

УДК 541(64+15)

УНИКАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ УСТАНОВКА “ГАММАТОК-100”

© 2019 г. Д. П. Кирюхин^а, *, Г. А. Кичигина^а, **, С. Р. Аллаяров^а, Э. Р. Бадамшина^а

^аФГБУН Институт проблем химической физики РАН
142432, Московская обл., Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1, Россия

*E-mail: kir@icp.ac.ru

**E-mail: kga@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 13.11.2018 г.

После доработки 20.12.2018 г.

Принята к публикации 25.12.2018 г.

Подведены основные итоги успешной 30-летней работы на УНУ “Гамматок-100” ИПХФ РАН по исследованию разнообразных радиационно-инициированных химических превращений. Отмечены достоинства уникальной радиационной установки, конструкционные особенности которой позволили проводить ее непрерывную эксплуатацию в течение всего времени ее существования. Перезагрузка источников гамма-излучения на радиационной установке позволила повысить эффективность ее использования за счет увеличения мощности дозы излучения (более чем в 50 раз) и интенсификации проведения научных исследований. Представлены перспективы развития новых фундаментальных и прикладных направлений радиационной химии.

Ключевые слова: радиационная химия, гамма-установка, радиационно-инициированные химические превращения

DOI: 10.1134/S0023119319030082

Радиационно-химические исследования играют существенную роль в плане выяснения радиационной стойкости вновь создаваемых материалов в сферах гражданского и специального назначения, разработки ядерных технологий мирного и оборонного применения, решения задач радиационной безопасности, создания новых композиционных материалов с высокими функциональными и конструктивными свойствами для использования в авиации и космонавтике, современных химических производствах с энергоэффективной экономикой, освоении и использовании космического и воздушного пространства, Арктики и Антарктики.

Исследования такого рода могут быть выполнены, в частности, с помощью уникальной научной установки (УНУ) “Гамматок-100”, которая находится в эксплуатации в Институте проблем химической физики РАН 30 лет. Она представляет собой радиационную установку с неподвижным облучателем типа “беличье колесо” с 16 каналами, в которых находятся 32 источника кобальта-60 типа ГИК-7-4 и позволяет проводить исследования различных процессов в зоне радиации и облучение объектов (рис. 1). В большинстве гамма-изотопных установок источники излучения поднимаются в специальную камеру и облучение образцов проходит в обязательном присутствии операторов. Конструкционные осо-

бенности установки “Гамматок-100” (неподвижное положение источников облучения) повышают гарантию безопасной эксплуатации установки и позволяют проводить облучение образцов круглосуточно. Схема установки представлена на рис. 2.

В ходе тридцатилетней эксплуатации установки “Гамматок-100” обработано около 100 тыс. различных образцов. Общая доза облучения, поглощенная объектами исследований составляет более 700 тыс. кГр. Услугами установки воспользовались более 20 различных организаций из многих городов России и стран бывшего Советского Союза. С ее использованием выполнено большое число дипломных работ, защищены докторские и кандидатские диссертации, опубликовано более 500 научных работ, получен ряд патентов.

Основные направления научных работ на установке “Гамматок-100” связаны с развитием новых фундаментальных и прикладных направлений радиационной химии: радиационная химия полимер-мономерных систем, криорадиационная химия, радиационная химия наноматериалов и природных материалов, радиационная стойкость материалов, радиационно-химическая технология новых процессов, разработка экспериментальных и теоретических основ получения композиционных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками, в том числе с использованием комбинированного воздействия излучений вы-



Рис. 1. Внешний вид установки.

сокой энергии (гамма-радиация, ускоренные частицы, лазерное излучение).

Получен ряд важных фундаментальных результатов. В табл. 1 приведены основные направления исследований, проведенных с использованием ионизирующего излучения установки “Гамматок-100”.

Несомненный интерес представляет накопленный обширный материал об особенностях протекания широкого круга радиационно-инициированных химических реакций при низких и сверхнизких температурах. Исследованы реакции полимеризации, сополимеризации, прививочной полимеризации, теломеризации, окисления, криоозонолиза, гидробромирования олефинов, хлорирования парафинов. Реакции исследованы в кристаллическом, стеклообразном, аморфном состояниях и закаленных фазах высокого давления как непосредственно в поле γ -излучения, так и в постэффекте при нагревании облученных образцов. Определены основные параметры протекания реакций, исследованы кинетика и механизм процессов, для значительного числа реакций получены константы скоростей элементарных стадий. Эти исследования стали возможны благодаря использованию радиационно-химического способа иницирования химических реакций, позволяющему создавать активные центры при любых температурах.

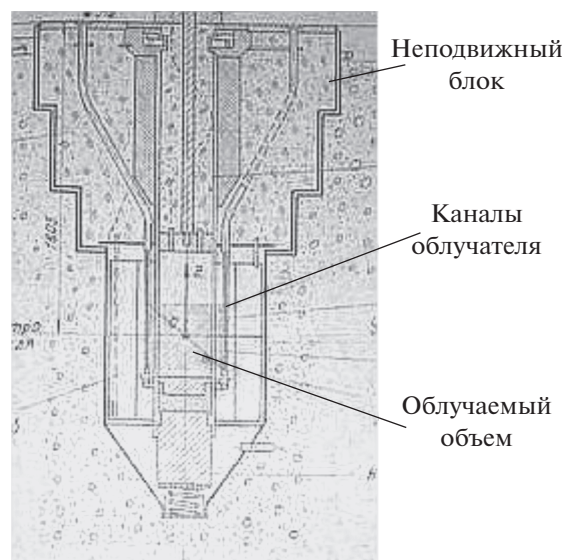


Рис. 2. Принципиальная схема установки.

