

Развитие радиационной химии в России. Вехи истории

В. В. Сараева

Содержание

Предисловие

Введение

Работы в области радиационной химии в 1940-1955 годах

I Женевская Конференция по мирному использованию атомной энергии (1955 г.)

I Всесоюзное Собрание по радиационной химии (1957 г.)

I раздел. Первичные акты в радиационно-химических процессах

II раздел. Радиационная химия водных растворов

III раздел. Радиационно-химические процессы

IV раздел. Действие излучения на вещества, участвующие в биохимических процессах

V раздел. Радиационная химия простых органических систем.

VI раздел. Действие излучения на полимеры

Непосредственно до и после I Всесоюзного Собрания

II Женевская Конференция по мирному использованию атомной энергии (1958 г.)

II Всесоюзное Собрание по радиационной химии (1960)

Работы в области радиационной химии в начале 1960-х годов

Список литературы

Предисловие редакторов

Эта рукопись, предлагаемая вниманию читателей, готовилась к публикации С.В. Затонским и В.В. Махлярчуком. Автор обзора, доктор химических наук Сараева Валентина Викторовна, является признанным авторитетом в области органической радиационной химии, чья исследовательская деятельность со времени получения ею диплома о высшем образовании на химическом факультете МГУ была целиком связана именно с этой (первоначально сверхсекретной) наукой. Обзор был задуман как ретроспективный анализ исследований по радиационной химии в России и СССР, выполненных до середины 1960-х годов, вернее до времени основания в 1967 г. специального журнала АН СССР (Химия высоких энергий), до появления которого публикации по данной тематике появлялись бессистемно в различных периодических (академических и отраслевых) изданиях и сборниках, часть из которых стала библиографической редкостью. По замыслу автора, систематизация ранних работ могла бы оказаться чрезвычайно полезной не только с точки зрения истории науки, но и как некое пособие для молодых исследователей, так или иначе связавших себя с радиационной химией и её приложениями или

просто интересующихся ею. Ещё Сократ исходил из того, что новое – это хорошо позабытое старое.

К сожалению, в последнее время работа над обзором крайне замедлилась в связи с ухудшившимся состоянием здоровья Валентины Викторовны. В этой ситуации мы сочли разумным предложить вниманию читателей эти очерки в неокончателном виде, ограничившись материалами, опубликованными до 1960 г. или представленными на II Всесоюзном Совещании по радиационной химии, в надежде, что эта работа все-таки будет закончена и оформлена надлежащим образом. При подготовке материала редактирование было сведено к минимуму и носило в основном технический характер; стиль изложения и последовательность описания событий остались нетронутыми, хотя мы и имели *carte blanche* по договоренности с автором. Это не означает, что редакторы пытаются уйти от возможной критики в свой адрес - скорее наоборот, все недостатки работы следует относить на наш счет. Пользуясь благосклонностью руководства лаборатории радиационной химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, мы предлагаем на ее web-сайте электронную версию обзора. Преимущества электронной версии очевидны: она представлена в том числе и для обсуждения, читатели могут высказывать в удобной форме и в удобное для них время свои замечания и пожелания, которые будут с благодарностью приняты и немедленно учтены в обновленных вариантах. Мы надеемся, что эта публикация не останется без внимания как со стороны профессионалов, имевших честь лично знать участников событий и авторов исследований, упомянутых в тексте, так и со стороны новых поколений научных работников и преподавателей, которым цитируемые имена могут быть знакомы только из литературы или из воспоминаний современников.

Москва, апрель 2005 г.

Просим замечания и пожелания направлять по адресу:

zatonsky@mail.ru (С.В. Затонский)

editor55@mail.ru (В.В. Махлярчук)

Введение

В земных условиях и в космосе воздействию излучения подвергаются различные вещества: материалы и живые организмы. При действии излучения возникают частицы, которые могут непосредственно оказывать нежелательное действие. В живых организмах в результате протекающих реакций возможны нарушения в метаболизме, на что, в частности, указывает увеличение липидных перекисей и уменьшение природных антиоксидантов в ряде органов. Изменение под действием излучения физико-химических свойств веществ и материалов может приводить к нарушению условий на эксплуатации.

Радиационная химия изучает химические превращения, происходящие при воздействии ионизирующих излучений в химических системах. Её возникновение тесно связано с величайшими открытиями, которые были сделаны на рубеже XIX–XX веков - открытиями рентгеновских лучей и радиоактивности.

В. Рентген^[1] в декабре 1895 года отметил, что фотографические пластинки чувствительны к неизвестным лучам, которые он назвал x-лучами, которые в дальнейшем были названы рентгеновскими. А. Беккерель^[2] в 1896 году обнаружил, что фотографическая пластинка, находящаяся в темноте близ калий-уранилсульфата, чернеет при проявлении. Эти результаты способствовали дальнейшим исследованиям. Так как использовались очень слабые источники излучений и несовершенные аналитические методы, то экспозиция в некоторых опытах длилась годами.

Первые исследования реакций, происходящих в газовой фазе при воздействии излучений, были проведены С. Линдом^[3].

Н.А. Орлов, ассистент кафедры физики Петербургской военной медико-хирургической академии, впоследствии её профессор, один из первых, в 1902-1907 гг. исследовал действие радиоактивного излучения на различные вещества^[4]. Интересно отметить, что в результате наблюдения над действием

излучения радия на алюминий он высказал гипотезу, очень близкую к современным представлениям об искусственной радиоактивности, о возможности «поглощения элементарных частиц материал, выражающихся из перегруженных систем радия, лёгкими алюминиевыми ядрами в переходе последних, в неуравновешенные (радиоактивные) формы».

Н.А. Орлов ещё в 1907 году наблюдал, что под действием препарата радия плёнка парафина, нанесённая на стекло, превращается в липкую вазелиноподобную массу.

Такую же картину наблюдал Цетлин при окислительной радиационно-химической деструкции этилена (появление на поверхности сильно облучённых образцов липких продуктов) в присутствии кислорода воздуха.

Существенными оказались практические исследования. Пророческие слова произнёс 29 декабря 1910 года Владимир Иванович Вернадский: «Перед нами открываются в явлениях радиоактивности источники атомной энергии, в миллионы раз превышающие все те источники сил, какие рисовались человеческому воображению»^[5]. В подобном плане высказывались и основоположники исследования радиоактивности: П. Кюри, Ф. Содди, Э. Резерфорд, У. Рамзай и другие.

Для того чтобы овладеть этими «источниками сил» потребовалось три с половиной десятилетия. Но это оказались не силы созидания, а силы разрушения. 16 июля 1954 г. в США был осуществлён первый атомный взрыв; спустя три недели жертвами атомной бомбардировки стали японские города Хиросима и Нагасаки. Над планетой навис «дамоклов меч». Это вызвало необходимость широких исследований в области физики, химии и биологии, создание отечественной атомной промышленности. В 1896-1940 годах основные усилия учёных-радиохимиков были направлены на выявление главных закономерностей радиоактивного распада, понимание природы этого явления, поиск новых радиоактивных элементов и изучение их свойств.

Работы в области радиационной химии в 1940-1955 годах

Создание отечественной атомной промышленности началось в середине 40-х годов под руководством И.В. Курчатова. В связи с развитием атомной промышленности возникла необходимость работ и исследований в области радиохимии и воздействия ионизирующих излучений на химические вещества и процессы. Таким образом, стало развиваться новое направление – радиационная химия. В 1946 году работы в этой области начали проводиться в Институте Физической химии Академии Наук СССР и в Физико-химическом институте имени Л.Я. Карпова. В этих двух ведущих институтах на базе крупных отделов были созданы лабораторные. В институте физической химии на базе отдела электрохимии, руководимого А.Н. Фрумкиным, была создана лаборатория Н.А. Бах, в которой были созданы источники ионизирующих излучений (мощные рентгеновские установки, работавшие под руководством В.И. Затуловского^[6]), позволявшие проводить облучение необходимых для изучения превращений промышленных систем. В это же время в отделе коррозии под руководством П.В. Акимова начали проводить исследования по влиянию ионизирующего излучения на коррозионные процессы. В отдел коллоидной химии, которым руководил П.А. Ребиндер, входили две группы Б.Л. Цетлина и А.Б. Таубмана. В начале работ с 1946 года в группе Таубмана велись работы по воздействию ионизирующего излучения на различные используемые в промышленности материалы. С 1950 г. проводились работы по радиационной стойкости высокополимеров. В группе Цетлина, начиная с 1946 года, проводились работы по влиянию ионизирующих излучений на механические свойства полимеров (полиэтилен, поливинилхлорид и др.). Часто консультантом работ по действию излучения на полимеры был академик В.А. Каргин.

В 1948 году в Институте Физической химии АН СССР под руководством П.Я. Глазунова была создана лаборатория для проведения широкого фронта исследований при воздействии ионизирующих излучений на вещество. В качестве источника излучения был смонтирован ускоритель прямого

действия типа Кокрофта-Уолтона. В дальнейшем время проводились работы по модернизации и усовершенствованию ускорительной установки, а также разработке разнообразных методик по технике радиационно-химических исследований^[7].

В Физико-химическом институте имени Л.Я. Карпова, начиная с 1946 года, широко проводятся исследования в области радиационной химии. Они охватывают вопросы, связанные с действием ионизирующего излучения на воду, водные растворы неорганических и органических соединений, индивидуальные неорганические вещества, вопросы органического синтеза при воздействии излучения механизма и кинетики окислительно-восстановительных реакций в водных растворах под действием радиоактивных излучений, исследованию закономерностей радиационно-химического гомогенного и гетерогенного образования и распада перекиси водорода (В.И. Веселовский).

М.А. Проскурин руководил работами по окислению ионов двухвалентного железа в водном растворе серной кислоты, действию γ -излучения на водные растворы нитрата и нитрита натрия, действию излучения на красители в водных растворах. Особый интерес представляли работы по исследованию индивидуальных органических соединений (бензола и бутилового спирта) в водных растворах при воздействии γ -излучения ^{60}Co .

В качестве источников излучения использовали γ -излучение ^{60}Co активностью ~ 80 кюри. Источник находился в свинцовом круглом контейнере. Прибор для облучения растворов помещался в контейнер с источником на определённое время.

Под руководством С.Я. Пшежецкого были начаты работы по действию быстрых электронов на жидкий кислород. В результате исследования было установлено образование озона. В качестве источника быстрых электронов была использована электронно-ускорительная трубка с выведенным пучком.

Максимальное напряжение ускоряющего поля достигало 300 кВ. Максимальная сила тока 400 мкА.

Под руководством В.Л. Карпова проводилось изучение процессов разупорядочения кристаллических полимеров. В качестве источника излучения использовался линейный ускоритель, работавший в различных режимах. Облучению подвергали тонкие плёнки полиэтилена.

Действие радиоактивных излучений на смеси органических веществ ($\text{CCl}_4 + \text{C}_2\text{Cl}_6$, $\text{CCl}_4 + \text{CBr}_4$, $\text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$) исследовали под руководством и при участии А.В. Зими́на.

Во главе группы источников излучения был А.Х. Брегер^[9–11], который в дальнейшем разработал ряд источников излучения, получивших широкое использование в стране.

Широкий круг проводившихся исследований способствовал тому, что на базе Института был создан научный семинар по радиационной химии. Руководил этим семинаром М.А. Проску́рин. На семинаре разбирались экспериментальные работы, выполненные как в самом институте, так и в других организациях. Для участия в семинарах требовалось особое разрешение.

В институте Физической химии АН ССР работы, проводимые под руководством Н.А. Бах, начиная с 1946 года, были связаны с работами, необходимыми промышленности. Системы были очень сложными по составу. Было установлено, что при действии ионизирующего излучения протекают разнообразные радиационно-химические процессы. Однако направление процессов было не ясно. Предполагалось лишь, что изменения связаны с образованием различных короткоживущих промежуточных частиц – ионов, радикалов, возбуждённых состояний. Начатые работы были связаны со сложными многокомпонентными системами, не позволяющими изучение механизмов протекающих процессов.

Первые работы по действию ионизирующего (рентгеновского излучения) проводились П.И. Долиным. В качестве объекта исследования была

тщательно очищенная вода, была разработана методика, позволяющая в замкнутой стеклянной ячейке с тонкой стеклянной мембраной следить за количеством образующего газа. Газ, образующийся при радиолизе чистой воды, представлял смесь кислорода и водорода. Его количество определялось по прогибу мембраны, где точность измерения составляла 2-3%. Смесь газов, включающую и пары воды, анализировали в самой ячейке подрывом искрой, пропускаемой от индукционной катушки между платиновыми электродами, впаянными в нижнюю часть трубки. Газ, выделившийся при облучении, обычно остаётся в жидкости в состоянии пересыщения. Для того чтобы привести его в равновесие с газовой фазой, ячейка после облучения встряхивается на специальном приборе. Подробно проведение эксперимента описано в Сборнике работ по радиационной химии^[12]. Данный метод анализа кислорода и водорода можно использовать при радиолизе водных растворов неорганических веществ, не образующих газообразных продуктов.

Вопрос о радиолизе воды был очень важен как с теоретической, так и с практической точки зрения. Так, вода использовалась в качестве теплоносителя первой в мире атомной электростанции в 1954 г. (Малоярославец-6, сейчас это город Обнинск).

В 1950 году в лаборатории Н.А. Бах начали работать 5 студентов и одна аспирантка (В.В. Сараева), которые были прикомандированы с химического факультета Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова. Подробно о подготовке студентов в области радиационной химии будет описано позднее. Следует также упомянуть, что в это время в лаборатории работала докторант Е.М. Нанобашвили. Новый дополнительный состав сотрудников позволил начать детальное исследование радиационно-химических процессов при радиолизе воды, водных растворов неорганических веществ, индивидуальных органических веществ, коллоидных систем.

Работы в области радиационного окисления индивидуальных органических соединений в жидкой фазе молекулярным кислородом были

начаты в 1950 году под руководством Н.А. Бах. Первой работой была диссертационная работа В.В. Сараевой по действию излучения на уксусную кислоту^[13], в которой было показано, что в присутствии кислорода происходит образование перекисей, формальдегида, ацетона и других продуктов; кроме того, были изучены кинетика образования этих продуктов и реакции распада под действием ионизирующего излучения. Несколько позже было установлено, что при действии излучения на углеводороды различного строения^[14-15] в присутствии молекулярного кислорода при комнатной температуре образуются перекисные и карбонильные соединения и кислоты, выход которых зависит от природы углеводорода. В этиловом спирте^[16] при радиационном окислении образуются ацетальдегид, формальдегид, кислоты, перекиси и вода. На основании этих данных было сделано заключение о том, что при комнатной температуре радиационное окисление происходит по не цепному механизму. Работа Е.М. Нанобашвили была посвящена изучению стабильности золей окисей металлов (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3), а также MnO_2 , V_2O_5 , SnO_2 , CeO_2 , TiO_2 , ThO_2 , SiO_2 ^[17, 18].

Совокупность полученных экспериментальных данных даёт возможность считать, что ядро коллоидных частиц золей гидроокиси железа состоит из Fe_2O_3 , а на поверхности частиц находится трёхвалентное железо в виде одно- или двухзарядных ионов, например в виде FeO^+ , или более сложных стабилизирующих комплексов, которые и определяют заряд частиц. В соответствии с этим при воздействии излучения может происходить снижение заряда частиц, что и приводит к потере стабильности золя.

Действительно, при облучении рентгеновскими лучами наблюдалось снижение стабильности золей, связанное с восстановлением трёхвалентного железа в двухвалентное на поверхности частиц, что сопутствует коагуляции золя Fe_2O_3 .

Действие рентгеновских лучей на золи окиси хрома не вызывало коагуляции золя даже при очень длительном облучении. Полярографический анализ показал, что при этом в облученном золе появляется шестивалентный

хром. Сохранение стабильности золей Cr_2O_3 при действии рентгеновских лучей даже после поглощения очень большого количества энергии можно объяснить тем, что появляющийся шестивалентный хром не остаётся на поверхности в виде анионных комплексов, а десорбируется и переходит в интермицеллярную жидкость.

Действие рентгеновских лучей на золи Al_2O_3 не нарушает их стабильности, что указывает на то, что заряд частиц остаётся без изменения. Единственным продуктом радиационно-химических реакций в облучённых золях оказалась перекись водорода, обнаруженная полярографически.

Исследование золей MnO_2 - V_2O_5 - SnO_2 - CeO_2 - TiO_2 - ThO_2 - SiO_2 позволило расширить круг исследований и сделать ряд широких выводов.

1) Золи окислов элементов, существующих только в одном валентном состоянии и, следовательно, не способных участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, не чувствительны к действию радиации даже при очень больших дозах. Они представлены золями окиси алюминия, заряженными положительно, и кремнекислоты, заряженными отрицательно.

2) Золи окислов элементов переменной валентности, в которых стабилизирующие комплексы участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. Если заряд частиц определяется окислом высшего валентного состояния, действие излучения приводит к восстановлению, в результате снижается заряд и наступает быстрая коагуляция. Такие системы представлены положительными золями окиси железа и двуокиси церия марганца, пятиокиси ванадия и двуокиси олова. Если заряд частицы определяется комплексом в низшем валентном состоянии, действие излучения приводит к окислению. В случае положительного золь окиси хрома это не имеет следствием потери стабильности.

3) Если окислы элементов способны образовывать устойчивые перекисные соединения, то в случае нерастворимых перекисных соединений с участием стабилизирующих комплексов происходит резкое снижение числа зарядов на поверхности частиц. Такие системы представлены

положительным золем двуокиси тория, который легко коагулирует при действии излучения, хотя и не обладает переменной валентностью. Перекисные соединения могут образовываться и без нарушения стабильности, если они не приводят к изменению заряда, как в случае положительного золя двуокиси титана.

В середине 1952 Елена Михайловна Нанобашвили защитила докторскую диссертацию на учёном совете института Физической химии АН СССР.

В конце 1952 Валентина Викторовна Сараева, которая была прикомандированным аспирантом от химического факультета МГУ защитила кандидатскую диссертацию на том же совете на тему «Радиационно-химическое окисление уксусной кислоты». Это была первая работа по окислению под действием ионизирующего излучения. Следует отметить, что термическое окисление кислот в присутствии кислорода до этого не исследовали.

В конце 1952 года Юрий Иванович Сорокин, прикомандированный аспирант химического факультета МГУ, защитил кандидатскую диссертацию на тему «Радиационно-химическое окисление этилового спирта».

Одновременно с этими работами была выполнена дипломная работа Н.И. Поповым по радиационно-химическому окислению углеводов.

Эти работы стали основой дальнейших исследований по радиационному исследованию окисления органических веществ. Следует заметить, что все работы по радиационной химии до 1955 года проводить совершенно секретно, некоторые под очень высоким грифом.

В 1955 году была проведена Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии. Заседание отделения химических наук проходило 1-5 июля 1955 года. Было прочитано 4 доклада В.Л. Карповым на тему «Действие ядерных излучений на высокополимерные материалы», Н.А. Бах «Действие излучения на водные растворы неорганических солей», М.А. Проскуриным в соавторстве с В.Д. Ореховым и Е.В. Барелко «Сенсибилизация и подавление окислительно-восстановительных реакций при радиоллизе» и С.Я.

Пшежецким «Некоторые закономерности механизма и кинетики простейших радиационно-химических реакций (образование озона и окисление азота)».

Это было началом открытых сообщений по радиационной химии в СССР. Следует отметить, что все представленные в докладах материалы были выполнены в Институте Физической химии АН СССР и Физико-химическом институте имени Л.Я. Карпова. Президиум АН СССР объявил благодарность Н.А. Бах за хорошее руководство и помощь в проведении этой сессии.

В.А. Карпов^[19] в своём докладе указал, что действие излучений большой энергии на высокополимерные вещества представляет интерес в двух отношениях. Во-первых, это важно при выборе полимерных материалов (пластмасс, резин и т.п.), предназначенных для использования в условиях действия излучений полей высокой активности. Во-вторых, в связи с развитием производства атомной энергии, появляются возможности использовать мощные источники ядерных излучений для облучения полимерных веществ. Подобного рода отработка полимерных материалов может приводить к желаемому изменению свойств облучаемого материала, например переводу его в неплавное, нерастворимое состояние (радиационная «вулканизация»), появлению ненасыщенности, уменьшению молекулярного веса и т.д.

Особенностью радиационных процессов при действии ионизирующих излучений на высокополимерные вещества является, прежде всего, большой размер молекул, благодаря чему небольшое число химических актов, приходящихся на молекулу, может резко изменять свойства системы. Кроме того, все реакции в этих случаях протекают в конденсированной фазе, что может существенно сказываться на кинетике отдельных процессов.

В докладе рассмотрены процессы деструкции и сшивания, процессы газовыделения, изменения молекулярной структуры, окисления в присутствии кислорода воздуха.

Процессы деструкции и сшивания рассмотрены на примере полиэтилена, полиизобутилена и других полимерных материалах.

Одним из первых исследованных материалов ещё в 1948 году был полиэтилен. Было установлено, что облучённый полиэтилен, начиная с дозы $20 \cdot 10^6$ рентген, перестаёт переходить в вязкотекучее состояние, что можно объяснить тем, что молекулы полиэтилена, в результате облучения, соединяются между собой вновь возникающими химическими связями в сплошную пространственную сетку. Процесс сшивания сильно сказывается на изменении механических свойств полиэтилена. При облучении различных образцов полиизобутилена γ -лучами ^{60}Co , быстрыми электронами или α -излучением радона всегда наблюдаются процессы деструкции и уменьшения степени полимеризации. В случае интенсивного облучения полиизобутилен превращается в вязкую жидкость.

Таким образом, облучение полимеров может приводить для полимеров различной молекулярной структуры к протеканию процессов противоположного характера, так как процесс сшивания эквивалентен увеличению молекулярного веса, а процесс деструкции – уменьшению. Для каждого типа полимеров можно указать, какой из этих двух процессов является преобладающим и в первую очередь это определяется химической структурой данного полимера. Для полимеров, имеющих линейную структуру, характерен процесс сшивания, а для полимеров с разветвлённой структурой - процесс деструкции.

При действии излучения на полимеры наблюдается перераспределение энергии по связям в молекуле, и диссоциация химических связей происходит по «слабым местам». Последующие процессы заключаются в реакциях образовавшихся при этом радикалов и возможно возбуждённых молекул. В процессе облучения полимеров всегда образуется некоторое количество газообразных продуктов. В газовую фазу переходят как концевые группы молекул (осколки цепей), так и боковые, например, в случае полиметилметакрилата – осколки карбоксильных групп и метан, последний, по-видимому, за счёт метильной группы. Чем выше выход газообразных продуктов, тем меньше изменяются свойства соответствующих полимеров.

Отщепление боковых групп, таких как водород в случае полиэтилена, очевидно, может приводить к образованию двойных связей или к сшиванию молекул между собой.

Результаты, полученные в опытах по определению выхода газообразных продуктов, показывают, что в случае достаточно длительного облучения причиной полного разрушения полимерного материала может быть его необратимый переход в газообразные продукты.

Исследования изменения кристаллической структуры некоторых полимерных веществ при облучении показали, что такие кристаллические полимеры, как полиэтилен, тефлон, некоторые полиамиды, сополимеры хлорвинила с хлорвинилиденом, необратимо переходят в аморфное состояние. При достаточно больших дозах происходит полный переход кристаллического полимера в аморфное состояние. Полный переход необратим.

Изменение молекулярной структуры исследовали методом инфракрасной спектроскопии. При облучении в вакууме и в присутствии воздуха получали существенно различные результаты, так как в последнем случае процесс усложнялся в результате одновременного протекания реакций окисления. В случае разрыва связи C–H, атом водорода может быстро уходить из сферы реакции. Радикалы могут рекомбинировать, что будет приводить к сшиванию и увеличению разветвлённости. Однако вполне вероятны реакции, приводящие к образованию двойной связи. В случае отрыва молекулы H_2 также возможно возникновение двойных связей. При облучении полиэтилена на воздухе наряду с возрастанием разветвления, образованием «сшивки» и двойных связей, происходят процессы окисления. При этом образуются карбонильные, карбоксильные, эфирные и в меньших количествах гидроксильные группы.

Н.А. Бах^[20] в своем докладе на тему «Действие излучения на водные растворы неорганических солей» подвела итоги работ в этой области в Институте Физической химии АН СССР. При достаточно длительном

облучении система, состоящая из водных растворов неорганических солей, приходит в стационарное состояние, которое определяется сочетанием всех протекающих реакций. Это состояние характеризуется в отношении компонентов, находящихся в растворе, установлением постоянных концентраций, а в отношении газообразных продуктов – либо выделением гремучей смеси с постоянной скоростью, либо полным прекращением газовой выделения. Захват радикалов Н и ОН, образующихся при радиоллизе воды, растворённым веществом в эквивалентных количествах при наличии непрерывно образующихся молекулярных продуктов H_2 и H_2O_2 приводит к выделению гремучей смеси из облучаемой системы. Если же растворённое вещество захватывают преимущественно ОН (восстановитель) или атомы Н (окислитель), то выделяющийся газ содержит соответственно избыток водорода или кислорода.

Эти три случая рассмотрены на примерах радиационно-химического поведения водных растворов солей железа, йодистого калия и нитрата натрия. В работе изложены результаты исследований, проводившихся за последние годы в Институте Физической химии АН СССР под общим руководством Н.А. Бах, П.И. Долина и В.М. Медведовского.

Экспериментальные устройства, облучение и методы анализа описаны в «Сборнике работ по радиационной химии».

