

1. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Радиационная химия – область химии, в которой изучаются химические процессы, возбуждаемые действием ионизирующих излучений.

Радиационная химия зародилась в 1895-96 сразу же после открытия В. Рентгеном рентгеновского излучения, а А.Беккерелем - явления радиоактивности. Почернение фотопластинки под действием проникающего излучения явилось первым наблюдаемым радиационно-химическим процессом. Первые работы по радиационной химии были выполнены в 1899-1903 годах супругами М. Кюри и П. Кюри. В частности, ими была обнаружена способность лучей радия разлагать воду с образованием кислорода и водорода. В последующие годы наибольшее число исследований было посвящено радиолizu воды и водных растворов, что обусловлено интересом к биологическим эффектам радиации. В 1936 была предложена теория радиационно-химических реакций в газах, основную роль в которой играли свободные радикалы, возникающие вслед за ионизацией и возбуждением молекул. Активное развитие радиационной химии началось в

Эксплуатация ядерных реакторов и переработка ядерного горючего потребовали выяснения процессов разложения воды, химических превращений в технологических смесях, обладающих высокой радиоактивностью. Изучались процессы разложения воды, радиационная стойкость ядерного топлива, различных конструкционных материалов, химические превращения теплоносителей и замедлителей в ядерных реакторах, а также поведение высокорadioактивных веществ на всех этапах ядерного топливного цикла, начиная с производства и заканчивая переработкой отработанного ядерного топлива, хранением и захоронением радиоактивных отходов. В ходе решения этих прикладных вопросов был накоплен обширный экспериментальный материал и сделаны значительные научные открытия, например, был выяснен радикальный механизм радиолizu воды.

Существенная термодинамическая неравновесность, присущая радиационно-химическим процессам, исследование временных зависимостей их протекания превращают современную радиационную химию в своеобразный раздел кинетики элементарных химических процессов. В конце 50-х годов в связи с расширением знаний о радиационно-химических реакциях и созданием доступных и достаточно мощных источников ядерных излучений началось осуществление химико-технологических процессов путем воздействия излучений на перерабатываемые компоненты.

Основные задачи радиационной химии:

- исследование влияния ионизирующих излучений на состав и свойства различных материалов;
- разработка способов их защиты от разрушения;
- использование ионизирующих излучений в химической технологии для радиационно-химического синтеза органических соединений, в том числе высокомолекулярных (радиационная полимеризация), низкотемпературного окисления углеводородов кислородом воздуха и др.

Получение новых химических соединений путем действия излучения на химические системы составляет предмет радиационно-химического синтеза. При проведении экзотермических реакций воздействие сводится к снижению энергии активации; в эндотермических реакциях излучение поставляет энергию, необходимую для протекания реакции. Наиболее эффективно применение ионизирующего излучения для инициирования цепных процессов. К числу процессов радиационно-химического синтеза, происходящих по цепному механизму, относятся хлорирование, сульфидирование, окисление, сульфохлорирование и сульфоокисление, присоединение по двойной связи и др. Радиационное инициирование имеет ряд существенных преимуществ перед каталитическим или фотохимическим инициированием: устраняется необходимость введения инициирующих веществ и повышения температуры, достигается более равномерное инициирование по объему, облегчается выполнение ряда технических требований, обусловленных пожаро- и взрывоопасностью многих цепных процессов.

Одним из промышленных процессов радиационно-химического синтеза является получение бромистого этила путем прямого присоединения бромистого водорода к этилену, проводимое в растворе бромистого этила при воздействии гамма-излучения. Возможность проведения реакции практически при любых низких температурах позволяет избежать разложения малостабильных целевых продуктов и осмоления. Самостоятельной отраслью промышленной радиационной химией являются процессы радиационной модификации полимеров и вулканизации каучуков. Получение сшитого полимера в виде изделий и пленок представляет промышленное производство, налаженное в ряде стран.