Исследование криохимических реакций в кристаллах привело к экспериментальному наблюдению цепного процесса вблизи абсолютного нуля температур. Обнаружен низкотемпературный предел химической реакции. Эти результаты, не укладывающиеся в рамки классических представлений химической кинетики, стимулировали создание механизмов “неаррениусовского” протекания элементарных актов химического превращения [1–7].

Обнаружение факта возбуждения цепной реакции локальным хрупким разрушением твердого образца явилось толчком к рассмотрению механохимического аспекта радиационной криохимии твердого тела. Предложены новые подходы для объяснения механизма цепных криохимических реакций с учетом потенциальной энергии, аккумулированной твердым телом, и высокоактивных свежееобразованных при хрупком разрушении поверхностей в автоволновом режиме превращений. Показано, что в автоволновых режимах реализуются особо благоприятные условия эффективного использования энергии, накопленной в образце в результате его приготовления (потенциальная энергия упругой деформации) и воздействия радиоллиза или фотолиза, на протекание химических актов превращения.

Выполненные исследования свидетельствуют о распространенности автоволновых явлений в криохимических превращениях твердого тела и об идентичности их физического механизма в широком кругу химических систем, изучены реакции полимеризации и сополимеризации ряда мономеров. Это дает основание предполагать, что автоволновые режимы превращения могут оказаться полезными при создании новых нетради-

Таблица 1

	Основные направления исследований	Организации, принимавшие участие в проведении исследований	Ссылки
1	Исследование нелинейных автоволновых и автоколебательных радиационно-химических процессов в условиях близких к 0° К (новая концепция, объясняющая механизмы быстрой эволюции вещества во Вселенной – “не-Аррениусовская химия”)	Институт проблем химической физики РАН	1–7
2	Разработка низкотемпературного метода радиационной прививочной полимеризации фтормономеров на различные полимерные и неорганические подложки для придания им уникальной химической стойкости и других ценных свойств	Институт проблем химической физики РАН	8–12
3	Использование низких температур и радиационного инициирования для получения сополимеров с различными функциональными группами любого заданного состава независимо от взаимной реакционной способности сомономеров Инициирование полимеризации и сополимеризации различных мономеров (акрилатов, акрилованных глидиловых эфиров, винилпирролидона, метилметакрилата и др.), осуществление радиационно-химического синтеза полимеров и сорбентов на основе N-винилпирролидона, используемых в медицине и очистке пищевых продуктов	Институт проблем химической физики РАН, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербургский государственный университет	13–22
4	Обнаружение долгоживущих в жидкости перфторуглеродных радикалов, исследование природы стабильности и их уникальной роли в химических процессах	Институт проблем химической физики РАН	23–27
5	Разработка взрывобезопасной методики исследования криоозонлиза перфторолефинов с получением озонидов, являющихся инициаторами полимеризации ряда мономеров	Институт проблем химической физики РАН	28, 29
6	Разработка антимутагенных и радиопротекторных соединений нового поколения и исследование их радиационной устойчивости	Институт проблем химической физики РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН	30,31
9	Прикладные исследования: 1. Разработка радиационно-химического получения мембран для топливных элементов 2. Создание научных основ радиационно-химической технологии получения пленочных материалов и искусственных кож 3. Облучение новых материалов для дорожных покрытий, разработанных в ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова для изучения их радиационной стойкости	Институт проблем химической физики РАН, Ивановский НИИ пленочных материалов и искусственных кож, Кировский комбинат “ИСКОЖ”, Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова.	32, 33

Таблица 1. Окончание

	Основные направления исследований	Организации, принимавшие участие в проведении исследований	Ссылки
10	Радиационно-химический синтез, разработка и создание радиационно-химической технологии производства фторсодержащих теломеров и их использование для получения новых функциональных нанокомпозитов и защитных гидрофобных, антифрикционных фторполимерных покрытий	Институт проблем химической физики РАН, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Институт химии ДВО РАН, Всероссийский Научно-исследовательский институт Авиационных Материалов ФГУП ВИАМ, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Мытищинский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана	34–52
11	Исследование влияния совместного и отдельного облучения гамма-лучами и лазерным излучением на полимеры для установления механизма их воздействия, способов защиты и получения лазерных модификатов	Институт проблем химической физики РАН, Институт Механики Металлополимерных Систем им. В.А. Белого НАН Беларуси	53–64

ционных химических технологий, например, возможность изготовления полимер-композиционных материалов на космических объектах в условиях сверхнизких температур за счет активации замороженной матрицы реагентов с использованием энергии потоков космического и солнечного излучения (рис. 3). Действительно, в описанных выше автоволновых химических процессах основные технологические задачи (активация химической системы, подвод энергии и смешение реагентов) решаются комплексно за счет использования энергии химического превращения [5]. Весьма привлекательным является и реализация при низких температурах в автоволновом режиме рекордных скоростей химического превращения, соизмеримых с самыми быстрыми в высокотемпературной химии процессами горения.

Показано, что в зависимости от условий проведения процесса возможны различные режимы протекания криохимических цепных твердофазных реакций: стационарный в отсутствии заметных перегревов вещества в образце, тепловой взрыв и автоколебания. Представляет интерес дальнейшее развитие исследований необычных колебаний скорости полимеризации формальдегида, обнаруженных при 5–30 К, которые, в отличие от ранее известных колебательных режимов химических реакций, вызваны механическим фактором (хрупким разрушением). Различные режимы проведения химических превращений представляют интерес в связи с возможностью повышения селективности сложных процессов и расширением технологических возможностей управления криохимическим синтезом [6].

