

Современное состояние радиационной технологии

А.К.Пикаев

*Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 335 – 1778*

Представлен обзор направлений развития современной радиационной технологии. Рассмотрены источники ионизирующего излучения и основные практически важные процессы, протекающие под действием такого излучения. Показано, что радиационные методы успешно применяются для модифицирования материалов, стерилизации медицинских изделий, решения экологических задач, обработки пищевых продуктов, в аппарато-строении и др. Особое внимание обращено на процессы, реализованные в опытно-промышленном и промышленном масштабах.

Библиография — 548 ссылок.

Оглавление

I. Введение	609
II. Источники ионизирующих излучений	610
III. Радиационное модифицирование материалов	612
IV. Радиационная полимеризация	615
V. Радиационная деструкция	620
VI. Радиационная стерилизация медицинских изделий	621
VII. Использование для охраны окружающей среды	623
VIII. Радиационная обработка пищевых продуктов	627
IX. Радиационно-физическая технология	628
X. Другие применения	629
XI. Технологическая дозиметрия ионизирующих излучений	630
XII. Заключение	631

I. Введение

Радиационная технология изучает, разрабатывает и совершенствует методы, приемы и устройства, в которых используются ионизирующие излучения. Радиационные методы применяются при изготовлении или улучшении свойств материалов, предметов потребления, средств производства и т.п., а также для решения экологических, некоторых ядерно-технологических и ряда других проблем. Радиационная технология — сравнительно новая область. Первые радиационные процессы (радиационная стерилизация медицинских изделий и радиационное сшивание полиэтиленовой изоляции проводов) были внедрены в промышленность в середине 1950-х годов,¹ так что становление и развитие радиационной технологии как отдельной области произошло в последние 35–40 лет.

Несмотря на столь короткий срок, в рассматриваемой области к настоящему времени уже достигнуты определенные успехи. Об этом свидетельствуют обширная научная и научно-техническая литература, включающая тысячи статей

и обзоров, многочисленные авторские свидетельства и патенты, специальные книги^{1–64} и брошюры серии «Радиационно-химическая технология»,^{65–87} представительные форумы специалистов, организуемые в различных странах (в частности, международные конференции по радиационной технологии, проводимые каждые два-три года).^{88–96}

Радиационная технология в настоящее время занимает еще сравнительно скромное место в общем объеме промышленного и сельскохозяйственного производства. Темпы роста производства продукции радиационными методами высоки — $\sim 15 \div 20\%$ в год. Так, за рубежом с использованием радиационных методов ежегодно выпускается продукция на сумму около десяти миллиардов американских долларов. В недалеком будущем это может привести к тому, что промышленные радиационные процессы станут успешно конкурировать с обычными процессами.

Радиационная технология подразделяется на радиационно-химическую, радиационно-физическую и радиационно-биологическую. Современная радиационно-химическая технология развивается главным образом в следующих направлениях: 1) радиационное модифицирование материалов (преимущественно полимерных); 2) радиационная полимеризация, в том числе радиационное отверждение и радиационная прививочная полимеризация; 3) радиационная деструкция (в основном полимерных материалов); 4) экология. Главными направлениями радиационно-биологической технологии являются радиационная стерилизация медицинских изделий и радиационная обработка пищевых продуктов. К радиационно-физической тех-

А.К.Пикаев. Член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией радиационной химии ИФХ РАН.

Область научных интересов: радиационная химия, радиационная технология.

Дата поступления 17 февраля 1995 г.

нологии относятся радиационное легирование полупроводников, ионная имплантация, радиационная обработка изделий электронной техники и т.п. Однако резкой границы между рассматриваемыми разделами радиационной технологии не существует. Общим для всех этих разделов является радиационное аппаратостроение (конструирование и строительство источников ионизирующих излучений и радиационных установок) и технологическая дозиметрия ионизирующих излучений.

К радиационно-химической технологии примыкают такие области радиационно-биологической технологии, как радиационная стерилизация медицинских изделий и препаратов и радиационная обработка пищевых продуктов. Составной частью этих проблем являются радиационная стойкость полимерных материалов, из которых изготовлены медицинские изделия, и лекарственных препаратов, качественное и количественное определение состава веществ, образующихся в пищевых продуктах при их облучении, и идентификация облученных продуктов. Общими задачами радиационно-химической и радиационно-физической технологий являются увеличение коррозионной стойкости металлов и сплавов при ионной имплантации, радиационное легирование полупроводников и т.п.

Данная статья представляет собой обзор современного состояния радиационной технологии, причем особое внимание обращается на процессы, реализованные в опытно-промышленном и промышленном масштабах. Она написана преимущественно на основе данных, опубликованных в последние 10–15 лет.

II. Источники ионизирующих излучений

В радиационной технологии используются следующие источники ионизирующих излучений: источники γ -излучения ^{60}Co и в меньшей степени ^{137}Cs , электронные ускорители, источники β -излучения $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$, ионные имплантаторы, ядерные реакторы (очень редко).

