

МЕЖДУНАРОДНЫЕ СИМПОЗИУМЫ “ИОНИЗИРУЮЩИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ И ПОЛИМЕРЫ”

© 2000 г. В. Я. Кабанов

Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

В период с 1994 по 1998 г. состоялись три Международных симпозиума “Ионизирующие излучения и полимеры”. Необходимо отметить, что такие специализированные симпозиумы прошли впервые. Ранее проблемы радиационной химии полимеров рассматривались на различных конференциях по химии высоких энергий или полимерной химии.

Первый симпозиум (IRaP94) проходил 14–19 ноября 1994 г. на острове Гваделупа (Франция), второй (IRaP96) 3–8 ноября 1996 г. там же и третий (IRaP98) в Германии (Дрезден) в период 19–24 сентября 1998 г. Симпозиумы были организованы Комиссионатом по Атомной энергии Франции (Атомный центр Сакле), Обществом исследования тяжелых ионов (Дармштадт, Германия), Институтом модификации поверхности (Лейпциг, Германия) и Университетом Антильских островов и Гвианы. Все симпозиумы проходили под патронажем Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ). Председателями симпозиумов были: первого – А. Ле Моель (Атомный центр Сакле, Франция) и Р. Спор (Общество исследований тяжелых ионов, Дармштадт, Германия), второго – А. Ле Моель и Дж. Пиро (Университет Нотр-Дам, Брюссель, Бельгия), третьего – Р. Менерт (Институт модификации поверхности, Лейпциг, Германия). В каждом симпозиуме участвовало около 100 специалистов из 28 стран. Наибольшее количество участников было из Франции и Германии. В симпозиумах приняли участие ряд известных ученых, долгие годы посвятивших разработке различных проблем, связанных с радиационной химией полимеров, среди них А. Чарльзби (Англия), А. Шапиро (Франция), Дж. Гарнетт (Австралия), Б. Рэнби (Швеция), М. Верхаймер (Канада), Т. Сциковски (Венгрия), И. Каэцу (Япония) и Я. Росяк (Польша). К сожалению, А. Чарльзби участвовал только в первом симпозиуме, незадолго до второго симпозиума он скончался. На втором симпозиуме с памятной речью, посвященной А. Чарльзби, выступил А. Шапиро, и участники симпозиума почтили память А. Чарльзби – одного из основоположников радиационной химии полимеров.

На каждом симпозиуме было представлено несколько обзорных докладов, 10–15 специальных

заказных докладов и 40 устных и столько же стеновых сообщений. Материалы симпозиумов опубликованы в журнале “Nuclear Instruments and Methods in Physics Research” (151B, 1999).

Симпозиумы в значительной степени были посвящены фундаментальным проблемам, связанным с изучением различных эффектов при взаимодействии разнообразных видов излучений (γ -лучи, электроны, плазма, УФ-излучение, лазеры и ускоренные ионы) с полимерами и получению новых модифицированных полимеров (гидрогели, мембранны, биоматериалы и т.п.).

Значительное место на симпозиуме уделено исследованию взаимодействия ускоренных тяжелых ионов с полимерами, прежде всего в связи с проблемами получения полимерных трехковых мембран.

На симпозиуме IRaP96 прочитана лекция С. Мачи (МАГАТЭ), посвященная новым тенденциям в радиационной технологии, и в первую очередь радиационной технологии полимеров. С Мачи осветил только сугубо прикладные аспекты радиационной технологии полимеров, связанные с выпуском новых полимерных материалов. В настоящее время в мире функционирует примерно 200 установок γ -излучения и 700 электронных ускорителей, которые используются главным образом в коммерческих целях. Докладчик отметил, что наиболее быстро расширяется использование электронных ускорителей. Наряду с традиционными направлениями радиационной технологии полимеров, связанными с радиационным сшиванием полимеров и отверждением полимерных покрытий на различных поверхностях, были отмечены новые достижения в радиационной химии и технологии полимеров. Созданы установки по синтезу высокотермостойких волокон из карбида кремния, которые получаются из облученного поликарбосиленана. Серьезные успехи достигнуты в производстве эффективных сорбентов на основе полых ПП-волокон для извлечения урана из морской воды. Разработаны способы получения и внедрены в практику различные полимерные биоматериалы с иммобилизованными лекарствами. Существенные достижения имеются в исследовании и производстве различных полимерных трехковых

мембран (Япония, Германия, Россия). Мембранные изготовлены путем облучения полимерных пленок ускоренными тяжелыми ионами с последующим травлением. Масштабы производства и ассортимент мембран расширяются. Разработаны способы получения радиационно спитого ПТФЭ путем облучения порошка полимера при повышенной температуре в инертной атмосфере. Из спитого ПТФЭ изготовлены прозрачные листы. Важным достижением является пуск крупномасштабного производства радиационно спитого латекса натурального каучука (Малайзия). Спitted латекс используется для производства медицинских изделий очень высокого качества.