Разработан метод низкотемпературной пост-радиационной прививочной полимеризации, позволяющий проводить модификацию различных полимеров и неорганических соединений [8–12]. Таким способом проведена радиационная прививочная полимеризация различных фторомномеров и виниловых мономеров на органические (пропилен, этиленпропиленовый каучук, различные полисилоксаны, промышленные силиконовые резины, фторкаучуки, поливинилхлорид и другие полимеры) и неорганические подложки (окислы Al, Ni, Ti и др., порошки металлов, пористые кремнеземы, каолин и т.д.). Схема процесса приведена на рис. 4.

Осуществлена прививочная полимеризация винилфторида и винилиденфторида на порошки, полученные из отходов политетрафторэтилена (ПТФЭ), полиэтилена (ПЭ), поливинилхлорида (ПВХ). Проведена жидкофазная прививочная полимеризация винилфторида и винилиденфторида на полимерные подложки. Показано, что понижение температуры позволяет проводить реакцию прививки без образования нежелательного гомополимера.

Значительный практический интерес представляет прививочная полимеризация на поверхности твердых неорганических веществ — окислов металлов, природных минералов, силикагелей, микропористых стеклянных волокон, активированного угля и пористого углеродного сорбента [10–12]. В результате получены продукты, сочетающие в себе все ценные свойства фторполимерного покрытия и минерального каркаса. Пористые сорбенты на основе кремнеземов, модифицирован-

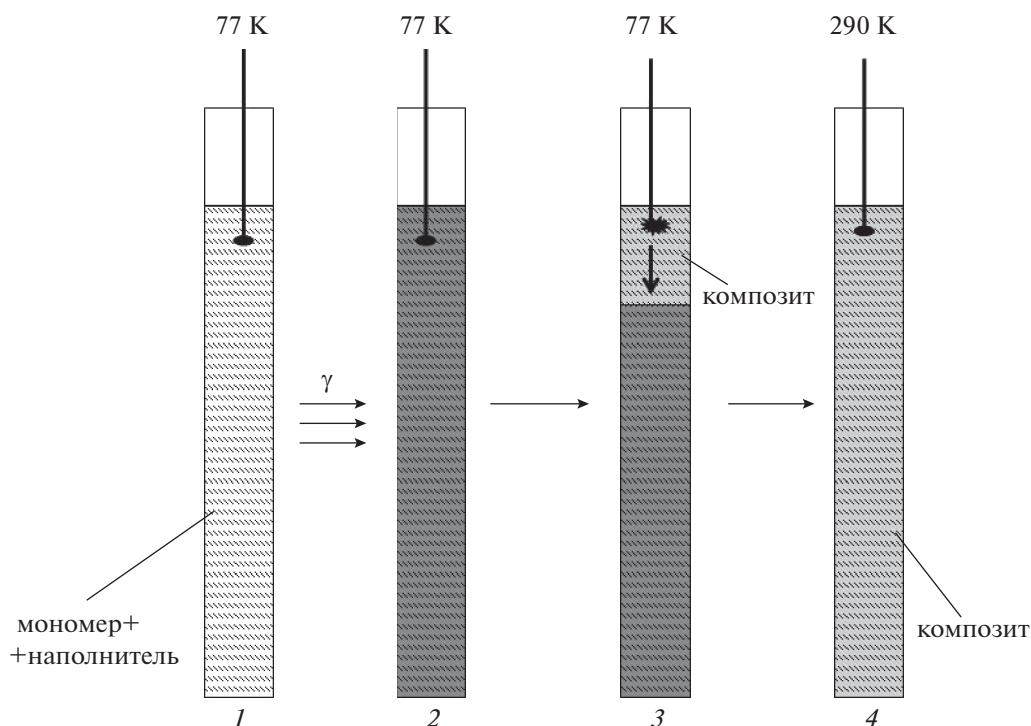


Рис. 3. Схема получения полимеркомпозиционных материалов в условиях сверхнизких температур в режиме бегущей волны.

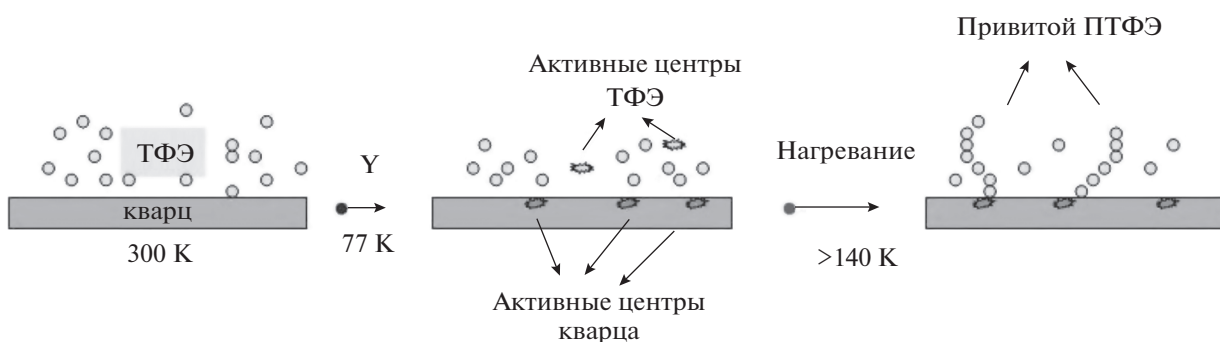


Рис. 4. Схема процесса радиационной прививочной полимеризации ТФЭ.

ные фторполимерами, сочетают в себе высокую механическую прочность с хемо- и термостойкостью, гидрофобностью, биосовместимостью и используются в хроматографии для разделения биополимеров. При дополнительной модификации функциональных поверхностных групп селективность фторкремнеземных сорбентов повышается и их можно использовать также в качестве ионообменников.