1. Источники γ -излучения ^{60}Co

γ -Облучатели используются преимущественно для радиационной стерилизации медицинских изделий и (в меньшей степени) для радиационной обработки пищевых продуктов. В настоящее время в мире функционирует свыше 180 промышленных γ -облучателей на основе ^{60}Co . Активность ^{60}Co в одном γ -облучателе достигает 10 МКи. Крупнейший зарубежный производитель и поставщик промышленных γ -облучателей на основе ^{60}Co — канадская фирма «Nordion International Inc.». Современные промышленные облучатели размещены в специально оборудованных зданиях и, как правило, автоматизированы.

2. Электронные ускорители

В настоящее время общее количество электронных ускорителей, используемых в радиационной технологии (включая исследовательские установки) достигает 1000. Энергия электронных пучков, генерируемых электронными ускорителями, лежит в области 0.15–10 МэВ. Пучки с энергией менее 0.15 МэВ почти не используются в связи с их крайне малой проникающей способностью. При энергиях выше 10 МэВ становится заметным появление наведенной радиоактивности в облучаемых объектах.

Промышленные электронные ускорители можно разделить на три группы.⁹⁷

1. Низкоэнергетические ускорители с энергией электронов 0.15–0.5 МэВ и мощностью пучка до 300–350 кВт. В табл. 1 приведены характеристики ускорителей, выпускаемых в разных странах.^{1,98} В настоящее время в мире функционирует свыше 400 таких машин, причем более 250 из них исполь-

зуются в промышленности. Они применяются главным образом для отверждения покрытий, обработки поверхностей и пленочных изделий.

В свою очередь низкоэнергетические ускорители можно разбить на три подгруппы:¹⁰⁰ со сканирующим пучком, с протяженным катодом и многокатодные. К первой подгруппе относятся, например, ускорители типа «Аврора», ко второй — ускорители типа «Electrocurtain» и к третьей — ускорители типа «BroadBeam». Отметим, что в последние годы разрабатываются многокатодные ускорители с мощностью до 400–500 кВт и шириной пучка до 3.2 м.¹⁰⁰

2. Среднеэнергетические ускорители с энергией электронов 0.5–5 МэВ и мощностью пучка до 300–350 кВт. В мире функционирует свыше 500 таких машин. Параметры ускорителей этой группы представлены в табл. 2.^{1,49,50,101–104}

За рубежом среди ускорителей рассматриваемой группы наиболее распространены ускорители типа «Dynamitron»; около 150 таких машин функционировало в 1990 г.¹⁰⁵ Среди ускорителей, изготавливаемых в России, наиболее распространены ускорители типа ЭЛВ (к настоящему времени произведено около 70 таких машин)¹⁰⁶ и ИЛУ (изготовлено 23 машины этого типа)¹⁰⁷. Институтом ядерной физики СО РАН разрабатываются ускоритель типа ЭЛВ-6М (энергия электронов 0.5–1.0 МэВ и максимальная мощность пучка 200 кВт) и ускоритель «Торч» (энергия 0.5–1.0 МэВ, максимальная мощность пучка 500 кВт).¹⁰⁸ В США разрабатывается индукционный электронный ускоритель с мощностью пучка до нескольких мегаватт.¹⁰⁹

Среднеэнергетические ускорители применяются во многих областях радиационной технологии: для сшивания полиолефиновой кабельной изоляции, для производства термоусаживающихся изделий и пенополиэтилена, для вулканизации компонентов шин, очистки сточных вод и выбросных газов и др.

3. Высокоэнергетические ускорители с энергией электронов 5–10 МэВ и мощностью пучка до 100 кВт. Это преимущественно линейные ускорители; в радиационной технологии используется около 30 таких машин. Параметры некоторых из них приведены в табл. 3.^{1,50,98,110–115} Они применяются для радиационной стерилизации медицинских изделий и (в меньшей степени) радиационной обработки пищевых продуктов.

На современном этапе развития радиационной технологии электронные ускорители используются значительно шире, чем источники γ -излучения. Это обусловлено большей радиационной безопасностью и большей мощностью электронных ускорителей. Темпы развития электронно-лучевых процессов иллюстрируются рис. 1, на котором показан рост количества электронных ускорителей, изготовленных японской фирмой «Nissin-High Voltage Co., Ltd.» для радиационной технологии в 1971–1991 гг.¹⁰⁴

3. Другие источники

Источники β -излучения $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ находят применение в радиационно-физической технологии, главным образом для обработки поверхности полупроводниковых изделий. Для этих целей используют также ионные пучки, причем наиболее распространены ионные имплантаторы. Например, в Японии в 1987 г. функционировало около 800 имплантаторов.¹¹⁶ Ядерные реакторы как источники ионизирующего излучения применяются только в радиационном легировании полупроводников.³⁵

В последние годы обсуждается и исследуется возможность применения тормозного рентгеновского излучения с максимальной энергией 5 МэВ, генерируемого электронными ускорителями с мощностью пучка 200–300 кВт.^{113,117–122} Пучок электронов с энергией 5 МэВ и мощностью 200 кВт при торможении в металле с высоким атомным номером (например, тантале) может генерировать