Обзорный доклад А. Шапиро (Национальный центр научных исследований, Тийе, Франция), был посвящен сравнению действия излучений с различной линейной передачей энергии на полимеры. В обзорном докладе И. Каэцу (Кинки университет, Япония) приведены данные по использованию радиационной полимеризации мономеров в суперохлажденном состоянии для получения пористых биоактивных и биокатализитических мембран. Эти мембранные были использованы в качестве биосенсоров, биореакторов, диагностических систем и культиваторов клеток. В обзорном докладе Ч. Бакея (Университет, Бордо, Франция) рассмотрено использование радиационной прививочной полимеризации для синтеза гемосовместимых полимеров. Обзорный доклад Я. Росяка с соавт. (Институт прикладной радиационной химии, Лодзь, Польша) посвящен использованию гидрогелей в медицине. Сообщено, что гидрогелевые перевязочные материалы, полученные радиационным спшиванием, под названием AQUA-GEL или HDR выпускаются как коммерческие продукты.

Разрабатываются и другие материалы. Так, Я. Росяк награжден МАГАТЭ за активную работу по внедрению радиационно спитых гидрогелей в медицинскую практику. В обзорном докладе В. Милинчука (Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова", Обнинский филиал) рассмотрена фоторадиационная химия полимеров. Использование электронных пучков для синтеза "умных" (intelligent, smart) полимеров и электропроводящих пленок на основе диацетиленовых мономеров – тема обзорного доклада Х. Омичи (Радиационно-химический центр, Такасаки, Япония). Необходимо отметить обзорный доклад Р. Кло с соавт. (Национальная лаборатория Сандия, Альбукерк, США), посвященный влиянию кислорода на радиационную стабильность полимеров. Х. Нго с соавт. (Компания ЛЕТИ, Франция) представил данные по использованию различных излучений в литографии для получения полупроводниковых материалов. М. Спотхайм-Мауриц с соавт. (Центр молекулярной биофизики, Орлинс, Франция) рас-

смотрел некоторые проблемы радиолиза ДНК. А. Чарльзи (Королевский колледж, Свиндон, Англия) высказал некоторые соображения о дальнейшем использовании ионизирующих излучений. Так, важным является применение излучений для получения модифицированных полимеров с заданными свойствами, а также для решения медицинских, экологических и сельскохозяйственных проблем. Прозвучал призыв к сотрудничеству ученых, работающих над использованием излучений.

Далее тематику симпозиумов целесообразно сгруппировать и рассмотреть по отдельным направлениям, которые на них были представлены.

1. Механизм радиолиза полимеров

Это направление не было доминирующим на симпозиумах. Здесь следует отметить доклады В. Фельдмана (Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова", Обнинский филиал), А. Зезина (Институт полимерных синтетических материалов, Москва, Россия) и В. Милинчука с соавт. (Институт атомной энергетики, Обнинск, Россия), посвященные селективности радиационно-химических процессов, реакциям катион-радикалов в облученных полимерах и механизму радиолиза различных сцинцилляторов на основе ПС.

Следует отметить доклад Т. Сегучи с соавт. (Радиационно-химический центр, Такасаки, Япония), в котором рассмотрена старая и дискуссионная проблема о влиянии различных видов излучений на полимеры. Авторы создали специальную камеру для обработки полимеров (ПЭ, ПММА) излучениями с различной линейной передачей энергии. При этом строго соблюдалась одинаковость дозы облучения, что является весьма существенным. Изучены механические свойства облученных полимеров, содержание гель фракции, кристалличность, количество двойных связей и ММР. Влияние линейной передачи энергии на эти характеристики не обнаружено. Таким образом, при изучении влияния различных видов излучений на полимеры важным является выбор тех характеристик, на которые это влияние должно быть наиболее существенным.

2. Процессы, происходящие в полимерах под действием тяжелых ионов. Полимерные трековые мембранны

Это направление на симпозиумах было представлено достаточно широко. Существенно важным является открытие новых эффектов, которые наблюдаются только при облучении полимеров тяжелыми ионами, а также создание и исследование новых типов полимерных трековых мембранных.