Использование низких температур и радиационного инициирования позволяет получать сополимеры с различными функциональными группами любого заданного состава независимо от взаимной реакционной способности сомономеров

[13–22]. При проведении реакции сополимеризации в жидкой и газовой фазах состав сополимера определяется взаимной реакционной способностью сомономеров, так называемыми константами сополимеризации r_1 и r_2 . По мере расходования активного мономера получающийся сополимер, как правило, обогащается менее реакционноспособным мономером, и полимерные цепи имеют неоднородный состав. Неоднородность сополимеров по составу является одним из важнейших параметром сополимеров, определяющим их свойства. Действительно, если при гомополимеризации важнейшими характеристиками являются молекулярная масса и молекулярно-массовое

распределение полимера, то для сополимеров наряду с этим необходим контроль состава сополимеров и их композиционной однородности. Использование радиационного способа инициирования позволяет накапливать активные центры реакции при низких температурах (4.2–77 К) и проводить процесс в твердом или вязком переохлажденном состоянии при существенно более низких температурах, чем в случае использования вещественных инициаторов. Эти специфические условия проведения реакции, проявляющиеся в существенном увеличении времени контакта реагентов, приводят к радикальному изменению представлений о реакционной способности мономеров. Определены условия, позволяющие получать статистические и чередующиеся сополимеры на основе N-винилпирролидона (ВП) с различными функциональными группами ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2$) [14–16]. Полученные продукты не загрязнены вещественными инициаторами, обладают уникальной биосовместимостью и могут найти применение в медицине и биологии в качестве полимеров — носителей биологически активных веществ и лекарственных препаратов, гидрогелей и т.д. Использование длинноцепочечного сшивающего агента диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3) в процессе сополимеризации с ВП позволяет получать сорбенты, которые обеспечивают эффективное извлечение полифенолов из пищевых и парфюмерных жидкостей и используются в процессах стабилизации и осветления соков, виноматериалов и ликероводочных изделий [17–19]. С использованием радиационно-химического инициирования получены сополимеры ВП с такими трудно полимеризующимися мономерами как кротоновая, ундециленовая, олеиновая кислоты [20–22]. Проведение реакции сополимеризации ВП с различными кислотами при пониженных температурах позволяет избежать побочной реакции гидролиза, которая наблюдается для более высоких температур при использовании вещественных инициаторов [22].

В ходе радиолитического ряда перфторированных соединений (перфтор-4-метил-2-пентен (димер ГФП — ДГФП) и перфтор-2,4-диметил-3-этил-2-пентен и др.) обнаружено образование долгоживущих в жидкости радикалов (ДР) [23–27]. Их можно перегонять в вакууме, растворять в органических растворах и хранить в присутствии воды. Присутствие атомов Н, Сl вблизи радикального центра приводит к потере способности таких радикалов стабилизироваться в жидкости. В углеводородных и других аналогах перфторалканов ДР не образуются. Проведено подробное исследование кинетики накопления, механизма образования, структуры и свойств ДР. Анализ структуры перфторуглеродных ДР показывает, что неспособность их к рекомбинации определя-

ется внутримолекулярной конформационно-стерической изоляцией свободной валентности. Следовательно, они представляют собой новый класс стабильных радикалов, не требующих делокализации свободной валентности. Показана перспективность использования ДР для инициирования полимеризации олефинов. Найдены три способа активации ДР: фото-, термо- и химическая активация. Применение ДР в биологии в качестве спин-меченых соединений позволит проследить их метаболизм. Интересным представляется использование ДР в качестве антирадов. Существенный интерес представляет использование ДР для повышения радиационной устойчивости фторполимеров, в частности ПТФЭ. Развита новая представления о радиационной деградации ПТФЭ.

На основе природных полимерных систем разработаны антимуагены нового поколения с повышенной антирадикальной активностью [30, 31]. Проведен структурно-молекулярный дизайн и исследованы механизмы радиолитического и защитного действия антимуагенов нового поколения на основе синтетических поликатионов. Полученные результаты позволяют развить подходы к отбору биологически активных веществ для направленного синтеза эффективных антимуагенов и оптимизации их состава. Проведена разработка процессов радиационно-химического синтеза спин-меченых препаратов биомедицинского назначения с использованием многоспиновых полирадикальных систем.

С использованием радиационно-инициированного воздействия (гамма-излучения) проведен ряд исследований, имеющих прикладное значение, в частности, разработаны новые подходы модифицирования перфторированных ионообменных мембран, перспективных в области водородной энергетики [32].

Созданы научные основы радиационно-химической технологии получения пленочных материалов и искусственных кож (совместно с Ивановским НИИ пленочных материалов и искусственных кож), которые внедрены на Кировском комбинате “ИСКОЖ”.

Проведено облучение новых материалов для дорожных покрытий, разработанных в ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова, для улучшения их свойств и изучения радиационной стойкости [33].

В настоящее время активно продолжаются работы с использованием УНУ “Гамма-100”, связанные с проведением исследований в области радиационно-химического синтеза низкомолекулярных полимеров (теломеров) тетрафторэтилена (ТФЭ) и их использования для создания новых композиционных функциональных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками [34–52]. Проводится большой