Таблица 1. Характеристики низкоэнергетических электронных ускорителей

Тип ускорителя	Изготовитель	Энергия, МэВ	Мощность, кВт	Ширина пучка, м
ESH	Polymer-Physik (Германия)	0.15–0.28	До 56	0.22–2.5
EPS	Nissin-High Voltage Co., Ltd. (Япония)	0.3	7.5	0.45
		0.3	19.5	1.2
		0.3	30	1.8
Аврора-2	НИИЭФА, (Россия) ^a	0.3–0.5	25	0.5–2.0
ЭОЛ-400	Радиотехнический институт (Россия)	0.4	14	До 2.0
Electrocurtain	Energy Sciences Inc. (США)	0.15–0.3	До ~100	0.5–2.0
BroadBeam	RPC Industries (США)	0.15–0.3	До 360	0.3–2.5
LEA ^b	Institute of Surface Modification (Германия)	0.15–0.2	До 60	До 1.5
Электрон-16	НИИЭФА (Россия) ^a	0.25–0.3	30	До 2.0
ТУР-М	НТЦ «Энергия» (Россия)	0.15–0.28	10	До 1.8
Астра-11	НПО «Астрофизика» (Россия)	0.2–0.3	25	0.6 ^c
Тапир	Фирма «Текра» (Россия)	0.3	30	1.2–2.1
Кенгуру	»	0.25	5	0.36
Финвал ^d	»	0.3	150	6.0 ^e

^a Научно-исследовательский институт электрофизической аппаратуры им. Д.В.Ефремова, Санкт-Петербург.^b По данным работы ⁹⁹.^c Последовательное расположение модулей с такими параметрами позволяет образовать производственную линию любой ширины.^d Проект, предназначенный для создания ускорителя с несколькими выпускными окнами; параметры приведены для машины с 12 окнами.^e Площадь сечения пучка, м².

Таблица 2. Параметры среднеэнергетических электронных ускорителей

Тип ускорителя	Изготовитель	Энергия, МэВ	Максимальная, мощность, кВт
Электронный трансформатор ЭЛТ ^a	Институт ядерной физики СО РАН (Россия)	1.5–2.2	15
Электронный трансформатор ЭЛВ	Институт ядерной физики СО РАН и Московский завод им. Владимира Ильича (Россия)	0.2–2.5	~100
Резонаторный линейный ускоритель ИЛУ	То же	0.5–2.5	30
Трансформатор с изолированным сердечником ICT ^a	High Voltage Engineering Corp. (США)	0.3–2.5	125
Трансформатор с изолированным сердечником FDJ	Research Institute of Automation for Machine-Building Industry (КНР)	0.3–1.2	24
«Электрон» (типа Кокрофта–Уолтона)	НИИЭФА (Россия)	0.75–2.5	~100
EPS (типа Кокрофта–Уолтона)	Nissin-High Voltage Co., Ltd. (Япония)	0.8–5.0	~150–200
Dynamitron	Radiation Dynamics Inc. (США)	0.55–5.0	~200

^aВыпуск этих ускорителей прекращен.

Таблица 3. Параметры линейных электронных ускорителей, используемых в радиационной технологии

Марка ускорителя	Изготовитель	Энергия, МэВ	Мощность, кВт
ЛУЭ-8-5В	НИИЭФА (Россия)	8	5
ЛУЭ-8-15С	То же	8	15
УЭЛВ-10-10 (Электроника-10-10)	НПО «Торий» (Россия)	10	10
CIRCE II	MeV Industrie (Франция)	10	20
CIRCE III	То же	5 и 10	20 при 5 МэВ; 10 при 10 МэВ
EB10	Scanditronix AB (Швеция)	10	30
IMPELA	AECL Accelerators (Канада)	10	50
Rhodotron	Ion Beam Applications S.A. (Бельгия)	5 и 10	30 при 5 МэВ; 50 при 10 МэВ (см. ^а)

^а Указаны гарантированные мощности пучка; ожидается, что может быть достигнута мощность 100 кВт.

пучок тормозного рентгеновского излучения мощностью ~15 кВт (при учете только излучения, имеющего то же направление, что и поток электронов), что эквивалентно мощности γ -излучения ^{60}Co с активностью ~1 МКи. Однако рентгеновский пучок может быть использован более эффективно (примерно в 1.5–2.5 раза ¹¹⁸), чем γ -излучение, поскольку ^{60}Co излучает γ -кванты изотропно, т.е. по всем направлениям.

Возможные области применения тормозного рентгеновского излучения — радиационная стерилизация медицинских изделий и радиационная обработка пищевых продуктов. Уже несколько установок на базе электронных ускорителей оборудованы соответствующими преобразователями электронного пучка в тормозное рентгеновское излучение,¹¹³ а одна установка с ускорителем типа Кокрофта–Уолтона (энергия электронов 5 МэВ, мощность пучка 150 кВт), принадлежащая компании «Radia Industry Co., Ltd.» (Япония), с 1992 г. используется на коммерческой основе.¹²¹

III. Радиационное модифицирование материалов

Радиационное модифицирование материалов — это направленное полезное изменение их свойств в результате облучения. Наиболее часто ионизирующее излучение применяется для модификации полимеров, поскольку вследствие высокой

молекулярной массы полимера даже сравнительно небольшие дозы могут вызвать существенное изменение его свойств.

