полвека. Развитие таких аналитических методов, как HPLC-MS/MS и GC-MS, сделало возможным идентификацию основных реакционных продуктов, образующихся под действием излучения (главным образом различных гидроксисоединений, возникающих в результате реакции по двойной связи азотного основания) [1-3]. Их образование является причиной необратимых изменений как в отдельных нуклеотидах, так и молекулах нуклеиновых кислот, что приводит к мутагенезу, канцерогенезу, старению отдельных клеток и организма в целом.

Радиационная химия нуклеозидов изучена слабо. Сложности изучения состоят, вероятно, в том, что в состав нуклеозида кроме сахара, радиационная химия которого

тоже исследована поверхностно, входит еще и азотное основание, содержащее весьма поляризованную двойную связь и лабильные N–H связи.

В работе изучено воздействие γ - излучения на пиримидиновые основания (уридин, тимидин и цитидин). Исследована кинетика выделения H_2 при радиоллизе твердых соединений, реакционность двойной связи пиримидинового кольца нуклеозидов в водных растворах. Спектрофотометрически и хроматографически (ВЭЖХ) изучена кинетика исчезновения нуклеозидов. Показано, что эффективная константа скорости трансформации исследуемых соединений зависит от их начальной концентрации, что свидетельствует о протекании последовательных реакций с участием образующихся продуктов [4].

Работа финансирована с гранта UMK 551.

Список литературы:

1. von Sonntag C. Free-Radical-Induced DNA Damage and Its Repair. Hiedelberg: Springer, 2006.
2. Cadet J., Douki T., Gasparutto D., Ravanat J.-L. // Radiat. Phys. Chem. 2005. V.72. P.293.
3. Грачев С.А., Кропачев Е.В., Литвякова Г.И., Чакчир В.А.. Химия высоких энергий. 2001. Т.35. № 3. С.193.
4. Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. Справочник.М.: Энергоатомиздат, 1982. С.201.

КОНВЕРСИЯ ХИТИНА В ПИРИДИН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ РАДИОЛИЗЕ

А.К. Метревели, В.Н. Чулков, И.Е. Макаров, А.В. Пономарев

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской Академии наук, Москва, alexmetr@bk.ru*

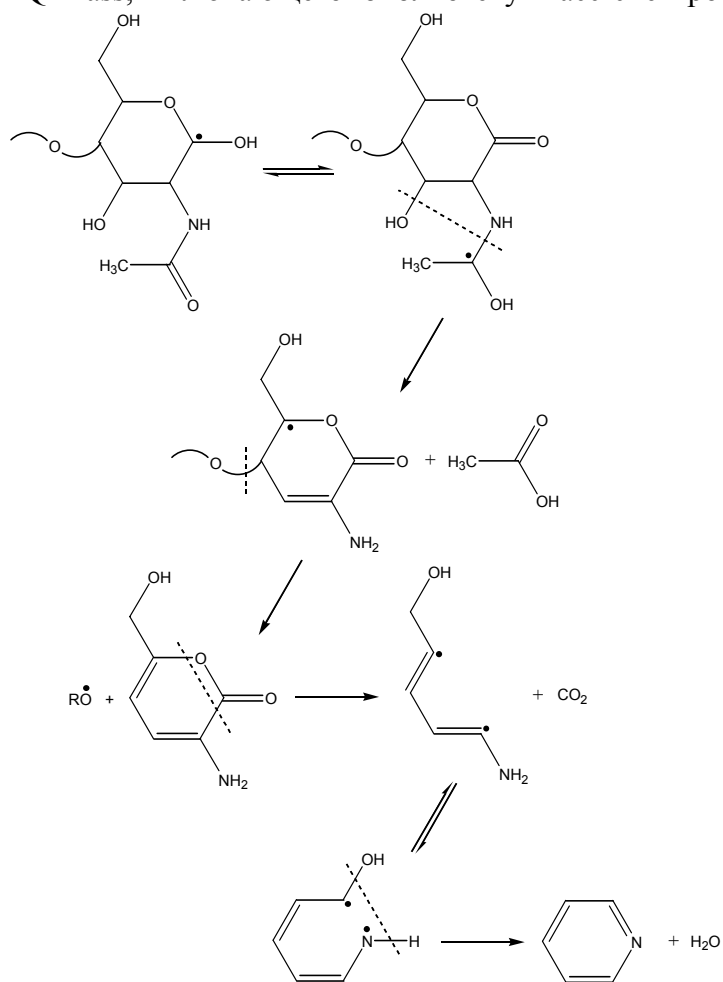
Возрастающее внимание к исследованию физико-химических превращений биополимеров неразрывно связано с проблемами устойчивого развития - как с поиском новых видов продукции, так и с задачей диверсификации сырьевых источников для уже существующих производств. Актуальность изучения химии биополимеров возрастает в последнее время в связи с разработками в области биотоплива 3-его поколения, т.е. биотоплива, синтезируемого непосредственно живыми организмами в определенных условиях.

Хитин – один из наиболее распространенных природных полисахаридов. Каждый год на Земле в живых организмах образуется и разлагается около 10 Гигатонн хитина. Известные варианты пирогенетической и биохимической переработки хитина не находят практического применения, поскольку характеризуются низким выходом (15 вес.%) жидких и газообразных органических продуктов при большом выходе трудно-

обезвреживаемых отходов. Соответственно, поиск условий инициирования высокопродуктивных превращений возобновляемой хитиновой биомассы в низкомолекулярные органические продукты, пригодные для индустриального органического синтеза, является актуальной и перспективной задачей [1].

Исследовали высушенный при 107°C коммерческий препарат хитина (происхождение – криль) со средне-вязкостной степенью полимеризации 720. Образцы дераэрировали и облучали ускоренными электронами (линейный электронный ускоритель УЭЛВ-10-10Т – энергия ускоренных электронов 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка ≤ 800 мкА, угол развертки ± 17 градусов, частота развертки 1 Гц, потребляемая мощность ≤ 75 кВт) при температуре окружающего воздуха $17 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Впервые проводилось сравнительное изучение четырех режимов деструкции хитина: сухой пирогенетической перегонки, пост-радиационной сухой перегонки, электронно-лучевой дистилляции и электронно-лучевой перегонки при комбинированном нагреве. Для конденсации и грубой сепарации летучих продуктов фрагментации применяли три последовательных холодильника-конденсатора (охлаждаемых воздухом при $17 \pm 2^{\circ}\text{C}$, водой при $15 \pm 2^{\circ}\text{C}$ и смесью льда и воды при $\sim 0^{\circ}\text{C}$), размещаемых вне зоны облучения. Показатели преломления и плотность отгоняемых конденсатов определяли с помощью рефрактометра ИРФ-454БМ и плотномера ВИП-2М. Первичный анализ продуктов проводили с помощью хроматомасс-спектрометра "Perkin Elmer AutoSystem XL" с использованием пакета программ Q-Mass, включающего библиотеку масс-спектров NIST.

Результаты исследования показали, что электронно-лучевое инициирование и радиационный разогрев существенно увеличивают выход и меняют состав отгоняемых из хитина азотсодержащих органических продуктов. В конденсат преобразуется около 50 вес.% исходного сырья. При этом энергетический выход пиридина, пиррола и их производных при электронно-лучевом и комбинированном нагреве хитина многократно превышает выход пирогенетического образования этих соединений. Показано, что деструкция полимерной цепи с элиминированием уксусной кислоты и азотсодержащих ароматических фрагментов – одно из важнейших радиационно-термических превращений хитина.



Электронно-лучевая обработка, в отличие от пиролиза, минимизирует образование 2-ацетамидо-1,6-ангидро-2-деокси--D-глюкопиранозы, стимулируя её преобразование в производные пиридина и пиррола.

Вероятный путь образования пиридина из макромолекул хитина показан на схеме. Ионизация и возбуждение хитина приводит к появлению концевых радикалов, обусловленных локализацией неспаренного электрона у атомов C(1) и C(4) глюкопиранозного кольца [2]. Уже при 200 К эти частицы преобразуются в радикалы типа $\text{GluNH}\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$. Повышенная температура, по-видимому, приводит к последовательным дезацети-лированию и декарбоксилированию $\text{GluNH}\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$. В конце концов, в результате термостимулируемой внутримолекулярной дегидратации глюкопиранозное кольцо может преобразоваться в пиридиновое. Появление замещенных продуктов типа пиридиламина и пиколина вероятно обусловлено вторичными реакциями с участием пиридина.

Впервые исследована электронно-лучевая перегонка хитина в зависимости от мощности дозы, поглощенной дозы и мощности вспомогательного электронагрева, а также влияние триглицеридов жирных кислот и лигнина на электронно-лучевую перегонку хитина. Показано, что присутствие хитина способствует сильному понижению вязкости дизельной фракции, отгоняемой из триглицеридов.

Полученные результаты свидетельствуют, что электронно-лучевая перегонка при радиационном и комбинированном нагреве может рассматриваться как продуктивный метод прямой конверсии хитина в жидкие органические продукты. По селективности и выходу электронно-лучевая перегонка превосходит альтернативные непрямые методы получения востребованных азотсодержащих органических соединений. Это позволяет рассматривать электронно-лучевую перегонку как перспективную основу для разработки практических способов переработки избыточной хитиновой биомассы и хитин-содержащих отходов в азот-содержащие полупродукты для тяжелого органического синтеза.

Список литературы

1. Ponomarev A.V., Kholodkova E.M., Metreveli A.K., Metreveli P.K., Erasov V.S., Bludenko A.V., Chulkov V.N. // Radiat. Phys. Chem. 2011. V.80. No 11. P.1186.
2. Ершов Б.Г. // Успехи химии. 1998. Т.67. № 4. С. 353.

ОБРАЗОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ПРИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЛИГНИНА

П.К. Метревели, А.В. Блуденко, А.В. Пономарев

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской Академии наук, Москва, pollymetr@bk.ru*

Внимание к исследованию физико-химических превращений растительных макромолекул неуклонно возрастает, что обусловлено поиском альтернативных сырьевых источников для уже существующих производств и расширением потребностей в новых видах продукции. Лигнин, наряду с целлюлозой, является

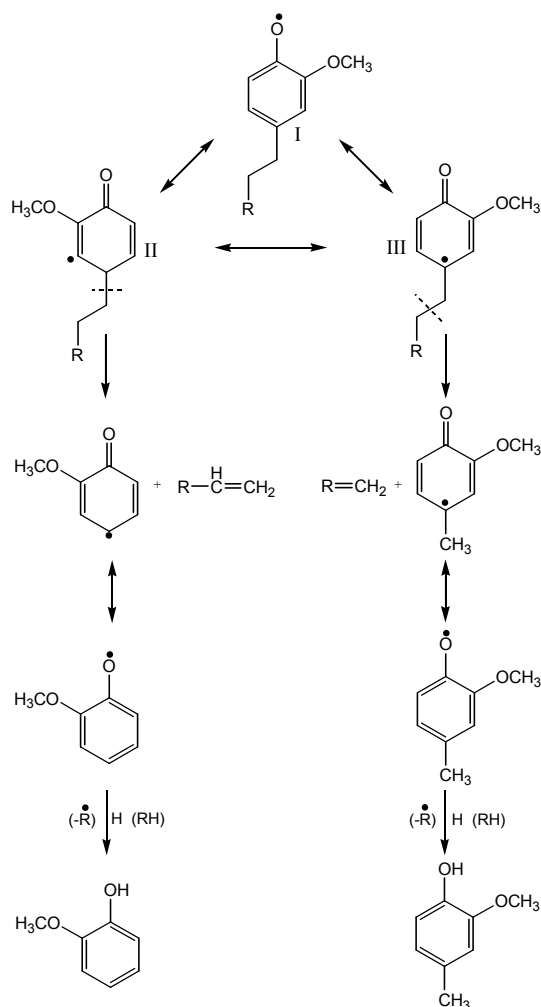
наиболее распространенным компонентом возобновляемого сырья. Поэтому выяснение условий и методов его химической конверсии уделяется повышенное внимание. Целью настоящей работы являлось выяснение закономерностей влияния электронного излучения на деструкцию лигнина и поиск оптимальных условий электронно-лучевой конверсии лигнина в востребованные полупродукты для тяжелого органического синтеза и топливных производств.

Исследовали гидролизный сосновый лигнин (препарат «Полифепан» фирмы «Сайнтекс») и смесь триглицеридов жирных кислот (рапсовое масло, ГОСТ Р 53457-2009). Образцы деаэрировали и облучали ускоренными электронами (линейный электронный ускоритель УЭЛВ-10-10Т – энергия ускоренных электронов 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка ≤ 800 мкА, угол развертки ± 17 градусов, частота развертки 1 Гц, потребляемая мощность ≤ 75 кВт) при температуре окружающего воздуха $17 \pm 2^\circ\text{C}$. Для конденсации и грубой сепарации летучих продуктов фрагментации применяли три последовательных холодильника-конденсатора (охлаждаемых воздухом при $17 \pm 2^\circ\text{C}$, водой при $15 \pm 2^\circ\text{C}$ и смесью льда и воды при $\sim 0^\circ\text{C}$), размещаемых вне зоны облучения. Показатели преломления и плотность отгоняемых конденсатов определяли с помощью рефрактометра ИРФ-454БМ и плотномера ВИП-2М. Первичный анализ продуктов проводили с помощью хроматомасс-спектрометра "Perkin Elmer AutoSystem XL" с использованием пакета программ Q-Mass, включающего библиотеку масс-спектров NIST. Отгоняемые продукты анализировались также с помощью спектрофотометрии (UV-Vis), рефрактометрии, измерения вязкости, плотности и кинетической устойчивости жидких органических продуктов перегонки.

Проводилось сравнительное изучение четырех режимов деструкции лигнина: традиционного - сухой пирогенетической перегонки и новых - пост-радиационной сухой перегонки, электронно-лучевой перегонки и электронно-лучевой перегонки при комбинированном нагреве. Эффективность электронно-лучевой конверсии лигнина ранее не изучалась.

По результатам исследования было отмечено, что электронно-лучевой разогрев существенно увеличивает выход и меняет состав отгоняемых из лигнина жидких продуктов. В конденсат преобразуется около 40% исходного сырья. При этом энергетический выход жидких метоксифенолов при электронно-лучевом и комбинированном нагреве лигнина втрое превышает выход пирогенетического образования этих соединений. Показано, что деструкция полимерной цепи с элиминированием ароматических фрагментов - одно из важнейших радиационно-термических превращений лигнина. Основными жидкими продуктами деструкции являются метоксифенолы – гваякол, креозол и 4-этил-2-метоксифенол.

Основные радиационно-термические превращения лигнина с образованием гваякола и креозола могут быть представлены на схеме. В роли основных предшественников могут выступать феноксильные радикалы – их образование в качестве доминирующих короткоживущих продуктов ионизации и возбуждения было показано при ЭПР-исследованиях облученного лигнина [1]. Такие радикалы, как предполагалось, присутствуют в небольшом количестве и в исходных необлученных лигнино-целлюлозных материалах, однако комбинированное использование ЭПР-спектроскопии 2-мм и 3-см диапазона позволило установить, что наблюдаемый фоновый синглетный сигнал ЭПР обусловлен радикалом с локализацией неспаренного



электрона на сопряженных связях [2, 3]. Тем не менее, возникновение феноксильного радикала в качестве основного первичного продукта радиолитического превращения макромолекулы лигнина является наиболее вероятным; этому способствует, также, его стабилизация за счет образования нескольких резонансных структур, включая гексадиенильные. Их дальнейшие превращения определяют состав конечных продуктов. В частности, в структурах II и III вероятен термостимулируемый разрыв β -связей в боковых алкильных заместителях. В результате образуется изолированный феноксильный радикал, который, отщепляя H-атом от соседней молекулы, преобразуется соответственно в гваякол или креозол. Очевидно, что сходный путь образования метоксифенолов возможен за счет реакций макромолекулы с вторичными электронами или атомами H. В этом случае захват электрона (с последующим протонированием) или атомарного водорода бензольным кольцом приводит к образованию аналогичного циклогексадиенильного радикала.

Впервые исследована электронно-лучевая перегонка лигнина в зависимости от мощности дозы, поглощенной дозы, мощности

вспомогательного электронагрева и содержания примесей - триглицеридов жирных кислот и хитина. Показано, что присутствие лигнина стимулирует радиационно-термическую конверсию триглицеридов жирных кислот в маловязкое дизельное топливо.

Полученные результаты свидетельствуют, что электронно-лучевая перегонка при радиационном и комбинированном нагреве может рассматриваться как перспективный метод прямой конверсии растительных полифенолов в жидкие фенолы, превосходящий альтернативные методы, как по селективности, так и по выходу целевых продуктов.

Список литературы

1. Fengel D., Wegener G. Wood (Chemistry, Ultrastructure, Reactions). New York: Walter de Gruyter, 1984.
2. Кузина С.И., Демидов С.В., Шилова И.А., Полуэктов О.Г., Дубинский А.А., Михайлов А.И. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1993. Т.35. №7. С.798.
3. Kuzina S.I., Shilova I.A., Mikhailov A.I. // Radiat. Phys. Chem. 2011. V.80. No 9. P.937.

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ПЕРЕГОНКА ЛИПИДОВ

**Е.И. Савчук, А.К. Метревели, П.К. Метревели, А.В. Блуденко,
В.Н. Чулков, А.В. Пономарев**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской Академии наук, Москва, ponomarev@ipc.rssi.ru*

Доминирующим направлением в развитии мировой системы энергообеспечения становится биоэнергетика. Как следствие, поиск методов контролируемой деструкции биомассы является актуальным с точки зрения перспектив обеспечения химических и топливных производств возобновляемым сырьем. К числу важных и доступных типов биомассы относятся растительные масла. В частности, именно они воспринимаются как перспективная основа для производства дизельного топлива.

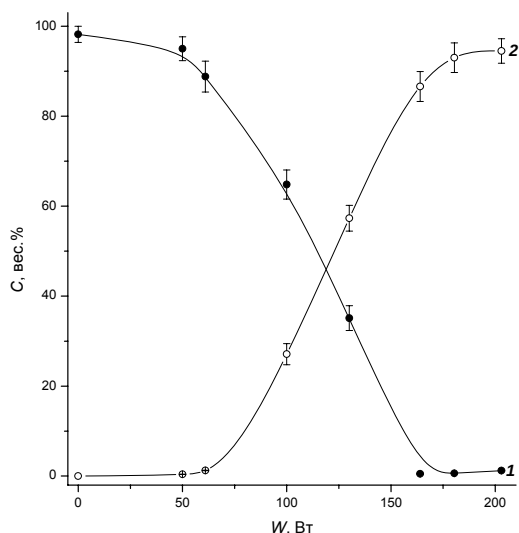
В настоящей работе, на примере природной смеси триглицеридов (рапсового масла, РМ) и их дисперсий исследованы особенности высокотемпературной деструкции растительных липидов в различных режимах облучения ускоренными электронами. Основная задача состояла в поиске условий и режимов, снижающих температуру и расширяющих ассортимент продуктов конверсии.

Исследовали рапсовое масло (ГОСТ Р 53457-2009) и его смеси с силикагелем (КСС №4, фракция 2-3 мм, «Реахим»), кварцем (фракция 0.6-1.2 мм, «Carl Roth GmbH»), коммерческим хитином (крыль) со средне-вязкостной степенью полимеризации 720 и гидролизным лигнином (Полифепан, «Сайнтекс»). Образцы высушивали, дезаэрировали и облучали ускоренными электронами с энергией 8 МэВ.

Показано, что при пост-радиационной перегонке РМ, органический конденсат отличается от исходного РМ существенно более высокой относительной вязкостью: при 1.1 МГр она вдвое выше, а при 2.1 МГр – более чем в 8 раз выше вязкости исходного РМ. Повышенный выход остатка в колбе при 2.1 МГр указывает на процессы сшивки компонентов масла с образованием высококипящих соединений. Облучение образцов с целью их пост-радиационной перегонки имеет недостаток - уже сформировавшиеся продукты радиолитического разложения продолжают экспонироваться в зоне облучения наряду с исходными компонентами, вовлекаясь во вторичные радиолитические превращения. Сокращение экспозиции достигается в режиме электронно-лучевой перегонки (ЭЛП) – непосредственно в зоне облучения продукты деструкции, обладающие температурой кипения ниже температуры в реакторе, свободно отгоняются [1].

На рисунке приведены зависимости выходов конденсата и остатка в колбе при $P = 0.55$ кГр/с в зависимости от мощности W вспомогательного электронагревателя. В этих условиях температура радиационного нагрева составляет 100-110°C, а более высокие температуры обеспечиваются электронагревателем. Видно, что перегонка эффективна при $W \geq 150$ Вт, когда температура поднимается выше $\approx 280^\circ\text{C}$.

В диапазоне W 60-200 Вт конечная t реактора плавно изменялась от 230 до 380°C, что ниже температуры начала продуктивного пиролиза. Оптимальная t радиационно-термической деструкции РМ ~ 300 -350°C. Этой t , по-видимому, достаточно для



термического распада радиационно-индуцируемых радикалов и отгонки углеводородных фрагментов вплоть до $\sim C_{20}$. При этом радиационно-стимулируемая перегонка завершается в несколько раз быстрее, чем обычная дистилляция исходного РМ. Очевидно, что ускорение превращений РМ следует отнести на счет именно радиационно-химических процессов, стимулируемых дополнительным нагревом.

Содержание отогнанного конденсата (1) и остатка в реакторе (2) в зависимости от мощности нагревателя при $P=0.55$ кГр/с

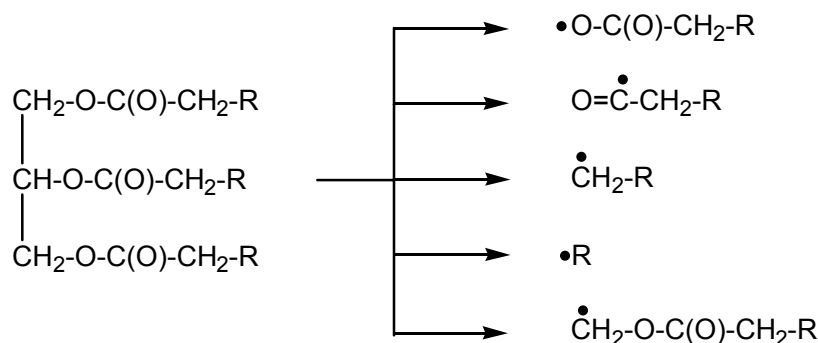
Хроматографический анализ показывает, что основными отгоняемыми продуктами являются углеводороды дизельного ряда $C_{13}-C_{20}$. Вместе с тем, до четверти продуктов - бензиновая фракция C_5-C_{12} . Среднее содержание атомов С в молекулах отгоняемого продукта $n(C) \approx 14$. При этом доля кислородсодержащих компонентов составляет около 15 вес.%, а доля атомов кислорода – около 1-2.5 вес.%.

Для поиска более эффективных режимов конверсии исследовали ЭЛП РМ в смесях с минеральными и органическими наполнителями. В присутствии 50 вес.% хитина отгоняется почти 40 % масляной фракции, тогда как из лигно-масляной суспензии выход отгонки возрастает до ≈ 75 вес. %. В обоих случаях конденсат является горючим и имеет пониженную вязкость. Естественно, что наряду с деструкцией РМ, разлагаются сами наполнители. Например, в конденсате из лигно-масляной суспензии при $W=146$ Вт и $P = 0.5$ кГр/с присутствует 2-метокси-фенол, 4-метил-2-метоксифенол и 4-этил-2-метоксифенол –продукты ЭЛП лигнина [2]. Общее содержание фенол-производных достигает 20-25 вес.%.

Эффект понижения вязкости горючего конденсата наблюдается также при ЭЛП смесей РМ с силикагелем и кварцем. Так при облучении смесей с силикагелем фракции конденсата, собираемые после воздушного и водяного холодильника, имеют соответственно в 3 и 11 раз меньшую вязкость, чем исходное РМ. Эффект кварцевого песка ниже – n_D^{20} конденсата снижается всего на четверть. При $W = 203$ Вт и $P = 0.5$ кГр/с выход отгонки органического конденсата из смесей РМ с силикагелем и кварцем составляет около 82 и 89 вес. % соответственно.

В составе исходного РМ преобладают триглицериды полиненасыщенных жирных кислот. Как следствие, доминирующими продуктами перегонки являются непредельные углеводороды. Большая часть из них – ациклические алкены, но идентифицируются и циклические производные – преимущественно алкилциклопентены. Преобладают углеводороды C_{17} и C_{16} , т.е. имеющие на 1 или 2 атома С меньше, чем кислотные заместители исходных триглицеридов. Это согласуется с данными [3, 4] для радиолиза отдельных триглицеридов и масел. Вместе с тем, в присутствии силикагеля велика также фракция углеводородов C_7 , C_8 и C_{13} . Средняя молярная масса отгоняемого продукта в 4.9 раза ниже, чем молярная масса исходного РМ, а доля атомов кислорода в конденсате снижена более чем в 10 раз.

Деструкция триглицеридов определяется тем, что индукционное действие карбонильных атомов О способствует стягиванию электронной плотности к сложноэфирным группировкам и ослаблению соседних скелетных С–С и С–О связей. Поэтому возбуждение молекул сопровождается локализацией энергии колебаний вблизи сложноэфирных группировок и, в результате, гомолитическим разрывом ближайших скелетных связей с образованием соответствующих радикалов. Отгоняемым продуктам, вероятно, предшествуют следующие основные типы радикалов [3]:



В результате отрыва водорода от соседних молекул данные радикалы трансформируются в кислоту, альдегид, углеводород или эфир. Однако повышенная температура вносит свои коррективы, приводя к деструкции кислородсодержащих продуктов с выделением CO_2 и CO и образованием углеводородов как доминирующих радиолитических продуктов. Очевидно, что при высокотемпературном, как и при низкотемпературном радиолитическом разложении [3, 4], преобладают углеводороды с числом атомов С на 1 или 2 меньше, чем в исходной цепи жирной кислоты.

Обнаруженные радиационно-стимулируемые эффекты могут быть положены в основу поиска прямых методов получения не только дизельной фракции, но и топливных продуктов бензинового ряда. Более широкий ассортимент топливных и синтетических продуктов при пониженном выходе газов выгодно отличает электронно-лучевую конверсию от широко развиваемых методов пиролиза. Выполненная работа свидетельствует о перспективности изучения и разработки радиационно-химических методов переработки липидов.

Таким образом, исследованы радиационно-термические превращения рапсового масла в режиме пост-радиационной дистилляции, радиационного нагрева и электронно-лучевой перегонки при вспомогательном подогреве. При комбинированном нагреве в отгоняемом конденсате преобладают углеводороды дизельного ряда. Содержание атомов кислорода снижается вследствие радиационно-индуцируемых процессов декарбоксилирования и дегидратации. Целенаправленному деоксигенированию, понижению вязкости и повышению выхода бензиновой фракции способствует облучение масла в составе некоторых дисперсных систем.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта № 16.516.11.6138.

Список литературы

1. Ponomarev A.V. // Radiat. Phys. Chem. 2009 V. 78. No. 5. P. 345.
2. Чулков В.Н., Блуденко А.В., Пономарев А.В. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 6. С.531.

3. Nawar W.W. // J. Agric. Food Chem. 1978. V. 26, No. 1, P. 21.
4. Villavicencio A. C. H., Mancini-Filho J., Hartmann M., Ammon J., Delincee H. // J. Agric. Food Chem., 1997. V. 45, No. 11, P. 4215.

ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ НИТРАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НИЗКОАЗОТНЫХ И ВЫСОКОАЗОТНЫХ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОДВЕРГНУТОЙ РАДИАЦИОННОЙ ПРЕДОБРАБОТКЕ

Б.Г. Ершов, В.Б. Комаров, В.Н. Бондарева, З.Ш. Шаршеналиева,
Л.С. Кирсанова

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Москва, ershov@ipc.rssi.ru
Институт органической химии АН Республики Кыргызстан, Бишкек*

Радиационная предобработка целлюлозы позволяет получить из нее удовлетворительные по качеству нитропроизводные различных марок и назначения, не используя предварительной гидролитической обработки целлюлозы и процесса снижения вязкости нитроцеллюлозы (НЦ) в автоклавах. При этом весьма важным является вопрос динамики накопления азота в процессе нитрации облученной целлюлозы, что было предметом изучения в данной работе.

Радиационную предобработку целлюлозы, ее нитрацию и стабилизацию нитропроизводных проводили, как описано в работе [1]. При этом регистрировали содержание азота в НЦ в зависимости от времени нитрации.

В таблице 1 приведены данные, характеризующие динамику накопления азота при получении из облученной хлопковой целлюлозы высокоазотных НЦ по [1].

Таблица 1. Динамика накопления азота (%) в процессе получения высокоазотных НЦ из γ -облученной хлопковой целлюлозы (кипа)*.

Доза, кГр	Содержание азота в эфире, %						
0	12,50	12,58	12,64	12,70	12,77	12,82	13,08
10	12,25	12,30	12,50	12,60	12,90	12,95	13,00
20	12,65	12,75	12,90	13,08	13,15	13,20	13,28
30	12,25	12,30	13,20	13,40	13,40	13,45	13,53
40	12,46	12,65	12,81	12,95	13,51	13,52	13,52
Время нитрации, минут	5	10	15	20	30	40	60

Наблюдается выраженное увеличение количества азота в эфире с ростом поглощенной дозы на временных «срезах» 30 и 40 минут в диффузионной области процесса нитрации.

В таблице 2 приведены данные по динамике нитрации облученной хлопковой целлюлозы для режима получения низкоазотных НЦ по [1].

Таблица 2. Динамика нитрации исходной и облученной γ -излучением ^{60}Co хлопковой целлюлозы (кипа) в процессе получения низкоазотных НЦ.

Доза, кГр	Время нитрации, минут.						
	5	10	15	20	30	40	60
	Накопление азота, N, %.						
0	11,30	11,48	11,69	11,80	11,90	12,00	12,12
10	11,33	11,70	11,80	11,85	12,00	12,00	12,20
20	11,38	11,57	11,90	12,00	12,10	12,18	12,27

Видно, что нитрация облученной целлюлозы здесь также происходит несколько интенсивнее, чем необлученной.

Это указывает на возможность солюбилизации окисленной γ -облученной целлюлозы, содержащей карбонильные и карбоксильные группы и слабые связи, в нитрующих смесях различного состава и повышении в этой связи ее реакционной способности к нитрации в диффузионной области процесса с ростом поглощенной дозы.

В технологии получения нитропроизводных из облученной целлюлозы это может позволить уменьшить время нитрации до 30 минут, а возможно и менее.

Полученные результаты использованы при выполнении части ОКР по государственному контракту № 11411.1000400.16.021.

Список литературы

1. В.Б.Комаров, С.Д.Самуйлова, Л.С.Кирсанова, В.А.Морозов, Т.М.Кулешова, А.Г.Смирнов, Б.Г.Ершов. Получение нитроэфиров из облученной целлюлозы. – Журнал прикладной химии, т.66, 1993, вып.2, с 393 – 399.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ПРОДУКТОВ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

М.В.Ананьева, А.А.Звеков, Е.А. Гришаева, И.Ю. Зыков., А.П. Никитин

Кемеровский государственный университет, Кемерово, kriger@kemsu.ru

Дезактивация возбужденных молекул в твердом теле представляет значительный интерес, так как выделяемая при этом энергия может приводить к генерации электронных возбуждений. Целью данной работы является оценка константы скорости дезактивации колебательно-возбужденных молекул азота в матрице азида серебра при взаимодействии со свободными и локализованными электронными носителями заряда.

Передача энергии свободным электронным носителям заряда. Рассмотрим взаимодействие колебательно-возбужденной молекулы азота со свободным электронным носителем заряда. Молекула азота состоит из одинаковых атомов, поэтому ее дипольный момент равен нулю, а квадрупольный момент отличен от нуля. Распределение заряда в молекуле симметрично относительно оси бесконечного порядка, и потенциал взаимодействия осциллирующего квадруполь с электроном будет зависеть только от расстояния между ними и угла между направлением движения электрона и осью симметрии бесконечного порядка. Будем исходить из выражения теории возмущений [1]:

$$dw_n = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n, p' | U | n+1, p \rangle \right|^2 \delta \left(\frac{p'^2 - p^2}{2m} + \hbar\omega \right) \frac{d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3} \quad (1)$$

где dw_n - вероятность перехода в единицу времени для электрона с квазиимпульсом p в область состояний $\frac{d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3}$, $\langle n, p' | U | n+1, p \rangle$ - матричный элемент оператора возмущения, $\hbar\omega$ - передаваемый электрону квант энергии, равный кванту колебаний молекулы азота.

Будем полагать, что колебательный переход в молекуле азота является одноквантовым ($n+1 \rightarrow n$, где n - номер колебательного уровня).

Выберем оператор возмущения в виде [2]:

$$U = \left(\frac{dQ}{dx} \right) \Big|_{x=0} x_{n,n+1} \frac{e \cos^2 \theta}{\varepsilon R^3} \quad (2)$$

где $x_{n,n+1} = \sqrt{\frac{\hbar(n+1)}{2\mu_{N_2}\omega}}$ - матричный элемент координаты осциллятора с приведенной массой μ_{N_2} [1] ($\approx 3.63 \cdot 10^{-10}$ см), $\left(\frac{dQ}{dx} \right) \Big|_{x=0}$ - производная квадрупольного момента молекулы азота по расстоянию между ядрами, взятая при равновесном значении расстояния (при оценках принималась равной 2.8 Д [2]). После интегрирования по направлениям рассеянной частицы сечение взаимодействия принимает вид:

$$\sigma = A \frac{\sqrt{2m\hbar\omega + p^2}}{p} \cos^4 \theta \quad (3)$$

где

$$A = \frac{16\pi m^2}{\hbar^4 \varepsilon^2} \left(e \left(\frac{dQ}{dx} \right) \Big|_{x=0} x_{n,n+1} \right)^2 I_1^2.$$

$$I_1 \approx \int_{q'r_1}^{\infty} \frac{\sin y}{y^2} dy \approx 0.245,$$

$r_1 = 0.5$ нм - радиус обрезания потенциала взаимодействия при $r \rightarrow 0$. После усреднения по углам между осью квадруполь и направлением движения налетающей частицы и усреднения по распределению Максвелла получаем итоговое выражение:

$$k = \frac{16\pi m}{5\hbar^4 \varepsilon^2} \left(e \left(\frac{dQ}{dx} \right) \Big|_{x=0} x_{n,n+1} \right)^2 I_1^2 \sqrt{2m\hbar\omega} \quad (4)$$

Оценка с использованием полученной формулы дает значение константы дезактивации порядка $10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Характерное время дезактивации при концентрации электронных возбуждений 10^{19} см^{-3} составит $\sim 10^7 \text{ с}^{-1}$.

Генерация дырок с уровня анионной вакансии, за счет колебательной энергии молекул азота. Рассмотрим генерацию дырки с уровня анионной бивакации за счет колебательной энергии молекулы азота. Для оценки положения энергетического уровня основного состояния комплекса $[2V_a^+]$ используем выражение:

$$E[2V_a^+] \approx -I_{Ag} + (\alpha_M - 2) \frac{e^2}{R_0} \quad (5)$$

где I_{Ag} - потенциал ионизации атома серебра, $\alpha_i = 1.75$ - постоянная Маделунга для объемно-центрированной решетки, R_0 - расстояние между анионом и катионом в AgN_3 . Так как кристаллическая решетка AgN_3 относится к ромбической сингонии, последняя величина будет рассматриваться как среднее расстояние, составляющее $3.24 \text{ \AA}$.