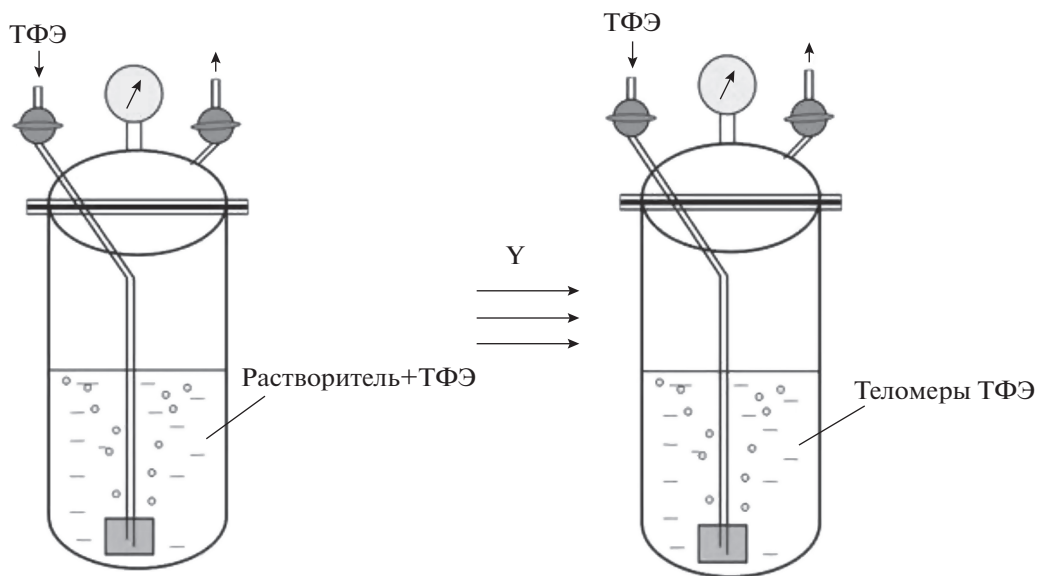


Рис. 5. Схема получения растворов теломеров ТФЭ.

цикл исследований по разработке научных основ технологии направленного действия радиации (гамма-излучение, ускоренные частицы, рентгеновское излучение) на лазерную абляцию крупнотоннажных термопластов и их бинарных смесей/сплавов, созданию универсальной методики прогнозирования радиационной и лазерной стойкости полимеров и полимер содержащих материалов [53–60]. Отметим некоторые из них.

Разработка радиационно-химической технологии производства растворов теломеров ТФЭ с различными концевыми функциональными звеньями, использующихся для нанесения защитных, гидрофобных, антифрикционных фторполимерных покрытий на изделия различного назначения и создания новых композиционных материалов с высокими физико-механическими и физико-химическими характеристиками.

С использованием радиационно-химического способа инициирования получены растворы низкомолекулярных полимеров ТФЭ (торговая марка «ЧЕРФЛОН®»).

Общий механизм образования теломеров ТФЭ в растворителе включает:

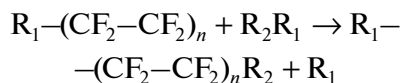
1. Образование активных центров (радикалов) под действием радиационного воздействия (гамма-излучение ^{60}Co):



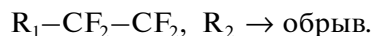
2. Рост полимерной цепи:



3. Передача цепи на растворитель (телоген):



4. Обрыв цепей при рекомбинации радикалов:



В результате эффективной передачи цепи происходит образование теломеров $R_1-(\text{C}_2\text{F}_4)_n-R_2$, состоящих из n звеньев C_2F_4 , по концам которых находятся фрагменты агента передачи цепи (R_1 и R_2), в качестве которого выступают молекулы растворителя. Значение n зависит от исходной концентрации ТФЭ в растворе, типа растворителя и условий проведения реакции. Используя различные телогены-растворители (ацетон, хлористый бутил, четыреххлористый углерод, хлористый метилен, фреоны и др.) можно получать различные концевые — водород-, кислород-, хлор-, бромсодержащие группы, которые в значительной мере определяют свойства полученных теломеров (растворимость, адгезию, антифрикционные, гидрофобные и др. свойства). Для синтеза теломеров сконструирован реактор, позволяющий проводить процесс при постоянной концентрации ТФЭ. Схема радиационного синтеза приведена на рис. 5.

Работы по применению синтезированных растворов теломеров ТФЭ ведутся в нескольких направлениях с рядом сторонних организаций.

В результате совместных исследований, проводимых в ИХР РАН (г. Иваново) и ИПХФ РАН (г. Черноголовка), разрабатываются физико-химические основы и технология придания полиэфирным текстильным материалам гидрофобности за счет формирования на их поверхности на-



Рис. 6. Схема получения стеклополимерного композита.

но- или ультратонкой пленки фторсодержащего полимера [40–43]. Показатели, полученные при использовании теломеров, не уступают, а в ряде случаев превосходят показатели используемого в промышленности фторсодержащего препарата Nuva ТТН швейцарской фирмы Clariant.

Определенный интерес представляет получение полипропиленовых волокон с улучшенными и специальными свойствами (повышенной электропроводностью, бактериостатичностью, грибоустойчивостью и др.) с использованием наноразмерных частиц металлов переходного ряда (Fe, Co, Mn, Ni), их оксидов (CoFe_2O_3) и теломеров ТФЭ.

Создание нового способа получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе наномодифицированных стеклотканых и графеноподобных наполнителей с использованием теломеров ТФЭ, упрочнения ПКМ с использованием комбинированного действия различных типов излучения.

Целью этих исследований является разработка принципиально новой технологии изготовления стеклополимерного гидрофобного композиционного материала. В качестве фторопластового связующего предложено использовать растворы низкомолекулярных фракций (длина цепи 10–30 звеньев) теломеров ТФЭ, а в качестве наполнителя различные виды стеклотканей (стандартная алюмоборосиликатная и карамелизованная стеклоткани, кремнеземная и др.) (рис. 6).

Показано, что при содержании вводимого фторполимера всего несколько процентов композит приобретает свойства тефлона по гидрофобности, термостойкости, устойчивости к воздействию агрессивных сред. Существующие на рынке стеклополимерные композиты с фторопластовым связующим содержат в своей структуре до 70–80% фторопласта. Предлагаемая технология характеризуется низкой себестоимостью производимого композита и простотой его изготовления (исключение из схемы производства дорогостоящих и энергозатратных традиционных для производств фторопластовых изделий операций спекания порошковых масс фторопласта) [44–47].

