

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ РАН  
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

---

# **Прикладные аспекты химии высоких энергий**

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

**26-28 октября 2004**

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

**Москва 2004**

**РХТУ им. Д.И. Менделеева**

**Прикладные аспекты  
химии высоких энергий**

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

**26-28 октября 2004**

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

**Москва 2004**

**УДК 541.14+541.15+544.5**

**ББК 24.5**

**П75**

**Прикладные аспекты химии высоких энергий. II  
Всероссийская конференция (с приглашением  
специалистов стран СНГ). Тезисы конференции./ РХТУ  
им. Д.И. Менделеева. М., 2004. с.**

**ISBN 5-7237-0320-X**

**Текст репродуцирован с оригиналов авторов.**

**УДК 541.14+541.15+544.5**

**ББК 24.5**

**П75**

**ISBN 5-7237-0320-X**

**© Российский  
химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева  
2004**

## **ОРГКОМИТЕТ**

**II Всероссийской конференции (с приглашением специалистов стран СНГ) «Прикладные аспекты химии высоких энергий»**

**Председатель Оргкомитета:**

*академик Цивадзе А.Ю.,*

**Члены Оргкомитета:**

*академик Алфимов М.В.,*

*академик Мясоедов Б.Ф. ,*

*академик Саркисов П.Д.,*

*чл.-корреспондент РАН Систер В.Г.,*

*заместитель председателя чл.-корреспондент РАН Тарасова Н.П.,*

*проф. Бугаенко Л.Т,*

*проф. Ершов Б.Г., проф. Колесников В.А.,*

*к.х.н. Густов В.В.*

## **ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ**

**Председатель:**

*проф. Бугаенко Л.Т.*

**Члены:**

*чл.-корреспондент РАН Разумов В.Ф. ,*

*чл.-корреспондент РАН Ягодин Г.А.,*

*проф. Ершов Б.Г.,*

*проф. Маргулис М.А.,*

*проф. Симонов А.П.,*

*проф. Словецкий Д.И.,*

*Суминов С.И,*

**Ученый секретарь:** доц. Сметанников Ю.В.

**Конференция проводится при финансовой поддержке Минатома Российской Федерации, Московского комитета по науке и технике, РХТУ им. Д.И. Менделеева.**

## **2.2.42. ДОЛГОЖИВУЩИЕ КЛАСТЕРЫ И НУКЛЕАЦИЯ СЕРЕБРА ПРИ $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ $\text{AgClO}_4$ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИФОСФАТА**

***Е. А. Абхалимов, Н. Л. Сухов, Б. Г. Ершов***

Институт физической химии, Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский пр. 31. Факс: (7095) 335 1778. Электронная почта: [ershov@ipc.rssi.ru](mailto:ershov@ipc.rssi.ru)

При химическом и радиационно-химическом восстановлении солей серебра в водных растворах, содержащих стабилизирующие добавки (обычно высокомолекулярные соединения) образуются наночастицы металла. Ранее методом импульсного радиолиза был подробно изучен механизм восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  в отсутствие стабилизирующих добавок. Было установлено, что процесс является многостадийным и включает образование на промежуточных стадиях кластеров серебра различной сложности. Были идентифицированы положительно заряженные короткоживущие кластеры  $\text{Ag}_2^+$ ,  $\text{Ag}_3^{2+}$ ,  $\text{Ag}_4^{2+}$  и  $\text{Ag}_8^{2+}$ , а также нейтральные кластеры. В отсутствие стабилизирующих добавок происходила их быстрая агрегация с образованием золей металла.

В настоящее время нами установлено, что при радиационно-химическом восстановлении ионов  $\text{Ag}^+$  в водных растворах, содержащих полифосфат натрия, образуются долгоживущие положительно заряженные и нейтральные кластеры серебра той же природы. С увеличением поглощенной дозы увеличивается нуклеарность кластеров, а затем возникают квазиметаллические частицы. Процесс завершается образованием наночастиц серебра.

## **2.1.27. СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПОСЛЕ ЭКСПОНИРОВАНИЯ НА НИЗКИХ ЗЕМНЫХ ОРБИТАХ**

***О.А. Ананьева, О.Ф. Пасевич, Э.Р. Клишпонт, В.К. Милинчук***

Обнинский государственный технический университет атомной энергетики, 249020 Обнинск, Калужской области, Студгородок, 1

E-mail: [milinchuk@iate.obninsk.ru](mailto:milinchuk@iate.obninsk.ru)

Полимерные материалы входят в состав элементов конструкций наружных поверхностей космических аппаратов (КА) и подвергаются воздействию глубокого вакуума, электромагнитного излучения Солнца, электронов и протонов различных энергий, нейтральных и заряженных частиц остаточной атмосферы, термоциклированию и других факторов космического пространства. Поэтому одной из важных задач космического материаловедения является получение систематических данных об изменении

свойств и структуры полимерных материалов при экспонировании в натуральных полетных условиях, определяющих работоспособность и долговечность этих материалов в условиях космоса.

В настоящей работе представлены результаты исследований двух партий полимерных материалов, которые прошли натурную экспозицию в течение 28 и 42 месяцев на орбитальной космической станции “Мир”. Для исследований были взяты отечественные и зарубежные полиимидные (марки ПМ-1Э, Kapton 100 HN, односторонне алюминированные и покрытые слоем фторполимера) и фторполимерные пленки (Ф4-МБ, FEP-100A), а также ариимидные нити. Часть полимерных материалов была открыта для прямого воздействия окружающей среды КА, а часть защищена полимерными пленками или тонкими пластинами из кварцевого стекла.

Были изучены оптические спектры пропускания  $\tau(\lambda)$  в диапазоне 300-900 нм, коэффициенты яркости  $\beta(\lambda)$  в диапазоне 400-750 нм, круговые диаграммы коэффициента яркости  $\beta(\theta)$ , потеря массы, поверхностные свойства пленок (поверхностное натяжение, его полярная и дисперсионная компоненты, работа адгезии и когезии), а также поверхностная структура пленок методами сканирующей электронной и атомной силовой микроскопии, методами ИК-спектроскопии (методами Фурье, многократного нарушенного полного внутреннего отражения).

Проведенные исследования полимерных пленок позволяют сделать следующие выводы о закономерностях и механизме процессов, протекающих в полимерных материалах на низких земных орбитах.

1. Наибольшие изменения физико-химических, оптических, механических свойств претерпевают наружные открытые поверхности пленок и нитей. Из сравнения исходных свойств полимерных материалов и свойств после 28 и 42 месяцев натурной экспозиции следует, что скорость изменений поверхностных свойств пленок имеет нелинейную зависимость от времени пребывания в космосе. Это может быть связано как с увеличивающимися во времени изменениями состава и структуры поверхностного слоя полимеров, так, возможно, с усилением солнечной активности, которое наблюдалось в период времени после истечения первых 28 месяцев пребывания материалов в космосе.
2. Стойкость полимерных пленок к воздействию факторов космического пространства в значительной степени зависит от химической структуры полимера и состава полимерной композиции. Полиимидные пленки подвергаются большим изменениям, чем фторполимерные. Так, например, потеря массы у полиимидных пленок почти в 10 раз больше, чем у фторполимерных. Более того, происходит увеличение массы пленки Ф4-МБ, которое за последние 14 месяцев экспозиции составило около 20%. Наименее стойкими, вплоть до практически полной потери прочности после 42 месяцев, являются односторонне алюминированные полиимидные

пленки, т.е. металлизация полиимидных пленок приводит к значительному ускорению их деструкции. Более высокая скорость деградации такого водородсодержащего полимера как полиимид по сравнению с фторполимерами может быть обусловлена тем, что количество энергии, передаваемой полимерной матрице при столкновениях с потоком набегающих тяжелых частиц, увеличивается в результате уменьшения отношения  $m/M$ , где  $m$  - масса принимающей частицы полимерной матрицы,  $M$  - масса налетающей частицы.

3. В процессе экспозиции происходят значительные изменения химической структуры полимерных пленок. Исследования краевых углов смачивания показало, что при экспонировании происходит гидрофилизация поверхности как полиимидных, так и фторполимерных пленок. Наибольшей гидрофилизации подвергаются поверхности открытых пленок. В меньшей степени, но также подвергаются гидрофилизации поверхности закрытых пленок. Процесс гидрофилизации сопровождается увеличением полярной компоненты поверхностного натяжения. Это свидетельствует о том, что в космосе протекают окислительные реакции с участием молекулярного и атомарного кислорода, в результате которых происходит образование кислородсодержащих полярных групп. Кроме того, в полиимидах происходит разрушение имидных циклов. Изменение яркости поверхностей внутренних пленок, вероятно, происходит за счет адсорбции химических соединений, находящихся в атмосфере КА и проникающих в пространство между пленками в стопках.
4. Исследования поверхностного натяжения методом лежащей капли и круговых диаграмм яркости внешней поверхности наружных полиимидных пленок показали, что они имеют отчетливо выраженный анизотропный характер. Ориентация осей анизотропии круговых диаграмм яркости и капель на поверхности связана с направлением движения КА - при изменении положения пленки на панели КА на  $90^\circ$  направления осей анизотропии также изменяются на  $90^\circ$ . В тоже время, круговые диаграммы яркости внутренних пленок носят изотропный характер. Обнаруженная анизотропия поверхностных свойств может быть в том случае, если на поверхности пленок возникают области с измененной структурой в строго ориентированном направлении, определяемом движением КА.
5. Методом электронной сканирующей и атомной силовой микроскопии на наружных поверхностях пленок обнаружено образование ориентированных структур, продольные размеры которых лежат в широком диапазоне – от десятков нанометров до нескольких микрон. Размеры и форма этих структур существенно зависят от времени экспонирования - после 42 месяцев экспонирования наблюдаются более крупные структуры с продольными размерами до 20 мкм и более, поперечными - до 1 – 3 мкм. Очевидно, при более длительном экспонировании в результате протекания сложных неравновесных физико-химических процессов происходит

трансформация мелких структур в более крупные. Противоположная поверхность этой пленки не изменяется. Направление ориентации всех структур совпадает с направлением движения космического аппарата. Из электронных микрофотографий, полученных методом атомной силовой микроскопии, следует, что поверхность пленки представляет собой неоднородный слой, толщина которого изменяется в очень широких пределах – от десятков до тысячи нм. Такое строение поверхностного слоя свидетельствует о наличии достаточно больших по размеру свободных объемов типа своеобразных долин и ущелий.

6. Результаты исследований структуры и свойств экспонированных на низких земных орбитах поверхности полимерных пленок позволяют высказать предположение о возможности протекания в условиях космоса процессов самоорганизации и образования диссипативных структур в твердых телах. Направление ориентации диссипативных структур совпадает с направлением движения космического корабля. Такая взаимосвязь между направлением движения космического корабля и направлением ориентации диссипативных структур свидетельствует о том, процессы самоорганизации и формирования ориентированных диссипативных структур инициируются непрерывными соударениями набегающими под определенным углом частицами молекулярного потока остаточной атмосферы КА с открытой поверхностью полимерных пленок. После прекращения воздействия факторов космического пространства диссипативные структуры в твердых полимерах могут сохраняться в течение длительного времени из-за кинетической заторможенности процессов структурной релаксации.

### **1.2.5. ГЕНЕРИРОВАНИЕ ОЗОНО-ГИДРОКСИЛЬНОЙ СМЕСИ ВО ВСПЫШЕЧНОМ КОРОННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ**

***Н.А. Аристова<sup>1</sup>, И.М. Пискарев<sup>2</sup>***

<sup>1</sup>Нижнетагильский технологический институт Уральского государственного технического университета, г. Нижний Тагил

<sup>2</sup>НИИЯФ МГУ, 119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, НИИЯФ  
piskarev@depni.sinp.msu.ru

Дается характеристика источников химически активных частиц. Рассмотрены условия подобия электрического разряда и радиационно-химического процесса. Проведено сравнение выходов химически активных частиц при физических методах воздействия. Показано, что в большинстве случаев эти выходы близки. Детально рассмотрен вспышечный коронный электрический разряд между твердым электродом и поверхностью жидкости.



Приводятся характеристики разряда и условия осуществления химических реакций.

Рассмотрены химические процессы под действием вспышечного коронного электрического разряда, в том числе: образование активных частиц, выход радикалов и коэффициент поглощения радикалов водой, выход озона и его поглощение водой, направление окислительно-восстановительных процессов. На примере разложения конкретных веществ показаны основные особенности реакций, условия их торможения и ускорения. Особенности анализируемых реакций не имеют аналога среди известных процессов.

Рассмотрены условия образования озono-гидроксильной смеси и возможности ее транспортировки за пределы реактора. Основными условиями являются: наличие кислорода, паров воды и высокая скорость продува газовой смеси через реактор. При большой концентрации озона радикалы не погибают, они взаимодействуют в первую очередь с озоном, превращаются из одного вида в другой ( $\text{OH}^\bullet \rightleftharpoons \text{HO}_2^\bullet$ ), и на поддержание их жизни расходуется озон. Времена жизни озono-гидроксильной смеси могут составлять от 0,06 до 1 секунды в зависимости от условий продува газовой смеси.

Озono-гидроксильная смесь может быть использована для инициирования и поддержания цепных реакций окисления органических веществ, растворенных в воде. Для этого должны выполняться определенные соотношения между концентрацией радикалов (мощностью генератора), потоком обрабатываемой жидкости и концентрацией примесей в воде. Приводятся примеры использования озono-гидроксильной смеси для очистки сточных вод коксохимического производства.

### 2.2.1. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ДИГИДРОХИНОЛИНА

*О.К.Базыль<sup>1</sup>, П.П. Левин<sup>2</sup>, Т.Д.Некипелова<sup>2</sup>, О.Н.Чайковская<sup>1,3</sup>*

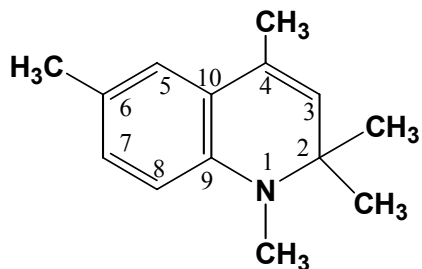
<sup>1</sup>Сибирский физико-технический институт, г.Томск, 634050, Россия,  
пл.Новособорная, 1

<sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина 4, г. Москва,  
119991 Россия, e-mail: levinp@sky1.chph.ras.ru

<sup>3</sup>Томский государственный университет, г.Томск, 634050, Россия, пр.Ленина, 36,  
e-mail: tchon@phys.tsu.ru

Дигидрохинолины (ДГХ) являются эффективными ингибиторами цепного окисления органических соединений, и давно используются как антиоксиданты и антиозонанты. Исследование влияния среды на их реакционную способность, проведенное в данной работе, связано с высокой чувствительностью реакции фотолиза ДГХ к природе растворителя и является полезным для изучения реакций переноса протона в возбужденном и

основном состояниях азотсодержащих гетероциклических соединений. Образование водородных связей между субстратом и растворителем часто оказывается определяющим фактором, влияющим на скорость и направление фотофизических и фотохимических процессов. В работе сопоставлены спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства изолированной молекулы 1,2,2,4,6-пентаметил-1,2-дигидрохинолина (рисунок) и ее комплексов с молекулами воды. Для этого методом ЧПДП рассчитаны энергии электронно-возбужденных состояний и константы скорости фотофизических процессов. Для определения пространственного строения изолированной молекулы и ее Н-связанных комплексов использован метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП). Определены наиболее вероятные места протонирования в основном и возбужденном состоянии. Результаты расчетов качественно согласуются с экспериментальными данными.



Работа выполнена при частичной поддержке гранта Министерства образования (Е02-3.2-448), РФФИ проект № 03-03-32159 и программы Президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов» по подпрограмме

«Органические и гибридные органико-неорганические наноразмерные системы и материалы на их основе для информационных технологий» (проект 01-РАН-03).

## ПЛ.6. ФОТОХРОМНЫЕ РЕГИСТРИРУЮЩИЕ СРЕДЫ ДЛЯ ТРЕХМЕРНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ

***В.А. Барачевский***

Центр фотохимии РАН

[barva@photonics.ru](mailto:barva@photonics.ru)

Представлен анализ данных литературы с привлечением собственных результатов исследований в области разработки фотохромных регистрирующих сред для трехмерной оперативной оптической памяти сверхбольшой информационной емкости (более  $1\text{ Т/см}^3$ ). Необходимость проведения анализа связана с бурным развитием этого направления прикладной фотохимии для решения задачи резкого повышения информационной емкости носителей информации, определяющих прогресс современных информационных технологий особенно в области телекоммуникационных систем и высокеемких баз данных.

Рассмотрены принципы создания трехмерной оптической памяти для оперативной обработки и архивного хранения оптической информации.

Обсуждены требования к фотохромным материалам, пригодным для использования в побитовой оперативной оптической памяти, и их свойства. Показано, что наиболее приемлемыми свойствами обладают термически необратимые фотохромные системы на основе органических соединений, испытывающих обратимую валентную фотоизомеризацию, в частности диарилэтены, фульгиды, феноксипроизводные хинонов. Они обладают приемлемыми спектральными характеристиками, сечением двухфотонного поглощения, цикличностью фотохромных превращений, а также свойствами, обеспечивающими неразрушающее считывание оптической информации.

Показана возможность использования фотохромных органических соединений в качестве фотосенсибилизаторов в светочувствительных голографических регистрирующих средах, обеспечивающих трехмерную регистрацию информации за счет процессов радикальной фотополимеризации. Такие среды пригодны для создания архивной оптической памяти сверхбольшой информационной емкости, обеспечиваемой высокой угловой светочувствительностью толстых светочувствительных слоев.

В заключение рассмотрены перспективы практического применения достигнутых результатов и развития этого направления прикладной фотохимии органических систем в ближайшие годы.

### **1.3.2. МОЗГ ЧЕЛОВЕКА – РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ И ПЭТ НА СЛУЖБЕ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ**

*Проф. Л. Н. Белобржецкая-Коста<sup>1</sup>, Проф. М. Дел Борги<sup>1</sup>, Проф. Дж. Делукки<sup>1</sup>, Др. М. Фумагалли<sup>1</sup>, Др. Алла Б. Гильман<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Генуэзский Университет, Генуя, Италия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов, РАН, Москва, Россия

[belcosta2003@yahoo.it](mailto:belcosta2003@yahoo.it) [www.belkosta.narod.ru](http://www.belkosta.narod.ru)

Необходимость в чтении курса Ядерной Медицины, углубление курса РадиоБиологии по специальности РадиоЭкология подтверждается постоянно растущим интересом общественности и студентов к проблемам действия ионизирующих излучений на живые организмы, изучение механизмов и доз излучений; последствий аварий на АЭС: - на плутониевом заводе в Уиндскейле (1957 г., Великобритания), на южном Урале (1957 г., СССР), на АЭС «Три Майл Айленд» (США) и на АЭС в Чернобыле (1986 г., Украина). Всего произошло более 400 аварий за время эксплуатации АЭС. Во время катастрофы на Чернобыльской АЭС в воздух было выброшено 3,5% топлива

из активной зоны реактора, что составляет по массе около 6 тонн и около 450 типов радионуклидов (2000Мки). Из 2 057 ядерных взрывов проведенных в 1945-1995 годах в 90 районах земного шара, 1547 приходится на подземные. Особенно сильно взрывы нарушили равновесное содержание в атмосфере  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$ . Известно, что нуклиотиды  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  включаются в структуру ДНК, и в результате бета-распада имеет место генетически разрушительные необратимые процессы в ДНК. Радиоактивные отходы ядерной промышленности на территории России оцениваются в  $5.5 \cdot 10^{19}$  Бк. Постоянно действующая естественная радиоактивность оказывает на человека и окружающую среду пагубное влияние. Около 90% населения проживает в местах с годовым уровнем земной радиации 0.3-0.6 мЗв, 3% получают дозы 1мЗв/год, а более 1,5% - более 1,4 мЗв/год. Природные источники облучения составляют дозу облучения населения: всего 2.4 мЗв/год (в среднем в мире), в России - 2.3 мЗв/год (в среднем).

Изучение поведения Мозга человека под действием ионизирующих излучений, лечение раковых опухолей с использованием ПЭТ занимает самое передовое место в Медицине и Радиозэкологии. На нужды ядерной медицины расходуется более 50% годового производства радионуклидов для диагностики и терапии во всем мире. С помощью соединений, меченных радионуклидами, с помощью радиофармацевтических препаратов можно выявить объемные процессы (опухоли и метастазы, воспалительные очаги и п.р. в головном мозге), а также изучать функциональное состояние органов и их топографические особенности. Одним из эффективных методов исследования является позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ). В этом методе используются короткоживущие позитрон-излучающие радионуклиды, регистрация которых проводится по аннигиляционному гамма-излучению, такие как  $^{11}\text{C}$ ,  $^{13}\text{N}$ ,  $^{15}\text{O}$ ,  $^{18}\text{F}$ . В мире существует 100 научных центров ПЭТ. В России центры ПЭТ есть в Санкт-Петербурге и в Москве. Эффективным новым методом является использование  $^{188}\text{Re}$  при лечении карциномы мозга и костных метастазов. Источники радиации, используемые в медицине, вносят 16.5 % (0.4 мЗв/ год или 40 мБэр); для сравнения Атомная Энергетика 0.041 % (0.001 мЗв/ год или 0.1 мБэр).

#### **Выводы:**

Источники радиации, используемые в медицине, вносят 16.5%, 0.4 мЗв/ год или 40 мБэр.

ПЭТ - это одна из эффективных возможностей применения Ядерной Медицины для диагностики и терапии раковых опухолей головного мозга. Эффективным радионуклидом в ПЭТ является  $^{188}\text{Re}$  при лечении карциномы мозга. Seriously подтверждается необходимость в совершенствовании знаний у студентов и общественности по применению ПЭТ, в частности, и по проблемам Радиозэкологии, Ядерной Медицины, Радиобиологии, вообще.

## 2.2.6. ДИНАМИКА ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ТЕРМООКИСЛЕНИИ ТБФ И ЕГО РАСТВОРОВ В ДОДЕКАНЕ В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

*Е.В. Белова, Г.П. Тхоржницкий, Г.Ф. Егоров.*

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия, Ленинский  
пр.31, e-mail: [radel@phych.e.ac.ru](mailto:radel@phych.e.ac.ru)

Обеспечение взрывобезопасности проведения технологических операций радиохимических производств по переработке отработавшего ядерного топлива и жидких высокоактивных отходов требует систематических сведений о механизмах, а также о кинетических характеристиках взаимодействия азотной кислоты с компонентами экстракционных систем.

Цель работы состояла в изучении газовой выделения необлученных и облученных двухфазных систем при концентрациях  $\text{HNO}_3$  в водной фазе от 1.4 моль/л до 12 моль/л и температурном интервале 70-110°C. Определено, что в необлученных системах газовой выделения наблюдается при концентрациях  $\text{HNO}_3$  в водной фазе не ниже 8 моль/л и температурах выше 90°C. В двухфазных системах газовой выделения начинается значительно раньше, быстрее достигается максимальная скорость газовой выделения и эта скорость на порядок больше, чем в однофазных системах. Скорости газовой выделения для всех двухфазных систем после достижения максимальной величины снижаются до стационарных величин, уровни которых зависят от температуры термолитиза и превышают скорости газовой выделения в однофазных системах. Облучение двухфазных систем ТБФ-додекан- $\text{HNO}_3$  приводит к дополнительным эффектам газовой выделения, обусловленным термохимическим разложением продуктов радиолитиза ТБФ и додекана, распределяющихся между органической и водной фазами. Основные из этих эффектов проявляются в отсутствии индукционного периода, в снижении температуры начала газовой выделения до 75°C и в разделенном по времени выделении газообразных продуктов из водной и органической фаз.

Результаты работы по термоокислению двухфазных систем свидетельствуют о том, что в необлученных системах не создаются условия для развития автокаталитических процессов окисления, главным образом, из-за ограничения нагрева систем температурой кипения водной фазы, что не дает возможности достичь стартовой температуры автоокисления экстрагента. Однако в облученных системах вероятны неконтролируемые автокаталитические процессы при следующих условиях: превышение концентрации  $\text{HNO}_3$  в водных средах выше 8 моль/л, наличие повышенных концентраций продуктов радиолитиза, ограничение процесса сдувки газов.

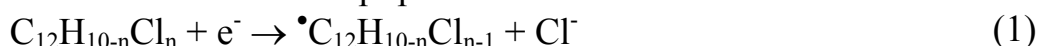
## 2.2.5. ДЕХЛОРИРОВАНИЕ ПЕНТАХЛОРОДИФЕНИЛА ПРИ ДИССОЦИАТИВНОМ ЗАХВАТЕ ЭЛЕКТРОНОВ

*А. В. Блуденко, А. В. Пономарев, И. Е. Макаров*

Институт физической химии Российской Академии наук, Москва, Россия  
Ленинский просп., 31. E-mail: [ponomarev@ipc.rssi.ru](mailto:ponomarev@ipc.rssi.ru)

Обезвреживание полихлорированных дифенилов (ПХД) представляет серьезную экологическую проблему. Хлорированные дифенилы обладают высокой химической и термической стойкостью и низкой биоразлагаемостью. Будучи гидрофобными соединениями, они легко накапливаются в органических материалах и живых организмах. Распространение ПХД с природными водами и стоками происходит, главным образом, в составе ультрадисперсных взвешенных веществ.

В работе исследовался импульсный радиолиз 3,3',4,4',5-пентахлородифенила в 100 мкмоль/дм<sup>3</sup> водном мицеллярном растворе (мицелло-образователь - этоксилированные алкилфенолы). Установлено, что при диссоциативном присоединении электрона происходит последовательное образование и исчезновение ПХД (общая формула C<sub>12</sub>H<sub>10-n</sub>Cl<sub>n</sub>, где n≤5) с пониженной степенью хлорирования:



Начальный выход деградации пентахлородифенила совпадает с выходом образования свободных ионов Cl<sup>-</sup> и составляет 0,038±0,003 мкмоль/Дж. Константа скорости реакции (1) для пентахлородифенила составляет 3,1×10<sup>9</sup> дм<sup>3</sup>/(моль·с). На конечном этапе процесс дехлорирования приводит к образованию дифенила с выходом 0,005 мкмоль/Дж. В отсутствие хлорированных производных дифенил исчезает со средним выходом 0,004 мкмоль/Дж, трансформируясь в нерастворимые высокомолекулярные продукты.

Дифенил более эффективный электронный акцептор, чем ПХД. Константа скорости реакции (2)



измеренная в настоящей работе, составляет 1,1×10<sup>10</sup> дм<sup>3</sup>/(моль·с) и превышает константу скорости реакции (1). Возникающий по реакции (2) дифенилид-анион обладает высокой восстанавливающей способностью и, по-видимому, принимает на себя основную роль в процессе дехлорирования ПХД:



Воспроизводство дифенила при последовательных процессах (2) и (3) может являться основной причиной его продуктивного накопления в конце процесса радиолитического дехлорирования ПХД и обеспечивает стабильную динамику дехлорирования при пониженной остаточной концентрации ПХД.

## 2.1.1. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ И МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ БУМАЖНОЙ ИЗОЛЯЦИИ СИЛОВЫХ ТРАНСФОРМАТОРОВ

***Бондарева В. Н., Комаров В.Б., Селиверстов А.Ф., Еришов Б.Г.***

Институт физической химии Российской академии наук, 119991 Москва, Ленинский пр.,31. Факс: 335 1778. Электронная почта: [ershov@ipc.rssi.ru](mailto:ershov@ipc.rssi.ru)

Известно, что действие ионизирующей радиации на целлюлозу вызывает её деструкцию, сопровождающуюся изменением комплекса физико-химических свойств. Бумажная изоляция силовых трансформаторов также деградирует в процессе эксплуатации. Одним из основных факторов воздействия является развитие частичных разрядов, представляющих собой рассеянные потоки ускоренных электронов низких энергий.

Изучена радиационно-химическая деструкция бумажной изоляции в среде трансформаторного масла и изменения её прочностных характеристик. Использовали электроизоляционную бумагу марки К-120, удовлетворяющую ГОСТ 645645-89 со средневязкостной степенью полимеризации 890.

Результаты исследований показали, что при  $\gamma$ -облучении с увеличением поглощенной дозы степень полимеризации целлюлозы бумажной изоляции уменьшается. Радиационно-химический выход деструкции оказывается равным  $6,5 \pm 1,0$  разрыва/100эВ. Механическая прочность бумаги снижается при её  $\gamma$ -облучении. Показано, что  $\log n$  ( $n$  - число перегибов бумаги до её разрыва) линейно уменьшается с ростом значения поглощенной дозы.

Таким образом, целлюлоза бумажной изоляции силовых трансформаторов деструктирует случайным образом с эффективностью, присущей другим целлюлозам.

## ПЛ.2. ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ.

***Л.Т.Бугаенко***

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

E-mail to: [bugaenko@rc.chem.msu.ru](mailto:bugaenko@rc.chem.msu.ru)

Под химией высоких энергий (ХВЭ) обычно понимаются химические процессы, вызванные действием энергетического агента, отличного от теплового. В докладе обсуждаются некоторые вопросы ХВЭ.

1. Внешние проявления процессов ХВЭ (ионизация и люминесценция, возможен также акустический удар).
2. Энергетические агенты, способные передать молекулам среды в одном акте энергию, достаточную для ионизации и возбуждения.



3. Энергетические агенты, не способные передать молекулам среды в одном акте энергию, достаточную для ионизации и возбуждения.
4. Какие разделы сейчас можно выделить в составе ХВЭ в соответствии с имеющимися нетепловыми энергетическими агентами.
5. Неравномерное распределение в веществе энергии, полученной от нетеплового энергетического агента («горячие пятна»).
6. Три стадии процессов ХВЭ (неравновесные и «почти» равновесные).
7. Структура разделов ХВЭ.
8. Соответствие названия «химия высоких энергий» сегодняшнему содержанию дисциплины.
9. Место ХВЭ в содружестве химических дисциплин.
10. Технологические аспекты ХВЭ.

### **2.2.39. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНОДНОГО МИКРОРАЗРЯДА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Л.Т.Бугаенко<sup>1</sup>, Т.А.Калинина<sup>2</sup>, Г.В.Ковалев<sup>1</sup>, А.М.Сизиков<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова,  
119899 Москва, Воробьевы горы. E-mail: bugaenko@rc.chem.msu.ru

<sup>2</sup>Омский государственный университет, 644050 Омск, просп.Мира 55а

При анодировании вентильных металлов в растворе электролитов происходит образование поверхностной оксидной пленки, обладающей полупроводниковыми свойствами. По мере роста толщины пленки возрастает напряжение анодирования. После достижения некоторого, не очень высокого напряжения (свыше 250 В на алюминиевом аноде) происходит пробой пленки и возникает пароплазменный пузырек диаметром порядка долей мм со временем жизни порядка десятков – сотен микросекунд (время жизни и размеры зависят от плотности тока и состава электролита). Пузырек светится, в его спектре присутствуют линии натрия (в электролите из карбоната натрия) и алюминия и магния (для анода из сплава АМг6), что свидетельствует о высокой температуре в пароплазменном пузырьке.

В случае, если в растворе электролита присутствует органическое вещество, происходит его разрушение с энергетическим выходом 0.1-5.0 молекул на 100 эВ в зависимости от типа органического соединения. Основных процессов разрушения органических молекул два – деструкция в самом пароплазменном пузырьке за счет тепла и разряда (разрушение колебательновозбужденных молекул) и за счет радикалов гидроксила и атомов водорода, выходящих из пароплазменного пузырька в прилегающий к нему слой раствора. Легколетучие соединения типа метанола и этанола разрушаются, в основном, по первому механизму, так что выходы их



разрушения невысокие и достигаются лишь в концентрированных растворах. Нелетучие соединения типа декана, тридекана, пентадекана и стирола разрушаются, в основном, по второму механизму (в случае стирола развивается цепной процесс). При этом образуется нелетучий твердый продукт, легко отделяемый от раствора электролита. Таким образом, анодный микроразряд может быть использован для очистки воды от нелетучих соединений типа углеводов, жирных кислот, липидов и других.

#### **2.2.34. СОВМЕЩЁННАЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ВОДЫ**

***Е.Ю. Бурова, В.И. Гриневич, Н.А. Кувыкин***

ГОУ ВПО “Ивановский государственный химико-технологический университет”,  
Иваново, Россия, e-mail: grin@isuct.ru

Общеизвестно, что методы химии высоких энергий нашли широкое применение в процессах очистки воды. Среди них наиболее перспективным и наименее изученным способом очистки воды, позволяющим повысить ее качество, является использование плазмы барьерного разряда (БР). Качественно новым направлением в этой области является совмещение эффектов плазмы барьерного разряда и свойств соединений, проявляющих каталитические свойства.

Эксперименты проводились на установке с коаксиальным расположением электродов. Барьерный разряд возбуждался в среде технического кислорода. Время контакта обрабатываемого раствора с зоной плазмы составляло 26 с, газа-носителя – 9 с. Мощность, вкладываемая в разряд, не превышала  $80 \text{ мВт/см}^3$ , частота тока – 50 Гц. В качестве модельного загрязнителя был выбран фенол, начальная концентрация которого варьировалась от 5 до 50 мг/л. Среди соединений, проявляющих каталитические свойства, были выбраны соли меди (II) и никеля (II).

Экспериментально показано, что размещение в зоне плазмы медь или никель содержащего соединения позволяет увеличить скорость деструкции фенола в 2 и в 3 раза соответственно, относительно только плазмохимической обработки раствора. Также отмечен тот факт, что степень окисления фенола (независимо от начальной концентрации в растворе) в совмещенном процессе значительно выше (99,99 %), нежели в процессах без металлсодержащих солей (88 %). Химический анализ продуктов деструкции фенола показывает, что независимо от условий проведения эксперимента в качестве основных продуктов регистрируются одноосновные карбоновые кислоты и диоксид углерода. Использование каталитических свойств рассматриваемых соединений позволяет обеспечивать большее снижение токсичности исходного раствора за счёт более полного окисления промежуточных продуктов деструкции фенола, к которым относятся карбоновые кислоты и

альдегиды. В частности, использование солей никеля позволило достичь более высокого выхода диоксида углерода (56 % всего углерода системы перешло в  $\text{CO}_2$ ). При использовании только БР выход  $\text{CO}_2$  не превышал 25 %.

Таким образом, применение совмещенных плазменно-каталитических процессов в процессах очистки воды от органических загрязнителей имеет существенные преимущества по сравнению с другими традиционными методами водоочистки и плазменной обработки воды.

Работа выполнена при поддержке ГРАНТа РФФИ № 03-03-96441.

## **ПЛ.9. О МЕХАНИЗМЕ ПЕРВИЧНОГО РАДИОБИОЛОГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ**

***В. М. Бяков, С. В. Степанов***

Институт теоретической и экспериментальной физики, 117218 Москва,  
Россия

Давно установлено, что биологическое действие ионизирующих излучений инициируется по преимуществу продуктами радиолиза воды, содержание которой в клетках  $> 70\%$ . Однако конкретные физико-химические процессы, как и роль тех или иных продуктов радиолиза в радиобиологическом поражении все еще остаются не ясными. Традиционно главенствующую функцию из первичных процессов, сопровождающих прохождение быстрых заряженных частиц через живые организмы, отводят ионизации, а из продуктов радиолиза - возникающим из воды радикалам -  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$ ,  $e^-_{aq}$ ,  $\text{O}_2^-$ , а также  $\text{H}_2\text{O}_2$ , которые трансформируются в биорадикалы. Такое представление привело к пониманию фундаментальных особенностей биологического действия ионизирующих излучений, таких как радиопротекторный и радиосенсибилизирующий эффекты от вводимых в организм химических соединений. Вместе с тем трудно интерпретировать:

- проявление защитного действия протекторов при низких концентрациях, когда они не способны эффективно перехватывать радикалы;
- экстремальный характер зависимости относительной биологической эффективности излучений (ОБЭ) от их линейной потери энергии ( $\text{ЛПЭ} = dE/dx$ ). ОБЭ сначала растет с ЛПЭ, достигает максимума при  $\text{ЛПЭ} \sim 10 \text{ эВ/А}$ , а затем падает;
- канцерогенное действие ионизирующих излучений;
- возрастание ОБЭ для ультрарелятивистских частиц.

Мы обращаем внимание еще на один эффект, игнорируемый в теории биологического действия ионизирующих излучений, а именно, на сильное локальное уменьшение  $pH$  водного раствора вдоль трека заряженной частицы в живом организме. Показано, что доминирующую роль в первичном биологическом действии ионизирующих излучений следует приписать не только что перечисленным продуктам радиолиза воды, преимущественно радикалам, а частицам иной природы, ионам гидроксония,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , проще говоря, протонированным молекулам воды.

Возникая при радиолизе воды в ходе тех же реакций, что и ОН-радикалы, ионы гидроксония являются в то же время давно известными продуктами гетеролитической диссоциации молекул воды, их спонтанного распада, постоянно протекающего в жидкой фазе согласно реакции  $(\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ . Математическая формулировка предлагаемого механизма количественно описывает наблюдаемую экстремальную зависимость ОБЭ от ЛПЭ, предсказывает величину максимума и его положение в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Важным следствием развиваемых представлений является новый взгляд на механизм защитного действия радиопротекторов. Последнее должно определяться эффективностью акцептирования ими ионов гидроксония или даже их предшественников, катион-радикалов  $\text{H}_2\text{O}^+$ . Высокую реакционную способность по отношению к ионам гидроксония подтверждают результаты экспериментов по импульсному облучению водных растворов радиопротекторов.

## **ПЛ.8. ВАКУУМНОЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЕ ОБЛУЧЕНИЕ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

***В.Н. Василец, В.И. Севастьянов***

Центр по исследованию биоматериалов,

НИИ Трансплантологии и искусственных органов, Щукинская, 1, Москва, Россия,  
[vasilets@binep.ac.ru](mailto:vasilets@binep.ac.ru)

Целенаправленное модифицирование физико-химических поверхностных характеристик полимерных материалов позволяет регулировать в нужном направлении процессы адсорбции белков и адгезии клеток, определяющие их биосовместимость. Среди различных методов модифицирования поверхностных свойств полимеров, таких как, обработка плазмой тлеющего разряда, озонирование и ультрафиолетовое облучение, фотохимическое регулирование поверхностных свойств полимеров с использованием вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения привлекают всё больший интерес исследователей.

В настоящей работе показано, что выбором условий ВУФ-облучения и газовой среды можно целенаправленно и в широких пределах менять химический состав, структуру и морфологию поверхности полимеров. ВУФ обработка в определённых условиях приводит к созданию микрогетерогенных амфифильных структур, вызывающих значительное снижение процессов адсорбции белка и адгезии тромбоцитов, что способствует повышению гемосовместимости изделий. Активные центры, образующиеся при ВУФ-облучении, могут быть использованы также для инициирования прививочной полимеризации и иммобилизации биологически активных соединений.

Рассмотрены возможные перспективы использования ВУФ-технологий для создания комплексных multifunctional медицинских полимерии нового поколения.

### **2.2.31. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЫ ПРИ ИНЖЕКЦИИ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ГАЗОВЫЕ СРЕДЫ**

***В.А. Власов<sup>1</sup>, А.И. Пушкарёв<sup>2</sup>, Г.Е. Ремнёв<sup>2</sup>, С.А. Сосновский<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, Томск, Россия, ssa777@mail.ru

<sup>2</sup>НИИ ВН при ТПУ, Томск, Россия, aipush@mail.ru

Проведено математическое моделирование и экспериментальное исследование плазмы ( $H_2 + O_2$ ),  $SF_6$  и  $WF_6$  газовых сред при инъекции импульсного электронного пучка. Параметры электронного пучка: энергия электронов 450 кэВ, длительность импульса на полувывоте 60 нс, энергия в импульсе до 200 Дж, диаметр пучка 50 мм. Электронный пучок инжестировался с торца в замкнутый реактор- цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 90 мм и объёмом 1,6 литра. Предполагалась диссипация энергии электронов пучка в ионизацию и нагрев частиц газа. Принципы, положенные в основу данной работы, базируются на предположении, что свобода всех частиц, участвующих в процессах, не ограничена и поэтому пространственные градиенты всех параметров (в том числе концентраций) равны нулю.

Моделирование и экспериментальное исследование плазменных процессов при инъекции импульсного электронного пучка в газовую среду ( $H_2 + O_2$ ) показали, что в этих условиях процесс образования плазмы имеет ряд особенностей. Образование плазмы происходит при комнатной температуре, что указывает на значительное смещение нижнего предела окисления водорода. Кроме того, процесс образования плазмы носит колебательный характер.

При моделировании процессов в условиях низкотемпературной плазмы при инъекции импульсного электронного пучка рассматриваются конденсированные фазы. Например, при моделировании превращений в системе ( $SF_6 + e$ ) и ( $WF_6 + e$ ) существует потенциальная возможность рассмотреть поведение конденсированных частиц W. Такая возможность обусловлена тем, что конденсированная фаза в рассматриваемом процессе непрерывно образуется и, существует в виде нанодисперсных частиц.

Для проверки справедливости такого допущения были проведены сравнительные термодинамические расчеты и экспериментальные исследования низкотемпературной плазмы при инъекции импульсного

электронного пучка в системы ( $\text{H}_2 + \text{O}_2 + e$ ), ( $\text{SF}_6 + e$ ) и ( $\text{WF}_6 + e$ ) при  $p=0.10-0.01$  МПа и  $T=300-50000\text{K}$  при различных молярных содержаниях  $\text{SF}_6$ ,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и энергетических параметрах инжектируемого в газовую смесь импульсного электронного пучка. Результаты расчётов и экспериментов приводятся в виде 3D графиков.

## **2.2.21. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НЕОДНОРОДНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

***Р.Т. Галяутдинов, Н.Ф. Кашанов***

Казанский государственный технологический университет, г. Казань, Россия,  
e-mail: kashnail@mail.ru

В настоящее время для линз и окон почти всех оптических приборов, работающих в видимой и инфракрасной областях спектра, используются просветляющие покрытия.

Однослойные просветляющие покрытия просты в изготовлении и применимы в ряде случаев, однако они имеют некоторые ограничения. Чтобы подавить до нуля отражение от кварцевой подложки с показателем преломления  $n_s = 1,44$ , необходима просветляющая пленка с показателем преломления  $n_1 = \sqrt{n_s} = 1,22$ . Прочных и долговечных покрытий с таким показателем преломления не существует. Наиболее подходящим является фтористый магний с показателем преломления 1,38, которое уменьшает отражение от чистой поверхности кварца с 3,2% до 1,9%. Эффективность такого просветляющего покрытия мала.