В докладах П. Апеля с соавт. (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия), М. Крамера с соавт. (Общество исследований тя-

желых ионов, Дармштадт, Германия), С. Боуффарда с соавт. (Лаборатория центра атомной энергии, Кен, Франция), И. Каплана (Институт физики, Мехико, Мексика), Г. Жданова с соавт. (Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Обнинский филиал) и А. Мачулы с соавт. (Институт атомной энергетики, Обнинск, Россия) рассматривались различные процессы в треке при облучении полимеров ускоренными тяжелыми ионами, распределение энергии в треке и роль линейной передачи энергии. Определены размеры треков при облучении полимеров ускоренными ионами от аргона до урана. Показано, что радиационное повреждение простирается на значительное расстояние от сердцевины трека. Определен свободный объем в латентном треке.

В докладах Г. Марлетты с соавт. (Университет, Катания, Италия), А. Бoudека с соавт. (Атомный центр Сакле, Франция), Т. Стекенрейтера с соавт. (Общество исследований тяжелых ионов, Дармштадт, Германия), Е. Баланцы с соавт. (Общество исследований тяжелых ионов, Дармштадт, Германия), В. Ширковой и С. Третьяковой (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия), О. Паглиси с соавт. (Университет, Катания, Италия), Б. Сандквиста с соавт. (Университет, Уппсала, Швеция) и Л. Чаддerton'a с соавт. (Институт индустриальных технологий, Линд菲尔д, Австралия) исследованы различные эффекты при облучении полимеров ускоренными тяжелыми ионами. Обнаружено образование фазы SiO_xC_y при облучении полидиметилсилоксана, а также интенсивное дегидрофторирование и образование двойных и тройных связей при облучении фторсодержащих полимеров. Обнаружено образование ацетилена и алкинов при облучении некоторых полимеров, чего не наблюдается при облучении полимеров излучениями с низкой линейной передачей энергии (γ -лучи или электроны). Установлено, что облучение ПММА сопровождается появлением тонкой пленки аморфного углерода, а облучение полиимида ведет к появлению аморфной фазы углерода. Исследовано образование различных дефектов и кратеров при облучении полимеров ускоренными ионами. Отмечено что облучение некоторых полимеров ускоренными ионами с повышенной энергией сопровождается образованием фуллеренов.

В ряде докладов рассматривались различные проблемы, связанные с производством полимерных трековых мембран. В докладах Х. Траутманн (Общество исследований тяжелых ионов, Дармштадт, Германия) и Т. Стекенрейтера с соавт. (Техническая высшая школа, Дармштадт, Германия) отмечалось, что подбором условий облучения и травления латентных треков в полимерах можно получать трековые мембранны с равномер-

ным расположением пор, практически цилиндрической формы. К. Дебрессе с соавт. (Университет, Лувен, Бельгия), С. Третьякова и В. Ширкова (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия) сообщили о разработке трековых мембран с высокой химической и термической стойкостью на основе фторсодержащих полимеров. В докладах В. Дмитриева (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия) и Р. Легре с соавт. (Университет, Лувен, Бельгия) описаны методы получения полимерных трековых мембран с очень малыми порами и сферы их применения (биотехнология, стерилизация и т.д.). Следует отметить, доклад К. Пастернака (Университет, Лондон, Англия), который привел данные о сходстве полимерных трековых мембран, имеющих узкие поры, с биологическими мембранами. Использованию полимерных трековых мембран, как матриц для получения металлических и полупроводниковых наноматериалов, посвящены доклады Л. Пиро (Университет, Лувен, Бельгия) и С. Чакарварти (Инженерный колледж, Куруксхерта, Индия).

3. Использование ионизирующих излучений для модификации поверхности полимеров

Это направление представлено прежде всего исследованиями влияния плазмы и лазерного излучения на поверхность полимеров. Следует отметить доклад М. Верхаймера с соавт. (Политехническая школа, Монреаль, Канада), в котором продемонстрировано очень эффективное окисление поверхности полимеров вакуум-ультрафиолетовым излучением, генерируемым плазмой. Л. Кравец с соавт. (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия) сообщила, что с помощью плазмы можно менять размер пор в трековых мембранных. С. Лазар с соавт. (Университет, Бордо, Франция) и Е. Креутц с соавт. (Техническая высшая школа, Аахен, Германия) проанализировали с помощью различных физико-химических методов разнообразные процессы, происходящие на поверхности полимеров при их облучении экспериментальными лазерами. Обнаружено образование субмикронных периодических структур.