В основе другого способа улучшения свойств ПКМ предложена оригинальная идея их изготовления из предварительно подвергнутых совместному воздействию радиации и лазерного излучения матриц промышленных термопластов и стек-

лоткани (углеткани). Программа включает в себя исследование влияния радиационной (гамма лучи, рентгеновское излучение, ускоренные частицы) и лазерной обработки поверхности полимерной матрицы и армирующего наполнителя на комплекс физико-механических и физико-химических характеристик ПКМ, включая статические изгибные, разрывные и прочностные свойства, удельную ударную вязкость, молекулярно-топологические параметры, водопоглощение и поверхностно-энергетические свойства.

Совместно с ИХ ДВО РАН (г. Владивосток) проводятся исследования по разработке новых способов формирования защитных композиционных покрытий на металлах с использованием теломерных растворов ТФЭ и плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [48, 49].

Методом ПЭО и последующего нанесения растворов теломеров ТФЭ, полученных в ряде растворителей, сформированы композиционные слои на магниевом сплаве. Полученные композиционные покрытия на 4 и 2 порядка снижают токи коррозии в сравнении с металлом без покрытия и базовым ПЭО-покрытием соответственно. Оценка износостойкости полимерсодержащих слоев выявила снижение износа композиционных покрытий на 2 порядка. Внедрение фторполимерной компоненты в состав покрытий существенно улучшает трибологические и гидрофобные характеристики изделий из магниевого сплава. Формируемые покрытия с подобными свойствами, в зависимости от условий эксплуатации, могут найти применение в таких отраслях промышленности, как автомобилестроение, авиастроение и создание высокотехнологичных изделий медицинского назначения.

Исследования по модификации целлюлозосодержащих материалов с использованием радиационно-синтезированных теломеров ТФЭ, созданию защитных гидрофобных термостойких, устойчивых к воздействию различных агрессивных факторов окружающей среды покрытий проводятся совместно с Мытищинским филиалом МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Уникальные свойства природной целлюлозы в составе композитов на ее основе в ряде случаев нуждаются в существенной модификации, поскольку недостаточно высокая термо-, теплоустойчивость, а также невысокая химическая устой-

чивость ограничивает потенциальные области применения композитов на основе целлюлозы. Проводятся исследования по разработке гидрофобных термостойких покрытий, устойчивых к воздействию различных агрессивных факторов окружающей среды, на целлюлозосодержащие материалы (древесный шпон, бумага и др.) с использованием радиационно-синтезированных теломеров ТФЭ. Изучаются свойства модифицированных целлюлозосодержащих материалов (гидрофобность, горючесть, прочностные характеристики), отрабатываются технологические параметры (способ нанесения, кратность обработки, условия термообработки покрытия и др.) для получения композитов на основе древесины [50].

Полимерные композиционные материалы для авиационной и ракетной техники с набором функциональных свойств: антистатическая защита, экранирование электромагнитных волн в широком диапазоне, сохранение несущей способности при воздействии молниевых разрядов, гидрофобность поверхности (ВИАМ, г. Москва) [51, 52].

“Идеальный” полимерный композиционный материал для авиационной и ракетной техники должен сочетать высокий уровень конструктивных свойств и малый удельный вес с набором функциональных свойств: антистатическая защита, экранирование электромагнитных волн в широком диапазоне, сохранение несущей способности при воздействии молниевых разрядов, гидрофобность поверхности. В рамках данной проблемы проводятся работы по получению композиционных полимерных материалов с использованием специально радиационно-синтезированных теломеров ТФЭ и новых подходов с использованием разработанной нами технологии низкотемпературной пострадиационной прививочной полимеризации различных мономеров. Это включает: а) создание гидрофобного, электропроводящего полимерного композиционного материала на основе эпоксидного связующего и армирующего наполнителя из стеклоткани с использованием углеродных нанотрубок и раствора теломеров ТФЭ; б) проведение исследований по модифицированию покрытий с целью повышения их гидрофобности с применением теломерных растворов ТФЭ и вариации шероховатости поверхности покрытия порошком аэросила; в) модификация (гидрофобизация) кварцевого волокна, тугоплавких оксидных волокон и пористых керамических материалов на их основе с использованием радиационно-синтезированных теломеров ТФЭ и технологии низкотемпературной пострадиационной прививочной полимеризации молекул тетрафторэтилена.

Второй большой цикл исследований, который успешно развивается с использованием УНУ “Гам-

ма-100”, связан с изучением влияния гамма-излучения на полимеры, термопласты, сплавы и возможностью получения новых материалов. Он включает ряд направлений, отметим наиболее перспективные.

Разработка научных основ технологии направленного действия радиации (гамма-излучения, ускоренные частицы, рентгеновское излучение) на лазерную абляцию крупнотоннажных термопластов и их бинарных смесей/сплавов [53–64].