Самым важным в практическом отношении радиолитическим превращением в полиолефинах является сшивание. Сшивание используется в разнообразных промышленных процессах, таких как модифицирование полиолефиновой изоляции кабелей и проводов, изготовление упрочненных и термоусаживающихся пленок, трубок и фасонных изделий, получение пенополиэтилена и (в значительно меньшем объеме) пенополипропилена, вулканизация эластомеров и изделий из них (компонентов шин, полисилоксановых каучуков с целью изготовления на их основе термостойких самослипающихся электроизоляционных лент и резиностекло-ткани, латекса натурального каучука, резиновых перчаток и др.).

1. Производство кабелей и проводов с радиационно-сшитой изоляцией

Радиационное сшивание полиолефинов приводит к повышению их механической прочности, термостойкости, улучшению электроизоляционных свойств (особенно при высоких температурах) и т.п. По этой причине рассматриваемый процесс широко применяется в производстве кабелей и проводов.^{1,5,6,10,17,20,50,79,123}

Впервые радиационное сшивание полиолефиновой изоляции было осуществлено в США в 1950-е годы. В настоящее время в число стран, где используется этот процесс, входят Япония, Англия, Франция, Германия, КНР и ряд других стран. В бывшем Советском Союзе действовало 16 промышленных линий с ускорителями электронов типа ЭЛВ и ИЛУ (суммарная мощность ~0.5 МВт).^{97,123} Значительная часть этих линий находится на заводе «Беларуськабель» (Белоруссия); их годовая максимально возможная производительность равна 160–180 тыс. км проводов с сечениями 0.12–6.0 мм² (см.¹²⁴). В Японии ~12% производимой изоляции является радиационно-сшитой.¹²⁵

Радиационным методом модифицируют преимущественно полиэтиленовую изоляцию и изоляцию из поливинилхлорида. В меньших количествах радиационной обработке подвергается изоляция из поливинилиденфторидов, хлорсульфированного полиэтилена, этилен-пропиленового терполимера, сополимера этилена с тетрафторэтиленом и др. Недавно в качестве изоляции стал использоваться радиационно-сшитый полиуретан.¹²⁶

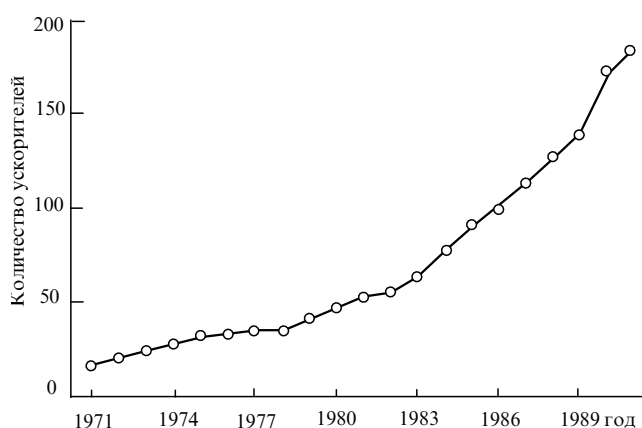


Рис. 1. Рост производства электронных ускорителей японской фирмой «Nissin-High Voltage Co., Ltd.»

Источниками ионизирующего излучения, применяемыми для облучения проводов и кабелей, являются главным образом электронные ускорители с энергией 0.3–5 МэВ и мощностью до 100–150 кВт. Доза, необходимая для сшивания зарубежных сортов полиэтилена, составляет 0.2–0.4 МГр,¹²⁷ отечественного кабельного полиэтилена — 0.5 МГр.¹²³ Указанная доза может быть заметно снижена путем введения в полиэтилен сенсибилизаторов. Такими сенсибилизаторами являются дипропаргилсукцинат (использование его в качестве добавки приводит к снижению дозы облучения до 0.1–0.12 МГр),¹²⁸ триметилпропантриакрилат и триметилпропантриметилакрилат,¹²⁹ алкиламины и некоторые аминспирты¹³⁰ и др.

Использование сенсибилизаторов особенно важно в случае поливинилхлоридной изоляции, поскольку при сравнительно больших дозах (выше ~60 кГр¹³¹) этот полимер претерпевает заметную деструкцию. Для него в качестве сенсибилизирующих добавок предлагались триаллилцианурат,¹³² тетраэтиленгликольдиметакрилат¹³³ и др.

Важной научно-технической проблемой, возникающей в связи с применением проводов и кабелей с радиационно-сшитой изоляцией при повышенных температурах, является необходимость ингибирования процессов термоокисления изоляционного полимерного материала. Это термоокисление может быть подавлено введением в полимер специальных веществ — антиоксидантов. В случае полиэтилена антиоксидантами являются некоторые фенольные соединения (например, 1,1,3-трис-(2-метил-4-гидрокси-5-третбутилфенил)бутан), ароматические амины (например, *N,N'*-дифенил-*n*-фенилендиамин) и серосодержащие органические вещества (например, 4,4-тио-бис-(6-третбутил-3-метилфенол)).^{134–138}