Аналогично для оценки энергетического уровня основного состояния дефекта $[V_a^0 V_a^+]$ имеем выражение:

$$E[V_a^0 V_a^+] \approx -I_{Ag} + \left(\alpha_M - 2 + \frac{R_0}{R_1} \right) \frac{e^2}{R_0} \quad (6)$$

где R_1 - расстояние между катионами серебра в кристаллической решетке. Величина $R_0/R_1 \approx 0.798$. Последнее слагаемое в скобках учитывает соседство с рассматриваемым атомом нейтрального атома серебра. Оценки с использованием выражений (5,6) приводят к значениям $E[2V_a^+] = -8.7 \text{ эВ}$, $E[V_a^0 V_a^+] = -5.14 \text{ эВ}$. Потолок валентной зоны азиды серебра находится на 5.35 эВ ниже уровня вакуума, поэтому уровень первого дефекта лежит ниже потолка валентной зоны, второго - на $\approx 0.2 \text{ эВ}$ выше.

Для вычисления эффективной константы скорости данного процесса в рамках теории возмущений первого порядка рассмотрим выражение [1]:

$$dw_n = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n', p' | U | n, l \rangle \right|^2 \delta \left(\frac{p'^2}{2m} - (n - n') \hbar \omega + E_{V_A} \right) \frac{d^3 p'}{(2\pi \hbar)^3} \quad (7)$$

где n', n - номер энергетических уровней осциллятора в конечном и начальном состояниях, p' - квазиимпульс выбрасываемой с центра дырки, l - индекс, относящийся к волновой функции дырки локализованной на анионной вакансии. Интегрируя в (8) по p' получим:

$$w_n = \frac{mp'}{\pi \hbar^4} \left| \langle n', p' | U | n, l \rangle \right|^2 \quad (8)$$

В этом выражении модуль квазиимпульса дырки $p' = \sqrt{2m[(n - n')\hbar\omega - E_{V_A}]}$.

Вычислим матричный элемент оператора возмущения, выбрав последний, таким же, как и в предыдущем подразделе. Тогда матричный элемент разбивается на произведение матричных элементов перехода координаты осциллятора из состояния n в состояние n' и матричного элемента энергии дырки при переходе из локализованного состояния в свободное:

$$\langle n', p' | U | n, l \rangle = \frac{e}{\varepsilon} \left(\frac{dQ}{dx} \right) \Big|_{x=0} x_{n', n} \left\langle \Psi_{p'} \left| \frac{\cos^2 \theta}{R^3} \right| \Psi_l \right\rangle \quad (9)$$

Теперь требуется оценить два последних множителя в данном выражении. Сначала рассмотрим интеграл перехода дырки из локализованного состояния в свободное:

$$\left\langle \Psi_{p'} \left| \frac{\cos^2 \theta}{R^3} \right| \Psi_I \right\rangle = 2\pi \int_0^\infty \int_0^\pi \exp(-ip'R \cos \theta / \hbar) \frac{\cos^2 \theta}{R} \Psi_I \sin \theta d\theta dR \quad (10)$$

Функция конечного состояния, как и в предыдущем случае, нормирована на δ -функцию от квазиимпульса. После интегрирования по углу θ , формула (10) примет вид:

$$\left\langle \Psi_{p'} \left| \frac{\cos^2 \theta}{R^3} \right| \Psi_I \right\rangle = 4\pi \int_0^\infty \left[\frac{\sin(p'R/\hbar)}{p'R/\hbar} + \frac{2\cos(p'R/\hbar)}{(p'R/\hbar)^2} - \frac{2\sin(p'R/\hbar)}{(p'R/\hbar)^3} \right] \Psi_I \frac{dR}{R} \quad (11)$$

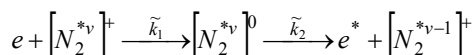
Волновую функцию локализованной на анионной вакансии дырки выберем в виде [3]:

$$\Psi_I = \left(\frac{\sqrt{2}}{a} \right)^{3/2} \exp \left[-\pi \left(\frac{R}{a} \right)^2 \right] \quad (12)$$

где a – характерный размер области локализации, приблизительно равный размеру дефекта. При $a = 10 \text{ \AA}$ значение интеграла (12) составляет $2.4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3/2}$ [3]. Значение интеграла перехода для координаты в молекуле азота составляет $3.63 \cdot 10^{-10} \text{ см}$ при одноквантовом переходе. Тогда скорость генерации, рассчитанная по выражению (8) будет по порядку величины соответствовать константе выброса, оцененной в предыдущем разделе $\sim 4 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

Ассоциативно-диссоциативный механизм передачи колебательной энергии электронным носителям заряда. Выше были сделаны оценки константы скорости дезактивации колебательно-возбужденной молекулы азота при взаимодействии со свободными электронными носителями заряда. При этом считалось, что свободный электрон находится только в поле осциллирующего квадруполья. Однако данное предположение выполняется, лишь если дефект, содержащий возбужденную молекулу, электрически нейтрален. В случае положительно заряженного дефекта основным потенциалом взаимодействия будет кулоновское притяжение, стремящееся локализовать электрон.

Таким образом, процесс колебательной дезактивации возбужденной молекулы азота принадлежащей заряженному дефекту может протекать через последовательность стадий захвата носителя заряда на возбужденный уровень дефекта и дальнейшего выброса с него за счет колебательной энергии молекулы. С формально-химической точки зрения в таком процессе образуется «промежуточный продукт» - «ассоциат электрона и дефекта», поэтому данный механизм можно назвать ассоциативно-диссоциативным:



Для оценки константы скорости выброса электрона с возбужденного уровня дефекта требуется сделать следующие предположения. Во-первых, для определенности будем говорить об анионной вакансии. Во-вторых, будем полагать, что возбужденные состояния являются водородоподобными. Тогда уровни энергии, отсчитываемые от дна зоны проводимости, будут определяться выражением [1]:

$$E_n = \frac{me^4}{2\varepsilon_\infty^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (13)$$

Будем считать, что выброс электрона происходит со 2-го энергетического уровня, соответственно, энергия делокализованного электрона ≈ 0.09 эВ. Полагая, что электрон находится в s-состоянии, для волновой функции имеем выражение [1]:

$$\Psi_I = \frac{1}{\sqrt{2a_B^3}} \cdot \left(1 - \frac{R}{2a_B}\right) \cdot \exp\left(-\frac{R}{2a_B}\right) \quad (14)$$

где $a_B = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{me^2}$ - Боровский радиус. Далее воспользуемся результатами предыдущего подраздела. Интеграл в выражении (11) равен $8.7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3/2}$. Воспользовавшись значением матричного элемента координаты линейного осциллятора и выражениями (8, 9), получим для константы выброса значение порядка частоты колебаний молекулы N_2 $4.4 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Лимитирующей стадией дезактивации по данному механизму является захват носителя заряда на заряженном центре. Соответственно для дезактивации с испусканием ν колебательных квантов константа дезактивации составит $\tilde{k}_1/\nu$, при $\nu = 11$, $\sim 10^{-6} \div 10^{-5} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. При концентрации электронов $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ характерное время $(\tilde{k}_1 n / \nu)^{-1} \sim 10^{-13} \div 10^{-14} \text{ с}$.

В работе рассмотрены три механизма дезактивации колебательно-возбужденной молекулы азота при взаимодействии с электронной подсистемой кристалла азида серебра. Работа поддержана грантом РФФИ.

Список литературы

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц Квантовая механика (нерелятивистская теория) – Москва, Физматлит, 2000. – 808 с.
2. Ю. И. Тюрин, И. П. Чернов Аккумулирующие свойства водорода в твердом теле – Москва, Энергоиздат, 2000. - 285 с.
3. А. С. Давыдов Теория твердого тела – Москва, Наука, 1976. – 639 с.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

**К. М. Бурдаков, А. А. Занин, Ю. В. Сметанников, П. С. Соболев,
Н. П. Тарасова**

*Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева, Москва, kirill_burdakov@mail.ru,
alexey.zanin@gmail.com, smetyv@mail.ru, sobolev07@mail.ru,
nptar@online.ru*

Полимерная сера является самым простым неорганическим полимером и имеет низкую термодинамическую стабильность. Стабилизированная полимерная сера может быть успешно использована в качестве светостойкого агента в вулканизации бутадиеновых и изопреновых каучуков. Оптимизация производства полимерной серы является предметом актуального интереса, что подтверждает постоянно растущее число публикаций.

Существует три основных метода синтеза полимерной серы: быстрое охлаждение паров серы, быстрое охлаждение расплава серы и реакция между SO_2 и H_2S . Основное отличие первого подхода – образование высокочистого полимерного продукта при значительных энергозатратах на получение паров серы, однако степень полимеризации при этом не выше 40–50 %. Второй метод требует достаточного простого аппаратного обеспечения, но имеет низкую селективность по целевому продукту (не более 50–55 %), поэтому предусматривается стадия экстракция растворимой части. Третий метод позволяет получать высокопроцентную (80–90%) полимерную серу при достаточно сложном аппаратном оформлении; очень перспективно совмещение процессов газоочистки и получения полимерной серы в рамках одного процесса. В соответствии с техническими условиями содержание полимерной модификации в готовом продукте должно превышать 90 % по массе. Таким образом, ромбическая сера должна быть отделена от полимерной. Для этого измельченный продукт обрабатывают органическими растворителями (продукты переработки нефти, тетрахлорэтилен, бензол и т. д.) при высокой температуре, извлекая ромбическую серу. Затем раствор охлаждают для кристаллизации ромбической серы. Кристаллы серы с ~2 % растворителя отделяются. Растворитель отделяют нагреванием.

Были проведены исследования трансформации элементной серы под воздействием γ -излучения (использовалось излучение изотопа Co^{60}) в бензоле и в системах бензол–ионная жидкость и бензол–ДМСО–ионная жидкость. В ходе проведенных нами исследований было установлено, что трансформация элементной серы под воздействием γ -излучения приводит к образованию серосодержащих продуктов, в частности, сероводорода и меркаптанов, а также серосодержащих олигомеров.

Ионные жидкости, безвредные для окружающей среды и пригодные для повторного использования, являются апротонными растворителями. Был использован ряд ионных жидкостей на основе катионов имидазолия и фосфония. В ходе исследований было показано, что присутствие ионных жидкостей в реакционной системе ускоряет трансформацию элементной серы. Конверсия 70–90 % достигается при поглощенной дозе 2–4 кГр.

Сера демонстрирует высокую чувствительность к характеристикам реакционной среды, ее составу и физико-химическим свойствам, обусловленным различным строением вводимых ионных жидкостей. В частности, катионная часть ионной жидкости оказывает большее влияние на физико-химические характеристики системы (например, на растворяющую способность по отношению к элементной сере), а анионная – на кинетические параметры процесса трансформации элементной серы. Обнаружено, что для систем S_8 –бензол и S_8 –бензол–ДМСО–ионная жидкость процесс соответствует I порядку реакции, а для систем S_8 –бензол–ионная жидкость – II порядку реакции по элементной сере.

Возможными причинами отсутствия образования высокомолекулярных серосодержащих соединений (в том числе полимерной серы) может являться то, что промежуточные частицы серы цепочечной структуры продолжают участвовать в химических превращениях, что приводит к образованию низкомолекулярных серосодержащих соединений, а также высокая энергия иницирующего γ -излучения. В этом случае целесообразным может являться снижение энергии иницирующего воздействия и использование микроволнового излучения.

Химические превращения с участием твердых диэлектриков и жидкостей, связанные с использованием энергии микроволнового излучения, изучает микроволновая химия – наука, развившаяся в последние 20 лет. Было обнаружено, что микроволновое излучение способно в десятки и сотни раз ускорять многие химические реакции, вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов. Лабораторное микроволновое оборудование обеспечивает возможность контроля температуры, давления реакционной смеси и мощности используемого излучения, создает однородное и стабильное поле и обладают системами перемешивания.

Для этих целей может быть использован микроволновый реактор Biotage Initiator+, который представляет собой новое поколение оборудования для органической химии, фармацевтической химии, наук о материалах, нанохимии и химии полимеров. В Biotage Initiator+ используется микроволновое излучение частотой 2,45 ГГц. Более высокие температуры и давление (до 573 К и 30 атм.) позволяют проводить сложные реакции и дают большую гибкость в выборе растворителя. Благодаря этому можно работать даже с низкокипящими растворителями при более высоких температурах. Таким образом, при работе на Biotage Initiator+ возможно достижение температуры полимеризации серы (432–433 К) даже при использовании такого низкокипящего растворителя, как бензол ($t_{\text{кип}} = 353,25 \text{ К}$). Различные растворители по-разному взаимодействуют с микроволновым излучением. Полярные растворители (например, диметилсульфоксид, этанол, уксусная кислота) эффективно поглощают микроволновое излучение из-за их полярности, с этими растворителями температура существенно повышается за короткое время. Неполярные растворители (например, бензол) будут более эффективны, если другие компоненты в реагирующей смеси взаимодействуют с микроволновым излучением, то есть если реакционная смесь содержит полярные вещества. Неполярные растворители позволяют достигнуть очень высокой температуры.

Таким образом, можно заключить, что ионные жидкости, введенные в реакционную систему, могут не только играть роль структурирующих агентов, ускоряющих протекание исследуемых процессов, что было показано ранее в исследованиях радиационно-химической трансформации элементной серы, но и выступать в качестве дополнительных центров поглощения микроволнового излучения, что также должно повысить эффективность процессов, протекающих в реакционной системе.

СИНТЕЗ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ПРЕДОБРАБОТКОЙ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИОНИЗИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

**Г.П. Кочанов, В.В. Смирнов, О.С. Антонова,
С.М. Баринов, Ю.В. Сметанников¹**

*Институт Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, guertan-v@yandex.ru*

*¹Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва*

Высокие прочностные характеристики и вязкость разрушения керамики из частично стабилизированного диоксида циркония, а так же химическая инертность

диоксида циркония позволяют эксплуатировать ее в химически активных средах, включая биологическую среду организма. В настоящее время керамика из диоксида циркония (ДЦК) применяется при изготовлении биологических конструкций, имплантируемых в организм: эндопротезов костной ткани, стоматологических протезов, а так же для фильтров и дозаторов подачи медикаментов. Улучшить характеристики ДЦК можно за счет использования исходных материалов с мелкокристаллической структурой и модификаторов. Известно, что это позволяет проводить синтез керамики при меньших температурах. Имеются работы по использованию ионизирующих излучений для интенсификации спекания керамики.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния предварительной радиационной γ -обработки ДЦК на процессы ее спекания, характеристики фазового состава, структуру и свойства.

Порошки для ДЦК получали с разным содержанием стабилизирующей добавки Y_2O_3 (0, 2, 3 мол.%). Для этого использовали соли $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $YCl_3 \cdot 6H_2O$, которые растворяли в воде до образования прозрачного раствора. В качестве осадителя и 9% водный раствор аммиака. После осаждения, полученный осадок сушили при 80-120 °С и затем прокаливали при 600-650 °С. С целью дезагрегации порошок измельчали в планетарной мельнице в тефлоновых барабанах шарами из диоксида циркония. Полученный порошок имел площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) 40-50 м²/г.

Прокаленный порошок формовали на ручном гидравлическом прессе марки ПРГ - 257 в виде балочек размером 4×4×30 мм, при удельном давлении 100 МПа. Полученные образцы предварительно обжигали при 800 °С. В результате были получены пористые керамические образцы, которые подвергали γ -облучению (источник ⁶⁰Co, доза облучения 50-150 кГр). Полученные образцы подвергали повторному обжигу при 1250°С. Все облученные и контрольные (необлученные) образцы были исследованы методами РФА (дифрактометр Shimadzu XRD-6000), сканирующей электронной микроскопии (микроскоп CrossBeam 1540EsB); проведены их механические испытания в условиях трехточечного изгиба (статистика по трем образцам, разрывная машина INSTRON 5581). Определение усадки и пористости проводили в соответствии с ГОСТ 2409-95.

Анализ снятых рентгеновских спектров проводили в областях углов 2θ (27-32 и 48-52), в которых расположены пики характерные для моноклинной ($2\theta = 28 - 111$, $2\theta = 31 - 111$), кубической ($2\theta = 30 - 111$, $2\theta = 50 - 220$) и тетрагональной ($2\theta = 30 - 101$, $2\theta = 50 - 112$, $2\theta = 50,5 - 200$) сингоний. После предварительного обжига и последующего облучения на образцах, не содержащих стабилизирующую добавку Y_2O_3 , наблюдалось изменение фазового состава по сравнению с контрольными образцами. По данным РФА происходило уменьшение моноклинной фазы с 31 до 26 масс.% и рост кубической фазы с 7 до 9 масс.%. Поскольку пик, соответствующий углу $2\theta = 30^\circ$, присутствует на дифрактограммах и кубической и тетрагональной модификаций ДЦК, то доказательством произошедшего образования кубической фазы служит отсутствие типичного для тетрагональной фазы расщепления пика в области $2\theta = 50,0 - 50,5^\circ$ (с образованием дуплета). При этом наблюдалось незначительное увеличение количества аморфной фазы с 62 до 65 масс.%. Таким образом, под действием облучения моноклинная фаза частично переходит в кубическую фазу и частично происходит ее аморфизация. Для контрольных и облученных образцов, содержащих 2 и 3 мол.% Y_2O_3 , количественное содержание кубической фазы не меняется и составляет 22 масс.%. Другие фазы изменялись незначительно. Так при

введении 2 мол.% Y_2O_3 количество моноклинной фазы уменьшается с 5 до 4 масс. % после облучения, а для 3 мол.% с 9 до 7 масс.%.

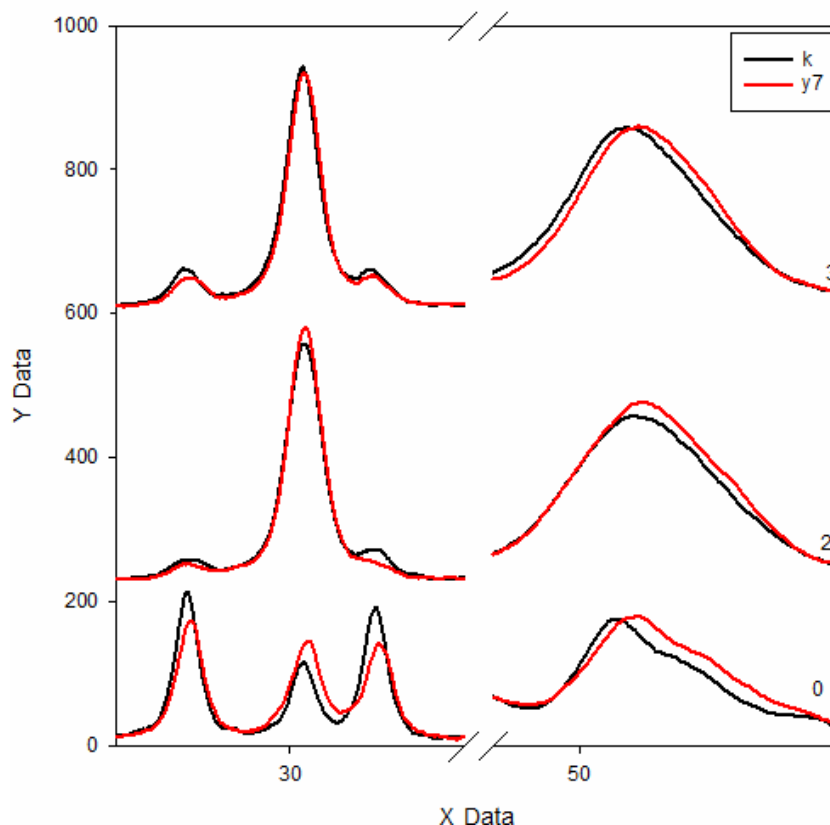


Рис. Данные рентгенофазового анализа. Содержание Y_2O_3 – 0, 2, 3 масс.%, k – контрольные образцы, y7 – облученные.

Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии предварительного облучения исходных материалов на фазовый состав керамики на основе диоксида циркония.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИНДИЯ

И.В. Клименко¹, О.П. Иванова¹, Т.В. Бельшева²,
Е.Ю. Спиридонова², Л.И. Трахтенберг², Т.С. Журавлева¹

¹*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук*

²*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук*

Одной из важных задач в области разработки и производства сенсоров для определения вредных веществ в атмосфере является создание простых, надежных и дешевых сенсоров, механизм работы которых основан на измерении проводимости

газочувствительной пленки, нанесенной на поверхность полупроводника или металла. В результате хемосорбции на пленке соединений из атмосферы меняется ее электрическое сопротивление, которое и измеряется во время проведения процесса [1]. Такие виды сенсоров называются кондуктометрическими. В данной работе изучены электропроводность и фоточувствительность сенсоров на основе полупроводниковых оксидных пленок In_2O_3 , приготовленных путем нанесения тонких (30-50 нм) пленок индия на подложки с последующей термической обработкой на воздухе до температуры 500°C в специальном режиме. В качестве подложек использовали полированный поликор (электрические измерения) и кварцевое стекло (оптические измерения). Были измерены сопротивление (R) пленок в температурном диапазоне $20 - 400^\circ\text{C}$, а так же спектры оптического поглощения и фоточувствительности при комнатной температуре. Измерения проводимости выполнены на постоянном токе 2-х зондовым методом. Для фотовозбуждения использовали лампу накаливания и оптические стекла. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре TU-1901 производства фирмы "Люмэкс". На рис. 1 представлена зависимость $\lg R$ от температуры.

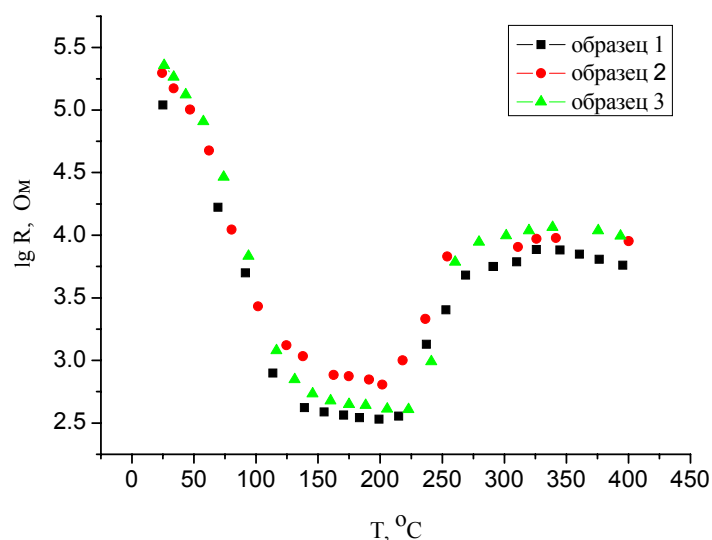


Рис.1. Изменение электрического сопротивления оксидных пленок In_2O_3 при нагреве

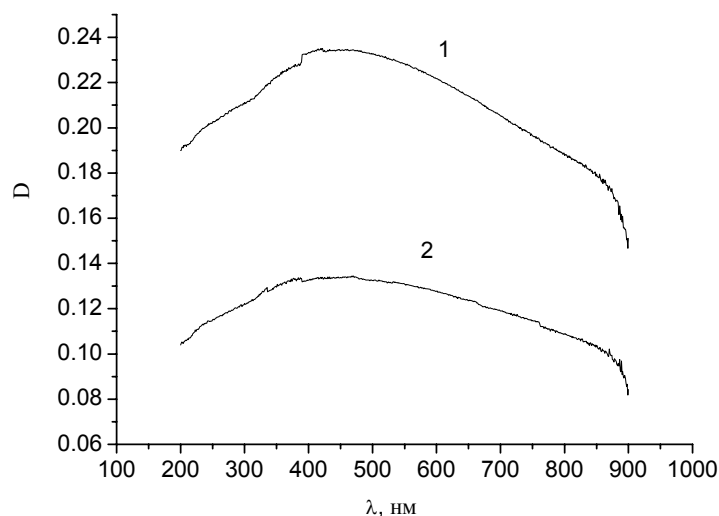


Рис.2. Спектры поглощения "толстых" (1) и "тонких" (2) пленок In_2O_3 .

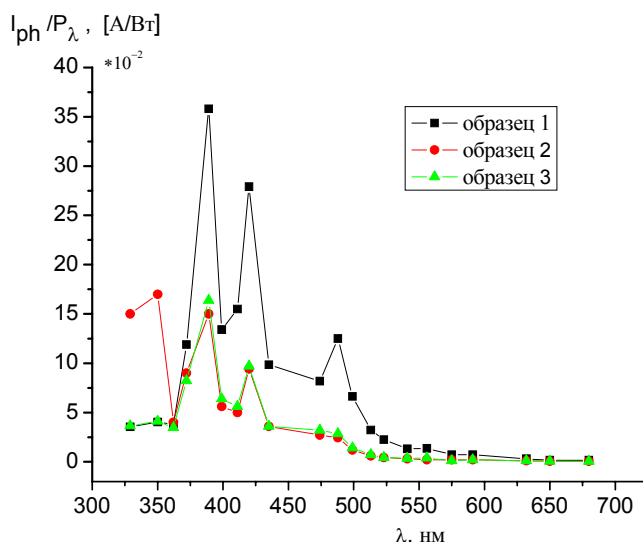


Рис.3. Спектры приведенной фотопроводимости I_{ph}/P_{λ} пленок In_2O_3 .

В диапазоне температур 20-150° С происходит резкий отклик сенсора на нагрев и значительное падение сопротивления в $\sim 10^3$ раз; в области 150-225° С сопротивление практически не изменяется, а при дальнейшем повышении температуры сопротивление увеличивается. Такая нетривиальная зависимость $R(T)$ обусловлена сложностью процессов окисления пленки In при нагреве.

На рис 2. представлены спектры поглощения в диапазоне 200-900 нм пленок In_2O_3 на кварцевых подложках.

Обнаружена зависимость оптического поглощения пленок In_2O_3 от их толщины. На спектрах поглощения можно выделить характерные для индия полосы при $\lambda=400$ -500 нм. Причем на непрогретых образцах сигнал от чистого индия более интенсивен.

На рис. 3 представлены спектры фотопроводимости пленок In_2O_3 . Образцы фоточувствительны в диапазоне $\Delta\lambda=320$ -440 нм. Наблюдаемые на рис. 3 максимумы, возможно, обусловлены ловушками.

Литература

1. В. Ф. Громов, Г. Н. Герасимов, Т. В. Бельшева, Л. И. Трахтенберг. Российский химический журнал. Том LII (2008), № 5, стр.80

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАДИАЦИОННОЙ ГАММА-СТЕРИЛИЗАЦИИ НА ГИДРОГЕЛИ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ

М.И. Валуева¹, Ю.С. Максимова², Н.Д. Олтаржевская¹, А.А. Фенин²

¹*Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского, Москва; ¹ООО «Колетекс», Москва;*

²*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, valigmashir@mail.ru*

Альгинат натрия – полисахарид, являющийся армирующим элементом клеточных стенок бурых водорослей. В промышленности альгинат используется в красильно-

отделочном производстве в качестве загустителя печатных красок [1]. Биосовместимость и лечебные свойства полимера, способность к биodeградации делают перспективным его применение в медицине [2]. Сферой развития материалов медицинского назначения на основе альгината стало, главным образом, производство современных эффективных перевязочных средств. На основе альгината натрия разработаны материалы для направленной доставки лекарственных препаратов (ЛП) [3], которая позволяет снизить токсичность лечения, улучшить качество жизни больных, сократить расход ЛП. Перспективными лечебными материалами для направленного транспорта к очагу поражения (рана, ожог, опухолевые ткани и т.д.) ЛП являются альгинатные гидрогели. Их можно использовать для нанесения ЛП на кожу, пролонгируя за счет свойств полимера время лечебного воздействия, вводить в полости (ректально, вагинально) и т.д. Ассортимент вводимых в гидрогели ЛП практически не ограничен [3].

Обязательным этапом при создании медицинских изделий является их стерилизация. Нами в работе используется радиационная гамма-стерилизация в регламентированных дозах, обеспечивающих стерильность материалов. Для изделий медицинского назначения на основе альгинатов наиболее применима доза 6 – 15 кГр. Биополимеры, используемые в получении лечебных материалов, подвержены радиационной деструкции, степень которой усиливается при облучении полимерных гидрогелей, содержащих в своем составе молекулы воды, являющиеся источниками высокореакционных свободных радикалов, вызывающих деструкцию [4]. При облучении полимеров в сухом состоянии, деструкция происходит в гораздо меньшей степени, чем водных растворов полимеров. Именно наличием воды в структуре композиции обусловлены значительные изменения в реологических характеристиках гидрогелей после стерилизации (падение вязкости). После анализа литературных данных и по результатам проведенных экспериментов установлено, что проблема радиозащиты тканей человека от облучения тесно взаимосвязана с проблемой радиозащиты гидрогелей биополимеров. Следовательно, можно ожидать, что разработав способ ингибирования радиолиза полимера, станет возможным использовать полученные материалы для профилактики лучевых ожогов у онкологических больных.

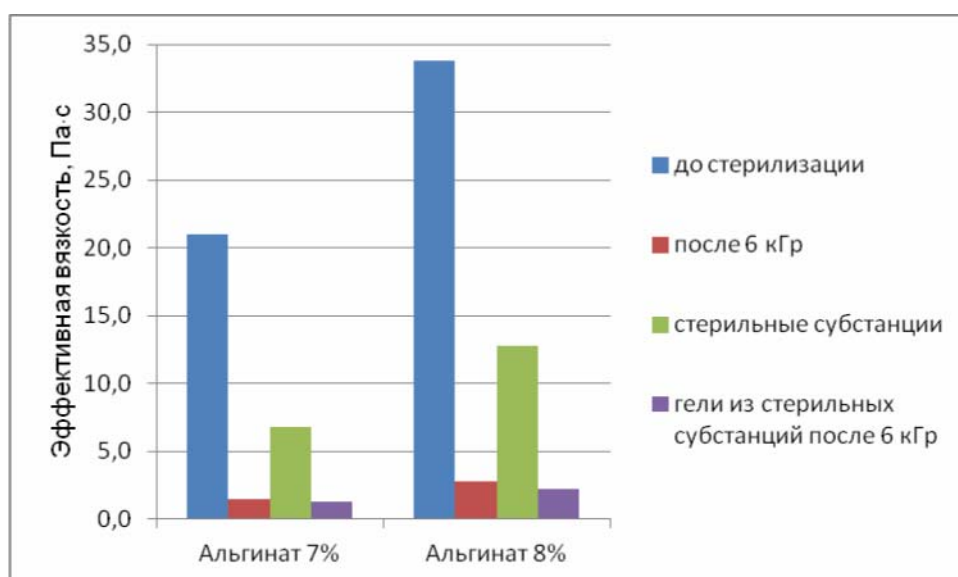


Рисунок 1 – Вязкость гидрогелей альгината натрия ($\gamma = 5\text{с}^{-1}$)

На рисунке 1 представлено влияние гамма-стерилизации на вязкость гидрогелей альгината натрия. Облучение проводили на радиационно-химической установке РХМ- γ -20 (источник излучения ^{60}Co).

Для обеспечения сохранения вязкости растворов полимера после стерилизации можно использовать различные варианты. Вариант первый – увеличение концентрации полимера. Чтобы после облучения и связанного с этим падением вязкости, реологические параметры нас удовлетворяли (с технологической и медицинской позиций) надо использовать существенно большую концентрацию альгината в исходном гидрогеле, что является технологически и экономически неприемлемым. Перспективным вариантом является введение в полимерную матрицу различных добавок, ингибирующих процесс радиолитического разложения, однако, учитывая специфику использования получаемых материалов, эти добавки должны иметь разрешение на применение в медицине и, желательно, обладать лечебными свойствами.

В качестве низкомолекулярных добавок, были выбраны вещества-антиоксиданты, способные поглощать свободные радикалы. Нами получены положительные результаты при введении в композицию водных экстрактов облепихи и черники (рисунок 2).

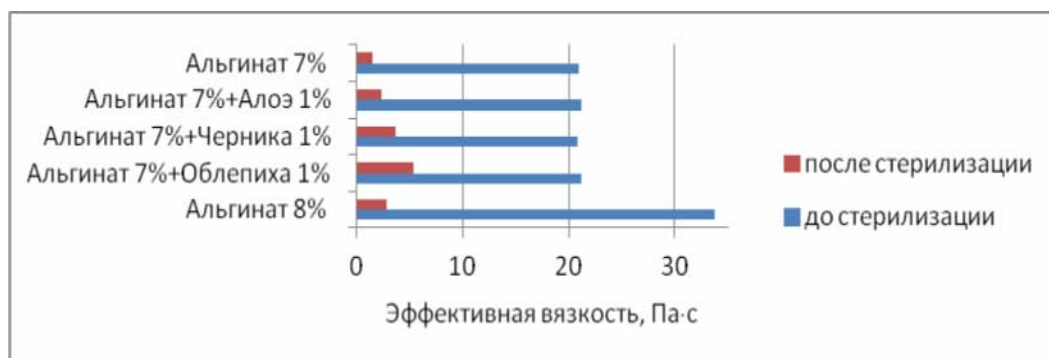


Рисунок 2 – Вязкость композиций до и после гамма-стерилизации (6 кГр) ($\gamma = 5\text{с}^{-1}$)

В качестве высокомолекулярных добавок исследованы полимеры, которые, по литературным данным, способны при стерилизации повышать вязкость за счет протекания реакций сшивки, а именно – поливинилпирролидон (ПВП) и пектин.

Установлено, что ПВП оказывает лишь небольшое влияние на вязкость системы.

Выбор пектина в качестве добавки объясняется наличием в его составе фенольных соединений, обладающих антирадикальной активностью. Нами доказано радиозащитное действие пектина. Например, введение 1% яблочного пектина позволяет повысить устойчивость композиции к облучению по сравнению с гидрогелем альгината на 100 – 200% – в зависимости от марки пектина.

Исследования полиэтиленоксидов с различными молекулярными массами (от 400 до 40000) показали эффективность использования полимера с молекулярной массой 40000 (таблица 1).

С целью повышения эффективности защиты были исследованы тройные системы альгинат/полиэтиленоксид/ глицерин и подобрана композиция, обеспечивающая необходимую технологическую вязкость после облучения в дозе до 15 кГр (рисунок 3).

Таблица 1 – Вязкость растворов альгината до и после облучения

Скорость сдвига, мин ⁻¹	Эффективная вязкость 3% раствора альгината до облучения, сПз	Относительная вязкость растворов альгината после облучения, %								
		Облучение (2кГр) 3% р-ра альгината	Облучение (12кГр) 3% р-ра альгината с добавками (3%)							
			Пектин №4	Пектин №1	ПЭГ 2000	ПЭГ 4000	ПЭГ 40000	ПВС	ПВП	КМЦ
3,0	1980	0	0	6	0	0	0	0	0	0
5,4	2567	0	0	6	0	0	0	0	0	0
9,0	2860	0	0	10	0	0	6	0	0	0
16,2	2444	0	1	11	0	0	10	0	0	0
27,0	2273	0	2	14	3	3	13	3	0	0
48,6	2200	8	3	11	5	4	14	8	0	1
81,0	2200	10	4	16	10	6	23	8	3	1
145,8	1358	17	4	19	12	10	26	10	5	2
243,0	1304	17	5	19	14	12	31	13	5	3
437,4	1132	20	-	15	17	14	24	16	7	3
729,0	978	24	-	20	20	17	28	13	8	3
1312,0	830	17	-	-	16	16	32	17	11	5



Рисунок 3 – Относительная вязкость системы 6% альгинат + 4% полиэтиленгликоль (40000)+ 6% глицерин в зависимости от поглощенной дозы

Полученные данные свидетельствуют о положительном влиянии выбранных стабилизирующих добавок на результат гамма-стерилизации гидрогелей.