4. Радиационная прививочная полимеризация и радиационная полимеризация

Прежде всего следует отметить значительное число докладов, посвященных полимерным мембранам, полимерным биоматериалам и гидрогелям.

Следует указать, в частности, на доклад А. Сафраны (Институт изотопов Венгерской академии наук, Будапешт, Венгрия), которая проанализировала некоторые преимущества радиационно-химических методов получения полимерных биоматериалов и мембран по сравнению с традиционными. В докладах Х. Бакей (Университет, Бордо, Франция), Дж. Пиро с соавт. (Университет,

Нотр-Дам, Бельгия), Д. Оа с соавт. (Университет, Алабама, США) и В.Я. Кабанова с соавт. (Институт физической химии РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия) были представлены данные об использовании радиационно-химических методов для нанесения коллагена на поверхность протезов, модифицирования поверхности различных полимеров с целью ускорения роста эндотелиальных клеток, регулирования пористости губчатого углерода, используемого как носитель лекарств и получения полимерных биоматериалов с применением биологически-активных веществ, выделенных из медицинских пиявок. Целый ряд докладов посвящен использованию радиационной прививочной полимеризации для модифицирования полимерных мембран. В докладах Х. Омичи с соавт. (Радиационно-химический центр, Такасаки, Япония), Н. Ребер с соавт. (Общество исследований тяжелых ионов, Дармштадт, Германия), Н. Штанько, В.Я. Кабанова и П.Ю. Апеля (Институт физической химии РАН, Москва, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия) представлены результаты модифицирования полимерных трековых мембран путем прививки "умных" полимеров. Получены термочувствительные мембранны.

Следует отметить доклад Н. Бетц (Атомный центр, Сакле, Франция), посвященный постпрививочной полимеризации, инициируемой в латентных треках, образованных при облучении полимеров ускоренными ионами, в котором обсуждались особенности такого инициирования.

Е. Хегази и А. Дессоуки с соавт. (Радиационно-химический центр, Насер, Египет) доложили об использовании смесей мономеров для получения ионообменных мембран путем радиационной прививки. Проведены детальные исследования по изучению ионообменных свойств полученных мембран по отношению к различным ионам металлов в водных растворах.

В докладе В.Я. Кабанова с соавт. (Институт физической химии РАН, Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия) рассмотрено модифицирование поли(винилтриметилсилоана) путем радиационной прививочной полимеризации. Следует отметить доклад Б. Ренби (Королевский институт технологий, Стокгольм, Швеция), который посвящен фотохимической прививочной полимеризации мономеров в непрерывном варианте на различных полимерных поверхностях.

В области радиационной полимеризации следует отметить доклад Х. Омичи с соавт. (Радиационно-химический центр, Такасаки, Япония), посвященный развитию метода получения искусственных красных кровянных клеток путем радиационной полимеризации фосфолипидов, содержащих активные двойные связи. В докладе К. Лоучи с соавт. (Университет, Лилль, Франция) представлены

данные по использованию радиационной полимеризации для получения пленок на основе жидких кристаллов. Основным преимуществом радиационной полимеризации в данном случае является высокая степень контроля морфологии полученных пленок. М. Шейкли с соавт. (Университет, Мериленд, США) доложил об изучении кинетики радиационной твердофазной полимеризации тонких слоев диацетиленов. И.М. Баркалов с соавт. (Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия) представили результаты радиационной криополимеризации и полимеризации цианидов. По радиационному отверждению полимерных покрытий следует отметить доклады Х. Декера (Лаборатория фотохимии Национального центра научных исследований, Милюза, Франция), Т. Шерцера (Институт модифицирования поверхности, Лейпциг, Германия), У. Мюллера (Университет, Халле-Виттенберг, Германия) и М. Кунца с соавт. (Корпорация Киба, Швейцария) по использованию липофильных иодониевых солей и комплексов бороорганических соединений с красителями в качестве эффективных фотоинициаторов, работающих в широком диапазоне длин волн. Приведены данные по использованию УФ-лазеров для сверхбыстрого отверждения покрытий. На симпозиуме IRaP96 Дж. Гарнетт (Университет, Сидней, Австралия) информировал участников, что впервые в мире Австралийский резервный банк выпустил денежные банкноты, полученные с применением радиационного отверждения покрытий.