По природе ИК-излучение и излучение высоких энергий имеют разные принципы действия на макромолекулы, поэтому, их совместное воздействие – совершенно новый способ модификации термопластов. Для развития этого актуального направления проводятся исследования по влиянию комбинированного действия радиации и лазера на крупнотоннажные термопласты и их смеси/сплавы – полиэтилен (ПЭ), поливинилфторид (ПВФ), поливинилхлорид (ПВХ), полиамид (ПА), поливиниловый спирт (ПВС), поливинилиденфторид (ПВДФ), полипропилен (ПП) и сополимеры этилена с пропиленом (СЭП) и тетрафторэтиленом (СТЭ) [55, 56]. В рамках этого направления решается ряд задач: а) установление зависимости кинетики и механизма лазерной абляции термопластов от химических (природа олефина, включенного в состав макромолекулы) и физических (условия облучения ИК лазером, агрегатное состояние мишени) факторов; б) определение состава продуктов абляционного факела (газообразные продукты, наноструктурированные продукты, молекулярные кластеры, представляющие собой частицы полимера, вырывающиеся из мишени) полимеров под лучом ИК-лазера; в) описание механизма влияния гамма-облучения на процесс лазерной абляции, на термические, оптические и молекулярно-топологические свойства полимерной мишени, на свойства продуктов лазерной абляции полимеров; г) разработка методики прогнозирования химической структуры и физического состояния полимеров, составляющих смеси, для получения лазерных модификатов с улучшенными свойствами при лазерной абляции многокомпонентных полимерных систем; з) определение оптимальных условий радиационной и лазерной обработки термопластов и их смесей/сплавов для разработки новой эффективной технологии радиационно-химического способа получения полимерных модификатов с заданными свойствами.

Образование и свойства наноструктурированных покрытий (порошка) из абляционного потока продуктов комбинированного воздействия радиации и лазера на синтетические полимеры [56].

Реализация этого направления связана с созданием научных основ оригинального способа получения наноструктурированных порошков полиме-

ров при комбинированном воздействии излучения. При облучении полимеров лазером, большое количество световой энергии лазерного луча взаимодействует с малым объемом полимерной мишени и вызывает его испарение и ионизацию. Образующийся факел при расширении охлаждается, и компоненты факела взаимодействуют между собой с образованием твердых частиц, в частности порошка. Главным преимуществом метода лазерной абляции получения наноразмерных порошков является непосредственное образование порошка из полимерной мишени. Недостатком метода являются высокие затраты энергии — десятки кДж/г. Кроме того, из-за выброса жидкости из лазерного кратера в получаемом порошке наряду с наночастицами всегда имеется значительная доля крупных частиц. Проведение лазерной абляции полимеров при комбинированном действии радиации и лазера открывает новые возможности для устранения вышеописанных недостатков технологии лазерной абляции полимеров.

Комбинированное воздействие радиации и сдвигового высокотемпературного измельчения — новый способ химической модификации полимеров синтетического и природного происхождения, эффективный способ переработки полимерных материалов.

Основной целью данной части исследований является разработка научных основ измельчения материалов на основе фторопластов, традиционных термо- и реактопластов, резин и резиносодержащих изделий, после предварительной радиационной обработки. При ее реализации исследуется влияние условий радиолитического (температура, присутствие воздуха, мощность дозы и интегральная доза облучения) на кинетику и механизм пострадиационного сдвигового высокотемпературного измельчения, а также изучаются свойства продуктов деструктивной переработки полимеров. На основе полученных результатов (совместно с ИХФ РАН, г. Москва) разрабатывается эффективный способ радиационно-механического измельчения полимерных материалов. Проводимые исследования позволят разработать технологический регламент радиационно-механического измельчения и конструкцию аппарата для переработки полимерных материалов.

В заключение отметим, что в приведенном кратком обзоре перечислены далеко не все возможности использования гамма-излучения. В 2017 г. проведена перезагрузка источников гамма-излучения на радиационной установке “Гамма-ток-100”, общая активность облучателя в настоящее время составляет 65 900 Ки. Это позволяет существенно повысить эффективность использования установки за счет повышения мощности дозы излучения (более чем в 50 раз) и, соответственно, меньшего времени воздействия для до-

стижения больших доз облучения и интенсификации проведения научных исследований. В этом же году радиационная установка внесена в Федеральный каталог центров коллективного пользования научным оборудованием (<http://ckp-rf.ru>) в качестве уникальной научной установки: УНУ “Гамма-ток-100” ИПХФ РАН, что позволит более эффективно использовать ее для проведения исследований со всеми заинтересованными сторонними организациями. Для проведения совместных исследований и облучения образцов для изучения влияния гамма-излучения на различные материалы и оценки их радиационной стойкости можно обратиться по адресу: <http://equipments.icp.ac.ru/russian/equipments/ckp/unu-gamma-tok-100.html>

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ фундаментальных исследований Президиума РАН № 32 “Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий”, № 55 “Арктика — научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития” и темы Государственного задания № 0089-2014-0014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барелко В.В., Баркалов И.М., Гольданский В.И., Занин А.М., Кирюхин Д.П. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 3. С. 353.
2. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 245.
3. Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 3. С. 195.
4. Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Кичигина Г.А., Пумир А. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 7. С. 409.
5. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Барелко В.В. // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 4. С. 691.
6. Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 5. С. 195.
7. Гольданский В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 3. С. 413.
8. Barkalov I.V., Kiryukhin D.P., Muidinov M.R. // J. Pol. Sci. 1981. V. 19. № 9. P. 2331.
9. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 2. С. 93.
10. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 5. С. 393.
11. Кузина С.И., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Михайлов А.И. // Журн. физической химии 2006. Т. 80. № 4. С. 294.
12. Кузина С.И., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Михайлов А.И., Бузник В.М. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 6. С. 476.
13. Большаков А.И., Михайлов А.И., Баркалов И.М. // ДАН СССР. 1978. Т. 241. № 6. С. 1355.
14. Большаков А.И., Кирюхин Д.П. // Высокомолек. соед. Б. 2006 Т. 48. № 3. С. 40.
15. Большаков А.И., Кирюхин Д.П. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 9. С. 1566.