Окисление солей двухвалентного железа в кислых растворах при облучении привлекает внимание исследователей многие годы, но не все вопросы можно было считать решёнными. В связи с этим в лаборатории, руководимой Н.А. Бах, были использованы новые методы для исследований. Был разработан метод измерения окислительно-восстановительного потенциала системы во время действия излучения, который позволял следить за протекающими в ней превращениями, не прекращая облучения. В случае системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ было показано путём сравнения с модельными необлученными растворами, что устанавливающиеся при облучении кислых растворов FeSO_4 значения потенциала зависят практически только от

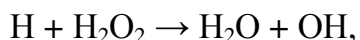
устанавливающегося соотношения концентраций ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Изменение окислительно-восстановительного потенциала системы во время и после облучения показало, что стационарное состояние устанавливается при действии излучения и при $\text{pH} > 2$, но нарушается при его прекращении. В отсутствие излучения, стационарное состояние наблюдается только при $\text{pH} > 2$.

Для исследования газовыделения применялся метод, разработанный в лаборатории и основанный на использовании в качестве манометрической мембраны той стеклянной мембраны, через которую проникает излучение в ячейку. Возможность проведения серий измерений при различных интегральных дозах с одной порцией раствора и подрыва газа в запаянной ячейке для определения его состава существенно облегчало изучение кинетики процессов. Было установлено, что в растворах, содержащих Fe^{2+} и серную или хлорную кислоты при $\text{pH} \sim 1$, предварительно насыщенных водородом и запаянных в атмосфере этого газа, при действии излучения выделяется только водород с выходом, зависящим от концентрации Fe^{2+} в исходном растворе. Из раствора, предварительно насыщенного азотом, также выделяется только водород с выходом, несколько большим, чем при насыщении водородом. Ни в том, ни в другом случае гремучая смесь не выделяется.

Если раствор предварительно насыщен кислородом, то наблюдается поглощение этого газа с выходом ~ 4 молекулы / 100 эВ и соответствующее окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} с выходом ~ 16 . Одновременно выделяется водород с выходом $\sim 0,4$ молекулы / 100 эВ. После завершения окисления начинает выделяться гремучая смесь. Это связано с тем, что вначале выделяется H_2 , соответствующий образованию H_2O_2 , обусловленный ионами Fe^{3+} и приводящий к выделению O_2 . В отсутствие кислорода после окисления большей части двухвалентного железа в системе устанавливается состояние, соответствующее наличию в растворе ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и H_2O_2 в постоянных концентрациях. В стационарном состоянии из раствора выделяется гремучая

смесь с выходом, на порядок меньшим, чем выход выделения водорода в начальной стадии облучения при окислении Fe^{2+} .

При исследовании растворов Fe^{2+} , насыщенных водородом при $\text{pH} \sim 2$ показано, что в отличие от более кислых растворов, в стационарном состоянии в растворе никакого газовыделения при действии излучения не наблюдается; так же как его нет в чистой воде, насыщенной водородом, благодаря взаимодействию молекулярных продуктов H_2 и H_2O_2 с радикалами OH и H . В данном случае окислительно-восстановительная буферность системы обусловлена выгодным соотношением концентрацией Fe^{2+} и Fe^{3+} и концентраций H_2 и H_2O_2 . При таком соотношении H_2O_2 восстанавливается за счёт реакции



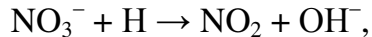
а не распадается каталитически с выделением O_2 .

В качестве итога можно прийти к заключению, что все радиационно-химические процессы, наблюдаемые в разбавленных растворах солей железа, находят своё объяснение на основе реакций, вызванных окислительными и восстановительными компонентами, возникающими при радиолизе воды.

Исследование радиолиза водных растворов йодистого калия показало, что йодистый калий является примером соли, в растворах которого происходят изменения, приводящие к значительному выделению газообразных продуктов. В жидкой фазе наблюдалось образование I_2 и H_2O_2 . Одновременно с изменениями в жидкой фазе из облучаемого раствора с самого начала выделялся с постоянной скоростью газ. Этот газ является гремучей смесью, при этом выход образования гремучей смеси не зависел от природы газа, насыщающего раствор.

Соли, характеризующиеся преимущественным захватом атомарного водорода одним из ионов, в исследованиях, о которых докладывала Н.А. Бах, были представлены нитратом натрия. Было исследовано образование NO_2^- и H_2O_2 в зависимости от концентрации NaNO_3 , от pH раствора и природы газа, насыщающего раствор. Было установлено, что выход H_2O_2 при всех условиях

соизмерим с выходом NO_2^- . Это соотношение выходов можно объяснить тем, что ион NO_3^- восстанавливается атомарным водородом по реакции



а радикалы образует перекись водорода.

Автор доклада Н.А. Бах пришла к заключению, что полученные результаты кроме решения радиационно-химических задач, весьма интересны и для общих вопросов поведения неорганических солей в водных растворах при реакциях, связанных с электронными переходами, и установлении реакционной способности соединений от их строений.

Михаил Алексеевич Проскурин прочитал доклад, который имел название «Сенсибилизация и подавление окислительных реакций при радиолизе».

М.А. Проскурин считал что, как и в других химических процессах, помимо нужных реакций при действии ионизирующих излучений протекают и побочные – вредные. И поэтому без чёткого понимания явлений сенсибилизации нужных реакций и подавление вредных реакций нельзя надеяться на успех при разработке радиационно-химических процессов. По мнению автора доклада, реакционно-способными образованиями в радиационной химии могут являться свободные радикалы, нестойкие молекулы и свободные атомы, возникающие при распаде молекул, ионизированных при действии ядерных излучений. Автор полагает, что при действии излучения количество возникающих возбуждённых молекул значительно превышает количество ионизированных, а поэтому вопрос о возможности участия этих молекул в радиационно-химических реакциях чрезвычайно важен. Причина того, что возбуждённые молекулы остаются для исследователей «невидимками» заключается, по-видимому, в том, что, распадаясь на свободные атомы и радикалы, эти молекулы оказываются весьма способными к реакциям обратного воссоединения с образованием исходной молекулы. Обычно энергия возбуждения лишь на немного превышает энергию связи в молекуле, и образовавшиеся радикалы не получают достаточного избытка поступательной кинетической энергии для

того, чтобы быстро разойтись на значительное расстояние, препятствующее протеканию обратной реакции.

В предварительной работе автор основное внимание уделил изучению условий протекания реакций с участием возбуждённых молекул воды.

Для вовлечения возбуждённых молекул в радиационно-химические реакции, вероятно, по мнению М.А. Проскурина, достаточно 1) создание концентрации растворённого вещества, обеспечивающей возможность встречи короткоживущей возбуждённой молекулы с партнёром по реакции, и 2) обеспечение достаточной реакционной способности молекул, реагирующих с возбуждённой молекулой.

Для подбора подходящих реакций со свободными атомами и радикалами необходимо иметь представление о восстановительной способности атомарного водорода и об окислительной способности свободных радикалов гидроксила.

Михаил Алексеевич рассмотрел большое число публикаций, посвящённых окислению Fe^{2+} в различных условиях, в частности влияния кислотности. Действительно, при возрастании кислотности среды и некотором увеличении концентрации железа можно значительно повысить выход окисления Fe^{2+} . Подробно эти данные приведены в «Сборнике работ по радиационной химии» (1955 г.). Предположительно этой реакции было бы естественно, но оно не объясняет постоянства достигаемого предела выходов ~ 60 эквивалентов на 100 эВ. Этот предел остаётся одинаковым при изменении кислоты и железа в широких пределах, при условии превышения известного уровня. Кроме того, замена одной кислоты другой (серная, соляная, фосфорная) почти не сказывается на величинах выходов.

Повышение кислотности в этих опытах, по-видимому, настолько увеличивает кислотную способность радикала H_2O , что в реакцию вступает даже атом водорода, содержащийся в возбуждённой молекуле воды. Таким образом, общее количество вовлечённых в реакцию ионизирующих и возбуждённых молекул воды достигает 16 на 100 эВ поглощённой энергии.

При исследовании воздействия излучения на водные растворы нитрата натрия образование нитрита натрия. Зависит от условия проведения экспериментов. Так было установлено, что выход нитрита составляет около 1,9 молекул на 10 эВ. При изменении pH в растворах в широких пределах начальный выход не изменяется. Присутствие кислорода в этой реакции не препятствует восстановлению. Если для устранения обратной реакции (окисление нитрита) в раствор ввести вещества, являющимися хорошими акцепторами радикалов, то протекает сопряжённая реакция восстановления нитрата с одновременным окислением добавленного вещества, например глюкозы. При повышении температуры при облучении возможно вовлечение возбуждённых молекул воды и без введения акцепторных добавок.

Таким образом, возрастание выходов может быть связано с участием как атомов водорода, так и свободным гидроксильным, образующихся за счёт распада ионизированных и возбуждённых молекул воды. Сопряжённые реакции с участием кислорода обеспечивают иногда большие выходы окисления органических соединений. Одной из полученных реакций окисления автор совместно с Е.В. Барелко было окисление бензола в водном растворе. В качестве продуктов окисления бензола были обнаружены фенол и дифенил.

В присутствии кислорода выход этих продуктов возрастал более чем в два раза и составлял почти две молекулы на 100 эВ. Было установлено, что радикал H_2O не способен окислять бензол. Наибольший выход фенола был получен при проведении совместной реакции окисления бензола и соли закисного железа. В слабо кислой среде в присутствии Fe^{2+} , выход фенола равен 6 молекул/100 эВ. По мере расходования Fe^{2+} и накопления Fe^{3+} становится равным 4 молекул/100 эВ. В сильно кислой среде ионы Fe^{2+} успешно конкурируют с бензолом в реакциях с OH и H_2O , и выход фенола падает.

Боковая цепь в толуоле, этилбензоле и в бензиловом спирте ведёт себя аналогично алифатическим углеводородам и спиртам, при радиоллизе которых было обнаружено образование альдегидов и перекисей.

Например, в безводном бутиловом спирте в присутствии кислорода воздуха образуется перекись с выходом 6 молекул/100 эВ и альдегид (7-8 молекул/100 эВ). Выходы продуктов окисления безводного бензилового спирта, достигающие сотен молекул на 100 эВ, безусловно, являются следствием цепных реакций.

Автор доклада пришел к выводу, что сопряжённые реакции, безусловно, протекают и в биологических системах. Дальнейшее изучение вопроса о сопряжённых реакциях, сенсibilизации и подавлении тех или иных процессов может привести к интересным результатам в практическом и теоретическом отношении.

В докладе С.Я Пшежецкого «Некоторые закономерности механизма и кинетики простейших радиационно-химических реакций (образование озона и окисление азота)» приводятся некоторые данные, относящиеся к двум реакциям с участием простых молекул. Исследовалось образование озона и окисление азота под действием γ -излучения ^{60}Co и электронов с энергией в несколько сотен эВ. Несмотря на ограниченность данных они позволяют проиллюстрировать некоторые возникающие вопросы. К таким вопросам относятся, в первую очередь, величины выходов, отнесённых к поглощённой энергии, а также течения реакций от энергии частиц. В работе изучались реакции в газовой и жидкой фазах. Предполагалось, что низкая температура сжиженных газов должна уменьшить побочные реакции, связанные с взаимодействием озона с оксидами азота. Автор совместно с И.А. Мясниковым и И.А. Бунеевым^[23] при облучении жидкого кислорода и жидких смесей азот-кислород состава 1 : 1 электронами 240 кэВ обнаружили, что на 100 эВ поглощённой энергии образуется 15 молекул озона. Этот выход превышает обычные выходы радиационно-химических реакций. Выход окислов азота значительно ниже и составляет 1,5 молекул на 100 эВ.

Разбавление кислорода азотом не сказывается заметно на реакции образования озона. Установленная величина выхода на 100 эВ указывает на то, что главными в реакции образования озона при действии ионизирующего излучения являются процессы возбуждения и следующие за ними процессы.

При потенциалах, близких к потенциалу ионизации кислорода (12,3 В), не наблюдалось значительного ускорения образования озона. Данные по кинетике образования озона указывали на то, что при малых концентрациях, образование и распад озона подчиняются уравнению первого порядка.

Исследование процесса окисления азота показало, что начало реакции окисления азота связано с появлением ионов N_2^+ . Значительное ускорение реакции можно сопоставить с образованием ионов N^+ , а также с образованием возбуждённых ионов N_2^+ . Автор заключил, что скорости реакций образования озона и окисления азота пропорциональны интенсивности излучения. Однако в то время как реакция окисления азота, по-видимому, в большей степени связана с ионизацией азота, а в реакции образования озона доминирующими являются процессы возбуждения кислорода. Это обстоятельство, видимо, и обуславливает относительно больший выход озона в радиационных реакциях.

Как уже было указано ранее, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии проходила 1-5 июля 1955 г. Сессионные доклады были опубликованы очень быстро в 1955 г. В этом же году был опубликован «Сборник работ по радиационной химии», но немного раньше. К печати сборник был подписан 25/VII 1955 г., а труды Сессии несколько позже. Это можно заключить из литературных ссылок. Во многих докладах имеются ссылки на «Сборник работ по радиационной химии»^[24].

Это позволяет изложить материалы сборника в достаточно сжатой форме. Работы, включённые в сборник, относятся к двум основным разделам исследований: превращение в водные растворы и превращение в органические вещества. В публикуемых статьях представлены различные научные направления.

В части I представлены статьи, в которых рассмотрено действие излучения на воду и водные растворы (П.И. Долина^[12–25], В.И. Веселовского^[26–29], В.И. Медведовского, Н.А. Бах, Е.В. Журавской^[30, 32], М.А. Проскурина и сотр.^[31–35]), действие рентгеновского излучения на стабильность систем (Е.М. Нанобашвили и Н.А. Бах^[17–18]).

В части II представлены статьи, в которых рассмотрено действие излучения на индивидуальные органические вещества, полимеры и смеси органических веществ.

В статьях Н.А. Бах^[13–16] и Н.И. Попова, Ю.И. Сорокина, В.В. Сараевой рассматривалось окисление индивидуальных органических веществ (углеводороды, этиловый спирт, уксусная кислота) под действием рентгеновского излучения в присутствии кислорода. В статье Т.С. Никитиной и Х.С. Багдасарьяна^[36] – перераспределение поглощённой энергии при радиационной полимеризации. В работах В.Л. Карпова, Н.А. Словохотовой и Б.И. Зверева^[37–39] – химические изменения в полимерных веществах, исследованные методом колебательных спектров, и процессы разупорядочения кристаллических полимеров при действии на них ядерных излучений. В работе Н.И. Туницкого, С.Е. Куприянова, М.В. Тихомирова^[40] разбирается ионизация и диссоциация галоидопроизводных углеводородов под действием электронов различной энергии. Здесь же были представлены работы А.В. Зимина и по действию радиоактивных излучений на CCl_4 в смеси C_2Cl_6 , $\text{CCl}_4 + \text{CBr}_4$ и действию γ -излучения на смеси $\text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$.

Ответственным редактором сборника была Наталия Алексеевна Бах.

I Международная конференция по мирному использованию атомной энергии

Первая международная конференция по мирному использованию атомной энергии, проводившаяся в Женеве по решению ООН, происходила в 1955 году. Доклады Советской делегации по исследованию в области геологии,

химии и металлургии по-русски опубликованы в Москве издательством АН СССР в 1955 году. Работы в области радиационной химии были представлены тремя докладами: П.И. Долина и Б.В. Эршлера на тему «Радиолиз воды в присутствии H_2 и O_2 под действием излучения реактора, осколков деления и рентгеновского излучения», В.И. Веселовского «Радиационно-химические процессы в неорганических системах» и Н.А. Бах «Радиолитическое окисление органических соединений».

Доклад П.И. Долина был связан с тем, что радиолиз воды является нежелательным процессом при работе атомных реакторов, особенно тяжеловодных. Скорость этого процесса существенно зависит от концентрации растворённых в воде H_2 , O_2 и примесей, от температуры и других факторов. Работа проводилась, начиная с 1950 года, на тяжеловодном реакторе Академии Наук СССР. Исследовалось накопление и расход H_2 и O_2 в различных условиях и накопление гремучей смеси в различных условиях. Также было проведено изучение влияния различных добавок на радиолиз воды (соляной кислоты, ионов железа, хрома, марганца и уранила). С целью исследования механизма радиолиза воды в присутствии H_2 и O_2 проводились эксперименты с использованием рентгеновского излучения.

Исследование радиолиза воды – замедлителя в работающем реакторе выявило уменьшение на порядок скорости образования $\text{D}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ на единицу мощности с ростом общей мощности реактора; это обусловлено ускорением обратных реакций с ростом концентрации D_2 и O_2 в циркулирующей воде. Показано, что повышение температуры на 200° значительно снижает предельные давления H_2 и O_2 при радиолизе воды, наблюдаемые при действии излучения реактора, а не осколков деления. Величины предельных давлений и скорость радиолиза в присутствии различных количеств H_2 и O_2 представляют практический интерес.

Исследование механизма радиолиза в водных растворах O_2 под действием рентгеновских лучей позволило установить, что предельное давление H_2 с ростом концентрации растворённого O_2 сначала растёт линейно, затем

проходит через максимум и далее падает. Выведено уравнение для расчёта предельных давлений H_2 в присутствии O_2 в области линейной зависимости предельного давления H_2 от концентрации O_2 .

Показано, что в щелочных растворах происходит накопление заметных количеств надперекисных соединений.

В.И. Веселовский^[44] в своём докладе «Радиационно-химические процессы в неорганических системах» рассмотрел электрохимическое действие ионизирующих излучений и сенсibilизацию радиационно-химических реакций.

В связи с этим были изучены электрохимические процессы. Существенный интерес представляет реализация водородного потенциала за счёт восстановительных компонентов радиолиза воды. Изучалось поведение платинового электрода в водном растворе серной кислоты (предварительно обескислороженном), облучаемый γ -излучением ^{60}Co . При облучении наблюдали создание водородного потенциала, что является экспериментальным доказательством появлением в процессе радиолиза воды атомов водорода с достаточно длинным временем жизни и с высокой восстановительной электрохимической активностью. В докладе приводятся данные по зависимости поляризующего тока от потенциала электрода при действии γ -излучения.

Проведённое В.И. Веселовским и сотрудниками исследования действия γ -излучения на окислительно-восстановительные системы (сульфат и перхлорат церия, бихромат калия, перманганат калия), имеющие высокий окислительный потенциал, показало, что при действии γ -излучения происходит сдвиг окислительно-восстановительного равновесия в сторону восстановительных форм. При длительном воздействии излучения вся окисленная форма переходит в восстановительную, т.е. не устанавливается равновесие между данной окислительно-восстановительной системой и продуктами радиолиза воды. Во всех изученных системах восстановление идёт за счёт атомов H , образующихся в процессе радиолиза воды.

Электрохимический метод исследования был использован для выяснения механизма радиационно-химических превращений с участием окислительных компонентов радиолиза воды. Металлом, отвечающим требованиям селективной электрохимической ионизации кислородной компоненты радиолиза, является серебро, хорошо адсорбирующее кислород, катализирующий процесс ионизации кислорода и слабо адсорбирующее водород. В отсутствие кислорода токи катодной поляризации, отвечающие скорости ионизации окислительной компоненты радиолиза на этом электроде на порядок меньше токов описанного раньше водородного электрода. Иные электрохимические закономерности наблюдаются на водные растворы, насыщенные кислородом.

Платиновый электрод в растворе кислоты или щелочи, насыщенный кислородом, при воздействии на систему γ -излучения ^{60}Co приобретает устойчивый потенциал, примерно на 1 вольт положительнее водородного в том же растворе.

В этом случае (наличие O_2 в системе) электрохимически активными продуктами радиолиза воды, реализующими кислородный потенциал, будут не только радикалы OH и перекись водорода, но и радикалы HO_2 , образующиеся в результате захвата молекулярным кислородом атомарного водорода. Анодная поляризация Pt-электрода приводит к разрушению H_2O_2 до O_2 и двух H^+ .

Гетерогенная сенсibilизация полупроводниками наблюдается при действии излучения высоких энергий на полупроводники типа окисей металлов (ZnO , CuO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и др.), которые будут эффективно трансформировать энергию радиации в электронную энергию, возбуждающую химический процесс. Были исследованы радиационно-химические процессы гетерогенной сенсibilизации окисью цинка образования перекиси водорода при действии γ -излучения ^{60}Co на водные растворы, насыщенные кислородом, и гетерогенный процесс распада концентрированной H_2O_2 в присутствии окислов железа при действии γ -

излучения. Протекающие процессы подробно описаны в «Сборнике работ по радиационной химии».

Автор (В.И. Веселовский) пришел к выводу, что в присутствии гетерогенных сенсibilизаторов нет необходимости прямой ионизации и диссоциации молекул, требующих энергии порядка десятков электронвольт для возбуждения химических реакций, и появляется возможность проведения радиационно-химических реакций через эффективное возбуждение излучением электронов полупроводников, требующее энергии нескольких электронвольт.

В докладе Н.А. Бах были рассмотрены вопросы радиационно-химического окисления индивидуальных органических соединений в присутствии молекулярного кислорода. Кроме того, обсуждалась возможность окисления органических соединений в водных растворах, а также в водных растворах, содержащих неорганические компоненты, в частности ионы переменной валентности.

Подробное радиационное окисление углеводов, уксусной кислоты, этилового спирта в присутствии молекулярного кислорода описано в «Сборнике работ по радиационной химии»^[13–16]. Рассматривался механизм образования продуктов окисления. Была оказана связь ионизационного распада молекул и взаимодействие O_2 с возбужденными молекулами без отрыва атома водорода.

Более детальное исследование процессов радиационного окисления органических соединений, проводившееся затем в течение многих лет, описано в^[46, 47].

Исследование изменений, происходящих в высокополимерах в присутствии молекулярного кислорода, под действием ионизирующего излучения были проведены В.Л. Карповым и Н.А. Словохотовой^[37, 38].

Авторы применили метод инфракрасных и ультрафиолетовых спектров для исследования тонких плёнок полиэтилена, облученных быстрыми электронами в вакууме и на воздухе. Анализ полос поглощения показал, что,

наряду с появляющимися при облучении в вакууме двойными связями и разветвлённостью цепей, а также с переходом из кристаллического в аморфное состояние, при облучении на воздухе возникают карбонильные, карбоксильные и эфирные группы. Последние определяют повышение нестойкости полимера, осуществляя сшивание «кислородными мостиками». Основной механизм образования этих продуктов окисления тот же, что и в случае низкомолекулярных водородов, т.е. обусловлен присоединением молекулярного кислорода к свободным радикалам, возникающим под действием излучения, и последующими превращениями перекисных радикалов. Особенности протекания этих реакций в полимерах связаны с ограниченной подвижностью макромолекул. В водных растворах окисление органических веществ под действием излучения происходит в отсутствие кислорода за счёт радикалов ОН, возникающих в воде вместе с атомами Н в процессах ионизации и возбуждения. В присутствии кислорода атомы Н, взаимодействуя с молекулами О₂, трансформируются в радикалы НО₂, которые являются хорошими окислителями и эффективно взаимодействуют с органическими радикалами.

И.А. Проскурин и Е.В. Барелко^[34, 35] изучали на примере бензола в водной среде образование фенола в водной среде и в водном растворе в присутствии двухвалентного железа. Они показали, что в присутствии Fe²⁺ выход фенола в присутствии кислорода возрастает в 2,7 раза, в то время как в отсутствие кислорода железо никакого влияния не оказывало.

При наличии в молекуле бензолового кольца и боковой цепи процесс окисления протекает более эффективно. В растворах бензилового спирта при непрерывном пропускании кислорода образуются перекись водорода, бензальдегид и фенол. В отличие от радиолитического окисления безводного бензилового спирта не наблюдается образование перекиси с высокими выходами, которые характеризуют развитие цепного процесса при окислении безводного бензилового спирта.

Методы синтеза под действием ионизирующего излучения могут быть направлены не только к получению продуктов окисления. Облучение смесей органических соединений приводит к образованию новых продуктов^[42]. Так А.В. Зимин и соавторы показали, что при действии излучения на смеси жидкого аммиака с бензолом, образуется аналин; облучение смесей четырёххлористого углерода с бензолом приводит к образованию бензилтрихлорида. В двух компонентной смеси могут возникать при облучении радикалы в результате распада тех и других молекул при ионизации и возбуждении, а также возбуждённые молекулы. Как показали Г.С. Никитина и Х.С. Багдасарьян^[36], для количественного учёта эффектов, наблюдающихся при облучении смесей, нельзя ограничиваться рассмотрением только тех продуктов, которые возникают за счёт прямого поглощения энергии каждый и компонент в отдельности, а необходимо учитывать передачу энергии возбуждения молекулами одной и компонент молекулам другой.

Приводимые в докладе результаты приводят к выводу, что при подходящем выборе объектов и условий можно рассчитывать осуществить под действием ионизирующих облучений такие процессы, которые мало доступны при других способах продолжения химической инертности систем.

I Всесоюзное Совещание по радиационной химии

Публикации 1955 года позволили начать работы по радиационной в большом числе разнообразных научных организаций и высших учебных заведений. Публикации статей стали возможны в большом числе научных журналов (журнал физической химии, доклады Академии наук, Журнал экспериментальной и теоретической физики, Успехи химии, Атомная энергия, Химическая промышленность, Биохимия, Журнал общей химии и другие).

Отделением химических наук СССР и Министерством Химической промышленности 25-30 марта 1957 г. в Москве было проведено Первое

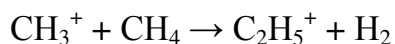
Всесоюзное совещание по радиационной химии. Сборник докладов Первого Всесоюзного совещания был подписан в печать 24 мая 1958 г. Ответственным редактором была Н.А. Бах.

Совещание вызвало широкий интерес научной общественности. В нём участвовало 700 человек, было прочитано 52 доклада из 17 организаций. Доклады относились к следующим разделам: первичные акты при радиолизе; действие излучения на водные растворы неорганических и органических соединений; радиационно-электрохимические процессы; действие излучения на вещества, участвующие в биохимических процессах и на простые органические системы и полимеры. Внимание было так же уделено источникам излучения, применявшимся для радиационно-химических исследований, и другим вопросам радиационной химии.