Серия докладов на симпозиумах посвящена использованию радиационно-химических методов для получения полимерных гелей. Следует отметить доклад П. Улански с соавт. (Институт прикладной радиационной химии, Лодзь, Польша), в котором описано получение полимерных наногелей путем импульсного облучения циркулирующего водного раствора гидрофильного полимера (доза в импульсе высокая). В этом случае имеет место внутримолекулярное сшивание, способствующее образованию наногеля. Доклады И. Яника с соавт. (Институт прикладной радиационной химии, Лодзь, Польша) и А. Майали с соавт. (Атомный исследовательский центр, Тромбей, Индия) посвящены детальному исследованию механизма радиолиза и сшивания в водном растворе "умного" термочувствительного полимера – поливинилметилового эфира. Установлено, что при высокой мощности дозы облучения можно получить гель этого полимера с быстрым фазовым переходом при 37°C.

5. Радиационная стабильность полимеров

По этому направлению было немного докладов. Следует отметить доклады Г. Спадаро с соавт. (Университет, Палермо, Италия), Ф. Басфари с соавт. (Институт атомной энергии, Эр-Риад,

Саудовская Аравия), А. Салины с соавт. (Технологический университет, Санкт-Петербург, Россия) и З. Загорски (Институт ядерной химии и технологии, Варшава, Польша) по детальному изучению радиационной стабильности ПП. Доклад М.И. Чипары с соавт. (Институт физики и технологии материалов, Бухарест, Румыния) посвящен подробному изучению радиолиза ПЭТФ. Б. Бриксман с соавт. (Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Обнинский филиал) доложил о стандартизации испытаний полимеров в условиях, моделирующих обстановку в космическом пространстве. С. Хатипов с соавт. (Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я Карпова", Обнинский филиал) рассказал о развитии релаксационной модели электропроводности облученных полимеров. Т. Сциковски с соавт. (Технический университет, Будапешт, Венгрия) осветил проблему использования электронных ускорителей для переработки полимерных отходов.

Симпозиумы показали, что интерес к различным проблемам радиационной химии полимеров не ослабевает, однако за последние годы произошла некоторая трансформация подходов и изменение направлений исследований. Прежде всего существенно возросли масштабы исследований по изучению процессов, происходящих при взаимодействии полимеров с ускоренными тяжелыми ионами в связи с открытием новых эффектов и производством полимерных трековых мембран, ассортимент и масштабы производства которых возрастают. Это направление имеет достаточно серьезную финансовую поддержку со стороны как государства, так и частных компаний. Функционируют крупнейшие в мире ускорители тяжелых ионов во Франции (Атомный центр, Сакле), Германии (Общество исследований тяжелых ионов, Дармштадт), Японии (Радиационно-химический центр, Такасаки) и России (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна). Активно ведутся работы по модифицированию трековых мембран. Начала развиваться радиационная химия "умных" полимеров. Серьезные успехи достигнуты в использовании радиационной химии для получения биоматериалов. На симпозиумах четко были

продемонстрированы некоторые преимущества радиационно-химических методов получения полимерных биоматериалов (гидрогели, модифицированные полимеры и т.д.) по сравнению с традиционными. Некоторые полимерные биоматериалы, полученные с использованием радиационно-химических методов, стали коммерческими продуктами. Ассортимент таких материалов будет расширяться.

Симпозиумы показали, что продолжает активно развиваться направление, связанное с радиационным отверждением полимерных покрытий на различных поверхностях. Особенно существенной является разработка новых эффективных фотоинициаторов и новых источников излучения. Работы в этом направлении быстро внедряются в практику. На симпозиумах обсуждались проблемы, связанные с использованием различных источников излучений в литографии.

К сожалению, в симпозиумах не принимали участие ученыe из Китая, хотя хорошо известно, что радиационная химия полимеров в этой стране развивается весьма успешно.

Работы по изучению радиационной стабильности полимеров были немногочисленны и они касались главным образом радиолиза ПП, который часто используется в изделиях медицинской техники, подвергающихся радиационной стерилизации. Не ослабевает интерес к исследованию тонких механизмов радиолиза ДНК.

Необходимо отметить очень широкое использование современной экспериментальной техники (атомная силовая микроскопия, ИК-фурье-спектроскопия с набором компьютерных программ, фотоэлектронная спектроскопия, масс-спектрометрия в различных вариантах и т.п.). во многих работах, доложенных на симпозиумах. Симпозиумы были хорошо организованы и в конце некоторых из них проводились круглые столы, посвященные использованию ионизирующих излучений для получения новых полимерных материалов и новым методам исследований. На симпозиумах присутствовали представители частных компаний, заинтересованных в коммерческом использовании научных достижений. Ввиду актуальности проблемы решено проводить аналогичные симпозиумы раз в два года.