Существуют различные методы изготовления покрытий. Тонкопленочные покрытия, полученные с помощью струйной неравновесной низкотемпературной плазмы при пониженных давлениях, имеют ряд новых свойств по сравнению с покрытиями, полученные традиционными методами. Плазмохимические методы получения тонкопленочных покрытий в условиях динамического вакуума позволяют совмещать процесс испарения пленкообразующего материала с ионизацией и возбуждением атомов, а также формировать направленный поток частиц и транспортировать их на поверхность подложки. Наличие протяженного транспортного участка дает возможность управлять физико-химическими процессами и составом осаждаемого вещества. Таким образом, струйная плазменная технология напыления пленок в динамическом вакууме дает возможность изготовить  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) покрытия с заданным показателем преломления и позволяет управлять оптическими постоянными.

Синтезированное двухслойное покрытие  $\text{SiO}_2$ -  $\text{SiO}_x$ . Коэффициент отражения полученного просветляющего покрытия в области спектра 1,35 – 1,65 мкм имеет величину менее 0,1%.

Синтез просветляющих оптических покрытий демонстрирует преимущества плазмохимических методов нанесения многослойных покрытий. Данный метод получения оптических покрытий позволил синтезировать пленку  $\text{SiO}_x$  с требуемым показателем преломления для выполнения условия нулевого отражения двухслойных просветляющих покрытий.

## 2.1.18. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПЛАЗМЕ

*А.Б. Гильман*

Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия, plasma@ispm.ru

Известно, что полимеры, получаемые полимеризацией в плазме органических соединений различных классов, являются, как правило, хорошими диэлектриками с электропроводностью  $\sigma=10^{-14}-10^{-17}\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  (при  $20^\circ\text{C}$ ) [1]. Однако еще в 1982 г. нами было показано, что при полимеризации тиофена, 2-винилтиофена и  $\alpha,\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорвинилтиофена на подложке из Al в тлеющем разряде частотой 1 кГц образуются тонкие пленки полимеров, проводимость которых при  $20^\circ\text{C}$  равна  $10^{-10}-10^{-11}\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ .

Особый интерес к синтезу в плазме полимеров, обладающих полупроводящими свойствами, возник в последнее десятилетие. Он связан как с высокой проводимостью синтезированных полимеров, так и с особенностями процесса их получения в низкотемпературной плазме. В качестве исходных веществ используют такие гетероциклические соединения, как анилин, пиррол, пиридин, бензонитрил, тиофен, 3-метилтиофен, 1-бензтиофен и т.п. Полученные полимеры имеют электропроводность  $\sigma=10^{-7}-10^{-13}\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , а после допирования иодом или HCl она возрастает до  $\sim 10^{-4}\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Полупроводящие свойства синтезированных пленок объяснены наличием  $\pi$ -сопряжения в полимерной цепи. Значительный интерес представляет также возможность получения полимеров в виде тонких пленок (толщиной от нескольких сотен ангстрем до нескольких микрон) на подложках различной химической природы с высокой адгезией. При этом подложка может иметь сложную пространственную конфигурацию, кроме того, при получении полимерных пленок не используют растворители.

Нами разработан метод полимеризации в разряде постоянного тока органических соединений с высокой  $T_{\text{пл}}$  ( $\geq 200^\circ\text{C}$ ), содержащих сопряженные циклические структуры и гетероатомы. На основе 1-амино-9,10-антрахинона синтезирован полимер с электропроводностью  $10^{-4}-10^{-5}\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  (при  $20^\circ\text{C}$ ) стабильной в температурном интервале от 20 до  $300^\circ\text{C}$  [2]. Полимер с  $\sigma \sim 10^{-12}\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  получен на основе антрацена, его допирование  $\text{J}_2$  приводило к

резкому увеличению проводимости на 9–10 порядков до  $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

#### Литература

1. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Под. ред. акад. В.Е. Фортова. М: Наука. Т.4. С.386.
2. A. I. Drachev, A. B. Gil'man, E.S. Obolonkova, A. A. Kuznetsov // Synthetic Metals. 2004. V. 142. № 1–3. P. 35.

### 2.2.27. РАДИАЦИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{C}_{60}$ , СТИМУЛИРОВАННАЯ МАЛОДОЗНЫМ БЕТА-ОБЛУЧЕНИЕМ

**Ю.И. Головин, М.А. Иванова, Д.В. Лопатин, А.В. Умрихин**

Тамбовский Государственный Университет, Тамбов, Россия, Lopatin@tsu.tmb.ru.

Практическое применение фуллеренов в микро- и наноэлектронике делает актуальной проблему исследования изменения их физических свойств под действием внешнего ионизирующего облучения различной природы. Целью данной работы являлось обнаружение и исследование эффектов, связанных с влиянием малодозного бета-излучения на проводимость монокристаллов  $\text{C}_{60}$  в различных фазах.

Обнаружено влияние малодозного бета-облучения (доза  $D < 1$  сГр, флюенс  $F < 2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ , средняя энергия электронов  $\langle E \rangle = 0,536$  МэВ) на проводимость монокристаллов  $\text{C}_{60}$ . При облучении образца бета-излучением его проводимость увеличивалась до 55 %, при повторном облучении той же поверхности через 20 часов наблюдалось увеличение проводимости до 120 %. Исследование радиационной проводимости монокристаллов  $\text{C}_{60}$  в интервале  $230 < T < 320$  К показало, что она имеет термоактивационный характер. Полученное значение энергии активации в fcc фазе  $E_{fcc} = 0,17$  эВ близко к энергии активации фотопроводимости  $E_f = 0,2$  эВ. При температуре ниже фазового перехода fcc-sc ( $T < 260\text{--}255$  К) наблюдалось уменьшение энергии активации до  $E_{sc} = 0,09$  эВ. К возрастанию проводимости может привести многокаскадная ударная ионизация молекул решетки кристаллов  $\text{C}_{60}$  электронами внешнего возбуждения.

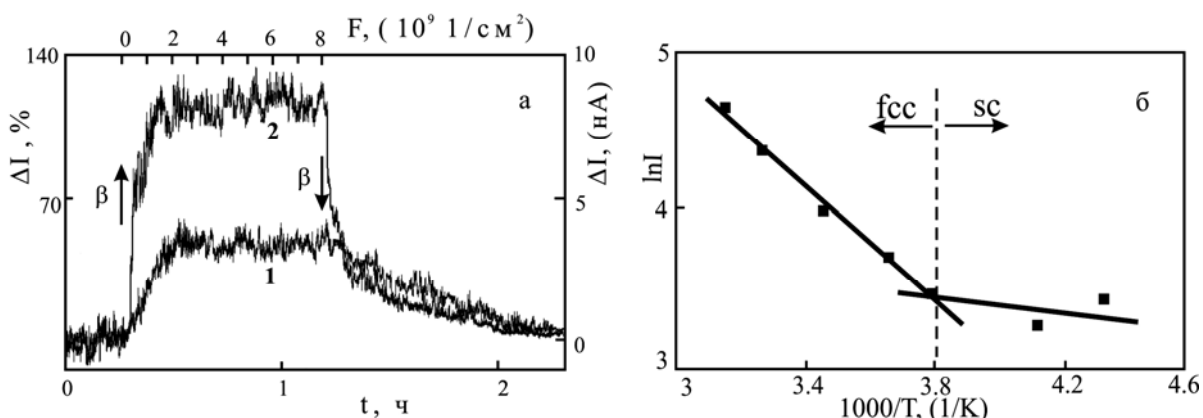


Рис. 1. а) зависимость прибавки тока  $\Delta I$  от времени облучения  $t$  (флюенса  $F$ ), 1 - первое облучение, 2 - повторное облучение; б) зависимость радиационного тока  $I$  от обратной температуры в fcc и sc фазе.

Большие времена нарастания и релаксации тока ( $\sim 10^3$  с) свидетельствуют о существенной роли в транспортных механизмах создаваемых в процессе облучением радиационных дефектов, играющих роль глубоких ловушек для носителей заряда.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-02-17571), ФЦП «Фуллерены и атомные кластеры», «Университеты России» (№У.Р.01.01.013).

### **2.2.9. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА КОНВЕРСИЮ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

*Д.В. Гончаров, А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев*

ГНУ НИИ Высоких Напряжений при ТПУ: 634050, г. Томск, пр. Ленина 2а, Россия,  
тел/факс: 382-2-419-158, e-mail: [dima@hvd.tpu.ru](mailto:dima@hvd.tpu.ru)

Сложность переработки тяжелого углеводородного сырья, близкого по качеству высоковязким нефтям и природным битумам, обусловлена специфическими особенностями его состава и структуры. Дисперсная фаза нефтеподобных систем характеризуется наличием большого количества конденсированных ареновых структур в составе смол, асфальтенов и металлорганических соединений.

Принципиальным подходом к решению проблем переработки тяжелого углеводородного сырья может стать трансформирование смолисто-асфальтеновых веществ, металлорганических, серо- и азотсодержащих соединений в соединения других классов за счет направленных химических реакций с одновременным разукрупнением наиболее высокомолекулярных компонентов тяжелого нефтяного сырья. В этом отношении потенциально перспективен метод инициирования химических реакций с помощью пучка электронов, особенно при цепном характере развития инициируемых процессов.

Обзор теоретических и экспериментальных работ показал, что при радиационном воздействии электронным пучком эффективно протекают процессы деструкции высокомолекулярных компонентов нефти. При облучении непрерывным электронным пучком с поглощенной дозой 10-30 МРад основной результирующий эффект переработки тяжелого углеводородного сырья с озонированием и последующим радиационным разложением озонидов выражается в резком повышении доли легкокипящих фракций до 70-80% вместо 10-20% при стандартной технологии [1]. Предварительное насыщение исходной смеси газообразными алканами или



водородом также обеспечивает наработку легкокипящих фракций при радиационном воздействии. Проведенные нами исследования радиационной обработки нефти показали, что воздействие импульсного электронного пучка с энергией 500 кэВ приводит к эффективной наработке легколетучих фракций. Импульсный характер воздействия в наших условиях позволил предотвратить сшивку образующихся при радиолизе активных радикалов и без дополнительных средств (предварительный озonoлиз нефти и др.) повысить содержание легколетучих фракций в нефти при радиационном крекинге.

[1] Лихтерова Н. М., Лунин В. В. //Химия и технология топлив и масел, 1998, №6, стр. 3-5;

### **2.1.5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

***Б.Л. Горберг, А.А. Иванов***

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, г. Иваново, Россия, пр. Ф.Энгельса, 7, e-mail: [plasmalab@indi.ru](mailto:plasmalab@indi.ru)

Исследованы основные аспекты воздействия низкотемпературной плазмы тлеющего разряда пониженного давления на свойства шерстяных, хлопчатобумажных и синтетических тканей. Показано, что плазмохимическая обработка изменяет одну из основных характеристик текстильных материалов - их способность смачиваться водными растворами. Увеличение смачиваемости обусловлено как изменением химического состава поверхностного слоя волокон за счет образования новых кислородсодержащих групп, так и за счет частичного травления гидрофобного поверхностного слоя у материалов природного происхождения.

Использование плазмохимической обработки дает возможность для шерстяной отрасли - исключить хлорирование при подготовке шерстяных тканей под печать, выпускать ткани с устойчивым противосвойлачивающим эффектом. Для хлопчатобумажной отрасли плазмохимическая обработка дает возможность интенсифицировать операции отварки, мерсеризации, беления и заключительной отделки. Возможна реализация процесса крашения с плазмохимической обработкой ткани взамен процесса отварки.

Для тканей из синтетических волокон плазмохимическая обработка представляет большой интерес с точки зрения улучшения адгезионных свойств, а также гигиеничности: улучшаются гидрофильность и отстирываемость от загрязнений.

При разработке оборудования было отдано предпочтение созданию установок периодического действия, работающих по схеме машин типа

«Джиггер», хорошо зарекомендовавших себя в текстильной промышленности и отличающихся удобством заправки материала и обслуживания. Система трубчатых электродов, специальная система напуска плазмообразующих газов, включающая контроллер потока, а также мощная откачка, обеспечивают хорошую равномерность плазменной обработки материалов. Разработано несколько вариантов промышленного и лабораторного оборудования, предназначенного для обработки текстильных материалов в плазме тлеющего разряда. Оборудование адаптировано для обработки больших промышленных партий текстильных материалов, имеющих, как правило, большие газовыделения в условиях вакуума.

### **1.3.1. БИМЕДИЦИНСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ**

***В.А. Гостев, А.Д. Хахаев.***

Петрозаводский государственный университет. Петрозаводск. Россия. E-mail:  
vgostev@psu.karelia.ru

Применение плазмы в биологии и медицине основано на использовании широкого круга явлений связанных с разнообразными эффектами взаимодействия компонентов плазмы с биологическими объектами.

Энергия излучаемая плазмой поглощается биологической средой. В результате воздействия на ткани в них могут происходить сложные физические, химические и биохимические процессы. В одних случаях необходимо стимулировать эти процессы (заживление ран, язв и т.д.), в других их тормозить (развитие опухолевых процессов).

Регулирование энергии плазмы позволяет осуществлять различные процессы при действии плазмы на биоткани: неразрушающие процессы, не оказывающие заметного действия на биологические объекты; процессы, в которых проявляется плазмохимическое фотохимическое или тепловое действие; процессы, приводящие к разрушению.

В ПетрГУ разработан ряд плазменных устройств, способных генерировать потоки низкотемпературной (холодной) плазмы со среднемассовой температурой 40-50 °С. При взаимодействии такой плазмы с биологическими тканями не происходит денатурации белковых соединений. Это позволяет обрабатывать биоткани непосредственным контактом с областью плазмы.

В докладе представлены результаты исследования плазменных потоков, а также результаты воздействия холодной плазмы на биоткани в режимах *in vitro* и *in vivo*, проведенные совместно с сотрудниками медицинского факультета ПетрГУ и Центра государственного санитарно-эпидемиологического надзора Республики Карелия. Исследования, проведенные с биологическими объектами, показали, что наличие в арсенале медиков холодной плазмы приведёт к появлению новых

методов терапии, связанных с её высокими бактерицидными и биостимулирующими свойствами.

Работа в части создания и исследования генераторов холодной плазмы проведена в рамках проекта PZ-013-02, поддерживаемого совместно Американским фондом гражданских исследований и развития (АФГИР), Министерством образования РФ и Правительством Республики Карелия.

#### **2.1.4. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КРАШЕНИЯ ШЕРСТИ ПУТЕМ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ**

*А.А. Данельская, О.С. Буртовая, М.В. Пыркова, С.Ф. Садова.*

МГТУ им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия, e-mail: [office@msta.ac.ru](mailto:office@msta.ac.ru)

Шерстяное волокно в силу своего гистологического строения плохо смачивается водой и водными растворами, имеет невысокие значения коэффициентов диффузии красителей внутрь волокна. Наличие неповрежденного чешуйчатого слоя является препятствием для проникновения реагентов внутрь волокна.

Используемые в настоящее время деструктурирующие обработки такие, как плазмообработка и окисление позволяют частично разрушить эпикутикулу и часть экзокутикулы. Особенно эффективной является плазмообработка, поскольку при ней преимущественно разрушаются липиды кутикулярных клеток, появляется большое количество микротрещин, что приводит к повышению смачиваемости и капиллярности ткани, определенной по высоте поднятия окрашенной жидкости. В результате плазмообработки увеличивается максимальный и минимальный радиус пор волокна, возрастает скорость впитывания жидкости и скорость диффузии красителя внутрь волокна.

Изменение кинетики крашения наглядно показывает степень модификации поверхности в условиях плазмообработки. Были рассчитаны кажущиеся коэффициенты диффузии красителя с использованием двух методов расчета: по уравнению Вильсона-Кренка и по «времени половинного крашения». Наблюдается повышение коэффициентов диффузии в 1,7 раза при проведении процесса плазмообработки. Значительное увеличение проницаемости характерно для всех исследованных красителей (кислотных, КМК 1:2, активных), но особенно выражено для больших молекул красителя (активина красного 4СШ и смесовых бромакриламидных красителей и др.).

Повышение скорости диффузии красителя внутрь волокна и быстрая и равномерная пропитка шерстяного материала красильным раствором позволяет использовать непрерывный плюсовочно-запарной способ крашения при колорировании шерстяных тканей. При этом устойчивости окрасок

полученных при непрерывном способе крашения к различным физико-химическим воздействиям находится на уровне показателей для окрасок, полученных при периодическом способе крашения.

Непрерывный способ крашения позволяет экономить до 60% красителя при 80%-ном отжиме ткани с поверхностной плотностью 0,145 г/пог.м. Значительная экономия красителя показывает целесообразность использования непрерывного плюсовочно-запарного способа крашения.

### **2.1.3. ИНДУЦИРОВАННАЯ ПЛАЗМОЙ ПРИВИВКА 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН**

***С.Н. Дмитриев<sup>1</sup>, Л.И. Кравец<sup>1</sup>, В.В. Слепцов<sup>2</sup>, В.М. Елинсон<sup>2</sup>***

<sup>1</sup>Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований, Дубна, Московская область, e-mail: dmitriev@lnr.jinr.ru;

<sup>2</sup>МАТИ – Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского, Москва, e-mail: ntr@akkt.mati.ru

Исследованы поверхностные свойства и гидродинамические характеристики мембраны, состоящей из пористой подложки, на которую был привит поли-2-метил-5-винилпиридин. В качестве подложки использовали полиэтилентерефталатную трековую мембрану (ПЭТФ ТМ) толщиной 10 мкм с эффективным диаметром пор 0.180 мкм (плотность пор  $2.35 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ ). Для образования активных центров в поверхностном слое мембрану подвергали обработке в плазме ВЧ-разряда. В качестве плазмообразующего газа использовали воздух. Прививочную полимеризацию проводили из 10%-ного водного раствора 2-метил-5-винилпиридина, для подавления процесса гомополимеризации в раствор вводили ионы двухвалентной меди.

Показано, что прививка выбранного для полимеризации мономера приводит к гидрофилизации мембраны – краевой угол смачивания ее поверхности уменьшается. Изменение поверхностных свойств мембраны приводит к изменению ее гидродинамических характеристик. Установлено, что водопроницаемость модифицированной мембраны изменяется в зависимости от pH раствора. Так, в области pH = 1-3 мембрана со степенью прививки  $Q_g = 7.2 \%$  не проникает. При повышении pH наблюдается рост величины водопроницаемости. Такое поведение мембраны объясняется различным конформационным состоянием привитых макромолекул, которое вызывает изменение диаметра пор. При низких значениях pH раствора макромолекулы поли-2-метил-5-винилпиридина имеют рыхлую конформацию, обусловленную наличием положительного заряда в результате протонирования атомов азота. Подобное конформационное состояние приводит к полной контракции пор в области pH от 1 до 3. При повышении pH раствора степень ионизации макромолекул поли-2-метил-5-

винилпиридина понижается, в результате чего их конформационное состояние изменяется – макромолекулы приобретают компактную конформацию. Такое состояние привитых цепей полимера приводит к увеличению диаметра пор мембраны, в результате чего ее водопроницаемость увеличивается.

Проведенные исследования показывают: прививка поли-2-метил-5-винилпиридина на поверхность ПЭТФ ТМ, индуцированная плазмой приводит к созданию механохимической мембраны, проницаемость которой регулируется изменением pH раствора. При pH = 3 для модифицированной мембраны наблюдается переход в режим работы "химического клапана" – при меньших значениях pH фильтрата мембрана становится непроницаема.

## **2.2.28. ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО БЕТА-ОБЛУЧЕНИЯ НА КИНЕТИКУ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ**

*А.А. Дмитриевский, Н.Ю. Сучкова, А.В. Яковлев*

Тамбовский Государственный Университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

E-mail: [dmitr2002@tsu.tmb.ru](mailto:dmitr2002@tsu.tmb.ru)

Исследованию роли радиационных дефектов (РД) в изменении физических свойств реальных кристаллов посвящено большое число работ. Известно [1], что малодозное ( $D < 1$  cGy) бета-облучение приводит к немонокотному изменению микротвердости  $H$  монокристаллов кремния, причем нелинейный характер изменения  $H$  предположительно объясняется многостадийными конкурирующими процессами преобразования РД. Данная работа направлена на выявление отдельных стадий этих процессов.

Обнаружено, что в зависимости от дозы предварительного облучения (энергия электронов выше порога дефектообразования) меняется вид и кинетика изменения  $H$  монокристаллов кремния. Двадцатиминутное бета-облучение приводит к немонокотному обратимому упрочнению монокристаллов кремния. Увеличение времени экспозиции образцов в поле бета-частиц до  $t_{irr}^c = 75$  min приводит к «гашению» пост-эффекта упрочнения. Облучение кремния в течение 2 часов приводит к последующему немонокотному обратимому разупрочнению. Таким образом, уже на ранних стадиях облучения формируется система РД, преобразование которой с течением времени определенным образом влияет на величину микротвердости. Облучение Si в течение гораздо большего времени (350 часов) качественно не меняет характер изменения микротвердости (в сравнении с предварительным двухчасовым облучением). Однако в этом случае скорость изменения  $H$  увеличивается. Следовательно, непрерывная «подпитка» уже сформированной и развивающейся системы РД парами Френкеля, по-видимому, приводит к ускорению процесса ее преобразования.

Таким образом, выявлены отдельные стадии бета-стимулированного преобразования подсистемы структурных (собственных и радиационных) дефектов кремния. Обнаружено критическое значение времени облучения  $t_{\text{ит}}^c$ , в окрестности которого меняется знак радиационно-пластического эффекта в кремнии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-02-17571), а также программы Университеты России (грант № У.Р.01.01.013.).

Литература:

1. Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, И.А. Пушнин, Н.Ю. Сучкова, ФТТ, **46**, 10, 1790-1792 (2004).

### **2.1.7. ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ НА ТРЕКОВЫХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ МЕМБРАНАХ МЕТОДОМ ШАБЛОННОГО СИНТЕЗА**

*Добрецова Л.Ю., Ермолаев С.В., Милинчук В.К.*

Обнинский государственный технический университет атомной энергетики  
249020 Обнинск, Калужской области, Студгородок, 1. E-mail: milinchuk@iate.obninsk.ru

В последние годы все большее внимание уделяется ионно-трековым нанотехнологиям формирования микро - и наноструктур из различных материалов, в частности, из полимеров в виде нанопроволок и микротрубок, с использованием в качестве матриц-шаблонов полимерных трековых мембран. Трековые мембраны (ТМ) используются также в качестве шаблонов для синтеза нанополимерных материалов, обладающих, в частности, мембранными свойствами. Однако исследования в этой области ионно-трековой технологии находятся на начальной стадии, и многие кинетические и структурные закономерности формирования полимерных микро- и наноструктур на полимерных шаблонах, а также физико-химические и другие свойства синтезированных микро- и нанополимеров пока слабо изучены. Поэтому несомненный научный и практический интерес для развития этой области ионно-трековой нанотехнологии представляет проведение систематических исследований, направленных на установление общих закономерностей полимеризации мономеров различного химического строения на полимерных шаблонах, а также изучение структуры и свойств полученных таким способом микро- и нанополимерных материалов.

Для исследования была выбрана окислительная полимеризация мономера методом шаблонного синтеза, в частности, методом диафрагмы. В качестве шаблона (матрицы) использовали полиэтилентерефталатные (ПЭТФ) ТМ, полученные из полимерных пленок, облученных ускоренными тяжелыми ионами и травленых до образования пор, в данном случае,

диаметром 1.2÷5 мкм. Были получены структуры из электропроводящих полимеров, таких как полипиррол, поли(N-метилпиррол), полианилин.

Установлена зависимость процесса полимеризации от параметров исходной ТМ – диаметра пор, длины пор и пористости. Рассчитана общая площадь мембраны, доступная для полимеризации. Получены кривые зависимостей полимеризации от различных композиций реагирующих растворов.

Исследована проницаемость модифицированных мембран.

Исходя из литературных данных и полученных экспериментальных результатов, можно сделать вывод, что ПЭТФ ТМ перспективны в качестве матрицы для поверхностной полимеризации исследованных мономеров (пиррола, N-метилпиррола и анилина). Используемый в данной работе метод диафрагмы позволяет получать на поверхности трековых мембран однородные покрытия.

Следует отметить, что на основе полипиррола и его производных можно получать электропроводящие нанополимерные материалы, которые могут найти различное применение в технике и медицине, например, в качестве биосенсоров.

### **2.3.7. КОНЦЕПЦИЯ ВЫБОРА СТЕРИЛИЗУЮЩЕЙ ДОЗЫ НА ОСНОВЕ МОНИТОРИНГА РАДИОРЕЗИСТЕНТНОСТИ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ МИКРОФЛОРЫ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ИЗГОТОВИТЕЛЕЙ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ**

*Ю.А. Драбкин<sup>1</sup>, В.В. Калашников<sup>1</sup>, А.А. Молин<sup>1</sup>, Е.П. Павлов<sup>1</sup>,  
В.Н. Пономарев<sup>1</sup>, И.И. Самойленко<sup>2</sup>, Э.Г. Тушов<sup>1</sup>.*

<sup>1</sup>ГНЦ «Институт биофизики»

<sup>2</sup>ГУ НИИЭМ им. Гамалеи РАМН, г. Москва.

Настоящий этап развития промышленной, в том числе и радиационной стерилизации связан с совершенствованием контроля качества стерильных изделий. Маркировка показателем «СТЕРИЛЬНО» становится возможной только изделий, прошедших утвержденный процесс стерилизации в контролируемых условиях на исправном оборудовании. Контролируемые условия стерилизации в первую очередь включают утверждение стерилизующей дозы.

В 90-е годы специалисты Института биофизики МЗ РФ оптимизировали метод установления стерилизующей дозы излучения, существенно снизив его трудоемкость и сроки проведения работ за счет модернизации этапа установления доли высокорезистентных микроорганизмов в составе производственной микрофлоры. В производственную микрофлору была включена бионагрузка материалов и изделий до стерилизации. Однако, как

известно, точное значение бионагрузки определить невозможно. На практике определяется число жизнеспособных микроорганизмов с помощью определенных методов.

Результаты многолетнего мониторинга производственной микрофлоры можно обобщить следующим образом. Удалось выявить характерное для России распределение микроорганизмов по уровню радиорезистентности. Показано, что сезонные и географические факторы, место расположения обследуемого предприятия в России существенно не влияют на выявленный радиобиологический профиль жизнеспособных микроорганизмов. Установлено, что для свыше 90% микроорганизмов производственной микрофлоры величина  $D_{10}$  не превышает 0,25 кГр.  $D_{10}$  - доза десятикратного уменьшения численности микроорганизмов однородной популяции. Для каждого производства определена наибольшая доза десятикратного уменьшения численности микроорганизмов ( $D_{10}^R$ ). Микроорганизмы, для которых величина  $D_{10}$  больше 2,3 кГр, в составе производственной микрофлоры не обнаружены. Установлена доля -  $n_R$  радиорезистентного микроорганизма с  $D_{10}$  от 2 до 2,3 кГр. По определению  $D_{10}^R = 2,3$  кГр и  $n_R = 10^{-3}$  это предельные значения величин, зафиксированные для разных производств.

Соотнести число жизнеспособных микроорганизмов с бионагрузкой медицинского изделия до стерилизации при многолетнем мониторинге не представилось возможным. И при выборе стерилизующего воздействия вместо использования соответствующего корректирующего коэффициента, определяемого до начала производства изделий, предложено выбирать существенно большее воздействие стерилизующего агента, чем необходимо для инактивации жизнеспособных микроорганизмов. С учетом этого концепция выбора стерилизующей дозы выглядит следующим образом.

Для установленного нормативного уровня обеспечения стерильности (УС) и экспоненциального характера зависимости доза-выживание однородной популяции микроорганизмов, минимально необходимая доза  $D_m$  зависит от  $N$  – числа жизнеспособных микроорганизмов на изделии при производстве изделий в контролируемых условиях следующим образом:

$$D_m = D_{10}^R \lg(N \cdot n_R / \text{УС}).$$

Минимально необходимая доза определяет выбор стерилизующей дозы: если  $D_m$  меньше 13 кГр, то стерилизующая доза устанавливается 15 кГр, в противном случае стерилизующая доза устанавливается 25 кГр. Например, если  $N=100$ , то  $D_m = 11,5$  кГр и стерилизующая доза устанавливается 15 кГр.

В соответствии с приведенной концепцией инструктивно установлена стерилизующая доза почти 60 изделий разных изготовителей.



### **2.3.6. МАКСИМАЛЬНО ДОПУСТИМАЯ ДОЗА ИЗЛУЧЕНИЯ РАДИАЦИОННО СТЕРИЛИЗУЕМЫХ ИЗДЕЛИЙ**

*Ю.А. Драбкин, В.В. Калашиников, А.А. Молин, В.Н. Пономарев.*

ГНЦ «Институт биофизики г. Москва.

Известно, что стерилизация наряду с инактивацией жизнеспособных микроорганизмов является и процессом искусственного старения изделий. Поэтому, еще до начала стерилизации необходимо решить все вопросы, связанные с применением материалов в изделиях, стерилизуемых конкретным способом. В случае радиационной стерилизации существовала практика, когда каждый изготовитель должен был проводить исследования радиационной стойкости своих изделий. Сегодня он имеет возможность обосновывать применение материалов действующими стандартами и использовать результаты исследований других изготовителей. В этом ключе изготовителю важно знать опыт, накопленный в области промышленной радиационной стерилизации, и эффективно его использовать.

Десять лет проведения процесса позволили определить радиационную нагрузку изделий при стерилизации в контролируемых условиях. В ходе стерилизации медицинских изделий максимальная поглощенная доза в продукции на 40%, по крайней мере, превышает стерилизующую дозу. Для производства стерилизации в контролируемых условиях характерно установление максимально допустимой дозы излучения в 2-3 раза большей стерилизующей дозы. В России Инструкциями устанавливаются две стерилизующие дозы 25 и 15 кГр. Таким образом, для стерилизации в контролируемых условиях максимальная поглощенная доза в продукции не превышает 50 кГр и используемые для производства материалы должны быть устойчивы именно к таким дозам обработки.

Сегодня достаточно полно изучено влияние ионизирующего излучения на стабильность свойств изделий, определяющих их функциональное назначение, например, прочность, прозрачность, цвет, биологическую совместимость и целостность упаковки. Ряд изменений функциональных свойств изделий, таких как прозрачность и цвет можно учесть в Технических условиях (ТУ) на изделие. Более критичная ситуация с радиационной стойкостью материала. Так, среди полимерных материалов опасения при использовании могут вызывать материалы с низкой радиационной стабильностью: хлорсульфонат полиэтилена, полиакрил, полиацетали, полипропилен, целюлозные, фторопласты и др.

Известно, что радиационная стойкость изделия зависит как от материала, так и от метода его переработки. Технические условия изделий однократного применения содержат полный перечень материалов разных поставщиков, применение которых совместимо с радиационной стерилизацией. Эта совместимость подтверждена разрешением на

применение изделия в РФ.

За последние 10 лет накоплена обширная информация о сохранении функциональных свойств выпускаемых сегодня изделий в течение всего срока годности. Для изделий, которые прошли повторную приемку у изготовителя по образцам, оставленным на арбитражное хранение в течение всего срока годности в нормальных условиях, а также прошли периодическую перерегистрацию, максимально допустимая доза излучения инструктивно устанавливается равной максимальной дозе в продукции при обработке.

Соблюдение действующих сегодня стандартов позволяет определять максимальную дозу в продукции, используя моделирующую продукцию, в качестве которой может служить другая продукция из того же материала. При стерилизации изделий на радиационно-технологической установке (РТУ) с ускорителем электронов критерием одинакового характера распределения доз служит одинаковость поверхностной плотности продукции (категории продукции).

На работающих РТУ накоплены документально подтвержденные данные, достаточные для установления максимально допустимой дозы излучения в продукции, обрабатываемой на установке, с любым сроком годности. Это возможно благодаря тому, что и до принятия стандартов о валидации процесса стерилизации условия облучения продукции хотя и не «контролировались», но аттестовались. Так, на РТУ с ускорителями электронов ГНЦ ИБФ в течение 10 лет ведется стерилизация шприцев однократного применения и уже 5 лет хирургического белья из нетканного материала. Для производства этих изделий используется полипропилен - материал с низкой радиационной стабильностью. До 2000 года включительно на установке проводилась аттестация максимальной дозы в шприцах. Аттестованная максимальная доза в транспортной упаковке одного из видов шприцев равна 35 кГр. Поверхностная плотность поставляемых на обработку белья из нетканного материала и шприцев одинакова. Значит, максимальная доза в белье тоже 35 кГр. К моменту перерегистрации обоих изделий изготовителями проведена повторная приемка изделий, находящихся на арбитражном хранении. Положительный результат повторной приемки позволил инструктивно установить для шприцев и белья из полипропилена максимально допустимую дозу излучения равной максимальной дозе в продукции 35 кГр. Оба изделия успешно прошли перерегистрацию.

## **2.1.26. РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА В ГИДРОФИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, ОБРАБОТАННЫХ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ**

***А.И. Драчев***

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Москва, Россия, plasma@ispm.ru

Воздействие заряженных частиц и вакуумного ультрафиолетового излучения тлеющего разряда на полимеры различной структуры приводит к увеличению их поверхностной энергии, росту работы адгезии при контакте с жидкостями и уменьшению контактных углов смачивания. Исследования показали, что рост поверхностной энергии обеспечивается значительным увеличением ее полярного компонента, который может быть связан, во-первых, с образованием полярных групп или полярных фрагментов, возникающих в результате деструкции макромолекул, находящихся на поверхности образца, и, во-вторых, с накоплением в его поверхностных слоях избыточного заряда.

Для полимеров различной химической природы было установлено, что под воздействием тлеющего разряда образуется долгоживущее электретное состояние со временем жизни, не уступающим времени жизни термоэлектретов. Электретное состояние может быть связано с накоплением в поверхностных слоях полимеров избыточного заряда обоих знаков. Так, например, избыточный положительный заряд приобретала полимерная пленка, помещенная на катод, или в области плазмы тлеющего разряда постоянного тока со стороны, обращенной к аноду. Образование положительного заряда вызвано воздействием положительно заряженных ионов плазмы, взаимодействие которых с поверхностью полимера может приводить либо к захвату электронов с фрагментов макромолекул, обладающих донорными свойствами, и образованию дырочных состояний, либо к захвату электронов, локализованных на мелких ловушках. Накопление отрицательного заряда наблюдается на поверхности полимерной пленки, находящейся в области плазмы тлеющего разряда со стороны, обращенной к катоду. Было показано, что образование отрицательного поверхностного заряда вызвано инжекцией электронов из плазмы.

Экспериментально было установлено, что между величиной избыточного заряда, образующегося в поверхностных слоях полимера под воздействием тлеющего разряда, и значением контактного угла смачивания существует корреляция, характер которой определяется химической структурой полимера. Анализ этих работ позволяет заключить, что для полимеров, модифицированных в тлеющем разряде, рост поверхностной энергии и уменьшение величины контактного угла смачивания связаны с высокой поляризацией поверхности полимера в поле избыточного заряда, локализованного в приповерхностных слоях.

## 1.2.2. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ХЛОРЕ

*А.В. Дунаев, Д.В. Ситанов*

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия,  
Sitanov@isuct.ru

В настоящее время процессы плазмохимического травления в неравновесной низкотемпературной плазме хлора используются в технологии производства полупроводниковых приборов. Применение в качестве плазмообразующих сред хлора обусловлено, в первую очередь, возможностью плазмохимического травления некоторых металлов и полупроводников, которые плохо травятся во фторсодержащих средах.

Металлы, как объект плазмохимического травления, обладают рядом особенностей. Например, металлы активно взаимодействуют как с атомами хлора, так и с молекулами в основном состоянии, но с меньшими вероятностями. При этом вследствие пассивации поверхности продуктами взаимодействия хлора при анализе закономерностей травления необходимо учитывать гетерогенные стадии очистки поверхности от хлоридов в случае плазменного травления.

Эксперименты проводились в вакуумной системе, позволяющей производить предварительную откачку плазмохимического реактора до давления 0.1 Па, поддерживать заданное давление и расход плазмообразующего газа, устанавливать и измерять температуру обрабатываемого материала в процессе травления. Разряд зажигался от высоковольтного источника постоянного тока с допустимым током нагрузки до 100 мА.

Эксперименты показали, что при плазменной обработке скорость процесса травления возрастала, по сравнению с чисто газовым травлением, от 10% и выше. Продукты взаимодействия хлорной плазмы с металлами, основным из которых в диапазоне температур 300-800К является хлорид металла, труднолетучи при температуре ниже 500К и образуют на поверхности обрабатываемого материала маскирующий слой. Отмечается, что для достижения технологически приемлемых скоростей травления металла в хлорной плазме необходимо нагревание образца до температур выше 500К. В этом случае при постоянной удельной мощности разряда и скорости потока газа, с увеличением давления (10-100 Па) скорость реакции возрастает. Было замечено, что увеличение мощности, вкладываемой в разряд, приводит к возрастанию скорости травления по закону, близкому к прямой пропорциональности. При таких температурах основной причиной, обуславливающей рост скорости травления, является увеличение скорости диссоциации исходных молекул  $\text{Cl}_2$  с образованием атомов хлора и температура образца.

## **2.2.10. МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К РАДИОХИМИЧЕСКИМ ЗАДАЧАМ.**

***Б.Г.Ершов, А.В. Гордеев, И.М. Косарева***

Институт физической химии Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 31. Факс: 335 1778. E-mail: [ershov@ipc.rssi.ru](mailto:ershov@ipc.rssi.ru)

В процессе переработки отработавшего ядерного топлива возникают и накапливаются в значительном количестве жидкие радиоактивные отходы, которые содержат разнообразные органические и неорганические соединения. Они хранятся в открытых поверхностных сооружениях, металлических емкостях или закачиваются в геологические формации. С течением времени в результате радиационно-химических превращений изменяется состав ЖРО и химическое состояние содержащихся в нем радионуклидов, образуются и накапливаются газообразные продукты. Изучение указанных процессов очень важно для обоснования безопасного обращения с ЖРО.

Разработана диффузионно-кинетическая модель радиационно-химических превращений щавелевой кислоты в водных растворах применительно к проблеме обращения с ЖРО. Модель описывает экспериментальные данные по разложению щавелевой кислоты и образованию газообразных продуктов в широком диапазоне pH, в отсутствие и в присутствии кислорода, а также в растворах, насыщенных закисью азота. Она позволяет проводить расчеты для жидких «однофазных» и «двухфазных» систем (жидкость-газ) при локализации жидких РАО в глубинных пластах-коллекторах.

## **ПЛ.5. ИНТЕРМЕДИАТЫ И МЕХАНИЗМ НЕКОТОРЫХ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

***Б. Г. Ершов***

Институт физической химии РАН, 119991, Москва, Ленинский пр. 31, Факс (007)(095)  
335 1778, электронная почта [ershov@ipc.rssi.ru](mailto:ershov@ipc.rssi.ru)

Обсуждаются результаты исследований методом импульсного радиолиза кинетики, механизма и свойств промежуточных продуктов быстрых одноэлектронных окислительно-восстановительных реакций с участием галогенид-ионов, ионов металлов, актинидов и других соединений с гидратированными электронами, гидроксильными радикалами, атомами

водорода и другими радикалами. При окислении смеси хлорид- и бромид-ионов образуются радикал-анионы смешанного состава  $\text{ClBr}^\cdot$ , а также смешанные тригалогенид-ионы. Приводятся данные по получению атомов и ионов металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления при восстановлении ионов металлов в водных растворах, а также обсуждаются реакции с их участием, приводящие к образованию кластеров различной сложности и на конечном этапе к формированию новой фазы. Рассматривается механизм реакций восстановления органическими радикалами соединений в водных растворах, которые осуществляются в результате переноса электрона во внешней или внутренней сферах.

## **РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКРАШЕННОГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ МЯГКИХ КОНТАКТНЫХ ЛИНЗ**

***В.Д. Жевняк, В.Х. Пак, И.В. Бродникова***

Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия, ул. Красная 6. e-mail: [pak@kemsu.ru](mailto:pak@kemsu.ru)

Необходимость производства окрашенных материалов для изготовления контактных линз диктуется, прежде всего, удобством манипулирования для слабовидящих пациентов подкрашенными линзами. С этой целью используются красители преимущественно голубых и синих тонов.

Краситель, используемый при получении окрашенного материала для контактных линз, должен прочно удерживаться в полимерной матрице, не вызывать аллергических реакций на роговице глаза, не ухудшать оптические и физико-механические характеристики материала.

В качестве исходного материала был исследован сополимер на основе N-винилпирролидона и метилметакрилата синтезированный в присутствии дивинилового сшивающего агента методом радиационной блочной полимеризации на установке МРХ-γ-20, выпускаемый иод названием «Кемерон-1».

Метод радиационной блочной полимеризации позволяет получать полимерные материалы высокой степени чистоты без использования катализаторов и инициаторов, что особенно важно при производстве материалов медицинского назначения.

Для получения окрашенного материала «Кемерон-1» был исследован ряд антра-хиноновых красителей, таких как кислотный ярко-синий антрахиноновый, кислотный чисто-голубой антрахиноновый, чисто-голубой антрахиноновый 23, кислотный фиолетовый антрахиноновый и ряд других.

Изучено влияние красителей на процесс радиационной сополимеризации N-винилпирролидона и метилового эфира метакриловой кислоты в присутствии дивинилового сшивающего агента.

Получены опытные образцы окрашенного материала «Кемерон-1».

Проведены исследования физико-химических и оптических свойств полученных образцов. Так, например, материал, окрашенный красителем антрахиновым кислотным ярко-синим, имеет степень конверсии мономеров 98,5%, светопропускание 98%, показатель преломления в сухом виде 1,52, хорошие физико-механические характеристики. Краситель прочно закреплен в полимерной матрице, не вымывается при продолжительной экстракции в полярных растворителях. Материал успешно прошел испытание на механическую обработку, легко точится и полируется.

Результаты исследования показали возможность использования ряда антрахиновых красителей для получения окрашенного полимерного материала для мягких контактных линз «Кемерон-1».

### **1.1.2. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ИММОБИЛИЗОВАННЫЙ ДИЦИКЛОГЕКСАНО-18-КРАУН-6**

*О. А. Закурдаева, С. В. Нестеров, В. И. Фельдман, Н. А. Шмакова*

Институт полимерных синтетических материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, Москва,  
Профсоюзная ул., 70

Краун-соединения успешно применяются в различных областях химии в качестве высокоселективных комплексообразователей. Одним из наиболее известных и перспективных является дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6), позволяющий селективно связывать катионы  $\text{Sr}^{2+}$  в присутствии катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Было предложено использовать ДЦГ18К6 при переработке радиоактивных отходов, в ядерной медицине для разделения пары  $\text{Sr}^{2+}$  -  $\text{Y}^{3+}$ , для разделения изотопов ряда элементов и др. Однако, растворимость ДЦГ18К6 в воде существенно снижает эффективность его использования как в экстракционных, так и сорбционных процессах. В данной работе в качестве одного из вариантов решения вышеуказанной проблемы предлагается иммобилизация ДЦГ18К6 в полимерной матрице гидрогеля, полученного радиационно-химическим способом.