В Первом Всесоюзном совещании^[48] кроме учёных нашей страны принимал активное участие И. Драганич из Института ядерных исследований имени Бориса Кидрича (Белград, Югославия), который от своего имени и своих сотрудников^[49–50] выступил с двумя докладами на тему «Действие протонов низких энергий (менее 0,7 МэВ) на водные растворы. Первый доклад содержал данные, касающиеся окисления двухвалентного железа в дозиметре Фрике, второй – разложения щавелевой кислоты.

I раздел. «Первичные акты в радиационно-химических процессах». В первом разделе представлены результаты, полученные методами масс-спектрометрии, парамагнитного резонанса, расчётная работа и исследование кинетики и механизма в газовой фазе. В работе Н.Н. Туницкого и С.Е. Куприянова при исследовании методом масс-спектрометрии диссоциации ионов, влияние ионизирующих электронов на ионизационно-диссоциационные процессы и радиационно-химические реакции в метане при низком давлении, вызванные электронным ударом установлено, что при изменении энергии электронов (в интервале 100-300 эВ) вероятности ионизации увеличиваются по сравнению с вероятностями ионизационно-диссоциативных процессов. Это, вероятно, связано с тем, что при этой

энергии электронов возникают возбуждённые молекулярные ионы. Было обнаружено, что при давлении метана порядка 10^{-4} мм рт. ст. и более, в масс-спектре метана появляются (наряду с лёгкими первичными ионами) утяжеленные ионы C_2H^+ , $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$, $C_2H_4^+$, $C_2H_5^+$, $C_2H_6^+$. Кроме того, в тех же условиях появляются и ионы типа CH_5^+ . Это указывает на то, что тяжелые ионы образуются в результате вторичных процессов. Например, в реакции



В наибольшем количестве образуются ионы CH_5^+ и $C_2H_5^+$.

В.Л. Тальрозе и Е.Л. Франкевич^[52] исследовали масс-спектрометрически элементарные процессы, являющиеся в условиях радиационно-химических превращений вторичными. Были исследованы реакции передачи протона или атома водорода, происходящие при столкновениях.



Было проведено более 70 реакций. Оказалось, что они разбиваются на две большие группы. Реакции одной группы наблюдаются легко. Реакции другой группы вообще не наблюдаются. Проведённые расчёты теплоты реакции показали, что все экзотермические реакции наблюдаются, а эндотермические реакции – не наблюдаются. Это привело к выводу, что реакции ионов с молекулами идут практически без истинной энергии активации.

Авторы доклада сочли возможным утверждать, что ионно-молекулярный элементарный акт, как правило, рождает «горячие» ионы и радикалы. Роль этих «горячих» частиц в реакциях может быть весьма велика. Следует отметить, что речь в данном случае идёт об истинно «горячих» частицах, т.к. поступательная энергия не обеспечивает преодоления активационных барьеров.

С.Д. Кайтмазов, А.М. Прохоров, А.Б. Ценципер представили доклад на тему «Электронный парамагнитный резонанс радикалов, полученных из H_2O и H_2O_2 ».

Сущность метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) заключается в исследовании свободных радикалов, «замороженных» при

низких температурах. Этот метод даёт возможность сравнительно легко изучать радикалы, нестабильные при обычных температурах.

Изучение «замороженных» свободных радикалов позволяет определить: 1) вид спектра ЭПР для данного радикала; 2) концентрацию радикалов; 3) условия для получения интересующих радикалов; 4) наличие радикалов в реакционных системах в момент протекания химических реакций. Показано, что нестабильные радикалы OH , H и некоторые другие можно заморозить и хранить длительное время при низких температурах. В «замороженном» состоянии исследовались радикалы, полученные из замороженных H_2O и H_2O_2 при облучении электронами и нейтронами. Полученные этим способом свободные радикалы очень долго сохраняются при температуре жидкого азота (77°K). Были представлены наблюдавшиеся характерные линии ЭПР для облученной замороженной H_2O и D_2O .

В.Ю. Филиновский и Ю.А. Гизмадзе^[54] провели расчёт «пространственно-временного распределения радикалов и выход молекулярных продуктов при радиоллизе воды в присутствии акцепторов».

Они пришли к выводу, что выход молекулярных продуктов существенно зависит от начального распределения радикалов, и может быть использован для его определения. При этом, следует подчеркнуть, что константы скоростей всех реакций рекомбинаций принимались одинаковыми.

М.Т. Дмитриев и С.Я. Пшежецкий^[55] на основании исследования «кинетики и механизма окисления азота под действием электронного удара» в последние годы и доклада на Сессии Академии Наук по мирному использованию атомной энергии^[23] пришли к выводу, что максимальные выходы окисления азота получаются или при низких давлениях, или при повышенной температуре, что вероятно связано с конкуренцией между элементарными реакциями, приводящими к образованию окислов, и процессами, приводящими к уничтожению активных частиц, и реакциями разложения. Выход реакции может быть повышен за счёт уменьшения

коэффициента рекомбинации ионов, уводом или нейтрализацией отрицательных ионов, например повышением температуры и давлений.

II раздел. «Радиационная химия водных растворов». Второй раздел посвящён радиационной химии водных растворов (неорганическим и органическим системам). В докладе С.Е. Брусенцевой и П.И. Долина^[56] «Влияние концентрации KBr и KCl на выход молекулярных продуктов радиолитического распада в водных растворах» показано, что в растворах, содержащих KBr в концентрациях ниже 2 моль/л выход молекулярного брома очень высок, но затем он падает и при дальнейшем росте концентрации (до ~ 5 моль/л) остаётся постоянным, это указывает на то, что образование молекулярного брома сначала происходит, вероятно, в результате реакции ионов Br^- и атомов Br с радикалами OH и H ($G \approx 15$ атомов 100 эВ), а при концентрации выше 2 моль/л за счёт прямого действия излучения на ионы Br^- . В этом случае $G(\text{Br})$ составляет четыре атома брома на 100 эВ.

В растворах KCl накопление молекулярного хлора обнаруживалось только в 3,3 М растворе, в котором $G(\text{Cl}_2)$ составлял 0,09 молек/100 эВ. В менее концентрированных растворах хлор в измеримых количествах не образуется.

В докладе Н.А. Бах, В.И. Медведовского, А.А. Ревинной, В.Д. Битюкова^[57] приведены данные по превращению растворов нитрата натрия. Исследования проводились различными методами: химические определения продуктов превращения ионов NO_3^- до нитритов и NO, продуктов более глубокого восстановления не обнаружено. Также был применён электрохимический метод с использованием платинового электрода, что позволило оценить выходы атомов водорода. В бескислородных нейтральных водных растворах нитрата радиационные превращения исчерпываются образованием нитрита, водорода, перекиси водорода и кислорода, а соотношение выходов этих продуктов зависит от концентрации раствора и мощности дозы. Подбор условий эксперимента позволяет полностью устранить выделение H_2 , при этом образование нитрита балансируется образованием H_2O_2 и O_2 . Разграничить прямые и косвенные действия не удаётся.

В докладе А.М. Кабакчи, В.А. Грамолина, В.И. Ерохина^[58] показано, что при действии различных видов излучения (γ -излучения ^{60}Co , β -излучения ^{32}P , α -излучения ^{239}Pu , а также продуктов ядерной реакции $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$ на растворы нитратов Na, K, NH_4 , Sr, Ba, Pb и хлоридов Na, K, Ba радиационно-химические выходы нитрит иона в первом случае и свободного хлора во втором на зависят от природы катиона и что выход продуктов радиационно-химических реакций заметно увеличивается с ростом концентрации растворённого вещества. Это увеличение не зависит от вида излучения.

В докладе А.И. Черновой, В.Д. Орехова, М.А. Проскурина^[59], посвященном образованию и превращению кислородных соединений железа при радиолизе водных растворов на примере раствора соли Мора в серной кислоте ($4\text{N H}_2\text{SO}_4$) показано, что в присутствии O_2 наблюдается образование перекисного соединения железа. Эффект образования перекисного соединения железа при облучении выражен отчётливо и распространяется на область доз до $1,5 \cdot 10^{18}$ эВ/мл. Все кривые при достижении определённых значений доз облучения сливаются с обычной дозиметрической кривой. Это свидетельствует о том, что накапливающееся перекисное соединение железа при дальнейшем облучении раствора разлагается с регенерацией ионов закиси железа. Прекращение облучения ниже указанных пределов позволяет исследовать свойства перекисного соединения железа.

В.Г. Фирсов и Б.В. Эршлер^[60] исследовали радиационные процессы в растворах четырёхвалентного урана. Установлено, что окисление растворов U^{IV} под действием γ -излучения осуществляется радикалом OH и H_2O_2 . Молекулярный ион H_2^+ не участвует в этом процессе. В области низких концентраций U^{IV} выход окисления не снижается из-за рекомбинации радикалов H и OH .

Статьи И. Драганича и сотрудников посвящены действию протонов низких энергий (менее 0,7 МэВ) на водные растворы. В первой статье^[49] рассмотрено окисление ионов двухвалентного железа в дозиметре Фрике. Описана экспериментальная методика облучения. Облучение растворов

производилось в интервале энергий от 0,65 до 0,15 МэВ. Полученные выходы реакции окисления ионов железа проходят через максимум при энергии протонов 390 МэВ. Исследование влияния силы тока показало, что выход снижался на 50% при понижении силы тока от $1 \cdot 10^{-9}$ до $3 \cdot 10^{-8}$ А, после чего оставался постоянным.

Во второй статье^[50] было рассмотрено разложение щавелевой кислоты. Показано, что при радиоллизе 10^{-2} М щавелевой кислоты выходы её распада зависят от энергии протонов и интенсивности тока.

В статье Б.А. Гвоздева и В.Н. Шубина^[61] «действие ускоренных электронов на растворы KMnO_4 » показано, что в кислых растворах восстановление KMnO_4 идёт до Mn^{2+} , в нейтральных и щёлочных растворах до Mn^{IV} ($\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$ только 5-15%). Результаты опытов показывают, что восстановление марганца протекает по стадиям через образование соединений промежуточных валентностей. В кислой среде наиболее устойчивым промежуточным продуктом является двуокись марганца. В нейтральной и особенно щелочной среде в качестве промежуточного продукта в заметных количествах (в щёлочной среде до 50-60%) присутствует также ион MnO_4^{2-} , который довольно устойчив в этих условиях.

В работе Е.М. Нанобашвили и Л.П. Беручашвили^[62] «Действие γ -излучения на коллоидные растворы сульфидов кобальта, никеля, серебра и золота» показано, что золи испытывают глубокие изменения до полного их растворения и коагуляции. Нарушение стабильности этих золь при облучении обусловлено вторичными радиационно-химическими реакциями между стабилизирующими ионами S^{2-} и HS^- и радикалами OH и молекулами H_2O_2 , возникающими в интермицеллярной жидкости облучаемых золь.

Текст доклада В.И. Медведовского^[57] «Одновременное полярографическое определение кислорода и перекиси водорода в процессе их образования под действием радиации» подробно изложен в журнале физической химии^[63].

В статье Н.Я Черных, С.Я. Пшежецкого, Г.С. Тюрикова «Кинетика разложения перекиси водорода под действием γ -излучения» показано, что выходы продуктов реакции по отношению к поглощённой энергии зависит от концентрации и температуры и лежат в пределах от 21 (при -4°) до 230 (при 50°) молекулы разложившей перекиси на 100 эВ поглощённой энергии. Такие выходы характеризуют цепной процесс. В процессе распада перекиси водорода большую роль играют ионы.

Е.В. Барелко, Л.И. Карташева, П.Д. Новиков, М.А. Проскурнин в статье «Окисление водных растворов бензола под действием γ -излучения» проводят новые данные по радиационному окислению бензола в водных растворах, дополняющих ранее приведённые данные^[34,35]. При облучении водных растворов бензола в условиях вакуума образуется два типа фенольных соединений: обычный фенол, и высокомолекулярное фенольное соединение, выпадающее в осадок. Расход бензола в этом случае равен приблизительно 2,0-2,5 молекул/100 эВ, при этом выход фенола составляет всего 0,5 молекул/100 эВ.

В присутствии кислорода количество фенола и других образующихся продуктов пропорциональны дозе. Фенол остаётся главным продуктом окисления. Выход его равен 2,5 молекул/100 эВ, в то время как выход карбонильного соединения (считая, что это соединения является муконовым альдегидом) равен 1,1 молекул/100 эВ; выход двухатомных фенолов – 0,1-0,2 молекул/100 эВ, перекиси водорода – 1,5 частиц/100 эВ. Повышение температуры до 125° увеличивает выход фенола в 3 раза, доводя его до 6 молекул/100 эВ, при 165° наблюдается дальнейшее увеличение выхода. В присутствии ионов двухвалентного железа при больших дозах увеличения выхода фенола не наблюдается, в то же время в присутствии Fe^{2+} оказывает сильное сенсibiliзирующее действие на выход двухатомных фенолов. При этом ионы железа не оказывают влияния на образование альдегида. В статье рассматриваются пути образования продуктов окисления бензола.

В.И. Дуженков и П.И. Долин^[66] исследовали влияние ряда органических веществ различного строения на выход молекулярных продуктов радиолиза воды, причём основное внимание было уделено влиянию добавки на выход H_2 . Было установлено, что добавление бензола и уксусной кислоты практически не сказывается на величине G_{H_2} . Присутствие капроновой кислоты и особенно гексилового спирта значительно повышает $G(H_2)$. Добавление указанных веществ к 0,1 М раствору КОН почти не оказывает заметного влияния на начальный выход H_2O_2 . Было установлено, что понижение предельного давления H_2 в присутствии органической добавки (в малом количестве) обусловлено главным образом исчезновением значительного количества растворённого O_2 , которой, как известно, выход молекулярных продуктов радиолиза воды. В случае добавления к облучаемому раствору органического вещества значительная часть растворённого кислорода расходуется на окисление добавки. Для веществ одного и того же класса органических соединений эффективность взаимодействия их с OH , HO_2 и H радикалами растёт с увеличением длины цепи углеродных атомов. При одинаковой длине цепи наименьшей реакционной способностью обладают углеводороды, большей – кислоты и ещё большей – спирты.

В статье В.Д. Орехова, М.А. Проскурнина, В.А. Шарпатога, А.А. Зансоховой^[67] рассматриваются сопряжённые окислительно-восстановительные реакции при радиолизе водных растворов на основании данных, изложенных в ^[68, 69, 32, 33] и других работах. На основании этих рассмотрений они приходят к выводу, что полное подавление рекомбинационных процессов и в особенности образования молекулярных продуктов (H_2 и H_2O_2) невозможно.

Я.Л. Шахтман, Т.Г. Ратнер^[70] изучали кинетику выцветания водного раствора метиленового голубого при действии рентгеновских лучей. Они установили, что при действии ионизирующих излучений происходит необратимый распад молекул метиленового голубого в водном растворе.

Скорость распада зависит от начальной концентрации красителя, уменьшаясь с увеличением концентрации. Выход реакции зависит от pH раствора.

III раздел. «Радиационно-химические процессы». В разделе рассматривалось воздействие излучения на электрохимические процессы (стационарные разности потенциалов, радиационно-химические процессы в водных растворах), возможности создания радиационно-гальванических элементов, электрохимическое и коррозионное поведение металлов под действием излучения, влияние электронного излучения на коррозию железа, стали и алюминия, а также вопрос о сенсibilизации окисными полупроводниками реакций образования и распада перекиси водорода в водных растворах под действием γ -излучения.

В работе Ц.И. Залкинд, В.И. Веселовского, Г.З. Гогалиева^[71] было показано, что можно выбрать такую пару электродов, на одном из которых будет идти преимущественное потребление окислительных продуктов радиолиза - H_2O_2 и OH , а другом – восстановительных H_2 и H , что должно привести к установлению некоторой разности потенциалов между электродами. В качестве такой пары была взята пара платина-золото. Было установлено, что при действии γ -излучения на систему Pt/обескислороженный 0,8 N раствор серной кислоты/Au между Pt и Au электродами устанавливается стационарная разность потенциалов, равная ~ 0,9 В. Потенциал Pt электрода во время облучения сдвигается в сторону менее положительных значений и через некоторое время становится близок к потенциалу обратимого водородного электрода; одновременно наблюдается сдвиг потенциала Au электрода в положительную сторону до значений ~0,95 В. Величина предельного тока, а следовательно и концентрация водорода в облучаемом растворе, через небольшой промежуток времени принимает стационарное значение. Данная концентрация отвечает стационарному состоянию в системе, при котором скорость образования атомов H и ухода с счёт реакции рекомбинации с OH радикалами равны. После прекращения

облучения наблюдается падение предельного тока, что указывает на участие короткоживущих продуктов радиолиза в данном процессе.

Процесс установления потенциала на Au электроде зависит от предварительной обработки электрода. На электроде, предварительно прогретом при 850° в атмосфере воздуха, наблюдается только увеличение потенциала до некоторого стационарного значения, после прекращения облучения потенциал электрода падает до исходного значения, при повторном облучении – вновь возрастает, что указывает на влияние ОН радикалов на потенциал. Потенциал электрода в присутствии O_2 в системе возрастает до $\sim 1,0$ В. Это, вероятно, связано с тем, что кислород взаимодействует с атомами Н и, связывая их, приводит тем самым к увеличению стационарной концентрации ОН радикалов.

Таким образом, систему Pt/облученный раствор Au можно было рассматривать как простейший радиационно-гальванический элемент, работающий за счёт продуктов радиолиза воды.

Н.Б. Миллер и В.И. Веселовский^[72] изучали радиационно-электрохимические процессы в водных растворах солей урана. Целью исследования являлось: установление связи между процессами радиационно-химических превращений, протекающих в растворе при действии радиации, и электрохимическими параметрами системы.

Методика измерений описана в работах^[29, 72,73]. Показано, что при действии радиоактивного излучения на соли шестивалентного урана происходит восстановление уранил-ионов до ионов пятивалентного урана, при накоплении которого существенное значение приобретают реакция диспропорционирования, приводящая к образованию четырёхвалентного урана, и реакция окисления UO_2^{+} продуктами радиолиза (H_2O_2 , ОН). Потенциал-определяющим продуктом радиолиза является пятивалентный уран.

Исследование процессов радиационно-электрохимических в растворах сульфата уранила на Au электроде показало, что процесс не укладывается в

закономерности, установленные для процессов ионизации радикала OH , перекиси водорода и O_2 ^[74]. По-видимому, в данном случае процесс осложнён взаимодействием электрода с взаимодействием при радиолизе соединениями урана перекисного характера. Возможность образования перекисных соединений урана была установлена в работе^[73].

П.И. Долин и В.И. Дуженков выступили с докладом на тему «Радиационно-гальванический элемент, основанный на окислительно-восстановительной реакции $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ^[75]. Для разделения окислительных и восстановительных продуктов радиолиза воды авторы отделяли H_2 путём перевода его через газовую фазу в другую ячейку, содержащую электрод и раствор $3\text{N } \text{H}_2\text{SO}_4$, первая ячейка, в которой проводилось обучение FeSO_4 в $3\text{N } \text{H}_2\text{SO}_4$. Таким образом, система состояла из двух полуэлементов: железного и водородного, разделённых диафрагмой. Материалом электрода служила платиновая жёсть, диафрагмой – плёнки из целлофана.

Максимальные значения тока и напряжения, достигаемые на опыте при внешнем сопротивлении 500 Ом составляло $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ А}$ и $0,6 \text{ В}$; мощность равна $0,42 \text{ Вт}$. Таким образом, мощность элемента достигала 30% возможной, к.п.д. равнялся 2% .

Авторы посчитали, что им удалось показать принципиальную возможность использования продуктов окисления и восстановления в водном растворе для трансформации энергии излучения в электрическую. Для стационарной работы такой системы необходимо создание радиационно-стойкой диафрагмы, проницаемой для ионов H^+ и непроницаемой для ионов железа.

В работе М.Ф. Лантратова, В.Е. Манойлова, О.А. Мяздрикова «Бета-элемент»^[76] приведены результаты теоретических расчётов. Применение β -излучения при введении активности непосредственно в системы даёт возможность повысить выход реакции и коэффициент использования энергии распада. Срок службы бета-элемента, очевидно, определяется

периодом полураспада. Проведена оценка преобразователя этого типа и проведено сравнение с химическими источниками электрической энергии.

В работе Я.М. Колотыркина, Н.Я. Бунэ, Г.С. Тюрикова^[77] «Электрохимическое и коррозионное поведение стабильного и никелевого электродов в растворах серной кислоты, подвергающихся воздействию γ -излучения» исследовалось электрохимическое и коррозионное поведение нержавеющей стали (типа 18-8) и никеля в 1,0 N растворах H_2SO_4 при действии γ -радиации ^{60}Co . Опыты проводились в стеклянном приборе в атмосфере очищенного азота при комнатной температуре.

Изучение электрохимического поведения стали под действием излучения показало, что поляризационные и радиационные кривые сходны и позволяют сделать вывод, что действие радиации на стальной электрод эквивалентно поляризации его анодным током. Так как единственным источником поляризации в этой системе могла быть ионизация продуктов радиолиза на поверхности металла, то полученные данные свидетельствуют, очевидно, о том, что восстановление окислительных компонентов на стальном электроде протекает с большей скоростью, чем окисление восстановительных.

На никелевом электроде действие γ -радиации также приводило к смещению потенциала в сторону положительных значений. Однако в этом случае величина смещения была ниже и сопровождалась не уменьшением, а увеличением скорости растворения в 2-3 раза. Опыты показали, что для стали и никеля наблюдается также неодинаковое поведение потенциала после прекращения облучения. В случае никеля происходило быстрое возвращение потенциала к исходному значению, а для стали потенциал оставался почти неизменным. Быстрое исчезновение эффекта для никеля можно объяснить тем, что единственными окислительными компонентами в этом случае являются короткоживущие продукты радиолиза, а в присутствии стали следует учитывать наличие в растворе более стойких окислителей. Было предположено, что такими являются продукты коррозии стали, переходящие в раствор в достаточно большом количестве в области активного растворения

и затем окисляющиеся продуктами радиолиза воды. Окисление, вероятно, происходит до Fe^{3+} .

В работе М.И. Фокина, Т.В. Матвеева, Н.Н. Томашова, А.В. Бялобжеского, В.Д. Валькова^[78] «Влияние электронного излучения на коррозию железа, нержавеющей стали и алюминия в растворах хлористого натрия» была использована специально сконструированная установка для коррозионных и электрохимических испытаний металлов в тонких прочных слоях под действием электронного излучения. Проведённые эксперименты показали, что анодная поляризация медленными электронами резко усиливает коррозию алюминия в 3% растворе NaCl. Коррозия носит ярко выраженный язвенный характер. Катодная поляризация замедленными электронами практически не ускоряет коррозию алюминия.

Излучение способствует образованию на алюминии утолщённой окислительной плёнки, которая в зависимости от условий облучения достигает некоторой предельной толщины, сохраняющей в дальнейшем свою величину, несмотря на продолжающийся процесс коррозии. Образование утолщённой плёнки может быть связано с окисляющим действием продуктов радиолиза воды на границе металл-раствор и с повышением ионной проводимости плёнки при поглощении ею энергии излучения.

Образцы из армко-железа и стали 1X18H9T испытывались на коррозию под действием излучения через тонкий слой электролита так, что они анодно дополнительно поляризовались замедленными электронами. Анодная поляризация облегчает протекание анодного процесса в результате комплексного воздействия электронного излучения. При высоком катодном контроле коррозия железа в растворе NaCl наблюдается 12-кратное увеличение скорости его растворения. Вероятно, при этом происходит облегчение катодного процесса. Авторы относят это явление локальному повышению концентрации продуктов радиолиза на границе металл-раствор, которые способны работать в качестве дополнительных деполяризаторов катодного процесса.

В статье И.Л. Розенфельда и Е.К. Оше^[79] «Изменение электрохимической активности металлов под действием излучения» основное внимание уделяется воздействию излучения на электрические свойства окисных плёнок на металлах, рассматриваемых как полупроводниками. Методика проведения экспериментов приведена в работе^[80]. В качестве электродов были выбраны цирконий, железо и алюминий. В результате экспериментов было обнаружено, что непосредственно после начала облучения элементов Zr-Al, Zr-Fe и Fe-Al сила тока пар резко возрастает, превышая ток, устанавливающийся до облучения, в 15-20 раз. После прекращения облучения ток резко падает почти до исходного значения. Соответствующие опыты показали, что обнаруженный эффект наблюдается лишь в случае облучения катода Zr в случае пары Zr-Al, Zr-Fe и Fe в случае пары Fe-Al.

Авторы статьи считали, что наблюдаемое увеличение силы тока пар под облучением можно объяснить изменением электрических свойств окисных плёнок на металлическом катоде, которое может быть вызвано действием излучения. Большинство окисных плёнок на металлах являются полупроводниками. Электрические свойства последних чрезвычайно чувствительны к всякого рода внешним воздействиям. Если окисную плёнку на катоде (например, ZrO_2) рассматривать как полупроводник, то под действием излучения сопротивление плёнки уменьшится за счёт «радиационной проводимости». Если учесть, что в рассматриваемом случае сила тока пар определяется скоростью протекания катодной реакции восстановления кислорода и допустить, что последняя лимитируется высоким сопротивлением плёнки-полупроводника на катоде, то излучение, способное вызвать радиационную проводимость плёнки, должно увеличить скорость катодной реакции и привести к резкому увеличению силы тока пары.

Поведение полупроводников в водных растворах представлено в докладе Д.М. Шуб, Г.С. Тюрикова, В.И. Веселовского^[81] «Радиационная

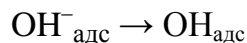
сенсibilизация окисными полупроводниками реакций образования и распада перекиси водорода в водных растворах под действием γ -излучения».