Однако антиоксиданты, реагируя со свободными радикалами, образующимися при облучении полимера, увеличивают дозу, необходимую для сшивания. В этом отношении сераорганические антиоксиданты лучше фенольных соединений, поскольку их использование приводит к значительно меньшему возрастанию дозы.¹³⁷ Отметим, что в России разработаны добавки, служащие одновременно сенсибилизаторами и антиоксидантами.¹²³

Важной задачей является обеспечение пожаробезопасности кабельных изделий с радиационно-сшитой полимерной изоляцией. Добавками, повышающими пожаробезопасность (их называют антипиренами), служат декабромдифенилоксид, тетрабромбисфенол, конденсированный бромацеталлин и гидроксид алюминия.^{137,139–141} Конденсированный бромацеталлин (его молекула содержит 1–10 бромацеталлиновых звеньев и 2–4 атома брома) особенно эффективен для защиты хлорированного полиэтилена и этиленпропиленового терполимера.^{141,142} Кроме того, он является антиоксидантом и обеспечивает радиационную стойкость полимера до 10 МГр. Это обусловлено его прививкой к полимерной цепи при облучении.

Радиационное сшивание полимеров имеет ряд преимуществ перед химическим с использованием пероксидов в качестве инициаторов.¹⁴³ Среди них — лучшие эксплуатационные характеристики продукта, меньшая стоимость процесса, более низкие энергетические затраты, выигрыш в рабочих площадях. Это явилось причиной того, что провода и кабели с радиационно-сшитой полимерной изоляцией производятся промышленностью многих стран. Они находят применение в системах связи, военной и космической технике, электронном и компьютерном оборудовании, автомобильных электрических системах, ядерных реакторах и др.^{20,131,139–141,144,145}

2. Изготовление упрочненных и термоусаживающихся изделий

Вторым реализованным в промышленности радиационно-химическим процессом, базирующимся на сшивании полимеров (главным образом полиэтилена), является изготовление упрочненных и термоусаживающихся изделий. Среди них — термоусаживающиеся пленки, ленты, мешки, трубки, трубы, шланги, манжеты и изделия более сложной конфигурации, применяющиеся в электротехнической, автомобильной и пищевой промышленности, электронной технике, судостроении, строительстве.^{79,146–150}

В основе изготовления термоусаживающихся изделий лежит эффект «памяти» (или, как иногда говорят, эффект «запоминания формы»).¹⁵¹ Суть его заключается в том, что полимерный материал, облученный до дозы, величина которой меньше дозы гелеобразования, деформированный при температуре выше температуры плавления кристаллитов и затем быстро охлажденный, после повторного нагревания до той же температуры стремится (из-за образования пространственной сетки) восстановить исходную форму. Если этим материалом обтянуть какой-либо предмет, то после нагревания он образует на нем плотную оболочку.

Кроме полиэтилена для изготовления термоусаживающихся изделий могут быть использованы поливинилхлорид, поливинилиденфторид, некоторые каучуки, этилен-этилакрилатный и этилен-винилацетатный сополимеры и т.п. Как правило, в производстве термоусаживающихся изделий применяют электронные ускорители. Для облучения трубок употребляются электронные пучки с энергией 1–3 МэВ, а в случае пленок и лент — пучки с энергией 0.5–1.0 МэВ.¹⁴⁷ В США разработаны установки на базе трансформаторов с изолированным сердечником и динамитронов, в России — с ускорителями типа «Аврора», «Электрон», ЭЛВ и ИЛУ. В частности, в России с 1978 г. функционирует специальный цех с 5 электронными ускорителями, выпускающий термоусаживающиеся полиэтиленовые пленки и трубки.¹⁵² Производительность цеха составляет 1600 т в год. Недавно в Сызрани смонтированы две промышленные линии для производства термоусаживающихся полиэтиленовых лент; каждая из них оборудована ускорителем типа ЭЛВ (мощность пучка 40 кВт).¹⁵² Производительность одной линии составляет 800 т в год. За рубежом термоусаживающиеся изделия выпускаются фирмами «Raychem» (США), «Nitto» (Япония) и др.

Технология изготовления термоусаживающихся пленок несколько отличается от технологии производства термо-