Полимерные гидрогели на основе полиэтиленоксида с различной молекулярной массой, поливинилметилового эфира и поливинилового спирта были получены радиационно-химическим сшиванием водных растворов, содержащих соответствующий полимер и ДЦГ18К6. В ряде случаев, в исходный раствор добавляли KCl для улучшения растворимости КЭ.

С помощью золь-гель анализа было изучено влияние различных компонентов системы на величину гель-фракции и дозу гелеобразования. Было обнаружено, что в исследованных системах существует максимально допустимая, пороговая концентрация КЭ, выше которой происходит ингибирование сшивания и уменьшение выхода гель-фракции. По результатам золь-гель анализа полученных гидрогелей были определены оптимальные концентрации полимера и КЭ в исходной системе, при которых образование гель-фракции составляет 60-80% в зависимости от молекулярной массы полимера.

Было определено количество иммобилизованного ДЦГ18К6 в гидрогелях полиэтиленоксида в зависимости от степени сшивания. Обнаружено, что зависимость «количество иммобилизованного КЭ - степень сшивания» имеет экстремальный характер, обусловленный низкой величиной гель-фракции в случае малых поглощенных доз и вытеснением КЭ в золь-фракцию при больших дозах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32719).

### 1.3.5. УСТАНОВКА ДЛЯ УФ - ОБРАБОТКИ КАРТОФЕЛЯ

*А.А. Зейналов<sup>1</sup>, А.Г. Ипатова<sup>1</sup>, А.П. Глухов<sup>2</sup>, Е.А. Подзорова<sup>3</sup>.*

<sup>1</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт сельскохозяйственной радиологии и агроэкологии; г.Обнинск, Россия

<sup>2</sup> ООО «Клон-Агро», г. Жуков, Россия

<sup>3</sup> Обнинский Центр Науки и Технологий; ООО «ОЦНТ» [ocst@obninsk.org](mailto:ocst@obninsk.org); г.Обнинск, Россия.

Повышение урожайности и сокращение потерь при хранении продукции - основная проблема сельскохозяйственного производства.

Известно, что технология получения оздоровленного семенного материала предусматривает значительное использование пестицидов, которые не всегда дают положительные результаты, загрязняют окружающую среду и могут быть опасными для здоровья человека.

Разработанная нами технология УФ-обработки семенного картофеля повышает урожайность различных сортов от 25 до 50%, снижается пораженность клубней микроорганизмами, т.е. получается оздоровленный семенной материал. Это позволяет исключить использование пестицидов в предпосевной обработке картофеля.

Использование определенных доз УФ-излучения в зависимости от содержания сухого вещества в различных сортах картофеля после сбора урожая перед закладкой на хранение дает возможность снизить потери при хранении до 30%.



### **Основные преимущества УФ-обработки картофеля:**

Отсутствие загрязнения окружающей среды.

Применяется вместо химической обработки.

Повышает урожайность и снижает отходы при хранении на 25-50%.

Большой экономический эффект.

Быстрая окупаемость (в течение 6 месяцев).

Изготовлена опытная установка. Проведены полевые испытания в семеноводческом картофельном хозяйстве ООО «Клон-Агро» (Калужская обл.).

### **Технические характеристики установки УФ-обработки картофеля:**

Производительность:- до 5 т/час

Питание: - однофазная сеть переменного тока 50Гц/220В

Потребляемая мощность: - до 1 кВт

Габариты: 2 \* 1.4 \* 1.8 м

Масса: 150 кг

Конструктивно установка выполнена как технологическое дополнение к транспортеру клубней картофеля.

## **1.2.1. ФОТООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ АЗИДОВ И НИТРОСОЕДИНЕНИЙ**

***С.В.Зеленцов, А.А.Логунов, И.В.Симдянов, М.В.Кузнецов***

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Н. Новгород,  
Россия, zelentsov@chem.unn.ru

Ароматические азиды и нитросоединения являются эффективными фотохимическими окислителями углеводородов, аминов, сульфидов, нитрозосоединений [1-3]. Фотоокисление протекает с промежуточным образованием нитрозооксидов и продуктов их распада: гидроксильных радикалов и синглетного кислорода. Методом спиновых ловушек среди радикальных частиц обнаружены продукты отрыва атомов водорода от молекул среды.

Показано, что выходы образующихся в ходе реакции нитрозосоединений возрастают в присутствии триплетных фотосенсибилизаторов, а также катализаторов интеркомбинационной конверсии, причем такие добавки приводят к появлению зависимости эффективности окисления молекул от их способности отдавать атом водорода или принимать атом кислорода.

Установлено, что нитрозосоединения фотохимически окисляются молекулярным кислородом до нитросоединения. Скорость этих процессов примерно в 10 раз больше скорости фотолиза нитросоединений. При

фотолизе нитрозосоединений в бензоле в присутствии кислорода фенол не образуется. Последнее позволяет надеяться на создание окислительного цикла фотохимического гидроксирования углеводов в присутствии нитросоединений и продуктов фотоокисления азидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научной программы “Университеты России” (проект УР.05.01.019), КЦФЕ при СПбГУ (грант Е02-5.0-369) и МНТП “Научные исследования Высшей школы по приоритетным направлениям. Раздел 203: химические технологии” (№ 203.02.05.003).

#### Литература

1. S.Ishikawa, T.Nojima, Y.Sawaki // J.Chem.Soc.Perkin Trans.2 1996. No.1. P. 127.
  2. С.В.Зеленцов, Н.В.Зеленцова, А.Б.Жезлов, А.В.Олейник // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. № 3. С.201.
- С.В.Зеленцов, Н.В.Зеленцова, М.В.Кузнецов, И.В.Симдянов // Химия высоких энергий. 2004. Т.38. № 1. С. 28.

### 2.2.7. ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРОВ МЕТИНОВЫХ, ПОЛИМЕТИНОВЫХ И АЗОКРАСИТЕЛЕЙ, ОБЛУЧЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

*Г.М.Зими́на<sup>1</sup>, Д.В.Красный<sup>2</sup>, А.В.Ванников<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119071 Москва, Россия, Ленинский пр. 31, e-mail: [van@elchem.ac.ru](mailto:van@elchem.ac.ru)

<sup>2</sup>Научно-производственное предприятие “ЭКОНИКС”,  
119071, Москва, Россия, Ленинский пр., 31, стр.5, e-mail: [econix@econix.com](mailto:econix@econix.com)

Изучены растворы метиновых, полиметиновых красителей ( $Kp_1$ ) следующего вида:  $R_1-(CH=CH)_n-C_6H_4-R_2$ , где  $R_1$  - азотсодержащий гетероцикл,  $R_2$  может быть H, Cl, Br и т.д., а также растворы азокрасителей ( $Kp_2$ ), содержащих диазогруппу, бензольное кольцо и концевой радикал  $R_3$ . Исследованы спиртовые, водно-спиртовые и водные растворы; приготовлены концентрации  $Kp$  от  $10^{-6}$  до  $10^{-4}$  моль/л. Цель работы - определение радиационной стойкости или деструкции растворов  $Kp$  различной структуры после облучения частицами высоких энергий: гамма квантами, пучками ускоренных электронов или высокоэнергетическими фотонами.

Источник гамма квантов - установка ГУРХ-100000; источник электронов - ускоритель У-12; источник фотонов - облучатель вакуумного ультрафиолета (ВУФ). Облучатель ВУФ состоит из трех элементов: 1) цилиндрической формы стеклянного реактора, заполненного раствором; 2) кварцевой ксеноновой лампы “тихого” разряда на двух диэлектрических барьерах,

вставленной в реактор; 3) блока источника питания мощностью 300 Вт и частотой 60 кГц. В лампе реализован принцип образования эксимеров ксенона  $\text{Xe}_2^*$ , которые разрушаясь, испускают полосу свечения с длиной волны 172 нм и шириной на полувысоте 16 нм; время жизни возбужденных эксимеров 10-100 нс.

В исходных спиртовых растворах  $\text{Kr}_1$  наблюдалось поглощение в УФ области с двумя максимумами 232 нм и 309 нм. Облучение растворов электронными импульсами и светом лампы ДКсШ-500 приводит к появлению двух полос поглощения в видимом диапазоне с максимумами: 570 нм при полуширине 0,3 эВ и 625 нм при полуширине 0,5 эВ. Использование ВУФ фотонов вызывает разложение спиртовых растворов  $\text{Kr}_1$ , изменяются интенсивности ультрафиолетовых полос поглощения за счет отрыва радикала  $\text{R}_2$  от цепи полисопряжения, т.е. реализуются процессы фотоизомеризации и, как результат, происходит их дехлорирование или дебромирование. Исходные азрированные водные растворы  $\text{Kr}_2$ , имеющие полосу поглощения с максимумом  $22000 \text{ см}^{-1}$ , под воздействием гамма квантов или ВУФ излучения обесцвечиваются независимо от строения концевых радикалов  $\text{R}_3$ .

## **2.2.12. ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 1,1'-ДИЭТИЛ-2,2'-ЦИАНИН ИОДИДА, ОБЛУЧЕННЫХ $\gamma$ -ЛУЧАМИ**

***Г.М. Зими́на, Л.Я. Переши́вко, Г.П. Тхоржницкий, Т.В. Кривенко,  
А.В. Ванников***

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119071 Москва, Россия, Ленинский пр. 31, e-mail: [van@elchem.ac.ru](mailto:van@elchem.ac.ru)

Цианиновые, псевдоцианиновые красители ( $\text{Kr}$ ) в настоящее время получили широкое использование при создании современных процессов записи и обработки оптической информации. В связи с этим возникает необходимость детального исследования механизмов реакций, протекающих под воздействием излучений различной природы в растворах  $\text{Kr}$ , которые могут находиться либо в мономолекулярной форме, либо в виде агрегатов. Известно, что оптические характеристики молекулярных J-агрегатов, образующихся в растворах некоторых цианиновых красителей, обусловлены как коллективными возбуждениями отдельных молекул, входящих в состав J-агрегатов, так и образованием экситона, делокализованного по всему агрегату. Делокализация, в свою очередь, проявляется в уменьшении ширины полосы поглощения J-агрегатов, сдвиге максимума в длинноволновую область, увеличении квантового выхода эмиссии и усилении нелинейно-оптических свойств.

Цель работы состояла в выявлении изменений исходных спектральных характеристик водных растворов 1,1'-диэтил-2,2'-цианин иодида при облучении  $\gamma$ -квантами; диапазон концентраций Кр составлял  $5,0 \times 10^{-5}$  –  $6,0 \times 10^{-4}$  моль/л. Источником  $\gamma$ -квантов служила установка ГУРХ-100000, дозы варьировались от 50 Гр до 1 кГр; растворы приготовлены с добавлением 0,2 моль/л соли NaCl; использованы спектральные приборы Specord M-40 и Beckman. В исходных растворах зарегистрированы две широкие перекрывающиеся полосы поглощения мономеров с максимумами 492 нм, 523 нм при полуширине 0,385 эВ и одна узкая интенсивная принадлежащая J-агрегатам полоса поглощения с максимумом 572 нм при полуширине 0,069 эВ. Экспериментально зафиксировано монотонное уменьшение интенсивности и ширины полосы поглощения J-агрегатов при облучении  $\gamma$ -квантами в интервале доз 50 - 600 Гр; одновременно обнаружено, что спектральные характеристики мономеров остаются неизменными. Можно сделать вывод, что J-агрегаты являются наиболее реакционно-способными молекулярными частицами, при действии ионизирующего излучения на которые происходит разрушение самих молекул Кр. Изучение поведения мономеров, димеров и J-агрегатов, их стабильность или деструкция, позволит дать рекомендации по использованию некоторых исследованных Кр в различных оптоэлектронных и фотоэлектронных устройствах.

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНА НЕОДИМА В $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$

*Д.В. Кабаков, С.В. Киселев, Е. А. Серёгина, Г.В. Тихонов*

ГНЦ РФ "Физико-энергетический институт им. А. И. Лейпунского", Обнинск

Представленная работа является продолжением исследований лазерных свойств  $\text{Nd}^{3+}$  в уранилсодержащих неорганических жидкостях на основе оксихлорида фосфора с разными кислотами Льюиса. Были синтезированы растворы  $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$  с концентрациями неодима до 0.5 моль/л и концентрациями уранила до 0.1 моль/л. Измерены молярные коэффициенты поглощения, силы осцилляторов полос поглощения, определены вероятности спонтанного излучения, радиационное время жизни и сечение вынужденного излучения лазерного перехода иона неодима в  $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-Nd}^{3+}$ . Установлено, что присутствие уранила в растворах  $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$  слабо влияет на спектрально-люминесцентные и лазерные свойства  $\text{Nd}^{3+}$ . Квантовый выход люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  составляет  $0.5 \pm 0.1$ , а сечение вынужденного излучения  $(7.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ . Лазерные свойства растворов  $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-Nd}^{3+}$  и  $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$  наиболее близки к свойствам

получивших широкое распространение лазерных неорганических жидкостей  $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-Nd}^{3+}$ .

Исследована зависимость интенсивности люминесценции неодима на длине волны 1.053 мкм (переход  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ) от длины волны возбуждающего излучения. Интенсивность люминесценции неодима в области длин волн возбуждающего излучения, совпадающего с положением полос поглощения  $\text{UO}_2^{2+}$ , увеличивается. Данное обстоятельство указывает на перенос энергии возбуждения от  $\text{UO}_2^{2+}$  к  $\text{Nd}^{3+}$ . При прочих равных условиях, величина сенсibilизированной люминесценции растёт пропорционально времени синтеза растворов. Предполагается, что в процессе синтеза происходит нарабатывание гетероядерных комплексов, содержащих в своем составе два иона комплексообразователя  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ , что приводит к эффективному внутрикомплексному переносу энергии возбуждения от уранила к неодиму и к последующей сенсibilизированной люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$ .

## 2.2.15. РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНА НЕОДИМА В РАСТВОРАХ $\text{POCl}_3\text{-MeCl}_n\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ (Me: Ti, Zr, Sn, Sb)

*Д.В. Кабаков, С.В. Киселев, Е. А. Серёгина, Г.В. Тихонов*

ГНЦ РФ "Физико-энергетический институт им. А. И. Лейпунского", Обнинск

Представлены результаты экспериментальных исследований радиолюминесцентных свойств иона неодима при гомогенном возбуждении  $\alpha$ -частицами урана в растворах на основе оксихлорида фосфора с разными кислотами Льюиса. Были синтезированы растворы  $\text{POCl}_3\text{-MeCl}_n\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$  (Me: Ti, Zr, Sn, Sb) с концентрациями уранила до 0.10 и концентрациями неодима до 0.50 моль/л. Измерения удельных скоростей выхода фотонов радиолюминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  были выполнены с использованием светофильтра ИКС-5 и фотоумножителя ФЭУ-62, работающего в однофотонном режиме при глубоком охлаждении фотокатода. Установлено, что выход фотонов радиолюминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  линейно зависит от энерговыделения  $\alpha$ -частиц и пропорционален концентрации уранила в растворе. С привлечением ранее измеренных спектрально-люминесцентных характеристик  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{POCl}_3\text{-MeCl}_n\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$  (Me: Ti, Zr, Sn, Sb) и полученных данных по выходам радиолюминесценции были определены радиационно-химические выходы  $G$  возбужденных ионов неодима в этих растворах. Для всех растворов зависимость  $G$  от концентрации неодима носит линейный характер до концентраций менее 0.25 моль/л. При более высоких концентрациях рост  $G$  замедляется и при концентрациях неодима свыше 0.35-0.40 моль/л стремится к некоторому постоянному значению. Максимальное значение  $G$  при концентрации неодима 0.35 моль/л составляет  $0.75 \pm 0.05$  для растворов с

TiCl<sub>4</sub>, 0.90±0.05 для растворов с ZrCl<sub>4</sub>, 1.5±0.05 для растворов с SnCl<sub>4</sub> и 1.8±0.06 возбужденных ионов на 100 эВ для растворов с SbCl<sub>5</sub>. Отклонение G от линейной зависимости с ростом концентрации неодима в растворе связано, возможно, как с особенностями строения люминесцирующих комплексов Nd<sup>3+</sup>, которые могут содержать в своем составе от 1 до 3 атомов металла кислоты Льюиса, так и с влиянием металла кислоты Льюиса на выход возбужденных ионов неодима. Действительно, для растворов с SnCl<sub>4</sub> и SbCl<sub>5</sub> значение G зависит от отношения концентраций [Me]/[Nd]: растет в области  $0 < [Me]/[Nd] \leq 3$  и остается постоянной при  $[Me]/[Nd] > 3$ . Однако для растворов с TiCl<sub>4</sub> и ZrCl<sub>4</sub> такой однозначной зависимости установить не удалось. Обсуждаются механизмы радиационного возбуждения иона Nd<sup>3+</sup>. Предполагается, что существенную роль в возбуждении неодима играет ионно-релаксационный механизм, и прослеживается его связь со структурой комплекса и со свойствами металла кислоты Льюиса.

## **ПЛ.7. ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ**

***В. Я. Кабанов, Вал. Н. Кудрявцев***

Институт физической химии РАН, Москва, Россия, [kabanov@ipc.rssi.ru](mailto:kabanov@ipc.rssi.ru)

Дан обзор современного состояния получения полимерных материалов с использованием методов радиационной химии. Основные методы – радиационное сшивание и радиационная прививочная полимеризация. Указаны преимущества и недостатки этих методов. Особое внимание уделено получению уникальных полимерных материалов, которые могут быть получены только с применением радиационно-химических методов, а также коммерчески реализованным процессам. Новые направления исследований.

Радиационное сшивание политетрафторэтилена, полибутилентерефталата, полиамидов, латекса натурального каучука, полиуретанов, биodeградируемых полимеров и полидиметилсилоксана. Радиационная химия хитозана.

Радиационное сшивание полимерных гелей и их применение в медицине. Использование импульсного электронного облучения для синтеза наногелей. Получение и применение «умных» полимерных гелей.

Получение новых биосовместимых полимерных материалов методом радиационной прививочной полимеризации. Иммобилизация биологически - активных веществ.

Полимерные мембраны на основе фторсодержащих полимеров. Использование мембран для обессоливания морской воды и ячеек топливных

элементов. Сепарационные полимерные мембраны. Полимерные мембраны для разделения ионов металлов.

Полимерные сорбенты. Использование радиационной прививочной полимеризации для получения сорбентов с амидоксимными группами для извлечения урана из морской воды. Получение сорбентов для экологических целей. Специальные сорбенты для разделения биологически активных веществ.

Радиационно-химический синтез нанокомпозитов. Радиационное модифицирование наполнителей для полимеров.

Использование ускоренных тяжелых ионов для модифицирования полимеров. Получение полимеров с электропроводящей поверхностью. Полимерные трековые мембраны с заданным размером и формой пор. Модифицирование полимерных трековых мембран. «Умные» трековые мембраны.

### **2.3.8. ПЛАЗМЕННО–ЭЛЕКТРОЛИТНАЯ ОБРАБОТКА МЕДИЦИНСКОГО ИНСТРУМЕНТА**

***Н.Ф. Кашанов, Р.Н. Кашанов***

Казанский государственный технологический университет, г. Казань, Россия,  
e-mail: kashnail@mail.ru

Трудности обработки медицинских инструментов, изготовленных из коррозионностойких, жаростойких и жаропрочных сталей с помощью механического резания, обусловили высокую экономическую эффективность использования процессов анодного растворения и эрозионного разрушения металла.

Сейчас большое внимание уделяется вопросам, связанным с повышением производительности обработки. Известно, что при анодном растворении производительность находится в прямой зависимости от плотности тока и в обратной от величины межэлектродного зазора. Однако увеличение плотности тока и уменьшение величины зазора допустимо лишь в определенных пределах. Нарушение этого условия может привести к возникновению пробоя между электродами, что в свою очередь, приводит к порче электрода–инструмента. При эрозионном разрушении металла также можно повысить производительность путем увеличения плотности тока, но тоже до известного предела. При плотности тока более  $10^5 \text{ А/м}^2$  работать нельзя из-за больших затруднений эвакуации продуктов эрозии и коксования рабочей жидкости.

В ходе исследования механизма процесса анодного растворения металла при высоких плотностях тока нам удалось совместить в одной операции два

процесса: эрозионное разрушение металла и его анодное растворение. Полученная в результате плазменно–электролитной обработки величина удельного съема металла превышает значения, получаемые для каждого процесса в отдельности, или суммарную величину съема, получаемую при раздельном проведении каждого процесса. Кроме того, позволяет обрабатывать новые коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные стали, которые не поддавались обработке ранее. Это открывает новые возможности для медицинской промышленности.

Нами были обработаны иглы для инъекций радиоактивных изотопов, с целью повышения их ультразвуковой визуализации путем придания шероховатости поверхности. Это позволит приступить к их серийному производству на предприятиях медицинской промышленности (на ОАО «Ворсма»).

### **2.1.8. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ N- ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИМЕТАКРИЛАТОМ**

*Д.П.Кирюхин, Г.А.Кичигина*

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия  
e-mail: kir@icp.ac.ru

Сополимеризация триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3) с N-винилпирролидоном (N-ВП) позволяет получать макросетчатые сорбенты, которые обеспечивают эффективное извлечение полифенолов из пищевых и парфюмерных жидкостей и используются в процессах стабилизации и осветления соков, виноматериалов и ликероводочных изделий. В настоящей работе исследованы кинетические особенности радиационно-инициированной ( $\gamma$ -излучение  $^{60}\text{Co}$ ) сополимеризации N-ВП с ТГМ-3. В ходе процесса происходит образование сшитого трехмерного сополимера (основной продукт) и растворимого гомополимера N-ВП. Прослежено изменение состава трехмерного сшитого сополимера и количества гомополимера N-ВП, образующихся по ходу процесса для различных исходных соотношений мономеров. С увеличением концентрации N-ВП в исходной смеси содержание звеньев N-ВП в сополимере возрастает и достигается большая глубина конверсии двойных связей ТГМ-3. Повышение температуры проведения экспериментов приводит к увеличению скорости сополимеризации и глубины превращения реагентов. Эффективная энергия активации начальной скорости сополимеризации составляет  $\sim 27$  кДж/моль. Для обеспечения наилучшей сорбционной емкости содержание химически связанных с матрицей звеньев N-ВП в сорбенте должно быть максимальным.



В результате проведенных исследований определены наиболее оптимальные условия проведения процесса сополимеризации (исходное соотношение сомономеров, температура, мощность дозы и др.) для получения продукта с необходимыми физико-химическими и сорбционными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства промышленности и науки Московской области, проект 04-03-97237 p2004 наукограда.

## 2.2.16. СИНТЕЗ ЖИДКИХ ЛЮМИНОФОРОВ $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$

*С. В. Киселёв, Г. В. Тихонов*

ГНЦ РФ ФЭИ, г. Обнинск, Россия, tigen@ippe.obninsk.ru

С целью создания активной среды для прямого преобразования энергии деления атомных ядер в энергию лазерного излучения впервые синтезированы жидкие люминофоры состава  $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ . В представленной работе рассматривается влияние условий синтеза на физико-химические свойства люминофоров  $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-Nd}^{3+}$ ,  $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ .

Лучшими физико-химическими и спектрально-люминесцентными свойствами характеризуются растворы  $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$ , приготовленные совместным растворением кристаллогидратов неодима и урана (VI). Изготовлены образцы люминофоров с концентрациями  $\text{Nd}^{3+}$  до 0.6 моль/л и  $\text{UO}_2^{2+}$  до 0.1 моль/л.

Время затухания люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  в растворах  $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$  достигает 220 мкс.

Сравнительный анализ электронных спектров поглощения позволяет предположить, что в растворах  $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-Nd}^{3+}$  и  $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$  образуется, по крайней мере, два типа комплексов  $\text{Nd}^{3+}$  с разным координационным окружением, которое зависит как от типа вводимых соединений неодима и урана (VI), так и от условий синтеза люминофоров. Предполагается, что в отличие от растворов  $\text{POCl}_3\text{-SnCl}_4\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$  в растворах  $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$  существуют не только дихлорфосфатные комплексы  $\text{Nd}^{3+}$ , но также комплексы, в которых  $\text{Nd}^{3+}$  связан с атомами хлора.

В растворах  $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$  обнаружен уран (IV). Восстановление урана (VI) происходит во время синтеза растворов, при их хранении на свету и при их облучении светом ксеноновой лампы. Представлены зависимости накопления урана (IV) от условий синтеза, а также от условий облучения уранилсодержащих растворов оксихлорида фосфора.

Разработана методика синтеза и впервые изготовлены образцы жидких люминофоров состава  $\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}$  для исследования процессов,

которые протекают в жидких средах как при оптическом возбуждении, так и при возбуждении тяжёлыми заряженными частицами.

### **2.2.13. ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННОГО ГИДРОБРОМИРОВАНИЯ АЛЛЕНА**

***Г.А.Кичигина, Д.П.Кирюхин, И.М.Баркалов***

Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка, Россия  
e-mail: kir@icp.ac.ru

Исследованы криохимические реакции спонтанного и радиационно-инициированного гидробромирования для первого представителя углеводородов, содержащих кумулированные двойные углерод-углеродные связи – аллена  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ . Показано, что спонтанное присоединения  $\text{HBr}$  к аллену в смесях с различным исходным молярным соотношением реагентов (1:5, 1:2, 5:1) протекает в жидкой фазе в температурном интервале 170-280 К по правилу Марковникова с образованием 2-бромпропена. Удельная теплота реакции гидробромирования аллена, измеренная в серии экспериментов, составляет  $70 \pm 0.7$  кДж/моль. Пострадиационная реакция гидробромирования аллена при нагревании предварительно радиолизованной при 77 К системы, в отличие от спонтанной, протекает при существенно более низких температурах (80–120 К). Присоединение  $\text{HBr}$  к аллену в этом случае независимо от исходного соотношения реагентов протекает против правила Марковникова с образованием аллилбромида и продукта дальнейшего более глубокого гидробромирования аллена - 1,3-дибромпропана. Таким образом, использование методов низкотемпературной химии позволяет проводить выбор преимущественного пути протекания реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 00-03-32212.

### **2.2.20. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

***П.Н Колотилов, И.А Полунина***

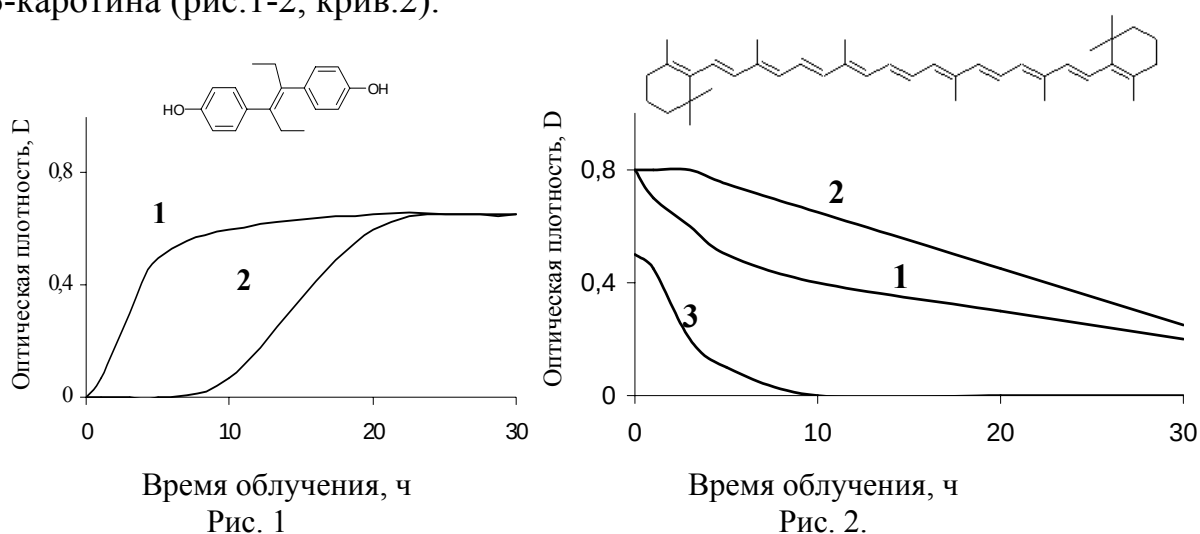
Институт физической химии РАН, Москва, Россия, [polunina@phych.ac.ru](mailto:polunina@phych.ac.ru)

Значительная часть фармацевтических препаратов и природных биологически активных соединений представляют собой дифенил- или арилполиены. Это – растительные стильбеноиды, антибиотики, витамины,

нестероидные эстрогены и т.п. Все полиены довольно чувствительны к воздействию солнечного света и ионизирующего излучения.

В настоящей работе исследована кинетика фотохимического превращения лекарственных средств – диэтилстильбэстрола и  $\beta$ -каротина в присутствии витамина С (аскорбиновой кислоты). На рис. 1-2 приведены зависимости оптической плотности 0,1% растворов диэтилстильбэстрола и  $\beta$ -каротина в метаноле от времени воздействия УФ излучения ( $\lambda = 250-280$  нм, 50 Вт).

Установлено, что через 30 ч УФ облучения бесцветный раствор диэтилстильбэстрола приобретает желто-зеленую окраску, при этом максимум его УФ поглощения смещается от 254 нм до 419 нм, а оптическая плотность растет (рис. 1, крив.1). За то же время оранжевый раствор  $\beta$ -каротина становится бесцветным, максимум его УФ поглощения смещается от 475 до 285 нм, а оптическая плотность падает (рис. 2, крив. 1). Это свидетельствует о разном механизме фотохимического превращения полиенов: дигидроксистильбен димеризуется с образованием циклобутеновой структуры, а каротин подвергается деструкции. Витамин С фотохимически деградирует, как и  $\beta$ -каротин, (рис.2, крив.3 и 1), но его присутствие в смеси (10%) оказывает протекторное действие при фотолизе диэтилстильбэстрола и  $\beta$ -каротина (рис.1-2, крив.2).



### 2.2.33. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ

*Е.В. Кольман, Д.Л. Кузнецов, Ю.Н. Новоселов, А.И. Суслов*

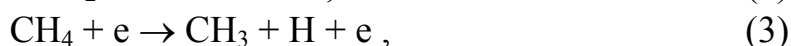
Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия, [kolman@iep.uran.ru](mailto:kolman@iep.uran.ru)

Исследование химических превращений углеводородов представляет практический интерес для органического синтеза, процессов образования

пленок, получения углерода и водорода. Источником углеводородного сырья является природный газ, основной компонент которого – метан. Традиционные методы переработки метана реализуются в условиях высоких температур и давлений и требуют применения катализаторов [1]. Поэтому в настоящее время уделяется много внимания поиску альтернативных методов конверсии углеводородов. Одним из новых направлений является изучение эффектов плазменного катализа в химических реакциях. В работе исследована возможность генерации активных частиц в плазме, создаваемой электронным пучком, и связанного с этим ускорения химических реакций при низкой температуре газа. Энергия электронов расходуется на разрыв связей и на преодоление активационного барьера реакций. Процесс конверсии осуществляется при атмосферном давлении и температурах до нескольких сотен °С. Благодаря этому технология получения продуктов оказывается более простой, а оборудование – более компактным.

В данной работе проводилось численное моделирование плазмокаталитического эффекта при окислении метана в смеси  $\text{CH}_4 - \text{O}_2$  атмосферного давления под действием импульсного электронного пучка, содержание кислорода варьировалось в пределах 3-7%.

Проведенные расчеты показали, что механизм конверсии метана под действием электронного пучка в основном совпадает с известным цепным механизмом автоокисления насыщенных углеводородов в смесях с кислородом. Облучение смеси электронным пучком существенно влияет на начальную стадию процесса:



Дополнительная генерация радикалов приводит к увеличению выхода основных продуктов окисления метана.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. – М.:Наука, 1998. – 361 с.

## 2.1.28. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПОЛИМЕРАХ

*А.А.Коптелов*

Федеральный центр двойных технологий "Союз" 140090, Московская обл., Дзержинский, ул. Академика Жукова, 42. fcdt@monnet.ru

Эксплуатационные характеристики полимерных материалов, подвергающихся воздействию ионизирующих излучений (ИИ), определяются интенсивностью и глубиной протекания радиационно-химических процессов (РХП). Существующие методы (электронный парамагнитный резонанс, инфракрасная спектроскопия и др.), как правило, не позволяют проводить исследования РХП непосредственно в процессе облучения полимеров. Кроме того, многие из этих методов не являются абсолютными, т.е. требуют калибровки по эталонным системам, которые далеко не всегда можно подобрать.

В докладе приведены результаты анализа РХП в полимерах методом адиабатической калориметрии [1], позволяющим успешно изучать кинетику радиационно-инициированных реакций непосредственно в ходе облучения, что было продемонстрировано на примерах исследования радиационного окисления ПММА [2], кристаллизации ПТФЭ [3] и некоторых других РХП. В отсутствие теплообмена с окружающей средой справедливо уравнение теплового баланса:

$$C \frac{dT}{d\tau} = P + P^*, \quad (1)$$

где  $C$  - удельная теплоемкость исследуемого материала, Дж/(кг К);  $P$  - мощность поглощенной дозы, Гр/с;  $P^*$  - мощность выделения (поглощения) тепла, обусловленная протеканием РХП, в расчете на единицу массы материала, Вт/кг. Интегрируя уравнение (1), можно найти тепловой эффект РХП за время облучения  $\tau$ , в течение которого температура исследуемого образца возрастает от  $T_0$  до  $T$ :

$$Q = \int_0^{\tau} P^* d\tau = \int_{T_0}^T C dT - D, \quad (2)$$

где  $D$  - поглощенная доза. В докладе проанализированы результаты экспериментального исследования термокинетики РХП в ряде полимеров в условиях их непрерывного  $\gamma$ -облучения при относительно низких уровнях мощности поглощенной дозы ( $P \sim 0.5$  Гр/с).

1. Коптелов А.А. // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 3. С. 157.
2. Коптелов А.А., Карязов СВ. // Доклады Акад. наук. 2002. Т. 384. № 1. С. 68.
3. Коптелов А.А., Карязов СВ., Шленский О.Ф. //ХВЭ. 2003. Т. 37. № 3. С. 185.

## 2.2.41. УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОДИСПЕРСНЫХ ИЗОМЕРОВ (*n*-БРОМФЕНИЛ)АМИДА 3,5-ДИНИТРО-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)- АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

*А.П. Коробко, С.В. Крашенинников, И.В. Левакова, В.В. Кузьмин,  
С.Н. Дрозд, Н.А. Конькова, П.В. Гореленков*

Государственный научный центр РФ

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”

105064, Москва, ул. Воронцово поле, 10. E-mail: korobko@cc.nifhi.ac.ru

Высокодисперсные пигменты на основе динитробензойной кислоты находят практическое применение при получении окрашенных полимерных нанокомпозитов с улучшенными механическими и диэлектрическими свойствами. Совместимость пигментов с полимерной матрицей (диспергируемость, адгезия) существенно зависит от интенсивности взаимодействия на границе раздела фаз, которое определяется наличием на поверхности полярных функциональных групп. Эффективным методом регулирования соотношения групп различной полярности на поверхности твердых тел является обработка в низкотемпературной плазме тлеющего разряда (НТПТР).

В работе исследована устойчивость нанодисперсных порошков *пара*- и *орто*-изомеров (*n*-бром-фенил)амида 3,5-динитро-(4-метоксифенил)-аминобензойной кислоты к воздействию НТПТР в неполимеризующихся газовых средах (воздух, азот, кислород). Об устойчивости судили по изменению массы и поверхностных свойств частиц. Работа выполнена на установке с низкочастотным разрядом в проточном режиме. Варьируемыми параметрами были давление (*p*), скорость газового потока (*F*), разрядный ток (*I*) и время воздействия (*t*) плазмы на образец.

В диапазоне  $p=3 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^{-2}$  тор и средних *F* определена область на диаграмме *I – t*, в которой потеря массы пигментов не превышает 0.01%. Оба изомера в нанодисперсном состоянии имеют высокую эрозионную стойкость к НТПТР в исследованных газовых средах.

В ИК-спектрах обработанных наночастиц появляются новые полосы в области  $1700 \text{ см}^{-1}$ , характерные для кислородсодержащих функциональных групп. Последние входят в состав продуктов плазмохимических реакций на поверхности наночастиц пигментов.

Образование новых полярных групп сопровождается увеличением поверхностной энергии частиц, которую определяли, измеряя равновесный угол смачивания ( $\Theta_0$ ) слоя наночастиц на стеклянных и алюминиевых подложках жидкостями различной полярности (вода, глицерин, додекан).  $\Theta_0$  закономерно уменьшается с ростом интенсивности воздействия. Увеличение поверхностной энергии частиц пигментов при воздействии НТПТР происходит практически за счет ее полярного компонента.

## 2.2.35. ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ СОВМЕСТНО С ОЗОНОМ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ФЕНОЛА

*И.Е. Корсакова, А.А. Гущин, А.Г. Бубнов*

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
“Ивановский государственный химико-технологический университет”,  
153000, Россия, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, [grin@isuct.ru](mailto:grin@isuct.ru)

Применение комбинирования различных деструктивных методов обработки воды может, вероятно, наряду с более высокой эффективностью её очистки от органических соединений, дать экономию и в затратах энергии. Поэтому, для проведения исследований процессов разложения фенола, растворенного в воде, нами была выбрана комбинация воздействия электрического поля (электрохимическая обработка) и озона, т.к. окисления фенола при воздействии на него только электрического поля не происходило.

При комбинированном воздействии озона с электрохимической обработкой на раствор фенола в среде  $K_2SO_4$  степень превращения фенола составляла не менее 85 %. Скорость же деструкции фенола в этих условиях была в 1,2 и 1,5 раза выше по сравнению с совместным воздействием озона и электрического поля постоянного тока (с добавкой  $KCl$ ) и только с озонированием, соответственно.

Известно, что эффективность разложения исходного соединения не всегда является определяющим критерием, т.к. во многих случаях при физико-химическом воздействии на органические соединения могут образовываться более токсичные соединения. Результаты определения концентрации диоксида углерода, как конечного продукта деструкции фенола показывают, что при озонировании выход  $CO_2$  (одного из основных продуктов деструкции) составлял не более 8 % (в пересчете на углерод). Другими словами - деструкция фенола при озонировании, вероятно, протекает с образованием других соединений (хинонов, малеиновой и гексадиеновой кислот), т.е. не «нацело». Комбинирование воздействия озона с электрическими полями на раствор фенола в слабо проводящей среде ( $KCl$ ) позволило повысить эффективность превращения фенола в конечные продукты до 45 %, т.е. в 5,5 раз. Отметим, что при очистке водного раствора, содержащего фенол, комбинацией озонирования и электрохимии (в присутствии  $K_2SO_4$ ) выход конечного продукта составлял не более 25 %.

Удельные энергозатраты на очистку воды от фенола комбинированием озонирования и электрического поля в слабо проводящей среде не превышают  $3,4 \text{ кВт} \cdot \text{ч} / \text{м}^3$ , при том, что выход конечных продуктов ( $CO_2$  и воды) в данном случае был в 3,6 раза выше, чем, например, при очистке воды от фенола только озонированием.

Работа выполнена при поддержке ГРАНТа РФФИ № 03-03-96441.

#### 1.1.4. pH-ЗАВИСИМОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ВОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ПЛАЗМЕ ДИМЕТИЛАНИЛИНА

*Л.И. Кравец<sup>1</sup>, А.Б. Гильман<sup>2</sup>, А.И. Драчев<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований, Дубна, Россия, e-mail: kravets@lnr.jinr.ru;

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Российской академии наук, Москва, e-mail: plasma@ispm.ru

Исследованы свойства полиэтилентерефталатных трековых мембран (ПЭТФ ТМ) толщиной 10 мкм с эффективным диаметром пор 0.215 мкм (плотность пор  $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ ), модифицированных с помощью разряда постоянного тока в смеси паров воздуха и диметиланилина (ДМА). Изучено влияние условий обработки в плазме на основные характеристики мембран: размер пор, смачиваемость, водопроницаемость. Показано, что при обработке мембран в плазме наблюдаются два конкурирующих процесса: осаждение слоя полимера (ППДМА) на их поверхности, о чем свидетельствует увеличение массы образца, и травление полимерной матрицы, что приводит к росту эффективного диаметра пор. Последний процесс связан с присутствием кислорода в газовой смеси.

Установлено, что наличие на поверхности ПЭТФ ТМ слоя ППДМА, приводящее к гидрофилизации поверхности, вызывает изменение транспортных свойств мембран. Показано, что водопроницаемость модифицированных мембран в значительной степени зависит от pH фильтруемого раствора. При низких значениях pH в результате протонирования атомов азота звенья макромолекул осажденного в плазме слоя полимера приобретают положительный заряд, что приводит к его набуханию – образованию геля, вызывающему частичную контракцию пор мембраны. Макромолекулы ППДМА в этом случае представляют собой рыхлый "клубок". Подобное конформационное состояние макромолекул приводит к заметному снижению величины водопроницаемости мембран.

Повышение pH фильтрата (снижение концентрации ионов  $\text{H}^+$  в растворе) ведет к уменьшению заряда на атомах азота, т.е. переходу звеньев макромолекул ППДМА в нейтральное состояние, в результате чего электростатическое взаимодействие ослабляется. С уменьшением кулоновского взаимодействия увеличивается неэлектростатическое взаимодействие гидрофобных групп, что приводит к коллапсу геля – переходу макромолекул ППДМА в компактное конформационное состояние – "глобула". Подобное состояние макромолекул не вызывает заметного уменьшения диаметра пор. Поэтому для модифицированных мембран наблюдается увеличение водопроницаемости.



## 2.1.12. МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН В ПЛАЗМЕ АММИАКА

*Л.И. Кравец<sup>1</sup>, С.Н. Димитриев<sup>1</sup>, G. Dinescu<sup>2</sup>, A. Lazea<sup>2</sup>, E. Raiciu<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, Дубна, Россия, e-mail: kravets@lnr.jinr.ru

<sup>2</sup>National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Bucharest, Romania, e-mail: dinescug@alpha.infim.ro

Исследованы свойства полиэтилентерефталатных трековых мембран (ПЭТФ ТМ), подвергнутых воздействию аммиака. Изучено влияние условий обработки в плазме на основные характеристики мембран: размер и форму пор, смачиваемость, водопроницаемость. Использовали ПЭТФ ТМ толщиной 10 мкм с эффективным диаметром пор 0.215 мкм (плотность пор  $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ ). Обработку в плазме проводили на плазмохимической установке, осуществляющей ВЧ-разряд на частоте 13.56 МГц. Процесс проводили в динамическом режиме. Перед подачей паров плазмообразующего газа камеру предварительно вакуумировали до остаточного давления  $10^{-2}$  Торр. Воздействию плазмы подвергали одну сторону мембран. Параметры разряда (давление газа в вакуумной камере, мощность разряда) и длительность воздействия плазмы варьировали.