Авторы доклада считали, что в исследованных ими системах суспензия окисного полупроводника/водный раствор имеются возможности не только для эффективного размена кванта γ -излучения на энергию возбуждения полупроводника. В такой микрогетерогенной системе, вследствие большой действующей поверхности сенсibilизатора-полупроводника, создаются также условия для максимального вовлечения преобразованной энергии излучения в химические процессы путём передачи энергии возбуждения компонентам реакционного раствора. Эффект тушения люминесценции полупроводника свидетельствует о наличии процесса передачи энергии возбуждения. Эти вопросы исследованы на примере гетерогенного образования и распада перекиси водорода.

Исследования кинетических зависимостей накопления H_2O_2 под действием γ -излучения в водном растворе щелочи (0,01-0,05 N NaOH) в присутствии полупроводника (ZnO или Al_2O_3) при непрерывном пропускании кислорода и в отсутствие полупроводника также в присутствии кислорода показали, что в присутствии суспензии скорость накопления перекиси водорода сильно увеличивается по сравнению с раствором без суспензии. В случае окиси цинка выход возрастает в 3-5 раз, а в случае окиси алюминия в ~2 раза. Специфика воздействия ионизирующего излучения на такие системы заключается в том, что один поглощённый γ -квант (или α - или β -частица) может разменять свою энергию до нескольких электронвольт, создавая большое число пар «возбуждённый электрон-дырка». Радиационно-химическое образование конечных продуктов (H_2O_2) в результате сенсibilизированной реакции связано с последовательностью идущими стадиями:

- 1) поглощение энергии радиации полупроводником;
- 2) появление возбуждённых электронов, перешедших в полосу проводимости, и соответствующего числа электронных дефектов;
- 3) захват

возбуждённых электронов (или передача энергии электронного возбуждения) акцепторами электронов, абсорбированными на поверхности полупроводника; 4) взаимодействие доноров электронов с полупроводником, в частности в растворе NaOH возможен процесс электрохимического разряда:



на поверхности полупроводника.

Приблизительный расчёт, проведённый в [82] показывает, что в возбуждении химического процесса основную роль играют, по-видимому, электроны полупроводника различных уровней возбуждения, совершающие безызлучательные переходы.

Экспериментальная методика определения процесса разложения перекиси водорода описана в [27]. В отличие от гомогенного распада H_2O_2 в присутствии окиси цинка наблюдается вначале снижение скорости распада, которая затем растёт и достигает постоянной величины. Установившаяся скорость не превышает скорости темнового распада. Стабилизирующее влияние окиси цинка на радиационно-химический распад перекиси, вероятно, связаны с адсорбцией активных частиц.

В присутствии Fe_2O_3 у поверхности полупроводника, вследствие передачи энергии, развивается цепной процесс путём взаимодействия образующихся радикалов OH с перекисью водорода.

В статье А.С. Баберкина^[83] рассмотрено «Химическое действие γ -излучения ^{60}Co на твёрдые кристаллические соли ионного строения KNO_3 , KClO_3 , KClO_4 ». В статье представлено краткое изложение доклада. Подробно результаты опубликованы в [84].

IV раздел. «Действие излучения на вещества, участвующие в биохимических процессах». Определение величин G по изменению титра SH-групп, имеющих важное значение в биологических функциях белка, при облучении белка (яичного альбумина) рентгеновскими лучами было описано ранее^[85]. В работе^[86] представленной на совещании, исследовали

радиационно-химические превращения молекул белка по изменению их спектров поглощения. Установлено, что относительная роль различных продуктов радиолиза воды в измерениях белковых молекул при облучении может существенно изменяться для различных участков сложных молекул.

В докладе М.А. Хеноха и Е.М. Лапинской^[87] рассмотрено «Действие γ -излучения ^{60}Co на белки и аминокислоты». Показано, что действие γ -лучей вызывает в водных растворах альбумина, казеина и желатина увеличение поглощения в области 230-300 м μ , три кривые сохраняют свой первоначальный характер. Облучение гелей желатины сопровождается переходом последней в нерастворимое состояние. Окислительные процессы, происходящие при радиолизе, вызывает расщепление аминокислот с выделением NH_3 , а также разрыв углеродных цепей с образованием H_2CO . Чем короче углеродная цепь, тем больше образуется этих продуктов деструкции. В растворах ароматических аминокислот γ -излучение вызывает одновременно идущие реакции распада и гидроксирования шестичленного кольца.

В докладе М.А. Хеноха^[88] рассмотрено «Действие γ -излучения ^{60}Co на растворы углеводов». Установлено, что при действии излучения в растворах крахмала, инсулина, моно-, ди- и трисахаридов происходит разрыв С–С связей, образование новых соединений, в том числе формальдегида. При помощи бумажной количественной хроматографии показано, что действие γ -лучей вызывает гидролиз связи 1,4- в мальтозе, 1,2- в сахарозе и 1,6- и 1,2- в раффинозе. Под влиянием γ -лучей маннит превращается во фруктозу.

В работе Т.Н. Рысиной^[89] «Изменение спектров поглощения растворов нуклеиновых кислот пиримидиновых и пуриновых оснований при действии γ -излучения» изложены результаты исследования изменения в спектрах поглощения нуклеиновых кислот и важнейших в биологическом отношении пуриновых и пиримидиновых оснований при их облучении γ -лучами ^{60}Co . Исследовались растворы большого количества соединений. Измерения спектров поглощения были выполнены на спектрофотометре СФ-4.

В докладе Б.Н. Тарусова^[90] рассмотрено «Действие ионизирующих излучений на животные жиры». Известно, что именно в жирах легче, чем в других биохимических компонентах, возникают цепные реакции окисления. В проведённой ранее работе было установлено, что ионизирующие излучения ускоряют процесс самопроизвольного окисления жиров, сокращая индукционный период естественно протекающих цепных реакций. Было изучено влияние на развитие реакции ингибиторов, которые в биологических опытах оказывают защитное действие (цистеин, меркаптоэтиламин и др.) и являются антиокислителями. Эти соединения очень активно ингибируют развитие реакции окисления в жире, вызванной облучением. В работе^[91] на основании модельных опытов с радиационным окислением гидрохинона и бутилоксианизола в метиловом эфире олеиновой кислоты было высказано предположение, что и в нативных жирах развитие реакции окисления становится возможным благодаря разрушающему действию излучения на естественные антиокислители. Проведённые исследования на гомогенатах органов животных показали, что реакция окисления, индуцированная облучением, развивается по структурным элементам клеток, именно по липопротеиновым комплексам, и в результате развития этой цепной реакции в липидной фазе происходит расщепление этого важного в жизни клеток структурного элемента.

С.Е. Манойлов^[92] в докладе на тему «О значении ионизации железосодержащих соединений при действии рентгеновских лучей на организм» высказал соображения о том, что рентгеновские лучи производят ионизацию и возбуждение жизненно важных для организма химических соединений, небольшие изменения в которых могут быстро сказаться на состоянии всех функций организма. К числу таких соединений относятся металлосодержащие ферменты и особенно, содержащие железо (цитохромы). На основании проведённых исследований автор приходит к заключению, что при облучении организмов рентгеновскими лучами определённую роль играет прямое действие излучения на молекулы цитохромов. При этом возможен

разрыв лабильных связей между гемом (гем состоит из четырёх пиррольных колец, внутри которых находится атом железа, способный переходить из двухвалентного состояния в трёхвалентное и обратно) и белком в молекуле этих ферментов, вследствие чего они перестают осуществлять свою основную функцию – переносить электроны на кислород.

А.Э. Калмансон во время дискуссии сообщил о результатах, полученных методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), для обнаружения свободных радикалов при облучении сухих препаратов аминокислот, белков, тканей. В работе была использована установка, описанная Л.А. Блюменфельдом^[94], под руководством которого проводились исследования. Аминокислоты и пептиды дают свои характерные спектры ЭПР, позволяющие установить важные структурные характеристики свободных радикалов, образующихся под действием облучения.

Облученные белки и лиофилизированные ткани дают более узкие линии ЭПР, не обладающие сверхтонкой структурой. Это свидетельствует о том, что облученные белки не являются простой суммой облученных аминокислотных остатков, и говорит о сильной делокализации в белковой молекуле свободных электронов, возникающих под действием ионизирующего излучения. Сопоставляя эти результаты с данными, полученными при исследовании спектров нативных необлученных белков, можно предположить, что такая делокализация имеет непосредственное отношение к проблеме миграции энергии в биологических системах.

V раздел. «Радиационная химия простых органических систем». Радиационная химия простых органических систем охватывает вопросы, связанные с радиолизом индивидуальных углеводов, окислением углеводов, синтезом органических систем.

В докладе Б.М. Михайлова, Л.В. Тарасовой, В.Г. Киселёва, В.С. Богданова^[95] на тему «Превращение газообразных насыщенных углеводов и этилена под влиянием быстрых электронов» были

представлены результаты по воздействию на газообразные алканы (метан, этан, пропан и н. бутан) и этилен быстрых электронов, имеющих энергию 90 и 112 кэВ.

Подробные экспериментальные данные по действию быстрых электронов на насыщенные газообразные углеводороды опубликованы в^[96]. Было установлено, что предельные углеводороды подвергаются превращению. В метане наблюдается превращение в жидкие продукты, а основную массу газообразных продуктов реакции составляют водород и этан и очень немного непредельных углеводородов. В случае этана облучение, проведённое в тех же условиях что и метан, приводит к большему количеству жидких веществ. Разнообразные продукты содержат водород, метан и следы непредельных соединений. Пропан и бутан при облучении также превращаются в жидкие углеводороды, водород, метан, этан и следы непредельных. При радиоллизе этилена в качестве основных газообразных продуктов являются бутан и ацетилен. Радиолиз смеси этилена и водорода приводит к образованию тех же продуктов, выход метана при этом несколько увеличивается. Анализ жидких продуктов радиолиза этилена показал, что продукты состоят в основном из углеводородов C_6 и C_8 , причём преобладают насыщенные соединения. Средние и высшие фракции конденсата содержат значительное количество ненасыщенных соединений с большими молекулярными весами.

Х.С. Багдасарьян, Т.С. Никитина, В.А. Кронгауз в докладе «Некоторые вопросы радиационной химии смесей органических веществ» рассматривают возможности протекания реакций в смесях органических веществ аддитивности и отклонения от неё. В работе^[98-102] отклонение от радиационно-химической аддитивности исследовалось или путём непосредственного определения общего выхода первичных радикалов (с помощью дифенилпикрилгидразила или методом полимеризации) или путём определения скорости распада вещества в разбавленном растворе в условиях, допускающих точный контроль вторичных реакций. В случае метода полимеризации стирола в CCl_4 и метилметакрилата тоже в CCl_4 наблюдается

увеличение скорости полимеризации указанных мономеров при понижении содержания четырёххлористого углерода. Возможно, что переход энергии совершается с высших уровней возбуждения молекулы мономера на низший уровень молекулы CCl_4 , что приводит к её диссоциации на радикалы, которые инициируют процесс полимеризации.

Интересные случаи отклонения от радиационно-химической аддитивности, связанные с передачей энергии возбуждения, были обнаружены при исследовании радиолиза растворов перекиси бензоила^[100,101]. Высокий выход распада не вызван цепной реакцией, так как выход не уменьшается в присутствии ингибитора цепного распада перекиси^[103]. Распад перекиси бензоила в бензольном растворе связан с передачей энергии возбуждения от молекул бензола к молекулам перекиси бензоила. В растворах перекиси бензоила в циклогексане и этилацетате передачи энергии, вероятно, не происходит, а высокие скорости разрушения перекиси бензоила связаны с развитием цепных процессов. В присутствии ингибитора процесс распада замедлялся. Эффективная передача энергии от одних молекул к другим наблюдается лишь в тех случаях, когда оба компонента смеси принадлежат к ароматическому ряду.

В работе А.В. Зимина, С.В. Чурмантеева, А.Д. Вериной^[104] «Действие γ -излучения на смеси бензола и четырёххлористого углерода на смеси с фторсодержащими веществами», предпринятой в связи с трудностями фторирования органических веществ обычными химическими методами (некоторые из них вообще невозможно фторировать), было проведено исследование возможности осуществления фторирования при воздействии ионизирующего излучения. Изучение процессов фторирования проводили путём облучения смесей CCl_4 с неорганическими фторидами (KF , CaF_2 , ZnF_2 , AlF_3 и SbF_3), рассчитывая, что атомы хлора CCl_4 будут замещаться атомами фтора. Кроме того, облучали смеси $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ и $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{F}_6$ с целью проведения фторирования путём замещения атомов водорода радикалами, содержащими фтор. В результате проведённого исследования было

установлено, что при действии γ -излучения ^{60}Co на смеси CCl_4 с неорганическими фторидами и на смеси C_6H_6 с простейшими фторуглеродами (C_3F_6 , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$) происходит фторирование CCl_4 и C_6H_6 .

Фторирование CCl_4 идёт путём замещения атомов хлора атомами фтора, причём присутствие кислорода в смеси повышает выход фторированных продуктов. Фторирование бензола идёт путём замещения атомов водорода фторсодержащими радикалами, что увеличивает число атома углеродов во фторированной молекуле. При наличии двойных связей во фторирующем агенте, молярные соотношения компонентов существенно влияют на химический состав нелетучего продукта.

В сообщении П.В. Зимакова, Е.В. Волковой, А.А. Красноусова^[105] «О перспективах получения гексахлорана под действием ионизирующих излучений» приводятся результаты опытов по хлорированию бензола под действием различных видов излучений: γ -излучения ^{60}Co , β - и γ -излучения осколков деления, β -излучения ^{32}P и УФ-излучения в интервале температур от -80 до $+40^\circ$. Инициирование процесса действием γ -квантов ^{60}Co при температуре $-60^\circ \div -80^\circ$ привела к образованию 15–17% γ -изомера. Общий выход продуктов хлорирования возрастал с повышением дозы. При повышении температуры до -34° (т. кип. хлора) наблюдается резкое увеличение скорости реакции. Радиационно-химический выход в этих условиях составляет 126 000 молек/100 эВ. Увеличение скорости реакции можно объяснить резким увеличением взаимной растворимости бензола и хлора при температуре кипения хлора. Содержание γ -изомера в продукте, полученном хлорированием бензола в кипящем хлоре, несколько ниже, чем при температуре порядка $-60^\circ \div -86^\circ$ и, по-видимому, зависит от количества избыточного хлора. При использовании других источников излучений, упомянутых ранее, никаких существенных различий не наблюдается.

В.В. Сараева, Н.А. Бах Л.В. Рыбин, В.А. Ларин^[107] в докладе «Определение индивидуальных продуктов радиационного окисления н. гептана и изеооктана (2,2,4-триметилпентана) приводят данные по

идентификации и накоплению карбонильных соединений и кислот, образующихся в *n*-гептане и изооктане.

В более ранних работах^[14, 15] приведены результаты функционального анализа продуктов.

В рассматриваемой работе идентификацию продуктов проводили для начальных доз поглощённой энергии, когда накопление продуктов одновременно и равномерно. Разделение карбонильных соединений и кислот осуществляли методом распределительной хроматографии на силикагеле^[108]. Среди карбонильных продуктов, образующихся в *n*-гептане обнаружены метиламилкетон ($G = 2,7$), капроновый альдегид ($G = 0,15$), валериановый альдегид ($G = 0,23$), масляный альдегид ($G = 0,28$), ацетон ($G = 0,22$), формальдегид ($G = 0,12$). Суммарный выход равен 3,82 молек/100 эВ. В изооктане найдены этилизобутилкетон ($G = 0,60$), метилизобутилкетон ($G = 0,02$), диэтилкетон ($G = 0,04$), ацетон ($G = 0,14$). Суммарный выход равен 0,86 молек/100 эВ. Радиационно-химические выходы кислот в *n*-гептане равны: кислоты, содержащие более трёх атомов углерода $G = 0,25$; уксусная кислота $G = 0,07$; муравьиная кислота $G = 0,07$. Радиационно-химические выходы кислот в изооктане равны: кислоты, содержащие более трёх атомов углерода $G = 0,30$; уксусная кислота $G = 0,06$; муравьиная $G = 0,06$; суммарные выходы кислот составляют 0,5 и 0,42 для *n*-гептана и изооктана, соответственно.

Сопоставление полученных данных с составом ионов, обнаруженных методом масс-спектрометрии в разреженном газе, указывает на влияние агрегатного состояния на внутримолекулярные перестройки молекулы, предшествующие её распаду.

Влияние излучения на «Окисление метана кислородом под действием быстрых электронов» рассмотрено в работе Б.М. Михайлова, М.Е. Купновой и В.С. Богданова^[109]. Было изучено окисление метана в смеси с кислородом в металлических камерах (латунной и стальной). Было установлено, что увеличение количества метана в смеси от 50 до 80% (латунная камера)

приводит к увеличению скорости окисления метана. Дальнейшее увеличение содержания метана (до 90%) замедляет процесс. Газообразные продукты окисления метана состоят приблизительно из равных количеств СО и СО₂. Основным компонентом конденсата является муравьиная кислота, кроме того, конденсат содержит спирт и перекиси. Были найдены следы формальдегида. Кроме того, в значительных количествах образуются вода и водород.

Ю.Л. Хмельницкий, М.А. Проскурин и сотрудники^[110] в работе «Окисление гексадекана под действием γ -излучения ⁶⁰Со» рассматривали воздействие излучения на гексадекан – углеводород, близкий по молекулярному весу и температуре кипения к углеводородам, входящим в состав технических парафинов. Первые данные по влиянию излучения на процесс высокотемпературного окисления были опубликованы Н.М. Эмануэлем^[111]. В рассматриваемой работе исследовали влияние γ -излучения ⁶⁰Со в процессе окисления гексадекана при 130°С, при этом проводили целый ряд экспериментов, а именно окисление без облучения, окисление с облучением в течение 15 мин, в течение 30 мин, в течение 1 часа, в течение 2 часов, в течение 3 часов. При действии излучения на реакционную смесь (гексадекан + кислород) скорость реакции окисления углеводорода значительно повышалась. Однако при продолжительности облучения, превосходящей 30 мин, скорость реакции практически переставала зависеть от длительности облучения. Объяснение этого явления было дано Н.М. Эмануэлем^[111]. Исследован состав продуктов окисления (кислоты, перекиси, карбонильные соединения, спирты, эфиры). Кинетика накопления этих продуктов имеет различный характер. Увеличение длительности облучения стимулирует образование карбонильных соединений и эфиров в большей степени, чем кислоты.

В докладе И.В. Верещинского и Н.А. Бах^[112] «Влияние плотности ионизации на радиолиз углеводородов» изложен материал, полученный при использовании в качестве источника излучения ядерного реактора на

тяжёлой воде^[113]. Облучению были подвергнуты бензол и циклогексан. Облучение проводили в стеклянных ампулах в присутствии кислорода. Подробно методика эксперимента и полученные результаты приведены в статье^[114].

Полученные экспериментальные данные показали, что воздействие излучения с малой плотностью ионизации и излучение реактора заметно различаются. Так при радиоллизе циклогексана при действии излучения реактора, когда осуществляется высокая местная концентрация образовавшихся молекул циклогексена и дициклогексила, вызванных большой плотностью ионизации, более вероятна конденсация этих молекул. Происходит «сшивание». Радиационно-химический выход водорода при этом не зависит ни от присутствия молекулярного кислорода, ни от плотности ионизирующего излучения.

В случае бензола происходит, вероятно, кроме разрыва С–Н связей, разрыв системы сопряжённых связей, приводящий к образованию гексатриенильного бирадикала. В подтверждение этого процесса говорит образование альдегидов. Обращает внимание также значительный выход полимера, содержащего алифатические двойные связи. Большой интерес представляет повышение выхода водорода в присутствии кислорода при облучении на реакторе.

В работе И.В. Верещинского, Л.Т. Корпушкина, В.И. Щеглова «Синтез и превращения лейкосоединений красителей под действием γ -излучения Co^{60} », исследованы радиационно-химические превращения растворов индивидуальных лейкосоединений триарилметановых красителей и раствора лейкосоединения красителя индофенолового синего, образующегося при действии γ -излучения на смеси α -нафтола и *n*-фенилендиамин^[116].

Действию излучения подвергались растворы в абсолютном метаноле или этаноле, содержащие различные количества лейкосоединения. Все растворы перед облучением подкислялись соляной кислотой, так чтобы концентрация HCl в растворе составляла 10^{-3} моль/л. Превращение лейкосоединения в

краситель требует присутствия молекулярного кислорода. Вероятно, процесс превращения в краситель происходит за счёт перекисных соединений, возникающих при радиационно-химическом окислении спиртов.

VI раздел. «Действие излучения на полимеры». В более ранних публикациях действие излучения на полимеры было представлено очень ограничено. Доклад на Сессии Академии наук по мирному использованию атомной энергии В.Л. Карпова^[19] и три статьи в Сборнике работ по радиационной химии^[24]. На I Всесоюзном Совещании действие излучения на полимеры было представлено шире.

Н.А. Словохотова^[117] представила доклад на тему «Исследование химических изменений, происходящих в некоторых виниловых полимерах под действием ионизирующих излучений», в котором приводятся результаты, полученные при исследовании изменений инфракрасных спектров поглощения полиизобутилена при облучении в атмосфере углекислого газа. Облучение производилось γ -лучами ^{60}Co . Установлено, что наблюдается уменьшение разветвлённости полиизобутилена, что свидетельствует о том, что возникающие при действии излучения радикалы рекомбинируют очень мало. Очевидно, это является следствием того, что подвижные радикалы CH_3 легко покидают зону реакции. То же можно сказать и об атомах водорода. Атомы H и радикалы CH_3 могут порождать вторичные радикалы, отрывая водород от других молекул.

В полиэтилене, облученном в среде CO_2 , наблюдается образование кислородсодержащих групп, которые могли возникнуть или в результате присоединения возбуждённых молекул CO_2 и CO к молекулам полиэтилена или за счёт окисления последних кислородом, получающимся при разложении CO_2 .

В докладе А.Н. Праведникова, С.С. Медведева^[117] на тему «Образование поперечных связей при облучении полиэтилена ионизирующими излучениями» показано, что энергия активации процессов, приводящих к

сшиванию полимерных молекул, облучаемых при температурах выше -78° , равна 0,5-1,0 ккал/моль; при более низких температурах энергия активации этих процессов равна нулю. Таким образом, специфическими особенностями процесса радиационного сшивания являются, во-первых, постоянство скорости сшивания при непрерывно изменяющихся концентрациях свободных радикалов и двойных связей и, во-вторых, крайне низкие энергии активации. Исследование образования молекулярного водорода при радиоллизе полиэтилена показало, что вероятность отрыва атома водорода от полимерной цепочки является функцией расстояния места реакции от места разрыва С–Н связи за счёт радиационно-химического акта. Рассмотрение полученных экспериментальных данных выявило следующие закономерности: 1) число образующихся поперечных связей пропорционально числу поглощённых квантов энергии; следовательно, скорость сшивания будет пропорциональна интенсивности излучения; 2) при температурах ниже температуры стеклования полимера сшивание происходит только за счёт «горячих» атомов водорода и, следовательно, скорость сшивания в этом случае не будет зависеть от температуры; 3) при более высоких температурах сшивание происходит как за счёт «горячих», так и за счёт «обычных» атомов водорода.

В работе Б.И. Зверева, В.Л. Карпова, С.С. Леизенко на тему «Процессы фазовых превращений в полимерах под действием ядерных излучений» рассмотрено разупорядочение кристалличности и переход в аморфное состояние полиэтилена, гуттаперчи, политрифторхлорэтилена. В ранее выполненных работах^[37, 39, 119] было показано, что разупорядочение связано с радиационно-химическими реакциями, приводящими к перераспределению химических связей и нарушению регулярности строения молекул. В результате этого атомы больших органических молекул уже не могут занимать регулярную позицию в узлах кристаллической решётки. Процессы разупорядочения кристаллической части в указанных выше полимерах весьма различных типов. Причиной разупорядоченности, как показано в

цитируемой работе, являются химические изменения в молекулах при облучении, приводящие к резким изменениям межатомных расстояний и нарушению регулярности структуры макромолекул. Величина поглощённой энергии, необходимая для полного разупорядочения кристаллической части, зависит от природы полимера.

В работе И.Я. Петрова, В.Л. Карпова^[119] под названием «Исследование процессов газовыделения при действии ядерных излучений на полимеры» было изучено газообразование при радиолизе полиэтилена, парафина, полистирола, стеариновой кислоты, каучуков, перлона, полиметилметакрилата, поливинилового спирта и полиакрилонитрила. Установлено, что выход газа при радиолизе полимеров различной молекулярной структуры изменяется в очень широких пределах – от 0,03 (полистирол) до 2,2 молек/100 эВ (полиэтилен). Наличие в цепи фенильных и нитрильных групп оказывает наибольшее защитное действие в отношении газовыделения. При радиолизе полимеров углеводородного типа (полиэтилен, полистирол и каучуки) выделялся в основном H_2 (100-95 мол. %), остальную часть газовой фракции составляли CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8 . Распад полиметилметакрилата, полиамида, полиакрилонитрила и стеариновой кислоты происходил преимущественно по полярным группам, что указывает на возможность передачи энергии возбуждения по цепи.

В докладе Б.Л. Цетлина, Н.Г. Зайцевой, В.М. Корбут, В.А. Каргина^[120] «Закономерности радиационного разрушения стеклообразных полимеров» кратко изложены результаты, полученные в 1950–1952 годах. Они опубликованы в ^[121, 122]. Внимание обращено на направление и скорость суммарного превращения молекулярной структуры полимеров, которые определяются относительными скоростями одновременно протекающих процессов сшивания и деструкции. Процессы деструкции резко ускоряются при наличии в цепи макромолекулы четвертичного атома углерода; деструкция также ускоряется при введении пластификатора. Радиационная вулканизация ускоряется при увеличении размеров боковых групп.

Ароматические группы повышают устойчивость полимера по отношению к радиационно-химическим превращениям. Механическая прочность полимерных стёкол зависит от их «жёсткости», чем «жёстче» стекло, тем быстрее теряет оно свою исходную прочность. В результате газообразования в образцах возникает сложное напряжённое состояние, что приводит к растрескиванию образцов, в ряде случаев образуются пересыщенные растворы, что может приводить к пузырям и вздутиям.