Список литературы

1. Кричевский Г.Е. Нано-, био-, химические технологии и производство нового поколения волокон, текстиля и одежды. – М.: 2011. – 528с.
2. Биосовместимые материалы: Учебные пособия / Под ред. Севостьянова В.И., Кирпичникова М.П. – М.: ООО «Издательство «Медицинское информационное агентство», 2011. – 544с.
3. Олтаржевская Н.Д., Коровина М.А. Лечебные текстильные и гидрогелевые материалы для направленной доставки лекарств в онкологической практике // Рос. хим. ж. – 2011. – Т. LV. – № 3. – С.97-106.
4. Шарпаты В.А. Радиационная химия биополимеров. – М.: ГЕОС, 2008. – 250с.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАДИОЛИЗА ДИМЕТИЛДИГИДРОКСИСИЛАНА. ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

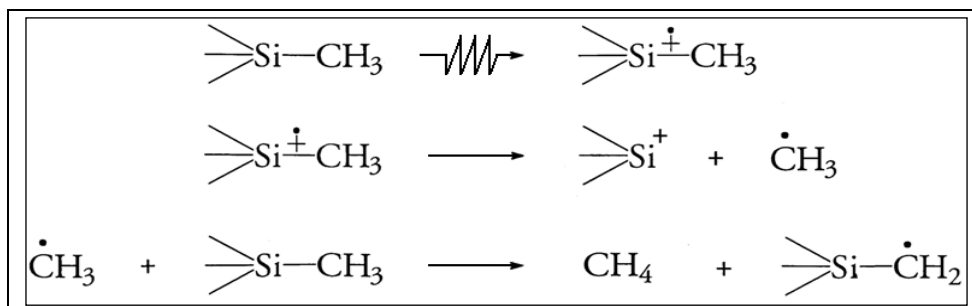
Л.Н Панкратова¹, К.В. Ужегов², А.А. Фенин²

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
pankratova@chem.msu.ru*

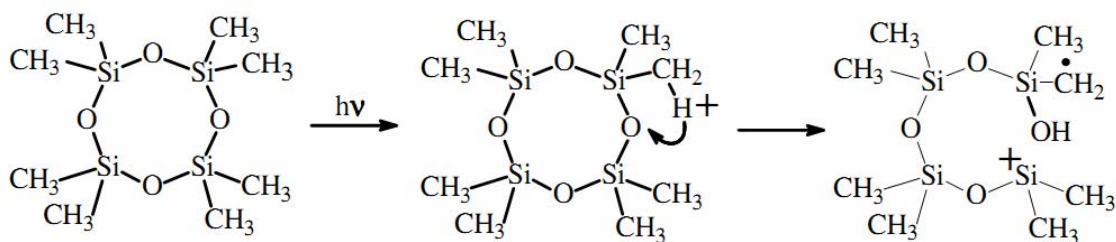
Установлено, что промежуточными продуктами при радиолизе полиметилсилоксанов являются метильные радикалы [1-3]. Один из механизмов радиолиза полиметилсилоксанов связан с возникновением промежуточной активной частицы диметилсиланона $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{O}$ в процессе облучения. Рядом ученых [4,5] были проведены расчеты возможности образования таких групп с элементами Si, Ge, Sn, Pb.

Ранее уже были предложены 3 механизма радиолиза полидиметилсилоксанов (ПДМС): радикальный, ионный и образование нейтральной молекулярной частицы.

Радикальный механизм для линейных ПДМС уже был подтвержден ранее:



Для циклических ПДМС был предложен катион-радикальный механизм гелеобразования:



Withnall & Andrews [6] показали, что силанон образуется при взаимодействии силана с озоном в матрице Ar при температуре $\sim 20\text{K}$. Эта частица зафиксирована при температуре $\sim 17\text{K}$. Поэтому идентификацию искомой частицы – диметилсиланона – следует проводить при этой температуре.

В литературе [7] существует радиолитический метод получения ацетона при облучении изопропанола. В качестве аналога исходного вещества для идентификации

диметилсиланона выбран диметилсиландиол (ДМСД). Для этого были рассчитаны поглощенная доза, количество исходного вещества, необходимое время облучения. Выход диметилсиланона неизвестен, поэтому предположили, что его выход на порядок ниже, чем у ацетона ($G_{\text{ацетон}}=3,9$ мол/100эВ; $G_{\text{дмс}}=0,5$ мол/100эВ). Толщину слоя ДМСД выбирали, исходя из интенсивности полосы поглощения данного вещества в ИК-спектре ($d=66$ мкм). Молярный коэффициент экстинкции ацетона $\epsilon_{\text{ацетон}} \approx 1500$, и для диметилсиланона приняли значение этого параметра $\epsilon[(\text{CH}_3)_2\text{Si=O}] \approx 1000$.

$$G = 0,5 \frac{M}{100\text{эВ}} = 5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{моль}}{\text{Гр}}$$

Минимальная интенсивность полосы поглощения диметилсиланона, которую возможно идентифицировать приняли $D \approx 0,1$

$$\rho(\text{ДМСД})=998 \text{ кг/м}^3$$

$$D = \epsilon \cdot c \cdot l$$

$$c = \frac{0,1}{1000 \cdot 0,0066} = 0,015 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$x = 5 \cdot 10^{-8} \cdot 0,998 = 4,99 \cdot 10^{-8}$ моль/л·Гр, где x – количество моль продукта, образовавшегося в 1 л исходного вещества на 1 Гр

$$\frac{c}{x} = \frac{0,015}{4,99 \cdot 10^{-8}} = 3 \cdot 10^5 \text{ Гр}$$

Расчет поглощенной дозы образца:

$$D_{\text{обр}} = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{обр}}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{доз}}} \cdot D_{\text{доз}}; \quad \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{доз}} \text{ принимаем за } \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{H}_2\text{O}} = 0,51 \frac{\text{см}^2}{\text{г}}$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{обр}} = \sum x_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i, \text{ где } x_i - \text{массовая доля элемента 'i'}$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i = f(E_{\text{eff}}) - \text{массовый коэффициент поглощения элемента 'i'}$$

Исходя из графика распределения мощности, $E_{\text{eff}} \approx \frac{2}{3} U_{\text{max}}$, $U_{\text{max}}=32\text{кВ} \Rightarrow E_{\text{eff}} \approx 20\text{кэВ}$

По литературным данным [8] для $E=20$ кэВ:

Элемент	$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i, \frac{\text{см}^2}{\text{г}}$
O	0,51
Si	4,08
C	0,2

Вкладом 'H' можно пренебречь, поскольку $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_H$ весьма мал, а так же поскольку его $M(H)=1$ г/моль, следовательно энергетический вклад будет весьма мал.

$$M(\text{ДМСД}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2) = 28 \cdot 1 + 12 \cdot 2 + 16 \cdot 2 = 84 \text{ г/моль}$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Si} = \frac{28}{84} \cdot 4,08 = 1,36 \frac{\text{см}^2}{\text{г}}; \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_O = \frac{32}{84} \cdot 0,51 = 0,1943 \frac{\text{см}^2}{\text{г}}; \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_C = \frac{24}{84} \cdot 0,2 = 0,0571 \frac{\text{см}^2}{\text{г}}$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{обр}} = 1,36 + 0,1943 + 0,0571 = 1,61 \frac{\text{см}^2}{\text{г}}$$

$$D_{\text{доз}} = 0,78 \text{ Гр/с} - \text{на расстоянии } 8 \text{ см}$$

$$D_{\text{обр}} = \frac{1,61}{0,51} \cdot 0,78 = 2,46 \frac{\text{Гр}}{\text{с}} \Rightarrow \text{Мощность излучения для ДМСД} - 2,46 \text{ Гр/с}$$

$$\text{время облучения: } t = \frac{3 \cdot 10^5}{2,46} = 34 \text{ часа}$$

Соответствующая полоса поглощения диметилсиланона в ИК-спектре при 17К лежит в области $1210\text{-}1220 \text{ см}^{-1}$ согласно [6].

Таким образом, планирование и проработка эксперимента позволит нам более четко поставить опыт и существенно сократить затраты на получение определенного результата после его проведения.

Список использованной литературы

1. Пикаев А.К. // Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. 1986. С.325
2. Федосеева Т.С., Кузьминский А.С.// Хим. выс. энергий. 1967. Т.1.№3.С.248.
3. Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тупиков В.И.// ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.Химия. 1972.
4. Jürgen Kapp, Milan Remko, Paul von Ragúé Schleyer// JACS 1996. 118. 5745-51. H_2XO and $(\text{CH}_3)_2\text{XO}$ Compounds (X= C, Si, Ge, Sn, Pb) Double bonds vs Carbene-like structures –Can the metal compounds exist at all?
5. Kudo T., Nagase S.// J.Phys.Chem 1984, 88, 2833
6. Robert Withnall and Lester Andrews// Infared Spectroscopic Evidence for Silicon-Oxygen Double Bonds: Silanone and the Silanoic and Silicic Acid Molecules.// J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 2567-2568
7. Белевский В.Н. Докторская диссертация 1989.
8. Фельдман В.И.// Матричная изоляция и матричная стабилизация в химии высоких энергий. гл.4 с.288-367, в сб. Экспериментальные методы химии высоких энергий. Издательство Московского университета. 2009 г.

**ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ
ДИЦИКЛОБУТИЛА В ОБЛУЧЁННЫХ ПРИ 77 К ФРЕОНАХ:
ДАННЫЕ ЭПР И ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ**

**Нэй Вин Тун¹, И.Ю. Шапин^{1,2}, А.В. Фионов³, А.И. Нехаев²,
А.Л. Максимов^{2,3}**

¹Российский Химико-Технологический Университет

им. Д.И. Менделеева, г. Москва, e-mail: nau.win2011@yandex.ru

*²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
г. Москва*

*³Химический факультет Московского Государственного Университета
им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

Представлены результаты изучения спектров ЭПР катион-радикалов (КР) дициклобутила (ДЦБ) во фреонах-11 (CFCl_3) и -113 ($\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$). КР ДЦБ получали с помощью воздействия гамма- или рентгеновский лучей на замороженные при 77 К образцы, которые предварительно вакуумировали при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Начальная концентрация ДЦБ была равна 0.01, 0.1, 1 и 10 %. Время воздействия облучения варьировали от 5 минут до 20 часов. Поглощённая доза составляла от 1 до 10 кГр. Разные источники ионизирующего излучения имели сильно различающуюся мощность.

Найдено, что во фреоне-113 при 77 К КР ДЦБ (триплет с расщеплением 24 Гс (2Н)) перегруппировываются в КР бицикло[3.3.0]октана (5.2 (2Н_α) и 19.9 (4Н_β)) КР бицикло[3.2.1]октана (35 Гс (4Н_β)) (1 Гс = 0,1 мТл). Относительное содержание этих двух КР было примерно равным. Для регистрации хорошо разрешённого индивидуального спектра ЭПР КР ДЦБ было необходимо, чтобы суммарное время облучения и съёмки спектра не превышало 30 минут. Через 3 часа после окончания облучения в спектре ЭПР линий от КР ДЦБ не остаётся. Поэтому при длительном (20 часов) гамма-облучении регистрировали только спектры ЭПР продуктов перегруппировки КР ДЦБ.

Для отнесения спектров ЭПР КР трёх соединений были проведены расчёты методом MNDO-UHF возможных структур в разных электронных состояниях. Аналогичные расчёты и сравнения были сделаны для КР родственных соединений, которые были известны из литературы.

Установлено, что в первичных КР ДЦБ при 77 К однократно занятая молекулярная орбиталь (ОЗМО) ориентирована вдоль центральной С-С связи, а угол складчатости колец (30 °) близок к значению 33 ° этого угла в исходной молекуле ДЦБ. Таким образом, во фреоне-113 при 77 К происходит фиксация исходного конформационного состава молекул ДЦБ. Предположено, что КР гош- (40 %) и анти- (60 %) конформеров ДЦБ независимо друг от друга перегруппировываются в КР изомерных бициклооктанов.

ВЛИЯНИЕ НЕКОВАЛЕНТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ДНК НА ЦИС-ТРАНС-РАВНОВЕСИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ОКСАКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

П.Г. Пронкин, А.С. Татиколов

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4,
E-mail: tatikolov@sky.chph.ras.ru*

Благодаря зависимости фотофизических свойств от молекулярного окружения и способности нековалентно взаимодействовать с биомакромолекулами (в т.ч. нуклеиновыми кислотами) полиметиновые красители используются в качестве молекулярных зондов [1, 2]. В настоящей работе спектрально-флуоресцентными методами исследовано *цис-транс*-равновесие ряда *мезо*-замещенных оксакарбоцианиновых красителей: 3,3'-диэтилоксакарбоцианиниодид (К1), 3,3'-диэтил-9-метилоксакарбоцианиниодид (К2), 3,3'-диметил-9-этилоксакарбоцианиниодид (К3), 3,3',9-триэтил-6,6'-димер-токсиоксакарбоцианиниодид (К4), 3,3',9-триэтил-5,5'-диметилоксакарбоцианиниодида (К5) в растворах и в комплексе с ДНК.

За счет вращения частей молекулы относительно связей полиметиновой цепи карбоцианиновые красители способны образовывать изомерные формы (на спектрах поглощения *транс*-изомеру соответствует длинноволновая полоса, а коротковолновая – *цис*-). Для незамещенных тиакарбоцианиновых красителей в растворах более выгодным с энергетической точки зрения является полностью *транс*-(ЕЕЕЕ)-изомер [3]. Поскольку на изомерное равновесие влияет полярность среды [4], то взаимодействие *мезо*-замещенных тиакарбоцианиновых красителей с ДНК приводит к смещению *цис-транс*-изомерного равновесия в сторону *цис*-конфигурации, что отчетливо видно по спектрам [5, 6].

Поскольку, в спектрах поглощения *мезо*-замещенных оксакарбоцианиновых красителей не наблюдается отчетливого расщепления полос, для количественной характеристики формы линий применялся метод моментов [7].

$$S^l = \int \nu^l \varepsilon(\nu) / \nu d\nu, \quad (1)$$

$$M^l = 1/s_0 \int \nu^l (\nu - \langle \nu \rangle)^l \varepsilon(\nu) / \nu d\nu, \quad (2)$$

где, S^l и M^l – начальные и центральные моменты соответственно, l – порядок момента (0, 1, 2...), $\varepsilon(\nu)$ – поглощение образца, ν – волновое число, $\langle \nu \rangle$ – первый момент нормированного распределения фотонов, характеризует «центр тяжести» спектральной полосы.

Увеличение концентрации ДНК сопровождается длинноволновыми сдвигами $\langle \nu \rangle$ ($\langle \nu \rangle = S^l/S^0$) для всех красителей на 5 – 12 нм. При увеличении концентрации ДНК ширина спектральной кривой ($\sigma = M^{1/2}$) растет и достигает максимума при $c_{\text{ДНК}} \sim 0.5 - 1.5 \times 10^{-4}$ моль л⁻¹. При дальнейшем росте концентрации ДНК σ К3 – К5 уменьшается, при $c_{\text{ДНК}} = 2.5 \times 10^{-4}$ моль л⁻¹ ширина полос поглощения красителей становится даже несколько ниже исходных значений, что указывает на появление и нарастание (при увеличении концентрации ДНК) длинноволнового компонента в спектрах поглощения.

В отсутствие ДНК спектры возбуждения флуоресценции красителей мало отличаются, в присутствии ДНК этот сдвиг увеличивается (у К5 до 4 – 5 нм; $\lambda_{\text{max}} = 502$ и 507 нм в спектрах поглощения и возбуждения флуоресценции, соответственно). Спектры возбуждения флуоресценции К1 – К5 показали, что флуоресценция красителей, находящихся в комплексе с ДНК, определяется главным образом флуоресценцией *транс*-изомеров.

Взаимодействие с ДНК приводит к сдвигу изомерного равновесия оксакарбоцианинов в сторону *транс*-изомера. Связывание *транс*-изомера с ДНК приводит к значительному росту флуоресценции, что делает *мезо*-замещенные оксакарбоцианиновые красители интересными в качестве флуоресцентных зондов для ДНК.

Авторы выражают благодарность проф. Б.И. Шапиро (НЦ НИИХИМФОТОПРОЕКТ) за предоставление полиметиновых красителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00647а).

Литература

1. Goncharuk E.I., Borovoy I.A., Pavlovich E.V., Malyukin Yu.V., Grischenko V.I. // Biopolymers and Cell. 2009. Vol. 25. N 6. P. 484.
2. Малыхин Ю.В., Боровой И.А., Кавок С.А., Геращенко Н.Л., Погребняк Н.Л., Ефимова С.Л., Лебедева А.Н. // 2007. Биофизика. Т. 52, № 4, С. 667.
3. Колесников А.М., Михайленко Ф.А. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 3. С. 466.
4. Khimenko V., Chibisov A.K., Görner H. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 39. P. 7304.
5. Пронкин П.Г., Татиколов А.С., Аниковский М.Ю., Кузьмин В.А. // Химия Высоких Энергий. 2005. Т. 39, № 4, С. 280.
6. Акимкин Т.М., Татиколов А.С., Ярмолюк С.М. // Химия Высоких Энергий. 2011, Т. 45, № 3, С. 252.
7. Дядюша Г.Г., Ищенко А.А. // Журнал прикладной спектроскопии. 1979. Т.30. №6.

ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭТАНОЛЬНЫХ, ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ КУМАРИНОВ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ

И.Г. Антропова^{*}, Г.М. Зимина^{**}

^{*} *Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева, Москва, antropovai@inbox.ru*

^{**} *Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

Интерес к кумаринам и его производным в последние десятилетия возрос, в особенности – при рассмотрении их в качестве антиоксидантов и радиопротекторов.

В настоящее время производится много различных лекарственных препаратов, в состав которых входят антиоксиданты. Одним из таких антиоксидантов является кумарин (Coum). Кумарины и их производные проявляют противоопухолевую, противовоспалительную, антиаллергическую активность, а кумарин проявляет довольно высокую биологическую активность, в том числе антикоагулирующую, спазмолитическую и другие свойства.

Проблема действия ионизирующей радиации, особенно малых доз, и защита от неё продолжает по-прежнему оставаться одной из фундаментальных проблем в комплексе медико-биологических наук. Воздействие ионизирующего излучения в химии высоких энергий использовано для генерации реакционно-способных окислительно-восстановительных частиц в растворах. Для моделирования процессов окисления, протекающих в результате стрессового воздействия на кумарины, использовали радиационно-химические методы.

Для выявления влияния структуры организации среды на радиационно-химические превращения кумаринов, а также на их антиоксидантную активность, было проведено изучение поведения кумаринов в различных органических и водно-органических системах. В работе использован спектрофотометр марки СФ-2000; $l = 0,1$ см; спирт – этанол. Гамма-облучение проведено на кафедре химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ имени Д.И. Менделеева с применением установки РХМ-γ-20 в интервале доз от 0,2 кГр до 50 кГр.

Известно, что под действием стрессовых факторов образуются свободные радикалы, которые могут вызывать повреждения функционально-важных молекул. Способность антиоксидантов взаимодействовать со свободными радикалами и превращать их в неактивные продукты может уменьшить характер повреждения, выступая в роли защитного агента. Однако данных о комплексообразовании группы кумаринов с ионами металлов и поведении молекул кумаринов с ионами металлов под действием гамма-облучения в аэрированных условиях отсутствуют, что явилось основой для данного исследования.

Ионы металлов входят в состав большого числа активных центров клетки, и без них существование клетки не представляется возможным [1], и поэтому их возможное влияние на активность фенолов необходимо учитывать. В комплексообразовании участвуют те же гидроксильные группы, что участвуют во взаимодействии со свободными радикалами. Таким образом, ионы металлов могут изменять антирадикальную активность. Следовательно, является актуальным исследование влияния ионов металлов на протекторную активность полифенолов, что и легло в основу данной работы.

В работе использованы этанольные и водно-этанольные растворы кумаринов: кумарин, 4-гидроксикумарин, 8-нитрозоэскулетин. Электронные спектры оптического поглощения кумаринов в этанольных растворах представлены на рис. 1.

С использованием ниже представленной методики в ограниченном спектральном интервале от 260 нм до 400 нм выделено несколько основных полос поглощения для спиртовых растворов всех изученных нами производных кумаринов.

Разложение сложного спектра, образованного суммой гауссиан, на составляющие. Как известно [2], электронные спектры поглощения представляют

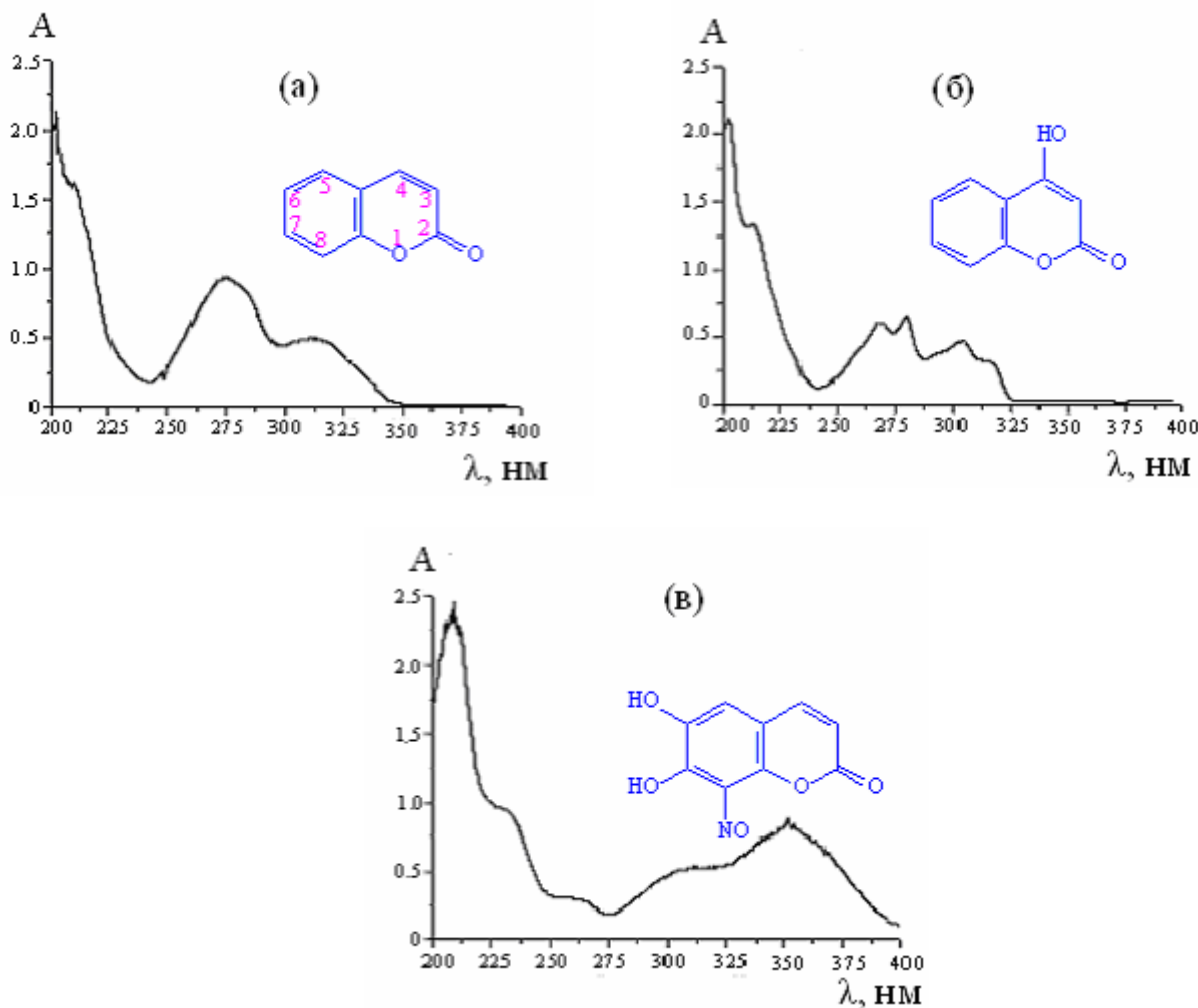


Рис. 1. Спектры оптического поглощения исходных этанольных растворов кумаринов: (а) – кумарин, (б) – 4-гидроксикумарин, (в) -8-нитрозоэскулетин

собой сумму полос, налагающихся друг на друга. При наличии сложного спектра поглощения $A = f(\lambda)$ представляется возможным разложить его на индивидуальные компоненты, если предположить, что при представлении этого спектра в виде $A = f(\nu)$, где ν – волновое число, спектральные полосы становятся симметричными относительно ν_{max} и могут быть выражены суммой кривых Гаусса:

$$\bar{A} = \sum_{j=1}^n \alpha_j A_{j\max} \exp \left[-\frac{(\nu - b_j)^2}{\delta_j^2} \ln 2 \right], \quad (1)$$

где $\bar{A}$ – величина суммарной оптической плотности, определённая из эксперимента; α_j – доля j -компоненты; $A_{j\max}$ – максимальное значение оптической плотности индивидуальной полосы; b_j – положение максимума этой полосы; δ_j – ширина на полувысоте; $\nu = 1/\lambda$ – волновое число, см^{-1} . Для индивидуальной гауссовой полосы уравнение (1) примет следующий вид:

$$A_1 = A_{\max 1} \exp \left[-\frac{(\nu - b_1)^2}{\delta_1^2} \ln 2 \right]. \quad (2)$$

Для определения положения максимума первой полосы поглощения и значения полуширины уравнения (2) прологарифмируем, а затем продифференцируем и заменим дифференциалы конечными превращениями:

$$\ln A_1 = \ln A_{\max 1} - \frac{(v - b_1)^2}{\delta_1^2} \ln 2, \quad (3)$$

$$\frac{\Delta \ln A_1}{\Delta v} = -2(v - b_1) \frac{\ln 2}{\delta_1^2}, \quad (4)$$

после чего получаем линейную зависимость $\left(\frac{\Delta \ln A_1}{\Delta v} \right) = f(v)$. Далее можно построить указанную зависимость по экспериментальным данным и, экстраполируя линейный её участок до пересечения с осью абсцисс в точке v_0 , определить b_1 , т.е. положение максимума первой гауссовой полосы: $\frac{\Delta \ln A_1}{\Delta v} = 0$. Следует также построить дополнительную зависимость $\ln A_1 = f(v - b_1)^2$ по уравнению (3) и, зная значение b_1 , рассчитать все величины A_1 , принадлежащие первой индивидуальной полосе. Затем несложно определить $\delta_1, A_{1\max}$. Из суммарного экспериментального спектра поглощения $\bar{A} = f(v)$ следует вычесть значения $A_1 = f(v)$ и полученную разность также разложить на индивидуальные гауссовы полосы.

На примере азрированных 10^{-3} моль/л растворов кумаринов в спиртовых и водно-спиртовых матрицах зарегистрированы стационарные спектры поглощения в области 210 нм до 350 нм. Для идентификации спектральных характеристик использована методика разделения сложных полос поглощения на индивидуальные гауссовы компоненты. Установлено, что в зависимости от состава растворов значение $\lambda_{\max 1}$ *Сом* меняется: в этаноле, воде, 40%-ном этаноле определены $\lambda_{\max 1} = 274,7$ нм; 277,0 нм; 277,4 нм, соответственно. Для каждого выделенных полос поглощения определены энергии электронных переходов: значения полуширин $\Delta W_{1/2}$, равные 0,56 эВ для *Сом* в этаноле и 0,65 эВ – в воде (рис. 2).

При изучении влияния металлов на направление окислительных реакций в присутствии природных флавоноидов методом импульсного радиолиза была установлена роль лабильных оксокомплексов флавоноидов с ионами металлов переменной валентности в этих системах [Ревина А.А., 2002 г.].

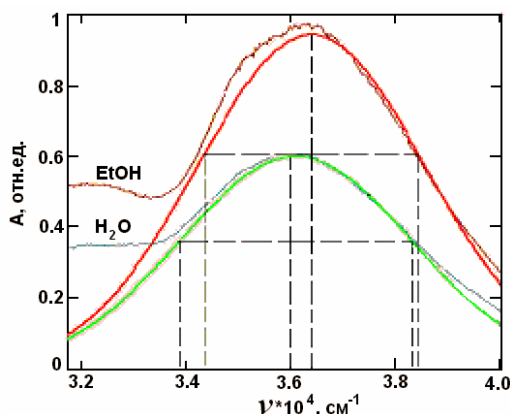


Рис. 2. Спектры оптического поглощения кумарина в водном и этанольном растворах

Из-за сложности последовательных реакций, протекающих в растворах при формировании комплексов [3], задача изучения количественных закономерностей в данной работе не ставилась. На рис. 3 представлены спектры оптического поглощения исходных спиртовых растворов 8-NO-Esc в присутствии ионов меди(II). Обнаружена новая, характерная для металлокомплекса $[8\text{-NO-Esc}]:[\text{Cu}^{2+}]$ полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} \approx 410$ нм. зарегистрированы комплексы кумаринов с ионами металлов переменной валентности: меди(II), железа(II), кобальта(II), цинка(II).

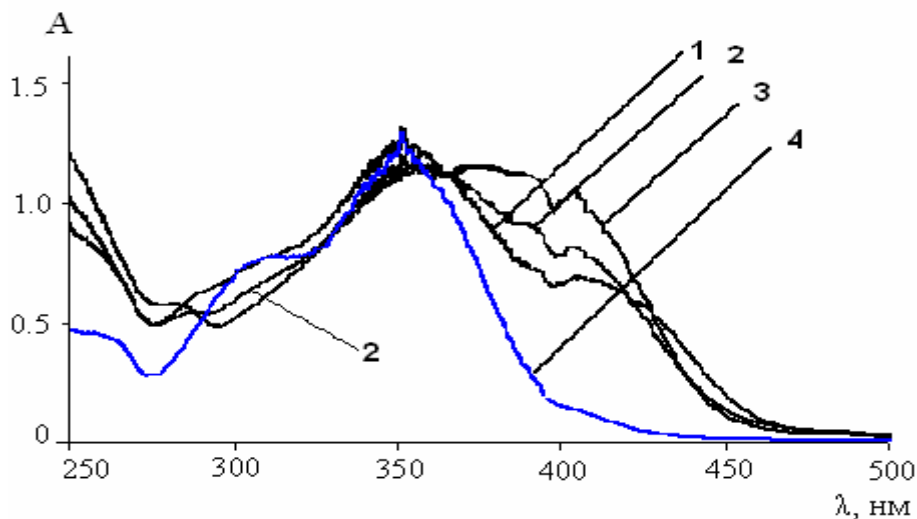


Рис. 3. Спектры оптического поглощения 8-NO-Esc в этанольных растворах в присутствии ионов меди(II) при 8-NO-Esc:Cu(II),(мл): 1 - 1:0.2; 2 – 1:0.5; 3 – 1:0.9; 4 – исходный раствор без ионов меди(II). $l = 10$ мм.

В суммарном сложном спектре металлокомплекса с мольным содержанием $[8\text{-NO-Esc}]:[\text{Cu(II)}] = 1:0.2$, используя методику, нами выделены индивидуальные полосы, представленные на рис. 4; выделена новая дополнительная полоса комплекса $[8\text{-NO-Esc}]\dots\text{Cu}^{2+}$ с максимумом при 412.73 нм.

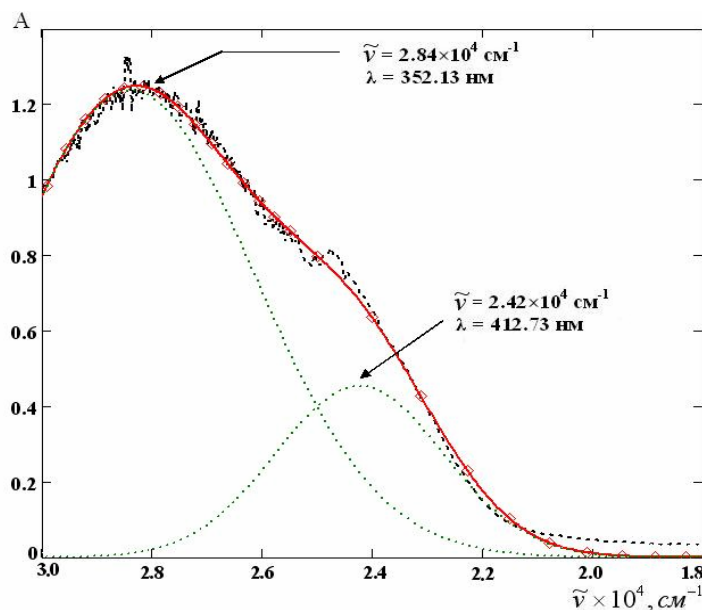


Рис. 4. Разложение суммарного спектра поглощения металлокомплекса $[8\text{-No-Esc}]:[\text{Cu(II)}] = 1:0.2$ в водно-спиртовых растворах на индивидуальные полосы

Радиационная устойчивость кумаринов и их металлокомплексов резко различаются: уменьшение содержания комплексов на 60% происходит при дозах облучения до $D \approx 1$ кГр, самих кумаринов – только на 10%.

Показано, что радиационная чувствительность металлокомплексов кумаринов, и, соответственно, их протекторные свойства отличаются от кумаринов. Следовательно, при введении микроэлементов в облучаемые модельные системы, содержащие кумарин, за счёт комплексообразования увеличивается акцепторная способность кумаринов, что свидетельствует о более высокой радиационной чувствительности металлокомплексов к действию ионизирующего излучения.

По данным только стационарных методов облучения и определения конечных продуктов радиолиза трудно делать выводы относительно механизма первичных актов взаимодействия ионизирующего излучения с молекулами кумаринов и их комплексов с металлами, так как в пострadiационные периоды могут протекать сложные процессы превращения продуктов радиолиза до регенерации исходных соединений, дополнительных разрушений не только продуктов, но и исходных молекул.

Список литературы

1. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С., Книжник А.З., Михайличенко Н.И. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. -М.: Высшая школа, 1993. -560 с.
2. Яцимирский К.Б., Малькова Т.В. // Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / Под ред. В.М. Вдовенко М.-Л.: Химия, 1964. С. 102.
3. Петряев Е.П., Коваленко Н.И., Саскевич Г.Г., Шадыро О.И. Радиолиз водных растворов этиленгликоля в присутствии ионов Со (II) // Химия высоких энергий. - 1982. – Т. 16. - № 1. – С. 24-26.

ОПТИМИЗАЦИЯ АНАЛИЗА ЭЛЮАТА ГЕНЕРАТОРА ГАЛЛИЯ-68 МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ДИАГНОСТИЧЕСКИХ РФП

Л.М. Козлова, А.Б. Брускин, М.А. Богородская

***Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, metafora9122@gmail.ru***

На сегодняшний день позитронно-эмиссионная томография - наиболее информативный метод радионуклидной диагностики, обеспечивающий пространственное разрешение, возможность измерения абсолютной активности в исследуемом органе, количественную оценку физиологических процессов. В этом методе используются изотопы ^{11}C , ^{13}N , ^{15}O , ^{18}F и др., а для их получения необходимо наличие циклотрона непосредственно в клиническом учреждении. Это значительно увеличивает стоимость эксплуатации ПЭТ-центра и, соответственно, стоимость самого обследования. Поэтому экономически более выгодно иметь генератор позитрон-излучающего радионуклида и набор реагентов для получения требуемого

радиофармацевтического препарата непосредственно в клинической лаборатории. Одной из самых перспективных генераторных пар, используемых в ПЭТ, является $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$, она обладает наилучшими совокупными характеристиками. Однако, для успешного синтеза радиофармацевтических препаратов (РФП) на основе меченных ^{68}Ga биоконъюгатов, элюат генератора $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ должен соответствовать ряду требований, и в первую очередь – быть высокой степени чистоты от примесей химических элементов. Присутствие в рабочем растворе ^{68}Ga примесей металлов, таких как Cd^{2+} ; Co^{2+} ; Cu^{2+} ; In^{3+} ; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Lu^{3+} ; Ni^{2+} ; Zn^{2+} уже в количестве 1мкмоль/л неприемлемо для получения качественного РФП.