Установлено, что при обработке мембран в плазме исследуемого газа происходит два конкурирующих процесса: травление полимерной матрицы и осаждение слоя полимера на их поверхности. Показано, что при малых временах воздействия плазмы и низких значениях параметров разряда в основном наблюдается процесс травления, о чем свидетельствует уменьшение толщины мембран и увеличение эффективного диаметра пор. Результатом газоразрядного травления является также гидрофилизация поверхности ТМ, обусловленная образованием полярных функциональных групп в местах разрыва химических связей. Величина краевого угла смачивания при этом в ряде случаев понижается до 45-50°. Показано, что при более длительном воздействии плазмы и повышении параметров разряда по мере накопления в камере продуктов травления преобладающим становится процесс осаждения полимерной пленки, что доказывается увеличением толщины мембран и изменением их цвета. Величина краевого угла смачивания в этом случае повышается и, в зависимости от параметров разряда и длительности воздействия плазмы, составляет 80-110°.

Отмечено, что модификация свойств ТМ приводит к изменению их гидродинамических характеристик. Установлено, что водопроницаемость (как начальное значение, так и изменение потока во времени) обработанных в плазме мембран в значительной степени зависит от их поверхностных свойств.

### **2.3.9. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ РАСТЕНИЕВОДСТВА**

***Л.П. Круль, Ф.И. Привалов***

Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь,  
220050 Минск, ул. Ленинградская, 14, e-mail [hmc@bsu.by](mailto:hmc@bsu.by)

Полимерные пленкообразователи находят широкое применение в сельскохозяйственной практике, особенно в процессах предпосевной обработки семян различных культур и обработки вегетирующих растений различными защитными и стимулирующими составами. Основное назначение полимерных пленкообразователей — закрепление на семенах или растениях активных химических или микробиологических препаратов, используемых в растениеводстве, с целью снижения непроизводительных затрат препаратов из-за осыпания и регулирования их скорости поступления в почву. Чаще всего в качестве полимерных пленкообразователей используют водорастворимые полимеры — натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы или поливиниловый спирт.

Известно, что в качестве полимерных пленкообразователей, используемых в сельскохозяйственной практике, могут применяться полиэлектролитные гидрогели, получаемые путем радиационного сшивания макромолекул синтетических полиэлектролитов.

В Белорусском государственном университете совместно с рядом институтов Аграрного отделения Национальной академии наук Беларуси разработаны и реализованы радиационно-химические технологии получения полимерных пленкообразователей на основе сополимеров акриламида с акрилатом натрия.

В докладе рассмотрены требования, предъявляемые к полимерным пленкообразователям сельскохозяйственного назначения; вопросы, связанные с влиянием химического состава водных растворов сополимеров акриламида с акрилатом натрия и мощности дозы на формирование пространственной структуры полимера при действии ионизирующего излучения; технологические особенности промышленного процесса получения полимерного пленкообразователя торговой марки "Гисинар". Приведены примеры использования полученного препарата в сельскохозяйственной практике.

## **2.1.2. ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА С АКРИЛАТОМ НАТРИЯ**

***Л.П. Круль, Л.Б. Якимцова, Е.В. Гринюк, Т.Г. Климец, Т.А. Иванова, Л.Ю. Бразжникова, Е.И. Нарейко***

Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь,  
220050 Минск, ул. Ленинградская, 14, e-mail [hmc@bsu.by](mailto:hmc@bsu.by)

Реологические и адгезионные свойства водно-полимерных систем в значительной мере определяют возможность их практического использования в качестве клеев, в том числе этикеточных, а также в качестве полимерных пленкообразователей для сельскохозяйственной практики.

Эффективным путем регулирования реологических и адгезионных свойств водных композиций на основе водорастворимых полимеров может быть воздействие ионизирующего излучения, которое сопровождается разветвлением макромолекул, изменением молекулярно-массового распределения в сторону образования более длинных цепей и формированием пространственной структуры.

В настоящем сообщении рассмотрены вопросы, связанные с изменением реологических и адгезионных свойств водных и водно-солевых растворов сополимеров акриламида с акрилатом натрия при воздействии ионизирующего излучения.

Показано, что при дозах, меньших начальной дозы гелеобразования, облучение растворов сополимеров акриламида с акрилатом натрия сопровождается возрастанием динамической вязкости и степени псевдопластичности раствора, а также прочности клеевого соединения в системе стекло-адгезив-бумага.

Полученные результаты использованы при разработке конкурентноспособных этикеточных клеев для приклеивания бумаги к стеклу, а также при разработке защитных, стимулирующих и защитно-стимулирующих составов для предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур и вегетирующих растений.

## 2.1.11. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПЛАЗМЕ СМЕСЕЙ $N_2-O_2$

*Е.В. Кувалдина, В.В. Рыбкин, Д.А. Шутков*

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,  
153000, пр. Ф.Энгельса, 7, rybkin@isuct.ru

В работе исследовались процессы взаимодействия неравновесной плазмы разряда постоянного тока в смеси газов  $N_2-O_2$  с полипропиленом (ПП). Образцы изотактического ПП толщиной 15 мкм располагались в виде цилиндра площадью  $18.8 \text{ см}^2$  на стенке цилиндрического стеклянного реактора ( $R=1.5 \text{ см}$ ). Температура образцов поддерживалась внешним термостатом и составляла 343 К. Рабочий интервал давлений был 20-250 Па при токе разряда 50 мА и линейной скорости потока газа 30 см/с при н.у. Состав газообразных продуктов взаимодействия и скорости их образования, так же как и скорости реагирования кислорода определялись с помощью монопольного масс-спектрометра MX 7304. Состав поверхности анализировался методом Фурье–ИК спектроскопии МНПВО с помощью спектрометра фирмы Nicolet типа “Avatar-360”. В качестве элемента МНПВО использовался кристалл селенида цинка с 12-кратным отражением. Применялся режим накопления сигнала по результатам 32 сканирований. Разрешение составляло  $2 \text{ см}^{-1}$ . Результаты измерений оптических плотностей обработанных в плазме полимеров усреднялись по данным, полученным не менее чем на 5-ти образцах. Из электрофизических параметров плазмы измерялись напряженность поля  $E$ , температура газа, интенсивность излучения линии ОI с длиной волны  $\lambda=845 \text{ нм}$  с последующим расчетом концентрации атомов О. Для оптических измерений использовали монохроматор МДР-23 с фотоэлектрической регистрацией сигнала.

Результаты показали, что плазменное воздействие приводит к образованию концевых двойных связей винильного и винилиденового типа, карбонильные группы в составе  $\gamma$ -лактонов и карбоновых кислот, простые и сложные эфиры,  $\beta$ -дикетоны и ОН-группы, газообразными продуктами являются молекулы  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  и  $CO_2$ , а из газовой фазы расходуются молекулы  $O_2$ . Сопоставление характера изменений скоростей образования газообразных продуктов, концентраций продуктов в газовой фазе, выходов газообразных продуктов на реагирующую молекулу кислорода в зависимости от параметров плазмы позволило сделать выводы о каналах реакций в конденсированной фазе и возможных активных частицах плазмы, реагирующих с поверхностью ПП.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проект № 04-02-17525).

## 2.1.10. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ПЛАЗМЕ N<sub>2</sub> И O<sub>2</sub>

*Е.В. Кувалдина, В.В. Рыбкин, Д.А. Шутов*

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,  
153000, пр. Ф.Энгельса, 7, rybkin@isuct.ru

В работе исследовалась кинетика процессов образования различных функциональных групп при действии активных частиц плазмы разряда постоянного тока в кислороде и азоте на полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Пленка ПЭТФ (ГОСТ 24234-80) площадью 18.8 см<sup>2</sup> и толщиной 30 мкм располагалась в области положительного столба в виде кольца на стенке реактора, температура которого поддерживалась внешним теплообменником. Температуру поверхности образца, контактирующей с плазмой, измеряли с помощью остеклованной медь-константановой термопары, проходящей по стенке реактора. Температура поверхности составляла  $(357 \pm 1)$  К. Давление газа составляло 50 Па, а ток разряда 80 мА. Линейная скорость потока газа равнялась 30 см/с при н.у. Состав поверхности анализировался методом Фурье–ИК спектроскопии МНПВО с помощью спектрометра фирмы Nicollet типа “Avatar-360”. В качестве элемента МНПВО использовался кристалл селенида цинка с 12-кратным отражением. Применялся режим накопления сигнала по результатам 32 сканирований. Разрешение составляло 2 см<sup>-1</sup>. Результаты измерений оптических плотностей обработанных в плазме полимеров усреднялись по данным, полученным не менее чем на 10-ти образцах. Поскольку ароматическая и алифатическая части элементарного звена ПЭТФ могли деструктурировать с разными скоростями, то измеренные оптические плотности нормировались двояким образом: по максимуму полосы валентных колебаний C=C бензольного кольца и полосы антисимметричных валентных колебаний C-H группы –CH<sub>2</sub>–.

Результаты измерений показали, что химические изменения свойств поверхности ПЭТФ происходят двумя путями. Первый путь связан с тем, что алифатическая и ароматическая части элементарного звена распадаются с разными скоростями: при временах экспозиции до 10 мин как в плазме N<sub>2</sub>, так и O<sub>2</sub> преимущественно деструктируют -CH<sub>2</sub>- группы и при временах более 10 мин эти скорости сравниваются. Второй путь- это образование новых функциональных групп преимущественно различного вида карбонильных и спиртовых. Интересно отметить, что воздействие плазмы N<sub>2</sub> в качественном отношении приводит к образованию тех же функциональных групп, что и действие плазмы кислорода, но в существенно меньших количествах.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-02-17525).

## 1.2.4. ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ ТОКСИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ПЛАЗМЕ, СОЗДАВАЕМОЙ ИМПУЛЬСНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ И РАЗРЯДАМИ

*Д.Л. Кузнецов, Ю.Н. Новоселов, И.Е. Филатов*

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия, ул. Амундсена, 106,  
e-mail: [kdl@iep.uran.ru](mailto:kdl@iep.uran.ru)

Очистка воздуха от токсичных примесей представляет собой важную экологическую проблему. В докладе представлены результаты экспериментов по удалению диоксида серы, стирола, акролеина и бензола в плазме, создаваемой при облучении модельных газовых смесей импульсными электронными пучками и стримерной короной.

Были исследованы процессы удаления  $\text{SO}_2$  при обработке газовой смеси несамостоятельным объемным разрядом, поддерживаемым микросекундным электронным пучком. Обнаружено смещение оптимальной величины напряженности электрического поля, соответствующей минимальным энергозатратам на очистку, в область более сильных полей (от 30 В/см до 100 В/см) при снижении начальной концентрации  $\text{SO}_2$  от 1% до 0.01%. Для объяснения полученного результата проведен дальнейший анализ и конкретизация цепного механизма окисления  $\text{SO}_2$ , рассмотренного в [1].

Так как в реальных дымовых газах одновременно присутствуют диоксид серы  $\text{SO}_2$  и оксиды азота  $\text{NO}_x$ , было изучено влияние присутствия  $\text{NO}_x$  на эффективность удаления  $\text{SO}_2$  при облучении модельной смеси микросекундным электронным пучком. Показано, что увеличение начальной концентрации  $\text{NO}_x$  от 0 до 0.1% приводит сначала к снижению, а затем к небольшому увеличению степени очистки от  $\text{SO}_2$ . Объяснить это можно в рамках цепного механизма окисления  $\text{SO}_2$  с учетом влияния диоксида азота  $\text{NO}_2$  на химическую конверсию диоксида серы.

Эксперименты по удалению летучих органических соединений из воздуха под действием наносекундного электронного пучка показали, что для акролеина и стирола процессы конверсии протекают более эффективно, чем для бензола. При очистке воздуха от паров стирола стримерной короной обнаружено, что энергозатраты на очистку в этом случае в 30-50 раз выше, чем при использовании электронного пучка, и что эффективность удаления стирола практически не зависит от полярности подаваемого напряжения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Д.Л., Месяц Г.А., Новоселов Ю.Н. Удаление окислов серы из дымовых газов под действием импульсных пучков электронов. // Теплофизика высоких температур. 1996. Т.34. №6. С.845-852.

### **2.3.1. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ВАКУУМНЫМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

*А.В. Кузнецов, В.Н. Василец, В.И. Севастьянов*

Москва, Щукинская 1, ГУ НИИ Трансплантологии и искусственных органов МЗ РФ,  
Центр по исследованию биоматериалов; artemkuz@yandex.ru

Разработан новый метод модифицирования полимеров с использованием вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения. ВУФ-модифицирование позволяет целенаправленно менять биологические свойства поверхности полимера при сохранении физико-механических характеристик изделия в целом. Показано, что такой способ модифицирования полимера способствует минимизации процесса адсорбции белка, а также приводят к существенному снижению процессов адгезии и активации тромбоцитов на поверхности.

Проведены исследования по адсорбции сывороточного альбумина человека на поверхность ВУФ-обработанного полиэтилена низкой (ПЭНП) и высокой (ПЭВП) плотности. В соответствии с адсорбционным критерием гемосовместимости медицинского изделия, его поверхность должна адсорбировать минимальное количество необратимо (прочно) связанного белка. Показано, что ВУФ-обработка приводит к уменьшению доли необратимо адсорбированного белка ( $\beta$ ) симбатно с накоплением полярных С=О-групп в поверхностном слое ПЭНП и ПЭВП. В результате ВУФ-обработки на поверхности образуются регулярные структуры с периодом порядка 1-3 мкм. При хранении ВУФ-облучённых образцов 2,5 месяца, как на воздухе, так и в солевом растворе фосфатного буфера величина  $\beta$  увеличивается, оставаясь в тоже время в 6-8 раз ниже исходного значения.

Исследовано влияние ВУФ-обработки на адгезию тромбоцитов человека на поверхности полиэтилена, полиуретана (ПУ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ). Установлено, что поверхности ВУФ-облученных ПЭНП, ПЭВП и ПУ активируют тромбоциты в меньшей степени, чем исходные. Для проведения количественного анализа адгезированных клеток они были разбиты на четыре класса: одиночные неактивированные, псевдоподийные, распластанные и агрегаты. ВУФ-облученные образцы полимеров характеризуются отсутствием агрегатов и увеличением относительного количества одиночных неактивированных тромбоцитов. Показано также, что снижается общее количество адгезированных тромбоцитов, уменьшается количество распластанных и псевдоподийных клеток. Однако, данный эффект проявляется не для всех полимеров в равной степени. Из всех исследованных полимеров он наиболее сильно выражен для ПЭНП и менее всего для ПТФЭ.

## 2.2.29. ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ ЛАЗЕРНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В СИЛИКАТНЫХ ГЕЛЬ-МАТРИЦАХ

*Р.Т.Кузнецова<sup>1</sup>, А.А.Шапошников<sup>1</sup>, Г.В.Майер<sup>1</sup>, Т.Н.Павич<sup>2</sup>, С.М.Арабей<sup>2</sup>,  
К.Н.Соловьев<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Томский государственный университет, пр.Ленина, 36, Томск, Россия,

[kuznetrt@phys.tsu.ru](mailto:kuznetrt@phys.tsu.ru).

<sup>2</sup>Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, пр.Скарины, 70, Минск, Беларусь.

Разработка твердотельных активных сред перестраиваемых лазеров и создание органических светоизлучающих диодов (OLED) на основе таких сред – одна из актуальных проблем современных наукоемких технологий. Важнейшей характеристикой этих сред наряду с эффективностью излучения является фотостабильность, определяющая ресурс работы устройства на основе твердотельной матрицы, который характеризуется оптической энергией, поглощенной в единице объема, в результате чего эффективность излучения уменьшается до определенной величины вследствие необратимых фотопревращений красителя.

В докладе будут обсуждены результаты по изучению фотопревращений под действием лазерного излучения люминофоров разных классов, как по строению, так и по спектральной области поглощения и излучения. В качестве объектов исследования выбраны молекулы 2,5-дифенилоксазола (РРО) и феналемина 512 (Ф512), внедренные в тонкие пленки (толщина менее 1 микрона), приготовленные по золь-гель технологии с последующим формированием на кварцевой подложке методом центрифугирования и термообработки. В качестве источников возбуждения использовалось моноимпульсное излучение ХеС1 ( $\lambda_{\text{ген}}=308$  нм,  $\tau_{\text{имп}}=12$  нс,  $E_{\text{имп}}$  до 40 мДж) и второй гармоники Nd:YAG-лазера ( $\lambda_{\text{ген}}=532$  нм,  $\tau_{\text{имп}}=6$  нс,  $E_{\text{имп}}$  до 20 мДж). По изменениям спектральных характеристик гель-образцов после лазерного облучения определены квантовые выходы фотопревращений исследуемых молекул.

Показано, что оба красителя генерируют лазерное излучение в наноразмерных гель-пленках при поперечном варианте возбуждения в пределах полос флуоресценции. Фотопревращения проявляются в уменьшении энергии генерации гель-пленки от импульса к импульсу в процессе облучения и изменении спектров поглощения и флуоресценции внедренного красителя. Установлено, что эффективность фотопревращений Ф512 зависит от длины волны возбуждения: квантовый выход при возбуждении в высокоэнергетическое состояние составляет  $2 \times 10^{-3}$ , в то время как в нижнем возбужденном состоянии Ф512 на порядок стабильнее. Фотопревращения РРО под действием ХеС1 лазера качественно



(спектральные изменения) и количественно ( $\Phi_{\text{фот}}=4\times 10^{-3}$ ) близки к фотопревращениям его этанольного раствора.

Работа поддержана РФФИ: № 04-02-81002 и БРФФИ: №Ф04Р-001

## 2.2.32. ДИАГНОСТИКА УГЛЕРОДНОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ВАКУУМЕ АЗОТА

**Ю.Я. Кузяков, В.Н. Леднев, С.Е. Нольде**

МГУ М.В. Ломоносова, Химический факультет  
119992, Москва, ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, строение 3  
e-mail: kuzyakov@laser.chem.msu.ru

Методом лазерной абляции, в последние годы, выполнено большое число работ по синтезу неорганических нитридов углерода – нового класса соединений, уникальные физико-химическими свойства которых были предсказаны теоретически. Однако протекающие в газовой фазе процессы, обуславливающие получение нитридов углерода с заданным составом и структурой до настоящего времени не ясны.

Для лазерной абляции графита применялась вторая гармоника ( $\lambda = 532$  нм) твердотельного Nd:YAG лазера. Спектр свечения лазерного факела был исследован с помощью оптического многоканального анализатора (ОМА) (EG&G PARC OMA III Model 1461) в диапазоне 260-520 нм; аппаратная функция прибора равна 2 нм. В качестве реперов использовались спектральные линии атомов Ag и Hg. Точность определения изолированных спектральных линий равна  $\pm 1$  нм.

Временные зависимости эмиссионных спектров лазерного факела в вакууме ( $p \sim 8 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст.) и азоте (10 мм.рт.ст) исследованы при трех фиксированных расстояниях ( $h$ ) от поверхности графитовой мишени ( $h = 1; 5$  и 11 мм). Величины экспозиции были равны 0.1, 0.5 и 0.5 мкс соответственно. Для определения зависимостей, варьировалось время задержки между моментом регистрации спектра и моментом воздействия лазерного импульса.

В эмиссионном спектре лазерного факела, расширяющегося в вакууме, наблюдались полосы молекул  $C_2$  (система Свана, переход  $d^3P_g - a^3P_u$ , секвенции  $\Delta v = 0; +1$ , и система Десландера-д'Азамбия переход  $C^1P_g - A^1P_u$ , секвенции  $\Delta v = 0; +1$ ). При расстоянии от поверхности мишени  $h = 1$  мм в спектре доминировали полосы системы Свана. При расстоянии  $h = 11$  мм, интенсивности полос систем Свана и Десландера выравнивались. При больших временах задержки ( $> 2$  мкс) наблюдали спектр молекулы  $C_3$ , причем интенсивность спектра молекулы  $C_2$  была пренебрежимо мала.

Спектры, наблюдаемые в атмосфере азота, значительно отличались от спектров в вакууме: полосы молекулы  $C_2$  стали значительно интенсивнее; отчетливо проявилась секвенция  $\Delta v = +2$  системы Свана. Появились

интенсивные полосы молекулы CN: секвенции  $\Delta v = 0; \pm 1$  фиолетовой системы (переход  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ ). При давлении азота 10 мм.рт.ст. обнаружено, что изменение интенсивности полос  $C_2$  и CN описывается двумя характерными временами.

Рассчитана скорость распространения лазерной плазмы в вакууме и в атмосфере азота:  $(1.8 \pm 0.7) \cdot 10^6$  см/с и  $(1.4 \pm 0.5) \cdot 10^5$  см/с соответственно.

Определена колебательная температура для молекул  $C_2$  и CN при различных условиях распространения лазерной плазмы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 04-03-32864.

### **2.2.3. ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ НА РАДИАЦИОННОЙ - ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БЕЛОГО ФОСФОРА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

*И.А. Лавров, Ю.В. Сметанников, Н.П. Тарасова*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Миусская пл., 9, Москва, Россия. E-mail: [lavrov@email.ru](mailto:lavrov@email.ru)

В настоящей работе продолжены исследования радиационно-инициированной полимеризации элементного фосфора в присутствии соединений ионного типа. Обнаружено, что в системе  $P_4$ –этилметилимдазолия имид (ИЖ)–ДМСО практически полная конверсия белого фосфора в фосфорсодержащий полимерный продукт достигается при поглощенной дозе  $1,7 \cdot 10^4$  Гр. Исследования методом  $^{31}P$  ЯМР-спектроскопии показали, что добавление к раствору эквимольного фосфору количества ионной жидкости приводит к смещению полосы спектра, соответствующей белому фосфору, на величину 1 м.д. в сторону сильного поля. Данное смещение сигнала свидетельствует в пользу образования комплекса  $[P_4\text{-ИЖ}]$ . Очевидно, с этим может быть связана предпочтительность пространственных ориентаций взаимодействующих молекул. Константа равновесия образования комплекса составляет величину порядка 350 л/моль. Показано, что комплекс  $[P_4\text{-ИЖ}]$  является промежуточным в реакции образования красного фосфора.

Известно, что растворитель, сольватируя как исходные вещества, так и продукты реакции, может увеличивать или уменьшать энергетический барьер реакции. Увеличение полярности среды для бинарного растворителя ДМСО/бензол (увеличение мольной доли ДМСО) исследуемой радиационно-химической реакции приводит к увеличению степени превращения белого фосфора в продукты реакции как в присутствии, так и в отсутствие ИЖ. Это явление не противоречит теории Хьюза-Ингольда, согласно которым замена менее полярного растворителя на более полярный (бинарный растворитель ДМСО/бензол) приводит к повышению скорости реакции, если активированный комплекс является более полярным, чем реагенты.

Как показали морфологические исследования, полимерный продукт, образующийся в присутствии ИЖ в полярном растворителе (ДМСО), имеет наиболее вероятный размер частиц порядка 0.25 мкм, а в бензоле (без ИЖ) – 11 мкм. Это открывает возможность регулирования технологических характеристик целевого продукта путем изменения полярности растворителя.

Авторы благодарны за финансовую поддержку РФФИ (проект № 03-03-32821), Университеты России и грант МКНТ №1.1.182

#### **2.2.4. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОСФОРА И СЕРЫ В БЕНЗОЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

*А.Н. Лупанов<sup>1</sup>, Н.П. Тарасова<sup>1</sup>, Ю.В. Сметанников<sup>1</sup>, О.Б. Лапина<sup>2</sup>,  
Д.Ф. Хабибулин<sup>2</sup>, Л.Н. Галь<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Миусская пл., 9, Москва, Россия [lupanov@muctr.edu.ru](mailto:lupanov@muctr.edu.ru)

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, пр-т Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, Россия

Соединения на основе элементарных фосфора и серы широко используются в народном хозяйстве (присадки к машинным маслам, смазки, противогрибковые препараты). Нами впервые были синтезированы фосфорсерусодержащие полимеры при воздействии ионизирующего излучения на растворы элементарных фосфора и серы в бензоле (источник излучения  $^{60}\text{Co}$ ,  $D^*=0,58$  Гр/с,  $T=298$  К).

В зависимости от условий процесса полученные образцы содержат: С –  $4,7 \div 12,9$  масс.%, Н –  $1,7 \div 1,9$  масс.%, Р –  $25,6 \div 57,3$  масс.%, S –  $6,8 \div 39,9$  масс.%, О –  $21,4 \div 29,7$ .

Фосфорсерусодержащие образцы исследовали методами ИК-спектроскопии, ЯМР на ядрах  $\text{P}^{31}$ , MLDI – масс-спектрометрии.

Присутствие в масс-спектрах фрагментов с молекулярными пиками больше 444 а.е.м. свидетельствует о полимерной природе продуктов. Данные масс-спектрологии указывают на образование полимерных продуктов с молекулярными массами в диапазоне от 455 до 917 а.е.м. Обнаружено, что средняя молекулярная масса соединений зависит от начального соотношения фосфор/сера в растворе.

Кинетические кривые имеют вид кривых с насыщением при поглощенной дозе больше  $3 \cdot 10^4$  Гр.

Данные твердотельного ЯМР-анализа на ядрах  $\text{P}^{31}$  указывают на образование фосфорсерусодержащих соединений, включающих фрагменты растворителя. Данные исследований позволяют высказать предположение о путях

образования целевого продукта.

Предварительные исследования показали, что использование полученных полимеров в качестве присадки к автомобильной смазке Литол-24 повышают её противозадирные и износоустойчивые свойства.

Авторы благодарны за финансовую поддержку РФФИ (проект № 03-03-32821), Университеты России и грант МКНТ №1.1.182

### 1.2.9. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СТАБИЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Э.П. Магомедбеков<sup>1</sup>, А.И. Козлов<sup>1</sup>, А.Н. Кезиков<sup>1</sup>, В.Н. Грунский<sup>1</sup>,  
А.А. Ревина<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,

<sup>2</sup>Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, . E-mail: [revina@mail333.com](mailto:revina@mail333.com)

Палладий, металл платиновой группы, широко используется для создания катализаторов. Разработка перспективных катализаторов с увеличенной каталитической активностью и селективностью по целевому продукту одновременно предусматривает уменьшение расхода палладия за счет увеличения дисперсности.

Стабильные наночастицы Pd были получены методом радиационно-химического восстановления ионов металла в обратных мицеллах состава  $Me^{n+}/H_2O/AOT/изооктан$ . Этот метод<sup>1</sup> за счёт использования обратных мицелл в качестве микро–реактора имеет ряд существенных преимуществ.

Для синтеза использовалась комплексная соль дихлорид тетроамминопалладия (II)<sup>ii</sup> в 0.15 М растворе АОТ (бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия) в изооктане. В приготовленных обратных мицеллах молярное соотношение  $\omega = [H_2O]/[AOT]$ , было выбрано равным 5; концентрация соли Pd составляла  $2.7 \times 10^{-4}$  моль/л. Облучение деаэрированных растворов проводилось  $\gamma$ -лучами  $Co^{60}$  на установке ГУРХ 100000 ИЭЛ РАН до дозы, равной 10 кГр. Спектры оптического поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра "Specord M-40". Длина оптического пути кюветы 1 мм.

Результаты исследования спектров оптического поглощения мицеллярных растворов показали высокую стабильность наночастиц Pd, что позволило исследовать их сорбционные свойства. Так, при насыщении раствора водородом полоса поглощения Pd частиц смещается в красную область. В качестве носителя для изучения каталитической активности был выбран высокопористый керамический ячеистый материал (ВПКЯМ). Полученные результаты показали высокую адсорбционную активность этого материала по отношению к наночастицам Pd. Однако значительную каталитическую активность и селективность по отношению к целевому продукту

в реакции метилирования в жидкой фазе удалось добиться в эксперименте, в котором Pd частицы наносили на образцы опытно-промышленных катализаторов ВПКЯМ, уже содержащие слой палладия.

<sup>1</sup> А.А. Ревина // Система модифицирования объектов наночастицами. Патент РФ № 2212268. Приоритет от 10.08.2001.

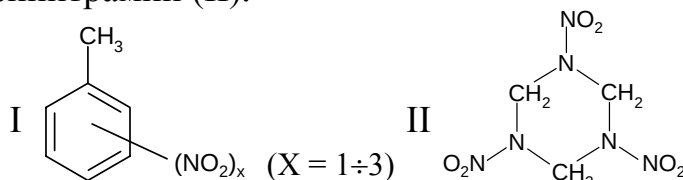
<sup>1</sup> А.Н. Кезиков, А.А. Ревина, Н.В. Брянцева, Э.П. Магомедбеков. Синтез и свойства стабильных наночастиц палладия в обратных мицеллах.// Успехи в химии и химической технологии. 2003. Т. XVII. № 10 (35).С. 69-72.

## 2.2.14. РАДИОЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ НИТРАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*И. Е. Макаров, А. В. Пономарев, Т. П. Жесткова, Г. И. Хайкин*

Институт физической химии РАН, Институт электрохимии РАН  
Ленинский проспект, 31, Москва, Россия. E-mail: [makarov@ipc.rssi.ru](mailto:makarov@ipc.rssi.ru)

С целью выяснения эффективности разложения органических нитратов в водных растворах под действием ионизирующего излучения и возможности практического использования метода радиационной очистки водных систем от этого вида загрязнений был изучен механизм радиолитического разложения водных растворов представителей двух классов органических нитратов: нитроароматических соединений – нитраты толуола (I), и нитроаминов – циклотриметиленнитрамин (II).



Максимальные исходные концентрации растворов не превышали  $10^{-4}$  моль/л. Короткоживущие продукты радиолитических превращений изучались методом импульсного радиолитического разложения с оптической регистрацией.

Установлено, что  $e^-_{aq}$  со всеми изученными соединениями реагирует, присоединяясь к нитрогруппе, с константами скорости реакции  $(1-3) \times 10^{10}$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Возникающие радикалы распадаются в двух основных процессах: диспропорционирование с восстановлением одной из нитро-групп до нитрозо-группы и отщепление нитрогруппы в виде нитрит-иона. Реакции радикала OH с нитротолуолами имеют константы скорости от  $6 \times 10^8$  до  $2 \times 10^9$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> и включают как присоединение радикала к бензольному кольцу с последующим образованием фенолов, так и отрыв атома водорода от метильной группы с последующим ее окислением до карбоксильной группы. С гексаметиленнитраминем радикал OH реагирует путем отрыва H-атома от метиленовой группы с необычайно высокой для такого рода реакций константой скорости –  $(7.4 \pm 0.7) \times 10^9$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>.

Проведенное изучение стационарного радиолиза органических нитратов с анализом конечных продуктов радиолитических превращений показало, что общий выход разложения органического вещества в окислительных условиях выше, чем в восстановительных. В то же время денитрирование молекул эффективно протекает лишь в восстановительных условиях, поскольку обусловлено, главным образом реакциями гидратированных электронов. В реальных системах созданию восстановительных условий способствует использование для облучения ускорителей электронов с высокой мощностью пучка за счет быстрого расходования растворенного кислорода.

## **НОВЫЙ ТИП ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫХ СИСТЕМ.**

***А.И. Максимов, Ю.В. Титова, И.Н. Сергеева, А.Ю. Никифоров***

Институт Химии Растворов РАН,  
ул. Академическая, д.1, г. Иваново, 153045, Россия, aim@isc-ras.ru

Сочетание химической активности неравновесной плазмы с особенностями химических и технологических процессов в растворах дает принципиальную возможность создания новых перспективных технологий, в том числе – модифицирования природных и синтетических полимерных материалов. Для повышения эффективности химического действия плазменно-растворных систем необходимо создавать зону плазмы непосредственно в растворе, причем таким образом, чтобы была возможность регулируемого чередования прямого действия плазмы на обрабатываемый материал с воздействием активированного раствора. Поэтому разработка плазменно-растворных систем, в которых плазменный объем внутри раствора характеризовался бы достаточно большим объемом и большой длительностью существования, является актуальной задачей. Нами было обнаружено, что плазменные образования могут возникать в объеме раствора в достаточно широких трубках (до 10мм). Установка представляла собой два цилиндрических стеклянных сосуда с впаянными электродами, соединенных силиконовой трубкой. Для зажигания разряда использовался однофазный трансформатор, обеспечивающий напряжение до 2кВ при токе нагрузки до 1А. Кроме того, производилась съемка разряда с помощью видеокамеры. Циркуляция раствора в системе обеспечивалась перистальтическим насосом. Эксперименты показали следующие свойства объемного разряда.

1. Разряд представляет собой последовательность плазменных сгустков, стохастически образующихся в растворе и перемещающихся вдоль трубки, как правило, в направлении потока раствора.

2. Длина светящегося столба может достигать приблизительно четырех внутренних диаметров трубки. Максимальное время жизни плазменного сгустка можно оценить не менее чем в 0.2с.

3. Достаточно часто наблюдается одновременное существование не менее трех светящихся зон, расположенных вдоль оси системы и образующих плазменную структуру.

Одновременное наблюдение нескольких плазменных сгустков, разнообразие их форм и длительность существования позволяют говорить о формировании самоорганизующихся плазменных структур, появление и свойства которых зависят от свойств раствора. Несмотря на кажущееся сходство с диафрагменным разрядом, природа этих разрядов, по-видимому, существенно различается. Об этом говорит сопоставление осциллограмм тока и напряжения, а также – динамических вольтамперных характеристик этих разрядов.

Проведенные нами предварительные эксперименты показали, что обработка льняной ровницы в объемном разряде вызывает, улучшение ее адсорбционных свойств, существенное уменьшение содержания лигнина и может приводить (в зависимости от режима) к изменению средней молекулярной массы полимера.

### **1.3.3. НОВЫЙ ТИП ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫХ СИСТЕМ. САМООРГАНИЗАЦИЯ ПЛАЗМЕННЫХ СТРУКТУР В РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОЛИТА.**

***А.И. Максимов, Ю.В. Титова, А.Ю. Никифоров, И.Н. Сергеева***

Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

153045, ул. Академическая, 1

aim@isc-ras.ru

Одной из проблем технологических применений плазменно-растворных систем является совмещение химической активности плазмы с возможностями организации селективных процессов в растворах. Это относится прежде всего к процессу модифицирования свойств природных и синтетических полимерных материалов. Во всех известных нам случаях активации подвергается раствор короткоживущие первичные химически активные частицы не успевают реагировать с обрабатываемым материалом. Решение этой задачи возможно, если создана плазменно-растворная система, позволяющая чередовать прямое действие плазмы на обрабатываемый материал с действием активированного плазмой раствора. Для этого необходимо, чтобы в объеме раствора создавались долго живущие плазменные образования достаточно большого объема. Нам удалось создать такую систему, в которой прохождение тока через раствор электролита сопровождается образованием плазменных сгустков непосредственно в его объеме. Число одновременно возникающих сгустков может меняться от 1 до 3. Их появление представляет собой процесс самоорганизации плазменных



структур, форма которых зависит от свойств раствора и гидродинамики потока, а продолжительность существования достигает десятых долей секунды. Ток, текущий через систему, имеет характер затухающих импульсов, промодулированных с частотой питающего напряжения. Фазовые портреты системы соответствуют возникновению колебательного режима с возможным переходом в динамический хаос. Опыт показал высокую эффективность модифицирующего действия новой плазменно-растворной системы на полимерные материалы.

## **ПЛ.10. ОЦЕНКА ВКЛАДА КОСВЕННОГО МЕХАНИЗМА В БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ**

*М.А. Маргулис, И.М. Маргулис*

ГНЦ РФ ФГУП Акустический институт им. Н.Н. Андреева, Москва, ул. Шверника, 4.

Многие исследователи связывают высокую биологическую эффективность ионизирующей радиации (ИР) с прямым механизмом действия (прямое попадание частицы ИР в молекулу ДНК, теория «мишени») или с косвенным механизмом (образование в клетке радикалов в результате взаимодействия ИР с молекулами воды). Поскольку вероятность непосредственного попадания частицы ИР в молекулу ДНК очень мала, косвенный механизм считается преобладающим. Считается, что радикалы, образующиеся по косвенному механизму, диффундируют либо к молекуле ДНК и реагируют с ней, либо к клеточным мембранам и окисляют составляющие их липиды (механизм перекисного окисления липидов).

В данной работе мы оценили вклад косвенного механизма в эффект биологического действия ИР. Для этого проведено сравнение биологического действия ИР и ультразвуковой (УЗ) кавитации при одинаковом количестве радикалов и стабильных продуктов, например,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , которые перешли в жидкость. Химическое действие УЗ кавитации в клетке связано с колебаниями пузырьков газа, их деформацией (в предельном случае - расщеплением) и возникновением электрического пробоя в парогазовой фазе. В результате пробоя образуются радикалы, которые частично диффундируют в жидкость и, соответственно, химическое действие УЗ кавитации и косвенное действие ИР во многом подобны. Расчет количества образующихся радикалов при УЗ кавитации проводился с учетом химико-акустического КПД и начальных химико-акустических выходов. Показано, что при УЗ мощностях 50-200 Вт, которые широко используются в медицине (терапевтический и хирургический УЗ), количество образующихся радикалов на несколько порядков больше, чем при облучении заведомо смертельной дозой ИР 300 рад. Так, согласно многим экспериментам, при воздействии УЗ с частотой 1 МГц и мощностью всего



лишь 2 Вт на 20 см<sup>3</sup> воды, насыщенной воздухом, за ~ 1.5 минуты образуется такая же концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, как и при радиоллизе мощностью 300 рад. Однако никаких признаков лучевой болезни при УЗ воздействии не обнаружено, даже несмотря на то, что при УЗ кавитации оказывается дополнительное воздействие (кумулятивные струи, микропотоки, зоны локального нагрева тканей и т.д.). Таким образом, показано, что вклад механизма косвенного действия ИР в биологическое действие ИР незначителен.

## **ПЛ.10. НОВЫЙ МЕХАНИЗМ БИОЛОГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ**

*М.А. Маргулис, И.М. Маргулис*

ГНЦ РФ ФГУП Акустический институт им. Н.Н. Андреева, Москва, ул. Шверника, 4.

В настоящее время высокую биологическую эффективность ионизирующей радиации (ИР) связывают с прямым механизмом действия

(попадание частицы ИР в молекулу ДНК, теория «мишени») или с косвенным механизмом (образование в клетке радикалов в результате взаимодействия ИР с молекулами воды). Считается, что радикалы, образующиеся по косвенному механизму, диффундируют либо к молекуле ДНК и реагируют с ней, либо к клеточным мембранам и окисляют составляющие их липиды (механизм перекисного окисления липидов). Однако вероятность прямого попадания частицы ИР в молекулу ДНК, концентрация образующихся радикалов и вероятность достижения ими клеточной мембраны очень малы.

В данной работе предложен иной механизм биологического действия ИР. Мы полагаем, что частицы ИР попадают непосредственно в клеточные оболочки и биологические мембраны, травмируют и, в предельном случае, пробивают их, после чего клетки уже не всегда могут восстановиться. Конкретизируя, можно отметить, что образование пор в мембране происходит следующим образом. Тяжелые частицы ИР способны пробивать отверстия в мембране, а также каналы в цитоплазме. В общем случае при прохождении частицы ИР через мембрану происходит ионизация составляющих ее липидов, и в этом месте происходит электрический пробой. Как известно, биологические мембраны представляют собой двухслойные липидные пленки толщиной  $\delta_M = 5-8$  нм, разность потенциалов  $U_M$  между обкладками мембраны ~ 100-200 мВ, электрическая напряженность в мембране ~  $10^7$  В/м. Напряжение пробоя  $U_{\Pi}$  нормально функционирующей мембраны обычно превышает  $U_M$  на 10-20%, но при повреждении мембраны  $U_{\Pi}$  уменьшается и происходит ее пробой под действием собственной разности потенциалов («самопробой»).

Мембрана разрывается, если радиус хотя бы одной поры в ней превысит критический  $r_{кр} \sim 9$  нм. Мы полагаем, что в электрическом поле мембраны происходит пространственное разделение электронов и ионизованных липидных молекул, причем диаметр получающихся пор определяется диаметром шпор в треке частицы ИР. Расчеты показали, что вероятность попадания частицы ИР в оболочку или мембрану клетки на 6-7 порядков больше, чем в молекулу ДНК. Эффект пробивания клеточных мембран характерен только для частиц ИР, обладающих треками, и отсутствует при действии УЗ волн, СВЧ, магнитного поля и т.д.

### **2.1.30. ТОКОПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНКИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ПРИВИТОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

***В.И.Мартинovich, А.П.Поликарпов***

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,  
valemart@yahoo.com

Пленки полиэтилентерeftалата (ПЭТФ) обладают высокой прочностью и эластичностью и благодаря этому могут служить основой для создания средств мембранного разделения ионов в электрическом поле. Удобным методом придания им токопроводящих свойств является радиационная прививка полиакриловой кислоты (ПАК).

Прививку ПАК осуществляли методом прямого облучения предварительно обработанных дихлорэтаном или хлороформом дуосоноориентированных пленок ПЭТФ (толщина 10 мкм)  $\gamma$ -лучами  $Co^{60}$  (доза 20 кГр, мощность дозы 4 кГр/ч) в 15%-ном водном растворе акриловой кислоты в присутствии ионов  $Fe^{2+}$  с последующей отмывкой полученных модифицированных пленок кипящей водой. Степень прививки ПАК составляла 10÷160% от массы исходного ПЭТФ, обменная емкость по карбоксильным группам, определенная в 0,1 н. растворе NaOH – 1,0÷9,5 ммоль/г.

Установлено, что распределение ПАК по сечению пленок, оцененное по окрашиванию их поперечных срезов основным красителем (родамином С), зависит от степени прививки. В случае прививки 10÷50% ПАК в центре пленок остается немодифицированный слой толщиной 3÷5 мкм, тогда как при прививке 100÷160% ПАК внутренний немодифицированный слой отсутствует. Привитые пленки в значительной мере сохраняют высокие деформационно-прочностные свойства, присущие исходному ПЭТФ (прочность на разрыв набухших в воде привитых пленок составляет 100÷140 МПа, удлинение при разрыве 60÷75%).

Величина набухания пленок в водных растворах пропорциональна содержанию ПАК и возрастает с ростом pH раствора (особенно при pH>8),

при  $\text{pH}=14$  достигая 1,5 г воды на 1 г сополимера. Такие относительно небольшие величины набухания связаны с наличием в пленках ориентированных цепей ПЭТФ, не связанных с частицами микрофазы ПАК и в значительной мере фиксирующих линейные размеры.

Электропроводность пленок в растворах NaOH и NaCl измерена при частотах переменного тока 1÷50 кГц. Показано, что сопротивление снижается с ростом степени прививки, частоты переменного тока,  $\text{pH}$  растворов и при  $\text{pH}=9$  при прививке  $\geq 100\%$  ПАК находится на уровне промышленных гетерогенных ионообменных мембран. Полученные пленки могут быть использованы в процессах, где предъявляются высокие требования не только к электропроводности, но и к механической прочности мембран.