А.Б. Таубман и Л.П. Янова^[123] в своём сообщении «О роли газообразования при разрушении полимеров под действием излучения» обращают внимание на роль газообразования при деструкции полимеров. Детальное рассмотрение полученных данных приведено в ^[124]. Авторы сообщения считают, что деструкция зависит как от растворимости газов в полимере, так и от малой диффузии газов^[125]. Нарастание концентрации газов в полимере тормозит их образование. С повышением температуры в области перехода полимера в вязкую жидкость увеличение скорости диффузии газов снижает пересыщение вследствие резкого облегчения зародышей новой газовой фазы и их роста, что изменяет механические свойства полимеров в гораздо меньшей степени. Это указывает на ту роль, которую могут в разрушении полимеров играть внутренние напряжения, вызываемые образованием газов, даже в том случае, если они не выделились из пересыщенного раствора в виде новой фазы. Обратимый характер процесса деструкции может дать толкование в образовании древовидных трещин, детально изученному на полиметилметакрилате в^[121, 122]. Полученные результаты авторы^[123] склонны трактовать не на основе адсорбционного механизма, предлагаемого в статьях, опубликованных в ^[121, 122], а как явление, связанное только с газообразованием, а сами трещины, как пути перемещения газов.

В докладе Т.С. Никитиной, А.С. Кузьминского, Л.С. Оксентьевича, В.Л. Карпова^[126] на тему «Радиационная вулканизация каучуков приводится материал по изучению действия рентгеновского излучения на ряд каучуков

(НК, СК-30, СКБ, СКН-26 и силиконового). Исследовано радиационное сшивание, отмечены некоторые особенности радиационного процесса по сравнению с обычными способами вулканизации. Установлена «активность» как канальной, так и ламповой саж при радиационной вулканизации; высказано предположение об образовании значительного числа химических (С–С) связей между каучуком и сажой при облучении их смесей.

В докладе Ю.С. Лазуркина и Г.П. Ушакова^[127] на тему «Влияние излучения на свойства силиконовых резин» приводится в краткой форме опыты по облучению γ -лучами силиконовой резины и полидиметилсилоксанового каучука с целью исследования их радиационной стойкости и выяснения возможности предотвращения их кристаллизации при низких температурах. Подробное изложение результатов опубликовано в ^[128].

В докладе З.И. Тарасовой, М.Я. Каплунова, Б.А. Догадкина^[129] на тему «Структура и свойства вулканизатов, полученных под действием ядерных излучений» приводятся экспериментальные данные, характеризующие структуру и свойства вулканизатов, полученных при радиационной вулканизации в ядерном реакторе. Радиационной вулканизации подвергали ненаполненные технические каучуки – НК, СКБ, СКВ-30А, СКС-30АМ, СКИ и их сажевые смеси. Шинные резины облучались в тех же условиях, что и вулканизаты. Испытания для всех облученных систем и объектов проводили в одинаковых условиях. Было установлено, что вулканизаты, полученные под действием ядерных излучений, обладают ценными свойствами: малыми остаточными деформациями, низкими значениями механических потерь и динамического модуля, повышенной выносливостью в процессе многократного растяжения, высокой устойчивостью против термоокислительного старения. В то же время радиационные вулканизаты имеют несколько пониженные, сравнительно с серными вулканизатами, прочностные характеристики, особенно для резин из натурального каучука.

Вторая Всесоюзная научно-техническая конференция по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, созванная Академией наук СССР и Главным управлением по использованию атомной энергии при Совете Министров СССР, происходила в Москве 4-12 апреля 1957 года. На химической секции конференции проходило обсуждение сообщений по радиохимии, радиационной химии, а также по использованию изотопов по изучению кинетики и механизма химических реакций. Труды конференции опубликованы в 1958 году под названием «Изотопы и излучения в химии» (Издательство АН СССР, Москва)^[130]. Было заслушано семь докладов по радиационной химии, среди них два доклада иностранных учёных М. Гайсинского (Франция), Августина А. Алена и Джеймса М. Кафрей (США). Некоторые доложенные доклады из-за недостатка места при публикации изложены в сокращённой форме.

В докладе С.С. Медведева^[131] «Перспективы использования ядерных излучений в химии» подведены итоги работ по радиационной химии, выполненных до 1958 года, показано значение исследований в области радиационной химии для развития физической химии и в связи с тем, что она является научной основой как для решения различных задач, возникающих в процессах развития атомной энергетики (разработка методов защиты от вредного действия ядерных излучений и отыскания материалов и систем, устойчивых к этому виду излучений), так и задач по использованию и применению ядерных излучений для осуществления полезных химических процессов.

Доклад разделён на две части: цепные и нецепные процессы.

К группе цепных процессов относятся: полимеризация, окисление органических соединений, галоидирование, процессы цепного разложения (крекинга), а также с некоторой оговоркой процессы, возникающие в полимерах под действием излучений.

Радиационную полимеризацию^[36] следует относить к цепным процессам. Развитие, обрыв и передача цепей определяются одними и теми же

закономерностями радикальной полимеризации, не зависящими от способа инициирования. Некоторые особенности радиационно-химических процессов, зависящие от типа излучения (концентрация ионов в области прохождения ионизирующих частиц или квантов, распределение активных частиц в пространстве и т.п.) на эти реакции практически не влияют.

Х.С. Багдасарьяном с сотрудниками^[36, 132, 133] было показано, что скорость фото- и радиационной полимеризации мономеров, обладающих малой собственной эффективностью в фото- и радиационно-химических условиях, например, стирола, возрастает в присутствии четырёххлористого углерода.

Некоторые органические соединения обладают значительно большими выходами радикалов, чем многие мономеры. Их применение в качестве растворителей или добавок открывают один из путей эффективности (сенсбилизации) радиационной полимеризации особенно тех мономеров, которые в индивидуальном состоянии полимеризуются медленно вследствие затруднений, связанных с их инициированием.

Определённый интерес представляет и эмульсионная радиационная полимеризация этилена в присутствии добавок органических соединений (например, гептана), которая протекает с большими скоростями и приводит к получению полиэтилена с высоким молекулярным весом (200000). При облучении этилена в четырёххлористом углероде с большим выходом образуются низкомолекулярные полимеры (тепломеры) следующего строения: $\text{Cl}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ (60%), $\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ (20%) и около 20% продуктов с более высокой степенью полимеризации. Эти продукты представляют интерес для синтеза различных ценных органических соединений. Для объяснения состава образующихся продуктов и скорости их образования правило аддитивности недостаточно. Для объяснения наблюдаемых процессов было привлечено представление о перераспределении первично поглощённой энергии между молекулами компонентов смеси^[36, 132, 133, 134]. В.А. Кронгауз и Х.С. Багдасарьян^[101, 135] в результате исследования распада перекиси бензоила на свободные радикалы

в различных растворителях под действием γ -излучения показали, что в бензольном растворе происходит эффективная передача энергии возбуждения молекул бензола с молекулами перекиси. При этом было установлено, что цепного распада перекиси в этих условиях не происходит. В растворах циклогексана и этилацетата передача энергии от растворителя не происходит, и наблюдающийся распад перекиси протекает по цепному механизму, инициируемому радикалами, возникающими из молекул растворителя.

Вопросам исследования цепного окисления органических соединений до 1957 года было посвящено небольшое число работ. В исследованиях, проведённых Н.А. Бах с сотрудниками^[13–16] по действию ионизирующих излучений на окисление молекулярным кислородом большого числа органических соединений было обнаружено образование перекисных соединений и других продуктов окисления. Следует заметить, что процесс окисления проводили при комнатной температуре, только в одном случае (при окислении этилового спирта) было допущено протекание цепного процесса окисления. При окислении метана в газовой фазе в работе^[95] также не наблюдали протекания процесса окисления по цепному механизму.

Н.М. Эмануэлем^[111] и М.А. Проскуриным с сотрудниками^[136] было показано, что при действии γ -излучения на парафины в присутствии кислорода при 127–130° протекает эффективное цепное окисление парафинов в жирные кислоты. Процесс окисления продолжается и после прекращения облучения (механизм вырожденного разветвления). В случае некоторых органических соединений (например, спиртов) цепное окисление может протекать и при комнатной температуре. Это имеет место при окислении бензилового спирта под действием γ -излучения^[35].

Реакции хлорирования органических соединений характеризуются исключительно длинными реакционными цепями. Исследование процессов хлорирования бензола^[105] показало, что выходы достигают нескольких сотен тысяч молекул Cl_2 на 100 эВ. Среди различных продуктов хлорирования,

практический интерес представляет гексахлорциклогексан (гексахлоран), который является сильным ядохимикатом.

Процессы, происходящие в полимерах при воздействии ядерных излучений, не могут быть отнесены к классу цепных реакций. Они, как правило, характеризуются малыми радиационно-химическими выходами. Однако процессы этого типа являются высокоэффективными в том смысле, что вследствие большого размера полимерных молекул уже небольшое число структурно-химических изменений может вызвать сильное изменение свойств облучаемых материалов. Работами В.В. Каргина и В.Л. Карпова с сотр.^[19, 37, 38, 39] было показано, что при облучении полимеров ионизирующей радиацией наблюдается два основных типа процессов: 1) процесс деструкции, связанный с распадом полимерных цепей, и 2) процесс сшивания, ведущий к образованию пространственных полимерных сеток. Тип излучения при этом не играет существенной роли. Соотношение между двумя этими типами процессов в первую очередь определяется химическим составом и строением полимеров. Поэтому все полимеры часто разделяют на две группы: 1) сшивающиеся и 2) деструктирующиеся при облучении.

Из всех процессов, возникающих под действием ядерных излучений, наиболее важное практическое значение имеют процессы сшивания, так как именно в результате этих процессов большая часть полимерных материалов, или изготовленных из них изделий, приобретает практически ценные свойства: повышенные прочность, упругость, эластичность, термостойкость, устойчивость, относительность растворителей. Весьма эффективным оказались процессы сшивания полиэтилена^[118] и полидиметилсилоксана^[127]. Радиационное сшивание полидиметилсилоксана оказалось очень эффективным, радиационно-химический выход сшивания выше, чем для полиэтилена. Образующиеся при этом вулканизаты обладают более высокой прочностью, чем вулканизаты, полученные обычными методами химической вулканизации, при этом резко возрастает морозостойкость.

Процессы радиационного сшивания каучуков менее изучены. Некоторые данные^[137] указывают на возможность получения вулканизатов, обладающих иными свойствами, чем вулканизаты, получающиеся при обычной серной вулканизации.

К группе нецепных химических процессов относятся процессы, радиационно-химический выход которых сравнительно мал и составляет 1-10 молекул на 100 эВ. В число таких энергоёмких процессов входят радиолит воды и водных растворов, некоторые процессы связанные с прямой трансформацией энергии ядерных излучений в электрическую, прямое окисление азота, а также такие реакции, как образование перекиси водорода, озона и гидразина, а также разложение CO_2 и взаимодействие CO и H_2 с образованием формальдегида.

М.А. Проскурным и сотр.^[34] было показано, что в присутствии ионов металлов переменной валентности эффективно протекает окисление бензола в водном растворе. Рассматривая роль железа в окислительно-восстановительных реакциях, М.А. Проскурнин с сотр.^[31, 59, 138] пришли к выводу о вероятном участии в этих процессах реакций возбуждённых молекул воды и кислорода^[130, 67]. Это представляло определённый интерес, так как ими намечался путь возможного повышения эффективности радиационно-химических реакций окисления в водных растворах (и восстановления при наличии двух видов акцепторов для H и OH)^[139, 67] в результате вовлечения в процесс возбуждённых молекул воды или кислорода.

Эффективное участие возбуждённых молекул кислорода в радиационно-химических реакциях было установлено также С.Я. Пшежецким с сотр.^[22, 140] в реакции образования озона в жидком кислороде под влиянием γ -излучения.

В.И. Веселовский с сотр.^[27] наблюдали процессы, происходящие в присутствии гетерогенных сенсibilизаторов. На примере образования H_2O_2 в растворе щелочи, насыщенной кислородом, было показано, что в

присутствии суспензии окиси цинка, радиационный выход H_2O_2 увеличивается в 4-5 раз.

В результате радиационных электрохимических процессов^[29, 74] была реализована стационарная разность потенциалов (0,8-0,9 В) путём селективного использования окислительной и восстановительных компонент радиолитической воды парой существенно разных электродов (Pt и Au) и таким образом впервые был создан простейший радиационно-гальванический элемент. Под действием ядерных излучений на растворы солей уранила (шестивалентный уран) возникает стационарный потенциал платинового электрода, близкий к водородному за счёт образования пентавалентного урана в концентрациях, превышающих их равновесное значение. В этой же системе были найдены условия для реализации «кислородного» потенциала.

К числу эндотермических реакций относится прямое окисление азота кислородом в газовой и жидкой фазах^[22, 140].

Было выяснено, что этот процесс непосредственно связан с образованием ионов азота, причём выход двуокиси азота может достигать двух молекул на один ион азота, что составляет около 6 молекул на 100 эВ поглощённой энергии. Кроме того, получается около трёх молекул N_2O . Использование излучения ядерного реактора в этом процессе затруднительно в связи с образованием радиоактивного углерода в результате протекания ядерной реакции $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$. Весьма перспективной может быть реакция образования озона при облучении жидкого кислорода γ -излучением^[22], идущая со значительным выходом (15 молекул/100 эВ).

К числу таких же эндотермических реакций относится процесс образования гидразина из аммиака^[141].

В докладе П.И. Долина и С.А. Брусенцевой^[142] «Действие ионизирующего излучения на концентрированные водные растворы неорганических веществ» приводятся результаты, полученные при исследовании влияния концентрации неорганических веществ в широких пределах в водных на радиолит. С этой целью была исследована зависимость выхода

молекулярных продуктов при радиолизе нейтральных водных растворов бромистого калия. Методы проведения экспериментов описаны в [12, 58]. Исследование образования H_2 в зависимости от концентрации KBr позволило установить, что в области малых концентраций KBr выход водорода растёт с концентрацией, затем в довольно большом интервале остаётся постоянным и начиная 0,1 м снова растёт. Однако, если учитывать водород, относящийся только к молекулярной реакции



то, начиная с концентрации 0,1 М KBr , его выход падает. Эти значения выхода H_2 получены путём вычета той его части, которая соответствует выходу свободного брома. Ещё более сильное снижение выхода молекулярного водорода с ростом концентрации нитрата натрия при его облучении наблюдали в работе^[57]. В этом случае атомарный водород расходуется на восстановление нитрата в нитрит, а гидроксильные радикалы образуют перекись водорода, которая участвует во вторичных реакциях. Снижение выхода молекулярного водорода с ростом концентрации KBr и $NaNO_3$ несомненно указывает на радикальный механизм его образования. Это означает, что растворённое вещество может реагировать также и с теми радикалами, из которых образуются молекулярные продукты. Примерно с 2М KBr в образовании брома начинает преобладать механизм прямого действия. Выход брома по этому механизму не превышает 4 атомов Br на 100 эВ. Авторы доклада пришли к выводу, что в концентрированных растворах возможны явления, связанные с прямым действием излучения на растворённое вещество и с проявлением локального распределения первичных продуктов радиолиза.

В докладе М.А. Проскурнина, В.Д. Орехова, Е.В. Барелко и А.И. Черновой на тему «Сенсибилизация радиационно-химических процессов в водных растворах» рассмотрены реакции молекулярного кислорода. Прямых доказательств существования в водных растворах возбуждённых молекул не было, однако имелся ряд косвенных указаний их участия в реакциях^[21, 34, 35].

^{139]}. В работах авторов доклада было установлено увеличение выходов окисления бензола, бензилового и бутилового спиртов^[34, 35] и некоторых красителей^[143] в присутствии солей железа; само железо показывает большой выход окисления.

М. Гайсинский (Франция) в докладе «Действие α - и γ - лучей на растворы солей урана» рассмотрел процессы радиационно-химического окисления четырёхвалентного урана. В качестве источников излучения использовали установку с γ -излучением ^{60}Co , рентгеновский аппарат, дающий мягкие рентгеновские лучи и растворы полония (источник α -лучей). В результатах детального исследования установлено, что действие α -лучей отличается от действия γ -лучей главным образом значительно более низкими выходами и тем, что в присутствии воздуха начальный выход обратно пропорционален квадратному корню из величины мощности дозы. Автор считал, что из-за того, что в случае α -лучей легче протекает рекомбинация возникших при действии α -частиц ионов, выход $G(-\text{H}_2\text{O})$ ниже и измеряет способность данного растворённого вещества захватывать радикалы.

В докладе Н.А. Бах и В.В. Сараевой «Окислительные процессы в органических системах под действием ионизирующих излучений» рассматривались процессы радиационного окисления индивидуальных соединения молекулярным кислородом. На примере жидких углеводородов установлено, что выходы продуктов, образующихся при обычной и пониженной температурах под действием ионизирующих излучений (гидроперекиси, перекиси, кетоны, альдегиды, спирты, кислоты) зависят от строения облучаемых соединений.

Полностью материал был опубликован в журнале физической химии 32, 209 (1958), а также в «Сборнике работ по радиационной химии» (1955 г.), «Трудах I Всесоюзного Совещания по радиационной химии» (1958 г.) и в сборнике «Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы (1958 г.).

А.О. Аллен и Дж. М. Кэфрей (США) ^[145] представили доклад на тему «О радиоллизе пентана, адсорбированного на твёрдых телах». Темой сообщения являлся радиоллиз пентана, адсорбированного на тонко измельчённых твёрдых телах. Авторы ставили перед собой задачу выяснить основные процессы, заключающиеся в переносе энергии от твёрдой поверхности к жидкости. Для проведения эксперимента использовали порошок адсорбента после тщательной термовакuumной обработки (при 400°), на который конденсировался при температуре жидкого азота предварительно деаэрированный пентан. Облучение проводили γ -лучами ^{60}Co .

Было установлено, что перенос энергии от SiO_2 или Al_2O_3 к пентану достигает максимума при концентрации пентана, приблизительно отвечающей образованию мономолекулярного слоя на твёрдой поверхности. Предполагалось, что механизм включает проникновение электронов, образованных при ионизации в твёрдом теле, в пентан. Возможно, некоторые из соответствующих положительных зарядов («электронные дырки») могут вытягиваться вместе с электронами в первый слой. Добавочный пентан сверх первого молекулярного слоя, по-видимому, не принимает заметного участия в процессе. Окись железа не содержит низшие электронные состояния (на что указывает её тёмный цвет), которые могли бы препятствовать переходу электронов, генерируемых в твёрдом теле, в пентан. Сделано допущение, что окись железа способна уводить электронный заряд из молекул пентана, ионизированных излучением, и оставлять их в таком возбуждённом состоянии, которое имеет результатом разложение до метана, но не до водорода.

В докладе В.Л. Карпова, А.С. Кузьминского и Ю.С. Лазурнина «Действие ядерных излучений на полимерные материалы» (краткое изложение доклада) сообщается, что действие ядерных излучений на полимерные вещества и материалы составляет новый самостоятельный раздел радиационной химии, имеющий определённые практические перспективы. В кратком виде определены главные процессы радиоллиза. К тому времени, по мнению

авторов, процесс сшивания (вулканизации) полиэтилена и других материалов был подробно изучен. Более детально был известен механизм радиационного сшивания этилена, показано, что процесс сшивания происходит вследствие отщепления двух атомов водорода в соседних молекулах. Отрицательную роль в отношении механических свойств облучаемого полиэтилена играет протекание реакций окисления последнего кислородом воздуха. Изучен процесс радиационного окисления полиметилсилоксанов (силиконовый каучук) и показано, что в результате этого процесса получают вулканизаты с пониженной температурой хрупкости. Показано некоторое смещение температуры стеклования в сторону более высоких температур. Проведено сравнительное изучение процесса радиационной вулканизации каучуков (натурального и некоторых синтетических). Получены предварительные данные, характеризующие влияние ингредиентов резиновых смесей (сера, ускорители и т.д.) на скорость радиационной вулканизации СКС-30. Показано, что некоторые вещества (сера, тетраметилтиурамдисульфид) замедляют радиационную вулканизацию, другие несколько ускоряют. Подробно материал изложен в Трудах I Всесоюзного Совещания по радиационной химии и в Сборнике «Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы» (1958 г.)

Сборник статей «Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы» был подписан к печати 16 апреля 1958 года и вышел в Москве в издательстве АН СССР в 1958 году. В этом же году вышли из печати «Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии», «Труды Всесоюзной конференции по применению изотопов и ядерных излучений. Изотопы и излучения в химии». Все три книги представляют трудность в изложении материалов, так как многие вопросы сильно переплетаются и выполнены одни и теми же авторами. Правда, необходимо отметить, что данный сборник, особенно в разделе «Действие излучений на полимеры», содержал материалы, выполненные в 1951 году, но ранее не опубликованные. В связи с этим в предисловии к сборнику С.Я. Пшежецкий

дал краткий обзор публикуемых работ, который будет уместно процитировать и здесь.

Ядерные излучения являются эффективным инициатором цепных реакций. Процессы хлорирования, цепного окисления органических соединений, полимеризации и другие идут с большим выходом на поглощённую энергию. Инициирование излучением может иметь ряд преимуществ перед другими методами инициирования цепных реакций. Специфический интерес и большую перспективу имеют процессы радиационного сшивания полимеров. Среди энергоёмких процессов, таких как, например, разложение воды с непосредственным использованием атомов и радикалов, в различных процессах, окисление азота и другие, большое значение приобретает проблема сенсibilизации радиационно-химических реакций. Разработка методов сенсibilизации должна создать возможность полезного использования большой доли энергии излучения, бесполезно рассеивающейся в облучаемой среде, для осуществления химической реакции. Работы, публикуемые в данном Сборнике, связаны с этими проблемами радиационной химии. Значительная часть публикуемых работ посвящена процессам в водных растворах, связанным с радиолизом воды и последующими реакциями продуктов радиолиза. Большой интерес представляет исследованный в ряде работ процесс установления стационарной разности потенциалов в облучаемых γ -излучением водных растворов. В этих работах установлена принципиальная осуществление радиационно-электрохимического процесса за счёт радикалов, образующихся при радиолизе воды.

Проблема сенсibilизации радиационных реакций в водных растворах посвящено несколько работ. В них исследованы механизм сенсibilизирующего действия различных веществ, приводящего к значительному увеличению энергетических выходов радиационных реакций. К этой же проблеме примыкает исследование передачи энергии при радиационных реакциях в смесях органических веществ. Ряд работ посвящен

кинетики радиационных реакций в простых системах и выяснению её связи с элементарными процессами взаимодействия излучения с веществом. В некоторых из этих работ установлена роль ионизации и возбуждения в исследуемых реакциях.

Группа работ была посвящена радиационному окислению органических соединений. Процессы окисления излучались, в основном, в условиях, когда ещё не имеет места развития цепной процесс. В этих работах выяснена природа образующихся продуктов окисления, химизм радиационно-окислительных реакций и зависимость его от условий облучения. Другие радиационные реакции углеводородов и других органических соединений исследованы во многих работах. Изучены процессы превращения алифатических углеводородов и установлено, что основным из них является дегидроконденсация. Исследованы процессы хлорирования и аминирования бензола в смесях с соответствующими соединениями.

Действие излучений на полимерные вещества исследовано в ряде работ, опубликованных в сборнике. Спектроскопически исследован характер превращений в полимерах; изучена стойкость ряда полимеров к действию радиации и характер изменения различных их свойств под действием излучений. Ряд работ посвящён исследованию различных реакций органических и неорганических веществ в растворах и в твёрдой фазе.

Таким образом, опубликованные работы охватывали широкий круг радиационно-химических процессов и содержали большой и ценный материал.

В сравнительно меньшей степени в сборнике были представлены исследования элементарных процессов радиационной химии и их связи с механизмом и другими закономерностями радиационной химии.

Работы, включённые в этот сборник, были выполнены в период 1951-1956 гг. в Институте физической химии АН СССР, Физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова, Московском Государственном Университете и других научных учреждениях.

В значительной своей части они являются продолжением и развитием работ, опубликованных в «Сборнике работ по радиационной химии», вышедшем в свет в 1955 году.

В сборнике «Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы» были подведены итоги всех работ по радиационной химии вплоть до 1957 года. Опубликованы даже работы, выполненные в 1950-1951 годах. В рассматриваемом Сборнике и Трудах I Всесоюзного Совещания часть работ перекликается. В связи с этим будет проведено их объединение. Будут объединяться статьи. Для этого названия статей (и имена их авторов), помещённых в Сборнике, не будут излагаться, а будет указываться близкая статья в Трудах I Всесоюзного Совещания по радиационной химии. Более поздние публикации будут рассматриваться самостоятельно.

В.И. Дуженков, П.И. Долин «Действие рентгеновского излучения на ненасыщенные кислородом водные растворы» (Сб. Действие ионизирующих излучений.....1958, с. 7; Труды I Всесоюзного Совещания.....1958, с. 96); В.А. Гвоздев, В.Н. Шубин «Действие ускоренных электронов на растворы перманганата калия» (там же с. 12; с. 61); А.И. Чернова, В.Д. Орехов, М.А. Проскурнин «Кислотные соединения ионов железа и их превращение в условиях радиолитического водных растворов» (там же с. 29; сс. 55, 68).

В.Д. Черных, С.Я. Пшежецкий «Кинетика разложения перекиси водорода под действием γ -излучения» (там же с. 48, с. 64).

И.Л. Розенфельд, Е.К. Оше «О механизме активации электродов локальных элементов при облучении» (там же с. 109, с. 156).

В.И. Друженков, П.И. Долин «Действие рентгеновского излучения на разбавленные водные растворы органических веществ» (там же с. 114, с. 96).

М.Т. Дмитриев, С.Я. Пшежецкий «Радиационное окисление азота. 1. Кинетика реакции окисления азота под электронным ударом и её связь с процессами ионизации» (там же, с. 145 и 171; с. 26).