16. *Большаков А.И., Кирюхин Д.П.* // Журн. прикладной химии. 2006. Т. 79. № 2. С. 294.
17. *Кирюхин Д.П.* // Химическая физика. 2007. Т. 49. № 4. С. 98.
18. *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А.* // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 5. С. 315.
19. *Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П.* // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 6. С. 433.
20. *Панарин Е.Ф., Ушакова В.Н., Кирюхин Д.П. и др.* // Патент РФ №15773233. 1993.
21. *Кирюхин Д.П., Ушакова В.Н., Мунихес В.М., Панарин Е.Ф., Гольданский В.И.* // ДАН СССР. 1991. Т. 319. № 3. С. 653.
22. *Мунихес В.М., Ушакова В.Н., Кирюхин Д.П., Панарин Е.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 9. С. 675.
23. *Аллаяров С.Р., Демидов С.В., Кирюхин Д.П., Михайлов А.И., Баркалов И.М.* // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 2. С. 178.
24. *Аллаяров С.Р., Баркалов И.М., Гольданский В.И., Кирюхин Д.П.* // Изв. АН СССР. Сер. химическая. 1983. № 6. С. 1225.
25. *Аллаяров С.Р., Демидов С.В., Кирюхин Д.П., Михайлов А.И., Баркалов И.М.* // Доклады АН СССР. 1984. Т. 74. № 1. С. 91.
26. *Аллаяров С.Р.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. № 5. С. 591.
27. *Аллаяров С.Р.* // Пластмассы. 2006. № 1. С. 7.
28. *Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Исмоилов И.Л.* // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 4. С. 682.
29. *Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Исмоилов И.Л.* // Химическая физика. 2003. Т. 22. № 2. С. 123.
30. *Александрова В.А., Кузина С.И., Шилова И.А. и др.* // Журн. физической химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 815.
31. *Александрова В.А., Кузина С.И., Шилова И.А. и др.* // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 4. С. 251.
32. *Пономарев А.Н., Добровольский Ю.А., Абдрашитов Э.Ф. и др.* // Известия РАН. Энергетика. 2008. № 3. С. 124.
33. *Шантарович В.П., Густов В.В., Мединцева Т.И. и др.* // Доклады Академии наук. 2011. Т. 441. № 6. С. 771.
34. *Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. и др.* // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 3. С. 66.
35. *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Бузник В.М.* // Высокомолек. соед. 2013. Т. 55. № 11. С. 1321.
36. *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П., Куравый В.Г., Бузник В.М.* // Известия АН. Серия химическая. 2013. № 7. 1659.
37. *Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П.* // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 6. С. 872.
38. *Куц П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Баринов Д.Я.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 1. С. 38.
39. *Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 2. С. 103.
40. *Пророкова Н.П., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Никитин Л.Н.* // Химические технологии. 2010. Т. 11. № 4. С. 213.
41. *Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Хорев А.В. и др.* // Химические волокна. 2010. № 2. С. 25.
42. *Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Кирюхин Д.П., Бузник В.М.* // Журн. прикладной химии. 2013. Т. 86. № 1. С. 68.
43. *Кирюхин Д.П., Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Кичигина Г.А. и др.* // Перспективные материалы. 2013. № 7. С. 73.
44. *Алдошин С.М., Барелко В.В., Кирюхин Д.П. и др.* // Доклады Академии наук. 2013. Т. 449. № 1. С. 55.
45. *Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П. и др.* // Химическая технология. 2015. № 6. С. 326.
46. *Кирюхин Д.П., Кривоногова Е.А., Кичигина Г.А. и др.* // Журн. прикладной химии. 2016. Т. 89. № 5. С. 624.
47. *Кичигина Г.А., Куц П.П., Кривоногова Е.А. и др.* // Перспективные материалы. 2018. № 2. С. 36.
48. *Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Маштальяр Д.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 1075.
49. *Gnedonkov S., Sinebryukhov S., Mashtalyar D. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2018. V. 346. P. 53.
50. *Горбачева Г.А., Иванкин А.Н., Санаев В.Г. и др.* // Журн. прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 8. С. 1104.
51. *Каблов Е.Н., Соловьянич Л.В., Кондрашов С.В. и др.* // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 91.
52. *Kondrashov E.K., Nefedov N.I., Vereninova N.P. et al.* // Polymer Science, Series D. 2016. V. 9. № 2. P. 212.
53. *Толстомятов Е.М., Аллаяров С.Р., Гракович П.Н., Ольхов Ю.А., Калинин Л.А.* // Пластмассы. 2012. № 6. С. 13.
54. *Голодков О.Н., Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р. и др.* // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 3. С. 171.
55. *Иванов Л.Ф., Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р. и др.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 2. С. 148.
56. *Толстомятов Е.М., Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Аллаяров С.Р., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 6. С. 476.
57. *Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., Ivanov L.F., Allayarov S.R., Olkhov Yu.A., Dixon D.A.* // J. Russian Laser Research. 2015. V. 36. № 5. P. 485.
58. *Allayarov S.R., Tolstopyatov E.M., Dixon D.A., Kalinin L.A., Grakovich P.N., Ivanov L.F., Belov G.P., Golodkov O.N.* // J. Russian Laser Research. 2017. V. 38. № 4. P. 369.
59. *Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., Ivanov L.F., Allayarov S.R., Dixon D.A.* // High Energy Chemistry. 2015. V. 49. № 6. P. 433.
60. *Allayarov S.R., Olkhov Yu.A., Nikolskii V.G., Grakovich P.N., Dixon D.A.* // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 8. С. 65.
61. *Allayarov S.R., Ol'khov Yu.A., Loginova N.N., Sadiikov I.I., Tashmetov M.Yu.* // High Energy Chemistry. 2017. Т. 51. № 2. P. 79.
62. *Allayarov S.R., Olkhov Yu.A., Dixon D.A.* // J. Russian Laser Research. 2017. V. 38. № 5. P. 482.
63. *Frolov I.A., Allayarov S.R., Kalinin L.A., Dixon D.A., Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N.* // J. Russian Laser Research. 2018. V. 39. № 1. P. 98.
64. *Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Фролов И.А.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 3. С. 234.