### **2.2.36. ВЗАИМОСВЯЗЬ СОДЕРЖАНИЯ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ И ПАРАМЕТРОВ РАЗРЯДНОЙ ЗОНЫ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ ВОДЫ**

***О.Н. Маслова, В.И. Гриневич, А.Г. Бубнов***

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
“Ивановский государственный химико-технологический университет”,  
153000, Россия, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, [grin@isuct.ru](mailto:grin@isuct.ru)

Особенностью плазмохимической обработки растворов является то, что процессы синтеза и перехода активных частиц в жидкую фазу осуществляются непосредственно в зоне разряда и пространственно не разделены. Целью настоящей работы было изучение влияния положения и размеров зоны разряда ( $h$ ), возбуждаемого в среде  $\text{O}_2$  при атмосферном давлении, на содержание  $\text{O}_3$  при обработке фенолсодержащих водных растворов (начальная концентрация фенола 10 мг/л). Обработка проводилась в режиме противотока, разрядную зону перемещали вниз по разряднику от точки ввода жидкости к точке ввода газа. Зоны послесвечения в газовой ( $l_{\text{г}}$ ) и жидкой ( $l_{\text{ж}}$ ) фазах находились по разные стороны от зоны разряда.

Как показали результаты экспериментов (рис.), фактором, определяющим выход озона, является не только размер разрядной зоны, но и величины зон послесвечения в газовой и жидкой фазах.

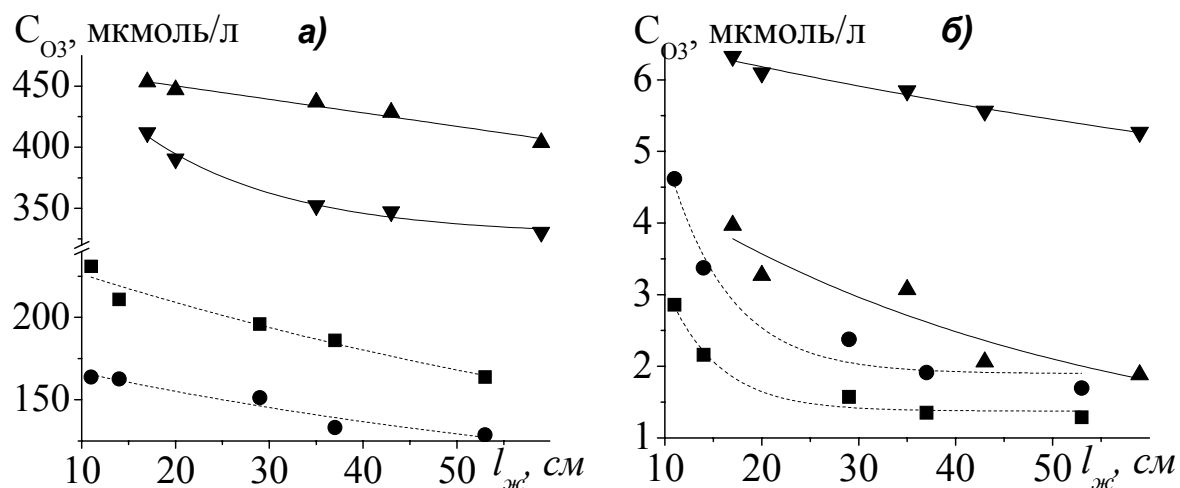


Рис. Изменение концентрации озона в газовой (а) и жидкой фазах (б) в зависимости от величины зоны послесвечения жидкости при  $h=6$  см (---) и  $h=12$  см (—): ■, ▲ —  $\tau_{\text{конт}} \approx 50$  с; ●, ▼ —  $\tau_{\text{конт}} \approx 300$  с.

Так, удвоение размера зоны плазмы приводило к почти адекватному увеличению концентрации озона в газовой фазе, в то время как растворе содержание  $O_3$  в меньшей степени зависело от величины  $h$ . Большее влияние на этот показатель оказывают и размеры зон послесвечения.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобразования РФ № А 03-2.11-382.

## 2.2.37. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕАКТОРА НА ЭНЕРГОЗАТРАТЫ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ ОЧИСТКЕ ВОДЫ ОТ ФЕНОЛА

**О.Н. Маслова, В.И. Гриневич, А.Г. Бубнов**

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
“Ивановский государственный химико-технологический университет”,  
153000, Россия, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, [grin@isuct.ru](mailto:grin@isuct.ru)

Целью настоящей работы была оптимизация параметров ведения процесса очистки водных растворов от фенола в низкотемпературной плазме барьерного разряда путем варьирования размеров разрядной зоны.

Эксперименты показали, что основными параметрами, определяющими эффективность деструкции фенола в реакторе с коаксиальным расположением электродов (см. рис.), являются время контакта раствора с зоной плазмы, объемы разрядной зоны и зон послесвечения газа и жидкости, а также вкладываемая в разряд мощность ( $W$ ). Последняя в свою очередь определялась размерами активной зоны и в условиях эксперимента составляла 14,57 и 22,61 Вт

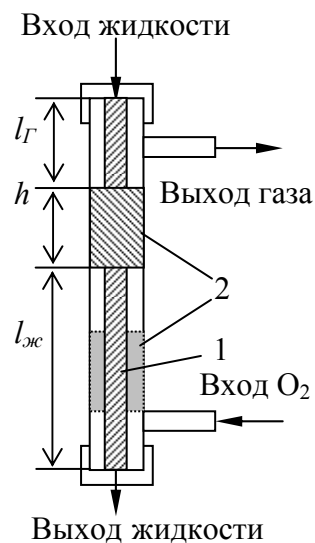


Рис. 1. Схема реактора. 1 – электрод из Al; 2 – изолированный стеклом электрод.

для разрядных зон длиной ( $h$ ) 6 и 12 см соответственно (зазор между электродами 2 мм). Оказалось, что при различных объемах зон разряда деструкция фенола на 95 % происходила при различных временах контакта раствора с плазмой ( $\tau_{\text{конт}}$ ) – см. табл.

Таблица

Энергозатраты на очистку воды от фенола ( $C_{\text{н}}=10$  мг/л) с эффективностью 95 % в плазме барьерного разряда

| $l_{\text{ж}}, \text{ см}$ | $h=6 \text{ см}, W=14,57 \text{ Вт}$ |                                               |                                         | $h=12 \text{ см}, W=22,61 \text{ Вт}$ |                                                   |                                         |
|----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------|
|                            | $\tau_{\text{конт}}, \text{ с}$      | $q_{\text{ж}}, 10^{-3}, \text{ м}^3/\text{ч}$ | $P, \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ | $\tau_{\text{конт}}, \text{ с}$       | $q_{\text{ж}}\cdot 10^{-3}, \text{ м}^3/\text{ч}$ | $P, \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ |
| 59                         | 210                                  | 61                                            | 240                                     | 243                                   | 52                                                | 432                                     |
| 43                         | 78                                   | 163                                           | 89                                      | 98                                    | 131                                               | 173                                     |
| 35                         | 52                                   | 247                                           | 59                                      | 89                                    | 143                                               | 159                                     |
| 20                         | 37                                   | 347                                           | 42                                      | 40                                    | 318                                               | 71                                      |
| 17                         | 30                                   | 426                                           | 34                                      | 29                                    | 437                                               | 52                                      |

Таким образом, результаты эксперимента показали возможность снизить энергозатраты ( $P$ ) на 92 % (с 432 до 34 Вт·ч/м<sup>3</sup>) без дополнительных конструктивных изменений экспериментальной установки. Отметим, что в данных условиях эффективность очистки реальных поверхностных сточных вод практически совпадает с полученной в условиях модельного эксперимента. Работа выполнена при поддержке гранта Минобразования РФ № А 03-2.11-382.

## 2.1.25. РАДИОЛИЗ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВОГО КАУЧУКА

**Ю.М. Милёхин, Д.Н. Садовничий, С.В. Мухачев, А.А. Коптелов,  
Т.А. Бестужева, Е.А. Бутенко, А.К. Кузьмичев**

Федеральный центр двойных технологий "Союз",  
г.Дзержинский Московской области, Россия, E-mail: fcdt@monnet.ru

С использованием методов газовой хроматографии и растровой электронной микроскопии исследованы радиационно-химические изменения структуры полиэфируретанового каучука, содержащего двойные С-С связи. Показано, что до дозы 50 кГр (гамма-облучение <sup>60</sup>Со) наблюдается практически линейное увеличение концентрации газообразных продуктов радиолиза, среди которых были идентифицированы СО<sub>2</sub>, СО и Н<sub>2</sub> с радиационно-химическими выходами соответственно 1.0, 0.14 и 0.18 молекул на 100 эВ поглощенной энергии.

Установлено, что исследуемый каучук при облучении сшивается (доза начала гель-образования составляет ~50 кГр).

Структуру поверхности и плоскостей среза исходного, облученного или отверженного ароматическим динитрилоксидом каучуков изучали на растровом электронном микроскопе JEOL с кратностью увеличения до 6000.

Обнаружено, что после травления облученного каучука в холодной плазме высокочастотного разряда или растворе  $\text{CCl}_4$  проявляются эффекты структурирования, отличные от наблюдаемых при его отверждении химическими инициаторами и вообще отсутствующие в необлученном каучуке (см. рисунок).

Обсуждается возможный механизм радиолиза.

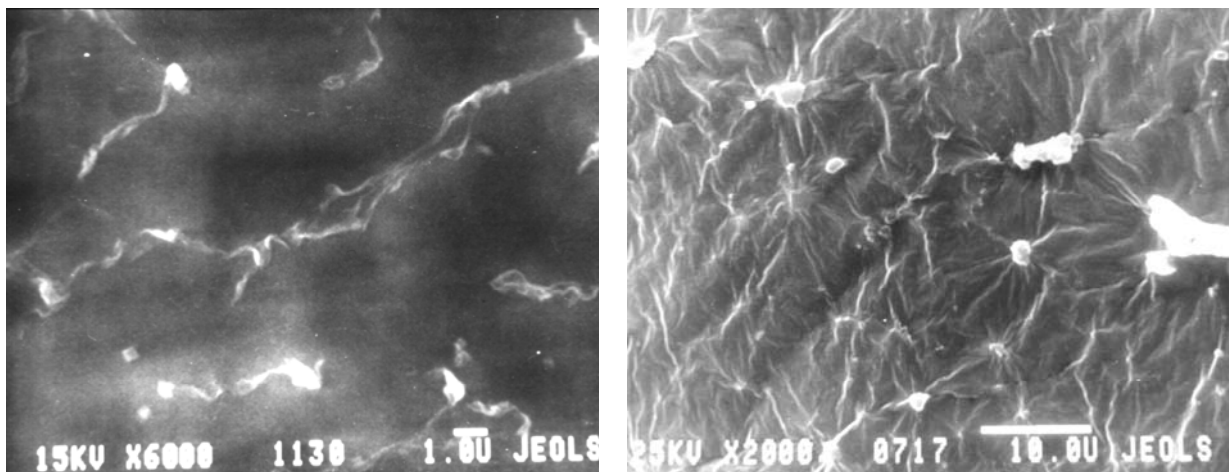


Рис. Микрофотографии поверхности каучука после травления облученного дозой 0.38 МГр (слева) и отвержденного ароматическим динитрилоксидом (справа).

### 1.2.7. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫМ МЕХАНИЗМАМ В ФОТО - И РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

*А.И. Михайлов, С.И. Кузина, В.А. Пахомова, И.А. Шилова*

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия E-mail:alfaim@icp.ac.ru

Рассмотрены новые подходы к изучению свободно-радикальных и электрон-транспортных процессов при радиационно-химическом и фотохимическом модифицировании и функционализации полимеров и наноматериалов. Обнаружены радиационно-стойкие материалы с высокосопрежженными структурами и радиационным выходом парамагнитных центров до  $10^{-3}$  1/100 эВ и менее. Рассмотрены наноразмерные радиационно-химические эффекты. Изучена радиационно-химическая эффективность новых радиопротекторных и антимуtagenных препаратов. Методами 3-см и 2-мм ЭПР-спектроскопии изучены концертные свободно-радикальные реакции при карбонизации природных и синтетических полимеров ( $\text{R}^{\cdot}_{\text{алкил}} \rightarrow \text{R}^{\cdot}_{\text{аллил}} \rightarrow \text{R}^{\cdot}_{\text{олигоен}} \rightarrow \text{R}^{\cdot}_{\text{полиен}}$ ) при низких температурах до 77 К, в т.ч. нитратцеллюлозные трековые детекторы  $\alpha$ -излучений (для ЧАЭС).

Разрабатываются радиационно-химические процессы химической переработки древесины и другого растительного сырья для целлюлозно-бумажной промышленности.

Изучены стадии зарождения и роста полимерной цепи при радикальной и ион-радикальной прививке на органические и неорганические подложки. Найдены условия регистрации высокоинформативных хорошо разрешенных (при 77 К) спектров ЭПР, в т.ч. с СТС на  $\gamma$ -атомах Н в  $R^{\cdot}_{\text{алкил}}$  полиуглеводов, изомеры ЦГД-радикалов ПС (орто-, пара-, мета-присоединения Н $^{\cdot}$ ), ЦГД-радикал при фотохлорировании  $C_6H_{12}$ , радикалы и ион-радикалы  $HO_3^{\cdot}$ ,  $^{\cdot}O_3$ ,  $Si^{\cdot}$ ,  $HSi^{\cdot}O$ ,  $>Si^{\cdot}H$ ,  $[>Si^{\cdot}O^-K^+]$ ,  $[>SiOK^{\cdot}]$ ,  $[>SiOAl^+O^{\cdot}]$ ,  $AlH_3(\gamma, \text{УФ}) \rightarrow [Al]^{\cdot}_n$ , смешанно-валентное состояние биядерных комплексов  $[Fe^{3+}Fe^{2+}]$  и т.д. Показано фотоцепное окисление полимеров до  $CO_2$  и  $H_2O$  с длиной кинетической цепи  $10^3$  и более.

Проведено радиационно-химическое модифицирование и функционализация углеродных наноматериалов (фуллерены, нанотрубки, нановолокна и др.) и получены их производные (в т.ч. водорастворимые формы). Рассмотрены радиационно-химические аспекты биомолекулярной эволюции РНК и ДНК. Разработаны альтернативные методы генерации свободных радикалов при низких температурах (вплоть до 40К и ниже) в многоцентровых синхронных реакциях без воздействия факторов ХВЭ ( $\gamma$ -,  $\beta$ -, УФ-облучение и др.). Работа поддержана РФФИ (Грант 02-03-33169)

### 1.2.3. КОНВЕРСИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛАЗМЕ, ГЕНЕРИРУЕМОЙ ИМПУЛЬСНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ И РАЗРЯДАМИ

***Ю.Н. Новоселов, И.Е. Филатов, Е.В. Кольман***

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия.

e-mail: [fil@iep.uran.ru](mailto:fil@iep.uran.ru)

Химические превращения непредельных органических соединений в плазме, ионизированной электронными пучками и разрядами представляют интерес для разработки новых технологий синтеза в газовой фазе и получения полимерных покрытий на подложках из металлов и диэлектриков. Отдельный интерес представляют плазмохимические технологии очистки воздушных выбросов, содержащих летучие непредельные органические соединения (ЛНОС) в газовой фазе. Непредельные соединения, содержащие в структуре кратные углерод-углеродные связи, обладают повышенной реакционной способностью, что определяет широкий спектр синтетических возможностей, с одной стороны, и высокую эффективность удаления их из газовых сред, с другой.

В настоящей работе проведены исследования и сделана попытка систематизации процессов превращения ЛНОС в газовых средах в плазме, генерируемой импульсными электронными пучками, несамостоятельными объемными разрядами и разрядами типа стримерной короны.

На примере ряда ЛНОС: стирола [1], акролеина, метилметакрилата и других соединений показана высокая степень конверсии при относительно малых энергозатратах. На базе построения экспериментальных зависимостей «введенная в газовую смесь энергия – концентрация ЛНОС» предлагается математическая макро-энергетическая модель, позволяющая выделить основные параметры, влияющие на процессы конверсии ЛНОС.

Найденные закономерности позволяют систематизировать данные, полученные с помощью электрофизических методов генерации низкотемпературной плазмы на различных установках, применительно к летучим соединениям разных классов. Это, в свою очередь, позволит выбрать наиболее эффективные методы и оптимизировать процессы проведения экспериментов по конверсии летучих органических соединений в плазме, генерируемой импульсными разрядами и электронными пучками.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. //ДАН. 2002. Т. 384. № 4. С. 1-5.

### 2.1.31. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ОБЛУЧЕННОГО ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИТОВ

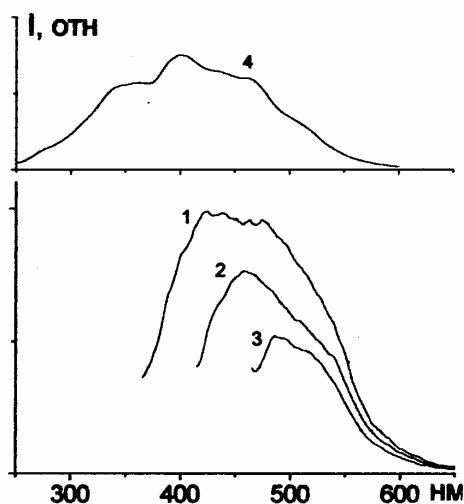
*Р.Н. Нурмухаметов, Д.И. Селиверстов, А.М. Сергеев, С.А. Хатинов*

ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Москва, Россия, ул. Воронцово поле, 10  
khatipov@cc.nifhi.ac.ru

Актуальной задачей современной радиационной химии является выяснение природы аномалий, наблюдающихся при облучении ПТФЭ вблизи температуры плавления кристаллитов. Настоящая работа посвящена

изучению структурных особенностей облученного ПТФЭ люминесцентными и спектрофотометрическими методами.

Блочные и пленочные образцы ПТФЭ подвергали воздействию  $\gamma$  - излучения вблизи температуры фазового перехода  $327^{\circ}\text{C}$  в условиях вакуума, а также при дозированном содержании молекулярного кислорода.





Исходный ПТФЭ практически не люминесцировал даже при коротковолновом возбуждении ( $\lambda = 230$  нм). Модифицированные образцы обнаружили интенсивную видимую флуоресценцию. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации кислорода имела экстремальный характер. Образцы, из которых до облучения был удален кислород и модифицированные при остаточном давлении  $10^{-3}$  мм.рт.ст., а также образцы, облученные при атмосферном давлении, флуоресценции в видимой области не обнаруживали.

На рисунке приведены спектры испускания облученного ПТФЭ при возбуждении светом с длинами волн 350 (кривая 1), 400 (кривая 2) и 450 нм (кривая 3). Зависимость спектра от длины волны возбуждающего света указывает на наличие в ПТФЭ разных оптических центров испускания. Об этом же свидетельствует спектр синхронного возбуждения флуоресценции (кривая 4).

Причиной возникновения флуоресцирующих центров в облученном ПТФЭ являются процессы образования сопряженных  $\pi$ -связей в полимерной цепи. Наиболее вероятными структурами нам представляются полиеновые цепочки различной конформации, содержащие от 2 до 13 сопряженных  $C=C$ -связей. Возможность образования таких структур при облучении ПТФЭ установлена впервые.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ РАДИОЛИЗ ПИКРАТА КАЛИЯ

***В.Х. Пак, СМ. Рябых***

Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия, ул. Красная е-е-  
e-mail: [pak@kemsu.ru](mailto:pak@kemsu.ru)

Пикрат (тринитрофенолят) калия (ПК) - нитроароматическое соединение  $C_6H_2(NO_2)_3OK$ , являющееся энергетическим взрывчатым веществом. Помимо взрывного, он способен претерпевать все виды медленного твердофазного разложения при постоянном воздействии внешнего энергетического фактора (тепло, свет, излучения, электромагнитные поля), и потому представляет интерес для физики и химии твердого тела как модельная система. В настоящей работе описываются результаты исследований образования и трансформации парамагнитных центров, возникающих в ПК при низкотемпературном облучении. Облучение проводили на установке РХМ- $\gamma$ -20 при температуре (307 К) центрального канала и при температуре жидкого азота. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре "РЭ-1301" с частотой модуляции 100 кГц и при комнатной температуре и 77 К. Облучение монокристаллов ПК  $\gamma$  - квантами при 77 К генерирует сигнал ЭПР. Это - широкий (1,45 мТл), изотропный асимметричный синглет с неразрешенной СТС обозначенный нами как ПЦ-0. При размораживании от 77 К до

комнатной температуры ПЦ-0 необратимо и полностью гибнет при критической температуре 230-235 К. До температуры 95 К интенсивность сигнала резко уменьшается и при достижении 140 К кривая гибели выходит на стационар, а при достижении  $T_{кр}$ , сигнал исчезает практически мгновенно. При этом не возникает новый сигнал ЭПР. Однако, в ходе хранения облученного при 77 К кристалла при 298 К через ~1 час в нём вновь регистрируется сигнал ЭПР, полностью идентичный ПЦ образующихся при комнатной температуре и идентифицированный ранее нами как 2,6 - динитро – n- хинон и  $O^{\cdot-}$ . В ходе облучения при 77 К в спектре ЭПР начинает проявляться сверхтонкая структура обусловленная радикалами идентифицированные нами как 2,6 – динитро-n- хинон и имипоксильный радикал в пара и орто положении.

В ходе размораживания, при критической температуре  $T_{кр}=230$  К, сигнал ПЦ-0 исчезает, но это не рекомбинация, не релаксация, а трансформация ПЦ-0 в некоторый активный промежуточный продукт-Х, не дающий сигнал ЭПР. Эта реакция пороговая критическая энергия, соответствующая  $T_{кр}$  составляет около 0,02 эВ. Поскольку при и этом неспаренный электрон не исчезает, а лишь его орбиталь трансформируется в положение, при котором сигнал ЭПР не регистрируется, то, скорее всего, Х-продукт- это переориентация ПЦ-0 из стабильного положения в идеальной кристаллической решетке (П) в некоторое другое метастабильное положение. Поскольку ПЦ-0 меньше по размерам чем П, а решетка ПК рыхлая, то такой разворот ПЦ-0 принципиальных возражений не вызывает. Наличие свободного объема делает возможным перестроение структуры пикрат-радикала в более реакционно-способную за счет трансформации одной из групп  $NO_2$  в нитритную группу.

Обсуждается механизм образования и трансформации ПЦ в процессе облучения и низкотемпературного отжига.

## **2.1.27. ПЕРЕСТРОЙКА ДИБЛОЧНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОД $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЕМ**

***Л.Н. Панкратова, Л.Т. Бугаенко***

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
119899 Москва, Воробьевы горы E-mail:pankratova@rc.chem.msu.ru

Отмечено, что диблочные полидиметилфенилсилсесквиоксановые блок-сополимеры (БСП) отличаются от полиблочных БСП по следующим параметрам: 1) надмолекулярной структуре – полиблочные БСП распределены в виде плотно расположенных глобул, диблочные представляют бесструктурную матрицу; 2) теплофизическим параметрам и 3) по межплоскостным расстояниям, определяемым рентгенографически. При

облучении диблочных БСП наблюдается перестройка структуры: по данным ДСК исчезают пики холодной кристаллизации и плавления, характерные для полидиметилсилоксана, а электронно-микроскопические данные (ЭМ) показывают наличие упорядоченных глобулярных образований.

Цель работы – рентгенографическим методом показать как в диблочных силоксановых полимерах проявляется перестройка под  $\gamma$ -облучением.

Изучены диблочные полидиметилфенилсилсесквиоксановые БСП общей формулы  $\{-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_m\{-(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5})_a\cdot[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}\cdot(\text{OH})]_{1-a}\}_n$  с соотношением ПДМС и ПФССО блоков (m:n) 40:10 и 40:20. Данные ЭМ показали, что в исходном состоянии оба БСП представляют бесструктурные матрицы с редко расположенными в поле обзора глобулярными образованиями. В процессе облучения при образовании поперечных сшивок эти образования приобретают форму правильных глобул, их становится больше и они равномерно заполняют поле обзора. Рентгенографические исследования дополняют данные ЭМ. Рентгенографически были изучены гомополимеры ПДМС и ПФССО, и блок-сополимер 4010, облученный в вакууме дозами 100 и 500 кГр. Доза 100 кГр выбрана, поскольку это доза гелеобразования силоксановых БСП и при ней отмечен второй пик плавления при изучении температурных переходов в силоксановых БСП 4010 и 4020. Доза 500 кГр – преддеструкционная доза.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре “ARL X'TRA” фирмы THERMO “Electron” (USA, Switzerland) при комнатной температуре. Согласно дифрактограммам исходные ПДМС, ПФССО и БСП 4010 имеют максимумы при  $2\theta = 8,5$  и  $20$ . В облученном дозами 100 и 500 кГр БСП 4010, т.е. при дозах выше дозы гелеобразования, дифракционные максимумы выражены более четко и появляется 3 максимум. Таким образом, методами ЭМ, ДСК и рентгенографическим показано, что структура диблочных силоксановых блок-сополимеров под действием  $\gamma$ -излучения в вакууме заметно изменяется.

## 2.1.21. РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИЛОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРАХ

*Л.Н.Панкратова<sup>1</sup>, А.В.Руднев<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119899 Москва, Воробьевы горы E-mail: Pankratova@rc.chem.msu.ru

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт геохимии и аналитической химии ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, 117975 Москва, ул. Косыгина, 19

Методами капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) и УФ-спектрофотометрии изучены дозные зависимости радиационно-индуцированных изменений в олигофенилсилсесквиоксане (ОФССО) и силоксановых блок-сополимерах общей формулы  $\{-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_m\{-(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5})_a\cdot[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}\cdot(\text{OH})]_{1-a}\}_n$

$[C_6H_5SiO_{1,5}]_a \cdot [C_6H_5 SiO \cdot (OH)]_{1-a} \}_n$  – БСП с соотношением гибких и жестких звеньев  $m:n = 40:10$  и  $20:5$ . Отметим, что БСП 40:10 – диблочный, т.е. состоит в среднем только из двух блоков: ПДМС и ПФССО; БСП 20:5 – полиблочный (8-10 блоков каждого типа). Для исследования силоксанов методом КЗЭ в качестве растворителя использован бензол с применением двух буферных растворов – ( $pH=9,18$ ) и ( $pH=6,86$ ). Разделение проводилось по их молекулярным массам при дозах  $\gamma$ - излучения 10-100 кГр, поскольку дозы  $\sim 100$  кГр дозы начала гелеобразования. При анализе образцов ПФССО и БСП 20:5 и 40:10 (дозы 70-100 кГр) обнаружена широкая неразделенная полоса выхода продуктов ( $pH=9,18$ ). По-видимому, при этих дозах в БСП образуется не полностью сформированный гель – «предгель»; при использовании буферного раствора с  $pH=6,86$  удалось разделить эту полосу на три уширенных пика: со временем выхода 10-12 мин и площадью 18,27%, 16 мин – 24,23 и 18 мин – 22,51%.

Вероятность образования такого «предгеля» получила подтверждение в работе [1] при изучении тепловых характеристик БСП 40:10 и 20:5 методом ДСК, которые резко менялись при дозах  $\sim 100$  кГр. При ЭМ исследовании БСП 40:10 характер матрицы также менялся от бесструктурной матрицы с редкими глобулярными образованиями на матрицу с регулярно расположенными глобулами.

При помощи УФ-спектрофотометрии получены данные (растворитель - циклогексан), что при дозах 10-100 кГр образование геля в БСП происходит преимущественно только в ПДМС-блоках, поскольку убыли фенильных групп или размытия полос поглощения фенильных групп не наблюдалось. В УФ спектрах облученного ПФССО наблюдается размытие полос фенильного хромофора и убыль фенильных групп; по-видимому, образовавшийся при радиолизе ПДМС блоков атомарный водород не достигает блоков ПФССО.

1.Панкратова Л.Н., В.С. Тихомиров В.С., Оболонкова Е.С., Бугаенко Л.Т.// Химия высоких энергий. 2002. Т.36. № 1, С.13.

#### **ПЛ.4. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛАЗЕРОВ НА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ В СОВРЕМЕННЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ**

***А.К.Петров***

Институт химической кинетики и горения СО РАН, ул. Институтская 3,  
Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: [petrov@ns.kinetics.nsc.ru](mailto:petrov@ns.kinetics.nsc.ru)

В новом столетии химики имеют шанс использовать новое достижение физиков- лазеры на свободных электронах (ЛСЭ). Этот универсальный источник излучения действует на базе ускорителя электронов. Пролетая через

ячейку со знакопеременным магнитным полем (ондулятор), релятивистские электроны генерируют излучение от микроволн до вакуумного ультрафиолета в зависимости от энергии электрона и периода ондулятора. Длительность такого микроимпульса может быть около  $10^{-12}$  сек, а его энергия - более  $10^{-2}$  Дж. Средняя мощность таких установок может достигать  $10^6$  Вт.

Поскольку излучение ЛСЭ перекрывает электронные, колебательные и вращательные переходы в молекулах, появляется возможность исследовать реакции возбужденных молекул и радикалов, проводить селективные реакции и разделение изотопов и изомеров, очистку веществ от примесей, модификацию поверхности полимеров, следить за быстрыми процессами, проводить синтез по выбранной связи в молекулах и т.д.

Первые результаты подтверждают идею использования ЛСЭ для чистой и прикладной химии. Некоторые примеры такого успешного использования будут доложены.

По решению Президиума СО РАН силами нашего Института и Института ядерной физики создан Сибирский Центр фотохимических исследований на базе ЛСЭ, который был разработан в ИЯФ. Этот лазер будет генерировать монохроматическое излучение с плавной перестройкой от 1 до 50 мкм в виде импульсов длительностью  $10^{-10}$  -  $10^{-11}$  сек и энергией  $10^{-3}$  Дж. Это позволит селективно воздействовать на любое колебание в молекулах и открывает новые широкие возможности для лазерного контроля химических реакций.

### **1.3.6. РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И УСТАНОВКИ СВЧ-ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ИНФИЦИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Е.А. Подзорова, В.Б. Тарабан, Н.Н. Кузьма, С.Я. Майданский,  
А.Ю. Хуако*

Обнинский Центр Науки и Технологий; [ocst@obninsk.org](mailto:ocst@obninsk.org); г.Обнинск, Россия.

Универсальным и наиболее надежным способом обеззараживания различных материалов являются лучевые методы. Сущность этих методов заключается в воздействии излучения на инфицированные материалы, в результате чего происходит гибель всех микроорганизмов.

Цель работы - оптимизация процесса лучевой дезинфекции подбором физико-химических факторов, сенсibiliзирующих процесс и снижающих как общие энергетические затраты, так и количества необходимых добавок.

С этой целью проведены исследования по выбору необходимых для обеззараживания мощностей доз излучения и энергозатрат СВЧ – генераторов

в зависимости от инициальной контаминации, вида штаммов культур микроорганизмов, а также от состава обрабатываемых материалов.

В результате подобраны условия для снижения удельных энергетических затрат лучевой дезинфекции. Установлено, что одним из факторов, сенсibiliзирующих процесс обеззараживания, является добавка в облучаемый материал различных соединений (сенсibiliзаторов). Разработана технология обеззараживания инфицированных материалов, которая имеет важные преимущества по сравнению с существующими методами:

- Энергетические затраты:
  - 1) на порядок ниже, чем при высокотемпературной обработке;
  - 2) в 3-4 раза ниже, чем в аналогичных импортных установках.
- Обработку легко автоматизировать, контролировать и вести процесс в непрерывном режиме.
- Экологическая безопасность метода (не используются и не образуются токсичные для человека и вредные для окружающей среды соединения).
- Обеззараженные дезинфекцией медицинские и другие отходы, в зависимости от их вида, утилизируются.

По такой технологии обеззараживаются материалы, зараженные всеми возможными видами бактериальных и вирусных инфекций.

#### Параметры установки

|                       |                 |
|-----------------------|-----------------|
| Производительность    | 20 кг/ч         |
| Размеры               | 1200x535x565 мм |
| Масса                 | 50 кг           |
| Потребляемая мощность | 2,5 кВт         |
| Объем камеры          | 150 л           |

## 2.1.22. РАДИАЦИОННО ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА

*А. П. Поликарпов*

Институт физико-органической химии, г. Минск, Беларусь, shunkevich@ifoch.bas-net.by

Прививочная полимеризация виниловых мономеров к полиэтилену (ПЭ) и полимераналогичные превращения его привитых сополимеров являются эффективным методом модифицирования ПЭ.

Цель работы – выяснение влияния природы прививаемого мономера, степени прививки и полимераналогичного превращения на теплостойкость привитого сополимера. На пленки ПЭ прививали акриловую кислоту (АК) и стирол с добавкой дивинилбензола с использованием радиационного инициирования ( $\gamma$ -установка РХМ- $\gamma$ -20) прививки. Выбор мономеров обусловлен различием в теплостойкости полимеров, образующихся при их

полимеризации. Пленки ПЭ с привитым стиролом и сополимером стирола и дивинилбензола подвергали полимераналогичному превращению – сульфированию. Распределение привитой полиакриловой кислоты и сульфогрупп по сечению пленки исследовали путем изучения срезов окрашенных родамином-с пленок под микроскопом. Теплостойкость привитых и сульфированных пленок исследовали термомеханическим анализом на приборе УИП-70.

Показано, что теплостойкость ПЭ значительно повышается при прививке полярного мономера АК и после сульфирования пленки ПЭ с привитым сополимером стирола и дивинилбензола, что проявляется на термомеханических кривых в виде площадки высокоэластичности при температурах, превышающих температуру плавления ПЭ. Мерой теплостойкости может служить высота площадки высокоэластичности. Теплостойкость возрастает с увеличением степени прививки.

Структура привитого сополимера характеризуется микрогетерогенностью. Повышение теплостойкости наблюдается при снижении молекулярной подвижности цепей ПЭ, фиксированных полярными привитыми структурами полиакриловой кислоты или сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола.

#### **2.1.20. РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПОЛУЧЕНИИ ВОЛОКНИСТЫХ КАТИОНИТОВ ФИБАН К-1 И ФИБАН К-4**

*А. П. Поликарпов, А. А. Шункевич, В. С. Солдатов*

Институт физико-органической химии, г. Минск, Беларусь,  
[shunkevich@ifoch.bas-net.by](mailto:shunkevich@ifoch.bas-net.by)

Прививочная полимеризация на волокнах полипропилена (ПП) акриловой кислоты (АК) и стирола с последующим сульфированием привитых цепей полистирола позволяет получать ионообменные материалы – волокнистые катиониты, которые применяются в фильтрах очистки питьевой воды и фильтрах очистки воздуха от аммиака.

Прививку проводили на промышленно производимые волокна ПП текс 0,33 с длиной резки 65-75 мм. Для получения карбоксильного катионита Фибан К-4 ПП волокна облучали на воздухе на  $\gamma$ -установке УГУ-420 при дозе 70 кГр и средней мощности дозы 0,5 Гр/с. Прививку вели при комнатной температуре в водных растворах АК в присутствии соли Fe (II) в эмалированных стальных реакторах объемом 160 л. Отработанный раствор скачивали в мерник и использовали после доукрепления для следующих циклов прививки. Привитое волокно отмывали водой от гомополимера и



остатков мономера. Степень прививки составляла 50–80 %. По разработанной технологии на опытной установке можно получать 2 т в год Фибан К-4.

Прививочную сополимеризацию стирола с дивинилбензолом на ПП волокнах осуществляли методом прямого облучения волокон и водно-мономерной смеси во вращающихся стальных емкостях. При дозе облучения 70 кГр степень прививки составляла 100–110 %, конверсия мономера 95–99 %. Исследовали влияние условий прививки и последующего сульфирования привитых волокон на свойства сульфокатионита.

Структуру катионитов изучали методом электронной микроскопии. На катиониты разработаны и утверждены ТУ РБ, имеются удостоверения о государственной гигиенической регистрации РБ.

### **1.3.4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫХ УСТАНОВОК**

***А. В. Пономарев, И. Е. Макаров***

Институт физической химии Российской Академии наук, Москва, Россия

Ленинский просп., 31. E-mail: [ponomarev@ipc.rssi.ru](mailto:ponomarev@ipc.rssi.ru)

В 1996-2000 годах Институт физической химии РАН участвовал в разработке и опытно-промышленной эксплуатации двух пилотных установок:

- установка (У1) для электронно-лучевой обработки производственных стоков Индустриального красильного комплекса в г. Тэгу (Южная Корея) на базе ускорителя ЭЛВ-4;
- установка (У2) электронно-лучевой конверсии газообразных углеводородов на Шкаповском ГПЗ в Башкирии (АНК «Башнефть») на базе ускорителя «Аврора-9Б».

Установка У1 (производительность по сточной воде 1000 м<sup>3</sup>/сутки) рассчитывалась на условия принудительной подачи стока в зону облучения ускоренными электронами с энергией 1 МэВ и последующую биохимическую дообработку стока. В проекте установки использовались оригинальные технические и технологические решения по:

- согласованию пространственного распределения стока и излучения в зоне облучения;
- размещению коммуникаций в реакционном бункере;
- утилизации озона, возникающего в условиях воздушного охлаждения выпускного окна ускорителя;
- согласованию эффекта радиолиза и условий биохимической обработки стока.

Установка У1 является прототипом более крупной (промышленной) установки производительностью 10000 м<sup>3</sup>/сутки, создаваемой в настоящее время на том же предприятии в рамках специального проекта МАГАТЭ.



Установка У2 ориентирована на облучение потока газообразных углеводородов (до 1 м<sup>3</sup>/с) в полом реакторе, пристыкованном непосредственно к выпускному окну ускорителя (площадь выпускного окна 2000×60 мм). Газ облучался электронами с энергией 400 кэВ в циркуляционном режиме при непрерывной сепарации конденсируемых продуктов и избыточного водорода. На данной установке использовался ускоритель «Аврора-9Б», который, в отличие от ускорителя ЭЛВ-4, имеет водяное охлаждение выпускного окна.

В настоящей работе анализируется опыт эксплуатации установок У1 и У2 в различных режимах и обсуждается ряд технологических аспектов, представляющих интерес при разработке электронно-лучевых установок.

### **1.2.8. РАДИОЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ГАЗООБРАЗНЫХ АЛКАНОВ**

***А. В. Пономарев, И. Е. Макаров, А. В. Блуденко***

Институт физической химии Российской Академии наук, Москва, Россия  
Ленинский просп., 31. E-mail: [ponomarev@ipc.rssi.ru](mailto:ponomarev@ipc.rssi.ru)

Исследован радиолиз природных и модельных смесей газообразных алканов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>. Облучение проводили электронным потоком с энергией 400 кэВ при избыточном давлении 0,3 ат в стальном реакторе. Использовался циркуляционный режим облучения – газовая смесь в цикле последовательно облучалась и освобождалась от конденсируемых продуктов и избыточного водорода. Перед возвратом в реактор потеря давления компенсировалась за счет притока свежего газа.

Равновесный состав облучаемой смеси, независимо от исходного состава газа, характеризуется преобладанием метана и этана (~ по 40 % мас.). В свою очередь, массовые доли алканов C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> находятся в соотношении ~9:3:1. Средняя молярная масса облученного газа стремится к величине М.В.≈24-25 г/моль. В процессе облучения тяжелых газовых смесей, таких как попутный нефтяной газ и технический пропан (М.В.<sub>0</sub>=42,8÷43,3), наблюдается неуклонное снижение молярной массы. В свою очередь, облучение природного газа, исходно обогащенного метаном, приводит к увеличению молярной массы.

Конденсаты, синтезируемые в процессе облучения, имеют среднюю молярную массу 100÷128 г/моль и представляют собой смеси более 100 изомеров C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> с разветвленной структурой. Содержание линейных алканов в конденсатах не превышает 0,2 %. В образовании конденсируемых алканов значительную роль играют молекулы газообразных алкенов. Их реакции с исходными алкильными радикалами приводят к образованию более крупных радикалов. Как следствие, значительная часть конденсатов представлена алканами с молярной массой, втрое превышающей молярную массу исходного

газа, что обусловлено рекомбинацией исходных и укрупненных алкильных радикалов. Выход конденсата при нормальных условиях для сырья со средней молекулярной массой 35-45 г/моль составляет 0,12-0,23 кг/кВт·ч. При увеличении температуры выход конденсата возрастает.

При облучении газов, содержащих воду, в состав конденсатов входят также алифатические спирты и простые эфиры. Практически важной характеристикой всех конденсатов является весьма высокое октановое число. Это предопределяет возможность применения конденсатов в качестве эффективной антидетонационной добавки к моторным топливам.

### **2.3.10. ЗАЩИТНО-СТИМУЛИРУЮЩИЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ПРЕДПОСЕВНОЙ ОБРАБОТКИ СЕМЯН НА ОСНОВЕ ВОДНО- ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ РАДИАЦИОННО- МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

***Ф.И. Привалов, Л.П. Круль, Г.Н. Шанбанович, Л.Ф. Кабашикова,  
Д.В. Кракодеев, А.В. Жук, Е.К. Фомина, Ю.И. Матусевич***

Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь,  
220050 Минск, ул. Ленинградская, 14, e-mail [hmc@bsu.by](mailto:hmc@bsu.by)

В последнее время все более широкое применение в растениеводстве находят защитно-стимулирующие составы для предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур, которые, наряду со средствами защиты растений, регуляторами их роста, микро- и макроэлементами содержат полимерный пленкообразователь, фиксирующий активные компоненты состава на поверхности семян. Наличие полимерного пленкообразователя решает экологические проблемы защиты окружающей среды, поскольку предотвращает нежелательное осыпание препаратов с обработанных семян, а также позволяет снизить расход дорогостоящих и токсичных ядохимикатов.

В настоящем сообщении рассмотрены вопросы, относящиеся к радиационно-химическим процессам получения полимерных пленкообразователей для защитно-стимулирующих составов, а также создания и практического использования последних.

В качестве основы полимерных пленкообразователей используются линейные водорастворимые полимеры, макромолекулы которых содержат амидные и карбоксилатные функциональные группы. Облучение осуществляется в водных растворах. Изучено влияние химического состава раствора и условий облучения на совместимость полимерных пленкообразователей с активными компонентами защитно-стимулирующих составов, их реологические свойства и эффективность использования полученных составов при выращивании зерновых культур в лабораторных, полевых и производственных опытах.

## 2.1.19. РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ К ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫМ ВОЛОКНАМ В ПРИСУТСТВИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОМОНОМЕРОВ

*Л. М. Пригожаева, А. П. Поликарпов, А. А. Шункевич, В. С. Солдатов*

Институт физико-органической химии, г. Минск, Беларусь, [shunkevich@ifoch.bas-net.by](mailto:shunkevich@ifoch.bas-net.by)

Прививочная полимеризация акриловой кислоты (АК) к полипропиленовым (ПП) волокнам позволяет получать волокнистые катиониты, применяемые для очистки воды и воздуха от вредных примесей.