А.С. Баберкин, М.А. Проскурнин, В.Д. Орехов «Действие γ -излучения на твёрдый азотнокислый калий», «Действие γ -излучения на твёрдый перхлорат и хлорат калия» (там же с. 186 и 193; с. 167).

Б.М. Михайлов, Л.В. Тарасова, В.С. Богданов «Радиационно-химические превращения веществ. 1. Превращение алифатических газообразных углеводородов под действием быстрых электронов» (там же с. 218, с. 201).

Б.М. Михайлов, М.Е. Куимова, В.С. Богданов «Радиационно-химические превращения органических веществ. II. Окисление метана кислородом под действием быстрых электронов» (там же с. 223).

И.В. Верещинский, Н.А. Бах «Окисление органических соединений молекулярным кислородом под действием ионизирующих излучений. V. Действие ядерного излучения на бензол и циклогексан в присутствии молекулярного кислорода» (там же с. 234).

В.В. Сараева, Н.А. Бах, Л.В. Рыбин, В.А. Ларин «Окисление органических соединений молекулярным кислородом под действием ионизирующих излучений. VI. Идентификация индивидуальных продуктов окисления н. гептана и изооктана» (там же, с. 246).

А.В. Зимин, С.В. Чурмантеев «Действие γ -излучения на смесь бензола и аммиака» (там же с. 27, Сборник работ по радиационной химии, 1955 г. с. 231).

А.Б. Таубман, Л.П. Янова «Исследование радиационной стойкости высокополимеров. I. Влияние излучения на диффузионную проницаемость», Л.П. Янова, А.Б. Таубман «II. О роли газообразования при разрушении полимеров», (там же с. 307, 314; с. 287).

Б.Л. Цетлин, Н.Г. Зайцева, В.М. Корбут, В.А. Каргин «Действие ионизирующего излучения на полимерные стёкла», (там же с. 362; с. 285).

Т.С. Никитина, А.С. Кузьминский, В.Л. Карпов «Радиационная вулканизация полиэтилена» (там же с. 344; 292).

В.А. Кронгауз, Х.С. Багдасарьян «Передача энергии при радиолизе растворов перекиси бензола» (там же с. 205, ЖФХ, 32, 717 (1958); ДАН СССР, 114, 829 (1957)).

В статье В.И. Дуженкова и П.И. Долина^[148] «Действие рентгеновского излучения на насыщенные кислородом водные растворы щёлочи» представлены результаты тщательных экспериментов, проведённые при облучении растворов КОН, насыщенных O_2 . Изучалась кинетика накопления продуктов радиолиза воды H_2 и H_2O_2 , а также поглощение O_2 в растворах тщательно очищенной щёлочи. Изменение концентрации O_2 и образование

H_2O_2 определялись во время облучения полярографически. Был проведён расчёт материального баланса. Было установлено, что для растворов, приготовленных из тщательно очищенной щёлочи, расхождение материального баланса молекулярных продуктов радиолиза в сторону избыточного поглощения O_2 в начальные периоды облучения и его сходимости при достижении стационарного состояния системы, по-видимому, можно объяснить накоплением надперекисного соединения (типа HO_2) в первые моменты облучения и его последующим распадом под действием излучения.

Л.П. Сидорова, А.В. Зимин и М.А. Проскурнин^[149] в статье «Действие γ -излучения ^{60}Co на водные растворы солей олова» привели результаты исследования поведения двухвалентного олова в растворах. Было установлено, что выход водорода в щёлочных растворах увеличивается, а в кислой среде Sn^{2+} не оказывает существенного влияния. Окисление Sn^{2+} в Sn^{4+} в кислой и щелочной средах, по-видимому, обусловлено взаимодействием Sn^{2+} с молекулами H_2O_2 . Восстановление Sn^{2+} в Sn^{2+} в щелочных растворах не наблюдается.

В.А. Шарпаты, В.Д. Орехов и М.А. Проскурнин^[150] исследовали «Сенсибилизацию радиолитического превращения нитрата натрия в щелочных водных растворах». Было проведено исследование влияния температуры раствора на выход радиолитического превращения нитрата натрия в щёлочных водных растворах в области температур от 20 до 90°. Исследовано также влияние температуры на процесс, сенсибилизированный введением акцептора ОН радикалов – глицерина. Показано, что в щелочном растворе NaNO_3 (1М NaNO_3 , 1М KOH) повышение температуры от 20 до 40° вызывает резкое увеличение выхода нитрита – от ~3,0 до ~6,5 экв/100 эВ. Дальнейшее повышение выхода с температурой становится более медленным, и при 80° достигается предельное значение около 8 экв/100 эВ. Сенсибилизирующее действие глицерина проявляется только при концентрации его выше $5 \cdot 10^{-4}$ М и остаётся постоянным до 10^{-1} М.

Присутствие молекулярного O_2 (воздуха) в растворах, содержащих глицерин, оказывает ингибирующее действие.

Далее В.А. Шарпатый, В.Д. Орехов и М.А. Проскурнин^[151] в статье «Радиолитическое восстановление нитрата натрия в концентрированных водных растворах» привели результаты исследования $NaNO_3$ в щелочных водных растворах. При концентрациях $NaNO_3$ выше 1 моль/л в присутствии инертного газа (азота) выход накопления NO_2^- составляет от 8 до 9 экв/100 эВ. Молекулярный кислород оказывает ингибирующее действие на процесс восстановления. Авторы предполагают, что ингибирующее действие молекулярного O_2 сводится к тому, что O_2 окисляет промежуточные продукты восстановления нитрата натрия.

В статье А.И. Черновой, В.Д. Ореховой и М.А. Проскурнина^[152] «Сенсибилизация и подавление радиолитического восстановления уранил-иона в водном растворе» приводятся данные по условиям облучения уранилнитрата γ -лучами ^{60}Co без доступа воздуха. В качестве сенсибилизирующих веществ использовали глюкозу и глицерин, краситель метиленовый голубой в качестве вещества для подавления процесса радиолитического восстановления и O_2^{2+} . Происходил процесс, понижающий восстановление UO_2^{2+} за счёт взаимодействия красителя с атомами водорода. Проведённые исследования сенсибилизирующего действия глюкозы и глицерина на радиолитическое восстановление уранил-ионов в водном растворе показало, что при низких концентрациях уранил-иона ($5 \cdot 10^{-3}$ М) и глюкозы или глицерина ($5 \cdot 10^{-3}$ М) выход восстановления ионов UO_2^{2+} не превышает 0,5 молекулы/100 эВ. Повышение концентрации добавок (0,5 М глицерина) приводит к возрастанию выхода восстановления до 5 молекул/100 эВ.

В разделе «Реакции неорганических веществ» представлены работы по радиолизу кислорода, смеси азота и кислорода и по радиолизу аммиака.

В работе И.А. Бунеева, И.А. Мясникова и С.Я. Пшежецкого^[153] «Образование озона в жидком кислороде под действием γ -излучения»

приводится подробное изложение экспериментов по облучению O_2 в жидком состоянии γ -излучением ^{60}Co активностью 130 кюри. Ранее полученные данные в [22, 23] и в работе, в которой исследовался процесс образования озона в газообразном кислороде [154]. В настоящей работе было установлено, что зависимость образования O_3 от продолжительности облучения имеет линейный характер, зависимость количества образовавшегося озона от интенсивности облучения также имеет линейный характер. Средний энергетический выход реакции составляет 13,6 молекул O_3 на 100 эВ поглощённой энергии. Ранее было показано, что при облучении электронами выход образования O_3 составляет 12-15 молекул/100 эВ [23]. Аналогичный характер закономерностей при обоих видах излучения и практическое совпадение энергетических выходов образования O_3 показывает, что в обоих случаях образуются одни и те же активные частицы и механизм реакции, по-видимому, одинаков в обоих случаях. В работе И.А. Бунеева, С.Я. Пшежецкого и И.А. Мясникова [154] «Образование озона в газообразном кислороде под действием быстрых электронов» излагаются результаты измерений в газовой фазе и сопоставляются с данными для реакций в жидком кислороде [23, 154].

Установлено, что значение стационарной концентрации при токе 100 мкА и энергии электронов, равной 200 кэВ, приблизительно в 4-5 раз меньше величины стационарной концентрации озона, образующегося при облучении электронами жидкого кислорода, при той же силе тока и энергии 240 кэВ. Энергетический выход озона составляет 1,5 молекул O_3 на 100 эВ. В газе константы скорости распада озона примерно в 500-100 раз больше константы образования; в жидкости приблизительно в 125 раза. Этот результат представляется естественным, учитывая, что диссоциация $O_3 \rightarrow O_2 + O$ требует всего 24,5 ккал/моль, а диссоциация $O_2 - 118$ ккал/моль.

В статье М.Т. Дмитриева и С.Я. Пшежецкого [155] «Радиационное окисление азота. I. Кинетика реакции окисления азота под электронным ударом и её связь с процессами ионизации» излагаются результаты

исследования кинетики и механизма реакции окисления азота под электронным ударом при энергии электронов до 400 эВ. Часть результатов этой работы была кратко изложена в статье ^[157] и вошла в доклад на Сессии Академии Наук СССР по мирному использованию атомной энергии в 1955 г. ^[22]. В работе подробно описана техника проведения экспериментов. Обнаруженные окислы азота вымораживались, затем переводились в вакуумированную до 10^{-6} мм.рт.ст. колбу, после чего производился масс-спектрометрический анализ продуктов реакции. Был определён выход NO_2 на 100 эВ поглощённой энергии. Он равен 1,92 молекулам NO_2 на 1 ион азота, что соответствует 5,5 молекулам NO_2 на 100 эВ поглощённой энергии электронов. Исследование механизма реакции позволило установить, что реакция окисления азота непосредственно связана с процессами его ионизации. На это указывают данные, относящиеся к кинетическим потенциалам начала реакции и потенциалам появления ионов азота. Величина ионного выхода реакции, равная приблизительно двум, также указывает на то, что реакция возникает в результате образования ионов азота, в то время как другие процессы - возбуждение азота и кислорода – заметно не проявляются. Последующие реакции могут состоять как в непосредственном химическом взаимодействии молекулярного иона азота с молекулой кислорода, так и во взаимодействии с кислородом продуктов диссоциации молекулярного иона азота – атома и одноатомного иона. Роль ионизации и возбуждения молекул O_2 не была установлена.

Во второй части статьи М.Т. Дмитриева и С.Я. Пшежецкого «II. Кинетика окисления азота под действием быстрых электронов» ^[156] рассматриваются вопросы о том, как выполняются закономерности кинетики в газовой фазе в условиях высоких давлений и при воздействии быстрых электронов. Опыты проводились при атмосферном давлении. Измерения проводились при облучении газа над поверхностью воды. Окислы азота растворялись в воде. Были измерены количества образующейся в растворе азотной кислоты в зависимости от времени облучения, толщины слоя газа, силы электронного

тока и состава газовой смеси. Зависимость количества образующейся HNO_3 от времени облучения имеет линейный характер. После прекращения облучения дополнительного образования HNO_3 не происходило. Максимальное количество азотной кислоты образуется при составе смеси азота и кислорода 1:1. Скорость образования HNO_3 в водном растворе в 6 раз меньше, чем при облучении воздуха в тех же условиях. Разницы в величинах выходов реакций при облучении азота и воздуха над водой замечено не было. При температуре 40° и атмосферном давлении выход равен 1,3 атомам связанного азота для воздуха и 2 атомам для смеси 1:1.

В работе Е.В. Большуна, С.Я. Пшежецкого и И.А. Мясникова^[158] «Образование гидразина в жидком аммиаке под действием быстрых электронов» описаны результаты исследования гидразина под действием быстрых электронов в жидком аммиаке ($-33,4^\circ$). Для определения образовавшегося гидразина облученный жидкий аммиак медленно испарялся при комнатной температуре. Гидразин, который оставался на стенках в виде твёрдого осадка, растворялся в дистиллированной воде и затем анализировался. Количественное определение гидразина производилось иодометрическим методом. Выход реакции образования гидразина равен около 1-1,2 молекул на 100 эВ.

В разделе радиационно-электрохимические процессы были рассмотрены явления, приводящие к изменению термодинамического равновесия в облучаемых системах. В статье Ц.И. Залкинд и В. Веселовского^[159] «Механизм радиационно-химического осуществления стационарной разности потенциалов в водных растворах» рассматривали влияние γ -излучения ^{60}Co на систему $\text{Pt}/0,8\text{N H}_2\text{SO}_4/\text{Au}$. В статье^[29] было показано, что за счёт селективного потребления водорода потенциал платинового электрода в облучаемом растворе серной кислоты принимает значение, близкое к потенциалу обратимого водородного электрода. В рассматриваемой сейчас системе при облучении между платиновым и золотым электродами устанавливалась стационарная разность потенциалов,

равная $\sim 0,9$ В. Потенциал золотого электрода при этом сдвигался от исходного значения в сторону более положительных потенциалов, а потенциал платинового электрода – к более отрицательным и принимал значение, близкое к потенциалу обратимого водородного электрода. Процесс создания потенциала на платиновом электроде связан с продуктами радиолиза воды, образующимися в объёме раствора – атомарным и молекулярным водородом, при этом авторы на основании полученных данных пришли к выводу, что основную роль в создании потенциала играют атомы водорода. Создание же положительного потенциала на золотом электроде связано с радикалом гидроксила, также образующемся в процессе радиолиза. Скорость процесса восстановления ОН радикалов на золотом электроде определяется скоростью электродной реакции (стадией электрохимического разряда). В докладе на I Всесоюзном Совещании по радиационной химии приводился подробный материал, который позволил заключить, что систему Pt/облученный раствор/Au можно рассматривать как простейший радиационно-гальванический элемент^[71].

В статье Ц.И. Залкинд и В.И. Веселовского^[74] «Фото- и радиационно-электрохимические процессы в водных растворах солей урана», выполненной в 1949-1952 гг., приводятся данные параллельного исследования воздействия на растворы солей уранила оптического и радиолитического излучений. Проведённое исследование действия оптического излучения на растворы солей уранила показало, что продуктами фотохимической реакции являются соли пяти- и четырёхвалентного урана, образующиеся при восстановлении шестивалентного урана, а также продукта окисления, которыми могут быть перекисные соединения урана и перекись водорода. Концентрация продуктов фотохимической реакции зависит от кислотности раствора, природы аниона и наличия в системе кислорода или добавок органических веществ. При наличии в системе хлорида U(III) ускоряется процесс окисления урана до четырёхвалентного состояния.

При рассмотрении действия излучения высоких энергий на растворы солей урана исследовано действие α -излучения радона (20-100 мкюри) и γ -излучения ^{60}Co [26–27]. Проведённые опыты по действию излучения радона на систему платина/раствор соли уранила привели к выводу, что при действии излучения радона в результате взаимодействия уранил – ионов с атомами H, образующимися при радиолизе воды, в растворе появляются ионы пентавалентного урана, которые при дальнейшем воздействии излучения окисляются образующейся при радиолизе и накапливающейся в растворе до больших концентраций перекисью водорода. Результаты опытов по длительному воздействию излучения радона на растворы солей уранила подтвердили этот вывод. При длительном действии излучения радона активностью 40-45 мкюри/л на раствор 0,1 М UO_2SO_4 в 0,1 М H_2SO_4 примерно 50% урана выпадает в осадок, образуя новое соединение перекисного типа. Образование осадка перекисного соединения, уводящегося перекиси водорода из раствора, приводит к увеличению количества перекиси водорода. Так, например, количество перекиси водорода, связанной в перекисном соединении, примерно в 10 раз больше образующейся в 0,1 М раствора сульфата уранила в 1 N кислоте. Аналогичное явление наблюдали в [27].

При действии γ -лучей ^{60}Co по методике, описанной в [26], в отличие от действия излучения радона, на растворы сульфата уранила в 0,1 N серной кислоты, насыщенные воздухом, образования осадка перекисного соединения не наблюдалось. После облучения наблюдалась лишь перекись водорода в следовых количествах. В отсутствие соли уранила, т.е. 0,1 N H_2SO_4 , наблюдалось образование значительных количеств перекиси водорода. Т.е. уранил-ион, вероятно, может служить «защитой» для других веществ. В отсутствие кислорода наблюдается окисление четырёхвалентного урана до шестивалентного; на каждые 100 эВ поглощённой энергии окислялось 4-5 эквивалентов U(IV). При действии γ -излучения на растворы смесей хлоридов трёх- и четырёхвалентного урана наблюдалось окисление

U(III) до U(IV) с выходом, равным ~ 12 ионов на 100 эВ поглощённой энергии, что, вероятно, связано с тем, что окислительно-восстановительный потенциал системы U(III)/U(IV) имеет отрицательное значение и все образующиеся продукты радиолиза могут служить окислителями для U(III).

Н.Б. Миллер и В.И. Веселовский^[161] в работе «Радиационно-электрохимические процессы в водных растворах солей уранила» использовали с растворы перхлората и сульфата уранила. Была исследована электрохимическая природа восстановительных и окислительных компонентов радиолиза в растворах солей уранила и найдены некоторые условия реализации «водородного» и «кислородного» потенциалов в этой системе. При действии γ -излучения на растворы солей уранила (шестивалентный уран) устанавливается стационарный потенциал Pt электрода за счёт возникновения неравновесных концентраций пентавалентного урана, который появляется при взаимодействии ионов уранила с атомами водорода. На золотом электроде, в определённых условиях, создаётся потенциал за счёт потребления окислительных компонентов радиолиза водных растворов уранила со значением $\sim 1,1$ В против водородного электрода в том же растворе. В работе рассмотрены радиационно-электрохимические процессы в водных растворах солей урана.

В.В. Сараева, Н.А. Бах, Л.В. Рыбин, В.А. Ларин^[162] в статье «Окисление органических соединений молекулярным кислородом под действием ионизирующих излучений. VI. Идентификация индивидуальных продуктов окисления *n*-гептана и изооктана» приводят данные, дающие возможность проводить идентификацию продуктов окисления углеводородов и количественно определять их. Исследован состав кислот и карбонильных соединений, образующихся при окислительном радиолизе в *n*-гептане и изооктане. Исследовано накопление спиртов.

Показано, что основное количество карбонильных соединений и кислот составляют соединения с числом углеродных атомов в молекуле, близким к

исходной молекуле углеводорода. В Трудах I Всесоюзного Совещания по радиационной химии изложен подробно рассмотренный материал^[108].

Статья В.В. Сараевой и Б.И. Руденко^[163] «Радиолитическое окисление ацетона» представляет интерес в связи с исследованием влияния функциональных групп на устойчивость органических веществ к действию ионизирующих излучений. В облученном ацетоне обнаружены кислоты и альдегиды. В отличие от этилового спирта и уксусной кислоты не удалось обнаружить перекисных соединений. Среди альдегидов обнаружены формальдегид и ацетальдегид. Начальный выход не зависел от мощности дозы и составлял ~80 молекул/100эВ. При увеличении дозы рост концентрации альдегидов уменьшается тем быстрее, чем выше мощность дозы. Уменьшение роста концентрации альдегидов не связано с окислением альдегидов, т.к. не наблюдается дополнительного образования кислот. Эффект уменьшения может быть объяснён взаимодействием формальдегида с радикалами $\cdot\text{CH}_3$.

В статье В.В. Сараевой^[164] «Кинетика взаимодействия органических перекисей с ионом йода в уксуснокислой среде и определение перекисей, образующихся при радиационном окислении углеводородов» исследована скорость взаимодействия шестнадцати органических перекисных соединений с йодистым калием в ледяной уксусной кислоте. Установлено, что перекиси взаимодействуют с ионом I^- по уравнению первого порядка по отношению к перекиси. Различные типы перекиси характеризуются различными константами скоростей. Исследование кинетики выделения йода перекисными соединениями, образующимися при окислительном радиолизе углеводородов, позволило установить, что в *n*-гептане, изооктане и толуоле образуются гидроперекиси и перекиси, в циклогексане и тетралине – только гидроперекиси. Определён выход суммы перекисных соединений.

А.В. Зимин и А.Д. Верина^[164] в статье «Действие γ -излучения на смесь бензола и четырёххлористого углерода» описали влияние мощности дозы и молярного соотношения компонентов на выход HCl и нелетучего остатка.

Кроме того, были проведены опыты по разделению нелетучего остатка с целью идентификации продуктов радиолиза и, в частности (трихлорметил)бензола. Установлено, что при облучении $C_6H_6 + CCl_4$ образуется HCl и нелетучий остаток. Около 70% всего нелетучего остатка составляет продукты конденсации, ~20% - высококипящие фракции и ~10% - бензол, трудно отдаваемый при отгонке низкокипящих веществ. Наиболее вероятными продуктами высококипящих фракций являются изомеры монохлор(трихлорметил)бензола, выход которых составляет ~0,7 молекул/100 эВ.

Работа И.В. Верещинского и Л.Т. Карпушкина^[166] «Влияние γ -излучения на синтез индофенола» посвящена исследованию образования индофенола из α -нафтола и *n*-фенилендиамина. В качестве растворителя был использован этиловый спирт, облучение проводили в отсутствии и в присутствии кислорода. Показано, что образование красителя протекает в две стадии. Первая стадия – образование лейкоформы – не требует присутствия молекулярного кислорода в системе, вторая стадия – превращение лейкоформы в краситель – протекает только в присутствии O_2 . Превращение лейкоформы при действии излучения протекает с большей скоростью, чем в отсутствии излучения. Определён радиационно-химический выход индофенола, равный 4,7 молекулы/100 эВ, и выход образования лейкоформы, равный ~ 1,8 молекулы/100эВ.

Исследования о влиянии излучений на полимеры носят разнообразный характер. Например, исследование радиационной стойкости высокополимеров, роль газообразования при разрушении полимеров, вулканизации и деструкции полимеров и др.

Н.А. Словохотовой^[167] проведено «Исследование методом инфракрасной спектроскопии химических изменений, происходящих в политетрафторэтилене (тефлоне) под влиянием ионизирующих излучений». Облучение плёнок полимеров производилось в вакууме и на воздухе быстрыми электронами и γ -излучением ^{60}Co . Исследование инфракрасных

спектров тефлона показало, что при облучении этого полимера быстрыми электронами и γ -излучением ^{60}Co в нём возникают сопряжённые двойные связи $\text{C}=\text{C}$. Образование сопряжённых двойных связей было ранее замечено при исследовании облученного полиэтилена^[37]. Возможный механизм образования сопряжённых двойных связей по полимерам при их облучении ионизирующими излучениями предложенный нами в ^[37], можно распространить и на тефлон. Следует подчеркнуть, что в общем случае двойные связи могут образовываться в относительно далеко отстоящих частях полимерной молекулы. Последующая миграция двойных связей по цепи, так же как перенос энергии в макромолекуле от одной части к другой, может происходить при помощи свободных радикалов.

При облучении на воздухе тефлон окисляется, а также взаимодействует с парами воды, находящимися в воздухе, что ведёт к появлению в нём групп $\text{C}=\text{O}$, OH и CH . Под действием излучения тефлон переходит из кристаллического состояния в аморфное. При облучении тефлона возможно также возникновение в нём перфторбутеновых колец.

В.А. Каргин, А.Б. Таубман, Л.П. Янова, З.Ф. Беляева^[168] в статье «Влияние ионизирующего на свойства сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида» (работа^[168] выполнена в ИФХ АН СССР в 1952 году) проводят данные, показывающие изменение механических свойств и газопроницаемости сополимерных кристаллически-аморфных материалов. Исследовались сополимеры винилхлорида и винилиденхлорида, содержащие различное количество винилиденхлорида. Установлено, что при воздействии излучения происходит изменение смешанного аморфно-кристаллического состояния сополимеров и их микроструктуры. Наличие в сополимерах кристаллизующегося компонента, повышающего микродефектность, вызывает увеличение их газопроницаемости по мере увеличения содержания этого компонента. Облучение, вызывая плавление кристаллического компонента и аморфизацию материала в определённой области небольших доз, может привести к обратному эффекту в газопроницаемости.

Аморфизация материала резко проявляется и на деформационных свойствах сополимера. Установление полное соответствие в характере изменений газопроницаемости сополимеров и их механических свойств под действием излучений.

Б.Л. Цетлин и Г.К.Сибирская^[169] в статье «Влияние ионизирующего излучения на термомеханические свойства полиэтилена» (Работа выполнена в ИФХ АН СССР в 1949 году), являющимся простейшим по своему строению линейным полимером, привели результаты, полученные при воздействии электронного и рентгеновского излучений на полиэтилен. Было показано, что полиэтилен претерпевает процесс радиационной вулканизации. Облученный материал при температуре, отвечающей температуре плавления исходного полимера, переходит в высокоэластичное состояние. В исследованном диапазоне значений мощности дозы (10^{16} – 10^{19} эВ/см³ сек) соблюдается, в отношении эффективности процесса радиационной вулканизации полиэтилена, правило эквивалентного действия равных доз; мощность дозы и продолжительность облучения на эффективность процесса не влияют. С повышением дозы увеличивается теплостойкость облученного полиэтилена, т.е. повышается температура, при которой образец разрушается под действием некоторой заданной нагрузки.

Б.Л. Цетлин, Л.П. Янова, Г.К. Сибирская, В.М. Корбут^[110] в статье «Влияние ионизирующего излучения на механические свойства поливинилхлорида и его пластикаторов», результаты которой были получены в 1952 году, приводятся данные по исследованию изменений механических свойств материалов на основе поливинилхлорида под действием высокоинтенсивного рентгеновского излучения. Действие излучения на винипласт исследовали на промышленном образце, который содержал: поливинилхлорид (смола ПБ-2) – 97 вес.%, трансформаторное масло – 1%, стеарин – 1% и меламин – 1%). В результате очень тщательного исследования воздействия ионизирующего излучения было установлено, что поливинилхлорид под действием ионизирующего излучения претерпевает

процесс радиационной вулканизации, т.е. из двух одновременно протекающих процессов, - структурирования и деструкции – преобладает первый. Изменение механических свойств поливинилхлорида под действием излучения определяется как образованием трёхмерной сетки, так и появлением большого числа внутренних микродефектов, обязанных протекающему в объёме материала газообразованию (отщепление хлористого водорода). Радиационной вулканизации подвергаются также пластикаты на основе поливинилхлорида (содержащие до 60 вес.% пластификатора), причём скорость процесса по мере увеличения содержания пластификатора снижается.