Табл.1 Результаты атомно-адсорбционного анализа элюата ^{68}Ga

Элемент	с, мкг/л	с, мкг/л
Fe	3596,9	3600
Cu	3029,7	3000
Zn	1210,9	1200
Ti	520,5	520
Ni	110,0	110
Cr	78,5	80
Al	29,3	30

Таким образом, изучение различных методов анализа элюата генератора $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ является актуальной задачей. В данной работе была изучена возможность применения метода капиллярного электрофореза для анализа элюата генератора $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ на содержание катионов железа, цинка и меди.

Основными целями работы являлась адаптация прибора капиллярного электрофореза Капель-105М для анализа элюата генератора $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ на примесные ионы и опробование различных литературных методик для этого анализа.

Капиллярный электрофорез (Capillary Electrophoresis, CE) — метод разделения, реализуемый в капиллярах и основанный на различиях в электрофоретических подвижностях заряженных частиц как в водных, так и в неводных буферных электролитах. Метод основан на различии электрофоретических подвижностей, определяемых катионов (как правило, в виде комплексов) в среде ведущего электролита.

Достоинствами метода являются: небольшой объем пробы (1–20 нл), одновременное определение многих катионов, высокая селективность и чувствительность, простота подготовки проб и их малый объем, коммерческая доступность.

В ходе работы были испробованы методики с различными ведущими электролитами, исследовано влияние величины напряжения, подающегося на капилляр во время анализа, влияние присутствия органических растворителей и влияние объема ввода пробы на величину выходящего сигнала.

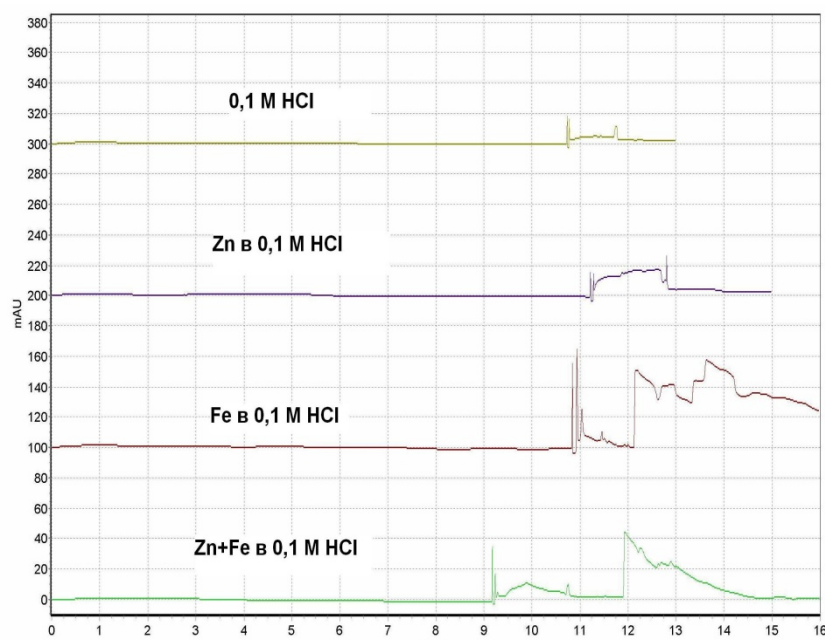


Рис.1. Электрофореаграмма растворов катионов металлов с ведущим электролитом, состоящим из водного раствора ацетата аммония и ЭДТА

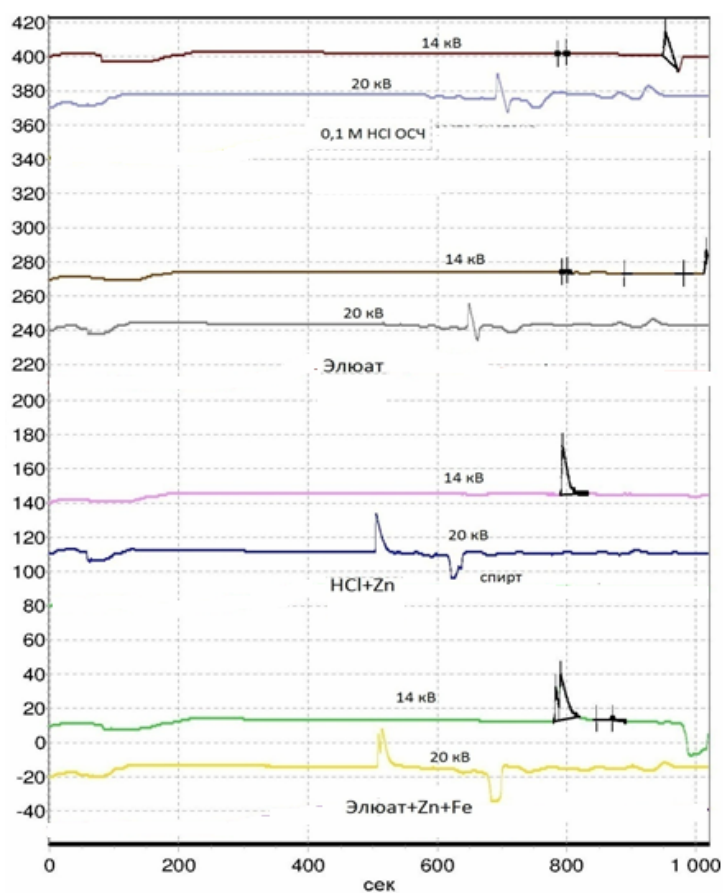


Рис.2 Влияние величины напряжения на время выхода пиков

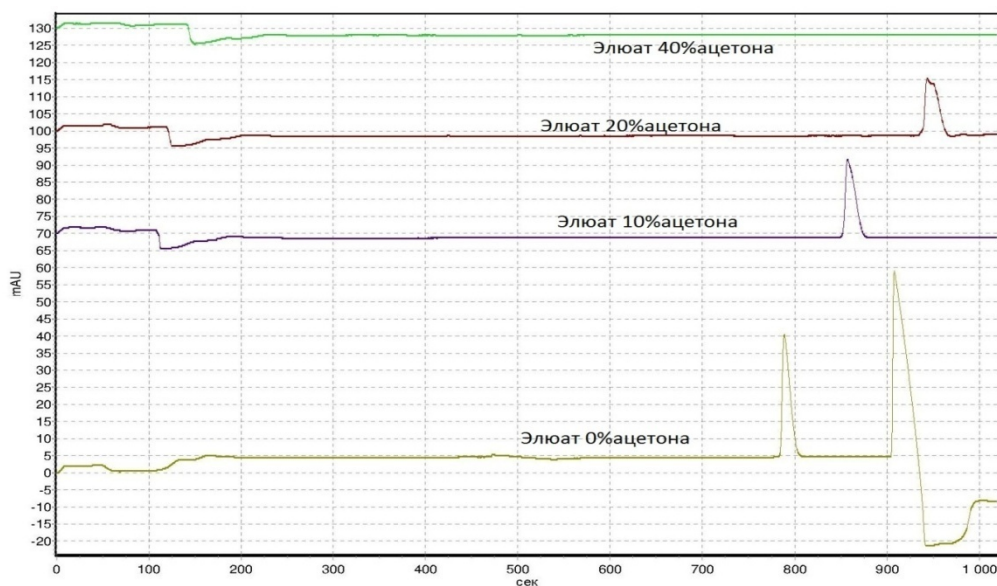


Рис.3 Влияние концентрации ацетона на величину пиков

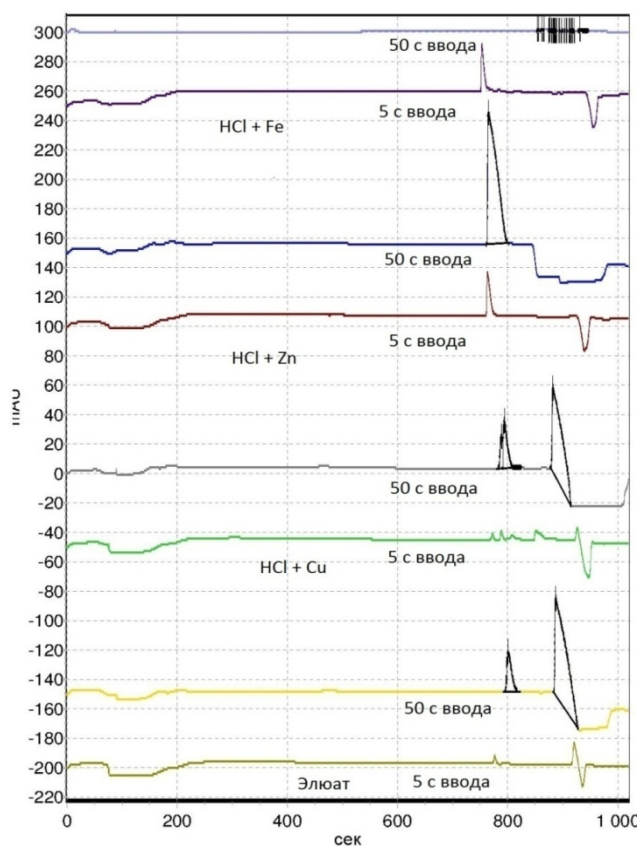


Рис. 4. Влияние времени ввода пробы на разрешение пиков

Результатом настоящей работы явилась адаптация прибора "Капель 105М" для анализа элюата генератора $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$. Определены оптимальные условия анализа элюата генератора $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ на содержание примесных катионов Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} : состав ведущего электролита (0,2 М ацетата аммония, 0,0005 М раствора о-фенантролина и 0,01 М солянокислого гидроксиламина); время ввода пробы (5 с давлением в 10 мбар); напряжение, подаваемое на капилляр 14 кВ (с положительной полярностью); длина волны детектирования: 200 нм). Предел обнаружения 10 мкг/мл.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДЕКАВОЛЬФРАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИСПРОЗИЯ

И.И. Иванов, Е.А. Серёгина, Г.В. Тихонов

*Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, Обнинск,
iivanov@ippe.ru*

Для решения различных технологических задач, таких, как накачка лазерных сред и осуществление фотохимических синтезов, требуются мощные источники оптического излучения. Одним из видов таких источников является ядерно-оптический преобразователь, устройство, в котором энергия цепной реакции деления напрямую преобразуется в энергию оптического излучения. Ядерно-оптические преобразователи сочетают в себе автономность и большую энергоёмкость, что делает их перспективными источниками накачки лазеров большой мощности.

С целью создания ядерно-оптического преобразователя для накачки жидкостного неодимового лазера (рабочее тело – жидкость $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$) нами проводится поиск подходящих жидких люминофоров. Жидкие люминофоры, содержащие делящийся материал в растворённом состоянии, позволяют достигать высоких концентраций активатора и осуществлять гомогенное возбуждение среды люминофора осколками деления. В данной работе рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства водных растворов декавольфраматных комплексов диспрозия.

Декавольфраматные комплексы лантаноидов являются соединениями, содержащими в своём составе комплексный анион со структурой Пикока-Викли $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$. Структура этого аниона представлена на рис. 1 (Ln-Dy).

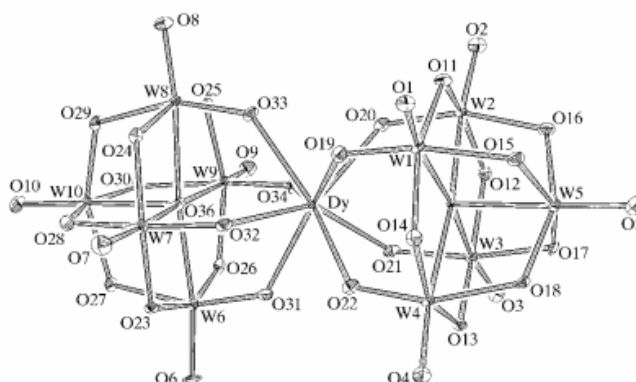


Рис. 1. Строение аниона $\text{DyW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ [1].

Водные растворы $\text{Na}_9\text{DyW}_{10}\text{O}_{36}$ и $\text{Na}_8\text{HDyW}_{10}\text{O}_{36}$ готовили путём растворения вольфрамовой кислоты в водном растворе гидроокиси натрия при нагревании (мольное отношение $\text{H}_2\text{WO}_4\text{:NaOH}=5\text{:}6$ и $10\text{:}11$ соответственно) с последующим добавлением водного раствора $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (также при нагревании, по каплям при тщательном перемешивании) и отделением образующихся в незначительном количестве осадков. Также исследовали растворы, приготовленные растворением в воде кристаллических образцов.

Измеренные значения времени жизни возбуждённого состояния Dy^{3+} при концентрациях декавольфраматных комплексов 0.05 и 0.007 моль/л совпадают и равны 43 мкс, что указывает на отсутствие заметной диссоциации комплексов при таком разбавлении. Это значение времени жизни совпадает с таковым, полученным в работе [2].

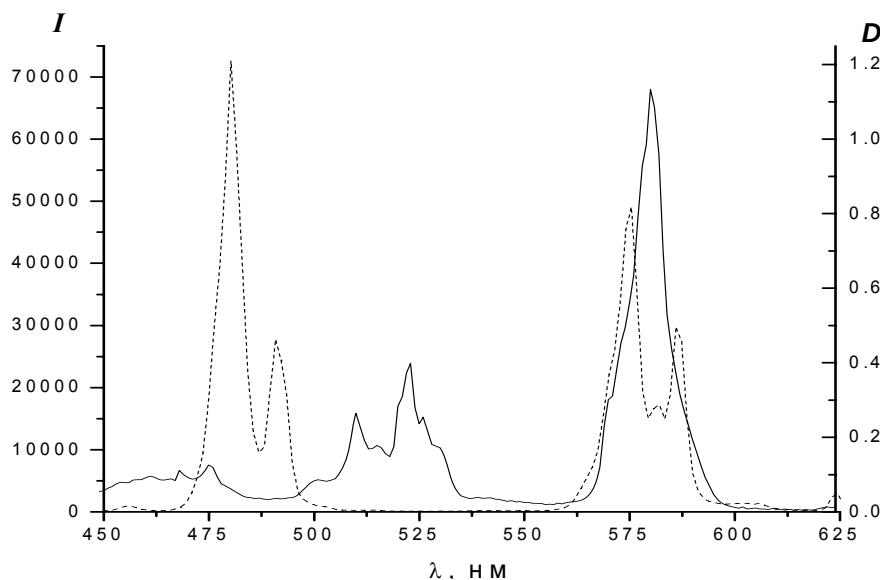


Рис. 2. Спектр люминесценции Dy^{3+} в водном растворе $Na_9DyW_{10}O_{36}$ (пунктирная линия) и спектр поглощения Nd^{3+} в лазерной жидкости (сплошная линия)

Спектр люминесценции Dy^{3+} в водном растворе $Na_9DyW_{10}O_{36}$ и спектр люминесценции Nd^{3+} в лазерной жидкости представлены на рис. 2. Видно, что спектры значительно перекрываются, т. е. ионы Nd^{3+} хорошо поглощают люминесцентное излучение Dy^{3+} .

Спектр возбуждения Dy^{3+} в водном растворе $Na_9DyW_{10}O_{36}$ представлен на рис. 3 кривая 1. В спектре возбуждения присутствует широкая полоса (250-330 нм), обусловленная переносом энергии возбуждения с вольфраматного лиганда на Dy^{3+} . Наличие переноса энергии с лиганда позволяет ожидать большей эффективности возбуждения Dy^{3+} тяжёлыми заряженными частицами. Отметим, что перенос энергии с вольфраматного лиганда на Dy^{3+} в кристаллах $Na_9DyW_{10}O_{36} \cdot nH_2O$ наблюдался и ранее [1, 3], однако в водных растворах декавольфраматных комплексов Dy^{3+} он обнаружен, по-видимому, впервые. Необходимо отметить, что спектры возбуждения и люминесценции водных растворов $Na_9DyW_{10}O_{36}$ (pH=7.4–6.4) совпадают, т. е. небольшое варьирование кислотности не приводит к заметным изменениям спектральных характеристик.

Для получения активированного диспрозием жидкого урансодержащего люминофора в дистиллированной воде последовательно растворяли смесь $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ с $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5.5H_2O$ (в мольном отношении 1:1) и $Na_9DyW_{10}O_{36} \cdot nH_2O$. $[UO_2^{2+}] = 0.04$ М, $[Dy^{3+}] = 0.03$ М, pH полученного раствора 6.85. Спектры возбуждения и люминесценции приготовленных и исследованных растворов представлены на рис. 3.

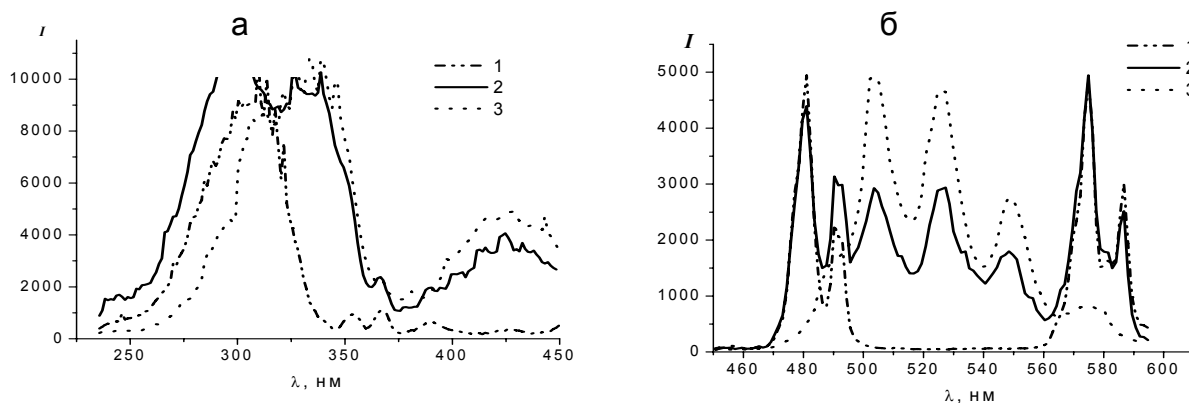


Рис. 3. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б). Спектры возбуждения регистрировали на длинах волн 575 нм (1, 2) и 527 нм (3). Спектры люминесценции растворов измеряли при возбуждении светом с $\lambda = 270$ нм (1, 2) и 414 нм (3).

Как видно из рис. 3, при регистрации спектров возбуждения на длине волны 575 нм, наблюдается интенсивная люминесценция в области, совпадающей с полосой возбуждения Dy^{3+} в водном растворе $\text{Na}_9\text{DyW}_{10}\text{O}_{36}$ без урана. Это позволяет предположить, что в жидком урансодержащем люминофоре поливольфрамат-ионы также сенсibiliзируют люминесценцию Dy^{3+} . Это предположение подтверждается спектрами люминесценции (рис. 3б). При длине волны возбуждающего света 270 нм спектр люминесценции состоит из чётко выраженных пиков Dy^{3+} и пиков UO_2^{2+} . При длине волны возбуждающего света 414 нм (характерная полоса поглощения UO_2^{2+}) в спектре люминесценции присутствуют только пики UO_2^{2+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Калужской области (проект № 12-03-97561).

Список литературы

1. K. Sawada and T. Yamase. Nonasodium decatungstodysprosate pentatriacontahydrate. –Acta Crystallographica C, 2002, vol. 58. – i149 p.
2. А.Б. Юсов, А.М. Федосеев. Влияние молекул воды на фотолюминесценцию $\text{Sm}(\text{III})$ и $\text{Ln}(\text{III})$ в комплексах с поливольфраматными лигандами. –Журнал прикладной спектроскопии, 1988, т. 49, № 6. –929 с.
3. J. Wang, F. Liu et al. Luminescence properties of rare earth-polyoxometalate thin film deposited by sol-gel process. –Material Letters, 2002, vol. 56. –300 p.

РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ДИСПРОЗИЯ В УРАНСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОСТЯХ

Е.А.Серёгина, Г.В.Тихонов

***ГНЦ РФ - Физико-энергетический институт им. А.И.Лейпунского,
г. Обнинск, elena.seregina@mail.ru***

При исследовании люминесцентных свойств трехвалентных ионов лантаноидов повышенный интерес вызывают апротонные растворы. Благодаря высоким квантовым выходам люминесценции и яркой люминесценции ряда лантаноидов под действием ионизирующего излучения на основе таких растворов могут быть созданы эффективные преобразователи энергии осколков деления ядер в энергию оптического излучения. Результаты исследования радиолюминесценции диспрозия приведены в данной работе.

Апротонные растворы $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Dy}^{3+}$ были синтезированы отдельным способом. Концентрации компонент оценивали гравиметрическим, а для окрашенных ионов дополнительно спектрометрическими методами. Были приготовлены две серии образцов: I - с $[\text{Dy}^{3+}]$ от 0.15 до 0.58 моль/л и $[\text{}^{235}\text{UO}_2^{2+}] = 0.074$ моль/л; II - с $[\text{}^{235}\text{UO}_2^{2+}]$ от 0.011 до 0.068 моль/л и $[\text{Dy}^{3+}] = 0.27$ моль/л. Спектры поглощения растворов $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Dy}^{3+}$ и $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Dy}^{3+}$ регистрировали в диапазоне длин волн 340–1500 нм спектрофотометром СФ-20М, работающем в режиме on-lain с ПК. С использованием монохроматора МДР-23М исследованы фотолюминесцентные и радиолюминесцентные свойства в зависимости от $[\text{Dy}^{3+}]$ и $[\text{}^{235}\text{UO}_2^{2+}]$. Время жизни метастабильного уровня $^4\text{F}_{9/2}$ иона диспрозия измеряли на τ -метре, выделяя длину волны 574 нм, соответствующую переходу $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$. При увеличении $[\text{Dy}^{3+}]$ τ уменьшалось примерно на 30 %, а присутствие $[\text{}^{235}\text{UO}_2^{2+}]$ оказывало слабое влияние на τ и на интенсивность люминесценции диспрозия. Радиолюминесценция Dy^{3+} происходила под действием гомогенного облучения раствора α -излучением изотопов урана, обогащенного до 95 % по ^{235}U . Спектры радиолюминесценции практически совпадали со спектрами фотолюминесценции Dy^{3+} . Спектры радиолюминесценции были обработаны по методике [1]. Получены данные о зависимости квантового выхода радиолюминесценции $\eta_{\text{р}}$, конверсионной эффективности χ и радиационно-химического выхода G возбужденных ионов диспрозия в апротонных растворах $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Dy}^{3+}$. Отмечена тенденция к росту всех найденных параметров с увеличением $[\text{Dy}^{3+}]$ до 0.3 моль/л. При более высоких концентрациях наступает эффект насыщения таких важных для преобразователя энергии характеристик как квантовый выход и конверсионная эффективность раствора. По предварительным данным максимальная величина конверсионной эффективности Dy^{3+} составила 0.6 % для переходов с метастабильного уровня $^4\text{F}_{9/2}$ на все низлежащие уровни и 0.1 % для перехода $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ с 574 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Калужской области (проект № 12-03-97561).

Список литературы

1. Д. В. Кабаков, С. В. Киселев, Е. А. Серёгина, Г. В. Тихонов. Радиационно-химический выход возбужденного неодима(III) в лазерных жидкостях $\text{POCl}_3\text{-MCl}_n\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ (M: Ti, Zr, Sn, Sb) – ХВЭ, 2007, т. 41, № 2, с. 1-7.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $\text{Nd}^{3+}(\text{Dy}^{3+})$ В РАСТВОРАХ ОКСИХЛОРИДА ФОСФОРА

Г.В. Тихонов, Е.А. Серёгина

ГНЦ РФ-ФЭИ, Обнинск, tigen@ipre.ru

Для исследования преобразования энергии осколков деления в оптическое и лазерное излучение разработаны радиационностойкие лазерные жидкости $\text{POCl}_3\text{-MCl}_x$ (где MCl_x – кислота Льюиса; М: В, Al, Tl, Bi, Si, Ti, Zr, Sn или Sb), активированные Nd^{3+} и $^{235}\text{UO}_2^{2+}$ [1-2].

Установлено, что радиационно-химический выход Nd^{3+} в возбужденном состоянии $^4F_{3/2}$, $G(\text{Nd}^{3+*})$, при гомогенном возбуждении растворов α -излучением урана возрастает с уменьшением сродства M^{x+} к кислороду пропорционально концентрации Nd^{3+} и достигает 1, 1.5 и 1.9 возб. ион/100 эВ в $\text{POCl}_3\text{-TiCl}_3\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$, $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ и $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ соответственно, при $[\text{Nd}^{3+}] = 0.35$ моль/л. В растворах с Ti^{3+} , который имеет наименьшее сродство к кислороду среди M^{x+} , $G(\text{Nd}^{3+*})$ не зависит от соотношения $[\text{TiCl}_3]/[\text{Nd}^{3+}]$, тогда как в других лазерных жидкостях возрастает с увеличением относительной концентрации MCl_x до $[\text{MCl}_x]/[\text{Nd}^{3+}] \approx 3$.

Обнаружено, что полоса люминесценции Nd^{3+} , соответствующая лазерному переходу $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, сужается с уменьшением эффективного ионного радиуса M^{x+} : $\Delta\lambda_{1/2}$ уменьшается от ~ 12 нм в растворах $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4$ и $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ до 5.2 нм в растворах $\text{POCl}_3\text{-BCl}_3$. Как следствие, возрастает сечение вынужденного излучения для лазерного перехода и эффективность накачки верхнего лазерного уровня $^4F_{3/2}$ Nd^{3+} при гомогенном возбуждении $\text{POCl}_3\text{-}^{10}\text{BCl}_3\text{-Nd}^{3+}$ продуктами ядерной реакции $^{10}\text{B}(n, \alpha)^3\text{H}$ [3].

Показано, что свойства лазерных жидкостей практически не изменяются после импульсного облучения на реакторе БАРС-6 при мощности поглощённой дозы до 10^8 Гр/с и поглощённой дозе до $5 \cdot 10^4$ Гр, а лазеры с оптической накачкой на $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$ и $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ стабильно работали при синхронизованном облучении светом Хе-лампы и мощным излучением реактора с $1.8 \cdot 10^{17}$ н/см²·с и $\tau_{\text{имп}} = 180$ мкс. При этом энергия генерации лазеров возрастала до 30 %.

Лазерные жидкости $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$, $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-Nd}^{3+}$ и $\text{POCl}_3\text{-BCl}_3\text{-Nd}^{3+}$ могут быть использованы в лазерных системах с ядерно-оптической накачкой. В качестве активатора материала конвертора предлагается использовать Dy^{3+} . Полоса люминесценции Dy^{3+} (переход $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$) перекрывается с интенсивной полосой поглощения Nd^{3+} (переходы $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$). Dy^{3+} интенсивно люминесцирует в урансодержащих $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4$ и водном паравольфраматном растворах.

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Калужской области (проект № 12-03-97561).

Список литературы

1. Дьяченко П.П., Серёгина Е.А., Тихонов Г.В. Патент № 2398324 РФ, 2010.
2. Тихонов Г.В. Патент № 2442253 РФ, 2012
3. Тихонов Г.В., Серёгина Е.А. Синтез и свойства лазерных жидкостей на основе $\text{POCl}_3\text{-BCl}_3$ // Радиохимия. 2012. Т. 52.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Р.Д. Соловов, Е.В. Абхалимов, Б.Г. Ершов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, abkhalimov@ipc.rssi.ru*

Одной из основных задач современной неорганической химии является поиск методов синтеза наночастиц с контролируемыми размерами, монодисперсным распределением по размерам и возможностью удаления побочных продуктов восстановительных реакций. Используемый в данной работе фотохимический метод [1] восстановления ионов палладия позволяет синтезировать наночастицы (НЧ) с малыми размерами и узким распределением. При этом явным преимуществом является отсутствие побочных продуктов восстановления. Основой метода фотохимического восстановления являются реакции образующихся под действием излучения свободных радикалов, обладающих высоким восстановительным потенциалом. В качестве источника свободных радикалов использовался формиат натрия. При воздействии ультрафиолетового облучения возникал анион-радикал $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ($E^0 = -1.9 \text{ В}$).

Было исследовано влияние различных стабилизирующих агентов (полифосфат и полиакрилат натрия) и исходной концентрации ионов палладия на размер НЧ и их седиментационную устойчивость. Установлено, что «критическая» концентрация ионов палладия, при которой НЧ практически полностью оседают в первые 3 часа после получения, составляет 0.75 ммоль/л. С уменьшением исходной концентрации ионов палладия устойчивость гидрозоля повышается. Показано, что наночастицы палладия, стабилизированные ПФ, более склонны к коагуляции, чем наночастицы, стабилизированные ПА.

НЧ палладия были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и динамического рассеяния света (ДРС). Данные ПЭМ демонстрируют узкое распределение НЧ по размерам. Фотохимическое восстановление ионов палладия позволило получить наночастицы с монодисперсным узким распределением по размерам и средним диаметром менее 10 нм, длительно устойчивых в среде обоих использованных стабилизаторов.

Изучено влияние соотношений концентраций стабилизаторов и металла на устойчивость гидрозолей и показано, что минимальные концентрации полифосфата натрия, предпочтительные с точки зрения устойчивости гидрозолей палладия, на порядок и более превосходят таковые для полиакрилата натрия.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант РФФИ № 12-03-00449-а).

Список литературы

1. A. Henglein // Chem. Mater. 1998. V. 10. pp. 444-450.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Cu-Ag

Е.В. Абхалимов, Б.Г. Ершов

***Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, abkhalimov@ipc.rssi.ru***

Наночастицы (НЧ) типа «ядро-оболочка» $\text{Ag}_{\text{core}}\text{Cu}_{\text{shell}}$ были получены радиационно-химическим восстановлением ионов Cu^{2+} на поверхности частиц серебра. Для того чтобы избежать реакции восстановления ионов Cu^{2+} в объеме раствора [1, 2] нами был использован ацетон, который акцептировал гидратированные электроны, обладающие исключительно высоким восстановительным потенциалом (-2.9 В). В результате при γ -облучении растворов, содержащих изопропиловый спирт и ацетон, генерировались только радикалы $(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{OH}$ (-1.4 В), которые восстанавливали сорбированные на поверхности наночастицы серебра ионы меди.

Для получения биметаллических наночастиц типа «ядро-оболочка» использовали НЧ Ag размером 6 нм, на которых фиксировались слои меди. При восстановлении ионов Cu^{2+} радикалами $(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{OH}$, не способными восстанавливать медь до атомов Cu^0 , в присутствии «затравки» НЧ серебра наблюдалось формирование биметаллических наночастиц $\text{Ag}_{\text{core}}\text{Cu}_{\text{shell}}$ [3]. Показано, что интенсивность полосы поглощения серебра уменьшалась и смещалась в УФ область вследствие оттягивания электронного газа от меди к серебру. Полное исчезновение полосы серебра и появление полосы меди наблюдалось при формировании на поверхности примерно 5 слоев меди. Теоретический расчет подтверждает то, что появление полосы при 565 нм начинается с толщины мантии меди примерно 1 нм, что соответствует 4 монослоям меди.

Изучен процесс одновременного восстановления ионов серебра. γ -Облучение водного раствора, содержащего изопропиловый спирт приводит к образованию гидратированных электронов e^-_{aq} и радикалов $(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{OH}$. Гидратированные электроны способны восстанавливать как ионы серебра, так и меди до атомарного состояния. При одновременном восстановлении ионов Ag^+ и Cu^{2+} вначале происходит образование наночастиц серебра, а затем выделение меди, которая покрывает поверхность серебра. То есть предпочтительно реализуется механизм формирования смешанных наночастиц серебра и меди со структурой «ядро-оболочка».

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант РФФИ № 12-03-31269).

Список литературы

1. Б.Г. Ершов // Изв. РАН, Сер. хим. 1994. сс. 25-29.
2. T. Sosebee, M. Giersig, A. Holzwarth, P. Mulvaney // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1995. V. 99. pp. 40-49.
3. B.G. Ershov, E.V. Abkhalimov // Coll. J. 2009. V. 71. P. 487.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ Ag@Pt и Pt@Ag: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Е.В. Абхалимов, Б.Г. Ершов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, abkhalimov@ipc.rssi.ru*

В последнее время все больший интерес проявляется к металлическим наночастицам со смешанным элементным составом [1-2]. Это объясняется тем, что такие частицы обладают оптическими, электронными и каталитическими свойствами, не характерными для индивидуальных металлов.

Для синтеза биметаллических наночастиц (НЧ) типа «ядро-оболочка» Ag@Pt и Pt@Ag были использованы комбинация методов радиационно-химического [3] и химического восстановления ионов металлов. В качестве ядра биметаллических наночастиц использовались «радиолизные» НЧ серебра и платины.

Изучен процесс восстановления ионов Ag^+ водородом в водных растворах на ядрах наночастиц Pt. В растворах, содержащих наночастицы платины со средним размером 9.5 нм, происходило восстановление ионов Ag^+ водородом с образованием биметаллических НЧ типа «ядро-оболочка» $\text{Pt}_{\text{core}}\text{Ag}_{\text{shell}}$. Показано что увеличение концентрации серебра приводит к увеличению толщины формирующейся на поверхности наночастицы платины серебряной оболочки. По данным ПЭМ средние размеры частиц $\text{Pt}_{\text{core}}\text{Ag}_{\text{shell}}$ при соотношении концентраций $[\text{Pt}]/[\text{Ag}]$ равных 1:1, 1:2 и 1:5 составили 11.9, 13.1 и 16.6 нм соответственно.

Был исследован процесс восстановления Pt(II), осажденной на поверхности «радиолизных» наночастиц серебра, водородом в водном растворе, в результате чего были получены биметаллические НЧ типа «ядро-оболочка» $\text{Ag}_{\text{core}}\text{Pt}_{\text{shell}}$. Данные ПЭМ показали, что полученные НЧ $\text{Ag}_{\text{core}}\text{Pt}_{\text{shell}}$ имели размеры 7-10 нм, при этом толщина платиновой оболочки варьировалась в пределах 1-4 нм в зависимости от количества восстановленной Pt.

Изучены электронные и каталитические свойства наночастиц. В случае $\text{Ag}_{\text{core}}\text{Pt}_{\text{shell}}$ наблюдался размерный эффект в протекании каталитической реакции восстановления водородом метилвиологена. При толщине поверхностного слоя платины меньше 1 нм реакция не происходит. При последующем увеличении толщины платиновой мантии скорость реакции возрастает.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант РФФИ № 12-03-00449-а).

Список литературы

1. Б.Г. Ершов, Е.В. Абхалимов, В.И. Ролдугин, В.В. Высоцкий // Колл. журн. 2010. 72. С. 171-176.
2. C.M. Doudna, M.A. Bertino, and E.Ф. Tokuhira // Langmuir. 2002. V. 18. pp. 2434-2435.
3. B.G. Ershov, E.V. Abkhalimov // Coll. J. 2009. V. 71. P. 487.

ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ СВЧ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Ю.М. Артемкина, В.И. Ермаков, В.В. Щербаков

*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, shcherb@muctr.ru*

Сверхвысокочастотные (СВЧ) технологии уже давно используются в различных секторах экономики, в частности, в медицинской и биотехнологической промышленности и в настоящее время начинают внедряться в атомной энергетике. В результате воздействия электромагнитного излучения СВЧ диапазона на твердые, жидкие или газообразные среды возможно существенное ускорение технологических процессов и значительное сокращение затрат. При этом энергия СВЧ излучения поглощается равномерно по всему объему реакционной смеси. Варьируя параметрами СВЧ облучения, можно избирательно воздействовать на различные компоненты и стадии процесса. Однако эффективное использование СВЧ облучения в химии и в химической технологии тормозится недостаточной разработкой ряда теоретических положений, описывающих взаимодействие электромагнитного поля высокой частоты с веществом. В особенности это касается жидких растворов, в которых протекает значительное количество химико-технологических процессов. В настоящей работе на основе фундаментальных теоретических представлений рассматривается взаимодействие СВЧ электромагнитного поля с водой и другими полярными растворителями в широком интервале температур.

В результате воздействия электромагнитного поля на вещество в нем возникает движение электрических зарядов, а также переориентация в направлении поля постоянных или индуцированных диполей. В СВЧ электромагнитных полях свободные электрические заряды практически не смещаются в веществе, а диполи не успевают следовать за изменением внешнего поля. В результате происходит поглощение диполями электромагнитной энергии. Поглощаемая веществом энергия прямо пропорциональна величине его высокочастотной (ВЧ) удельной электропроводности (ЭП) κ [1]. При этом, поглощаемая электрическая мощность P связана с напряженностью электрического поля E соотношением:

$$P = \kappa E^2. \quad (1)$$

Таким образом, чем больше ВЧ ЭП вещества, тем интенсивнее это вещество поглощает энергию СВЧ поля.

Диэлектрические свойства веществ в переменных электромагнитных полях описываются в терминах комплексной диэлектрической проницаемости (ДП) ϵ^* :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'', \quad (2)$$

где ϵ' – диэлектрическая проницаемость и ϵ'' – коэффициент диэлектрических потерь. Описание зависимости электромагнитных свойств полярных растворителей от частоты, можно проводить также в терминах комплексной ЭП (κ^*) [2]:

$$\kappa^* = \kappa' + j\kappa'', \quad (3)$$

где κ' – активная, κ'' – реактивная составляющие комплексной проводимости κ^* . Эта проводимость связана с величинами ϵ' и ϵ'' соотношением:

$$\kappa^* = j\omega\epsilon_0\epsilon^* = \omega\epsilon_0\epsilon'' + j\omega\epsilon_0\epsilon'. \quad (4)$$

Зависимость активной κ' составляющей комплексной ЭП полярного растворителя от частоты описывается выражением [2]:

$$\kappa' = \frac{\kappa_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \cdot (\omega\tau)^2. \quad (5)$$

В выражении (5) ω – круговая частота поля, τ – время дипольной диэлектрической релаксации, которое характеризует ориентационную подвижность молекул растворителя (чем меньше τ растворителя, тем более подвижны его молекулы). Величина κ_∞ называется предельной ВЧ ЭП полярного растворителя [3]:

$$\kappa_\infty = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{\tau}. \quad (6)$$

При условии $\omega\tau \gg 1$ активная составляющая комплексной ЭП κ' стремится к значению κ_∞ .

Величины ϵ_s и τ [4] и рассчитанные с использованием уравнения (6) значения κ_∞ некоторых полярных растворителей приведены в таблице 1. Сопоставление приведенных значений κ_∞ свидетельствует о том, что растворители с развитой системой водородных связей и, соответственно, с большими величинами ϵ_s располагаются как в верхней (вода, формамид), так и в нижней (N-метилформамид, метанол) частях таблицы 1. В то же время, при переходе от воды к бутанолу наблюдается тенденция значительного возрастания времени дипольной диэлектрической релаксации (увеличение почти в 60 раз), что и вызывает снижение величины предельной ВЧ ЭП. Из таблицы 1 следует, что наиболее интенсивно при условии $\omega\tau \gg 1$ СВЧ воздействие будет оказываться на процессы, протекающие в воде.

Таблица 1

Статическая ДП ϵ_s , время дипольной релаксации τ , предельная высокочастотная ЭП κ_∞ и ВЧ ЭП κ' на частоте 2450 МГц некоторых полярных растворителей;
 $t=25^\circ\text{C}$

Растворитель	ϵ_s [4]	τ , пс [4]	κ_∞ (См/м)	κ' , См/м
Вода	78,35	8,25	84,0	1,33
Формамид	109,5	36,9	26,3	6,41
Диметилформамид	37,1	13,1	25,0	0,96
Диметилацетамид	38,6	15,0	22,8	1,15
Диметилсульфоксид	47,1	19,4	21,5	1,76
Пропиленкарбонат	64,9	42,2	13,6	4,02
N-метилформамид	181	123	13,0	10,2
Метанол	32,6	50,2	5,75	2,38
Этанол	24,3	160	1,34	1,15
Пропанол	20,5	320	0,57	0,55
Бутанол	16,8	474	0,31	0,30

Используемые в технологической практике СВЧ устройства работают, как правило, на частоте 2450 МГц. В таблице 1 приведены также рассчитанные по

уравнению (5) величины ВЧ ЭП полярных растворителей на этой частоте. Мы видим, что только формамид, пропиленкарбонат и N-метилформамид по ВЧ ЭП в 3 – 7 раз превосходят воду. Поэтому в процессах, протекающих в условиях воздействия СВЧ облучения при комнатной температуре, перспективно использовать эти растворители.

В результате поглощения электромагнитного поля происходит активация реагирующих частиц, а также повышение температуры реакционной смеси. Вторым эффектом следует рассмотреть более детально, т.к. с ростом температуры изменяется ВЧ ЭП полярных растворителей [5]. Поскольку только для воды и спиртов получены надежные диэлектрические характеристики в широком интервале частот и температур, рассмотрим влияние температуры на ВЧ ЭП этих полярных растворителей.

В таблице 2 приведены значения ВЧ ЭП воды и спиртов, рассчитанные на частоте 2450 МГц в широком интервале температур по данным работ [4, 6-9]. При температурах, превышающих температуру кипения, расчет проводился по линии насыщения (вдоль кривой равновесия жидкость-пар).

Таблица 2

Высокочастотная проводимость κ' (См/м) воды, метанола, этанола и пропанола на частоте 2450 МГц в широком интервале температур

Вода		Метанол		Этанол		Пропанол	
t, °C	κ'	t, °C	κ'	t, °C	κ'	t, °C	κ'
0	3,03	-15	2,19	0	0,78	0	0,39
25	1,33	-5	2,38	5	0,85	25	0,55
60	0,55	5	2,44	15	1,0	60	1,0
100	0,24	25	2,15	25	1,15	100	0,65
160	0,11	60	1,23	60	1,35	150	0,20
200	0,068	100	0,56	100	0,71	200	0,063
220	0,057	160	0,17	160	0,16	220	0,045
240	0,047	200	0,082	200	0,068	240	0,035
260	0,040	240	0,039	220	0,048	260	0,030

Полученная на частоте 2450 МГц ВЧ ЭП рассматриваемых растворителей различным образом изменяется при повышении температуры. В отличие от воды ВЧ ЭП спиртов при повышении температуры проходит через максимум (таблица 2). Этот максимум соответствует температуре, для которой выполняется условие $\omega\tau = 1$. В этом случае уравнение (5) преобразуется в равенство $\kappa' = \kappa_{\infty}/2$, т.е. ВЧ ЭП растворителя становится равной половине величины его предельной ВЧ ЭП. На частоте 2450 МГц условие $\omega\tau = 1$ выполняется при значении времени диэлектрической релаксации, равном 65 пс. В результате, в дипольную релаксационную область попадают все рассматриваемые спирты, для которых при низких температурах $\omega\tau > 1$. При высоких температурах для спиртов $\omega\tau < 1$. Для воды лишь при низких температурах $\omega\tau < 1$. При высоких температурах для воды выполняется неравенство $\omega\tau \ll 1$, поэтому во всем рассматриваемом интервале температур (0 – 260 °C) ВЧ ЭП воды уменьшается при нагревании (таблица 2).

При переходе от метанола к пропанолу полученный на частоте 2450 МГц максимум ВЧ ЭП смещается в сторону более высоких температур, поскольку, отвечающее равенству $\omega\tau = 1$, время дипольной релаксации (65 пс) наблюдается в метаноле при температурах $\sim 5\text{--}15\text{ }^{\circ}\text{C}$, в этаноле $\sim 50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в пропанолу – $\sim 80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Из приведенных в таблице 2 данных также следует, что в области сравнительно невысоких температур при $t > 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ВЧ ЭП метанола превышает κ' воды. ВЧ ЭП этанола и пропанола превышают κ' воды при температурах $t > 40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поэтому воздействие СВЧ поля при этих температурах будет более эффективным в растворах спиртов, чем в воде.

Таким образом, наиболее эффективным воздействие СВЧ электромагнитного поля на частоте 2450 МГц будет наблюдаться в воде при низких температурах. В метанольных растворах процессы в условиях наложения СВЧ поля желательно проводить также при сравнительно невысоких температурах, в то время как в этаноле и пропанолу наиболее интенсивно воздействие СВЧ поля будет наблюдаться при повышенных температурах. Уменьшение ВЧ ЭП полярных растворителей в области высоких (более $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) температур приводит к снижению эффективности воздействия СВЧ поля на процессы, проходящие в рассматриваемых растворителях, поскольку, вследствие низкой ВЧ ЭП, они будут слабее поглощать энергию СВЧ поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения 14.В37.21.0797 по мероприятию 1.1 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы и Государственного задания ВУЗам на 2012 год (проект № 3.4487.2012).

Список литературы

1. Нетушил А.В., Жуховицкий Б.Я., Кудин В.Н., Парини Е.П. Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников. –М.-Л.: Госэнергоиздат. 1959.
2. Ермаков В.И., Колесников В.А., Щербаков В.В. Растворы электролитов в электромагнитных полях. Миттель Пресс. – М.: 2009. –438 с.
3. Щербаков В.В. Дисперсия высокочастотной проводимости полярных растворителей //Электрохимия. 1994. Т. 30. С. 1367-1373.
4. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей: Справочник. –М.: Изд-во МАИ, 1999. –856 с.
5. Щербаков В., Артемкина Ю., Ермаков В. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства полярных растворителей. – Saarbrücken, Palmarium Academic Publishing. 2012. –132 с.
6. Nabokov O.A., Lubimov Yu.A. The dielectric relaxation and the percolation model of water //Mol. Phys. 1988. 65. P. 1473-1482.
7. Hoshina T., Tsichihashi N., Ibuki K., Ueno M. Electric conductivities of 1-1 electrolytes in liquid methanol along the liquid-vapor coexistence curve up to the critical temperature. I NaCl, KCl and CsCl solutions //J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 4355-4365.
8. Takahata K., Hoshina T., Tsichihashi N., Ibuki K., Ueno M. Electric conductivities of 1-1 electrolytes in high-temperature ethanol along the liquid-vapor coexistence curve. 1. NaBr, KBr and CsBr //J. Chem. Phys. 2010. V. 132. 114501; doi: 10.1063/1.3353955.
9. Hiejima Y., Yao M. Dielectric relaxation of lower alcohols in the whole fluid phase //J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 7931-7842.

**ВЛИЯНИЕ ГАММА-РАДИОЛИЗА, ФОТОЛИЗА И ЭЛЕКТРОЛИЗА
НА СВЕРХТОНКУЮ СТРУКТУРУ СПЕКТРОВ ЭПР
ОБРАТНОМИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМ,
СОДЕРЖАЩИХ ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ MnCl_2 .**

Д.А. Танасюк, А.А. Ревина, В.И. Ермаков

*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, tanassioukd@mail.ru*

Контроль процессов, происходящих в обратных мицеллах (обратно-мицеллярных системах, ОМС) при восстановлении ионов электролита до металлического состояния, обычно происходит методом оптической спектроскопии [1]. Однако для ОМС, содержащих ионы Mn^{+2} , более удобным оказывается метод спектроскопии ЭПР. Это следует из того факта, что сверхтонкая структура (СТС) спектров ЭПР в растворах этих ионов оказывается весьма чувствительной к изменениям их состояния и эффективной концентрации в мицелле.

Данный метод контроля был назван нами методом “ ζ -параметра СТС” [2], суть которого состоит в определении отношения (величины ζ) интенсивности отдельного компонента СТС к интенсивности линии иона Mn^{+2} . Для водных растворов была обнаружена близкая к экспоненциальной зависимость ζ от концентрации Mn^{+2} , рис. 1, позволяющая оценивать эффективную концентрацию, или что то же самое, эффективное расстояние между ионами марганца.

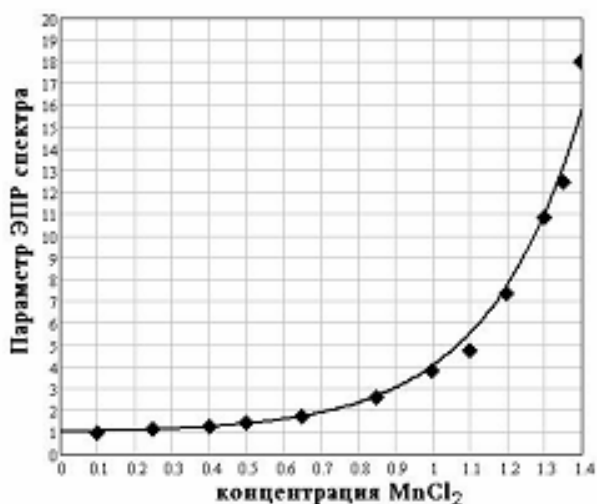


Рис. 1. Зависимость параметра ζ спектра ЭПР ионов Mn(II) от концентрации водного раствора MnCl_2

В настоящей работе рассматриваются процессы восстановления ионов Mn^{+2} в ОМС под влиянием трех методов воздействия на ОМС: γ -радиолиза, фотолиза и электролиза. Результаты этого воздействия анализируются методом ζ -параметра и сопоставляются с соответствующими параметрами оптических спектров ионов Mn^{+2} , которые нами были получены и описаны в работе [2]; в этой же работе приведены методики эксперимента и приготовления растворов.

Было отмечено [2], что поведение “сухих” и “мокрых” мицелл при УФ-облучении различается. Так “сухие” мицеллы характеризуются наличием стадии насыщения после 30 мин, а “мокрые” мицеллы имеют индукционный период ~20 мин. Введение в

мицеллу раствора MnCl_2 приводит к утрате "чувствительности" мицеллы к УФ-облучению в течение всего периода (от 10 до 50 мин) освещения.

Переход от фотолиза к электролизу сопровождается практически линейным снижением амплитуды сигнала ЭПР, рис. 2А, свидетельствуя об уменьшении концентрации Mn^{2+} . В то же время параметр ζ вначале медленно падает, а затем при $t = 90$ мин резко возрастает и, наконец, возвращается к "нормальному" уровню, рис. 2Б. Если точку при $t = 90$ мин считать выбросом, то можно заметить слабый минимум в области $t = 50\text{--}60$ мин. Этот минимум при γ -радиолизе становится явным, рис. 3, означая, что в ходе γ -облучения концентрация Mn^{2+} изменяется в мицелле экстремально.

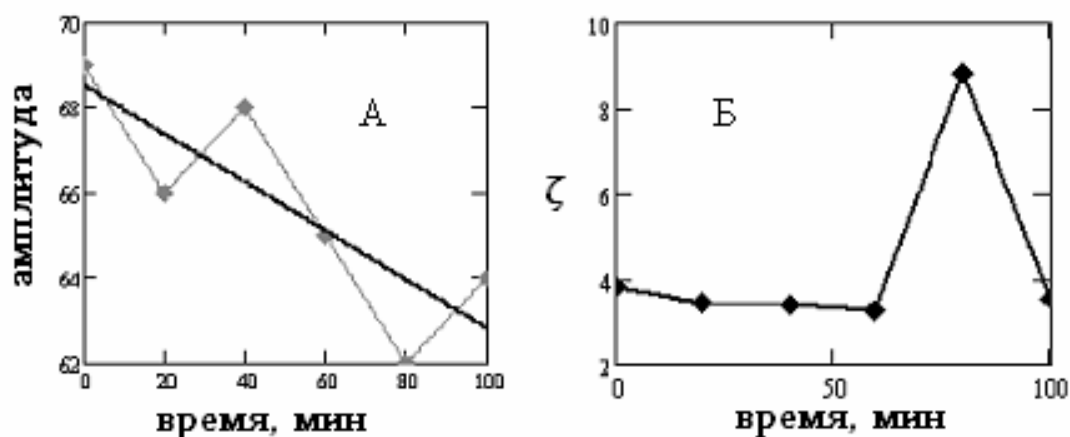


Рис. 2. Зависимость от времени электролиза амплитуды сигнала ЭПР (А) и параметра ζ СТС спектра ЭПР иона Mn^{2+} (Б) в системе гептан/АОТ/0,1 М раствор MnCl_2

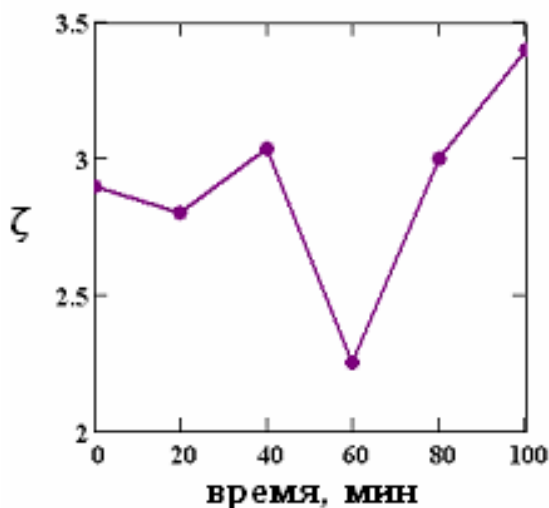


Рис. 3. Зависимость параметра ζ СТС спектра ЭПР от длительности γ -облучения системы н-гептан/АОТ/0,1 М раствор MnCl_2

Сопоставим теперь поведение при радиолизе хорошо исследованной системы н-гептан/АОТ/ AgNO_3 и мало изученной системы н-гептан/АОТ/ MnCl_2 . На рисунке 4 представлено изменение оптической плотности (D , $\lambda = 500$ нм) этих двух систем. Из него следует, что в обоих случаях величина D в начале радиолиза интенсивно возрастает, затем проходит через небольшой максимум и, наконец, выходит на плато. В случае системы н-гептан/АОТ/ AgNO_3 это свидетельствует об образовании наночастиц

серебра, размер и форма которых в области максимума претерпевают некоторые изменения, а затем процесс прекращается, поскольку при $t > 60$ мин., по-видимому, большая часть ионов серебра восстановилась и рассматриваемая зависимость выходит на плато. В случае ОМС с раствором марганца этот процесс заканчивается значительно быстрее, — ко времени $t = 40$ мин. Эта же точка ($t = 40$ мин.) на зависимости параметра ζ от времени облучения (рис. 3) для раствора марганца при γ -облучении совпадает с началом интенсивного уменьшения, а при $t = 60$ мин возникает минимум параметра ζ и, соответственно, — концентрации ионов Mn^{2+} .

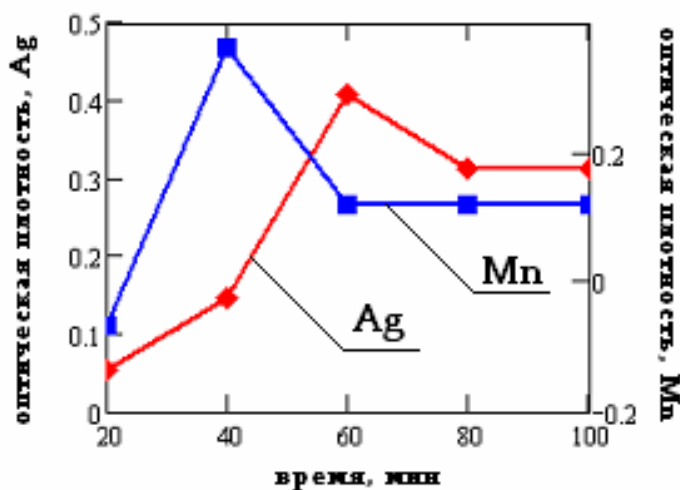


Рис. 4. Зависимость оптической плотности (D) от длительности гамма-радиолиза ОМС, содержащих водные растворы $AgNO_3$ и $MnCl_2$

На основании полученных данных можно предположить следующую схему процессов восстановления ионов в обратных мицеллах при радиолизе и электролизе.

1. На начальной стадии (до 20 мин.) происходит образование и диффузия внутрь обратных мицелл электронов-восстановителей, захватываемых ионами серебра и марганца с образованием нейтральных и слабозаряженных атомов и кластеров; при этом восстановленные ионы сбрасывают несколько гидратных оболочек, поскольку уменьшается энергия их кулоновского взаимодействия с диполями воды. Эта стадия характеризуется снижением концентрации ионов, рис. 2А, 2Б, 3, и ростом концентрации наночастиц, рассеивающих свет на длинах волн порядка 400-500 нм, рис. 4.

2. На следующей стадии (20—40 мин.) происходит перестройка мицелл, выражающаяся в отщеплении свободной воды, что приводит к увеличению доли мицелл, не содержащих электролита. Эффективная концентрация ионов в мицеллах возрастает, а поглощение радиочастотного поля молекулами воды ослабевает, что выражается в видимом приросте концентрации марганца на спектре ЭПР (рис. 2А) и увеличению значения ζ (рис. 3).

3. Далее (40—60 мин.) количество металла в наночастицах выходит на насыщение (рис. 4) и устанавливается динамическое равновесие между их образованием и превращением в укрупненные частицы, имеющие широкие полосы спектра в видимой области.

4. Стадия 60—80 мин. Ионы марганца эффективно адсорбируются развитой поверхностью наночастиц, что приводит к ускорению их восстановления, с одной стороны (рис. 2А), и к их сближению, что выражается в резком росте ζ (рис. 2Б, 3).

Таким образом, процессы восстановления являются сложными, многостадийными, сопровождающимися перестройкой обратномиецеллярной системы. О скоростях протекающих реакций можно судить по оптическим и магнитно-резонансным спектрам.

Список литературы

1. Егорова Е.М., Ревина А.А. Оптические свойства и размеры наночастиц серебра в мицеллярных растворах. // *Коллоидный ж-л*, 2002, том 64, № 3, с. 334-345.
2. Тун Ч.М., Танасюк Д.А., Ревина А.А., Ермаков В.И. Определение эффективной концентрации марганца в обратномиецеллярных системах методом ЭПР. Успехи в химии и химической технологии. Сб. научн. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева. Т. 24, 2010, №7(112), 20 - 23.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Д.А. Танасюк, В.М. Бяков, В.И. Ермаков

*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, tanassioukd@mail.ru*

Большинство растворов в природе и технологической практике представляют собой водные растворы электролитов, органических веществ и их сложных смесей. В частности, биологические среды являются водными растворами электролитов малых концентраций, в которых имеется также некоторое количество органических соединений. Основными электролитами в биологических жидкостях являются хлориды калия и натрия. Поэтому важно получение возможно большей информации о свойствах водных растворов KCl в условиях воздействия на них ионизирующего излучения.

Отметим вначале, что при рассмотрении вопроса о влиянии γ -облучения на свойства растворов электролитов обычно учитывают сугубо радиационно-химические результаты воздействия облучения. Поскольку, однако, конечными продуктами радиолиза воды являются H_2 , O_2 и H_2O_2 , которая в конечном счете разлагается в результате взаимодействия с радикалами, то заметного влияния гамма-радиации на ЭП растворов обнаруживаться не должно [1]. Поэтому целесообразно акцентировать внимание на особенностях зависимости их ЭП от длительности (дозы) облучения.

Как показал эксперимент, влияние облучения оказывается прямо противоположным в области разбавленных и концентрированных растворах: в первом случае наблюдается нарастание ЭП с ростом времени облучения, рис. 1а, а при переходе в область средних и высоких концентраций нарастание сменяется спадом, рис. 2а.

Возрастание ЭП при облучении разбавленных растворов сопровождается повышением их кислотности, что проявляется в соответствующем уменьшении рН, рис. 1б. Эти эффекты могут быть связаны с присутствием в растворе CO_2 . Поэтому при γ -облучении в растворе возможно образование H_2CO_3 и, следовательно, ЭП будет увеличиваться за счет значительной подвижности ионов H^+ .

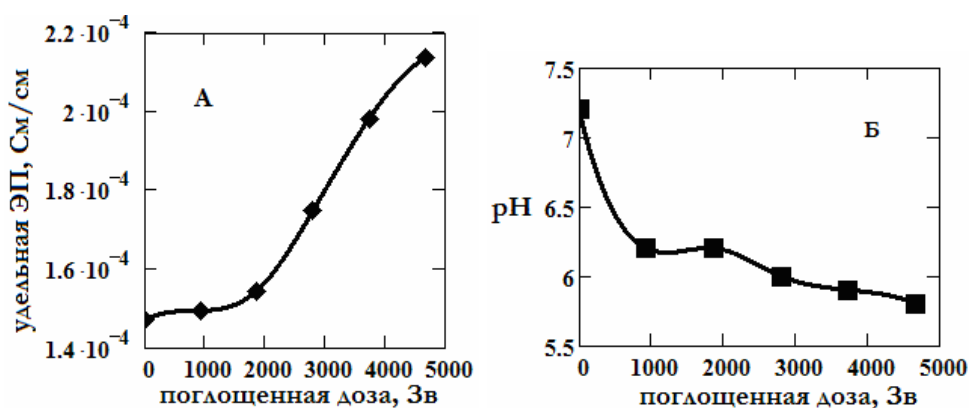


Рис. 1. Зависимость удельной ЭП (А) и рН (Б) 0,001 М раствора КСl от дозы, Зв

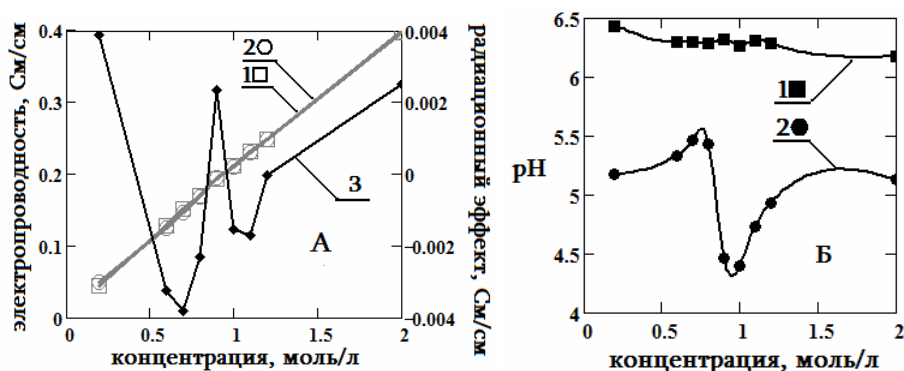


Рис. 2. Зависимость ЭП (а) и рН (б) молярных водных растворов КСl от их концентрации и γ -облучения. 1 (■) – до облучения, 2 (●) – после облучения (время облучения: 3 сут.; поглощенная доза: ~ 67 кЗв), 3 (♦) – эффект облучения (ЭП облуч. – ЭП необлуч.)

Другой причиной возрастания ЭП 0,001 М раствора КСl при его γ -облучении может быть эффект фотопроводимости [2], в данном случае γ -проводимости.

Для проверки данных предположений были получены данные по изменениям проводимости и емкости 1,0 М водного раствора CoBr_2 , облучаемого светом ртутной лампы. Эксперимент показал, что значения тангенсов углов наклона линейных анаморфоз проводимости для гамма- и фото-облучения практически, в пределах порядка величины, совпадают:

$$K_{\text{KCl}} = \Delta\kappa_1/\Delta t_1 \approx 0,7 \cdot 10^{-4}/300 \approx 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1},$$

$$K_{\text{CoBr}_2} = \Delta\kappa_2/\Delta t_2 \approx 1,74 \cdot 10^{-5}/30 \approx 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1},$$

где Δt_1 и Δt_2 – соответствующие длительности облучения, мин; $\Delta\kappa_1$ и $\Delta\kappa_2$ – соответствующие изменения ЭП. Это означает, что как ФП, так и γ -индуцированная проводимость практически не зависят от природы растворенного электролита и определяются лишь свойствами растворителя, в данном случае, свойствами воды и ее структурой.

Наращение проводимости в ходе облучения происходит не только в растворах малых концентраций, но также и в системах вода/органика. Так для УФ-облученных растворов $\text{H}_2\text{O} - i\text{-Pr-OH}$, наблюдается возрастание ЭП, темп которого (угол наклона

кривых ДП—время или ЭП—время) сложным образом зависит от соотношения компонентов, рис. 3, что подтверждает влияние структуры раствора на процесс облучения. Аналогичные зависимости наблюдаются и в случае γ -облучения, а также для смесей вода—диоксан.

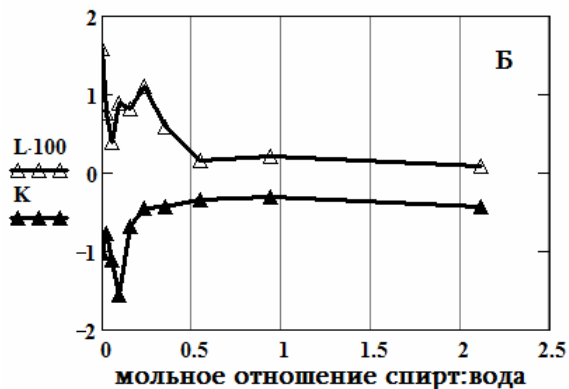


Рис. 3. Зависимость коэффициентов наклона проводимости L и емкости K от мольной доли спирта в воде: $L = (dG/dt)$, $K = (dC/dt)$; для удобства рассмотрения ординаты кривой L умножены на 100

Облучение, однако, не всегда приводит к росту ЭП слабо проводящих систем и, как показывает эксперимент, это зависит от того, как органический компонент взаимодействует с системой водородных (Н-) связей воды. Так в растворах вода—KCl—ацетон при очень малой концентрации KCl ($1 \cdot 10^{-6} M \div 10 \cdot 10^{-6} M$) в результате УФ-облучения происходит возрастание ЭП. Это, казалось бы, противоречит ожиданию, поскольку ацетон разрушает Н-связи, и это должно было бы уменьшать ЭП. Приращение последней существенно зависит от концентрации KCl. При минимальной концентрации (KCl $1 \cdot 10^{-6} M$) приращение ЭП происходит быстро и без существенного разброса экспериментальных точек. Однако в области содержаний KCl порядка $6 \cdot 10^{-6} M$ обнаруживается некоторый разброс экспериментальных точек, который с ростом концентрации KCl до $10 \cdot 10^{-6} M$ переходит в биэкспоненциальную корреляцию с положительным и отрицательным показателями экспоненты.

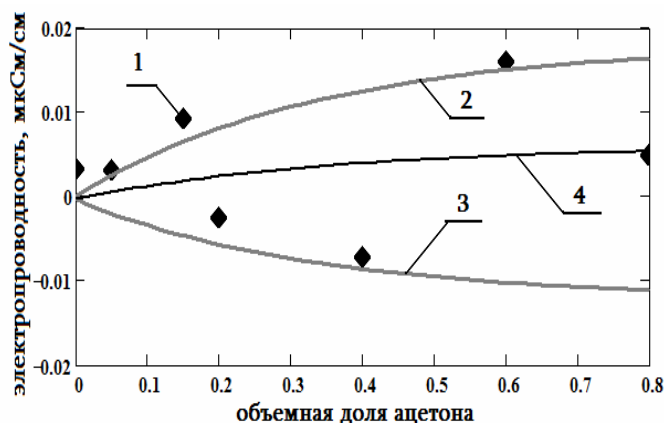


Рис. 4. Зависимость приращений при фотооблучении удельной ЭП растворов вода—KCl—ацетон от содержания ацетона; концентрация KCl $10 \cdot 10^{-6} M$. 1 — экспериментальные точки; 2, 3 — показательные функции; 4 — сумма экспонент 2, 3.

Это, по-видимому, означает, что изменение ЭП при фотооблучении происходит в результате двух процессов: фотопроводимости [2], возрастающей с ростом концентрации электролита (кривая 2) и фотолиза ацетона [3,4] (кривая 3), рис. 4.

Переход от фото- к гамма-облучению делает роль ацетона более определенной. Ацетон является акцептором электронов, генерируемых γ -облучением, становясь на какое-то время анионом. Это может вызвать прирост ЭП за счет увеличения числа носителей тока. Однако возможно и другое объяснение. Молекулярный анион ацетона отдает захваченный электрон в систему водородных связей воды, куда он легко встраивается (подобно реакции с позитронием [5]). Это также увеличивает число

носителей тока, но уже не за счет анион-радикалов ацетона, а благодаря электронам проводимости в системе Н-связей [6].

Роль структуры растворов и водородных связей в области разбавленных была рассмотрен также на примере радиолитических растворов, моделирующих состав плазмы крови [7]. При радиолитическом гидролизе глюкозы, сахарозы и крахмала не обнаруживается роль полимерности (крахмал), но проявляется влияние числа гидроксильных групп в их молекулах. Оказывается, что величина эффекта радиолитического гидролиза прямо пропорциональна количеству водородных связей в растворе. По-видимому, вдоль этих связей и распространяется энергия радиационного возбуждения, разрушающая молекулы сахаров.

Вернемся к рассмотрению зависимостей, рис. 2. Можно думать, что снижение как ЭП, так и pH растворов KCl, которое происходит при γ -облучении, обусловлено сдвигом равновесия между кислотно-щелочными структурами [7,1] за счет сдвига электронной плотности от “кислого” тетраэдра к узлам катионной подрешетки K^+ . Это могло бы уменьшить электронную плотность в системе водородных связей и ЭП раствора, и одновременно увеличить кислотность раствора. При этом важно подчеркнуть, что влияние внешних воздействий на структуру растворов зависит от ее стабильности, тем самым вызывая проявление фазовых переходов второго рода при превращениях симметрии вблизи точек Мищенко [8,7].

Сдвиг электронной плотности от “кислого” тетраэдра к узлам катионной подрешетки K^+ должно быть связано с ролью анионной подрешетки. Для выявления последнего была измерена ЭП γ -облученных KCl, KBr, KI. Анализ результатов эксперимента показал, что величина радиационного эффекта ($\Delta\kappa/\kappa$) значительно лучше коррелирует с радиусами анионов, нежели с их потенциалами ионизации. Следовательно, окислительно-восстановительные процессы, протекающие под воздействием ионизирующей радиации, играют менее существенную роль в сравнении со структурным фактором. Так с увеличением объема этанола, добавляемого к раствору KCl, его ЭП падает. Значения тангенсов угла наклона полученных зависимостей, рис. 5, вначале слегка уменьшаются — наблюдается небольшой рост радиопротекторных свойств этанола. Но затем чувствительность к радиации уменьшается (значения $\tan A$ возрастают). Иначе говоря, радиопротекторные свойства этанола обнаруживаются на начальном этапе облучения, когда система водородных связей воды, ее структура еще сохраняет модифицирование присутствием этанола.