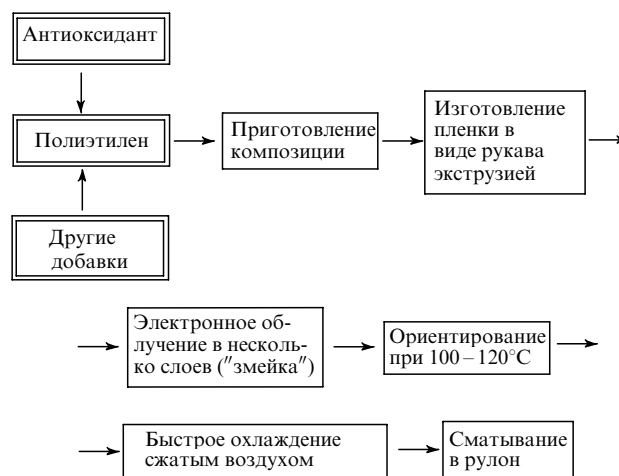


Рис. 2. Схема получения термоусаживающейся пленки

усаживающихся трубок, труб и манжет. На рис. 2 представлена схема получения термоусаживающейся пленки.^{1,79,146} Оптимальная доза равна 0.12 МГр.⁷⁹ Производство термоусаживающихся трубок, труб и манжет осуществляется двумя методами.¹⁴⁷ В первом трубки получают путем экструзии, затем их облучают электронами, ориентированием при температуре выше температуры плавления увеличивают диаметр, после чего быстро охлаждают, фиксируя новый диаметр. Во втором методе (его называют методом ленты) экструзионным способом изготавливается полиэтиленовая лента, которая облучается, подвергается ориентированию нагреванием и резко охлаждается; затем из нагретых лент наматыванием на оправку получают трубки. В литературе сообщалось, что дозы, необходимые для производства трубок и лент, могут быть 0.2–0.3 МГр¹⁴⁷ или 0.1–0.12 МГр.^{79,148} По-видимому, различие связано с неодинаковым составом использованных полимерных композиций.

В США термоусаживающиеся пленки применяются для упаковки охлажденных пищевых продуктов под вакуумом.¹⁴⁶ Пленка «термоплен», выпускаемая в России, также является упаковочным материалом, тогда как пленка «агроплен» используется в тепличных хозяйствах для покрытия грунта и последующей подачи под нее перегретого пара с целью уничтожения вредителей овощных культур.¹⁵² Полиэтиленовые трубки «радпласт Т» применяются для изоляции соединений проводов и жимов в электропроводке, для ремонта поврежденной изоляции и т.п. Полиэтиленовые ленты «радлен» предназначены для защиты газо- и нефтепроводов от коррозии.¹⁵²

3. Получение радиационно-сшитого пенополиэтилена

Технология получения радиационно-сшитого пенополиэтилена была разработана в Японии в середине 1960-х годов.^{153,154} В настоящее время этот материал производится в нескольких странах.^{154–156}

Производство радиационно-сшитого пенополиэтилена включает следующие основные стадии: приготовление исходной композиции, получение листа-заготовки экструзионным методом при температуре не выше 125–130°C, облучение этого листа электронами с целью сшивания (доза 50–70 кГр), вспенивание сшитой заготовки при 180–200°C в результате разложения газообразователя (или, как часто говорят, порофора), введенного в композицию. В качестве порофора используют диазодикарбонамид $\text{H}_2\text{NCON}=\text{NCONH}_2$, который разлагается при ~200°C (из 1 г образуется 200–250 см³ газообразных продуктов — CO , CO_2 , N_2 , NH_3). Для снижения температуры разложения порофора в композицию вводят промоторы вспенивания (чаще всего стеарат цинка¹⁵⁵). При необходимости применяют и другие добавки: антиоксиданты, сенсибилизаторы сшивания, красители и т.п. Цель облучения — увеличение вязкости расплава полиэтилена за счет сшивания. С ростом вязкости выход газа из расплава затрудняется, вследствие чего происходит существенное увеличение объема полимера.

Радиационно-сшитый пенополиэтилен обладает хорошими амортизационными и теплоизоляционными свойствами, низким водопоглощением, эластичностью.^{154,156,157} В России пенополиэтилен изготавливают из полиэтилена низкой плотности и выпускают в виде вспененных листов с гладкой поверхностью (ширина от 0.5 до 1.0 м, толщина от 3 до 5 мм, длина до 50 м).¹⁵⁷ Указанные качества радиационно-сшитого пенополиэтилена позволяют использовать его в строительстве, автомобилестроении, в производстве спортивного оборудования, в качестве утеплителя, упаковочного материала и т.д.

Несколько лет назад в Японии предложили метод получения сшитого пенополиэтилена с улучшенной поверхностью.¹⁵⁸ Он заключается в облучении полиэтилена,

содержащего диазодикарбонамид и дикумилпероксид (инициатор химического сшивания) электронами с энергий 0.2–0.5 МэВ и последующем его нагревании при 220°C. Сшивание в объеме полимера происходит за счет свободных радикалов, образующихся при термическом разложении пероксида; вследствие низкой энергии электронный пучок позволяет осуществить радиационное сшивание полиэтилена только в тонком поверхностном слое.

Недавно была разработана технология изготовления радиационно-сшитого пенополипропилена.¹⁴⁴ Она аналогична технологии производства пенополиэтилена, за исключением более высокой температуры проведения процесса. Отмечено, что применяемая доза должна соответствовать геле-фракции 25–45%. Радиационно-сшитый пенополипропилен обладает заметно более высокой термостойкостью (т.е. меньшим снижением объема при хранении при определенной температуре), чем радиационно-сшитый пенополиэтилен. Трудность получения пенополипропилена заключается в быстром уменьшении вязкости расплава с ростом температуры.¹⁵⁹ Этот недостаток может быть устранен добавлением полиэтилена.¹⁵⁹

4. Вулканизация эластомеров и изделий из них

В случае эластомеров вместо понятия «сшивание» используется термин «вулканизация». Радиационная вулканизация ряда эластомеров и изделий из них нашла промышленное применение.