Сшивание ионитов способствует повышению их химической стойкости. В связи с этим, в работе исследован процесс радиационной прививочной полимеризации АК при температурах 284 К и 353 К к предварительно облученным на воздухе (установка РХМ-  $\gamma$ -20,  $\gamma$ -лучи  $^{60}\text{Co}$ , 60 кГр, 0,73 Гр/с) ПП волокнам в присутствии 2 % этиленгликольдиметакрилата (ЭГДМ), метиленбисакриламида (МБАА) и дивинилбензола (ДВБ).

Прививку осуществляли при модуле 7 в присутствии 2,7 мг/мл соли Мора из 20 %-ных водных растворов АК, а в случае сополимеризации с ДВБ – из раствора состава этиленгликоль : АК :  $\text{H}_2\text{O}$  = 5:4:1. Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица. Параметры прививки и свойства карбоксильных катионитов\*

| Сомономер | $\Delta P$ , % | $\Gamma$ , % | $\Delta P_{\text{АК}}$ , % | К, % | $\Xi$ , % | СОЕ, мг-экв/г |
|-----------|----------------|--------------|----------------------------|------|-----------|---------------|
| 284 К     |                |              |                            |      |           |               |
| —         | 53,7           | 35,3         | 38,4                       | 73,7 | 52,1      | 4,4           |
| ЭГДМ      | 73,2           | 21,4         | 52,3                       | 73,7 | 71,0      | 5,2           |
| МБАА      | 87,0           | 20,0         | 62,1                       | 82,1 | 75,6      | 5,9           |
| 353 К     |                |              |                            |      |           |               |
| —         | 55,7           | 42,6         | 39,8                       | 82,4 | 48,3      | 4,5           |
| ЭГДМ      | 46,2           | 24,7         | 33,0                       | 57,7 | 57,2      | 4,2           |
| МБАА      | 58,7           | 28,4         | 41,7                       | 70,1 | 59,5      | 4,8           |
| ДВБ       | 90,5           | 7,2          | 32,3                       | 39,5 | 81,8      | 5,9           |

\*  $\Delta P$  – степень прививки, количество привитой АК в % от массы исходного ПП; СОЕ – статическая обменная емкость;  $\Gamma$  – количество гомополимера в растворе в % исходной массы АК;  $\Delta P_{\text{АК}}$  – количество привитой АК в % от исходной массы АК; К – конверсия мономера:  $K = \Gamma + \Delta P_{\text{АК}}$ ;  $\Xi$  – эффективность прививки,  $\Xi = (\Delta P_{\text{АК}}/K) \cdot 100\%$ .

Таким образом, показано, что добавка бифункциональных сомономеров приводит к увеличению эффективности прививки и снижению количества гомополимера в растворе. При этом для ЭГДМ и МБАА при 284 К заметно

повышается степень прививки, а при 353 К она практически не изменяется. Кроме того, впервые показана возможность проведения прививки АК в присутствии ДВБ из смешанных растворов с этиленгликолем.

### 2.2.23. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОФАЗНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgHal НА ИХ ФОТОСВОЙСТВА

*Е.В. Просвиркина, А.Б. Абишева, Т.А. Ларичев, Б.А. Сечкарев*

Кемеровский Государственный Университет, г. Кемерово, Россия

[sensitivlab@kemsu.ru](mailto:sensitivlab@kemsu.ru)

Одной из важных проблем в современной фотографической практике, является повышение светочувствительности микрокристаллов (МК) галогенида серебра. По данным патентной литературы, перспективной возможностью повышения светочувствительности является создание протяженных дефектов кристаллической решетки подповерхностной области МК AgBr путем введения раствора иодида калия на заключительной стадии роста МК. Сведения о механизме и кинетике процесса роста подобных МК и способах достижения чувствительности эмульсий остаются невыясненными.

Были получены 4 типа фотоэмульсий, содержащие микрокристаллы типа А, В, С, D. Эмульсии отличались способом введения иодид-ионов перед кристаллизацией оболочки, что привело к различию в распределении иодида в оболочке ПМК. При синтезе эмульсии А проводилось импульсное введение раствора иодида. При синтезе эмульсии В способом последовательного введения иодида и роданида калия создавали зоны с повышенным содержанием иодида серебра и роданида серебра. При синтезе эмульсии С был использован способ создания зон путем формирования латеральной оболочки AgBr(I) и импульсного введения иодида. В микрокристаллы типа D иодид-ионы вводили совместно с бромид-ионами в процессе кристаллизации оболочки.

Далее фотографические эмульсии всех типов подвергали сернисто-золотой сенсibilизации в присутствии роданида калия по общепринятой методике. Наилучшие сенситометрические характеристики приведены на рисунке 1. Как видно из рисунка, наиболее светочувствительны образцы эмульсии с МК типа А.

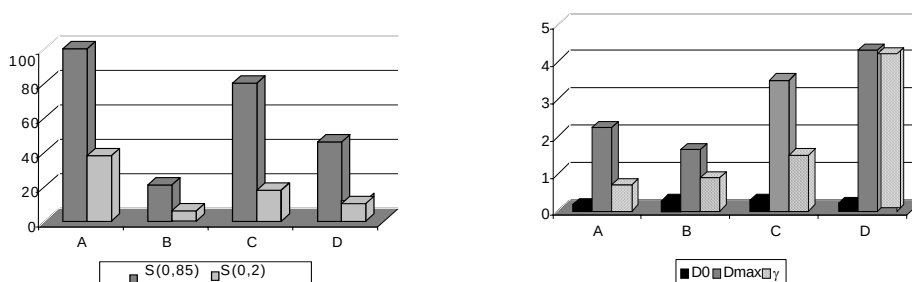


Рис.1. Сенситометрические характеристики фотослоев исследуемых эмульсий

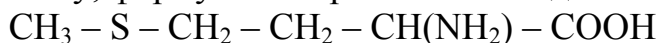
Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сравнить эффективность методов создания зон, обогащенных иодидом, с точки зрения фотографических характеристик, а также перспективность комбинирования этих методик.

#### **2.2.24. ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОНА НА ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ПЛОСКИХ МИКРОКРИСТАЛЛАХ AgBr ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА**

*А.П.Проценко, Ю.Р. Спирина, Б.А. Сечкарев*

Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия  
[sensitivlab@kemsu.ru](mailto:sensitivlab@kemsu.ru)

В настоящее время известны сотни органических соединений, способных вызывать модификацию роста кристаллов. Модификатором роста может выступать и желатина, а точнее некоторые аминокислоты, входящие в ее состав. Окисление желатины приводит к окислению некоторых входящих в ее состав аминокислот, что влияет не столько на дисперсионные характеристики получаемых плоских микрокристаллов (ПМК), сколько на светочувствительность фотослоев на их основе. Главная роль здесь приписывается метионину, формула которого имеет вид:



Эксперименты проведенные Маскаски позволяют предположить, что эффект желатины как модификатора роста обуславливается образующейся в результате окисления метионина сульфоновой группой. На основании этого можно предположить, что соединения, содержащие сульфоновую группу, так же могут выступать в роли модификатора роста ПМК AgHal. Проведенные ранее эксперименты показали отсутствие действия таких веществ, в частности диметилсульфона  $\text{CH}_3 - \text{SO}_2 - \text{CH}_3$  (ДМС), на дисперсионные характеристики плоских МК AgHal. Но в этих работах не было описания результатов влияния ДМС на фотографические характеристики ПМК AgBr.

Поэту целью данной работы было изучить действие ДМС на фотографические свойства фотослоев на основе ПМК AgBr.

Из анализа полученных результатов можно сделать вывод о том, что большое влияние на результат оказывает то, на какой стадии синтеза был введен ДМС. Введенный на стадии синтеза мелкозернистой эмульсии, ДМС оказывал антиувлажняющее действие на фотослои на основе ПМК AgBr. А введенный на стадии физического созревания почти в два раза увеличивал светочувствительность получаемых фотослоев.

Для того чтобы объяснить получившиеся результаты мы для начала попытались выяснить, как поведет себя ДМС в нашей системе. После проработки соответствующей литературы было установлено, что: ДМС, в нашей системе,

является химически инертным. Следовательно, единственным способом влияния ДМС на фотографические характеристики ПМК AgBr является физическая адсорбция на поверхности ПМК и ее модификация.

После проведения серии экспериментов по изучению адсорбции ДМС на ПМК AgBr, при помощи регистрации ИК-спектров, было установлено, что он адсорбируется на ПМК независимо от вида поверхности, времени введения и величины рВг системы.

### **2.2.30. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОЛИЗА ГЕТЕРОСИСТЕМ «АЗИД СВИНЦА – КАДМИЙ»**

***С.В. Расматова***

Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

**E-mail: epsur@kemsu.ru**

Среди разнообразных светочувствительных соединений азид свинца занимает особое место. Относительно несложный состав и структура, высокая fotocувствительность, значительный внутренний фотоэффект, простой состав конечных продуктов фоторазложения делают его удобным модельным объектом исследований. Постановка подобных исследований, наряду с их технической актуальностью, может быть полезным инструментом для выяснения механизма процесса разложения твердых тел.

Азид свинца марки Аб ( $\text{PbN}_6(\text{Ab})$ ) синтезировали, быстрым (в течение 1 - 2 минут) сливанием «струи в струю» водных 0.2 н растворов  $\text{NaN}_3$  и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (х.ч.) при рН 3 и  $T = 293$  К. Гетеросистемы  $\text{PbN}_6(\text{Ab})\text{--Cd}$  готовили: перемешиванием дозированных количеств  $\text{PbN}_6(\text{Ab})$  и кадмия в этиловом спирте, с последующей сушкой и прессованием таблеток при давлении  $1 \times 10^3$  кг  $\times$  см<sup>-2</sup> и нанесением тонких пленок кадмия на таблетки  $\text{PbN}_6(\text{Ab})$ , методом термического испарения в вакууме ( $P = 1 \times 10^{-4}$  Па), используя вакуумный универсальный пост (ВУП-5М). Толщина пленок кадмия варьировалась в пределах 500–1500 Å.

Масс-спектрометрическим и спектрофотометрическим методами исследованы кинетические и спектральные закономерности формирования продуктов фотолиза гетеросистем  $\text{PbN}_6(\text{Ab})\text{--Cd}$  в зависимости от интенсивности падающего света ( $7.95 \times 10^{14} \div 5.56 \times 10^{16}$  квант  $\times$  см<sup>-2</sup>  $\times$  с<sup>-1</sup>). Создание гетеросистем  $\text{PbN}_6(\text{Ab})\text{--Cd}$  наряду с уменьшением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения  $\text{PbN}_6(\text{Ab})$  приводит к расширению области спектральной чувствительности  $\text{PbN}_6(\text{Ab})$ , а предварительная обработка их светом  $\lambda = 365$  нм приводит к увеличению скорости фотолиза и фототока. В результате анализа вольтамперных характеристик, контактной фото-ЭДС, контактной разности потенциалов построены диаграммы энергетических зон и предложена модель фотолиза

гетеросистем  $\text{PbN}_6(\text{Ab})\text{-Cd}$ , включающая генерацию, рекомбинацию, перераспределение неравновесных носителей в контактном поле, формирование микрогетерогенных систем  $\text{PbN}_6(\text{Ab})\text{-Pb}$  (продукт фотолиза) и образование азота. Показано, что диффузия подвижной анионной вакансии к нейтральному центру лимитирует процесс фотолиза гетеросистем  $\text{PbN}_6(\text{Ab})\text{-Cd}$ .

#### **2.2.19. СТАЦИОНАРНЫЕ И КОРОТКОЖИВУЩИЕ ПРОДУКТЫ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 3,5-ДИГИДРОКСИТОЛУОЛА**

*А.А. Ревина<sup>1</sup>, О.Г. Ларионов<sup>2</sup>, В.И. Золотаревский<sup>1</sup>, Г.М. Зими́на<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

119071 Москва, Россия, Ленинский просп., 31 стр.5. E-mail: revina@mail333.com

<sup>2</sup>Институт физической химии РАН 119991 Москва, Россия, Ленинский просп., 31

Проведены комплексные исследования стационарных и короткоживущих продуктов окисления азирированных водных растворов 3,5-дигидрокситолуола ( $\text{C}_7$ ) под действием двух видов излучения: гамма квантов и ускоренных электронов. Для идентификации стабильных продуктов радиолиза использованы спектрофотометрические и хроматографические методы; регистрация короткоживущих продуктов осуществлена методом импульсного радиолиза. Источником гамма квантов служила установка ГУРХ-100000, дозы облучения 5-50 кГр; источником ускоренных электронов был импульсный ускоритель У-12 с энергией электронов 3,5 МэВ и длительностью импульса 2,2 мкс. Лампа ДКсШ-500, как источник анализирующего света, использована в импульсном режиме, время импульса 1 мс. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с оптической регистрацией позволило в облученных образцах выделить более пяти конечных продуктов окисления с различными временами удерживания и характерными спектрами поглощения. Полученные результаты предоставили возможность идентифицировать их не только как продукты деструкции  $\text{C}_7$ , но и как продукты агрегации исходных молекул с промежуточными или конечными продуктами окисления.

С использованием метода импульсного радиолиза в интервале длин волн 250-400 нм и временном диапазоне 45-900 мкс удалось зарегистрировать спектры поглощения короткоживущих частиц. Зафиксированные кинетические характеристики при различных длинах волн отличались друг от друга, что позволило предположить сложный механизм взаимодействия короткоживущих продуктов между собой и водно-органической матрицей. Математическая обработка спектральных полос поглощения в момент времени 900 мкс определила наличие трех “сортов” реакционно-способных

частиц, среди которых могут присутствовать гидроксикиклогексадиенильные радикалы в различных изомерных формах. Показано, что при облучении в водных аэрированных растворах фенольных соединений протекают сложные окислительные процессы с образованием длинноцепочечных полимерных продуктов, кроме ранее идентифицированных гидрохинона, диальдегида, бензойной кислоты и изомеров крезола.

#### 2.2.43. АДСОРБЦИЯ СТАБИЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ Ag НА ПОРИСТОМ ПОЛИЭТЕЛЕНЕ

*А.А. Ревина<sup>1</sup>, Г.В. Ширяева<sup>2</sup>, Е.Б. Хайлова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

119071, Москва, Ленинский пр., 31. E-mail: [revina@mail333.com](mailto:revina@mail333.com)

<sup>2</sup>ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Обнинск, Калужской обл.

Пористый полиэтилен (ППЭ) является перспективным материалом при изготовлении фильтровальных элементов различных форм и размеров для очистки воды и воздуха. Однако, при длительном использовании фильтров было обнаружено накопление различных патогенных микроорганизмов на их поверхности. С целью получения фильтровальных элементов, обладающих высокой биоцидной и бактерицидной активностью, было проведено модифицирование элементов ФЭЛ-П-30-25 наночастицами серебра, активность которых в растворах и на углеродных носителях была подтверждена ранее микробиологическими исследованиями. Получены результаты, позволяющие сделать вывод о высокой микробиологической активности ППЭ, модифицированного наночастицами Ag по отношению к *E. coli* и дрожжевым клеткам.

Целью настоящей работы было повысить адсорбционную емкость ППЭ по отношению к наночастицам Ag и, одновременно каталитическую и бактерицидную активность, за счет введения в исходный порошок полиэтилена ~ 4% активированного угля ОАУ.

Стабильные наночастицы Ag были получены при использовании разработанного нами метода радиационно-химического восстановления ионов металла в обратных мицеллах состава  $Me^{n+}/H_2O/AOT/изооктана$ . Для синтеза использовали  $AgNO_3$  в 0.15 М растворе АОТ (бис(2-этилгексил) сульфосукцината натрия) в изооктане. В обратных мицеллах мольное соотношение  $\omega = [H_2O]/[AOT]$ , было выбрано равным 10; концентрация соли Ag составляла  $8 \times 10^{-3}$  моль/л. Облучение деаэрированных растворов проводилось  $\gamma$ -лучами  $^{60}Co$  на установке ГУРХ 100000 ИЭЛ РАН до дозы ~ 10-20 кГр. Спектры оптического поглощения растворов наночастиц Ag, исходных и после контакта с адсорбентом, регистрировали с помощью спектрофотометра "Specord M-40".



Результаты исследования процессов адсорбции/десорбции пористого материала ППЭ/ОАУ с различными размерами пор показали значительное увеличение адсорбционной емкости по отношению к наночастицам Ag за счет введения угля. На основе микробиологического анализа сделан вывод о существенном повышении антимикробных свойств пористого композитного ПЭ. Обнаруженная каталитическая активность углеродной компоненты с наночастицами Ag в модельной реакции окисления диоксида серы до серной кислоты позволяет говорить о возможности создания фильтровальных элементов с бифункциональной активностью.

### **1.2.6. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА**

***Г.Е. Ремнев, А.И. Пушкарев, В.В. Ежов, Д.В. Пономарев***

*ГНУ НИИ Высоких напряжений при ТПУ, г. Томск, Россия,  
пр. Ленина 2а, [aipush@mail.ru](mailto:aipush@mail.ru)*

В работе приведены результаты исследования газофазных плазмохимических процессов, инициируемых импульсным электронным пучком. Отличительной особенностью процессов окисления, протекающих в неравновесной плазме импульсного электронного пучка, является режим неполного окисления. При воздействии электронного пучка на газофазную смесь тетрахлорида кремния, кислорода и водорода синтезирован наноразмерный диоксид кремния. Выполненный анализ состава образующегося порошка показал, что на 99.76 % (в атомных процентах) он состоит из  $\text{SiO}_x$  при  $x = 1.76$  [1].

При воздействии импульсного электронного пучка на смесь метана, кислорода и водорода реализован неравновесный режим парциального окисления метана. Процесс неполного окисления метана (до CO) эффективно протекает при высокой концентрации кислорода (выше 30%) в исходной смеси. Под действием импульсного электронного пучка реализуется режим парциального окисления азота. Конечные продукты реакции - оксиды азота NO и  $\text{N}_2\text{O}$ . Диоксид азота  $\text{NO}_2$  в продуктах реакции не зафиксирован [2].

Выполненные исследования показали, что высокая степень неравновесности процесса разложения тетрахлорметана в смеси с кислородом и водородом при воздействии импульсного электронного пучка наносекундной длительности позволяет избежать полного окисления углерода, образующегося при диссоциации  $\text{CCl}_4$ . Воздействие импульсного электронного пучка на газофазную смесь тетрахлорметана с кислородом и водородом при комнатной температуре инициирует цепной

плазмохимический процесс получения технического углерода в виде наноразмерных (7-50 нм) частиц.

Литература.

1. Remnev G. and Pushkarev A. Chain plasmochemical synthesis of superdispersed silicon dioxide // Proceeding of 4<sup>th</sup> International symposium on pulsed power and plasma applications – Nagaoka, Japan, 2003, p. 180 – 184.

2. Ежов В.В. Исследование плазмохимического синтеза оксида азота, инициируемого импульсным электронным пучком. // Труды X юбилейной международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии», в 2<sup>х</sup> томах. – Томск, Изд-во Томского политехн. ун-та, 2004, т.2, с.260-261.

### **1.1.1. ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ НА БЕЛКОВОЕ ВОЛОКНО И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЕЁ ПРИМЕНЕНИЯ**

***С.Ф. Садова.***

МГТУ им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия, e-mail: [office@msta.ac.ru](mailto:office@msta.ac.ru)

Интерес к физическим методам воздействия на текстильные материалы и особенно электрическим разрядам возрос в последние десятилетия в связи с высокой эффективностью процессов и разработкой опытных и промышленных установок. Для модификации текстильных материалов в основном используется воздушная низкотемпературная плазма (НТП), генерируемая тлеющим разрядом.

Проведенный цикл работ по изучению механизма протекающих в белковом волокне (шерсть) процессов под воздействием тлеющего разряда выявил ряд особенностей, связанных со сложным гистологическим строением волокна и определил технологические аспекты применения плазмохимических процессов. Эти особенности, при применяемых условиях, связаны с результатами протекающих свободнорадикальных процессов, приводящих к преимущественной деструкции липидов в эпикутикуле, цистина и других аминокислот в экзокутикуле. Они приводят к модификации состава и структуры кутикулы. В зависимости от условий воздействия плазмы могут быть обеспечены следующие результаты.

Кратковременное воздействие, ограничивающееся частичной деструкцией эпикутикулы и экзокутикулы, позволяет изменить проницаемость поверхности шерсти для молекул химических реагентов, адгезионные и фрикционные свойства, повышает прядельную способность.

Частичная деструкция клеточно-мембранного комплекса (КМБК), в дополнение к изложенному выше, обеспечивает более значительное повышение скорости диффузии крупных молекул красителей внутрь волокна, что используется при печати и крашении шерсти.

Более глубокая модификация, затрагивающая все слои экзокутикулы и КМБК кутикулы и приводящая к сглаживанию природного рельефа поверхности шерсти, изменению чешуйчатого фактора приводит дополнительно к требуемому снижению валкоспособности и усадки при влажных обработках и стирках.

Значительная деструкция и модификация поверхности, приводящая при последующих мокрых обработках к осязательному вымыванию продуктов распада и удалению значительной доли кутикулы обеспечивает несвойлачиваемость шерсти, близкую к достигаемой известной отделкой Superwash ( процессы хлорирования - Hercosett или Croy-Hercosett).

### **2.1.13. НАКОПЛЕНИЕ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОТОКОМ ЭЛЕКТРОНОВ**

**Д.Н. Садовничий, А.П. Тютнев, Ю.М. Милёхин**

Федеральный центр двойных технологий "Союз"

г. Дзержинский Московской области, Россия, E-mail: fcdt@monnet.ru

В работе исследованы особенности накопления объемного электрического заряда при облучении электронами в вакууме таких материалов, как не наполненные полимеры, резиновые смеси и полимеры, армированные высокопрочными волокнами. Эксперименты выполнены в рамках метода расщепленного цилиндра Фарадея [1,2].

Теоретический анализ полученных результатов проведен с учетом распределения по глубине образца плотности стороннего тока электронов пучка и мощности дозы, рассчитанных с помощью метода Монте-Карло. Показано, что хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими результатами наблюдается при учете собственной электропроводности полимерной композиции, а также зависимости ее радиационной электропроводности от напряженности электрического поля. На примере электризации резиновых смесей при температуре ниже температуры их стеклования подтвержден вывод о тесной связи, существующей между характером зависимости радиационной электропроводности от мощности дозы и кривой спада нестационарного тока в области больших времен. Обнаружено, что даже при высокой собственной электропроводности резиновых смесей в них могут эффективно накапливаться электрические заряды, обусловленные присутствием диэлектрических гетерогенных наполнителей. В полярных резинах определяющую роль на кинетику нестационарного тока в процессе облучения играют температурные изменения их собственной электропроводности и диэлектрической проницаемости, вызванные радиационным разогревом.

Для полимерных композиций армированных высокопрочными волокнами решающее влияние на закономерности накопления заряда при облучении оказывает взаимодействие на границе раздела матрица–волокно. Так, в композициях, армированных арамидными волокнами типа Армос, накопление заряда лимитируется возникновением частичных электрических зарядов, тогда как в случае армирования стекловолокном – закономерности электризации совпадают с таковыми для резиновых смесей и не наполненных полимеров.

1. Садовничий Д.Н., Тютнев А.П., Хамитов С.А., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соедин. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 230.

2. Sadovnichii D.N., Tyutnev A.P., Milekhin Yu.M. // Proc. of the 9-th Int. Symp. on "Materials in Space Environment", Noordwijk, Netherlands, 2003. P. 727.

### **1.2.10. ОСОБЕННОСТИ ПЛАЗМЕННОГО ТРАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ В СМЕСЯХ ХЛОРА С ИНЕРТНЫМИ И МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ГАЗАМИ**

***В. И. Светцов, А. М. Ефремов***

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

[svetsov@isuct.ru](mailto:svetsov@isuct.ru), [efremov@isuct.ru](mailto:efremov@isuct.ru)

Известно, что при проведении процессов плазменного травления металлов и полупроводников в бинарных смесях хлора с инертными (Ar, He) и молекулярными (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) газами имеют место эффекты немонотонного изменения скорости травления при варьировании состава смеси при постоянных внешних параметрах разряда. В ряде случаев, разбавление хлора инертной или молекулярной добавкой не только не приводит к заметному уменьшению скорости травления, но и может вызывать увеличение последней. Целью настоящей работы являлось выяснение механизмов данного эффекта.

В общем случае, увеличение скорости травления при разбавлении хлора инертным или молекулярным газом может быть вызвано как минимум двумя причинами: 1) увеличение концентрации активных частиц - атомов хлора - в объеме и их потока на поверхность за счет увеличения скорости диссоциации Cl<sub>2</sub> или при изменении условий гетерогенной рекомбинации атомов; 2) влияние состава смеси на гетерогенные стадии процесса травления, например, через активацию химической реакции ионной бомбардировкой или УФ излучением. Эксперименты и расчеты показали, что во всех исследованных смесях, при варьировании состава в сторону разбавления хлора, процессы ступенчатой диссоциации и ионизации за счет взаимодействия Cl<sub>2</sub> с возбужденными частицами газов-добавок не эффективны, а концентрации атомов, молекул и ионов меняются монотонно. Было найдено, что для некоторых смесей имеет место относительный рост

скорости диссоциации  $\text{Cl}_2$  при электронном ударе за счет изменения электрофизических параметров разряда. Тем не менее, ни один из найденных эффектов влияния состава смеси на концентрации активных частиц даже качественно не может обеспечить экстремальной зависимости скорости травления.

Анализ гетерогенных стадий процесса травления в рамках адсорбционно-десорбционной модели показал, что немонотонные эффекты в поведении скорости травления являются вполне возможными. Так, например, для смеси  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  при разбавлении хлора аргоном имеет место конкуренция процессов медленного снижения потока химически активных частиц на поверхность и относительно быстрого увеличения эффективности очистки активных центров поверхности при интенсификации ионной бомбардировки.

### **1.1.5. ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОУСАЖИВАЕМЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

***В.П. Селькин, Ю.М. Плескачевский, В.М. Станкевич***

Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси,  
г. Гомель, Республика Беларусь, stankevich\_v@mail.ru

Одним из основных направлений использования радиационных технологий является выпуск термоусаживаемых изделий. В широком объеме производятся соединительные, переходные и концевые муфты, ремонтные манжеты, трубки и ленты. Продолжается создание новых термоусаживаемых изделий, предназначенных для повышения надежности электрических сетей и защиты различных объектов от воздействия внешней среды. При этом особую актуальность приобретает оценка эксплуатационных характеристик разрабатываемых изделий и их изменение в период его работы.

Целью настоящей работы является исследование зависимости эксплуатационных свойств термоусаживаемых радиационно-модифицированных полиэтиленовых трубок от степени их остаточной ориентации, т. е. от их напряженного состояния.

Установлено, что, независимо от степени ориентации при раздуве, прочностные характеристики (рассчитанные на исходное сечение образцов) полностью усаженных трубок, выше в 1,1 - 1,3 раза, чем у трубок со значительной остаточной ориентацией.

Воздействие климатических факторов на физико-механические свойства, величину внутренних напряжений в термоусаживаемых трубках и силу их усадки сказывается в снижении величины указанных параметров во всем диапазоне температур эксплуатации независимо от степени остаточной ориентации, что объясняется старением полиэтилена.

Установлено, что напряженное состояние термоусаживаемых трубок, созданное за счет неполного восстановления их размера в процессе термоусадки, оказывает заметное влияние на механические свойства полиэтилена. В то же время оно практически не сказывается на величине остаточных напряжений в исследованных изделиях при температуре ниже 323 К.

В области температур, близких и превышающих температуру плавления кристаллической фазы полиэтилена, внутренние напряжения, обуславливающие контактные давления ТУТ на помещенные внутри их объекты (кабели, трубы, конструкции), увеличиваются с ростом дозы облучения и не реализованных деформаций, что способствует повышению герметичности соединения при его эксплуатации в области высоких температур.

#### **2.1.16. ОЦЕНКА ДОЛГОВЕЧНОСТИ ТЕРМОУСАЖИВАЕМЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ТРУБОК УСКОРЕННЫМ СПОСОБОМ**

***В.П. Селькин***

Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси

В течение последних нескольких лет в странах СНГ наблюдается возрождение интереса к радиационной технологии. Одним из основных направлений ее использования становится выпуск термоусаживаемых изделий. При этом особую актуальность приобретает оценка долговечности разрабатываемых изделий, обуславливающей сохранение их эксплуатационных характеристик в заданный период времени.

Целью настоящей работы является определение возможности оценки долговечности термоусаживаемых трубок (ТУТ) из радиационно-модифицированного полиэтилена прямым ускоренным способом интенсифицированного воздействия температуры.

Для оценки долговечности ТУТ использовали метод испытаний наработку монтажных теплостойких проводов по ТУ 16-505.339-79, содержащий ряд последовательных циклов температурного воздействия. Каждый цикл включает выдержку образцов при повышенной температуре  $175\pm 3^\circ\text{C}$  в течении 14 часов, при температуре  $200\pm 3^\circ\text{C}$  в течении 6 минут и при пониженной температуре минус  $60\pm 3^\circ\text{C}$  в течении 3 часов. Оценку долговечности ТУТ, обусловленную физическим и химическим старением полимерного материала, осуществляли по изменению его физико-механических характеристик (прочности и относительного удлинения при разрыве) и электрической прочности.

Полученные результаты подтвердили возможность использования известного способа ускоренного испытания монтажных теплостойких

проводов с изоляцией из радиационно-модифицированного полиэтилена методом интенсифицированного воздействия температуры при оценке ориентировочного срока службы термоусаживаемых трубок, изготовленных из аналогичного материала.

Оценка долговечности промышленно выпускаемых в России термоусаживаемых трубок показала, что, несмотря на некоторый регресс в области радиационных технологий, наблюдаемый на постсоветском пространстве в 90-х годах минувшего столетия, предприятия сохранили потенциал, позволяющий выпускать наукоемкие изделия достаточно высокого качества.

### **2.1.9. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИКАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВЧ-ПЛАЗМЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ПОРИСТЫХ СТРУКТУРАХ**

***В.В. Серафимович, В.А. Шелестова, П.Н. Гракович***

Институт механики металлополимерных систем им. В.А.Белого НАНБ, 246050 ул. Кирова  
32А, Гомель, Беларусь, e-mail: [byvvs@km.ru](mailto:byvvs@km.ru)

Для обеспечения технологической совместимости угольных волокон (УВ) с политетрафторэтиленом (ПТФЭ) предложено обрабатывать их в плазме ВЧ-разряда в среде тетрафторэтилена (ТФЭ) /1/. В результате на поверхности УВ образуется тонкий слой фторполимера, по своим свойствам близкий к ПТФЭ. Такая обработка наполнителя позволяет повысить плотность, теплопроводность, износостойкость, прочность и другие характеристики композиционного материала.

Угольные волокна (диаметром 8-10 микрон) выпускаются в виде нитей, лент, тканей. Типичная нить содержит 1100 филаментов. Очевидно, что большая часть моноволокон экранируется от воздействия активных частиц плазмы. В то же время, внутри комплексной нити из проводящих волокон нет поля и, соответственно, не может гореть электрический разряд. Поэтому вопрос эффективности плазмохимической обработки углеволокон в многофиламентной нити является весьма важным. Поэтому актуальной является оценка степени обработки УВ внутри нити.

Экспериментально получено распределение толщины и скорости нанесения покрытия на датчиках, экранированных несколькими слоями угольной ткани. В качестве датчиков применяли кварцевые резонаторы, частота колебания которых линейно зависит от массы (толщины) осажденной на них пленки.

Проведены исследования плазмохимической полимеризации ТФЭ в узких щелях порядка 10-50 мкм. Исследования проводились по двум схемам. В первом случае, изучали распределение толщины наносимого покрытия в узких плоскопараллельных щелях, образованных двумя плоскими поверхностями. Во

втором случае, подложка располагалась на дне коробки из металлической фольги. Коробка закрывалась диафрагмой с щелью шириной 50 мкм. Получена зависимость толщины плазмополимеризованного покрытия от расстояния до щели.

Проведенные эксперименты позволяют оптимизировать режимы плазмохимической обработки угольных тканей, для применения их в качестве наполнителей композиционных материалов на основе ПТФЭ.

1. Патент РБ № 19990866. Способ модифицирования углеродных наполнителей для политетрафторэтилена/Шелестова В.А., Гракович П.Н.

### **2.2.25. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ НА ФОТОПРОЦЕСС В ИЗОМЕТРИЧЕСКИХ МИКРОКРИСТАЛЛАХ AgBr**

***Б.А. Сечкарев, Ф.В. Титов, Д.В. Дягилев, К.А. Бодак, А.А. Владимиров***

Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия, ул. Красная 6,  
e-mail: sechkar@kemsu.ru

Оптимизировать фотографический процесс в AgHal - фотоматериалах возможно путем использования систем, позволяющих повысить эффективность фотопроцесса за счет более эффективного использования энергии света, уменьшения рассеяния в эмульсионном слое, локализации скрытого изображения и повышения эффективности процессов химико-фотографической обработки материалов. Чаще всего в микрокристаллы AgHal, чтобы управлять их фотографическими свойствами, внедряют ионы тяжелых металлов.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния примесных ионов  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  на протекание фотопроцессов в МК AgBr октаэдрической и кубической огранок.

Установлено, что наибольший прирост светочувствительности наблюдается при расположении ионов допанта ближе к поверхности микрокристалла (после подачи 90 % растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KBr}$ ), при концентрации ионов  $1 \cdot 10^{-8}$  моль/моль Ag в МК AgBr октаэдрического и  $2 \cdot 10^{-8}$  моль/моль Ag кубического габитуса. При этом возникают примесные центры, число которых является наиболее оптимальным с точки зрения процесса формирования скрытого изображения и обеспечивает уменьшение отклонения от закона взаимозаместимости (рис. 1).



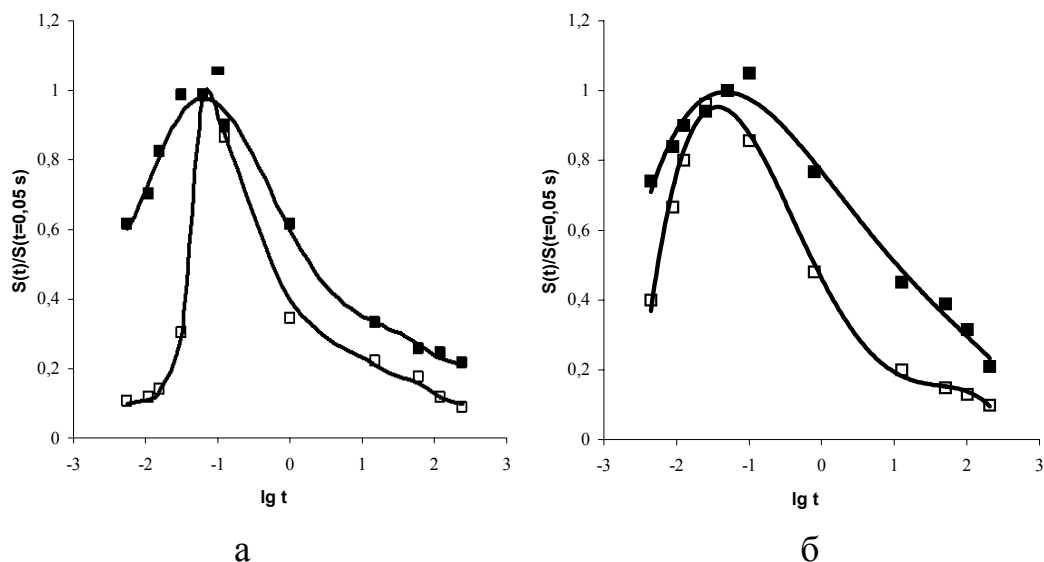


Рис. 1. Зависимость относительной светочувствительности от времени экспонирования ( $\square$  – недопированные;  $\blacksquare$  – допированные ионами  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ ) МК AgBr: а – октаэдрической огранки; б – кубической огранки

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ КВАЗИРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ВОДОРОДА И ДРУГИХ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ

*Д.И. Словецкий*

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН.  
119991 Москва Ленинский пр.29

Приведен обзор современного состояния и перспектив промышленного производства чистого водорода с одновременным получением ценных химических продуктов плазмохимической переработкой природного газа и полимерных отходов с использованием квазиравновесной плазмы, генерируемой электродуговыми плазмотронами, и мембранной очистки водорода с помощью мембран из палладиевых сплавов.

Рассмотрены научные основы и технико-экономические показатели (выходы затраты энергии на производство продуктов) различных плазмохимических процессов:

- пиролиза природного газа с получением водорода и ацетилена;
- пиролиза жидких углеводородов с получением водорода и ацетилена
- пиролиза природного газа с получением водорода и технического углерода;
- пиролиза жидких углеводородов с получением водорода и технического углерода;
- пароводяной конверсии природного газа;
- пароводяной конверсии жидких углеводородов;
- углекислотной конверсии природного газа;
- углекислотной конверсии жидких углеводородов;

- пиролиза полимерных пленок , бывших в употреблении;
- пароводяной конверсии полимерных пленок , бывших в употреблении и не подлежащих повторному использованию.

Проведено сравнение технико-экономических показателей плазмохимических процессов с показателями термокаталитической конверсии, сопоставлены преимущества и недостатки соответствующих процессов. Проанализированы возможности различных способов извлечения чистого водорода промышленных газовых смесей, содержащих водород. Показано, что наиболее эффективен одностадийный мембранный способ извлечения с применением неорганических мембран из палладиевых сплавов. Рассмотрены возможности и преимущества реализации комбинированных мембранно - плазмохимических процессов получения чистого водорода.

Делаются выводы о перспективах и масштабах практической реализации процессов получения чистого водорода (> 99.999%) для водородной энергетики, в том числе использования водорода в качестве топлива мобильных и стационарных энергетических установок на топливных элементах, для химической и нефтехимической промышленности, производства чистых материалов и веществ и др. применений.

### **1.2.12. ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА**

***Ю.В. Сметанников, Н.П. Тарасова***

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Миусская пл., 9, Москва, Россия. E-mail: [smetyv@muctr.edu.ru](mailto:smetyv@muctr.edu.ru)

Элементный фосфор находит широкое применение в различных областях промышленности: от оборонной, синтеза материалов для электроники, цветной металлургии, до производства замедлителей горения полимерных материалов и реагентов фосфорорганического синтеза.

Наиболее известными аллотропными формами являются белый и красный фосфор, однако, в силу эксплуатационных характеристик (пожаро- и взрывоопасность, токсичность) использование последнего предпочтительнее.

Для реализованных в промышленности способов получения красного фосфора, в силу особенностей полимеризации белого фосфора, существует проблема плохой воспроизводимости некоторых физико-химических характеристик неорганического полимера.

Использование методов радиационной химии позволило решить некоторые проблемы в области синтеза красного фосфора:

1. Снижение температуры начала реакции образования красного фосфора из белого и расширение температурного интервала процесса.
2. Управление составом и структурой фосфорсодержащего полимера на основе красного фосфора за счет изменения условий инициированной

ионизирующим излучением реакции

3. Получение полимеров с различной топологической структурой методами химии высокомолекулярных соединений: полимеризацией в массе и в растворе и эмульсионной полимеризацией

Получены данные о существенной роли структурных образований с участием тетраэдрической молекулы элементного фосфора в реакциях образования красного фосфора.

Изучены некоторые характеристики целевых полимеров: способность к диспропорционированию с выделением фосфина, устойчивость к самовозгоранию и др., - как функция их строения и состава.

Авторы благодарны за финансовую поддержку РФФИ (проект № 03-03-32821), Университеты России и грант МКНТ №1.1.182

### 2.3.3. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМЫ СМЕСИ Ar-O<sub>2</sub>

***С.А. Смирнов, А.Б. Мурин, А.А. Русин, А.Н. Иванов***

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,  
Россия, 153000, пр. Ф.Энгельса, 7, sas@isuct.ru

Плазма смесей Ar-O<sub>2</sub> и этих чистых газов широко используется как инструмент воздействия на полимерные материалы для самых различных целей. Это и улучшение смачивания, адгезии, создание активных радикальных центров для последующей прививочной полимеризации и т.д.. *A priori* можно предполагать, что варьирование соотношения O<sub>2</sub>-Ar позволит менять соотношение между потоками различных активных агентов, воздействующих на материал – преимущественно квантов УФ излучения и ионов (Ar), атомов и синглетных молекул кислорода (O<sub>2</sub>), а также их комбинированного действия (Ar-O<sub>2</sub>).

Целью данной работы являлось определение характеристик такой плазмы с последующим созданием на этой основе модели, которая бы позволяла рассчитывать потоки различных частиц на обрабатываемый материал.

Использовался разряд постоянного тока, который поджигался в стеклянном цилиндрическом реакторе диаметром 3 см. Рабочий интервал давлений был 50-300 Па, токов разряда 20-110 мА при линейной скорости потока газа 30 см/с при н.у. Из электрофизических параметров плазмы измерялись: напряженность продольного электрического поля  $E$  (по напряжению компенсации тока в цепи двух зондов), интенсивности излучения линий атомарного кислорода и аргона, интенсивность излучения полосы перехода  $O_2(b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-, 0-0)$ . По абсолютной интенсивности этой

полосы находилась концентрация синглетного кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ , а по ее разрешенной структуре – вращательная температура, которая отождествлялась с температурой газа. Поскольку интенсивность этой полосы слабая (запрещенный переход), то для определения температуры в плазме аргона использовалась вращательная структура полосы молекул  $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g, 0-2)$ . Для этих целей в Ar вводилась малая (<1%) добавка молекул  $N_2$ . Для оптических измерений использовали монохроматор МДР-23 с фотоэлектрической регистрацией сигнала.

Рассматриваются предварительные результаты моделирования данной системы, основанные на совместном решении уравнения Больцмана, колебательной кинетики  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  и уравнений химической кинетики, включающих возбужденные состояния молекул  $O_2$ , атомов кислорода и аргона.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проект № 04-02-17525).

#### **2.1.14. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ БУТАДИЕНАКРИЛОНИТРИЛЬНЫЙ КАУЧУК КАК ОСНОВА КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЛИПКИХ ЛЕНТ**

***Ю.А.Смирнова<sup>1</sup>, И.В.Васильева<sup>2</sup>, А.А.Персинен<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт, 190013, Россия, С-Петербург, Московский пр., 26, E-mail: [iv@tu.spb.ru](mailto:iv@tu.spb.ru)

<sup>2</sup>ООО"ТЦ"РАДИАНТ", 194223, Россия, С-Петербург, ул. Курчатова, д. 10,  
E-mail: [ssaj@mail.ru](mailto:ssaj@mail.ru)

Известно, что низкомолекулярный карбоксилированный бутадиен-нитрильный каучук структурируется по радикальному механизму ускоренными электронами при комнатной температуре на воздухе с образованием каучукоподобного материала (молекулярная масса олигомера 1700, содержание карбоксильных групп 3%). Ранее его применяли для модификации адгезивов, чувствительных к давлению, исходя из этого, исследована возможность получения адгезива, чувствительного к давлению, электронно-лучевому отверждению (АЧД ЭЛ) на основе отечественных низкомолекулярных бутадиен-нитрильных каучуков с карбоксильными группами (СКН-10-1 или СКН-10-КТР). Средняя молекулярная масса каучуков 1500, функциональные группы находятся, соответственно, в основной цепи или на концах цепи в количестве 3%.