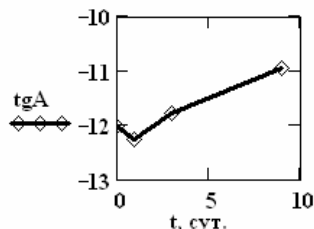


Рис. 5. Зависимость тангенса угла наклона кривых "ЭП водных растворов KCl — количество этанола" от длительности γ -облучения (сут)

Список литературы

1. Танасюк Д.А. (tanassioukd@mail.ru), Магомедбеков Э.П., Бяков В.М., Ермаков В.И. Роль структуры растворов электролитов при гамма-облучении и ее влияние на электропроводность и pH растворов. Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ» <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2010/061.pdf>.

2. Кубагушева Е.И., Ермаков В.И. Фотоэлектрические явления в растворах электролитов. Депонированные рукописи ВИНТИ. №1899 от 09.06.97. (РЖХ 1997. 24В3325).
3. Калверт Д. Д., Питтс Д. Н., Фотохимия, пер. с англ., М., 1968.
4. Багдасарьян Х. С., Двухквантовая фотохимия, М., 1976.
5. Бяков В.М. и др. Особенности взаимодействия молекул ацетона с квазисвободными электронами... // ХВЭ, 2004, Т.8, №6, с.471-475.
6. Ермаков В.И., Колесников В.А., Щербаков В.В. Растворы электролитов в электромагнитных полях. М.: "Миттель Пресс", 2009, 436 с.
7. Ермаков В.И., Фенин А.А., Шарпаты В.А. Зависимость радиолитических эффектов в системе вода-электролит-углевод от структуры данной системы. V Съезд по радиационным исследованиям (радиобиология, радиоз экология, радиационная безопасность). Москва, 10-14 апреля 2006 г. Тез. докл. (прогр. с. 16).
8. Загорец П.А., Ермаков В.И., Грунау А.П. О структуре сольватов Co^{2+} и Cu^{2+} в растворах метилового спирта. // Ж. Физ. Химии. 1963. №10. с.2155-2162; Загорец П.А., Ермаков В.И., Грунау А.П. О структуре гидратов в водных растворах HCl , NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 . // Ж. Физ. Химии, 1965, Т.39, №1, с.9-12.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ОБРАТНОМИЦЕЛЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ ГЕКСАН/АОТ/ВОДА

Д.А. Танасюк, А.А. Ревина, В.И. Ермаков

***Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, tanassioukd@mail.ru***

Обратномицеллярные системы на основе АОТ представляют интерес с точки зрения препаративной нанохимии, поскольку позволяют проводить синтез наночастиц с заданными параметрами, а также осуществлять реакции, протекающие в обратных мицеллах как микрореакторах. В связи с важностью данной проблемы, представляет интерес изучение физико-химических свойств данных систем при различных воздействиях, в частности, ультразвуковом.

Исследованию подвергались системы гексан/0,15 М АОТ/вода. Степень гидратации составляла $\omega = 0, 2, 3, 4, 5, 6, 8$. Обработка осуществлялась в ультразвуковой ванне Branson 2510; частота ультразвука 42 ± 3 кГц, мощность установка 100 Вт. Время обработки 15 минут.

Спектры растворов, включая гексан, относительно воздуха, представлены на рис. 1. Они представляют собой правое крыло линии поглощения, имеющей максимум в области до 220 нм. Интенсивность этого крыла для растворов, содержащих АОТ и воду, существенно выше по сравнению с интенсивностью этой части спектра для чистого гексана. Обработка системы ультразвуком (УЗ) не приводит к качественным изменениям вида спектра, но влияет на интенсивность и положение полос поглощения.

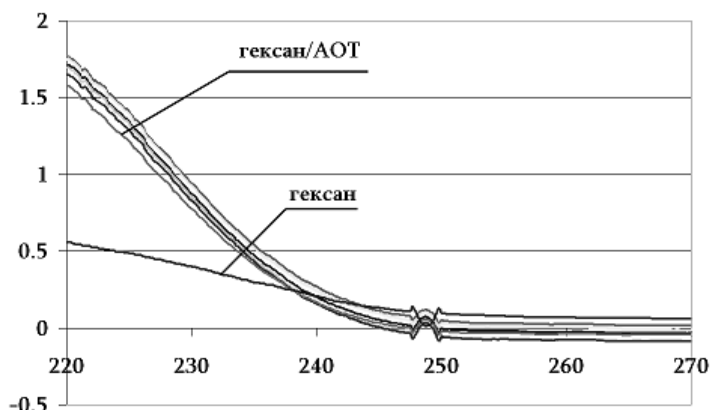


Рис. 1. Оптические спектры систем гексан/АОТ/вода и гексана с различной степенью гидратации

Максимумы полос поглощения были рассчитаны в предположении о гауссовой форме линий спектра в координатах оптическая плотность D — волновое число $k = \lambda^{-1}$. Теоретическая кривая в первом приближении рассчитывалась по трём экспериментальным точкам: в начале, в середине и в конце исследуемого диапазона значений, рис. 1. Затем отклонения теоретической гауссианы от экспериментальной кривой были минимизированы по МНК. Результаты вычислений для всех ω представлены в табл. 1.

Табл. 1. Значения характеристических величин для теоретически рассчитанных спектров оптического поглощения ОМС в зависимости от степени гидратации ω

ω	$k_{\max}$, МКМ^{-1}	$\lambda_{\max}$, нм	$D_{\max}$	Δk , МКМ^{-1}	$\Delta \lambda$, нм
0	4,554	219,6	0,975	0,1743	8,4
2	4,606	217,1	1,769	0,2558	12,1
3	4,611	216,9	1,830	0,271	12,8
4	4,606	217,1	1,813	0,2626	12,4
5	4,596	217,6	1,747	0,2464	11,7
6	4,598	217,6	1,701	0,2456	11,6
8	4,597	217,7	1,689	0,2459	11,7

Полученная зависимость D — ω для $\lambda = \lambda_{\max}$ и других длин волн (225 и 235 нм) имеет экстремальный характер с максимумом вблизи $\omega = 3$, рис. 2. Аналогичным методом были обработаны полученные данные для растворов, прошедших облучение УЗ. Результаты вычислений представлены в табл. 2.

Табл. 2. Значения характеристических величин для теоретически рассчитанных спектров оптического поглощения ОМС гексан/АОТ, подвергнутых облучению ультразвуком, в зависимости от степени гидратации ω

ω	$k_{\max}$, МКМ^{-1}	$\lambda_{\max}$, нм	$D_{\max}$	Δk , МКМ^{-1}	$\Delta \lambda$, нм
0	4,584	218,1	1,690	0,2351	11,2
2	4,578	218,4	1,813	0,2371	11,3
3	4,575	218,6	1,867	0,2371	11,3
4	4,605	217,2	1,814	0,2598	12,3
5	4,570	218,8	1,810	0,2327	11,2
6	4,567	218,9	1,874	0,233	11,2
8	4,567	218,9	2,032	0,2416	11,6

Соответствующие кривые зависимости оптической плотности в максимуме поглощения для ОМС гексан/АОТ/вода приведены на рисунках 2–5. Как следует из рис. 2, воздействие УЗ вызывает увеличение светопоглощения растворов во всем диапазоне значений ω , а при $\omega > 4$ наблюдается линейный рост светопоглощения вместо снижения (справа от максимума для необлученного раствора). Обращает также на себя внимание совпадение точек, рис. 2–5, для необлученных и облученных систем при $\omega = 4$ на всех рассматриваемых рисунках. В настоящее время ответ на этот вопрос мы дать не можем.

Кривые, рис. 3, показывают, что рост ω сопровождается сдвигом полосы поглощения в сторону более коротких длин волн. Это означает расширение интервала между невозбужденным и возбужденным уровнями электронных переходов воды т.е. с ростом ω переходы становятся более энергоемкими. Наложение УЗ при $\omega = 4$ еще более смещает максимум поглощения в сторону коротких волн (более высоких частот резонансных переходов), что сопровождается образованием глубокого минимума, напоминающего своеобразный «резонанс». Возможно, что это является результатом совпадения (близости) частот собственных колебаний водного пула обратной мицеллы и частоты УЗ.

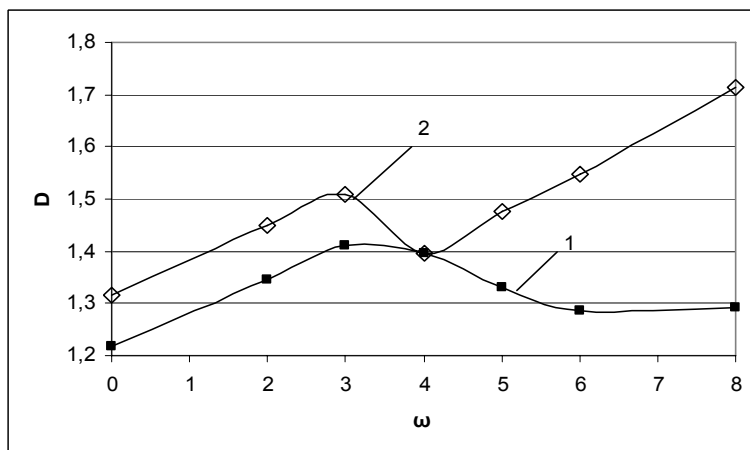


Рис. 2. Зависимость оптической плотности при $\lambda = 225$ нм от степени гидратации ω . 1 — до воздействия УЗ, 2 — после воздействия.

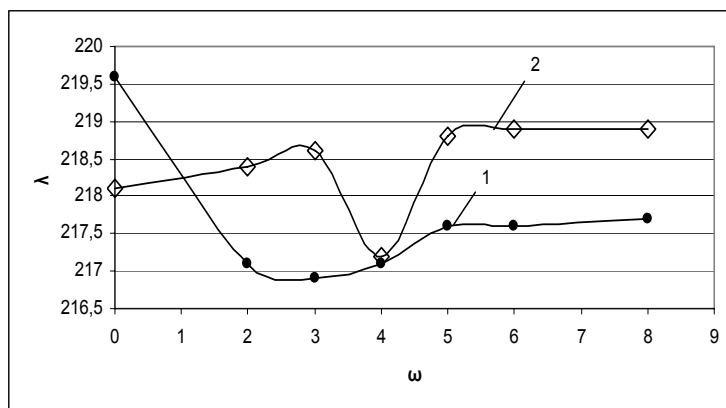


Рис. 3. Зависимость положения максимума ($\lambda_{\max}$) теоретически рассчитанной полосы поглощения от степени гидратации ω . 1 — до воздействия УЗ, 2 — после воздействия

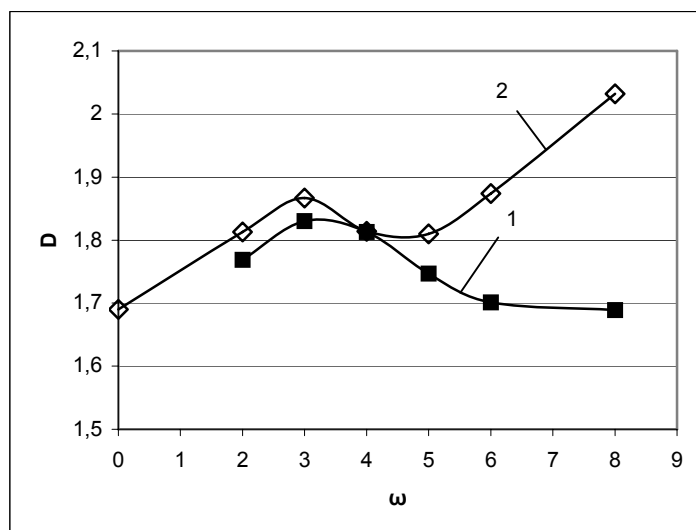


Рис. 4. Зависимость оптической плотности в максимуме ($D_{\max}$) теоретически рассчитанной полосы поглощения от степени гидратации ω . 1 — до воздействия УЗ, 2 — после воздействия

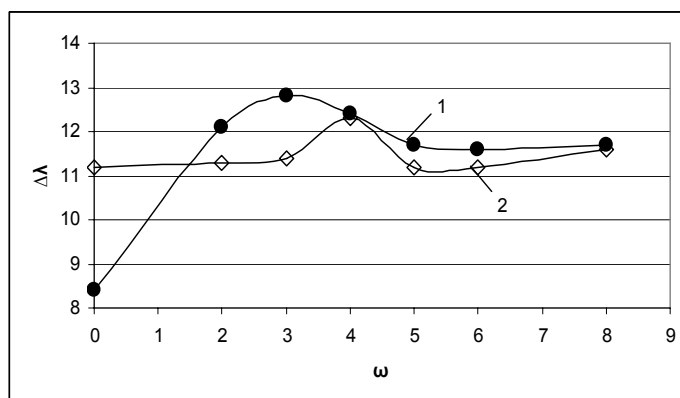


Рис. 5. Зависимость полуширины полосы поглощения $\Delta\lambda$ от степени гидратации ω . 1 — до воздействия УЗ, 2 — после воздействия

Зависимость оптической плотности в максимуме ($D_{\max}$) теоретически рассчитанной полосы поглощения, рис. 4, от степени гидратации ω сходна с аналогичной кривой для экспериментальной кривой при $\lambda = 225$ нм, что может означать общность процессов, происходящих на крыльях и в центре кривой поглощения, что в свою очередь могло бы свидетельствовать о принадлежности экспериментальной кривой к “линии”, а не полосе поглощения. Это соображение коррелирует с данными, рис. 5, который показывает, что необлученная система резко увеличивает диссипативность (ширина линии возрастает) уже при первых порциях воды в мицелле ($\omega = 0 \div 1$). При этом наложение УЗ вновь приводит к уширению при $\omega = 4$. Более подробное обсуждение приведенных зависимостей является предметом специального рассмотрения.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ РЕНИЯ В ОБРАТНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

М.А. Кузнецов¹, А.А. Михайлов¹, А.А.Ревина^{1,2}, А.М. Чекмарев¹

¹*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

²*Институт физической химии и электрохимии РАН
им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия*

*e-mail: mikhael.kuznetsov@gmail.com, chekmarv@rctu.ru,
alex_revina@mail.ru*

Синтезированы стабильные наночастицы рения (НЧ Re) в обратномиецеллярных растворах при использовании радиационно-химического (в анаэробных условиях) восстановления ионов металлов.

Методом спектрофотометрии исследованы физико-химические свойств НЧ рения. Зарегистрированы спектры оптического поглощения НЧ Re при различных условиях синтеза. Определены размеры НЧ, их распределение по размерам в зависимости от контролируемых условий эксперимента (атомно-силовая микроскопия, АСМ).

В данной работе объектом исследования рений выбран не случайно. Его называют «металлом высоких технологий». В последние годы потребности в нем, особенно в электронной промышленности, катализе, ракетостроении и самолетостроении быстро растут. Рений ценен, благодаря свойствам, которые он придает материалам с его участием. Гептасульфид рения Re_2S_7 является одним из лучших катализаторов реакций с пиридиновыми основаниями. С его участием возможно получать меркаптаны в реакциях жирных кислот с водородом и серой. Другие катализаторы, в отличие от Re_2S_7 , быстро выходят из строя вследствие отравления серосодержащими соединениями [1]. Известен т.н. «ренийевый эффект», добавка рения повышает прочность и пластичность сплавов на основе вольфрама и молибдена [1].

Несмотря на то, что востребованность рения растет, запасы его известных месторождений достаточно скудны. Получают рений при переработке сырья с очень низким содержанием целевого компонента (в основном это медное и молибденовое сульфидное сырье). Хотя, открытое в 1992 году месторождение рениита (сульфида рения) на территории Курильских островов, с содержанием рения до 80%, представляет значительно больший интерес и потенциал получения этого, одного из наиболее редких металлов. Для промышленности интерес представляет не сам рениит, содержание которого в открытом месторождении оценивается не более 15 тонн, сколько вулканический газ, благодаря которому, как утверждает Центральная комиссия по запасам Министерства природных ресурсов (МПР) возможно получать 36,7 тонн рения в год. Поэтому вулкан на Курильских островах может поставлять этот редкий металл в объемах, практически обеспечивающих нужды всех стран [2].

Метод радиационно-химического восстановления ионов металла в обратномиецеллярном растворе разработан и запатентован проф. А.А. Ревиной [3]. Этот

способ позволяет получать стабильные наночастицы металлов и имеет ряд преимуществ:

- 1) восстановление металла и образование НЧ осуществляется в полярном ядре мицеллы, в организованной среде, способствующей формированию наноструктурных агрегатов;
- 2) оболочка мицеллы создает определенные ограничения для роста наноагрегатов, позволяя получать частицы малых размеров;
- 3) задавая размер водного ядра, можно целенаправленно влиять на размер НЧ;
- 4) оболочка препятствует агрегации наночастиц, так что они могут длительное время сохраняться в растворе, не теряя своей высокой удельной поверхности и особых свойств, характерных для наноразмерного состояния вещества;
- 5) применение обратно мицеллярных растворов позволяет использовать современные оптические методы для детектирования, изучения эволюции спектров НЧ.

Целью данной работы является радиационно-химический синтез наночастиц рения и исследование их физико-химических свойств.

Основные задачи работы:

- 1) определить возможность синтеза НЧ Re с использованием методики восстановления частиц в обратномицеллярных растворах;
- 2) отработать методику синтеза НЧ Re;
- 3) определить влияние концентрации исходной соли рения на величину спектров ОП обратномицеллярных растворов НЧ Re, полученных радиационно-химическим методом.

Экспериментальная часть

Обратномицеллярные растворы для синтеза НЧ Re готовились следующим образом:

В 0,15М раствор ПАВ (АОТ) в изооктане добавляли необходимое количество водного раствора требуемой концентрации соли $(\text{NH}_4)\text{ReO}_4$ в соответствии с выбранными значениями ω , коэффициент сольubilизации, где ω – показывает мольное отношение воды и АОТ в обратномицеллярном растворе, ОМР: $\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$. При этом концентрация ионов рения в водном пуле мицеллы остается постоянной, $[\text{Re}^{7+}]_{\text{в.п.}} = \text{const}$, в зависимости от выбранной концентрации исходной соли, в то время как в ОМ-растворе концентрация ионов увеличивается пропорционально значению ω , т.е. $[\text{Re}^{7+}]_{\text{ОМР}} \sim \omega$ [3].

Приготовленные обратномицеллярные растворы ионов Re: $\text{Re}^{7+}/\text{H}_2\text{O}/0,15 \text{ М АОТ}/\text{изооктан}$ разливали в специальные стеклянные ампулы, конструкция которых позволяет вакуумировать или барботировать растворы инертным газом для удаления кислорода и герметизировать образцы. Для облучения растворов и восстановления ионов Re использовался γ -источник ^{60}Co , РХМ- γ -20 РХТУ им. Д.И. Менделеева при мощности поглощенной дозы $0.18 \pm 0.01 \text{ Гр/с}$, определенной методом ферросульфатной дозиметрии. Доза была выбрана равной 27,9 кГр.

Методы исследования НЧ Re

После завершения синтезов в диапазоне длин волн 190 – 900 нм проводились спектрофотометрические исследования (UV-VIS спектрофотометр Hitachi U-3010)

формирования НЧ Re и изменения их спектров в зависимости от времени хранения. Для измерения использовались кварцевые кюветы с $l = 1.0 \text{ mm}$ и раствор сравнения – 15М АОТ/изооктан. Атомно-силовой – АСМ (EnviroScope Veeco Instruments) микроскоп использовался с целью подтверждения факта образования, стабильности и оценки размеров НЧ Re. На рис. 1 представлены результаты исследования НЧ Re методом АСМ. На рис. 2 – спектры ОП растворов НЧ Re $\omega=5.0$ (PX), в зависимости от концентрации исходной соли рения.

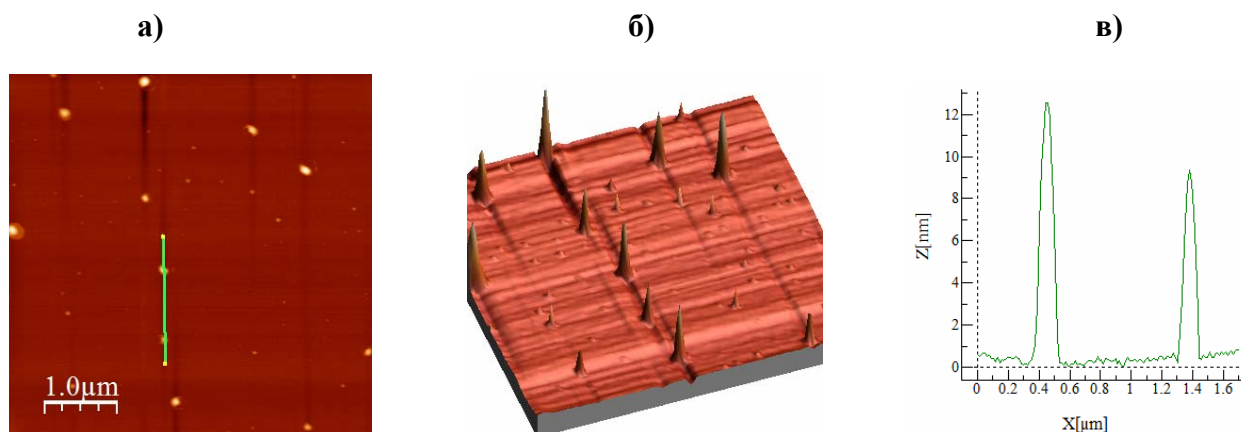


Рис. 1. а), б) 2D и 3D АСМ-изображения НЧ Re $\omega=5.0$ (PX) при конц. исх. соли рения 0,25М, в) размер НЧ Re на выбранном участке

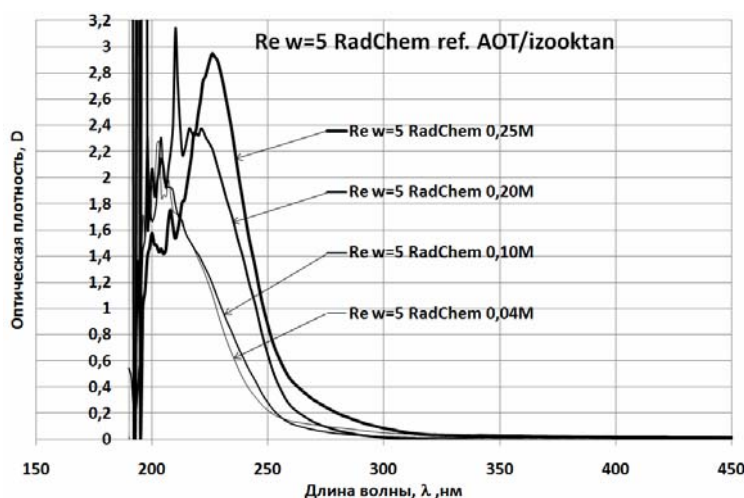


Рис. 2. Спектры ОП растворов НЧ Re, радиационно-химическое восстановление $\omega=5.0$ (PX), в зависимости от концентрации исходной соли рения. Относительно АОТ/изооктан

Можно сделать вывод, что оптическая плотность спектров обратномицеллярных растворов увеличивается пропорционально концентрации исходной соли Re. В таблице 1 приведены данные значений максимумов ОП и значения размеров соответствующих НЧ, измеренных по оси Z (нормаль к поверхности).

Табл. 1. Характеристики спектров ОП и размеров НЧ Re в зависимости от концентрации исходной соли

Концентрация исходной соли рения в растворе, М	Концентрация исходной соли рения в водном пуле мицеллы, М	Re ^{РХ}
		$\lambda = 224$ нм
		D, максимум ОП пика для λ
0,25	$33,30 \cdot 10^{-4}$	2,952
0,20	$26,64 \cdot 10^{-4}$	2,254
0,10	$13,32 \cdot 10^{-4}$	1,252
0,04	$5,33 \cdot 10^{-4}$	1,200
		Размер НЧ по оси Z, нм
0,25	$33,30 \cdot 10^{-4}$	8,0 – 12,0
0,04	$5,33 \cdot 10^{-4}$	2,5 - 4,5

Выводы

- Синтезированы стабильные НЧ Re в обратномиецеллярных растворах при использовании радиационно-химического (в анаэробных условиях) метода восстановления ионов металлов.
- Зарегистрированы спектры оптического поглощения НЧ Re, их изменения при формировании НЧ в зависимости от условий синтеза, концентрации исходной соли рения и коэффициента солюбилизации.
- Благодаря радиационно-химическому синтезу (без добавления восстановителей ионов металла), на спектре удалось выделить полосу ОП НЧ Re с $\lambda_{\text{макс}}$ при 224 нм.
- Методами атомно-силовой (АСМ) микроскопии определены размеры НЧ Re. Зарегистрированы изменения размеров НЧ, формы, распределения НЧ по размерам в зависимости от заданных и контролируемых условий эксперимента.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 09-08-00758

Список литературы

1. Ряшенцева М.А. «Рений, нефтехимия, катализ» 1982 г., «Химия и Жизнь» № 11, с. 58-61.
2. Ежедневная газета научного сообщества «ПОИСК» № 40 от 7 октября 2011 г.
3. Ревина А.А. Патент РФ № 2322327. Приоритет 19.01.2006 г. Препарат наноструктурных частиц металлов и способ его получения.

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА

М.В. Лебедева¹, А.А. Швецов², А.А. Ревина³, Э.Г. Раков²

¹*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова (МИТХТ), Москва*

²*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

³*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*
lebedevamv221087@mail.ru

Одними из наиболее интересных нанообъектов являются углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна, которые, благодаря своей структуре, электрическим, механическим свойствам, имеют обширную область применения: от электродов батареек до электронных устройств и армирующих волокон для получения более прочных композитных материалов [1].

Целью настоящей работы является изучение каталитических свойств материалов на основе углеродных нанотрубок, модифицированных наночастицами (НЧ) железа.

Среди способов получения наноразмерных частиц преобладают методы, основанные на восстановлении ионов металлов в растворах, в присутствии высокомолекулярных соединений и поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве стабилизаторов. Были использованы методы радиационно-химического восстановления ионов металлов, что позволило получить активные НЧ железа, в обратно-мицеллярной системе (ОМС). Данный подход оказался весьма продуктивным, и его применение дало возможность за короткий срок существенно расширить круг наноматериалов, получаемых в обратно-мицеллярных системах [2].

В нашей работе наночастицы железа были получены путем радиационно-химического – RadChem [2] и химического синтеза – Chem (с использованием кверцетина и дегидрокверцетина) в обратно-мицеллярных растворах. Углеродные нанотрубки были получены каталитическим пиролизом метана в различных условиях синтеза на катализаторе Ni/MgO на кафедре редких элементов РХТУ им. Д.И. Менделеева под руководством профессора Ракова Э. Г. [3].

Спектрофотометрические исследования показали высокую устойчивость НЧ Fe, и было обнаружено, что полученные наночастицы являются стабильными по прошествии продолжительного времени (рис. 1). Исследована эффективность адсорбции наночастиц железа на поверхности углеродных нанотрубок, и сделан вывод о том, что условия и метод синтеза наночастиц в обратно-мицеллярных системах оказывает влияние на адсорбционные свойства наночастиц (рис. 2). Для НЧ Fe (RadChem) и НЧ Chem после контакта УНТ с ОМР показана высокая эффективность адсорбции, большая часть железных частиц мгновенно адсорбируется на поверхности адсорбентов. Изменение интенсивности спектров оптического поглощения НЧ Fe RadChem и Chem, при $\omega=3$ и $\omega=1.5$ в ОМ растворах в зависимости от времени контакта с поверхностью УНТ приведены на рис. 1 (а, б).

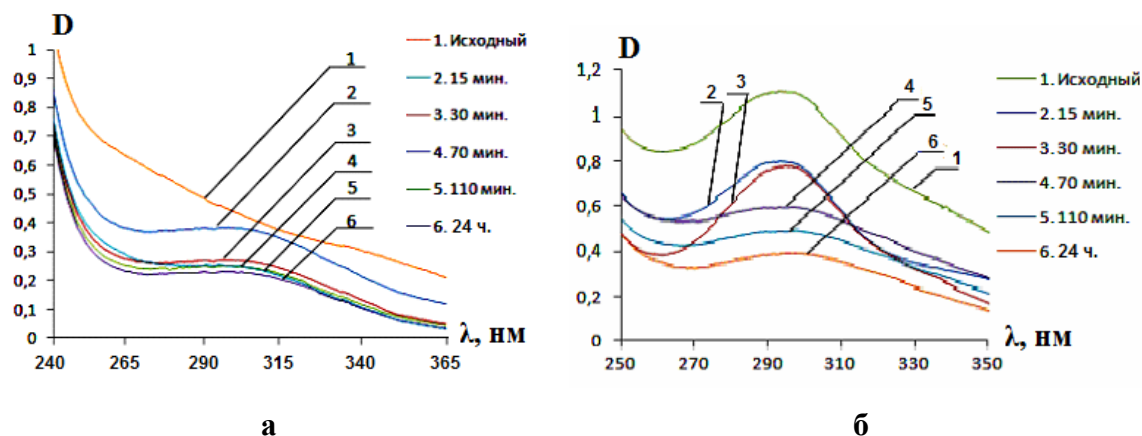


Рис. 1. Спектры оптического поглощения раствора НЧ Fe, полученных радиационно-химическим (а) ($\omega=3$) и химическим методами (б) ($\omega=1.5$) в ОМ растворах в зависимости от времени контакта с поверхностью УНТ

На рис. 2 (а, б) представлены диаграммы зависимостей процента адсорбированных НЧ Fe на поверхности УНТ от времени, которые были построены путем выбора максимального значения длины волны, соответствующего пика и изменения значения оптических плотностей при этом значении длины волны для каждой зависимости. Таким образом, был рассчитан процент адсорбции.

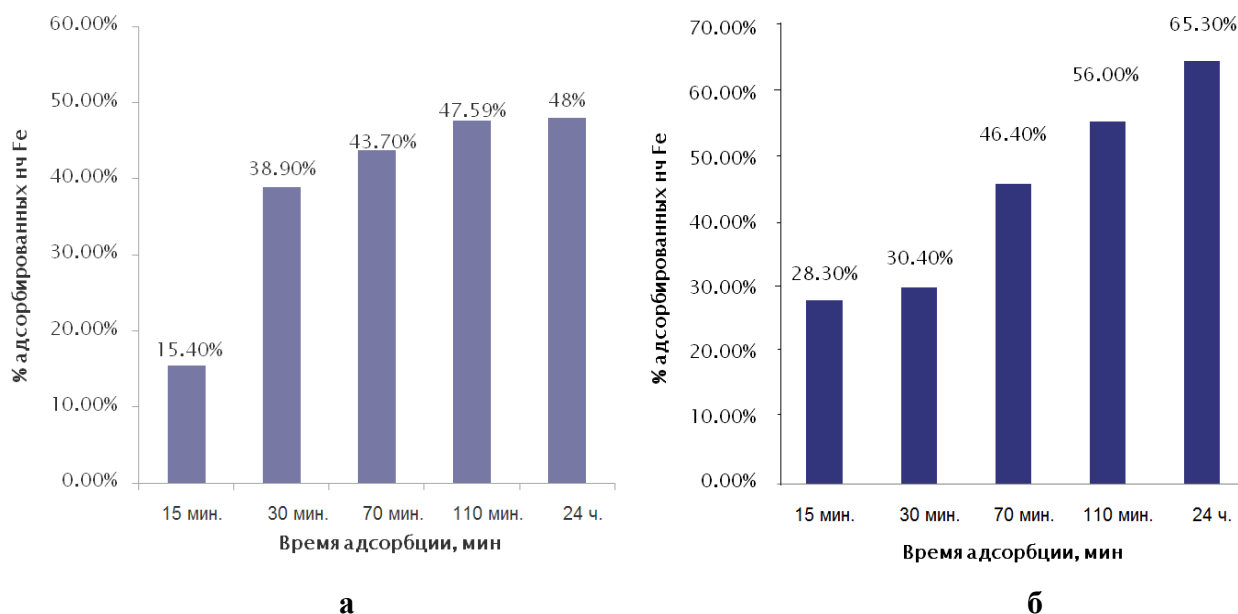


Рис. 2. Диаграммы зависимости процента адсорбированных НЧ Fe, полученных различными методами (а – радиационно-химическим, б – химическим методом), на поверхности УНТ от времени (изменение D при $\lambda_{\max} = 295$ нм)

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) была исследована электрокаталитическая активность нанокompозитных материалов. Было проведено сравнение электрокаталитической активности чистых УНТ и УНТ, модифицированных НЧ Fe. Было обнаружено, что НЧ Fe, полученные химическим методом, обладают большей каталитической активностью, чем наночастицы, полученные радиационно-химическим методом, поскольку концентрация ионов железа в ОМ растворах была

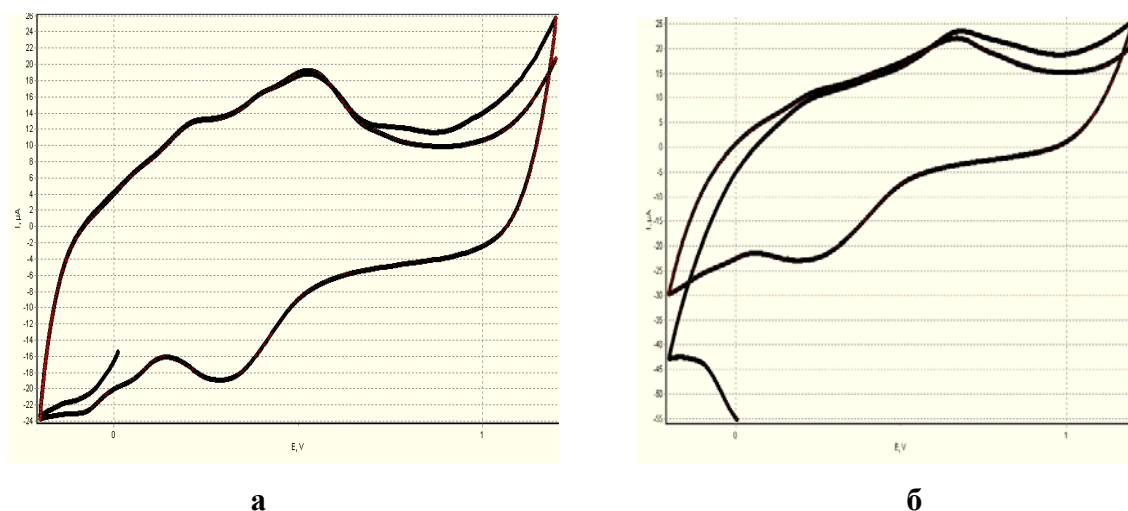


Рис. 3. ЦВА одноразового электрода с нанесённой дисперсией УНТ с адсорбированными на них НЧ Fe, полученных радиационно-химическим методом (а – $\omega = 1.5$, б – $\omega = 5.0$) в 0.5 М растворе H_2SO_4 .