а. Вулканизация компонентов шин

Длительное время (с конца 50-х годов) считалось, что весьма перспективная область применения ионизирующего излучения — радиационная вулканизация автомобильных покрышек. Однако позднее было показано,⁷⁷ что этот процесс нецелесообразно проводить из-за сложности конфигурации покрышек, разнородности химической природы компонентов шин и особенно наличия корда, прочность которого в результате облучения снижается. Не нашла промышленного осуществления и идея комбинированной терморadiационной вулканизации покрышек, когда, например, ионизирующее излучение используется для довулканизации заготовок шин после их неполной термической вулканизации.⁷⁷ Причина — отсутствие выигрыша в производительности процесса.

Более успешным с практической точки зрения оказалось предварительное облучение заготовок отдельных компонентов шин — протекторов, каркасов, боковых стенок и т.п. — перед сборкой, формованием и термовулканизацией.^{160,161} В качестве источников излучения использовались электронные ускорители с энергией 0.8–1.0 МэВ. Дозы, требующиеся для обработки, в зависимости от типа изделия колеблются от 1 до 200 кГр. Такая предварительная обработка позволила увеличить когезионную прочность сырых смесей, заменить часть натурального каучука на синтетический и сократить общую длительность изготовления покрышек на ~20%.

Предварительная радиационная обработка компонентов шин нашла промышленное применение за рубежом (преимущественно в США и Японии). Например, в Японии в 1988 г. с этой целью использовалось 9 электронных ускорителей с суммарной мощностью ~0.6 МВт.^{116,162,163}

б. Производство термостойких самослипающихся электроизоляционных материалов

В 1971 г. был разработан и внедрен в промышленность радиационный метод изготовления термостойкой самослипающейся электроизоляционной ленты и резиностеклоткани из полигетеросилоксанового каучука.^{66,164–166} Производство электроизоляционной ленты осуществляется с использо-

ванием γ -излучения ^{60}Co , а резиностеклоткани — при воздействии электронного пучка, генерируемого ускорителем типа ЭЛВ. Соответствующие установки функционируют на одном из заводов Казани.⁶⁶

Производство электроизоляционной ленты включает следующие стадии:⁶⁶ подготовку исходной композиции, состоящей из полигетеросилоксанового каучука и некоторых добавок; введение пигмента в композицию в резиносмесителе при температуре не выше 50°C ; получение заготовок сырой ленты на полиэтиленовой подложке в виде рулонов диаметром 13–15 см; радиационную вулканизацию на источнике γ -излучения ^{60}Co (доза 0.10–0.13 МГр). Так как изготовление ленты — периодический процесс, то блоки из 25 рулонов ленты во время облучения вращаются для равномерного распределения дозы. Источник γ -излучения имеет проектную активность 0.75 МКи; средняя мощность дозы — $2.2 \text{ Гр} \cdot \text{с}^{-1}$.

Для производства электроизоляционной ленты используется силоксановый каучук с введенным галогенированным борсодержащим полимером.¹⁶⁶ Его вулканизат способен к аутогезии и адгезии при комнатной температуре, что, по-видимому, обусловлено наличием групп В–О в полимерной цепи. Ленты, получаемые рассматриваемым методом, — превосходный электроизоляционный материал. Они характеризуются хорошей аутогезией, высокой водо- и морозостойкостью, длительной работоспособностью (при 250°C они сохраняют свои свойства в течение 200–300 сут).⁶⁶

Технологический процесс изготовления самослипающейся резиностеклоткани состоит из пропитки стеклоткани раствором полисилоксана, удаления растворителя, нанесения на пропитанную стеклоткань основного слоя резиновой смеси, вулканизации полотна путем непрерывного облучения электронным пучком (при дозе 50–70 кГр).⁶⁶ Вулканизацию можно также осуществлять действием γ -излучения ^{60}Co . В этом случае ткань облучается в рулонах. Эксплуатационные характеристики ткани примерно такие же, как и описанных выше лент.

в. Другие процессы, основанные на вулканизации эластомеров

Описано несколько других процессов на основе радиационной вулканизации эластомеров. В Индонезии функционирует пилотная установка на базе источника γ -излучения ^{60}Co (активность 225 кКи), предназначенная для вулканизации латекса натурального каучука.¹⁶⁷ Используемая доза равна $\sim 30 \text{ кГр}$ (при мощности дозы $\sim 2.8 \text{ кГр} \cdot \text{ч}^{-1}$). Производительность установки составляет 1000 т в год.

Радиационная вулканизация латекса натурального каучука является одной из стадий изготовления резиновых перчаток для работы с радиоактивными препаратами;¹⁶⁸ используется γ -излучение ^{60}Co (доза равна 12 кГр).

Сообщается,¹⁶⁹ что вулканизация резины на основе бутадиен-стирольного каучука под действием электронного излучения, генерируемого линейным ускорителем, может быть применена в производстве резиновых «подушек» для гусениц танков. В работе¹⁷⁰ изложена технология получения медицинских трубок на основе силоксанового каучука, кровельного и гидроизоляционного материала с атмосферостойким слоем из этилен-пропиленового или бутадиен-стирольного каучука с использованием электронного излучения для вулканизации указанных эластомеров.