II Женевская Конференция по мирному использованию атомной энергии

Вторая Международная Конференция по мирному использованию атомной энергии Организации Объединённых Наций состоялась в Женеве с 1 по 19 сентября 1958 года. Это было выдающимся событием международного масштаба в борьбе прогрессивного человечества за мирное использование атомной энергии.

Вторая конференция по своим масштабам значительно превзошла первую. В неё участвовало около 5 000 учёных, в том числе 2 000 официальных представителей от 66 стран, и на неё было представлено около 2 500 докладов (на первую конференцию их было представлено 1070). Доклады Советских учёных на русском языке изданы Главным управлением по использованию атомной энергии при Совете министров СССР в Москве в 1959 году. В качестве отдельного тома вышли труды под названием «Химия радиоэлементов и радиационных превращений». Радиационная химия была представлена докладами о радиолизе водных растворов, органических соединений, механизме сшивания полимерных цепей, действием излучений на каучуки и резины.

Доклад М.А. Проскурнина, Я.М. Колотыркина^[171] «Исследования по радиационной химии водных растворов» состоял из двух разделов. В первом

разделе приводятся материалы, полученные по окислительно-восстановительным реакциям в водных растворах, протекающим при действии γ -излучения. Во втором разделе представлена выборка данных, относящихся к исследованию коррозионного поведения металлов под действием излучения.

В состав первой части вошли материалы, ранее опубликованные в Сборнике работ по радиационной химии 1955 года, Трудах I Всесоюзного Совещания по радиационной химии 1958 года, Сборник. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, 1958 года. Кроме того статьи М.А. Проскурнина на тему «Сенсибилизация радиационно-химических реакций окисления, Проблемы физической химии, вып. 1. Труды научно-исследовательского института им. Л.Я. Карпова, М., Госхимиздат, 48 (1958), Б.В. Эршлера и В.Г. Фирсова, О радиационно-химическом окислении двухвалентного железа в водных растворах. Изд-во АН СССР, отд. хим. Наук, №5, 633(1958).

Большое внимание в докладе уделено действию ионизирующего излучения на водные растворы бензола. Первые работы по сенсибилизации бензола опубликованы в Сборнике работ по радиационной химии^[65]. Результаты влияния температуры на процесс превращения бензола в водном растворе в присутствии кислорода изложены в статьях^[172, 173]. Изучение проводили в интервале температур 20-220° С. При температуре 165°С реакция окисления бензола, приводящая к образованию фенола, протекает по цепному механизму, имеющему ярко выраженный автокаталитический характер. Параллельно с образованием фенола скорость его возникновения резко замедляется, торможение обусловлено ингибирующим действием фенола; при таких концентрациях фенол является эффективным акцептором радикалов и ингибирует цепные процессы. Наибольший выход образования фенола равный 33,7 молекул/100 эВ наблюдался при 220°С. После прекращения облучения наблюдается эффективный процесс последействия. В то же время в отсутствии воды при температуре 220°С в аналогичных

условиях облучения не наблюдался переход к самоускоряющемуся протеканию процесса. Степень превращения бензола в воде под действием излучения часто превышала 12% и в несколько раз превосходила растворимость бензола в воде. Около 35-40% продуктов реакции составляли смолы, что является обычным и для других способов прямого окисления бензола. Выход дифенилов и муконового альдегида оставался небольшим и показывал независимость выходов этих продуктов от выхода фенола. В заключение автор отмечает, что применение в качестве сенсibilizаторов радиационного инициирования цепных разветвлённых процессов веществ, химически инертных, но радиационно нестойких (например, H_2O), может иметь большое значение.

Коррозионное поведение металлов под действием радиации рассмотрено на примере действия γ -излучения ^{60}Co на электрохимическое и коррозионное поведение стали типа 18-8, спектрально чистого никеля и платины в серной кислоте при интенсивности облучения $1,5 \cdot 10^{15}$ эВ/(мл сек). Наблюдалось различное влияние облучения на изменение скорости растворения стального и никелевого электродов, что связывалось с их различной пассивностью. Так, если для пассивации стали достаточно было присутствия в растворе окислителя, действие которого эквивалентно току порядка 10^{-6} А/см², то пассивация никеля могла осуществляться при концентрации окислителей, эквивалентной току, превышающему 10^{-3} А/см². При меньшей концентрации окислителя происходило увеличение скорости растворения. Таким образом, эффективная концентрация компонентов радиолиза (например, $FeSO_4$) была достаточна для пассивации стали, но не достаточна для никеля.

Доклад Н.А. Бах, В.И. Медведовского, В.В. Сараевой^[174] «Радиолиз и радиационное окисление органических соединений» был посвящён результатам некоторых исследований, проводящихся в Академии Наук СССР и в Московском государственном университете. В докладе рассматривались вопросы, связанные с влиянием излучения на экстракцию плутония

простыми эфирами из водных растворов и радиационные превращения, протекающие в чистых эфирах и их водных растворах.

Во время экстракции излучение радиоактивных изотопов действует на водный раствор неорганических соединений, насыщенный органическим растворителем, и на насыщенный водой растворитель с перешедшим в него компонентами. В рассматриваемой работе исследованию подвергались отдельно водная и неводная фазы, внутреннее излучение модулировалось потоком электронов и рентгеновскими лучами.

Плутоний экстрагируется простыми эфирами из водных растворов только в шестивалентном состоянии. Поэтому любые процессы, приводящие к его восстановлению, нарушают полноту экстракции. Использовали для исследования влияния излучения, насыщенные этиловым эфиром водные растворы следующего состава:

$\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$	$10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	1,0 моль/л
HNO_3	0,3 моль/л
NH_4NO_3	9,0 моль/л
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,1–0,5 г-экв/л

Под действием излучения шестивалентный плутоний восстанавливается. В растворе накапливаются новые продукты, способные вызывать восстановление ионов плутония и не окисляющиеся бихроматом калия при обыкновенной температуре. В отсутствие солей урана и бихромата калия в азотнокислых растворах, содержащих ионы плутония различных валентностей в концентрации $10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л^[175–176] под действием рентгеновского и электронного излучения происходит только окисление. В присутствии $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ восстановление становится возможным. Пятивалентный уран является энергичным восстановителем, образование которого возможно происходит при взаимодействии шестивалентного урана с атомами водорода. Введение $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ резко усиливает обратное окисление, что приводит к задержке начала восстановления.

Радиационное превращение этилового эфира в присутствии неорганических компонентов, т.е. HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и $\text{HNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, приводит не только к образованию альдегида, но и к резкому падению концентрации $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Радиационные превращения в водных растворах изопропилового и этилового эфиров приводит к образованию новых продуктов: карбонильных соединений, спиртов и перекиси водорода. При облучении 0,02 М раствора изопропилового эфира, насыщенного атомом, образуются ацетон ($G = 3,0$) и спирт ($G = 1,0$). При насыщении водородом ацетон образуется также с выходом $G = 3,0$, однако спирт не обнаруживается. При насыщении кислородом образуются ацетон и спирт с одинаковым начальным выходом $G = 1,40$, кроме того, перекись водорода с выходом $G = 1,45$. Перекись водорода сначала накапливается, а затем быстро распадается; одновременно резко возрастает выход ацетона. Когда концентрация перекиси становится достаточно низкой, выход образования ацетона понижается.

Исследование радиационных превращений в водных растворах диэтилового эфира показало, что образование перекиси водорода и карбонильных соединений, в данном случае ацетальдегида, и их последующие превращения аналогичны описанным для изопропилового спирта, различаются только по значениям выходов. В отличие от изопропилового эфира, в водном растворе диэтилового эфира в присутствии кислорода образуется кислота. Распад перекиси водорода приводит, также как и в случае изопропилового спирта, к дополнительному образованию карбонильного соединения (в данном случае ацетальдегида).

Радиолиз и радиационное окисление изопропилового и этилового эфиров в органической фазе проводили в тех же условиях, как и в водных растворах. В изопропиловом эфире, облученном в отсутствие кислорода, были обнаружены карбонильные соединения и спиртов. В составе карбонильных соединений обнаружены ацетальдегид, ацетон и длинноцепный метилкетон

(возможно метилбутилкетон), который составляет основную часть состава карбонильных соединений.

В присутствии кислорода резко возрастает выход карбонильных соединений и спиртов и появляются, кроме того, перекисные соединения и кислоты. Высокий выход карбонильных соединений ($G \sim 25$) и перекисей ($G \sim 20$) указывает на цепной механизм их образования. Как и в отсутствие кислорода, основным карбонильным соединением при больших дозах является длинноцепный метилкетон, но появляется новый компонент – формальдегид. Перекисные соединения представлены гидроперекисями.

При облучении этилового эфира, насыщенного кислородом, образуются карбонильные соединения с начальным выходом $G \sim 20-25$ и перекиси с начальным выходом $G \sim 15-20$ молекул/100 эВ. Это указывает на протекание коротких цепей.

В системах, содержащих несколько неорганических компонентов, способных окисляться и восстанавливаться, возможны многообразные конкурирующие реакции с участием органического компонента, которые с трудом поддаются исследованию и интерпретации.

А.И. Праведников, Ин Шэн-Кан, С.С. Медведев^[177] в докладе «О механизме сшивания полимерных цепей под действием γ -излучения» приводят данные по исследованию кинетики процесса сшивания полимерных цепей. Авторы считают, что так как в карбоцепных полимерах концентрация групп CH_2 на несколько порядков выше концентрации атомов Н, свободных радикалов или двойных связей, то следовательно, «горячий» атомарный водород будет реагировать с цепью с образованием полимерного радикала в непосредственной близости от места разрыва $\text{C}-\text{H}$ связи. Рекомбинация близко расположенных радикалов будет приводить к образованию поперечных связей^[269]. Скорость сшивания в этом случае, очевидно, не зависит от температуры образца.

Радикалы, образовавшиеся в результате реакции с «холодными» атомами водорода, смогут рекомбинировать с первичными радикалами

(возникающими при разрыве С–Н связей под действием излучения) только в том случае, если отрыв атома водорода произошёл на сравнительно небольшом расстоянии от места возникновения атома Н. Скорость сшивания в этом случае, очевидно, будет зависеть от температуры образца, и будет характеризоваться более высокой энергией активации. Особенно сильное повышение энергии активации, а следовательно, и снижение скорости сшивания должно наблюдаться при переходе к стеклообразному полимеру. Такие зависимости от температуры наблюдали для полиэтилена и поливинилхлорида. Скорости сшивания для этих полимеров ниже температуры стеклования T_g (соответственно -80°C и $+80^\circ\text{C}$) практически не зависят от температуры. При температурах выше T_g скорость сшивания возрастает с температурой (в реакцию сшивания вовлекаются «холодные» атомы водорода).

В полимерах, имеющие боковые группировки, стеклование полимера не оказывает влияния на скорость процесса. В полимерах этого типа не только «горячие», но и «холодные» атомы водорода практически полностью захватываются на очень близком расстоянии от места образования первичного радикала.

В докладе Л.С. Полака, А.В. Топчиева, Н.Я. Черняк^[178] «Радиолиз алканов» представлены экспериментальные данные по радиолизу индивидуальных углеводородов парафинового ряда. В качестве основных объектов были циклогексан, *n*-цетан, *n*-додекан, *n*-октан, *n*-гептан, *n*-гексан и изооктан. Облучение проводили γ -лучами ^{60}Co . Облучение проводили в стеклянных ампулах, перед запаиванием продукт тщательно вакуумировали. После облучения определяли количество выделившегося газа и анализировали газ на содержание H_2 , CH_4 и других углеводородных газов. Анализ жидкой фазы проводили следующим образом: определяли удельный вес, показатель преломления, молекулярный вес, йодное число и элементный состав. Кроме того, были сняты ультрафиолетовые и инфракрасные спектры поглощения облученных продуктов, а также проведены вакуумные

перегонки и сульфирование. Было установлено, что при радиолизе *n*-гептана при сравнительно небольших дозах, пока образованием полимеров можно практически пренебречь, элементарный состав тяжёлого остатка близок к составу тетрадекана. В составе тяжёлого остатка содержится 81% предельных и 19% непредельных углеводородов. При изучении ультрафиолетового и инфракрасного спектров поглощения в жидком продукте облучения были обнаружены *транс*-гептены и диены, а также полиены. При облучении изооктана метана получается в десять раз больше, чем при облучении *n*-октана и соответственно снижается количество образующегося водорода, что должно привести к уменьшению образования диенов. Судя по образованию малого количества метана, образующегося при радиолизе *n*-гептана, авторы доклада пришли к выводу, что отрыв атомов водорода (разрыв связи C–H) является более вероятной реакцией, чем разрыв связи C–C. Для доказательства существования свободных радикалов при радиолизе был использован метод стабилизации радикалов низкой температурой. Гептан облучался при 77К в замороженном состоянии. Затем при этой температуре был снят спектр парамагнитного резонанса, обладающий характерной тонкой структурой. Он показал наличие в облученном замороженном гептане свободных алкильных радикалов, а также, хотя и в меньшем количестве, свободных атомов водорода. При размораживании наблюдали рекомбинацию радикалов по исчезновению сигнала в спектре парамагнитного резонанса.

Эта часть работы была выполнена в соавторстве с П.Н. Бубновым, В.В. Воеводским, Ю.Д. Цветковым (Институт химической физики АН СССР). Были изучены спектры ЭПР следующих углеводородов, облученных при 77К: гексан, гептан, октан, додекан, цетан, изооктан, циклогексан, бензол и толуол. Во всех случаях были наблюдаемы интенсивные сигналы ЭПР с величиной *g*-фактора, близкой к 2. В случае парафиновых углеводородов и циклогексана наблюдалась вполне отчётливая картина сверхтонкого расщепления. Характер сверхтонкого расщепления существенно изменяется

с изменением структурных характеристик исходной молекулы. В спектре замороженных углеводородов наблюдалось наличие атомов водорода в значительных концентрациях. Проведённые повторные измерения показали, что алкильные радикалы и атомы водорода достаточно стабильны при температуре жидкого азота. Авторы доклада предположили, что молекулы H_2 образуются при 77К, но остаются окклюдированными в твёрдом веществе. Это было видно из того, что количество зарегистрированных с помощью ЭПР количество атомов Н очень мало, а молекулярный водород над замороженным гептаном отсутствует. То же самое относится и к CH_4 (метильный радикал наблюдался при изучении спектра ЭПР изооктана). Продукты димеризации алкильных радикалов возникают в процессе размораживания.

А.С. Кузьминский, Т.С. Никитина, Е.В. Журавская и другие^[179] в докладе на тему «О действии ионизирующих излучений на каучуки и резины» рассматривают вопросы воздействия γ -излучения на структурные превращения различных каучуков. Следует заметить, что данные по воздействию излучения уже были опубликованы в ^[180, 126]. Как установлено при вулканизации под действием γ -излучения ^{60}Co , наибольшей скоростью вулканизации обладает СКТ (полидиметилсилоксановый), а наименьшей НК (натуральный каучук). Для последнего следует учитывать одновременно протекающий с сопоставимой скоростью процесс деструкции, который можно объяснить наличием в цепи полимера углеродного атома, не связанного с водородом. Вследствие этого суммарное количество образующихся поперечных связей в единице объёма оказывается значительно меньшим, чем у полимера, содержащего в своём составе ароматические кольца (СКС – бутадиенстирольный) и являющегося наиболее радиационностойким среди исследованных каучуков. Однако несомненно, что имеющееся большое количество двойных связей в исследованных каучуках не принимает заметного участия в процессе сшивания. Быстрое расходование двойных связей в начальных стадиях облучения не влияет за

собой резкого снижения скорости сшивания, которая меняется незначительно вплоть до получения полимеров с весьма плотной пространственной сеткой. В этом заключается принципиальное отличие радиационной вулканизации от серной, при которой процесс образования поперечных мостиков непосредственно связан с наличием и расходом двойных связей.

Специфическое влияние на скорость радиационной вулканизации каучуков оказывают ингредиенты вулканизирующей группы. Исследование влияния вулканизаторов показало, что в процессе облучения происходит химическое присоединение к каучуку. Существуют другие ингредиенты, оказывающие влияние на скорость вулканизации, а также такие, которые не оказывают никакого влияния. В докладе также рассматривалось поведение сажи в процессе радиационной вулканизации. В серной вулканизации при радиационной вулканизации все сажи участвуют в образовании пространственной сетки, включающей связи как полимер-полимер, так и полимер-сажа. Показано действие излучения на разные сажи. Были получены модифицированные термическая и канальная связи. Использование ионизирующих излучений открывает большие возможности в области радиационной вулканизации некоторых насыщенных каучукоподобных полимеров и полиэтилена и наполнения этих материалов углеродными сажами. Последнее вообще не применяется при других видах вулканизации.

На основе анализа экспериментальных материалов авторы доклада сформулировали следующий вывод. Радиационные вулканизаты характеризуются хорошими механическими свойствами и значительной термомеханической устойчивостью. Последнее свойство обусловлено главным образом образованием химических связей сажа-каучук.

II Всесоюзное Собрание по радиационной химии

Начиная с 1955 года, происходит усиленное развитие работ в области радиационной химии. Работы проводятся как в организациях, начавших

исследования в этой новой области физической химии, так и в прикладных институтах, занимающихся в различных направлениях химии.

В 1959 году, т.е. спустя пять лет после пуска первой в мире атомной электростанции в городе Обнинске, был открыт радиационно-химический центр как филиал НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Предприятие было организовано по решению Правительства. Основная идея, которой руководствовались создатели этой организации, а среди них были выдающиеся учёные и организаторы науки, как И.В. Курчатов, А.П. Александров, Я.М. Колотыркин, И.В. Петрянов-Соколов, заключалась в проведении исследований и реализации возможностей использования энергии ионизирующих излучений в химии и химической промышленности^[181]. Эти главные задачи и определили структуру радиационно-химического центра и направление научных исследований. Основными направлениями филиала НИФХИ им. Л.Я. Карпова стали: 1) радиационно-химический синтез, 2) радиационное модифицирование полимерных материалов, в том числе радиационная прививочная полимеризация как один из методов модифицирования, 3) радиационно-химические технологии производства композиционных и наполненных систем, 4) радиационная эмульсионная и осадительная полимеризация, 6) радиационное отверждение покрытий и т.п.

Все названные и другие технические разработки основывались на базе собственных исследований института и на научных материалах других институтов.

В 1959 году вышла книга Т.С. Никитиной, Е.В. Журавской, А.С. Кузьминского «Действие ионизирующих излучений на полимеры», М., Госхимиздат. Изложенный материал охватывал литературу, опубликованную в СССР и за рубежом по 1958 г. включительно.

В 1961 г. вышла книга Ю.С. Заславского «Радиационная стойкость смазочных материалов», М., государственное издательство литературы в области атомной науки и техники.

Второе Всесоюзное Совещание по радиационной химии^[182] происходило в Москве 10–17 октября 1960 г., через три года после Первого Совещания. За эти три года в науке и техники произошли огромные сдвиги. Бурное развитие радиационной химии в СССР за истекшие три года нашло своё выражение не только в значительном расширении круга изучаемых проблем, но и в появлении ряда исследований, посвященных фундаментальным теоретическим вопросам радиационной химии и её прикладным аспектам. На Совещании было заслушано 112 докладов из 61 организации.

Труды Второго Всесоюзного Совещания по радиационной химии были изданы в виде отдельно книги, разбитой на шесть разделов в соответствии с проблемами этой науки, а именно:

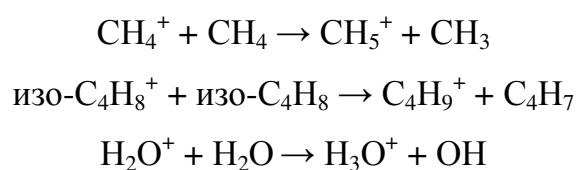
- 1) Теоретические вопросы радиационной химии,
- 2) Действие излучения на водные растворы,
- 3) Действие излучений на органические вещества,
- 4) Радиационная полимеризация и действие излучений на полимеры,
- 5) Действие излучений на твёрдое тело,
- 6) Методические вопросы радиационно-химических исследований.

Каждому разделу был предпослан обзорный, проблемный доклад. В связи с большим объёмом текста (750 стр.) в Трудах II Всесоюзного Совещания по радиационной химии мы остановимся главным образом на обзорных статьях и отдельных важных сообщениях, материалы которых не были затронуты в достаточной мере в обзорных докладах.

В первом разделе были представлены «общие вопросы радиационной химии», рассмотренные С.Я. Пшежецким и В.Л. Тальрозе. По мнению авторов, начальными действующими агентами радиационной химии являются в основном быстрые заряженные частицы, поскольку в большинстве своём химическое действие γ -квантов обусловлено образованием быстрых электронов. С другой стороны движение быстрых электронов приводит к образованию электронов, сравнительно более медленных, но превосходящих по энергии величины потенциалов ионизации

и возбуждения атомов и молекул. Область энергий электронов, оказывающих основное химическое действие, лежит в диапазоне $10\text{--}10^3$ эВ. Сравним относительную вероятность при ионном ударе ионов и возбуждённых нейтральных частиц. Обычно принято полагать, что энергия проникающего излучения делится приблизительно равномерно между ионизацией и возбуждением. Этот вывод вполне убедительно основывается на том, что средняя энергия, затрачиваемая на образование одной пары ионов в газе, приблизительно равна удвоенному потенциалу ионизации $V_{\text{ион}}$. При этом, однако, не уточнялось, где в основном сосредоточена энергия возбуждения – на первичных нейтралях или первичных ионах.

В предшествующие годы был получен ряд доказательств того, что ионы, получаемые при электронном ударе, могут весьма долго существовать в возбуждённом состоянии. Н.Н. Туницкий с сотрудниками^[184] идентифицировали возбуждённый ион CH_4^* путём исследования его диссоциации при столкновениях с нейтральными частицами. В работе^[185] приведены данные о метастабильном возбуждении ионов NO^+ и CCl_3^+ - главных ионных продуктов электронной бомбардировки NO и CCl_4 . С другой стороны, за всю предыдущую историю исследований электронного удара можно было насчитать всего несколько работ по диссоциации без ионизации, выполненных на простейших двухатомных молекулах. Практически все сведения о диссоциации многоатомных молекул при электронном ударе относились к диссоциативной ионизации. Н.Н. Туницкий и сотрудники^[186] далее рассмотрели основные вторичные элементарные процессы радиационной химии. Поводом к исследованию элементарных процессов ионов с молекулами, а затем и к серьёзному рассмотрению роли этих процессов послужила работа^[187], в которой были идентифицированы:

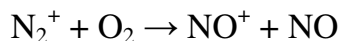


Вскоре прямое исследование элементарных процессов получило дальнейшее развитие^[188].

В то время можно было сформулировать следующие представления о химических процессах, происходящих при столкновении иона с молекулой^[185]:

- 1) процесс перехода электрона путём «дальнодействия» без образования промежуточного комплекса и перераспределения энергии;
- 2) процесс образования промежуточного комплексного иона со временем жизни, достаточным для того, чтобы в нём произошла диссоциация энергии по степеням свободы, а диссоциация была бы следствием.

Важной особенностью большого числа ионно-молекулярных реакций, идущим с разрывом одной связи, является отсутствие энергии активации. При более сложных перегруппировках энергия активации может иметь место. Так, например, реакция



имеет энергию активации, равную 7 ккал/моль^[189]. Ионно-молекулярные реакции приводят во многих случаях к ионам, более тяжёлым, нежели исходные молекулы.

Процесс рекомбинации ионов происходит, как правило, с выделением большого количества энергии, часто достаточного для диссоциации образующихся нейтральных частиц.

Исследование элементарных процессов в радиационной химии в конденсированных фазах стало возможным во многом в результате развития техники электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Определение свободных радикалов методом ЭПР благодаря работам В.В. Воеводского^[190] и других стало широко использоваться при исследованиях в твёрдой фазе. Если считать, что ионы образуются и живут некоторый период времени и в твёрдой фазе, это означает, что возбуждение нейтральной частицы или иона может быть передано соседней молекуле, причём в дальнейшем энергия возбуждения может либо высвободиться в виде излучения, либо

утилизироваться в некотором акте химического превращения, либо деградировать в тепло. Передача возбуждения в жидких и твёрдых состояниях постулировалась Х.С. Багдасарьяном^[101] и М.А. Проскурным с сотрудниками^[191] и в работах Л.С. Полака и др.^[192]. Процесс передачи возбуждения по одной цепочке молекулы исследовали В.В. Воеводский и Н.А. Бубен с сотрудниками методом ЭПР^[193], В.Л. Тальрозе и В.И. Гусынин^[194] люминесцентным методом.

Накоплению замороженных радикалов было посвящено очень много работ в те годы. В.В. Воеводский, Н.Я. Бубен и их сотрудники^[195] исследовали накопление свободных радикалов в полиэтилене методом ЭПР, при этом спектрометр ЭПР был расположен непосредственно под электронным пучком ускорителя. Само излучение создаёт микрозоны с температурой более высокой, чем средняя температура среды. В этих микрозонах создаются на короткое время условия для диффузии или передачи валентности, в результате чего происходит рекомбинация свободных радикалов. Затруднённость диффузии ионов в твёрдой фазе приводит к тому, что особое значение начинает играть перенос заряда электронного или дырочного типа, который в конце приводит к образованию свободного радикала^[196].

Основные типы сложных радиационно-химических реакций можно разделить на нецепные и цепные процессы. К нецепным процессам относятся процессы, которые объединяют в себе элементарные процессы (ионно-молекулярный, радикальный или связанный с передачей возбуждения или заряда).