В результате воздействия ускоренных электронов на воздухе на каучук СКН-10-1, нанесенный на поливинилхлоридную подложку, был получен чувствительный к давлению слой, сохраняющий липкие свойства во времени. Слойовой композит получен при следующих параметрах работы ускорителя электронов РТЭ-1В: энергия электронов 500 кэВ, ток пучка 1мА, скорость перемещения образца под выводным окном ускорителя 1 м/мин.

Поглощенная доза конверсии эластомера составляет 400 кГр, липкость образцов на уровне требований отечественных ГОСТ.

При введении ряда традиционных сенсibilизаторов радиационного сшивания, органической и неорганической природы, доза конверсии полимера повышалась. Зависимость поглощенной дозы от концентрации добавок нелинейная, при содержании добавок около 1% масс наблюдали наибольшее значение целевого свойства. К сожалению, полученные высокие значения липкости снижаются в течении недели до значений каучука без добавок, а в течении 1.5 месяцев ниже допустимых значений по ГОСТ. Ингибирование процесса сшивания электро-донорными и электрон-акцепторными добавками свидетельствует о том, что в образовании пространственной сетки участвуют и заряженные частицы.

Введение многофункционального акрилового мономера, триакрилат триметилпропана, снижает поглощенную дозу конверсии, дает высокое начальное значение целевого свойства, во время хранения значения липкости образцов сопоставимы со значениями липкости каучука без добавок.

#### **2.3.4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВЕТА ВИДИМОГО И ИК-ДИАПАЗОНА СПЕКТРА С МИКРОШЕРОХОВАТЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ НА ОСНОВЕ ЯДЕРНЫХ ФИЛЬТРОВ И ИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РЕПЛИК**

*Смолянский А.С.<sup>1</sup>, Брискман Б.А.<sup>1</sup>, Колесникова В.В.<sup>1</sup>, Колнинов О.В.<sup>1</sup>,  
Лазоренко-Маневич Р.М.<sup>1</sup>, Бозаджиев Л.Л.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Филиал ФГУП ГНЦ РФ "НИФХИ им. Л.Я. Карпова"

<sup>2</sup>МРНЦ РАМН

Исследование оптических характеристик нового класса микроструктурированных материалов - ядерных микрофильтров (ЯМ) и вторичных металлических структур на их основе ("игольчатых структур" - ИС) представляет интерес с точки зрения разработки сверхминиатюрных элементов оптических схем, сенсоров, индикаторных матриц для генерации спектров гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) и т.д. Кроме того, изучение взаимодействия ЯМ со светом в видимой и ИК-области спектра является актуальным ввиду возможности применения этого вида пористых материалов в качестве экранно-вакуумной теплоизоляции в космических аппаратах (КА).

Цель исследования состояла в изучении закономерностей взаимодействия световых фотонов в спектральном диапазоне 0,4÷50 мкм с поверхностью синтезированных в настоящей работе ЯМ и ИС. Образцы ЯМ и ИС изготавливались на основе облученных ионами аргона, ксенона или актиноидами до флюенсов  $10^7$ - $10^9$  см<sup>-2</sup>, полиэтилентерефталатных (ПЭТФ)

плёнок, которые затем были подвергнуты обработке в водных растворах 5N NaOH при 343 K.

В случае ЯМ, с ростом продолжительности физико-химической обработки, происходит рост величины коэффициентов диффузного отражения света в видимой области спектра вплоть до 0,9. При этом наблюдается снижение интенсивности "зеркальной" компоненты отражённого света. В спектрах ИК образцов ЯМ зафиксировано появление полосы дифракционного фона в области волновых чисел  $4000 - 2000 \text{ см}^{-1}$ , спектральная форма которого, на финальных стадиях процесса травления, удовлетворительно может быть описана в рамках приближения Рэлея-Ганса.

Для ИС значения коэффициентов диффузного отражения в исследованном диапазоне длин волн снижаются до 1-2%. Также наблюдается уменьшение интенсивности "зеркальной" компоненты отражённого света. При изучении ИК-спектров зарегистрирован эффект усиления поверхностью ИС сигнала от органических загрязнений (предположительно, фрагменты полимерных цепей ПЭТФ). Величина коэффициента усиления  $\sim 8$ ; возможно, природа эффекта обусловлена действием "электромагнитного" механизма усиления интенсивности колебательных линий.

Таким образом, в процессе взаимодействия света видимого и ИК-диапазона с микрошероховатыми поверхностями на основе ЯМ и металлических реплик ЯМ проявляются известные закономерности, характерные для взаимодействия света с шероховатыми поверхностями и светорассеивающими средами: эффект Тиндаля, подавление вклада "зеркальной" составляющей в отражённый свет с увеличением развития поверхности, явление ГКР и проч.. При этом необходимо подчеркнуть, что технология получения ЯМ и ИС позволяет управлять изменением оптических свойств этого класса материалов посредством варьирования флюенса, продолжительности стадии физико-химической обработки, выбором природы металла и т.д., что позволяет осуществлять прогноз оптических свойств изделий с применением рассматриваемых видов материалов.

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Калужской области (проект № 04-03-97215).

### **2.3.2. ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА "КОСМОТЕСТ" В РАДИАЦИОННЫХ ИСПЫТАНИЯХ МАТЕРИАЛОВ КОСМИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ И АТОМНОЙ ТЕХНИКИ**

*А.С. Смолянский<sup>1</sup>, Ю.Я. Шаварин<sup>1</sup>, О.Ю. Проскуряков<sup>2</sup>, А.В. Лунин<sup>1</sup>,  
Д.В. Никитин<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Филиал ФГУП ГНЦ РФ "НИФХИ им. Л.Я. Карпова", г. Обнинск, Калужская обл.

<sup>2</sup> ЗАО "Информационные технологии", г. Обнинск, Калужская обл.

<sup>3</sup> Новосибирский ГТУ, г. Новосибирск

В настоящем сообщении рассматривается структура и принципы функционирования информационной системы (ИС) «КосмоТест», разрабатываемой в Филиале ФГУП ГНЦ РФ "НИФХИ им. Л.Я. Карпова" с целью моделирования поведения полимерных материалов при радиационных воздействиях, на основе существующей библиографической информации, протоколов ранее проведённых радиационных испытаний (РИ) и вновь полученных, с помощью ряда испытательных стендов и установок, экспериментальных данных. Особенностью ИС «КосмоТест» следует считать реализацию «интерактивного» режима взаимодействия между операторами установок, проводящими РИ полимерных материалов, и потребителями информации. Для этого выполняются следующие мероприятия: а) разработка устройств сбора данных (УСД), которые должны формировать массивы экспериментальных данных в цифровом виде; б) создание страницы на Internet-сайте института, которая включает в себя возможность ознакомления с ИС «КосмоТест», чат и форум для обсуждения результатов в режиме «реального времени», каналы получения экспериментальной информации и подачи команд для зарегистрированных пользователей ИС; в) разработка базы данных (БД) "Радмат", содержащей информацию о результатах ранее проведённых РИ более чем 3500 материалов космического назначения и атомной техники; г) создание и развитие библиографической БД, содержащей данные об открытых информационных источниках (статьи, монографии, отчёты и проч.), в которых опубликованы результаты исследований в области радиационно-космического материаловедения.

В частности, на основе использования библиографической информации и ранее полученных в институте экспериментальных данных по радиационному газовыделению (РГВ) полимерных и композитных материалов, содержащихся в ИС «КосмоТест», было проанализировано РГВ ряда уже используемых новых полимерных материалов, рекомендуемых к применению в КА. Сертификация полимерных материалов была осуществлена в соответствии с требованиями стандарта ASTM E 595-77/84/90. В результате все рассмотренные полимерные и композитные материалы (более 200) были разбиты на три группы: а) рекомендуемые к применению на наружной поверхности и в негерметичных отсеках КА; б) не рекомендуемые; в) материалы, информация о РГВ которых отсутствует.

Закключение о пригодности к эксплуатации материалов последней группы было рекомендовано получить в результате проведения радиационных и термовакуумных испытаний.

Таким образом, применение ИС «КосмоТест» позволяет значительно уменьшить объём и сократить сроки проведения испытаний, снизить стоимость испытаний, получить необходимые прогнозные оценки на основе анализа известной информации о результатах ранее проведённых испытаний и исследований. Необходимо подчеркнуть, что внедрение ИС "Космотест" в практику РИ позволит получить информацию о динамике перехода исследуемого материала из одного состояния в другое, т.е. повысить качество РИ и надёжность получаемых прогнозных оценок.

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Калужской области (проект № 04-03-97215).

## **2.2.18. СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ**

***И.В. Соколова<sup>1</sup>, О.Н. Чайковская<sup>1</sup>, Е.П. Ванцкявичуте<sup>1</sup>,  
Н.Е. Ковальская<sup>1</sup>, Н.А. Кузнецова<sup>2</sup>, Н.Г. Брянцева<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>Сибирский физико-технический институт при Томском госуниверситете, Томск, Россия,  
Ново-Соборная пл. 1, 634050 [sokolova@phys.tsu.ru](mailto:sokolova@phys.tsu.ru)

<sup>2</sup>Государственный научный центр Российской Федерации «НИОПИК», Москва, Россия,  
ул. Б.Садовая ¼, 103787

Фотосенсибилизированные реакции протекают в частицах, не поглотивших первоначально квант излучения, и сенсибилизация часто дает возможность индуцирования фотохимических превращений в той области длин волн, где реагент прозрачен. При переносе энергии можно заселить те электронные состояния молекулы, которые не заселяются непосредственно при поглощении излучения, и фотосенсибилизированные процессы могут химически отличаться от несенсибилизированного фотолиза. Все возрастающее применение фотосенсибилизаторов (ФС) в прикладных областях фотохимии: фототехнологиях, фотомедицине, при фотолизе экотоксикантов в окружающей среде приводит к настоящей необходимости изучения структуры и свойств ФС.

В работе методами квантовой химии (метод ЧПДП со спектроскопической параметризацией и метод молекулярного электростатического потенциала) и экспериментально исследованы фотопроцессы в псоралене (фурокумарине) и его замещенных. Изучена природа электронно-возбужденных состояний и фотопроцессы, происходящие в молекулах псоралена, его изомеров и метоксизамещенных



производных под действием света. Экспериментально оценены квантовые выходы фотопревращений псораленов различной структуры в воде и спирте, предположено основное направление фотодеструкции этих веществ. Изучена реакционная способность синглетного кислорода и гидроксильных радикалов по отношению к псораленам. Показано, что  $\text{OH}^\bullet$ -радикалы реагируют с псораленами с высокими константами скоростей.

Наряду с псораленами изучены также свойства природных ФС-гуминовых кислот (ГК) разного происхождения и различной степени гумификации. Естественный отбор наиболее устойчивых продуктов и определяет чрезвычайно сложную структуру ГК. Получено, что ГК могут оказывать как фотостабилизирующее, так и фотосенсибилизирующее влияние на органические микропримеси в зависимости от характеристик источника возбуждения. Наиболее ярко они работают как ФС при коротковолновом возбуждении  $\text{KrCl}$  - эксилампой (222 нм).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № Е 02-12.2-63).

### **2.2.38. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ АМИНОГРУППОЙ НА ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ 4-МЕТИЛФЕНОЛА ПРИ РАЗЛИЧНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ**

*Т. В. Соколова<sup>1</sup>, О. Н. Чайковская<sup>1</sup>, Г. В. Майер<sup>1</sup>,  
И. В. Соколова<sup>2</sup>, В. А. Светличный<sup>2</sup>, Т. Н. Копылова<sup>2</sup>,  
Э. А. Соснин<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Томский государственный университет, Томск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский физико-технический институт при Томском госуниверситете,  
Томск, Россия

<sup>3</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН,  
Томск, Россия

E-mail: [sokolova@phys.tsu.ru](mailto:sokolova@phys.tsu.ru), [tchon@phys.tsu.ru](mailto:tchon@phys.tsu.ru)

Западно-Сибирский регион России имеет свои климатические особенности: мало солнечных дней в году, низкие температуры воздуха. Поэтому актуальной является задача поиска новых источников как для УФ обработки, так и высокочувствительного флуоресцентного анализа сточных вод, содержащих экотоксиканты.

Целью данной работы являлось исследование влияния замещения  $\text{NH}_2$ -группой в молекуле 4-метилфенола на его люминесцентные свойства под действием УФ облучения различных источников: солнечный свет, полный свет ртутной лампы, импульсные эксилампы  $\text{KrCl}^*$  ( $\lambda_{\text{возб}}=222$  нм) и  $\text{XeBr}^*$  ( $\lambda_{\text{возб}}=283$  нм),  $\text{XeCl}^*$ -лазер ( $\lambda_{\text{возб}}=308$  нм).

Влияние введения группы  $\text{NH}_2$  в молекулу 4-метилфенола на спектральные свойства заключается в следующем: 1. Энергии электронных

состояний понижаются, увеличиваются силы осцилляторов переходов, появляется ярко выраженная полоса поглощения 2-амино-4-метилфенола в средней области спектра. 2. Наблюдается падение квантового выхода флуоресценции ( $\phi=0.004$ ) 2-амино-4-метилфенола в воде из-за высокой эффективности  $S_1T_3$ -конверсии. 3. Усиление зависимости квантового выхода флуоресценции 2-амино-4-метилфенола от энергии возбуждения. При возбуждении в среднюю область спектра поглощения 2-амино-4-метилфенола возникает канал деградации энергии возбуждения через систему триплетных состояний.

При облучении 4-метилфенола в спектрах поглощения и флуоресценции зафиксировано образование фотопродукта. У 2-амино-4-метилфенола появление фотопродукта было зафиксировано только в спектрах поглощения.

Показано, что эффективность фотопревращений 4-метилфенола и 2-амино-4-метилфенола зависит от источника облучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (проект № Е 02-12.2-63).

#### **2.2.26. УПРАВЛЕНИЕ ТОПОГРАФИЕЙ ЦЕНТРОВ ФОТОЛИЗА В ИЗОМЕТРИЧЕСКИХ МИКРОКРИСТАЛЛАХ AgBr(I)**

*Л.В. Сотникова, Б.А. Сечкарев, М.А. Безъязычная, Ю.Н. Афонькина*

Кемеровский государственный университет, 650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6,  
E-mail: [sechkar@kemsu.ru](mailto:sechkar@kemsu.ru)

Хорошо известно, что количество центров скрытого изображения на кубических микрокристаллах (МК) значительно меньше, чем на октаэдрических МК, поэтому фотографические слои на их основе более чувствительны. Дальнейшее уменьшение числа центров скрытого изображения на кубических МК может привести к дальнейшему увеличению чувствительности.

Для увеличения эффективности фотографического процесса на изометрических МК нами были получены кубические МК с выходом дислокаций в центре кубической грани. Дислокации создавали скачкообразным введением раствора иодида калия на ядровую эмульсию перед подачей заключительной массы AgBr. Выбор способа создания дислокаций был сделан на том основании, что бромид и иодид серебра по типу кристаллической решетки относятся к разным структурам, кроме того, они сильно отличаются по растворимости, поэтому совместная кристаллизация приводит к формированию структурных дефектов на границе фаз.

Эксперимент проводили на октаэдрических МК AgBr со средним эквивалентным диаметром  $d = 0,6$  мкм, которые перед кристаллизацией оболочки AgBr подвергали воздействию раствора KI при  $T = 60^\circ\text{C}$  и  $p_{\text{Br}} = 1,8$ . Оболочку МК наращивали в условиях соответствующих формированию МК

кубической  $\{100\}$  или октаэдрической  $\{111\}$  формы, при  $pBr = 3,0$  или  $pBr = 1,6$ .

Как показали наши эксперименты, введение ионов  $\Gamma$  в концентрации 3 мол % не только модифицирует огранку МК в сторону  $\{111\}$ , но и приводит к изменению мест отложения фотолитического серебра на МК AgBr(I). Из рисунка 1а видно, что фотолитическое серебро отлагается в центре  $\{100\}$  грани МК AgBr(I), что не характерно для МК кубической огранки. Центры фотолиза на  $\{111\}$  МК располагаются на ребрах и углах МК (см рис. 1б).

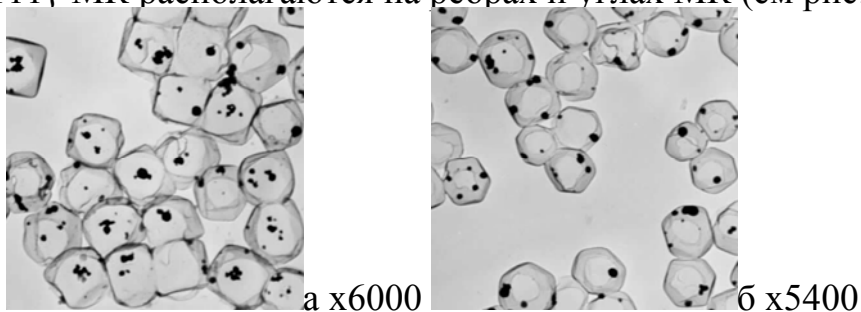


Рис. 1. Электронная микрофотография МК AgBr(I) с локализацией фотолитического серебра в центре  $\{100\}$  грани (а), по углам и ребрам  $\{111\}$  граней (б).

Изучение фотографических свойств полученных МК показало, что полученные МК очень чувствительны и легко вуалируют.

### 1.1.3. СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ КРИПТОНА

***В.М. Станкевич, В.П. Селькин, Ю.М. Плескачевский, В.В. Смирнов***

Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси,  
г. Гомель, Республика Беларусь, stankevich\_v@mail.ru

При исследовании высокоэнергетического ионного модифицирования полимерных материалов для получения информации от непрерывного спектра изменения энергии применяют поглощающие фильтры в виде металлической фольги, изогнутой по заранее заданному закону.

В работе предложено использовать данный принцип для регулирования оптических свойств полимерных пленок при воздействии тяжелых ионов криптона путем создания в облучаемом полимере областей с изменяющейся энергией бомбардирующих частиц (от максимальной до 0 МэВ).

На основании проведенных в работе исследований установлен характер изменения светопропускания полимерного образца в синей области спектра (420 нм) и его корреляция с профилем изогнутого фильтра. При этом снижению энергии тяжелых ионов с 250 до 0 МэВ соответствует повышение светопропускания полимерной пленки до значения, равного исследованному параметру необлученного образца.

Показано, что с целью снижения энергетических затрат на функционирование ускорительной техники можно исключить поглощающий фильтр, расположив модифицируемую пленку в потоке высокоэнергетических частиц аналогичным образом, придав ей соответствующий профиль.

Данные результаты позволяют при использовании поглощающих профильных фильтров или путем придания непосредственно облучаемому материалу специального профиля направленно распределять энергию имплантации, регулируя светопропускание пленок полимеров - перспективных и конкурентоспособных материалов для производства функциональных элементов оптики и электроники.

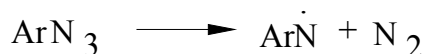
### 1.2.11. СОБЕННОСТИ ФОТОЛИЗА НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ АЗИДОВ И ПЕНТАЗАДИЕНОВ

*В.Г. Сыромятников, Э.Г. Бездушная, Н.П. Ещенко, А.Ю. Колендо*

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
01033, Киев, Украина, ул. Владимирская 64, e-mail: [svg@univ.kiev.ua](mailto:svg@univ.kiev.ua)

Органические азиды и пентазены (пентазадиены) содержат в молекулах цепочки из атомов азота по 3 или 5 соответственно, что делает эти соединения термо- и фотолabile. От других светочувствительных соединений оба класса отличаются высоким квантовым выходом фотолиза.

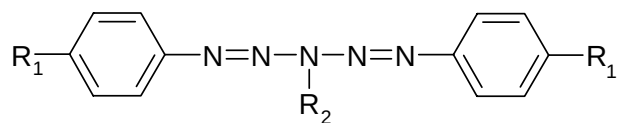
При термоллизе и фотолизе органических азидов как первичные продукты образуются нитрены и выделяется молекула азота согласно схеме:



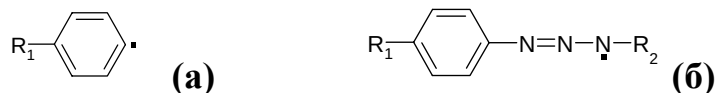
Эта реакция фотохимически эффективно проходит как для алифатических, так и для ароматических азидов, квантовые выходы их разложения достигают 0,7-1,0. Если связанные с атомом азота радикалы имеют, как в нашем примере, ароматический характер, то это оказывает на структуру стабилизирующее действие и делает работу с азидами сравнительно безопасной. Химическим строением этих радикалов определяется и выход соответствующих нитренов (синглетных либо триплетных) и их последующие превращения, в частности возможность инициирования ими полимеризационных процессов. Было синтезировано значительное количество новых органических азидов, содержащих в ароматических радикалах карбонильные или сульфамидные группы, исследован их фотолиз и кинетика инициированной ими фотополимеризации виниловых мономеров. Для азидов, имеющих в молекулах по 2 и более ароматических фрагментов (сульфамидазиды), были изучены процессы внутримолекулярного переноса

энергии между этими фрагментами, имеющие существенное значение для протекания фотолиза и позволяющие управлять им.

Из пентазенов (пентазодиенов) наиболее устойчивы жирноароматические



где алифатическим является радикал у центрального атома азота. При их фотолизе образуются 2 вида свободных радикалов (а) и (б), каждый из которых может



участвовать в реакциях инициирования фотополимеризационных процессов. Было синтезировано несколько таких пентазенов, исследованы их спектральные характеристики, процессы фотолиза и кинетика фотополимеризационных процессов в их присутствии. Для интерпретации спектральных и фотохимических свойств пентазодиенов проведены квантово-химические расчеты с использованием полуэмпирического метода AM1 (метод самосогласованного поля).

Выявлены закономерности протекания фотохимических процессов, общие как для азидов, так и для пентазодиенов.

## 2.1.6. ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ВИНИЛПИРИДИНА

*ТабакOVA С.В., Тананаев И.Г., Мясоeдов Б.Ф.*

Институт физической химии Российской академии наук, 119991 Москва,  
Ленинский пр., 31. Факс: 3351778. Электронная почта: [ershov@ipc.rssi.ru](mailto:ershov@ipc.rssi.ru)

Известно, что при действии радиации на ионообменные смолы происходит изменение ионообменных свойств и структуры сорбентов, влияющих на протекание сорбционных процессов при выделении

радионуклидов, поэтому оценка радиационной стойкости применяемых ионитов является важной.

Изучена радиационная устойчивость ионитов, полученных на основе сополимеров ДВБ и винилпиридина: анионитов гелевой и пористой структуры, амфолита ВПК и полифункциональных сорбентов (ВП-14К) с различным соотношением пиридиновых и карбоксильных групп,

расположенных в алифатической части матрицы, при  $\gamma$ -облучении в интервале доз 1-16 МГр.

Установлено, что при облучении органических сорбентов в водных растворах, основными процессами являются разрушение сшивок, окисление матрицы, а при наличии COOH-групп – декарбоксилирование. Скорость протекания данных процессов определяется строением матрицы и обменной группы.

Облучение анионитов гелевой и пористой структуры в водных растворах дозами свыше 10 МГр приводит к образованию обменной группы пиколиновой кислоты, емкость которой по  $\text{Na}^+$  достигает 5 мг-экв./г, и переходу анионита в амфолит.

При облучении полифункционального сорбента ВП-14К с различным соотношением пиридиновых колец и карбоксильных групп (2:1; 1:1; 1:2), расположенных в алифатической части матрицы, наблюдается возрастание скорости окисления гетероцикла и появление в структуре до 2,5 мг-экв/г оксигрупп при увеличении пиридиновых колец в структуре сорбентов в 2 раза. Увеличение же в 2 раза в структуре сорбента количества карбоксильных групп приводит к возрастанию скорости декарбоксилирования.

Наибольшей радиационной устойчивостью обладает амфолит ВПК, с обменной группой пиколиновой кислоты. Показано, что ионы металлов  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2-}$ , образующие с обменной группой прочные комплексные соединения, защищающие её от радиационного разрушения, при этом возрастает окисление сорбента с увеличением количества оксигрупп с  $\text{pK}=9,2\div 9,6$ .

Установлено, что чем прочнее комплексы, образуемые сорбируемыми металлами с ионообменными группами, тем эффективнее осуществляется защита –COOH-групп при облучении ионита, и чем больше заполнен сорбент ионами  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2-}$ , тем выше скорость разрушения свободных, несвязанных в комплекс COOH-групп.

### **1.1.6. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА В ПЛАЗМЕ СМЕСЕЙ Ar-O<sub>2</sub>**

***В.А.Титов, Т.Г. Шикова, В.В. Рыбкин***

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,  
153000, пр. Ф.Энгельса, 7, titov@isuct.ru

В работе исследовались процессы взаимодействия неравновесной плазмы разряда постоянного тока в полиэтиленом (ПЭ) в смеси газов Ar-O<sub>2</sub>. Образцы ПЭ низкой плотности толщиной 100 мкм располагались в виде цилиндра площадью 18.8 см<sup>2</sup> на стенке цилиндрического стеклянного реактора (R=1.5 см). Температура образцов поддерживалась внешним термостатом и составляла 343 К. Рабочий интервал давлений был 30-300 Па,

токов разряда 20-80 мА при линейной скорости потока газа 30 см/с при н.у. Состав газообразных продуктов взаимодействия и скорости их образования, так же как и скорости реагирования кислорода определялись с помощью монопольного масс-спектрометра МХ 7304. Состав поверхности анализировался методом Фурье–ИК-спектроскопии МНПВО с помощью спектрометра фирмы Nicolet типа “Avatar-360”. В качестве элемента МНПВО использовался кристалл селенида цинка с 12-кратным отражением. Применялся режим накопления сигнала по результатам 32 сканирований. Разрешение составляло  $2\text{ см}^{-1}$ . Результаты измерений оптических плотностей обработанных в плазме полимеров усреднялись по данным, полученным не менее чем на 5-ти образцах. Из электрофизических параметров плазмы измерялись напряженность поля  $E$ , температура газа, интенсивность излучения линии ОI с длиной волны  $\lambda=845\text{ нм}$  с последующим расчетом концентрации атомов О. Для оптических измерений использовали монохроматор МДР-23 с фотоэлектрической регистрацией сигнала.

Результаты показали, что плазменное воздействие приводит к образованию винильных, винилиденовых и трансвиниленовых двойных связей, концентрации которых максимальны в плазме Ag. Образуются карбонильные группы в составе сложных эфиров, кетонов, карбоновых кислот,  $\gamma$ -лактонов, ненасыщенных кетонов или альдегидов, в енольных  $\beta$ -дикетонов и ОН спиртовые и карбоксильные группы. Газообразными продуктами являются молекулы  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , CO и  $\text{CO}_2$ , а для плазмы Ag – молекулы  $\text{H}_2$ . Сопоставление характера изменений скоростей образования газообразных продуктов, концентраций продуктов в газовой фазе, выходов газообразных продуктов на реагирующую молекулу кислорода в зависимости от параметров плазмы позволило сделать выводы о каналах реакций в конденсированной фазе и возможных активных частицах плазмы, реагирующих с поверхностью ПЭ.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проект № 04-02-17525).

### **2.3.5. КАТАЛИЗ - ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС.**

***М.М. Томишко***

ФГУП РФ Научно-исследовательский физико-химический институт  
им. Л.Я. Карпова,  
103064, Москва, ул.Воронцово поле, 10, E-mail: mtom@cc.nifhi.ac.ru

При изучении взаимодействия газовой и конденсированной фаз, осложненного различными каталитическими реакциями, экспериментально установлено перераспределение зарядов между поверхностью катализатора и приповерхностной газовой средой. При этом поверхность катализатора заряжается, а в газовой фазе вблизи поверхности появляется униполярная

низкоэнергетическая плазма, существованием которой можно объяснить ряд аномальных эффектов, наблюдаемых при каталитическом превращении. На основании экспериментальных исследований сделано предположение, что во многих случаях каталитически активной является такая поверхность, которая, заряжаясь в условиях реакции, может обмениваться зарядами с реакционной газовой фазой. Последним можно объяснить возможность управлять каталитической реакцией путем изменения заряда поверхности катализатора.

## **2.2.8. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТКРЫТОГО ГАЗОРАЗРЯДНОГО ИСТОЧНИКА УФ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ТЯЖЕЛОЕ НЕФТЯНОЕ СЫРЬЕ**

***В. Н. Торховский<sup>1</sup>, В. Б. Саенк<sup>2</sup>, Н. М. Лихтерова<sup>1</sup>, А. Г. Рубин<sup>1</sup>,  
В. В. Лунин<sup>2</sup>, О. И. Кирилова<sup>1</sup>, А. Н. Богачева<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова, Россия, e-mail: tnhsigt@mail.ru

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Россия

Исследовано влияние условий фотолиза тяжелого нефтяного сырья при последовательном осуществлении озonoлиза, фотолиза и термолиза. Для более эффективного фотолиза использован газоразрядный источник УФ излучения, который представляет собой кольцевой набор из 18-ти излучающих микрошнуров плазмы. Импульсы УФ излучения длительностью порядка 1 мкс следовали с частотой 1 кГц.

Измерения, проведенные с помощью УФ- радиометра “ТКА- АВС”, показали, что излучение сосредоточено в коротковолновой области спектра 200-280 нм. Озонолизу (4,4 гО<sub>3</sub>/кг) подвергнут прямогонный мазут следующего состава: фракция 270-375°C – 1,7%; 350-450°C – 11,8%; остаток выкипает выше 450 °C.

УФ излучение воздействовало на тонкие пленки озонированного (и для сравнения – прямогонного) мазута, которые были созданы на поверхности сырья путем барботажа через него гелия или воздуха, поданных под пористую насадку, на которой располагался объект исследований. Процесс осуществлен в вертикальном цилиндрическом реакторе при температуре 35-45°C. Источник был расположен над поверхностью нефтепродукта, в экспериментах изменяли расстояние между ними и продолжительность воздействия УФ излучения.

Проведена оптимизация режимов фотолиза при использовании воздушной и гелиевой среды. Проведено также сопоставление различных режимов воздействия УФ излучения в сравнении с непосредственным термолизом озонированного и прямогонного нефтепродукта.



Установлено, что при осуществлении фотолиза озонированного мазута в оптимальных условиях выход светлых фракций достиг 31,9% (фотолиз в среде воздуха) и 27,8% (в атмосфере гелия). Непосредственный термолиз озонированного нефтепродукта позволил получить светлые фракции в количестве 21,1%. Этот же показатель, но полученный при фотолизе прямогонного сырья, составил соответственно 13,8 и 18,1%, а при термолизе – 16,0%.

Работа выполнена в рамках проекта 206.03.01.065 в составе подпрограммы «Топливо и энергетика» НТП «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» и при поддержке гранта РФФИ №02-02-08069-инно.

### **2.1.23. ДЕЗАКТИВИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ БУТИЛАКРИЛАТНЫХ ЛАТЕКСОВ**

*Тулешова М.А., Милинчук В.К.*

Обнинский государственный технический университет атомной энергетики, Обнинск, 249020, Калужской области, Студгородок, 1, E-mail: milinchuk@iate.obninsk.ru

Широко используемые в ядерной энергетике «жидкостные» методы дезактивации оборудования и конструкций имеют весьма существенный недостаток, а именно, при их использовании в больших количествах образуются жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), переработка которых очень трудоемкая и дорогостоящая.

Использование полимерных покрытий в качестве дезактивирующих материалов является одним из перспективных направлений при разработке малоотходных методов дезактивации. Полимерные дезактивирующие покрытия должны удовлетворять ряду критериев: они должны обладать высокими коэффициентами дезактивации, их радиационная стойкость должна обеспечивать сохранение механических и дезактивирующих свойств, нанесение покрытий на твердые подложки и удаление их после проведения дезактивации должно быть простым и удобным для выполнения персоналом.

В данной работе исследовалась возможность применения полимерных покрытий на основе бутилакрилатных латексов в качестве легкоъемных покрытий для дезактивации оборудования и помещений АЭС. Бутилакрилатные латексы представляют собой статистические сополимеры, полученные радикальной сополимеризацией бутилакрилата, акрилонитрила и метакриловой кислоты. Исследовались синтезированные в ФГУП фНИФХИ им. Л.Я. Карпова бутилакрилатные латексы следующих марок: БАК 2Э (концентрация дисперсной фазы 40% и минимальная температура пленкообразования (МТП)  $\approx 5^\circ\text{C}$ ); БАК III (концентрация дисперсной фазы 48% и МТП  $\approx 0^\circ\text{C}$ ); БАК Р (концентрация дисперсной фазы 40% и МТП  $\approx 15^\circ\text{C}$ ).

20 °С).

Гравиметрическим методом определяли время высыхания покрытия на различных типах подложек (металлических, органических, неорганических). Время формирования пленки уменьшается с понижением МТП. Установлены оптимальные толщины пленок: из латекса БАК Ш не менее 340 мкм; из латексов БАК 2Э и БАК Р не менее 170 мкм. Были изучены поверхностные свойства полимерных пленок и ряда твердых подложек: поверхностное натяжение, его полярная и дисперсионная компоненты, величины работ адгезии и когезии. Наибольшей работой адгезии обладают композиции, состоящие из полимера латекса марки БАК Р и твердых подложек (80.3 – 88.6 мДж/м<sup>2</sup>), наименьшей – из полимера латекса марки БАК Ш (69.4 – 77.7 мДж/м<sup>2</sup>). Полимерная пленка из латекса марки БАК Ш обладает наименьшей когезионной прочностью (64.0 мДж/м<sup>2</sup>), а БАК Р – наибольшей (85.8 мДж/м<sup>2</sup>). Поверхностное натяжение на границе латекс – воздух составляет: для латексов марки БАК Ш - 61.0 мДж/м<sup>2</sup>, марок БАК 2Э - 57.8 мДж/м<sup>2</sup> и БАК Р- 54.1 мДж/м<sup>2</sup>. Латекс марки БАК Ш обладает наибольшей величиной полярной составляющей поверхностного натяжения. С увеличением поверхностного натяжения подложки повышается ее смачиваемость латексами. Наибольшая степень дезактивация достигается в случае использования пленок из латекса марки БАК Р, наименьшая – БАК Ш.

## **2.1.15. НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ АНТРАЦЕНА В ПЛАЗМЕ**

***Ю. В. Федосеев, Е. Н. Демидова***

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Москва, Россия, plasma@ispm.ru

Ранее на примере 1–амино–9,10–антрахинона было показано, что с помощью разработанного нами метода полимеризации в разряде постоянного

тока органических соединений, имеющих высокую температуру плавления ( $\geq 200^\circ\text{C}$ ) и содержащих изначально конденсированные ароматические структуры, можно получать полимерные пленки, обладающие полупроводящими свойствами. В настоящей работе впервые проведена полимеризация антрацена в разряде постоянного тока и исследованы свойства образующихся полимерных пленок.

На катоде под действием разряда наблюдали осаждение пленки черного цвета на основе антрацена толщиной 5–10 мкм. При комнатной температуре проводимость пленки составляла  $\sigma \sim 10^{-12} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , нагрев от 20 до 200 °С приводил к экспоненциальному росту  $\sigma$  до  $10^{-11} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , энергия активации

проводимости составляла 0.15эВ.

Синтезированные в плазме из антрацена пленки допировали, выдерживая их в парах иода в эксикаторе при комнатной температуре. Допирование приводило к резкому увеличению проводимости на 9–10 порядков до  $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Температурная зависимость проводимости для допированной пленки также имела экспоненциальный характер, а энергия активации проводимости составляла 0.3эВ. Известно, что иод обладает акцепторными свойствами по отношению к полимерам, содержащим ненасыщенные сопряженные связи в основной цепи. Его введение в полимер на основе антрацена приводит к увеличению концентрации дырок в валентной зоне и наблюдаемому росту проводимости.

Структуру образующегося в плазме из антрацена полимера изучали с помощью метода ИК–Фурье–спектроскопии. Было установлено, что в спектре полимера сохраняются полосы поглощения при 1430 и 1610  $\text{см}^{-1}$ , характерные для ароматического кольца, а также полоса поглощения при 3030  $\text{см}^{-1}$  (колебания групп СН в кольце). Значительно уменьшается интенсивность полос при 730 и 860  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих наличию 4 и 2 незамещенных атомов водорода в ароматическом кольце, соответственно. Появляются полосы поглощения при 2860 и 2920  $\text{см}^{-1}$ , отвечающие валентным колебаниям групп СН в алифатических фрагментах, которые образуются, вероятно, при раскрытии части ароматических колец. В спектре полимера появляется новая интенсивная полоса поглощения при 1080  $\text{см}^{-1}$ , которая может быть связана с кристаллической структурой полученного полимера.

## **ПЛ.11. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ И РАДИАЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

***В. И. Фельдман***

Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия

Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, Россия

e-mail: [feldman@cc.nifhi.ac.ru](mailto:feldman@cc.nifhi.ac.ru); [feldman@rc.chem.msu.ru](mailto:feldman@rc.chem.msu.ru)

Проблемы радиационного модифицирования, радиационной стабилизации и управляемой радиационной деструкции полимерных материалов относятся к числу важнейших направлений прикладных радиационно-химических исследований. В докладе будут проанализированы новые тенденции и перспективы развития этой области на основе материалов крупнейших международных конференций 2002 -2004 гг.

В частности, будут рассмотрены новые варианты применения радиационного модифицирования полимеров для медицинских и биологических целей, возможности радиационно-химического синтеза селективных полимерных сорбентов, принципы создания полимерных и композиционных наноматериалов с помощью радиационно-химических технологий, а также некоторые новые аспекты радиационной стабилизации полимерных материалов.

Вторая часть доклада будет посвящена соотношению фундаментальных и прикладных исследований в области радиационной химии органических и полимерных материалов и перспективам развития экспериментальных методик радиационно-химических исследований. Будут кратко проанализированы направления научного поиска в этой области в ведущих научных центрах мира и дана оценка конкурентоспособности российских лабораторий в новых условиях.

## **2.2.22. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДОСТИЖЕНИЙ РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОБЛЕМ ГЕОХИМИИ ШУНГИТОВ**

***О.К. Фомин.***

Петрозаводский Государственный Университет, г. Петрозаводск, Россия. 185640,  
ул. Ленина, 33. [ofom@petsu.karelia.ru](mailto:ofom@petsu.karelia.ru)

В геологии роль естественного радиоактивного излучения, в основном, сводится к дополнительному источнику тепла. Однако роль радиационно-химических реакций, индуцируемых таким излучением в горных породах может быть заметной в определении характера метаморфических изменений и их конечных результатов. Особенно ярких проявлений таких эффектов можно ожидать в углистых осадочных породах, для которых характерно накопление урана и продуктов его радиоактивного распада. Типичным примером является карельский шунгит. Его возраст оценивается в 1,9-2 млрд. лет. Среднее содержание радиоактивных элементов, определяющих  $\gamma$ -фон в шунгитовых породах (ШП): U -  $20 \pm 7$  г/т, Th –  $2.8 \pm 0.8$  г/т. На участках залегания шунгитовых пород наблюдается фон  $\gamma$ -излучения порядка 10-100 мкР/ч. Оценки показывают, что полная доза, полученная ШП за время ее существования равна  $1.7 \cdot 10^8$  Гр, а средняя доза, полученная органическим веществом ШП за счет поглощения естественного  $\gamma$ -излучения -  $1.8 \cdot 10^6$  Гр. При таких поглощенных дозах можно ожидать заметного вклада радиационно-химических реакций в процесс вызревания шунгитов. Эволюция шунгитов прошла через углеводородную стадию в катагенезе, поэтому для объяснения некоторых особенностей состава и свойств этих пород, не находящих удовлетворительного объяснения в рамках традиционных подходов, была сделана попытка использовать достижения радиационной химии

углеводородов. Основные особенности радиолиза углеводородов, важные для понимания эволюции шунгитов, можно сформулировать следующим образом: большой вклад в радиолиз парафиновых углеводородов реакций дегидрирования и деметанирования; заметный вклад реакций полимеризации в радиолиз метана и непредельных углеводородов, включая ароматические; низкий радиационно-химический выход разложения алкинов и ароматических углеводородов. Они позволяют качественно объяснить такие свойства шунгитов, как низкое значение отношения Н/С, образование керогена на определенной стадии эволюции, накопление ароматических соединений, повышенное содержание легкого изотопа углерода в верхних горизонтах шунгитовых месторождений и др. В докладе приводятся данные, подтверждающие заметный вклад радиолиза: величина отношения Н/С уменьшается с увеличением содержанием урана в породе.

Учет радиационно-химических реакций в треках ядер отдачи проливает определенный свет на проблему фуллеренов в шунгитах. Температура в шунгитах в процессе их эволюции не поднималась выше 400 °С, поэтому считается, что высокотемпературный синтез фуллеренов в шунгитах проходить не мог. Сегодня считается, что синтез фуллеренов мог проходить в углистых породах только в местах подземных пожаров, ударов молний и в импактных структурах. Однако теория тепловых клиньев, возникающих в твердых телах при торможении быстрых тяжелых частиц, предсказывает, что в шунгитах при торможении ядер отдачи, возникающих при  $\alpha$ -распадах элементов радиоактивных рядов урана и тория, можно ожидать в треках импульсного повышения температур порядка  $10^4$  К. Таким образом, в треках можно ожидать протекания реакций высокотемпературного синтеза фуллеренов.

### **2.1.29. ТЕХНОЛОГИЯ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В РАСПЛАВЕ**

***С.А. Хатинов, В.К. Иванченко***

ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Москва, Россия, ул. Воронцово поле, 10  
khatipov@cc.nifhi.ac.ru

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) широко используется в промышленности благодаря чрезвычайно высокой химической, биологической и термической стойкости, высоким антифрикционным и диэлектрическим свойствам, уникальным физико-механическим характеристикам и др. К недостаткам ПТФЭ, существенно ограничивающим области его применения, относятся низкая износостойкость, высокая ползучесть и чрезвычайно низкая радиационная стойкость.

В настоящей работе получен радиационно-модифицированный ПТФЭ, обладающий в 100 – 150 раз более низкой ползучестью при растяжении, в 10 раз более низким значением необратимой деформации при сжатии, в 10000 раз более высокой износостойкостью, в 100 – 200 раз более высокой радиационной стойкостью, в 3 – 5 раз более высокой прозрачностью в видимом спектральном диапазоне. При несущественном изменении химической и биологической инертности модифицированный ПТФЭ сохраняет диэлектрические и антифрикционные характеристики на уровне исходного материала.