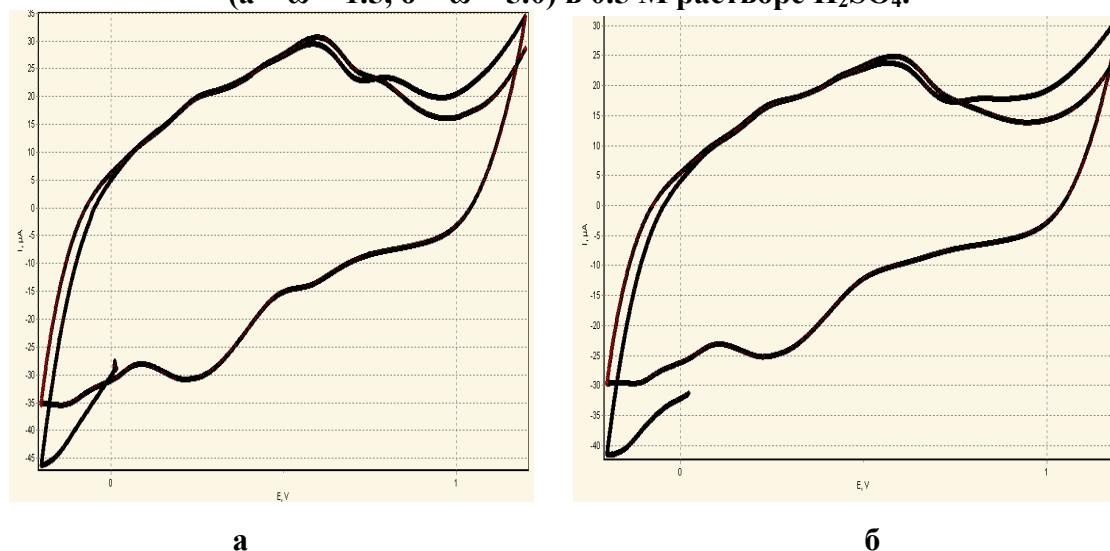


Рис. 4. ЦВА одноразового электрода с нанесённой дисперсией УНТ с адсорбированными на них НЧ Fe, полученных химическим методом (а – $\omega = 1.5$, б – $\omega = 5$) в 0.5 М растворе H_2SO_4 .

Табл. 1. Сравнительные характеристики каталитической активности и диаметра нанокмпозитов в зависимости от методов их получения и коэффициента ω .

Способы получения НЧ Fe	Ω	ESA, м ² /г	d, нм
Химический метод восстановления дегидрохверцетином (Chem DH Qr)	1.5	292	2.6
	3.0	100	7.6
	5.0	279	2.7
Химический метод восстановления кверцетином (Chem Qr)	1.5	358	2.1
	3.0	201	3.8
	5.0	341	2.3
Радиационно-химическое восстановление (RadChem)	1.5	212	3.6
	3.0	187	4.1
	5.0	916	1.0

одинаковой. Результаты ЦВА представлены на рис. 3, 4 (а, б).

Данные, представленные в табл. 1, позволяют сравнить каталитическую активность и диаметр нанокompозитов в зависимости от методов их получения и коэффициента ω .

Таким образом, получены результаты, которые показали, что каталитические реакции окисления/восстановления кислорода характерны не только для НЧ металлов платиновой группы, но и для НЧ Fe.

Список литературы

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. «Нанотехнологии». М.: Техносфера, 2004. – 384 с.
2. Ревина А.А. Патент РФ № 2322327, 2008.
3. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок. // Успехи химии. – Т. 69, № 1, 2000. – С. 41-59.

ПОРТАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ ГАММА-МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

Н.А. Яштулов¹, А.А. Ревина²

¹Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова (МИТХТ), Москва

*²Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва
YashtulovNA@rambler.ru*

Разработка портативных источников энергии (ПИЭ) рассматривается в качестве одного из основных технологических направлений энергетики XXI века. Реальная величина КПД прямого преобразования химической энергии в электрическую в этих элементах достигает 50-70%. Уникальные свойства пористого кремния позволяют конструировать микромощные портативные источники энергии нового поколения для электронной аппаратуры, совместимые с кремниевыми микрочипами. Топливом в ПИЭ на основе пористого кремния (ПК) служит чаще всего водород или метанол, этанол, муравьиная кислота, биомасса, а окислителем – кислород воздуха. Продуктами реакции являются H_2O или H_2O с CO_2 . Для повышения эффективности работы ПИЭ необходима разработка каталитически активных и стабильных нанокompозитных электродов. Контролируемое формирование электрокатализаторов в виде наноразмерных частиц в структурирующей матрице ПК увеличивает их активность и ресурс работы, уменьшает расход, что особенно важно для металлов платиновой группы [1-3].

Активность электрокатализаторов определяется не только природой металлической фазы, но и спецификой взаимодействия с материалом-носителем. По этой причине наночастицы платины и палладия, нанесенные на пористый кремний, можно рассматривать как единый композит Pt/ПК и Pd/ПК. Ранее нами была показана эффективность использования наночастиц Pt, Pd, Ag, нанесённых на ПК под

воздействием гамма-облучения, в качестве электрокатализаторов в водородно-воздушных ПИЭ [1,2].

Целью данной работы является анализ результатов по технологии формирования наноструктурированных электродов на основе пористого кремния, оценка активности и стабильности работы катализаторов платиновой группы и выбор оптимальных материалов для анода и катода источников тока.

Пористый кремний формировали методом электрохимического анодирования в растворе плавиковой кислоты. В данной работе были синтезированы образцы ПК со степенями пористости (П) от 40% до 80% (n-тип) и от 50% до 80% (p-тип). Образцы ПК имеют глубину пор 1 мкм и средний диаметр пор для n-типа 20-50 нм, для p-типа – 5-20 нм. Наночастицы Pt и Pd синтезировали методом радиационно-химического восстановления ионов Pt(IV) и Pd(II) в анаэробных условиях в растворах обратных мицелл (ОМ) с адсорбцией наночастиц на поверхности ПК по ранее описанной методике [4]. Обратные мицеллы представляли собой микрокапли водного раствора – пулы, стабилизированные поверхностно-активным веществом (ПАВ) в изооктане. В качестве ПАВ применяли бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (АОТ) ($C_{20}H_{37}SO_7Na$, 99% «Sigma»). Приготовленные растворы герметизировали и подвергали γ -облучению ^{60}Co . Мольное соотношение H_2O/AOT , соответствующее коэффициенту солюбилизации ω , изменяли от 1.5 до 5. Формирование нанокомпозитов Pt с пористым кремнием (Pt/ПК) и Pd с пористым кремнием (Pd/ПК) осуществляли в двух режимах – *in-situ* и *ex-situ*. При *in-situ* режиме γ -облучение проводили в растворе ОМ в присутствии образцов ПК; при *ex-situ* режиме сначала проводили γ -облучение раствора ОМ без ПК, а затем осуществляли адсорбцию наночастиц из раствора на ПК.

Сопоставление полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод о повышенной активности электродов, сформированных при воздействии стимулирующего сорбцию наночастиц γ -облучения (метод *in-situ*) относительно активности электродов, сформированных без γ -облучения пористого кремния (*ex-situ*). Для электродов с Pd по сравнению с Pt наблюдается меньшая активность как для *in-situ*, так и для *ex-situ* электродов. Активность катализаторов Pt/ПК и Pd/ПК сопоставима с соответствующими коммерческими образцами на саже марки ХС 72. Коммерческие образцы Pt и Pd на пористом кремнии в настоящее время отсутствуют. Полученный результат представляется несомненным успехом в разработке электродов нового типа.

Оценка величин размеров наночастиц Pt по методу циклической вольтамперометрии (ЦВА) ($d=1.5-4.4$ нм) дает хорошее совпадение с методом сканирующей электронной микроскопии (РЭМ) (2-5 нм) и рентгено-фазового анализа (РФА) (1.9-4.2 нм). Для наночастиц Pd наблюдается согласование результатов оценки размеров наночастиц методом ЦВА ($d=4.2-17.2$ нм) и РЭМ (2-8 нм и 10-14 нм) и заметное отличие по сравнению с методом РФА ($d=1.8-2.1$ нм). Такое отличие может быть вызвано возможностью образования наночастицами Pd цепочечных структур [1]. Размеры наночастиц при многократном циклировании возрастают как по данным ЦВА, так и по данным методов РЭМ и РФА. Следовательно, снижение активности электродов может быть связано с увеличением агломерации наночастиц, что вызывает уменьшение каталитически активной области и снижение числа наиболее активных центров (и, соответственно, максимального тока).

Таким образом, показано, что сочетание наночастиц Pt и Pd на ПК n-типа может быть выбрано в качестве наиболее активного и стабильного композита для анодов

водородно-воздушных ПИЭ. Для катодов водородно-воздушных ПИЭ (реакция восстановления молекулярного кислорода O_2) наиболее перспективными композитами представляются наночастицы Pt на ПК *p*-типа проводимости.

Список литературы

1. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Ревина А.А., Флид В.Р. Формирование нанокompозитных катализаторов палладия на пористом кремнии для анодов топливных элементов // Изв. РАН. Сер. хим. – Т. 59, № 8, 2010. – С. 1450 – 1455.
2. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Бондаренко В.П., Холостов К.И., Ревина А.А., Флид В.Р. Формирование нанокompозитных катализаторов платины на пористом кремнии // Изв. РАН. Сер. хим. – Т. 60, № 3, 2011. – С. 425 – 430.
3. Loster M., Friedrich K.A., Scherson D.A. Assembly and electrochemical characterization of nano-meter scale electrode/solid electrolyte interfaces // J. Physical Chemistry B. – V. 110, № 37, 2006. – P. 1881-1887.
4. Ревина А.А. Патент РФ № 2322327, 2008.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИИ ДЕЙТЕРО-ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА

М.О. Сергеев, А.А. Одинцов, А.Ю. Антонов, А.А. Ревина, О.А. Боева

*Российский химико-технологический университет им.
Д.И. Менделеева, Москва, olga_boeva@mail.ru*

В каталитических процессах, связанных с активацией молекулярного водорода, наиболее активными являются переходные металлы. Используемая в данной работе, каталитическая реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода ($H_2 + D_2 \leftrightarrow 2HD$), рассматривается как модельная реакция для характеристики каталитической активности систем в реакциях, идущих с участием водорода. Наиболее перспективными катализаторами являются нанокompозитные системы.

Исследованы катализаторы на основе наночастиц платины, палладия, родия, рутения. Наночастицы получены химическим и радиационно-химическим способами восстановления в обратных мицеллах. Выбранный метод синтеза частиц имеет ряд преимуществ, одними из которых являются высокая стабильность получаемых частиц и возможность синтеза наночастиц с заранее заданным размером. Важно, что синтез в обратных мицеллах позволяет получать наночастицы с достаточно узким распределением по размерам. Наночастицы высажены на носители трёх типов: $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 и сибунит (С). Процесс адсорбции контролировался спектрофотометрически.

Исследования каталитических свойств наночастиц переходных металлов в отношении реакций дейтеро-водородного обмена и орто-пара конверсии противя, а также исследования низкотемпературной адсорбции водорода показали, что при переходе в нанодисперсное состояние структурные и электронные эффекты приводят к резкому изменению реакционной способности металлов. Выявлено влияние природы металлов на каталитические свойства наночастиц. Показано проявление размерного эффекта в диапазоне размеров частиц от 0,6 нм до 6,5 нм.

Выявленные зависимости позволяют получать высокоактивные каталитические нанокмпозиты с низким содержанием металлов (менее 0,1 масс. %) с заранее заданной каталитической активностью в реакциях изотопного обмена водорода и орто-пара конверсии протия.

Список литературы

1. Ревина А.А. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. Патент РФ №2312741. Бюл. 35. 2007.

2. А.Ю. Антонов, О.А. Боева, А.А. Ревина, М.О. Сергеев. Влияние размерных эффектов нанесенных металлических частиц на каталитическую активность систем в реакциях гомомолекулярного изотопного обмена водорода. XIV Международная научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул. Звенигород, 4-8 октября 2010, 24 с.

РАДИАЦИОННО-ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ нано- $\text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Т.Н. Агаев, Г.Т. Иманова

*Институт Радиационных Проблем Национальной АН Азербайджана,
г. Баку; agayevteymur@rambler.ru*

Диоксид циркония (ZrO_2) является одним из материалов, который находит широкое применение в науке и технике. ZrO_2 используется при изготовлении топливных ячеек атомных реакторов, которые преобразуют химическую энергию в электрическую. Топливные ячейки устройства, работающие при достаточно высоких температурах. Применение диоксида циркония для топливных элементов вызвано высокой ионной проводимостью, которая обусловлена переносом анионной кислородной вакансии. Для того чтобы обеспечить их высокое качество и используют наноразмерные порошки. Наноразмерные системы во многом отличаются от обычных монокристаллических систем.

Поэтому изучение их свойств под влиянием γ – излучения представляет практический и научный интерес.

В настоящей работе с целью выявления влияния диоксида циркония на радиолитическое разложение воды исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиолитическом разложении воды в системе $\text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при $T=300\text{K}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=5\text{мг/см}^3$ и $D=0,32\text{ Гр/с}$.

На основе кинетического кривое определена значение скорость процесса и радиационно - химический выход молекулярного водорода $G(\text{H}_2)$, рассчитанные на энергию поглощенную водой. При этом выявлено, что радиационно – химический выход молекулярного водорода $G(\text{H}_2)$ при $T=300\text{K}$ составляем 2,14 молекул/100эВ, больше чем для чистой воды, который составляет $G(\text{H}_2) = 0,45$ молекул/100эВ. Наблюдаемый прирост значений $G(\text{H}_2)$ при радиолитическом разложении воды в присутствии ZrO_2 по сравнению с выходом радиолитического разложения чистой воды, может быть объяснен вкладом

эмитированных из ZrO_2 при воздействии γ – квантов δ - электронов и образованием на поверхности оксида металла активных центров разложения воды.

В условиях работы ядерных реакторов конструкционные материалы (ZrO_2) подвергаются одновременному воздействию температуры и радиации в контакте с теплоносителем.

В данной работе с целью выявления закономерностей радиационных, радиационно-термических процессов в контакте теплоносителя с нанопорошком ZrO_2 , который является материалами ядерных реакторов с водяным охлаждением, исследована кинетика накопления молекулярного водорода под действием γ – излучения при различных температурах. С целью выявления вклада радиационно-гетерогенных процессов в радиационно-термические гетерогенные процессы в идентичных условиях проведены радиационно-термические и термические процессы разложения воды при $T=373-473K$, $\rho_{H_2O}=5мг/см^3$ и $D=0,32Гр/с$. На основе начальных линейных участков экспериментальных кинетических кривых определены значения скоростей $W_{рт}(H_2)$ и $W_t(H_2)$. Скорость радиационной составляющей $W_p(H_2)$ радиационно-термического процесса накопления водорода определена из разницы скоростей радиационно-термических и термических процессов:

$$W_p(H_2) = W_{рт}(H_2) - W_t(H_2)$$

Полученные результаты показывают, что повышение температуры от 300 до 473K обуславливает увеличение радиационно-химического выхода молекулярного водорода от 2,14 до 8,35 молекул/100эВ. Наблюдаемый прирост радиационно-химического выхода молекулярного водорода с температурой свидетельствует о влиянии температуры на процесс переноса энергии в системе $ZrO_2 + H_2O$.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Нуриев М.А., Рустамова Д.Ф., Шукюрова А.А., Велиев И.А.

***Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана
AZ-1143. Баку, ул.Б.Вахабзаде 9
arifm50@yandex.ru***

Магнитные поля могут изменить скорость деформации и ползучести диамагнитов, подвижность различных структурных единиц твердых полимеров. Авторы впервые изучали влияние постоянного магнитного поля на смесь каучуков СКН-40 с олигоэфиракрилатами вулканизованных в магнитном поле. Электронно-микроскопически установлено, что в процессе вулканизации надмолекулярное образование ориентируются по направлению магнитного поля. Действие магнитного поля также способствовало к увеличению на 20-30% сопротивления разрыву вулканизатов [1]. В зависимости от дисперсности металлических наполнителей в пористых полимерных матрицах при различных условиях кристаллизации получены новые композиты с комплексом свойств, пара-, диа- и ферромагнитными параметрами

[2,3]. Направленная ориентация звеньев полимерных цепей с помощью различных внешних воздействий приводит к улучшению качества и свойств полимерных материалов. Таковым является способ перестройки структуры полимеров, связанный с их ориентационной вытяжкой [1].

Приведенные экспериментальные данные пока не находят своего должного объяснения. Можно лишь отметить, что поведения полимеров в магнитном поле будет определяться со структурой и особенностями протекания различных релаксационных процессов. Для понимания всех физических явлений при магнитной обработке полимеров необходимы всестороннее изучение данного вопроса с привлечением спектроскопических методов. В данной работе было изучено влияние постоянного магнитного поля на электрическую прочность $E_{пр}$ и структурные изменения полистирола (ПС).

Образцы пленок (ПС) были получены из раствора в бензоле и толуоле. Полученные растворы помещали между полюсами постоянного магнита, силовые линии которого были направлены параллельно продольной оси получаемых пленок. Действие магнитного поля осуществлялось до полного испарения растворителя. Температура испарения поддерживалась постоянной и равной 293К. Напряженность магнитного поля изменялась за счет варьирования расстояния между полюсами постоянного магнита в пределах 1,8-4,0 кЭ. Более целесообразно располагать образцы в постоянном одном месте и изменять напряженность магнитного поля за счет шунтирования.

Снимались ИК спектры полученных пленок ПС исходных (без воздействия магнитного поля) и после обработке их магнитным полем.

Пленки ПС после обработки их магнитным полем испытывали на пробой, при плавном повышении электрического напряжения $U_{пр}$. Электрическая прочность $E_{пр}$ определяли как $E_{пр} = U_{пр}/h$, где, h - толщина пленок, $U_{пр}$ - напряжение пробоя.

На рис.1 приведена зависимость кратковременной электрической прочности ($E_{пр}$) пленок ПС от напряженности магнитного поля (H). Для каждого значения H испытывали 10 образцов, и бралось среднее арифметическое от них и для величин $E_{пр}$.

Из рис.1 видно, что воздействие постоянного магнитного поля при осаждении пленок приводит к повышению электрической прочности ПС, причем при больших значениях H наблюдается насыщение. Увеличение электрической прочности обусловлено упорядочением структуры за счет ориентации полимерных цепей, а также изменения надмолекулярной структуры (НМС)

Наблюдаемое насыщение при больших значениях $H \geq 1,5$ кЭ по-видимому, связано с тем, что при соответствующих значениях H полимерные цепи полностью ориентируются. Направленная ориентация достигается под действием магнитного поля в вязкотекучем состоянии. Однако, если отверждение происходит непосредственно в магнитном поле, при условии $H \perp E$ то в результате равномерного последовательного и избирательного фиксаций структурного состояния, и степень ориентации материала возрастает.

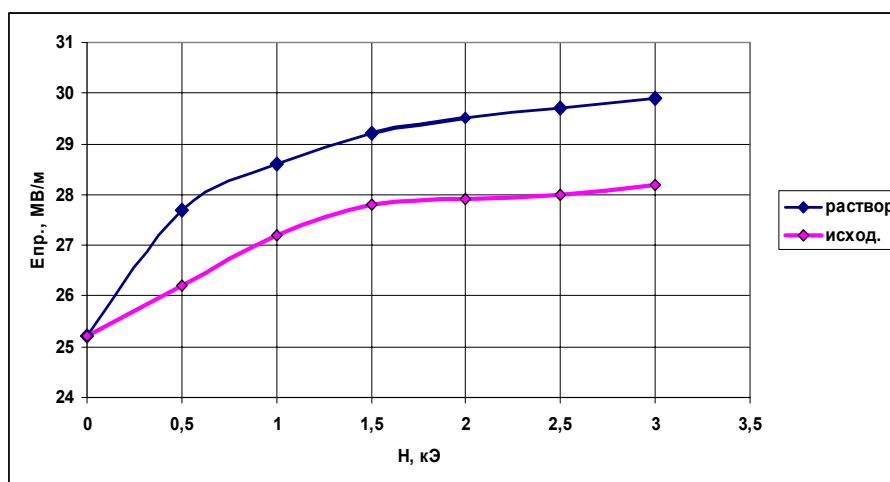


Рис.1 Зависимость электрической прочности ($E_{пр}$) пленок ПС от напряженности магнитного поля (H)

Изменение свойства пленки ПС в результате магнитной обработки соответствующего раствора вызвано также, изменениями в молекулярной организации и должно сказаться на подвижности различных функциональных групп в полимере, что может быть проконтролировано по изменению интенсивности полос поглощения этих групп в ИК спектре. Изменения ИК спектров, испытанных на пробивную прочность образцов, приведены в табл.1.

Таблица 1

Значения некоторых полос ИК поглощения пленок ПС, подвергнутого действию магнитного поля

$\nu, \text{см}^{-1}$	1280	1350	1735	3450-3600
Исходн. из раствора в бензоле	0.13	0.16	0.09	0.02
$H=1,2 \text{ кЭ}$	0.18	0.29	0.12	0.03
$H=1.8 \text{ кЭ}$	0.24	0.46	0.15	0.02
$H=2.6 \text{ кЭ}$	0.32	0.63	0.18	0.04
$H=3.6 \text{ кЭ}$	0.40	0.72	0.28	0.04

Как видно из таблицы 1, постоянное магнитное поле не влияет на величину ИК поглощения полосы $3600\text{--}3450 \text{ см}^{-1}$, соответствующей ОН группам. В то же время увеличивается интенсивности полос поглощения при 1280 , 1350 и 1735 см^{-1} , соответствующих простым эфирам, азотсодержащим соединениям и группам C=O , соответственно. Увеличение интенсивности полос поглощения при 1280 см^{-1} свидетельствует о развитии процесса сшивания через простую эфирную связь (C-O-C), а полос 1350 и 1735 см^{-1} — о развитии окислительных процессов. Это свидетельствует об изменении упорядочении внутренней структуры за счет образования сшивок через C-O-C связи. Некоторый рост интенсивности полосы поглощения C=O групп (1735 см^{-1}), являющихся сильнополярными, приводит, по-видимому, к их соответствующей ориентации в постоянном магнитном поле.

Сравнительный анализ экспериментальных данных по влиянию магнитной обработки на физико - механические, электрофизические, магнито - электретные свойств разных класс полимеров с различной степенью совершенства показывает, что реакция на внешнего магнитного поля происходит на микро- и макроуровнях, вызывая анизотропию диамагнитной восприимчивости, скорости ползучести, теплостойкости, теплота плавления, диэлектрических потерь и проницаемости, ϵ . Можно полагать, что эффективность воздействия магнитного поля на полимеры зависит и от молекулярной подвижности макромолекул. Рассмотрены степень изменения молекулярной структуры под действием магнитного поля пленок ПС за кристаллизованных из раствора в бензоле и толуоле. Показано, что более существенные структурные изменения под действием магнитного поля наблюдается в ПС закристаллизованных из раствора в бензоле. Таким образом, постоянное магнитное поле приводит к некоторому повышению $E_{пр}$, которые коррелируется со структурными изменениями пленок ПС, осажденных из раствора в бензоле, а также толуоле в присутствии постоянного магнитного поля. По-видимому кристаллизация ПС в магнитном поле приводит к более равномерному распределению элементов НМС, вследствие чего силы Лоренса действующие на электрические заряды закручивая их траектории уменьшают подвижности, вследствие чего возрастает значения $E_{пр}$.

Литература

1. Френкель Р.Ш., Кузмина Э.А. Исследование влияние магнитного поля на формирование структуры каучук – олагомерных систем в процессе вулканизации. / В сб. Карбоцепные полимеры. М. Наука, 1977, с. 129-131.
2. Стадник А.Д., Кирик Г.В. Полимерные композиты и нанокompозиты в магнитных полях. г. Сумы, 2005, с.239.
3. Рочев В.Я., Бекешев В.Г., Саватеев Н.Н., Киврина Н.К. Металлонаполненные композиты на пористых полимерных матрицах. Мессбауэровское исследование // Изв. АН (Россия), сер. физ., 2001, т.65, №7, с.1032-1034.

РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРЕТНЫХ ЗАРЯДОВ ГАММА ОБЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК ПЭТФ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЙ ВЛАЖНОСТИ

Гасанов А.Ш., Магеррамов А.М.

Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана
arzu.hasanov@ azal.az

Электреты из пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в зависимости от технологических особенностей их получения в нем формируются разные уровни надмолекулярной структуры и транс-, гош-конформции которые определяют широкий спектр применения их электронной технике, в радиационной дозиметрии γ - и нейтронного излучений, в медицине при создании искусственных кровеносных сосудов, при изготовлении электретных волокнистых фильтров, при хранении пищевых продуктов в наэлектризованных пленках и др. областях промышленности и народного хозяйства [1,2]. Мировое производство ПЭТФ занимает лидирующее место и достигло более 250 млн. тонн, бурно развивается отрасль по созданию нанокompозитов

непосредственно в процессе синтеза пленок ПЭТФ (in situ) [2]. Пленки ПЭТФ обладают хорошими электретными свойствами. По изменению (релаксации) значений поверхностной плотности электретных зарядов $\sigma_s(t)$ пленок ПЭТФ удалось установить их фильтрующие свойства [3].

Целью настоящей работы является изучение влияния γ -облучения и высокой влажности среды на процесс релаксации электретных зарядов пленок ПЭТФ. γ -облучение осуществлялось от источника Co^{60} на установке MRX- γ -20, а водопоглощение (В,%) определялось по изменению веса образцов до и после их выдержки при 95% влажности и рассчитывалось по формуле

$$B, \% = (m - m_0) \cdot 100 / m_0,$$

где m_0 и m масса образца пленок до и после действия влаги.

На рис 1 приведены зависимости поверхностной плотности электретных зарядов $\lg \sigma$ от времени выдержки τ в условиях относительной влажности 98% до и после γ -облучения пленок ПЭТФ дозой 10 Мрад (2).

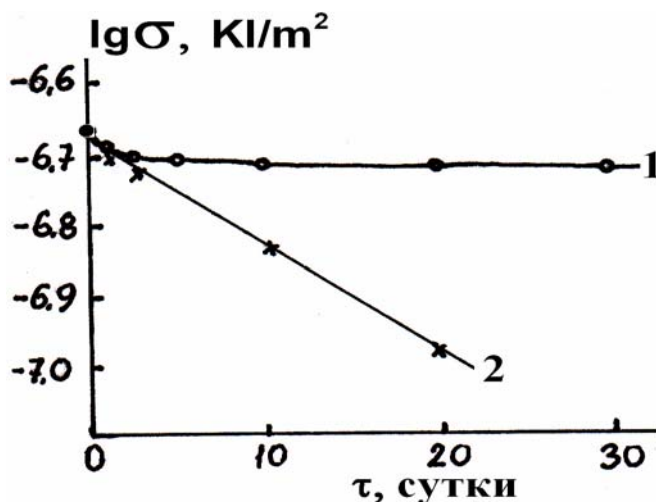


Рис.1. Зависимости поверхностной плотности электретных зарядов $\lg \sigma$ от времени выдержки τ пленок ПЭТФ в условиях относительной влажности 98% до (1) и после (2) γ -облучения дозой 10 Мрад

Видно, что γ -облучение приводит к повышению влагопоглощения. Временная зависимость $\lg \sigma(\tau)$ выдержки облученных пленок носит линейный характер. Значительное снижение электретных зарядов γ -облученных пленок ПЭТФ может быть связано со снижением концентраций стабилизированных зарядов, а также с некоторым пластифицирующим эффектом продуктов радиолиза полимера. Пластифицирующее влияние продуктов радиолиза наблюдались ранее и для других полимеров, в частности для полиэтилена, которое установлено по снижению интенсивности β -максимума на кривой РТЛ. На рис.2 показаны спектры радиотермолюминесценции (РТЛ) (кривые 1 и 1') и значения термостимулированных токов (ТСТ) пленок ПЭТФ до (1;3) и после воздействия влаги (1';3'). Кроме того, для сравнительного анализа также показаны значения ТСТ пленок ПЭТФ после воздействия коронного разряда в системе игла-плоскость при поляризующем поле 7кВ в течение 1 минуты.

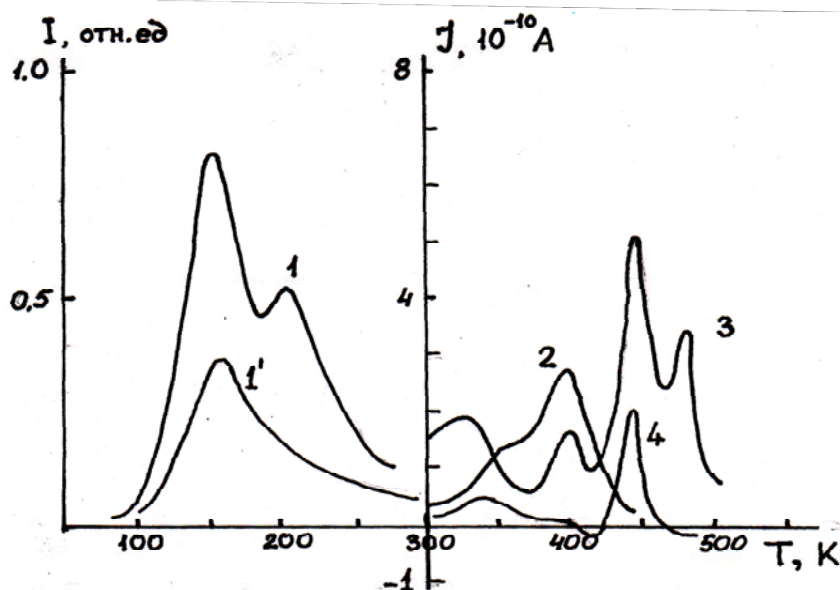


Рис.2. Спектры радиотермолюминесценции (РТЛ) (кривые 1и1') и значения термостимулированных токов (ТСТ) пленок ПЭТФ до (2;3) и после воздействия влаги (4)

За процессом адсорбции молекул воды следили по изменению значений угла смачивания θ , а также по изменению поверхностной проводимости γ_s . Установлено, что γ -облучение при дозе 10 Мрад приводит к возрастанию значений γ_s и θ при комнатной температуре. Создание электретного состояния в пленке ПЭТФ приводит к быстрой релаксации электретных зарядов, стабилизированных в приповерхностных слоях полимера. К настоящему времени изучается роль объемных ловушек при релаксации электретных зарядов пленок ПЭТФ в условиях повышенной влажности. Кроме того, по мере повышения значений дозы облучения до 10-15 Мрад наблюдается снижение интенсивности РТЛ максимума при 120К и снижение значений токов ТСТ в область 270-400 К. Уменьшение интенсивности токов ТСТ при высоких температурах может явиться мерой влагостойкости γ -облученных пленок ПЭТФ.

Литература

1. Лушейкин Г.А. Полимерные электреты 2-е изд. М, Химия, 1984, -184с.
2. Беданов А.Ю., Микитаев А.К., Исследования в области синтеза и переработки ПЭТФ и нанокompозитов на его основе. Материалы II межд. научно- прак. конф. «Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокompозиты» - Нальчик, изд. Кав- Балк. ун-т 2009, с.19-34
3. Gasanov A.Sh., Magerramov A.M., Nuriev M.A, Orudzhov I.A. Relaxation of the Electret Charges of PET Films after the Action of Aerosol Particles/Surface Engineering and Appl.Electrochim.2012,5.48, N-0 4, P 343-347
4. Электрические свойства полимеров. Л. Химия. под ред. Б.И.Сажина, 1986, 224с.

РАДИОЛИЗ ВОДНООРГАНИЧЕСКИХ ЭКСТРАКТОВ БАГУЛЬНИКА БОЛОТНОГО И ДОННИКА ЛЕКАРСТВЕННОГО

И.Г. Антропова, В.В. Николаева, Пхйё Мьинт У, А.А. Фенин

*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, valli888@bk.ru*

В наши дни всё больше внимания уделяется поиску лекарственных растений с выраженными антирадикальными свойствами.

В данном исследовании внимание было уделено изучению радиолитической и радиопротекторной активности водноорганических экстрактов лекарственных кумаринсодержащих растений - багульника болотного и донника лекарственного.

Были использованы сухие побеги багульника болотного и донника лекарственного. Считается, что препараты из донника лекарственного и багульника болотного могут помочь больным лучевой болезнью, они способствуют увеличению количества лейкоцитов в крови.

В работе использована спектрофотометрия для определения состава экстрактов, рН-ионметрия для определения радиопротекторной активности по выходу ионов калия из дрожжевых клеток расы Феодосия-7. Растворы облучали на РХМ-гамма-20, при мощности поглощённой дозы 0.11 Гр/с по дозиметру Фрике.

Экстракцию производили в спиртовых растворах с разным % объёмным содержанием этанола.

Спектрофотометрически исследованы водно-этанольные экстракты лекарственных растений, выявлено, что экстракция более полно протекает в 40 % растворе этанола. Также более подробно были изучены экстракты с 10,20,90,100% объёмным содержанием этанола.

Исследовано влияние ионизирующего излучения на спектральные характеристики водно-спиртовой системы в азированных условиях. При воздействии ионизирующего излучения на водно-этанольные (10%-40% объёмного содержания этанола) экстракты багульника болотного происходит расхождение активных веществ, свидетельствующее о наличии антиоксидантных свойств.

В работе проведен анализ пострадиационной стабильности 40 % раствора. При анализе данных было выявлено, что раствор стабилен в данный промежуток времени и зарегистрирована незначительная регенерация ~ 3,5-5% в сравнении с облученным образцом.

Следовательно, в интервале доз 2 кГр экстракт 40 % раствора багульника болотного не обладает радиационной чувствительностью.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРОЦЕССА «ПАРОВОГО» ОСМОСА ЧЕРЕЗ КЕРАМИЧЕСКУЮ МЕМБРАНУ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Ц.А. Назаров, Г.В. Терпугов

Центр физико-химических исследований Казахского национального университета им. аль-Фараби, Алматы, pnazarov@list.ru
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, tamont58@mail.ru

Процесс «парового» осмоса представляет собой переход молекул пара воды сквозь (через) пору(ы) керамической мембраны под действием их Броуновского движения, а также небольшого внешненагнетённого давления ($P_{\text{внешнее}}$ до 0,1 ат), в результате чего молекулы пара переходят через мембрану и попадают (растворяются) в жидком растворе соли NaCl, тем самым обеспечивая процесс осмоса в системе ПАР-МЕМБРАНА-РАСТВОР (рис.1). При расчёте «парового» осмоса $\pi_{\text{пар}}$ надо учитывать затраты внешнего давления, т.е. $P_{\text{внеш.}}$, или

$$\pi_{\text{пар-й}} = \tilde{\pi} - P_{\text{внеш.}} \quad (1)$$

Процесс «парового» осмоса был установлен в лабораторных условиях на примере мембраны, разработанной на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» РХТУ им. Д.И. Менделеева профессором Дытнерским Ю.И. и Терпуговым Г.В.