Данные о механизмах радиационно-химических превращений в водных растворах были представлены в сообщении П.И. Долина и В.В. Эршлера, радиационно-электрохимические явления даны в изложении В.И. Веселовского, а действие излучения на водные растворы органических соединений – в изложении М.П. Проскурнина.

В третьем разделе основное внимание было уделено радиолизу углеводов, рассмотренному Л.С. Полаком. Обзор радиационных процессов в органических системах был выполнен Н.А. Бах.

Четвертый раздел включал доклад А.Д. Абкина, посвященный радиационной полимеризации, и доклад Л.Г. Гурвича о действии излучений на полимеры.

Экспериментальные и теоретические работы, представленные на Совещании были выполнены в институтах АН СССР, отраслевых научно-исследовательских институтах в г. Москве (подведомственных по преимуществу министерствам химического профиля), МГУ им. М.В. Ломоносова и институтах Академий Наук Узбекской ССР и Грузинской ССР.

Работы в области радиационной химии в начале 1960-х годов

Количество различных публикаций, касающихся воздействия излучений к этому времени сильно возросло. Печатаются статьи в журналах «Физическая химия», «Кинетика и катализ», «Доклады АН СССР», «Нефтехимия», «Известия АН СССР», «Атомная энергия», «Заводская лаборатория», «Вестник Московского Университета, Серия химия». В 1962-1963 гг. вышли книги Института нефтехимического синтеза «Радиолиз углеводов (некоторые физико-химические проблемы)»^[197], С.Я. Пшежецкого «Механизм радиационно-химических реакций»^[198], И.В. Верещинского, А.К. Пикаева «Введение в радиационную химию»^[199]. Первое учебное пособие «Практикум по радиационной химии» было написано Л.Т. Бугаенко, Е.П. Калязиным и В.В. Сараевой^[200]. Практикум был предназначен для студентов химического факультета МГУ, специализирующихся по радиационной химии, и являлся первым учебным пособием такого рода в мире.

В 1965 году издательство «Наука» выпустило в свет Труды симпозиума по элементарным процессам химии высоких энергий, проходившего в Москве с 18 по 22 марта 1963 г.

В Москве в 1965 году (12-18 июля, актовый зал МГУ) проводился XX Международный конгресс по теоретической и прикладной химии IUPAC, где радиационная химия была представлена самостоятельной секцией. С материалами, представленными на конгрессе, можно ознакомиться в соответствующих тезисах докладов.

1965 год также ознаменовался пуском опытно-промышленной установки по теломеризации этилена четыреххлористым углеродом на Грозненском химическом заводе.

В 1967 году вышел из печати сборник «Успехи физической химии в СССР»^[201], в котором Л.Т. Бугаенко, В.В. Сараевой и Б.Л. Цетлиным был изложен путь развития радиационной химии в институте физической химии АН СССР, начиная с 1949 (возможно, 1946) года, в отделах коррозии Г.В. Акимова, электрохимии А.Н. Фрумкина, и поверхностных явлений П.А. Ребиндера.

В 1963 году был создан Научный Совет по химии высоких энергий при отделении общей и технической химии Академии Наук СССР, включающий секции радиационная химия, фотохимия, химия лазеров и плазмохимия. Долгие годы председателем Научного Совета был В.И. Гольданский. В 1974 году была создана Межведомственная комиссия по прикладной радиационной химии. Долгие годы председателем этой комиссии был Я.М. Колотыркин.

В это же время был создан Координационный Совет по использованию ионизирующих излучений в нефтехимии и нефтепереработке при Министерстве нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР.

В 1967 году начал издаваться журнал «Химия высоких энергий», главным редактором которого стал В.И. Гольданский. Радиационная химия до сих пор представляет самый большой раздел журнала.

Литература

1. W.K. Rentgen. Sitzber. Physik. Med. Ges Würzburg. 1895. 137. Цит. по В.К. Рентген. О новом виде лучей. М.–Л., ГТТИ 1933, с. 33
2. H. Becquerel. Compt. Rend., 192, 420 (1896)
3. S.C. Lind. The Chemical Effect of Alpha Particles and Electrons, 1st ed., 1921
4. Н.А. Орлов, ЖРФХО, физ. отд. 36, 41 (1904); 38, 122 и 236 (1906); 39, 157 (1907)
5. В.И. Вернадский. Избранные сочинения, т. 1, М., изд. АН СССР, 1954, с. 623
6. (а) В.И. Затуловский, Н.И. Витушкин, Д.И. Нарядчиков, В.И. Петровский, Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии, изд. АН СССР, Москва, 1958, с. 313
(б) В.И. Затуловский, Д.И. Нарядчиков, Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. М., Изд. АН СССР, 1958, с. 406
7. П.Я. Глазунов, М.Г. Кузьмин, там же, с. 324
8. П.Я. Глазунов, Доклад о совокупности выполненных и опубликованных работ на тему «Электронный ускоритель прямого действия для проведения радиационно-химических и физических исследований (модернизация, некоторые методики и исследования). Доклад представлен на соискание учёной степени кандидата технических наук. Москва, 1968 год.
9. Ю.С. Рябухин, А.Х. Брегер, Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии, изд. АН СССР, Москва, 1958, с. 318
10. А.Х. Брегер, В.А. Бельнский, В.Л. Карпов, С.Д. Прокудин. Сб. Действие излучений на неорганические и органические системы, М., изд-во АН СССР, 1958, с. 379
11. А.Х. Брегер, В.А. Бельнский, С.Д. Проскудин, Атомная энергия, 1956, №4, с. 131.

12. П.И. Долин, Сборник работ по радиационной химии, М., изд-во АН СССР, 1955, з. 7
13. Н.А. Бах, В.В. Сараева, там же, с. 175
14. Н.А. Бах, там же, с. 145
15. Н.А. Бах, Н.И. Попов, там же, с. 156
16. Н.А. Бах, Ю.И. Сорокин, там же, с. 163
17. Е.М. Нанобашвили, Н.А. Бах, там же с. 111
18. Е.М. Нанобашвили, Н.А. Бах, там же с. 123
19. В.Л. Карпов, Сессия Академии Наук СССР по мирному использованию атомной энергии, 1 – 5 июня 1955 г., Заседание отделения химических наук, изд-во Академии наук, Москва, 1955, сс. 3-22
20. Н.А. Бах, там же, сс. 23-40
21. М.А. Проскурнин, В.Д. Орехов, Г.В. Барелко, там же, сс. 41-63
22. С.Я. Пшежецкий, там же, сс. 64-78
23. С.Я. Пшежецкий, И.А. Мясников, Н.А. Бунеев, Сборник работ по радиационной химии, изд-во АН СССР, 1955, с. 133
24. Сборник работ по радиационной химии. Изд-во Академии Наук СССР, Москва 1955.
25. П.И. Долин, там же, с. 24
26. В.И. Веселовский, Ц.И. Залкинд, Н.Б. Миллер, Н.А. Аладжалова, там же с. 36
27. В.И. Веселовский, Н.Б. Миллер, Д.М. Шуб, там же, с. 49
28. В.И. Веселовский, Г.С. Тюриков, там же, с. 61
29. Ц.И. Залкинд, В.И. Веселовский, там же, с. 66
30. В.И. Медведовский, Н.А. Бах, Е.В. Журавская, там же, с. 71
31. М.А. Проскурнин, В.Д. Орехов, А.И. Чернова, там же, с. 79
32. В.Д. Орехов, А.И. Чернова, М.А. Проскурнин, там же, с. 85
33. В.Д. Орехов, А.И. Чернова, М.А. Проскурнин, там же, с. 91
34. М.А. Проскурнин, Е.В. Барелко, там же, с. 99
35. М.А. Проскурнин, Е.В. Барелко, Л.В. Абрамова, там же, с. 106

36. Т.С. Никитина, Х.С. Багдасарьян, там же, с. 183
37. Н.А. Словохотова, В.А. Карпов, там же, с. 206
38. Те же, там же, с. 206
39. В.Л. Карпов, Б. И. Зверев, там же, с. 215
40. Н.Н. Туницкий, С.Е. Куприянов, М.В. Тихомиров, там же, с. 223
41. А.В. Зимин, З.С. Егорода, там же, с. 241
42. А.В. Зимин, З.С. Егорода, С.В. Гурмантеев, А.Д. Верина, там же, с. 249
43. П.И. Долин, Б.В. Эршлер. Доклады Советской делегации на Международной Конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева 1955. Исследования в области геологии, химии и металлургии. Изд-во АН СССР, с. 209
44. В.И. Веселовский, там же, с. 320
45. Н.А. Бах, там же, с. 346
46. В.В. Сараева, Окисление органических соединений под действием ионизирующих излучений. М., изд-во МГУ, 1991, 246 с.
47. Б.Я. Ладыгин, В.В. Сараева, А.А. Ревина, Г.М. Зимина, Российский Химический Журнал (журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 1996, том XL, №6, сс. 78-89
48. Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии, изд-во АН СССР, 1958
49. И. Драганич, М. Симич, Н. Милашин, Б. Родак, Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии, изд-во АН ССР, 1958, с. 64
50. И. Драганич, М. Силич, там же, с. 70
51. Н.Н. Туницкий, С.Е. Куприянов, там же, с. 7
52. В.Л. Тальрозе, Е.Л. Франкевич, там же, с. 13
53. С.Д. Кайтмазов, А.М. Прохоров, А.Б. Ценципер, там же, с. 23
54. В.Ю. Филиновский, Ю.А. Чизмадзе, там же, с. 19
55. М.Т. Дмитриев, С.Я. Пшежецкий, там же, с. 39
56. С.А. Брусенецева, П.И. Долин, там же, с. 39
57. Н.А. Бах, В.И. Медведовский, А.А. Ревина, В.Д. Битюков, там же, с. 45

58. А.М. Кабакчи, В.А. Грамолин, В.М. Ерохин, там же, с. 51
59. А.И. Чернова, В.Д. Орехов, М.А. Проскурнин, там же, с. 55
60. В.Г. Фирсов, Б.Г. Эршлер, там же, с. 60
61. Б.А. Гвоздев, В.Н. Шубин, там же, с. 71
62. Е.М. Нанобашвили, Л.П. Беручашвили, там же, с. 78
63. В.И. Медведовский, Ж.Ф.Х., 32, №4 (1958)
64. В.Я. Черных, С.Я. Пшежецкий, Г.С. Тюриков, Труды I Всесоюзного Сопешания по радиационной химии, изд-во АН СССР, 1958, с. 83
65. Е.В. Барелко, Л.И. Карташева, П. Новиков, М.А. Проскурнин, там же, с. 89
66. В.И. Дуженков, П.И. Долин, там же, с. 96
67. В.Д. Орехов, М.А. Проскурнин, В.А. Шарпатый, А.А. Заисохов, там же, с. 100
68. В.А. Шарпатый, В.Д. Орехов, М.А. Проскурнин. Сборник Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. Изд-во АН СССР, 1958, с. 43
69. А.М. Кабакчи, Ж.Ф.Х., 30, 1906 (1956)
70. Я.Л. Шехтман, Т.Г. Рашнер, Труды I Всесоюзного Сопешания по радиационной химии, изд-во АН СССР, с. 106
71. Ц.И. Залкинд, В.И. Веселовский, Г.З. Гогалиев, там же, с. 123
72. Н.Б. Миллер, В.И. Веселовский, Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. Изд-во АН СССР, 1958, с. 93
73. Ц.И. Залкинд, В.И. Веселовский, там же, с. 74
74. Ц.И. Залкинд, В.И. Веселовский, там же, с. 66
75. П.И. Долин, В.И. Дуженков, там же, с. 135
76. М.Ф. Лантратов, В.Е. Манойлов
77. Я.М. Колотыркин, Н.Я. Бунэ, Г.С. Тюриков, там же, с. 143
78. М.Н. Фокин, Т.В. Матвеев, Н.Д. Томашов, А.В. Бялобжеский, В.Д. Вальков, там же, с. 150
79. И.Л. Розенфельд, Е.К. Оше, там же, с. 156

80. И.Л. Розенфельд, Е.К. Оше, Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. Изд-во АН СССР, 1958, с. 103
81. Д.М. Шуб, Г.С. Тюриков, В.И. Веселовский, Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии, Москва, Изд-во АН СССР, 1958, с. 160
82. В.И. Веселовский, Д.М. Шуб. Сб. Проблемы кинетики и катализа, 1955, с. 43
83. А.С. Баберкин, Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии, М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 167
84. А.С. Баберкин, Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. М., изд-во АН СССР, 1958, с. 187
85. Т.Е. Павловская, А.Г. Пасынский, Коллоидн. Журн., 18, 583 (1956)
86. Т.Е. Павловская, А.Г. Пасынский, Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии, М., изд-во АН СССР, 1958, с. 179
87. М.А. Хенох, Е.М. Лапинская, там же, с. 182
88. М.А. Хенох, там же, с. 188
89. Т.Н. Рысина, там же, с. 193
90. Б.Н. Тарусов, там же, с. 199
91. Е.Б. Бурлакова, Б.Г. Дзантиев, Г.Б. Сергеев, Н.М. Эммануэль. Биохимические и физико-химические основы биологического действия радиации. Тезисы конференции, Изд. МГУ, 1957
92. С.Е. Манойлов, Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии, М., изд-во АН СССР, 1958, с. 203
93. А.Е. Калмансон, там же, с. 207
94. Л.А. Блюменфельд, Изд. АН СССР, серия биол., 1957, №3
95. Б.М. Михайлов, Л.В. Тарасова, В.Т. Киселёв, В.С. Богданов, Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии, М., изд-во АН СССР, с. 211

96. Б.М. Михайлов, Л.В. Тарасова, В.С. Богданов, Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. М., изд-во АН СССР, 1958, с. 218
97. Х.С. Багдасарьян, Т.С. Никитина, В.А. Кронгауз. Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии. М., изд-во АН СССР, с. 215, 1958 год
98. Т.С. Никитина, Х.С. Багдасарьян, Сборник работ по радиационной химии. М., изд-во АН СССР, 1955, с. 183
99. Т.С. Никитина, Х.С. Багдасарьян, ЖФХ 31, 704 (1957)
100. В.А. Кронгауз, Х.С. Багдасарьян, Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. М. Изд-во АН СССР, 1958, с. 205
101. В.А. Кронгауз, Х.С. Багдасарьян, ДАН СССР, 114, 829 (1957)
102. В.А. Кронгауз, Х.С. Багдасарьян, ЖФХ, 32, 717 (1958)
103. Х.С. Багдасарьян, Р.И. Милютинская. ЖФХ, 28, 498 (1954)
104. А.В. Зимин, С.В. Чурмантеев, А.Д. Верина, Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии. М., изд-во АН СССР, 1958, с. 231
105. П.В. Зимаков, Е.В. Волкова, Л.А. Красноусов, там же, с. 224
106. В.В. Сараева, Н.А. Бах, Л.В. Рыбин, В.А. Ларин, там же, с. 228
- 107-108. В.В. Сараева, Н.А. Бах, Л.В. Рыбин, В.А. Ларин, Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. М., изд-во АН СССР, 1958, с. 248
109. Б.М. Михайлов, М.А. Куимова, В.С. Богданов, Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии. М., изд-во АН СССР, 1958, с. 234
110. Ю.Л. Хмельницкий, М.А. Проскурнин, Е.В. Барелко, И.И. Мелехонова, А.Т. Слепнева, там же, с. 240
111. Н.М. Эммануэль, ДАН СССР, 111, 1286 (1956)
112. В.И. Верещинский, Н.А. Бах, Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии. М., изд-во АН СССР, 1958, с. 245

113. А.И. Алиханов, В.В. Владимирский, С.Я. Никитина, А.Д. Галанин, С.А. Гаврилов, Н.А. Бугров. Сб. Реакторостроение и теория реакторов. М., изд-во АН СССР, 1955, с. 105
114. В.И. Верещинский, Н.А. Бах. Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. М., изд-во АН СССР, 1958, с. 248
115. И.В. Верещинский, Л.Т. Карпушкин, В.Н. Щеглов, Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии, М., изд-во АН СССР, 1958, с. 249
116. В.И. Верещинский, Л.Т. Карпушкин. Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, М., изд-во АН СССР, 1958, с. 285
117. Н.А. Словохотова, Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии, М., изд-во АН СССР, 1958, с. 263
118. А.Н. Праведников, С.С. Медведев, там же, с. 269
119. И.Я. Петров, В.Л. Карпов, там же, с. 281
120. Б.Л. Цетлин, Н.Н. Зайцева, В.М. Корбут, В.А. Каргин, там же, с. 285
121. Б.Л. Цетлин, Н.Г. Зайцева, В.А. Каргин. ДАН СССР, 113, №2, с. 388 (1957)
122. Б.Л. Цетлин, И.Г. Зайцева, В.М. Корбут, В.И. Каргин, Сборн. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. М., изд-во АН СССР, 1958, с. 362
123. А.Б. Таубман, Л.П. Янова. Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии, М., изд-во АН СССР, 1958, с. 287
124. А.Б. Таубман, Л.П. Янова. Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. М., изд-во АН СССР, 1958, с. 307
125. А.Б. Таубман, Л.П. Янова, там же, с. 314
126. Т.С. Никитина, А.С. Кузьминский, Л.А. Оксентьевич, В.Л. Карпов, Труды I Всесоюзного Совещания по радиационной химии. М., изд-во АН СССР, 1958, с. 292

127. Ю.С. Лазуркин, Г.П. Ушаков, там же, с. 299
128. Ю.С. Лазуркин, Г.П. Ушаков, Атомная энергия, 4, 275 (1958)
129. З.Н. Тарасова, М.Я. Каплунов, Б.А. Догадкин, Труды I Всесоюзного Соперования по радиационной химии, М., изд-во АН СССР, 1958, с. 298
130. Всесоюзная Конференция по применению изотопов ядерных излучений. Изотопы и излучения в химии, М., изд-во АН СССР, 1958
131. С.С. Медведев, Изотопы и излучения в химии, М., изд-во АН СССР, 1958, с. 85
132. Х.С. Багдасарьян, Диссертация, ФХИ им. Л.Я. Карпова, 1950
133. Т.С. Никитина, Диссертация, ФХИ им. Л.Я. Карпова, 1955
134. Т.С. Никитина, Х.С. Багдасарьян, ЖФХ, 31, 704 (1957)
135. В.А. Кронгауз, Х.С. Багдасарьян, ЖФХ, 32, 717 (1958)
136. М.А. Проскурнин, Ю.Л. Хмельницкий, Е.В. Барелко, А.Г. Сленнева, И.И. Мелехонова, ДАН СССР, 112, 886 (1957)
137. А.С. Кузьминский, Т.С. Никитина, В.Л. Карпов, Атомная энергия, 1, 137 (1956)
138. А.И. Чернова, В.Д. Орехов, М.А. Проскурнин, ЖФХ, 31, 674 (1957)
139. М.А. Проскурнин, В.Д. Орехов, Е.В. Барелко, ДАН СССР, 103, 561 (1955), с. 653
140. С.Я. Пшежецкий, М.П. Дмитриев, ДАН СССР, 103, 647 (1955)
141. Е.В. Большун, С.Я. Пшежецкий, И.А. Мясников, Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. М., изд-во АН СССР, 1958, с. 182
142. П.И. Долин, С.А. Брусенцева, Изотопы и излучения в химии, М., изд-во АН СССР, 1958, с. 106
143. А.И. Чернова, В.Д. Орехов, М.А. Проскурнин, ЖФХ, 30, 6, 1343 (1956)
144. М. Гайсинский (Франция). Изотопы и излучения в химии, М., изд-во АН СССР, 1958, с. 121
145. Августин О. Аллен, Джемс М. Кефрей, Изотопы и излучения в химии, М., изд-во АН СССР, 1958, с. 135

147. «Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы», М., изд-во АН СССР, 1958 г.
148. В.И. Дуженков, П.И. Долин, там же, что и в ^[147]
149. Л.П. Сидорова, А.В. Зимин, М.А. Проскурнин, там же, с. 22
150. В.А. Шарпатый, В.Д. Орехов, М.А. Проскурнин, там же, с. 120
151. В.А. Шарпатый, В.Д. Орехов, М.А. Проскурнин, с. 43
152. А.И. Чернова, В.Д. Орехов, М.А. Проскурнин, там же, с. 120
153. И.А. Бунеев, И.А. Мясников, С.Я. Пшежецкий, там же, с. 129
154. Те же, там же, с. 133
155. М.Т. Дмитриев, С.Я. Пшежецкий, там же, с. 145
156. Те же, там же, с. 171
157. С.Я. Пшежецкий, М.Т. Дмитриев, ДАН СССР, 103, 647 (1955)
158. Е.В. Большун, С.Я. Пшежецкий, И.А. Мясников, Сборник «Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы», М., изд-во АН СССР, 1958, с. 182
159. Ц.И. Залкинд, В.И. Веселовский, там же, с. 66
160. Те же, там же, с. 74
161. Н.Б. Миллер, В.И. Веселовский, там же, с. 93
162. В.В. Сараева, Н.А. Бах, Л.В. Рыбин, В.А. Ларин, там же, с. 248
163. В.В. Сараева, Б.И. Руденко, там же, с. 263
164. В.В. Сараева, там же, с. 266
165. А.В. Зимин, А.Д. Верина, там же, с. 280
166. И.В. Верещинский, Л.Т. Карпушкин, там же, с. 285
167. Н.А. Словохотова, там же, с. 295
168. В.А. Каргин, А.Б. Таубман, Л.П. Янова, З.Ф. Беляева, там же, с. 325
169. Б.Л. Цетлин, Г.К. Сибирская, там же, с. 344
170. Б.Л. Цетлин, Л.П. Янова, Г.К. Сибирская, Б.М. Корбут, там же, с. 354
171. М.А. Проскурнин, Я.М. Колотыркин, Труды II Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Химия радиоэлементов и радиационных превращений. М., изд-во Главного

- управления по использованию атомной энергии при Совете Министров СССР, 1959, с. 211
172. М.А. Проскурнин, Е.В. Барелко, Л.И. Карташева, ДАН СССР, 121, №4, 671 (1958)
173. Е.В. Барелко, Л.И. Карташева, М.А. Проскурнин, ДАН СССР, 116, №1, 74 (1957)
174. Н.А. Бах, В.И. Медведовский, В.В. Сараева, Труды II Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Химия радиоэлементов и радиационных превращений, 1959, с. 229
175. Н.И. Попов, В.М. Медведовский, Н.А. Бах, Атомная энергия, 4, вып.2, 154 (1958)
176. Н.И. Попов, Атомная энергия, 6, вып.1, стр. 71 (1959)
177. А.Н. Праведников, Ин Шэн-Кан, С.С. Медведев, Труды II Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Химия радиоэлементов и радиационных превращений. 1959, с. 241
178. Л.С. Полак, А.В. Топчиев, Н.Я. Черняк, там же, с. 254
179. А.С. Кузьминский, Т.С. Никитина, Е.В. Журавская, Л.А. Оксентьевич, Л.Л. Суница, Н.И. Витушкин, там же, с. 266
180. А.С. Кузьминский, Т.С. Никитина, В.Л. Карпов, Атомная энергия, 1, №3, 137 (1956)
181. Я.М. Колотыркин, В.Л. Карпов. Журнал Всес. Хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, 1973, т.18, №3, с. 242-245
182. Труды II Всесоюзного Совещания по радиационной химии, М., изд-во АН СССР, 1962
183. С.Я. Пшежецкий, В.Л. Тальрозе, там же, с. 5
184. М.В. Тихомиров, В.М. Колотыркин, Н.Н. Туницкий, ДАН СССР, 101, 903 (1955)
185. Г.К. Лавровская, М.Н. Маркин, В.Л. Тальрозе. Труды II Всесоюзного Совещания по радиационной химии, М., изд-во АН СССР, 1962, с. 48

186. М.В. Гурьев, М.В. Тихонов, Н.Н. Туницкий, Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 975(1960)
187. В.Л. Тальрозе, А.К. Любимова, ДАН СССР, 86, 99 (1952)
188. В.Л. Тальрозе, Е.Л. Франкевич, ДАН СССР, 111, 376 (1956)
189. С.Я. Пшежецкий, М.Т. Дмитриев, ДАН СССР, 103, 647 (1955)
190. В.В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 45 (1960)
191. Б.А. Шарпаты, В.Д. Орехов, М.А. Проскурнин, ДАН СССР, 122, 852 (1958)
192. Ю.А. Колбановский, А.С. Полак, Труды II Всесоюзного Совещания по радиации, 1960, с. 64
193. Ю.Н. Молин, И.И. Чхеидзе, Н.Я. Бубен, В.В. Воеводский, там же, с. 326
194. В.И. Гусынин, В.Л. Тальрозе, ДАН СССР, 135, 1160 (1960)
195. А.Т. Корицкий, Ю.Н. Молин, В.И. Шамцев, Н.Я. Бубен, В.В. Воеводский, Высокомолекулярные соединения, 1, 1182 (1959)
196. В. Л. Тальрозе, Изд-во АН СССР, ОХН, №2, 369 (1959)
197. Радиоллиз углеводов (некоторые физико-химические проблемы), М., изд-во АН СССР, 1962.
198. С.Я. Пшежецкий, Механизм радиационно-химических реакций, М., Гос. научно-техническое изд-во химической литературы, 1962.
199. И.В. Верещинский, А.К. Пикаев, Введение в радиационную химию, М., изд-во АН СССР, 1963.
200. Л.Т. Бугаенко, Е.П. Калязин, В.В. Сараева, Практикум по радиационной химии, М., МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 1962.
201. Успехи физической химии в СССР (к 50-летию Советской власти), М., Наука, 1967, с. 345.

Radiation Chemistry in Russia: Landmarks of History

Valentina V. Saraeva

Personal reminiscences of the birth and development of radiation chemistry in Russia (formerly Soviet Union) until its heyday in the mid-1960s. A comprehensive guide to early studies in the field of radiation research.