Столь драматическое изменение эксплуатационных характеристик ПТФЭ при сохранении других важных свойств создает принципиально новую ситуацию в практике отечественного материаловедения. Появляется возможность не только значительного повышения надежности и долговечности известных устройств, но и создания новых прогрессивных моделей.

Технология радиационного модифицирования ПТФЭ разработана в НИФХИ им. Л.Я. Карпова в течение последних 10 лет при выполнении инициативных и плановых работ. Отдельные этапы работ выполнялись при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства промышленности, науки и технологий.

### **ПЛ.3. ФИЗИКОХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МЕТАЛЛУРГИИ И ОБРАБОТКЕ МАТЕРИАЛОВ**

***Ю.В.Цветков***

Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН, Москва, Россия,  
Ленинский проспект,49, [tsvetkov@imet.ac.ru](mailto:tsvetkov@imet.ac.ru)

Становление и развитие научной школы в области физикохимии и технологии плазменных процессов в металлургии и обработке материалов происходило под воздействием фундаментальных идей выдающегося ученого-металлурга академика Николая Николаевича Рыкалина, учеником и преемником которого является автор доклада.

Мировую известность академику Рыкалину принесла созданная им теория тепловых процессов при сварке, обобщенная в переведенных на иностранные языки монографиях. Основные положения этой теории, творчески развитой Рыкалиным и его учениками, явились основой для теоретических разработок и практического осуществления процессов, основанных на воздействии высококонцентрированных источников энергии (термическая плазма, электронный луч, луч лазера, ионные потоки и т.п.) на вещество.

В семидесятые и восьмидесятые годы минувшего столетия возникла школа Ю.В.Цветкова, объединяющая его учеников и соратников, как на территории нынешней Российской Федерации, так и в ряде союзных республик, осуществляющая практическую реализацию процессов плазменного

восстановления и синтеза в Прибалтике, Средней Азии и Казахстане. В качестве примера можно привести осуществленный в Узбекистане цикл исследований физико-химических и технологических свойств высокодисперсных порошков вольфрама и молибдена и особенно практическая реализация на Узбекском комбинате тугоплавких и жаропрочных металлов (г.Чирчик) созданной впервые в мире технологии и аппаратного оформления плазменно-водородного восстановления оксидов вольфрама. При этом помимо резкого повышения производительности и повышения эксплуатационных свойств полученных из производимых на плазменной установке высокодисперсных порошков отмечалось снижение энергозатрат как на собственно процесс восстановления, так и на последующие переделы. Таким образом, было сформулировано положение, в значительной степени определяющее перспективы плазменной металлургии в целом, - при оптимальном конструктивно-технологическом оформлении плазменные процессы являются энерго- и ресурсосберегающими при обеспечении совместимости с окружающей средой. Следует отметить, что это положение было неоднократно подтверждено на ряде процессов, как порошковой металлургии, так и при воздействии плазменных разрядов на металлургические расплавы.

Основные достижения, осуществленные преимущественно на рубеже XX и XXI веков.

1. На основе систематических исследований термодинамики, кинетики и механизма восстановления оксидных систем создана с использованием современных методов исследования топохимических реакций, положений гетерогенного катализа, теории абсолютных скоростей реакций, получившая общее признание теория процессов восстановления металлов в различных агрегатных состояниях, в том числе при воздействии потоков термической плазмы.

2. Разработана методология исследования плазменных процессов, основанная на высокотемпературном термодинамическом анализе, математическом моделировании и экспериментальных кинетических исследованиях на специально разработанной аппаратуре.

3. Для струйно-плазменных процессов выявлена определяющая роль процессов тепломассообмена между термической плазмой и распределенным в плазменном потоке диспергированным обрабатываемым веществом и его перехода в газовую фазу, т.е. степени гомогенизации процесса.

4. С помощью разработанного метода высокотемпературной масс-спектрометрии исследовано испарение и диссоциация оксидов практически всех элементов периодической системы. Результаты обобщены в соответствии с положением элементов в Периодической системе Д.И.Менделеева.

5. Впервые в мировой практике реализованы промышленные процессы водородного восстановления оксидов тугоплавких металлов и плазменной восстановительной плавки оксидов группы железа. Процессы отличаются

энерго- и ресурсосбережением, получением продуктов с особыми эксплуатационными свойствами и совместимостью с окружающей средой.

6. Исследован ряд плазмохимических процессов получения ультрадисперсных порошков металлов и химсоединений (оксидов, нитридов, карбидов, карбонитридов).

7. Обобщены результаты исследований процессов плазменного восстановления и синтеза, свидетельствующие о возможности управления процессами с целью получения порошков требуемых форморазмеров, в том числе нанопорошков.

8. Опробован ряд процессов при воздействии термической плазмы на газовые среды, расплавы и растворы, в том числе применительно к процессам переработки техногенного сырья. Отметим имеющие прикладное значение плазменно-каталитический риформинг углеводородного сырья для получения водорода и плазменную деструкцию органических примесей в сточных водах.

9. Особо следует отметить формулирование концепции металлургии будущего, основанной на создании по модульному принципу экологически чистого энергометаллургического комплекса, объединяющего на базе плазменной техники производство энергии и химико-металлургическое производство металлов, сплавов и соединений из природного и техногенного сырья. При этом обеспечивается значительное снижение энергозатрат по сравнению с традиционными и альтернативными способами производства стали.

#### **2.2.40. СИНТЕЗ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ**

*А. Н. Шатохин, Ф. Н. Путилин, А. С. Рыжиков, М. Н. Румянцева,  
А. М. Гаськов*

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, [shatokhin@laser.chem.msu.ru](mailto:shatokhin@laser.chem.msu.ru)

Целью данной работы являлось развитие и совершенствование метода лазерной абляции для синтеза нанокристаллических пленок на основе диоксида олова, используемых в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров.+,

В рамках решения этой задачи изучены процессы лазерной абляции металлов в вакууме (М - Sn, Cu, Pd, Pt ) в зависимости от плотности потока энергии излучения импульсного Kr-F лазера, определены пороги генерации плазмы, исследовано влияние плотности энергии излучения лазера на скорость роста пленок на подложках. В результате проведенных



экспериментов по зондированию плазмы получены трехмерные спектры плотностей распределения зарядов ионов по кинетическим энергиям и времени, найдены оптимальные для синтеза пленок значения плотностей энергии (мощности) излучения лазера, при которых в плазме отсутствуют ионизированные кластеры  $M_N$  и минимизировано содержание многозарядных ионов  $M^{N+}$ .

Методом лазерной абляции металлов с последующим термическим отжигом в контролируемых условиях температуры и газовой атмосферы на различных диэлектрических подложках получены поликристаллические пленки  $SnO_2$  и  $SnO_2(Cu)$ , тем же методом осуществлено их легирование палладием или платиной.

Сенсорные свойства полученных пленок  $SnO_2$ ,  $SnO_2(Cu)$ ,  $SnO_2(Pd)$ ,  $SnO_2(Pt)$  и  $SnO_2(Cu,Pd)$  исследованы по отношению к газовым смесям водорода в воздухе (20-2000 ppm) в температурном интервале 100°-380°C. Определены оптимальные параметры легирования для детектирования водорода: поверхностные концентрации платины и палладия на пленках  $SnO_2$ ,  $SnO_2(Cu)$  и плотность энергии излучения Kr-F лазера на платиновой и палладиевой мишенях. При легировании палладием достигается увеличение чувствительности к водороду  $SnO_2$  в ~10 раз,  $SnO_2(Cu)$  - в ~100 раз, платиной -  $SnO_2$  - в ~150 раз, что является перспективным для создания высокочувствительных газовых сенсоров.

## 2.2.11. МУТАРОТАЦИЯ $\gamma$ - ОБЛУЧЕННОЙ D - ГЛЮКОЗЫ

*А. Шостенко<sup>1</sup>, С. Трушковский<sup>1</sup>, А. Бухальский<sup>1</sup>, А. Чуркин<sup>2</sup>.*

<sup>1</sup>Университет им. Н. Коперника, Польша.

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
chost@chem.uni.torun.pl

Изучение поведения чистых сахаров под действием облучения практически важно с разных точек зрения, но в особенности для понимания процессов разрушения целлюлозы, крахмала, а также процессов, протекающих при стерилизации лекарств. В условиях равновесия растворы простых сахаров содержат смеси двух или более аномеров, конформеров и таутомеров, состояние которых меняется с температурой, концентрацией и природой растворителя, причем природа этих изменений не всегда ясна. Кинетика таутомерной конверсии сахаров может быть потенциальным фактором в регулировании клеточных потоков.

В работе изучено влияние  $\gamma$ -облучения на  $\alpha$ - и  $\beta$ -D-глюкозы. Кинетические данные получены методом обычной поляриметрии для облученных  $\alpha$ - и  $\beta$ -D-глюкоз. Для мутаротации  $\alpha \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \alpha$  наблюдается

первый порядок кинетических кривых. Было найдено, что удельное оптическое вращение компонент глюкозы зависит от дозы облучения. Из экспериментальных данных рассчитаны индивидуальные константы скорости мутаротации.

## 2.2.2. ВЛИЯНИЕ НА ВАКУУМНЫЕ МАСЛА $\beta$ - ИЗЛУЧЕНИЯ ТРИТИЯ И

### $\gamma$ - ИЗЛУЧЕНИЯ КОБАЛЬТА

**Шостенко А.Г.<sup>1</sup>, Магомедбеков Э.П.<sup>2</sup>, Олейничак А.<sup>1</sup>, Трушковский С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Университет им.Н.Коперника, Польша

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева

<sup>1</sup>e-mail: chost@chem.uni.torun.pl, <sup>2</sup>e-mail: [eldar@rctu.ru](mailto:eldar@rctu.ru)

Использование трития в мирных целях постоянно расширяется. Проводимые в настоящее время работы включают исследования контролируемого термоядерного синтеза (ITER), фундаментальные и прикладные исследования в физике, химии и биологии.

Воздействие трития на материалы приводит к:

- а) образованию радиоактивных материалов вследствие изотопного обмена;
- б)  $\beta$  – радиолизу;
- в) разрывам химических связей из-за распада трития с образованием гелия.

При использовании масляных вакуумных насосов при транспорте трития в вышеуказанных процессах образуются как низкомолекулярные продукты, содержащие тритий (НТ, углеводороды), так и высокомолекулярные соединения. Все это ухудшает свойства масел.

Органические соединения, содержащие тритий, эффективно включаются в биологическую ткань, особенно в липиды. Последующие радиационные процессы разрушают клеточные и ядерные мембраны.

Исследование радиационной устойчивости вакуумных масел с целью ее повышения и разработка методов утилизации отходов являются весьма актуальными проблемами.

В работе представлены результаты исследования воздействия  $\beta$  - Т и  $\gamma$  - Со на вакуумные масла. Продукты радиолиза анализированы методами спектроскопии  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , NMR, газовой количественной хроматографии и GC – MS. Основным газовым продуктом радиолиза масел является водород. Концентрация водорода линейно возрастает с дозой излучения. Радиационно-химический выход водорода составляет  $1,6 \pm 0,1$  для масел Р1 и  $3,4 \pm 0,2$  для ВМ-5. Жидкие продукты радиолиза содержат разветвленные, неразветвленные и циклические углеводороды (до 27 атомов углерода). Отмечается наличие кетонов в продуктах радиолиза промышленных масел.

## 2.1.24. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА

*Л.Б. Якимцова, Ю.И. Матусевич, Г.В. Кулакова, А.В. Жук, Л.П. Круль*

Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь,  
220050 Минск, ул. Ленинградская, 14, e-mail [hmc@bsu.by](mailto:hmc@bsu.by)

Радиационным облучением полиакриламида (ПАА), содержащего акрилатные звенья, можно получать гидрогели (ГГ), способные в больших количествах поглощать и удерживать влагу. Известно, что промышленные образцы растворов ПАА подвержены самопроизвольному гидролизу, поэтому всегда содержат не менее 3-4% акрилатных звеньев.

Цель исследования заключалась в получении ГГ радиационно-химическим модифицированием промышленных образцов ПАА. Задача работы состояла в поиске промышленно выпускаемых марок ПАА, которые бы без дополнительного гидролиза образовывали при радиационном сшивании ГГ с высоким водопоглощением.

Исследованы 4 образца ПАА производства предприятий России, Беларуси и Украины, выпускаемые как в виде растворов, так и гранулированного сухого полимера. Установлены молекулярные массы полимеров. Определено количество сухого остатка в растворах, составившее от 7 до 42%. Помимо ПАА образцы содержат неполимерные примеси в количествах, сравнимых с содержанием полимера. Только один образец украинского производства практически не содержит примесей в виде соли, образующейся в процессе получения мономера.

Исследуемые растворы облучали на  $\gamma$ -установке Несвижского завода медицинских препаратов. Определены зависимости величин гель-фракции и водопоглощения ГГ, полученных радиационно-химическим модифицированием промышленных полимеров. Максимальное водопоглощение, равное  $\sim 1700$  г воды на 1 г сухого остатка, наблюдается у ГГ, полученного из не содержащего примесей образца производства Украины. Этот же образец имеет и максимальную величину гель-фракции, равную 89%. Водопоглощение ГГ из других образцов не превышает 100 г/г, а предельные значения гель-фракции составляют от 33 до 67%. Наблюдается корреляция предельных величин гель-фракции и содержания полимера в сухом остатке.

Методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  установлено, что образец ГГ с максимальным водопоглощением является сополимером с мольным соотношением акриламидных и акрилатных звеньев 78:22. Высокое водопоглощение обусловлено высоким содержанием способных к диссоциации карбоксилатных групп. ПАА производства Украины наиболее перспективен для получения супернабухающих полиэлектролитных ГГ методом радиационного сшивания.

## **ПЛ.8. ВАКУУМНОЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЕ ОБЛУЧЕНИЕ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

***В.Н. Василец, В.И. Севастьянов***

Центр по исследованию биоматериалов,  
НИИ Трансплантологии и искусственных органов, Щукинская, 1, Москва, Россия.  
[vasilets@binep.ac.ru](mailto:vasilets@binep.ac.ru)

Целенаправленное модифицирование физико-химических поверхностных характеристик полимерных материалов позволяет регулировать в нужном направлении процессы адсорбции белков и адгезии клеток, определяющие их биосовместимость. Среди различных методов модифицирования поверхностных свойств полимеров, таких как, обработка плазмой тлеющего разряда, озонирование и ультрафиолетовое облучение, фотохимическое регулирование поверхностных свойств полимеров с использованием вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения привлекает всё больший интерес исследователей.

В настоящей работе показано, что выбором условий ВУФ-облучения и газовой среды можно целенаправленно и в широких пределах менять химический состав, структуру и морфологию поверхности полимеров. ВУФ-обработка в определённых условиях приводит к созданию микрогетерогенных амфифильных структур, вызывающих значительное снижение процессов адсорбции белка и адгезии тромбоцитов, что способствует повышению гемосовместимости изделий. Активные центры, образующиеся при ВУФ-облучении, могут быть использованы также для инициирования прививочной полимеризации и иммобилизации биологически активных соединений.

Рассмотрены возможные перспективы использования ВУФ-технологий для создания комплексных многофункциональных медицинских полимеров нового поколения.

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Е.А. Абхалимов, Н.Л. Сухов, Б.Г. Ершов<br><b>Долгоживущие кластеры и нуклеация серебра при <math>\gamma</math>-облучении водных растворов <math>\text{AgClO}_4</math> в присутствии полифосфата</b> | 5  |
| О.А. Ананьева, О.Ф. Пасевич, Э.Р. Клишпонт, В.К. Милинчук<br><b>Свойства и структура полимерных пленок после экспонирования на низких земных орбитах</b>                                            | 5  |
| Н.А. Аристова, И.М. Пискарев<br><b>Генерирование озono-гидроксильной смеси во вспышечном коронном электрическом разряде</b>                                                                         | 8  |
| О.К.Базыль, П.П. Левин, Т.Д.Некипелова, О.Н.Чайковская<br><b>Влияние водородных связей на реакционную способность дигидрохинолина</b>                                                               | 9  |
| В.А. Барачевский<br><b>Фотохромные регистрирующие среды для трехмерной оптической памяти</b>                                                                                                        | 10 |
| Л. Н. Белобржецкая-Коста, М. Дел Борги, Дж. Делукки, М. Фумагалли, А.Б. Гильман<br><b>Мозг человека – радиационная химия и пэт на службе ядерной медицины</b>                                       | 11 |
| Е.В. Белова, Г.П. Тхоржницкий, Г.Ф. Егоров<br><b>Динамика газовой выделения при термоокислении ТБФ и его растворов в додекане в двухфазных системах</b>                                             | 13 |
| А.В. Блуденко, А.В. Пономарев, И.Е. Макаров<br><b>Дехлорирование пентахлородифенила при диссоциативном захвате электронов</b>                                                                       | 14 |
| В.Н. Бондарева, В.Б. Комаров, А.Ф. Селиверстов, Б.Г. Ершов<br><b>Радиационно-химическая деструкция и механическая прочность бумажной изоляции силовых трансформаторов</b>                           | 15 |
| Л.Т.Бугаенко<br><b>Химия высоких энергий. Некоторые вопросы</b>                                                                                                                                     | 16 |

|                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Л.Т.Бугаенко, Т.А.Калинина, Г.В.Ковалев, А.М.Сизиков<br><b>Использование анодного микроразряда для очистки воды от органических соединений</b>                                           | 16 |
| Е.Ю. Бурова, В.И. Гриневич, Н.А. Кувыкин<br><b>Совмещённая плазмохимическая обработка как перспективный метод очистки воды</b>                                                           | 17 |
| В. М. Бяков, С. В. Степанов<br><b>О механизме первичного радиобиологического действия ионизирующих излучений</b>                                                                         | 18 |
| В.Н. Василец, В.И. Севастьянов<br><b>Вакуумное ультрафиолетовое облучение для регулирования физико-химических и биологических свойств полимерных материалов</b>                          | 19 |
| В.А. Власов, А.И. Пушкарёв, Г.Е. Ремнёв, С.А. Сосновский<br><b>Моделирование и экспериментальное исследование плазмы при инъекции импульсного электронного пучка в газопылевые среды</b> | 20 |
| Р.Т. Галяутдинов, Н.Ф. Кашапов<br><b>Плазмохимический синтез неоднородных оптических покрытий</b>                                                                                        | 21 |
| А.Б. Гильман<br><b>Получение полимерных полупроводников методом полимеризации в плазме</b>                                                                                               | 22 |
| Ю.И. Головин, М.А. Иванова, Д.В. Лопатин, А.В. Умрихин<br><b>Радиационная проводимость монокристаллов <math>C_{60}</math>, стимулированная малодозным бета-облучением</b>                | 23 |
| Д.В. Гончаров, А.И. Пушкарёв, Г.Е. Ремнев<br><b>Исследование влияния импульсного электронного пучка на конверсию тяжелого углеводородного сырья</b>                                      | 24 |
| Б.Л. Горберг, А.А. Иванов<br><b>Использование плазмохимической технологии для модификации поверхностных свойств текстильных материалов</b>                                               | 25 |
| В.А. Гостев, А.Д. Хахаев<br><b>Биомедицинские эффекты применения низкотемпературной плазмы</b>                                                                                           | 26 |
| А.А. Данельская, О.С. Буртова, М.В. Пыркова, С.Ф. Садова<br><b>Интенсификация процесса крашения шерсти путем предварительной обработки низкотемпературной плазмой</b>                    | 27 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| С.Н. Дмитриев, Л.И. Кравец, В.В. Слепцов, В.М. Елинсон<br><b>Индукцированная плазмой прививка<br/>2-метил-5-винилпиридина на поверхность полиэтилентерефталатных<br/>трековых мембран</b>                                                                                          | 28 |
| А.А. Дмитриевский, Н.Ю. Сучкова, А.В. Яковлев<br><b>Влияние дозы предварительного бета-облучения на кинетику<br/>последующего изменения микротвердости монокристаллов кремния</b>                                                                                                  | 29 |
| Л.Ю. Добрецова, С.В. Ермолаев, В.К. Милинчук<br><b>Полимеризации электропроводящих полимеров на трековых<br/>полиэтилентерефталатных мембранах методом шаблонного синтеза</b>                                                                                                      | 30 |
| Ю.А. Драбкин, В.В. Калашников, А.А. Молин, Е.П. Павлов, В.Н.<br>Пономарев, И.И. Самойленко, Э.Г. Тушов<br><b>Концепция выбора стерилизующей дозы на основе мониторинга<br/>радиорезистентности производственной микрофлоры отечественных<br/>изготовителей медицинских изделий</b> | 31 |
| Ю.А. Драбкин, В.В. Калашников, А.А. Молин, В.Н. Пономарев.<br><b>Максимально допустимая доза излучения радиационно<br/>стерилизуемых изделий</b>                                                                                                                                   | 33 |
| А.И. Драчев<br><b>Роль поверхностного заряда в гидрофилизации полимерных пленок,<br/>обработанных в тлеющем разряде</b>                                                                                                                                                            | 35 |
| А.В. Дунаев, Д.В. Ситанов<br><b>Плазмохимическое травление металлов в хлоре</b>                                                                                                                                                                                                    | 36 |
| .Б.Г.Ершов, А.В. Гордеев, И.М. Косарева<br><b>Моделирование радиационно-химического разложения щавелевой<br/>кислоты и образования газов применительно к радиохимическим<br/>задачам</b>                                                                                           | 37 |
| Б. Г. Ершов<br><b>Интермедиаты и механизм некоторых радиационно-химических<br/>реакций в водных растворах</b>                                                                                                                                                                      | 37 |
| В.Д. Жевняк, В.Х. Пак, И.В. Бродникова<br><b>Радиационно-химический синтез окрашенного полимерного<br/>материала для мягких контактных линз</b>                                                                                                                                    | 38 |

|                                                                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| О. А. Закурдаева, С. В. Нестеров, В. И. Фельдман, Н. А. Шмакова<br><b>Радиационно-химический метод получения полимерных гидрогелей, содержащих иммобилизованный дициклогексано-18-краун-6</b>                            | 39 |
| А.А. Зейналов, А.Г. Ипатова, А.П. Глухов, Е.А. Подзорова<br><b>Установка для УФ - обработки картофеля</b>                                                                                                                | 40 |
| С.В.Зеленцов, А.А.Логунов, И.В.Симдянов, М.В.Кузнецов<br><b>Фотоокислительные процессы с участием азидов и нитросоединений</b>                                                                                           | 41 |
| Г.М.Зими́на, Д.В.Красный, А.В.Ванников<br><b>Изменения спектральных характеристик растворов метиновых, полиметиновых и азокрасителей, облученных частицами высоких энергий</b>                                           | 42 |
| Г.М. Зими́на, Л.Я. Перешивко, Г.П. Тхоржницкий, Т.В. Кривенко, А.В. Ванников<br><b>Оптические характеристики водных растворов 1,1'-диэтил-2,2'-цианин иодида, облученных <math>\gamma</math> - лучами</b>                | 43 |
| Д.В. Кабаков, С.В. Киселев, Е. А. Серёгина, Г.В.Тихонов<br><b>Спектрально-люминесцентные свойства иона неодима в <math>\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}</math></b>                            | 44 |
| Д.В. Кабаков, С.В. Киселев, Е. А. Серёгина, Г.В.Тихонов<br><b>Радиолюминесценция иона неодима в растворах <math>\text{POCl}_3\text{-MeCl}_n\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}</math> (Me: Ti, Zr, Sn, Sb)</b> | 45 |
| В. Я. Кабанов, Вал. Н. Кудрявцев<br><b>Получение новых полимерных материалов с использованием радиационно-химических методов</b>                                                                                         | 46 |
| Н.Ф. Кашапов, Р.Н. Кашапов<br><b>Плазменно–электролитная обработка медицинского инструмента</b>                                                                                                                          | 47 |
| Д.П.Ки́рюхин, Г.А.Кичигина<br><b>Исследование кинетики и механизма радиационно-инициированной сополимеризации п винилпирролидона с триэтиленгликоль-диметакрилатом</b>                                                   | 48 |
| С. В. Киселёв, Г. В. Тихонов<br><b>Синтез жидких люминофоров <math>\text{POCl}_3\text{-SbCl}_5\text{-}^{235}\text{UO}_2^{2+}\text{-Nd}^{3+}</math></b>                                                                   | 49 |
| Г.А.Кичигина, Д.П.Ки́рюхин, И.М.Баркалов                                                                                                                                                                                 |    |



|                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Особенности низкотемпературного радиационно-инициированного гидробромирования аллена</b>                                                                                                                                                                      | 50 |
| П.Н Колотилов, И.А Полунина<br><b>Фотохимические превращения полиенов в присутствии аскорбиновой кислоты</b>                                                                                                                                                     | 50 |
| Е.В. Кольман, Д.Л. Кузнецов, Ю.Н. Новоселов, А.И. Суслов<br><b>Численное моделирование окислительных превращений метана под действием импульсных электронных пучков</b>                                                                                          | 51 |
| А.А.Коптелов<br><b>Тепловые эффекты радиационно-химических реакций в полимерах</b>                                                                                                                                                                               | 53 |
| А.П. Коробко, С.В. Крашенинников, И.В. Левакова, В.В. Кузьмин, С.Н. Дрозд, Н.А. Конькова, П.В. Гореленков<br><b>Устойчивость нанодисперсных изомеров (<i>n</i>-бромфенил)амида 3,5-динитро-(4-метоксифенил)-аминобензойной кислоты в плазме тлеющего разряда</b> | 54 |
| И.Е. Корсакова, А.А. Гущин, А.Г. Бубнов<br><b>Воздействие электрических полей совместно с озоном на водные растворы фенола</b>                                                                                                                                   | 55 |
| Л.И. Кравец, А.Б. Гильман, А.И. Драчев<br><b>pH-зависимое изменение водопроницаемости трековых мембран, модифицированных в плазме диметиланилина</b>                                                                                                             | 56 |
| Л.И. Кравец, С.Н. Дмитриев, G. Dinescu, A. Lazea, E. Raiciu<br><b>Модификация свойств полиэтилентерефталатных трековых мембран в плазме аммиака</b>                                                                                                              | 57 |
| Л.П. Круль, Ф.И. Привалов<br><b>Радиационно-химические технологии получения полимерных пленкообразователей для растениеводства</b>                                                                                                                               | 58 |
| Л.П. Круль, Л.Б. Якимцова, Е.В. Гринюк, Т.Г. Климец, Т.А. Иванова, Л.Ю. Бражникова, Е.И. Нарейко<br><b>Влияние ионизирующего излучения на реологические и адгезионные свойства водных растворов сополимеров акриламида с акрилатом натрия</b>                    | 59 |
| Е.В. Кувалдина, В.В. Рыбкин, Д.А. Шутов                                                                                                                                                                                                                          |    |

|                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Модификация поверхности полипропилена в плазме смесей N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub></b>                                       | 60 |
| Е.В. Кувалдина, В.В. Рыбкин, Д.А. Шутов                                                                                        |    |
| <b>Модификация поверхности полиэтилентерефталата в плазме N<sub>2</sub> И O<sub>2</sub></b>                                    | 61 |
| Д.Л. Кузнецов, Ю.Н. Новоселов, И.Е. Филатов                                                                                    |    |
| <b>Очистка воздуха от токсичных примесей в плазме, создаваемой импульсными электронными пучками и разрядами</b>                | 62 |
| А.В. Кузнецов, В.Н. Василец, В.И. Севастьянов                                                                                  |    |
| <b>Модифицирование полимеров медицинского назначения вакуумным ультрафиолетовым излучением</b>                                 | 63 |
| Р.Т.Кузнецова, А.А.Шапошников, Г.В.Майер, Т.Н.Павич, С.М.Арабей, К.Н.Соловьев                                                  |    |
| <b>Фотостабильность лазерных красителей в силикатных гель-матрицах</b>                                                         | 64 |
| Ю.Я. Кузяков, В.Н. Леднев, С.Е. Нольде                                                                                         |    |
| <b>Диагностика углеродной плазмы при лазерной абляции в вакууме азота</b>                                                      | 65 |
| И.А. Лавров, Ю.В. Сметанников, Н.П.Тарасова                                                                                    |    |
| <b>Влияние полярности среды на радиационной - химический процесс полимеризации белого фосфора в органических растворителях</b> | 66 |
| А.Н. Лупанов, Н.П.Тарасова, Ю.В.Сметанников, О.Б. Лапина, Д.Ф.Хабибулин, Л.Н. Галь                                             |    |
| <b>Сополимеризация фосфора и серы в бензоле под действием ионизирующего излучения</b>                                          | 67 |
| Э.П. Магомедбеков, А.И. Козлов, А.Н. Кезиков, В.Н. Грунский, А.А. Ревина                                                       |    |
| <b>Радиационно-химический синтез стабильных наночастиц палладия и их каталитические свойства</b>                               | 68 |
| И. Е. Макаров, А. В. Пономарев, Т. П. Жесткова, Г. И. Хайкин                                                                   |    |
| <b>Радиолитические превращения органических нитратов в водных растворах</b>                                                    | 69 |
| А.И. Максимов, Ю.В. Титова, И.Н. Сергеева , А.Ю.Никифоров                                                                      |    |
| <b>Новый тип плазменно-растворных систем.</b>                                                                                  | 70 |
| А.И. Максимов, Ю.В. Титова, А.Ю. Никифоров, И.Н. Сергеева                                                                      |    |
| <b>Новый тип плазменно-растворных систем. Самоорганизация</b>                                                                  |    |

|                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>плазменных структур в растворе электролита.</b>                                                                                                                              | 71 |
| М.А. Маргулис, И.М. Маргулис<br><b>Оценка вклада косвенного механизма в биологическое действие ионизирующей радиации</b>                                                        | 72 |
| М.А. Маргулис, И.М. Маргулис<br><b>Новый механизм биологического действия ионизирующей радиации</b>                                                                             | 73 |
| В.И.Мартинovich, А.П.Поликарпов<br><b>Токопроводящие пленки полиэтилентерефталата с привитой полиакриловой кислотой</b>                                                         | 74 |
| О.Н. Маслова, В.И. Гриневич, А.Г. Бубнов<br><b>Взаимосвязь содержания активных частиц и параметров разрядной зоны при плазменной обработке воды</b>                             | 75 |
| О.Н. Маслова, В.И. Гриневич, А.Г. Бубнов<br><b>Влияние параметров реактора на энергозатраты при плазменной очистке воды от фенола</b>                                           | 76 |
| Ю.М. Милёхин, Д.Н. Садовничий, С.В. Мухачев, А.А. Коптелов, Т.А. Бестужева, Е.А. Бутенко, А.К. Кузьмичев<br><b>Радиолиз полиэфируретанового каучука</b>                         | 77 |
| А.И. Михайлов, С.И. Кузина, В.А. Пахомова, И.А. Шилова<br><b>Новые подходы к свободно-радикальным механизмам в фото - и радиационной химии полимеров и наноматериалов</b>       | 78 |
| Ю.Н. Новоселов, И.Е. Филатов, Е.В. Кольман<br><b>Конверсия непредельных летучих органических соединений в плазме, генерируемой импульсными электронными пучками и разрядами</b> | 79 |
| Р.Н. Нурмухаметов, Д.И. Селиверстов, А.М. Сергеев, С.А. Хатипов<br><b>Фотолюминесценция политетрафторэтилена, облученного вблизи температуры плавления кристаллитов</b>         | 80 |
| В.Х. Пак, С.М. Рябых<br><b>Низкотемпературный радиолиз пикрата калия</b>                                                                                                        | 81 |
| Л.Н. Панкратова, Л.Т. Бугаенко<br><b>Перестройка диблочных силоксановых блок-сополимеров под <math>\gamma</math>-облучением</b>                                                 | 82 |

|                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Л.Н.Панкратова, А.В.Руднев                                                                                                                            |    |
| <b>Радиационно-индуцированные процессы в силоксановых олигомерах</b>                                                                                  | 83 |
| А.К.Петров                                                                                                                                            |    |
| <b>Перспективы использования лазеров на свободных электронах в современных физико-химических исследованиях</b>                                        | 84 |
| Е.А. Подзорова, В.Б. Тарабан, Н.Н. Кузьма, С.Я. Майданский, А.Ю. Хуако                                                                                |    |
| <b>Разработка и создание технологии и установки СВЧ-обеззараживания инфицированных материалов</b>                                                     | 85 |
| А. П. Поликарпов                                                                                                                                      |    |
| <b>Радиационно привитые сополимеры полиэтилена</b>                                                                                                    | 86 |
| А. П. Поликарпов, А. А. Шункевич, В. С. Солдатов                                                                                                      |    |
| <b>Радиационная прививочная полимеризация в получении волокнистых катионитов ФИБАН К-1 и ФИБАН К-4</b>                                                | 87 |
| А. В. Пономарев, И. Е. Макаров                                                                                                                        |    |
| <b>Технологические аспекты создания и эксплуатации электронно-лучевых установок</b>                                                                   | 88 |
| А.В. Пономарев, И.Е. Макаров, А.В. Блуденко                                                                                                           |    |
| <b>Радиолиз многокомпонентных смесей газообразных алканов</b>                                                                                         | 89 |
| Ф.И. Привалов, Л.П. Круль, Г.Н. Шанбанович, Л.Ф. Кабашникова, Д.В. Кракодеев, А.В. Жук, Е.К. Фомина, Ю.И. Матусевич                                   |    |
| <b>защитно-стимулирующие составы для предпосевной обработки семян на основе водно-полимерных композиций из радиационно-модифицированных полимеров</b> | 90 |
| Л.М. Пригожаева, А.П. Поликарпов, А.А. Шункевич, В.С. Солдатов                                                                                        |    |
| <b>Радиационная прививочная полимеризация акриловой кислоты к полипропиленовым волокнам в присутствии бифункциональных сомономеров</b>                | 91 |
| Е.В. Просвиркина, А.Б. Абишева, Т.А. Ларичев, Б.А. Сечкарев                                                                                           |    |
| <b>Влияние структуры гетерофазных микрокристаллов AgI на их фотосвойства</b>                                                                          | 92 |
| А.П.Проценко, Ю.Р. Спирина, Б.А. Сечкарев                                                                                                             |    |
| <b>Влияние диметилсульфона на процессы, протекающие в плоских микрокристаллах AgBr под действием света</b>                                            | 93 |

|                                                                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| С.В. Расматова<br><b>Кинетические закономерности фотолиза гетеросистем «азид свинца – кадмий»</b>                                                                                            | 94  |
| А.А. Ревина, О.Г. Ларионов, В.И. Золотаревский, Г.М. Зимина<br><b>Стационарные и короткоживущие продукты радиационно-химического окисления водных растворов 3,5-дигидрокситолуола</b>        | 95  |
| А.А. Ревина, Г.В. Ширяева, Е.Б. Хайлова<br><b>Адсорбция стабильных наночастиц Ag на пористом полиэтилене</b>                                                                                 | 96  |
| Г.Е. Ремнев, А.И. Пушкарев, В.В. Ежов, Д.В. Пономарев<br><b>Исследование процессов парциального окисления в неравновесной плазме импульсного электронного пучка</b>                          | 97  |
| С.Ф. Садова.<br><b>Особенности воздействия низкотемпературной плазмы на белковое волокно и технологические аспекты её применения</b>                                                         | 98  |
| Д.Н. Садовничий, А.П. Тютнев, Ю.М. Милёхин<br><b>Накопление объемного заряда при облучении полимерных материалов потоком электронов</b>                                                      | 99  |
| В.И. Светцов, А.М. Ефремов<br><b>Особенности плазменного травления металлов и полупроводников в смесях хлора с инертными и молекулярными газами</b>                                          | 100 |
| В.П. Селькин, Ю.М. Плескачевский, В.М. Станкевич<br><b>Влияние напряженного состояния на эксплуатационные свойства термоусаживаемых изделий из радиационно-модифицированного полиэтилена</b> | 101 |
| В.П. Селькин<br><b>Оценка долговечности термоусаживаемых полиэтиленовых трубок ускоренным способом</b>                                                                                       | 102 |
| В.В. Серафимович, В.А. Шелестова, П.Н. Гракович<br><b>Исследование проникающей способности активных компонентов вч-плазмы тетрафторэтилена в пористых структурах</b>                         | 103 |
| Б.А. Сечкарев, Ф.В. Титов, Д.В. Дягилев, К.А. Бодак, А.А. Владимиров<br><b>Влияние примесных ионов <math>[\text{IrCl}_6]^{3-}</math> на фотопроект в изометрических микрокристаллах AgBr</b> | 104 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Д.И. Словецкий<br><b>Плазмохимические квазиравновесные процессы получения чистого водорода и других ценных продуктов</b>                                                                                                                                                        | 105 |
| Ю.В. Сметанников, Н.П. Тарасова<br><b>Прикладные аспекты радиационной химии элементного фосфора</b>                                                                                                                                                                             | 106 |
| С.А. Смирнов, А.Б. Мурин, А.А. Русин, А.Н. Иванов<br><b>Электрофизические свойства плазмы смеси Ar-O<sub>2</sub></b>                                                                                                                                                            | 107 |
| Ю.А.Смирнова, И.В.Васильева, А.А.Персинен<br><b>Низкомолекулярный бутадиенакрилонитрильный каучук как основа композиции для липких лент</b>                                                                                                                                     | 108 |
| Смолянский А.С., Брискман Б.А., Колесникова В.В., Колнинов О.В.,<br>Лазоренко-Маневич Р.М., Бозаджиев Л.Л.<br><b>Закономерности взаимодействия света видимого и ик-диапазона спектра с микрошероховатыми поверхностями на основе ядерных фильтров и их металлических реплик</b> | 109 |
| А.С. Смолянский, Ю.Я. Шаварин, О.Ю. Проскуряков, А.В. Лунин,<br>Д.В. Никитин<br><b>информационная система "космотест" в радиационных испытаниях материалов космического назначения и атомной техники</b>                                                                        | 110 |
| И.В. Соколова, О.Н. Чайковская, Е.П. Ванцкявичуте, Н.Е. Ковальская,<br>Н.А. Кузнецова, Н.Г. Брянцева<br><b>Спектральные и фотохимические свойства синтетических и природных фотосенсибилизаторов</b>                                                                            | 112 |
| Т. В. Соколова, О. Н. Чайковская, Г. В. Майер, И. В. Соколова,<br>В. А. Светличный, Т. Н. Копылова, Э. А. Соснин<br><b>Влияние замещения аминогруппой на фотопревращения 4-метилфенола при различном возбуждении</b>                                                            | 113 |

|                                                                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Л.В. Сотникова, Б.А. Сечкарев, М.А. Безъязычная, Ю.Н. Афонькина<br><b>Управление топографией центров фотолиза в изометрических микрокристаллах AgBr(I)</b>                                                          | 114 |
| В.М. Станкевич, В.П. Селькин, Ю.М. Плескачевский, В.В. Смирнов<br><b>способ регулирования оптических свойств полимерных материалов при воздействии высокоэнергетических ионов криптона</b>                          | 115 |
| В.Г. Сыромятников, Э.Г. Бездушная, Н.П. Ещенко, А.Ю. Колендо<br><b>Особенности фотолиза некоторых органических азидов и пентазидиенов</b>                                                                           | 116 |
| С.В. Табакова, И.Г. Тананаев, Б.Ф. Мясоедов<br><b>Исследование радиационной устойчивости сорбентов, полученных на основе винилпиридина</b>                                                                          | 117 |
| В.А.Титов, Т.Г. Шикова, В.В. Рыбкин<br><b>Модификация поверхности полиэтилена в плазме смесей Ar -O<sub>2</sub></b>                                                                                                 | 118 |
| М.М. Томишко<br><b>Катализ - плазмохимический процесс</b>                                                                                                                                                           | 119 |
| В.Н. Торховский, В.Б. Саенк, Н.М. Лихтерова, А.Г. Рубин, В.В. Лунин, О.И. Кирилова, А.Н. Богачева<br><b>Использование открытого газоразрядного источника УФ излучения для воздействия на тяжелое нефтяное сырье</b> | 120 |
| А. Тулешова, В.К. Милинчук<br><b>Дезактивирующие свойства и радиационная стойкость полимерных пленок на основе бутилакрилатных латексов</b>                                                                         | 121 |
| Ю.В. Федосеев, Е.Н. Демидова<br><b>Новые полимерные полупроводники, полученные полимеризацией антрацена в плазме</b>                                                                                                | 122 |
| В.И. Фельдман<br><b>Радиационная химия и радиационное модифицирование полимеров: современное состояние и перспективы</b>                                                                                            | 123 |

|                                                                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| О.К.Фомин.<br><b>Использование достижений радиационной химии для решения<br/>некоторых проблем геохимии шунгитов</b>                                                                           | 124 |
| С.А. Хатипов, В.К. Иванченко<br><b>Технология радиационно-химического модифицирования<br/>политетрафторэтилена в расплаве</b>                                                                  | 125 |
| Ю.В.Цветков<br><b>Физикохимия и технология плазмохимических процессов в<br/>металлургии и обработке материалов</b>                                                                             | 126 |
| А.Н. Шатохин, Ф.Н. Путилин, А.С. Рыжиков, М.Н. Румянцева,<br>А.М. Гаськов<br><b>Синтез газочувствительных нанокристаллических пленок на основе<br/>диоксида олова методом лазерной абляции</b> | 128 |
| А. Шостенко, С. Трушковский, А. Бухальский, А. Чуркин<br><b>Мутаротация <math>\gamma</math> - облученной D- глюкозы</b>                                                                        | 129 |
| А.Г. Шостенко, Э.П. Магомедбеков, А. Олейничак, С. Трушковский<br><b>Влияние на вакуумные масла <math>\beta</math> - излучения трития и <math>\gamma</math> - излучения<br/>кобальта</b>       | 130 |
| Л.Б. Якимцова, Ю.И. Матусевич, Г.В. Кулакова, А.В. Жук, Л.П. Круль<br><b>Радиационно-химическое модифицирование промышленного<br/>полиакриламида</b>                                           | 131 |
| В.Н. Василец, В.И. Севастьянов<br><b>Вакуумное ультрафиолетовое облучение для регулирования физико-<br/>химических и биологических свойств полимерных материалов</b>                           | 132 |



**Прикладные аспекты химии высоких энергий. II  
Всероссийская конференция (с приглашением  
специалистов стран СНГ). Тезисы конференции./ РХТУ  
им. Д.И. Менделеева. М., 2004. с.**

Лицензия ЛР №020714 от 02.02.98 г.  
Подписано в печать 14.10.04. Формат 60×84 1/16  
Бумага ZOOM. Отпечатано на ризографе  
Усл. печ. л.      Печ. л.      Тираж 150 экз.  
Заказ \_\_\_\_\_

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
Издательский центр  
Адрес университета и издательского центра: 125047, Москва, Миусская пл.,  
д.9

---