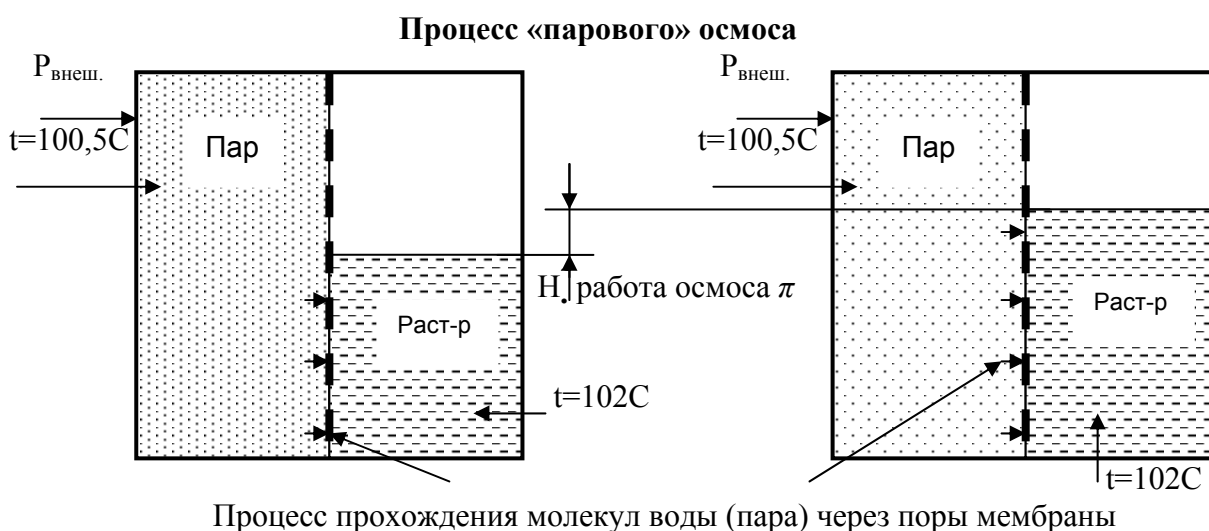


Рис.1

Керамическая мембрана представляет собой полую трубку длиной $L=0,8$ м, внешним диаметром $D_{\text{внеш.}}=10$ мм, внутренним диаметром $d_{\text{внутр.}}=6$ мм и толщиной стенки равной 2 мм. При этом диаметр пор мембраны колеблется в пределах $d_{\text{пор}}=100 \sim 1000$ Ангстрема ($1 \text{ Анг.} = 10^{10} \text{ м}$). Блок керамической мембраны представляет собой 4052-е параллельных трубок-мембран, вделанных в цилиндрический корпус из нержавеющей стали, общей площадью $S = 11,3 \text{ м}^2$.

Температура пара воды и раствора NaCl концентрацией 10г/л была соответственно 100,5 и 102⁰С, причём пар воды испарялся (подавался) из подготовительного раствора NaCl имея температуру 101⁰С. В результате чего при

испытании схемы лабораторной установки был получен осмотический расход от парового осмоса равный $1,2 \text{ л}/(\text{м}^2 \text{ сут})$ или $1,2 \text{ л}/\text{сут} = 0,0138 \text{ мл}/\text{сек}$ через общую площадь мембраны в 1 м^2 .

Процесс, изображённый на рис.1 является схематичным и демонстрирует статический режим. На практике же процесс «парового» осмоса был установлен посредством блока керамической мембраны в динамическом(проточном) режиме с встречнопараллельным движением пара и раствора, для того чтобы минимизировать паразитный эффект концентрационной поляризации. Это привело к тому, что скорость парового осмоса через стенку керамической мембраны *соизмерима* со скоростью обычного осмоса и зависит (в основном) от толщины стенки мембраны.

С развитием(эволюцией) тепловых осмотических двигателей процесс парового осмоса на базе мембран с жёсткой структурой стал особо актуален в работах [1,2] ввиду зависимости КПД осмотических двигателей от верхней температуры их реагентов.

Список литературы

1. Назаров П.А., Евразийский патент №004597, , «Способ получения механической энергии и тепловой осмотический двигатель для его осуществления», Оpubл.24.06.2004.
2. Назаров П.А, Предпатент Республики Казахстан №14026, «Способ получения механической энергии и тепловой осмотический двигатель для его осуществления», Оpubл.16.02.2004., Бюл. №2

СОДЕРЖАНИЕ

	С.
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	4
<i>Фундаментальные аспекты радиационно-термической конверсии целлюлозы и растительной биомассы</i> Б.Г. Ершов	4
<i>Фотохимия органических соединений в атмосфере. Образование частиц аэрозоля</i> А.Н. Ермаков, А.Е. Алоян, В.О. Арутюнян	5
<i>Проблемы химии высоких энергий в рамках инновационной программы развития Госкорпорации «Росатом»</i> А.В. Путилов, В.Н. Червяков	8
<i>Перспективы и проблемы в развитии электронно-лучевых технологий</i> А.В. Пономарев	9
<i>Позитроний, канцерогены и антиканцерогены</i> В.М. Бяков, С.В. Степанов	10
<i>Роль радиационной химии в современной нанотехнологии функциональных наноматериалов</i> А.А. Ревина, Э.П. Магомедбеков	12
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	16
<i>Фотопревращения органических экотоксикантов и сенситизаторов под действием излучения эксимерных ламп</i> И.В. Соколова, О.Н. Чайковская, Н.О. Вершинин, Н.Г. Брянцева	16
<i>Кинетика деградации растворенных в воде хлорорганических соединений в плазме барьерного разряда</i> В.И. Гриневич, А.А. Гушин, Т.В. Извекова	19
<i>Фотометрия ядерных микрофильтров, модифицированных нано- и микроструктурами серебра</i> А.С. Гадлевская, Ж.В. Мухина, С.М. Рындя, С.Г. Лакеев, Л.И. Трахтенберг, А.С. Смолянский	22
<i>Плазмохимическое модифицирование поверхностного слоя трековых мембран для улучшения их биосовместимости</i> Т.В. Рязанцева, Л.И. Кравец	28
<i>Определение параметров электронного транспорта в жидких углеводородах в модели двух состояний электрона, основанное на анализе кинетики рекомбинации электрон-ионных пар</i> Л.В. Лукин	32

<i>Фотохимические превращения гидридов ксенона $HXeSH$ и $HXeH$ под действием видимого и ИК-излучения</i> С.В. Рязанцев, А.В. Кобзаренко, В.И. Фельдман	35
<i>Исследование механизма радикальных реакций в линейных и циклических метилсилоксанах</i> Л.Н. Панкратова, Н.А. Тихонов, И.Ю. Щапин	37
<i>Особенности фотолиза физически адсорбированных молекул при одно- и многофотонном возбуждении эксимерными лазерами</i> В.Н. Варакин, Ю.Я. Кузяков	39
<i>Структура и радиационно-химические превращения интермедиатов в облученных системах на основе краун-эфиров</i> О.А. Закурдаева, С.В. Нестеров, В.И. Фельдман	43
<i>Рассмотрение применения растворов Dy^{3+} в качестве конвертора энергии осколков деления в оптическое излучение</i> А.А. Серегин, Е.А. Серегина, Г.В. Тихонов	45
<i>Изучение поведения трековых электронов в замороженных водных растворах методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии</i> С.В. Степанов, В.М. Бяков, Ю.Д. Перфильев, Л.А. Куликов	49
<i>Влияние параметров периодического облучения на кинетику радиолитических процессов</i> И.Е. Макаров	51
<i>Радиационно-индуцированное взаимодействие трития с алифатическими углеводородами. Кинетика и механизмы реакций</i> А.Б. Сазонов	52
<i>Радиационно-химический синтез, свойства и перспективы использования теломеров тетрафторэтилена</i> Д.П. Кирюхин	56
<i>Низкотемпературная плазма как инструмент модифицирования свойств полимерных мембран</i> Л.И. Кравец, А.Б. Гильман, G. Dinescu	60
<i>Долговременная стабильность облученных полипропиленовых волокон и карбоксильных катионитов на их основе</i> Л.М. Пригожаева, А. П. Поликарпов, А. А. Шункевич	65
<i>Волокнистые иониты на основе радиационно-привитых волокон полипропилена</i> А.П. Поликарпов, А.А. Шункевич	69
<i>Поверхностная карбонизация фторопласта-4 путем УФ-инициированной прививки винилиденхлорида</i> Э.Ф. Абдрашитов, Д.А. Крицкая, В.Ч. Бокун, А.Н. Пономарев	72

<i>Микродеформация облученного политетрафторэтилена и древесно-полимерных композитов</i>	75
Ж.В. Мухина, А.С. Гадлевская, В.Г. Черемисов, С.М. Рындя, С.Г. Лакеев, П.Н. Якушев, В.В. Шпейзман, А.С. Смолянский	
<i>Модификация целлюлозного сырья методом радиационно-химической деструкции для изготовления нитропроизводных целлюлозы различных марок</i>	80
В.Б. Комаров, Б.Г. Ершов, Р.Ф. Гатина, А.И. Хацринов, С.Е. Петров Е.В. Шахмина, В.Н. Бондарева, В.Н. Кудрявцев	
<i>Радиационный комплекс для изучения радиационно-химических превращений материалов и разработки радиационных технологий в ИФХЭ РАН</i>	80
Ю.С. Павлов, Б.Г. Ершов, В.В. Доброхотов, В.А. Павлов	
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	83
<i>GPC/SEC анализ хитозана</i>	83
А.Г. Шостенко, К. Зелинска	
<i>Радиационный синтез и свойства теломеров тетрафторэтилена в пентафторхлорбензоле</i>	83
Г.А. Кичигина, П.П. Куш, Д.П. Кирюхин	
<i>Низкотемпературная пострадиационная полимеризация тетрафторэтилена в гексафторизопропаноле</i>	86
Г.А. Кичигина, П.П. Куш, Д.П. Кирюхин, С.И. Кузина, А.И. Михайлов	
<i>Поиск новых термостабилизаторов для радиационно-сшитых полиолефинов</i>	90
Д.Л. Лисовский, Л.П. Круль, Г.В. Бутовская, В.П. Прокопович, И.А. Климовцова, А.П. Поликарпов, Л.И. Сальников	
<i>Деструкция и декарбоксилирование макромолекул сополимера акриламида с акрилатом натрия при получении полиэлектролитных гидрогелей радиационно-химическим способом</i>	93
Т.Г. Данилович, Я.В. Сосик, Е.В. Гринюк, Л.П. Круль	
<i>Изменение структуры поли-L-лактида в антибактериальных покрытиях при стерилизации гамма-излучением</i>	97
Л.А. Марченко, Г.В. Бутовская, Д.А. Котиков, Л.П. Круль	
<i>Поведение атома позитрония в жидких смесях. Наноагломераты 1-пропанола в его водных растворах</i>	101
П.С. Степанов, В.М. Бяков	
<i>Мощность дозы – как регулятор путей радиоллиза водных растворов многоатомных спиртов</i>	101
М.В. Васильева, С.С. Козырицкая, С.А.Смирнов, И.В. Юдин	

<i>Радиационное окисление алифатических спиртов в водных и углеводородных средах</i> Ю.Д. Нерубацкая, Н.В. Марченко, А.Б. Сазонов	105
<i>Влияние γ-облучения на изопренаны высококипящих парафино-циклопарафиновых (ПЦП) фракций нефти</i> А. Олейничак, А.Г. Шостенко, С. Трушковский	109
<i>Влияние облучения тяжелыми ионами высоких энергий на структурные изменения в многослойных углеродных нанотрубках</i> А. Олейничак, В.А. Скуратов, А.Г. Шостенко	110
<i>Радиационная химия пиримидиновых нуклеозидов</i> О.В. Завьялова, С. Трушковский, А.Г. Шостенко, К. Мисюра	111
<i>Конверсия хитина в пиридин и его производные при высокотемпературном радиоллизе</i> А.К. Метревели, В.Н. Чулков, И.Е. Макаров, А.В. Пономарев	112
<i>Образование ароматических продуктов при радиационно-термической деструкции лигнина</i> П.К. Метревели, А.В. Блуденко, А.В. Пономарев	114
<i>Радиационно-термические превращения и перегонка липидов</i> Е.И. Савчук, А.К. Метревели, П.К. Метревели, А.В. Блуденко, В.Н. Чулков, А.В. Пономарев	117
<i>Особенности динамики нитрации при получении низкоазотных и высокоазотных нитропроизводных из целлюлозы, подвергнутой радиационной предобработке</i> Б.Г. Ершов, В.Б. Комаров, В.Н. Бондарева, З.Ш. Шаршеналиева, Л.С. Кирсанова	120
<i>Дезактивация продуктов экзотермической реакции в твердом теле</i> М.В. Ананьева, А.А. Звеков, Е.А. Гришаева, И.Ю. Зыков, А.П. Никитин	121
<i>Трансформация элементной серы под воздействием излучений различной природы</i> К.М. Бурдаков, А.А. Занин, Ю.В. Сметанников, П.С. Соболев, Н.П. Тарасова	125
<i>Синтез керамики на основе диоксида циркония с предобработкой исходных материалов ионизирующим излучением</i> Г.П. Кочанов, В.В. Смирнов, О.С. Антонова, С.М. Баринов, Ю.В. Сметанников	127
<i>Изучение электропроводности и фоточувствительности полупроводниковых пленок на основе оксида индия</i> И.В. Клименко, О.П. Иванова, Т.В. Бельшева, Е.Ю. Спиридонова, Л.И. Трахтенберг, Т.С. Журавлева	129

<i>Исследование влияния радиационной гамма-стерилизации на гидрогели альгината натрия</i>	131
М.И. Валуева, Ю.С. Максимова, Н.Д. Олтаржевская, А.А. Фенин	
<i>Изучение механизма радиолиза диметилдигидроксисилана</i>	135
Л.Н. Панкратова, К.В. Ужегов, А.А. Фенин	
<i>Химические превращения катион-радикалов дициклобутила в облученных при 77 К фреонах: данные ЭПР и полуэмпирических расчетов</i>	138
Нэй Вин Тун, И.Ю. Шапин, А.В. Фионов, А.И. Нехаев, А.Л. Максимов	
<i>Влияние нековалентного взаимодействия с ДНК на цис-транс-равновесие замещенных оксакарбоцианиновых красителей</i>	139
П.Г. Пронкин, А.С. Татиколов	
<i>Изменения спектральных характеристик этанольных, водно-этанольных растворов кумаринов в присутствии некоторых ионов металлов под действием γ-облучения</i>	140
И.Г. Антропова, Г.М. Зимина	
<i>Оптимизация анализа элюата генератора галлия-68 методом капиллярного электрофореза для применения в диагностических РФП</i>	145
Л.М. Козлова, А.Б. Брускин, М.А. Богородская	
<i>Внутримолекулярный перенос энергии возбуждения в водных растворах декавольфраматных комплексов диспрозия</i>	149
И.И. Иванов, Е.А. Серёгина, Г.В. Тихонов	
<i>Радиолюминесценция диспрозия в урансодержащих жидкостях</i>	152
Е.А. Серегина, Г.В. Тихонов	
<i>Некоторые закономерности радиолюминесценции Nd^{3+} (Dy^{3+}) в растворах оксихлорида фосфора</i>	153
Г.В. Тихонов, Е.А. Серёгина	
<i>Фотохимическое получение наночастиц палладия в водном растворе</i>	154
Р.Д. Соловов, Е.В. Абхалимов, Б.Г. Ершов	
<i>Радиационно-химический синтез биметаллических наночастиц $Cu-Ag$</i>	155
Е.В. Абхалимов, Б.Г. Ершов	
<i>Биметаллические наночастицы $Ag@Pt$ и $Pt@Ag$: получение и свойства</i>	156
Е.В. Абхалимов, Б.Г. Ершов	
<i>Оптимальные условия СВЧ интенсификации процессов в полярных растворителях</i>	157
Ю.М. Артемкина, В.И. Ермаков, В.В. Щербаков	

<i>Влияние гамма-радиолиза, фотолиза и электролиза на сверхтонкую структуру спектров ЭПР обратноицеллярных систем, содержащих водные растворы $MnCl_2$</i>	161
Д.А. Танасюк, А.А. Ревина, В.И. Ермаков	
<i>Влияние ультразвука на электронные спектры обратноицеллярной системы гексан/АОТ/вода</i>	164
Д.А. Танасюк, А.А. Ревина, В.И. Ермаков	
<i>Влияние облучения на электрофизические свойства водных растворов электролитов и некоторых органических веществ</i>	168
Д.А. Танасюк, В.М. Бяков, В.И. Ермаков	
<i>Радиационно-химический синтез и физико-химические свойства наноразмерных частиц рения в обратноицеллярных растворах</i>	172
М.А. Кузнецов, А.А. Михайлов, А.А. Ревина, А.М. Чекмарев	
<i>Изучение каталитических свойств углеродных материалов, модифицированных наночастицами железа</i>	176
М.В. Лебедева, А.А. Швецов, А.А. Ревина, Э.Г. Раков	
<i>Портативные источники энергии на основе гамма-модифицированных нанокмполитов платиновых металлов на пористом кремнии</i>	179
Н.А. Яштулов, А.А. Ревина	
<i>Каталитические свойства наночастиц переходных металлов в реакции дейтеро-водородного обмена</i>	181
М.О. Сергеев, А.А. Одинцов, А.Ю. Антонов, А.А. Ревина, О.А. Боева	
<i>Радиационно-гетерогенные процессы в системе нано-$ZrO_2 + H_2O$</i>	182
Т.Н. Агаев, Г.Т. Иманова	
<i>Влияние магнитного поля на электрофизические свойства полимеров</i>	183
М.А. Нуриев, Д.Ф. Рустамова, А.А. Шукюрова, И.А. Велиев	
<i>Релаксация электретных зарядов гамма-облученных пленок полиэтилентерефталата в условиях высокой влажности</i>	186
А.Ш. Гасанов, А.М. Магеррамов	
<i>Радиолиз водно-органических экстрактов багульника болотного и донника лекарственного</i>	189
И.Г. Антропова, В.В. Николаева, Пхйьо Мьинт У	
<i>Возможность процесса «парового» осмоса через керамическую мембрану и его применение</i>	190
П.А. Назаров, Г.В. Терпугов	

ПРИЛОЖЕНИЕ

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ: ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА, ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЦИТОСОВМЕСТИМОСТЬ

**Т.С. Демина^{1*}, Д.С. Зайцева-Зотова², А.Б. Гильман¹, М.Ю. Яблоков¹,
Т.А. Аكوпова¹, Е.А. Марквичева², А.Н. Зеленецкий¹**

*¹Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393, Москва, Профсоюзная ул., 70,
detans@gmail.com*

*²Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина
и Ю.А. Овчинникова РАН*

Воздействие низкотемпературной плазмы на биосовместимые полимерные материалы широко используется для модификации их поверхностных свойств: гидрофильно-гидрофобного баланса, морфологии, поверхностного заряда и т.д. [1]. Плазмохимическая модификация применяется также для функционализации полимеров различной структуры с целью последующей химической модификации или иммобилизации на поверхности биологически активных компонентов. Таким образом, модификация в плазме является одним из основных и наиболее перспективных методов изменения поверхностных свойств материалов медицинского назначения, в том числе, в биоинженерии для контроля аффинности клеток к имплантатам.

В настоящее время многие исследования по созданию биоматериалов направлены на получение композиционных материалов, сочетающих свойства синтетических и природных полимеров. Синтетические полимеры, в частности, наиболее часто применяемые полилактид, полигликолид и поли(лактид-*co*-гликолид), обладают высокими механическими характеристиками и технологическими свойствами, позволяющими проводить переработку в различные матричные формы, что чрезвычайно важно для создания новых функциональных материалов медицинского назначения. Однако, недостаточное количество специфичных функциональных групп на поверхности, необходимых для прикрепления и активного роста клеток, ограничивает их применение в ряде областей, например, в тканевой инженерии. С другой стороны, природные полимеры, обладающие высокой цитосовместимостью (коллаген, желатин, хитозан) сложны в переработке, а материалы на их основе имеют низкие деформационно-прочностные характеристики. Создание гибридных материалов, объединяющих указанные выше характеристики, является одним из наиболее динамично развивающихся направлений [2]. Однако работы, посвященные плазмохимической модификации подобных композиционных материалов, в литературе практически отсутствуют.

В данной работе исследовано влияние воздействия плазмы на поверхностные свойства пленок, полученных методом сухого формования из коллоидных растворов смесей хитозан/поли(L,L-лактид)/желатин (52/13/35 г/г), стабилизированных фракцией их привитых сополимеров. Смеси получены в опытно-промышленном двухшнековом экструдере («Verstorff», Германия) методом твердофазного синтеза при температуре 100°C. Согласно данным ПМР и динамического светорассеяния, такие системы способны к диспергированию в диметилхлорметане, образуя агрегаты со средним

диаметром 400 нм, в которых биополимеры образуют ядро микродисперсий. В качестве образцов сравнения использовали пленки, полученные из растворов исходных компонентов: хитозана в 4% уксусной кислоте, желатина в деионизованной воде и поли(L,L-лактида) (PLLA) в CH_2Cl_2 . Модификацию пленочных образцов проводили в разряде постоянного тока пониженного давления; пленки помещали на анод или катод и обрабатывали в плазме при токе разряда 50 мА в течение 60 с, в качестве рабочего газа использовали воздух при давлении 10-20 Па.

Было найдено, что обработка пленочных материалов в плазме приводила к увеличению гидрофильности и поверхностной энергии, в т.ч. существенному росту полярного компонента. Согласно данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии (таблица 1) в результате обработки гибридных пленок в поверхностном слое наблюдалось уменьшение содержания кислородсодержащих групп и появление азотсодержащих.

Таблица 1. Химический состав поверхностных слоев пленочных материалов

Образец	Атомные концентрации, %		
	С	О	N
Исходная смесевая пленка	54.1	45.9	–
Смесевая пленка, обработанная на аноде	74.8	21.9	3.3
Смесевая пленка, обработанная на катоде	60.8	34.4	4.8
Пленка из PLLA, обработанная на катоде	57	39.1	3.9

Этот эффект может быть связан как с деструкцией поверхностных слоев, обогащенных полилактидом, и выходом на поверхность азотсодержащих компонентов, так и с взаимодействием поверхностного слоя с азотом рабочего газа-воздуха. Исследование морфологии поверхности образцов методом сканирующей электронной микроскопии показало появление локальных дефектов в поверхностных слоях гибридных пленок после обработки в плазме. Воздействие плазмы на модельную пленку из PLLA также приводило к появлению азотсодержащих групп, однако, в меньшем количестве, чем в случае гибридной пленки, что указывает на суперпозицию обоих процессов, вызывающих появление азота в поверхностных слоях пленок, обработанных в плазме.

Исследование плотности заряда на поверхности образцов показало, что обработка в плазме приводит к аналогичным эффектам в случае гибридной и полилактидной пленок. Необработанные и обработанные на аноде пленки имеют отрицательный заряд на поверхности, в то время как обработка на катоде приводит к смене знака заряда и существенному росту его плотности. Данные гониометрических измерений также указывают на большее увеличение полярного компонента поверхностной энергии в случае обработки на катоде.

Влияние обработки в плазме на цитосовместимость пленок из смеси, хитозана и PLLA была исследована на примере клеточной линии мышинных фибробластов (L929). Перед проведением экспериментов образцы пленок (5x5 мм) стерилизовали 1 час в 70% растворе этанола, трижды отмывали фосфатным буфером (pH 7.4) и затем на каждый образец пленки помещали по 60 мкл клеточной суспензии, исходя из концентрации 3000 кл/см². После прикрепления клеток к пленкам в каждую лунку добавляли по 200

мкл питательной среды DMEM, содержащей 10% эмбриональной телячьей сыворотки. Культивирование проводили в течение 1 недели в CO₂ инкубаторе при 37°C. Жизнеспособность клеток определяли методом МТТ [3(4,5-диметил-2-тиазолил)-2,5-дифенил-2Н тетразолий бромид].

Из данных рис. 1 видно, что обработка в низкотемпературной плазме заметно влияла на рост клеток на поверхности пленок. Для пленок из PLLA, обработанных в плазме как на катоде, так и на аноде, наблюдалось значительное улучшение роста клеток в сравнении с необработанными образцами, связанное, по-видимому, с увеличением гидрофильности модифицированных пленок. Полученные в работе данные для PLLA хорошо согласуются с результатами, опубликованными в [3-5]. Для гибридных пленок и пленок из чистого хитозана было найдено, что обработка в низкотемпературной плазме, напротив, приводит к ухудшению роста фибробластов.

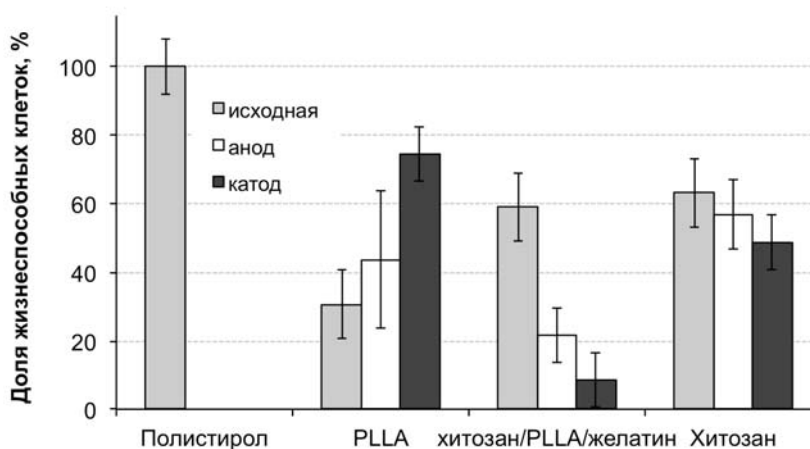


Рис. 1. Зависимость жизнеспособности мышинных фибробластов L929 при росте в течение 1 недели на пленках из PLLA, ХПЖ и хитозана, обработанных в низкотемпературной плазме при различных условиях; результаты МТТ теста, за 100% принята жизнеспособность клеток, растущих в культуральных флаконах из полистирола

Мы полагаем, что причиной снижения количества жизнеспособных клеток на модифицированных пленках может являться ряд факторов, в частности, изменение величины и знака поверхностного заряда, смачиваемости и морфологии после обработки пленок в плазме, а также появление азотсодержащих групп на их поверхности.

Литература

1. Chu P.K., Chen J.Y., Wang L.P., Huang N. // Mater. Sci. & Eng. Res. 2002. V. 36. P. 143.
2. Polymeric biomaterials. // Second Edition. Ed. by S. Dumitriu. N.Y.: Marcel Dekker, 2001.
3. Wang Y. Q., Cai J. Y. // Current Applied Physics. 2007. V. 7. P.108.
4. Lin Y. et al. // Acta Biomaterialia. 2006. V. 2. P. 155.
5. Nakagawa M. et al. // J. Biomed.Mater.Res. A. 2006. V. 77. № 1. P.112.

КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ БЕРИЛЛИЙ-ВОДА ПРИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Н.Н.Гаджиева, Ф.Н.Нурмамедова, Алиев С.М.

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, Баку
nushaba6@mail.ru*

Изучение процессов адсорбции и химического превращения воды на поверхности металлов, инициируемых γ -излучением представляет научный и практический интерес в радиационном материаловедении, водородной энергетике и имеет принципиальное значение при решении ряда экологических проблем [1,2]. Формирование базы экспериментальных данных фундаментального характера по кинетике радиационно-химического взаимодействия бериллия в различных агрегатных состояниях с водяным паром в широком интервале температур является необходимым основанием для оценки безопасности ядерных энергетических установок, в том числе и термоядерных реакторов [3]. Исследования химического взаимодействия бериллиевой пыли с размером частиц ≤ 15 мкм с перегретым паром позволили выявить кинетические закономерности скорости выхода водорода при температурах 400-700 °С [4]. В [5] исследована кинетика накопления молекулярного водорода в системе Be-H₂O при температурах 300-500 °С. Однако до настоящего времени, фактически отсутствуют экспериментальные данные по кинетике накопления молекулярного водорода в системе Be-H₂O при комплексном воздействии гамма - радиации и температуры.

В данной работе в интервале температур 473-673К исследовалась кинетика накопления молекулярного водорода в системе Be-H₂O при воздействии γ -квантов. Выбор средней температурной области $T = 473-673$ К для исследования радиационно-термических процессов обусловлен тем, что она, во-первых, мало изучена, во-вторых, позволит в более чистом виде выявить стимулирующую роль радиации в ходе протекания этих процессов. Следует отметить, что сравнительно низкотемпературная область достаточно изучена.

В работе использовали шлифованные и полированные пластинки металлического бериллия размером 20×10×0.2 мм, имеющие гладкую поверхность. Обработка образцов и адсорбция H₂O изучалась по методике [6]. По анализу ИК-спектров адсорбированной воды осуществлялся контроль над изменением ее содержания вследствие разложения под действием γ -радиации и температуры.

Облучение образцов проводили на изотопном источнике γ -квантов ⁶⁰Со с мощностью дозы $dD\gamma/dt = 0.54$ Гр/с. Образование газообразного продукта разложения - молекулярного водорода контролировалось хроматографическим методом. Анализ газов H₂ проводили на газоанализаторе Газохром-3101, для чего подготовка образцов и их вскрытие осуществлялось в специальной ячейке, откуда продукты радиолиза поступали в колонку хроматографа.

Кинетические закономерности накопления молекулярного водорода при радиационно-термическом разложении воды в системе Be-H₂O определялись с использованием экспериментальных данных, полученных после радиационно-термического превращения H₂O при температурах 473-673К. Зависимости

концентрации H_2 (N_{H_2}) от времени контакта бериллия с водой при радиационном воздействии при разных температурах показаны на рис. 1. Из этих зависимостей определены скорости радиационно-термических процессов образования H_2 (W_{H_2}) при различных температурах и рассчитаны энергии активации процесса образования молекулярного водорода (E_a) (рис.2). С ростом температуры от 473 до 673K концентрация молекулярного водорода увеличивается на порядок (от 1.2 до 12×10^{18} молекул/г). Сравнение значений концентрации H_2 при радиационно-термическом и термическом ($T = 673$ и 573 K) процессах разложения воды показывает, что оно в первом случае в 6-10 раз больше чем во втором случае[6]. Это указывает на стимулирующую роль мощного потока ионизирующего излучения в гамма-радиолизе воды в гетерогенных системах при относительно невысоких температурах.

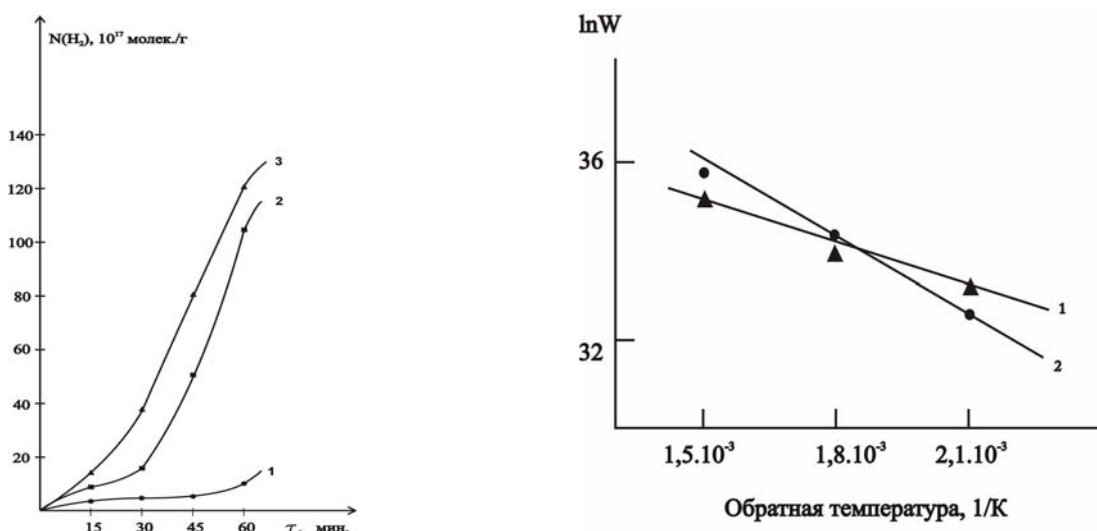


Рис. 1. Кинетические кривые накопления H_2 при радиационно-термическом разложении воды в системе Ве– H_2O : $T = 473$ (1), 573 (2) и 673 K (3) ($dD\gamma/dt = 0.54$ Гр/с)

Рис.2. Зависимость $\ln W$ от обратной температуры

Как видно из кинетики накопления молекулярного водорода, кривые характеризуются наличием двух линейных областей (рис.1). При этом наблюдается скачкообразное изменение скорости образования водорода при переходе от первой линейной области ко второй и ростом температуры, так как, рост температуры от 473 до 673 K сопровождается увеличением значения $W(H_2)$ в ~ 16 раз (от 0.2 до $3.2 \times 10^{15} \text{ г}^{-1} \text{ с}^{-1}$). Наблюдаемый эффект скачкообразного увеличения скорости образования молекулярного водорода, по-видимому, связан с изменением степени окисления поверхностного состояния бериллия, обусловленного образованием оксидного слоя различной толщины и формы. Влияние поверхностей радиационно-термически обработанных пластинок бериллия в водной среде на процесс радиолиза воды подтверждается АСМ- изображениями и РТЛ- измерениями [7]. По ИК-спектрам отражения прослежено образование оксидных пленок [8]. Показано, что в формировании оксидного слоя активно участвует поверхностно-адсорбированный молекулярный кислород в его π - форме, т.е. $\pi-O_2^-$. Роль поверхностных кислородных дырочных центров, генерируемых γ -облучением и хемосорбированного кислорода при образовании оксидных пленок подтверждена также по кривым термолюминесценции [7]. Зарегистрированы пики высвечивания в температурном интервале 80-350 K с

энергиями активации $E_a=0.14-0.80$ эВ, которые связаны с термостимулированной адсорбolumинесценцией кислорода и содержащих его групп на поверхностно-локализованных центрах при гамма-облучении.

На поверхности бериллия со сравнительно толстыми сплошными слоями разложение воды уже происходит на границе Be–BeO. Об этом свидетельствует соизмеримость значений скорости образования водорода при гамма-радиолизе воды при температуре $T = 673$ К, полученные нами $W(H_2) = 3.2 \times 10^{15} \text{ г}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и авторами для мелкодисперсной окиси бериллия $W(H_2) = 7.5 \times 10^{15} \text{ г}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ($dD\gamma/dt = 350 \text{ Гр/с}$) [9].

В полулогарифмических аррениусовских координатах построены температурные зависимости константы скорости реакции W образования H_2 , которые характеризуются наличием линейных областей (рис.2).

На основе температурных зависимостей W определены энергии активации процесса образования молекулярного водорода при радиационно-термическом разложении воды в системе бериллий-вода, которые составляют $E_a = 12$ и 34 кДж/моль. При этом энергия активации процесса образования H_2 при термическом воздействии равна $E_a = 108$ кДж/моль. Изменение времени контакта бериллия с водой от 15 мин до 1 часа или же поглощенной дозы γ -излучения от 1 до 5 кГр сопровождается уменьшением значения энергии активации процесса накопления молекулярного водорода в 3-9 раз при радиационно-термических процессах по сравнению с термическими процессами и указывает на стимулирующую роль радиации в этих процессах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Герасимов В.В. Коррозия реакторных материалов. М.:«Атомиздат»,1980.с.185.
- 2 Конобеевский С.Т. Действие облучения на материалы. Введение в радиационное материаловедение. М.:«Атомиздат»,1967. с.104.
- 3 Седов В.М., Нечаев А.Ф., Петрик И.Г. и др. Радиационная химия теплоносителей ядерных установок. Межфазные процессы, Л: ЛТИ им. Ленсовета,1978.с.50.
- 4 Сорокин С.И., Давыдов Д.А//Вопросы атомной науки и техники. Серия «термоядерный синтез». 2002.Вып.3-4. С. 102.
- 5 Давыдов Д.А., Бирюков А.Ю., Чехлатов Г.М. //Вопросы атомной науки и техники. Серия «термоядерный синтез».2002.Вып.3-4.С.118.
- 6 Гаджиева Н.Н., Гарибов А.А., Нурмамедова Ф.Н., Алиев С.М., Джафаров Я.Д. // Физика и химия обработки материалов. 2010.№5.С.92.
- 7 Гаджиева Н.Н., Нурмамедова Ф.Н. //Журнал физической химии. 2012. т.86. №9. с.1599.
- 8 Гаджиева Н.Н., Нурмамедова Ф.Н. //Физикохимия поверхности и защита материалов.2012.т.48.№4.с.354.
- 9 Созураков Д.М., Житомирский Б.М., Ермаков А.И. //Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 1. С. 48.