5. Другие процессы на основе сшивания полимеров

Кроме изоляции проводов и кабелей, термоусаживающихся изделий, пенополиэтилена и пенополипропилена, радиационное сшивание полимеров применяется при изготовлении ряда других продуктов и материалов, таких как полиэтиленовые трубы для горячего водоснабжения,^{79,171} матрицы из наполненного полиэтилена для бетонных и железобетонных

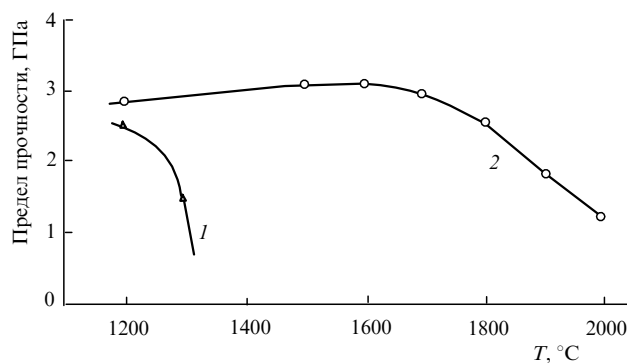


Рис. 3. Температурная зависимость предела прочности на разрыв кремний-карбидного волокна, полученного обычным методом (1) и при использовании электронно-лучевой обработки (2).¹⁷⁶

изделий,¹⁷² защитные кольца из полиэтилена низкого давления для резиновых уплотнителей в гидроаппаратуре,¹⁷³ изоляторы из этилен-винилацетатного сополимера, наполненного гидроксидом алюминия,¹⁷⁴ пластики (например, из полиэтилентерефталата и нейлона) с повышенной термостойкостью для употребления в современной электронике¹⁴⁵ и т.п.

Остановимся кратко на одном новом радиационном процессе — на изготовлении волокна из карбида кремния SiC .^{175–177} Такое волокно получено путем термической обработки при 1200°C радиационно-сшитого поликарбосилоанового волокна. Найдено, что волокно обладает более высокой термостойкостью, чем кремний-карбидное, приготовленное из химически-сшитого поликарбосилоана (рис. 3, работа¹⁷⁶). Доза, необходимая для сшивания, равна 10 МГр. В Японии функционирует пилотная установка периодического действия с электронным ускорителем; в один прием на этой установке перерабатывается 4.5 кг поликарбосилоана. Разработан проект строительства в 1996 г. коммерческой установки производительностью 1 т кремний-карбидного волокна в месяц.^{176,177}

IV. Радиационная полимеризация

Значительное число радиационных процессов, реализованных в опытно-промышленном и промышленном масштабах, базируется на радиационной полимеризации мономеров и их смесей. Сюда прежде всего относятся радиационное отверждение покрытий (преимущественно под действием электронных пучков) и радиационная прививочная полимеризация.

1. Отверждение покрытий

Радиационное отверждение покрытий внедрено в промышленность во многих странах.^{1, 67, 98, 101, 102, 116, 178–195} По мощности используемых электронных ускорителей этот процесс занимает второе место (после радиационного сшивания полиолефиновой изоляции кабелей и проводов). В 1990 г. в мире функционировало ~ 350 лабораторных, пилотных и промышленных установок с ускорителями электронов для отверждения покрытий. Примером, иллюстрирующим темпы развития рассматриваемой области радиационной технологии, может служить рис. 4, на котором показан рост числа соответствующих установок с ускорителями электронов (без учета данных для бывшего Советского Союза и КНР).¹⁷⁹

Значительный интерес к радиационному отверждению обусловлен в первую очередь его преимуществами перед термохимическим отверждением.^{1, 27, 67, 196} К ним относятся существенно меньший (в ~ 85 раз) расход энергии,¹⁹⁷ выигрыш в рабочих площадях, весьма высокая скорость про-

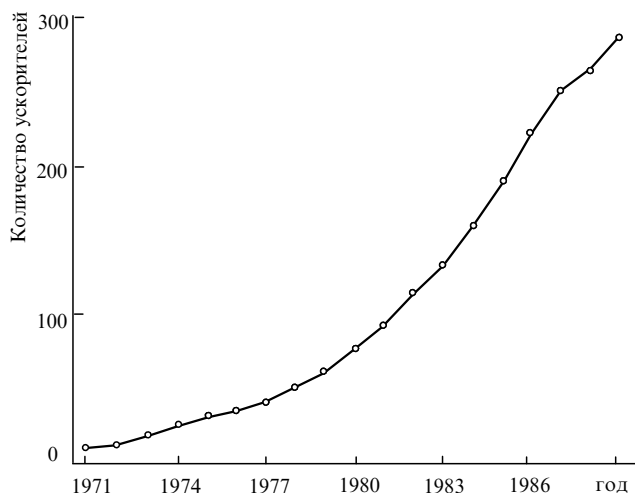


Рис. 4. Рост числа установок с ускорителями электронов для отверждения покрытий

песса, проведение его при комнатной температуре, меньший расход реагентов. Следует особо подчеркнуть, что радиационное отверждение — более чистый в экологическом отношении процесс. При термическом отверждении органические растворители, входящие в состав отверждаемых композиций, испаряются в атмосферу. Промышленностью ежегодно выпускается ~20 млн. т обычных композиций.¹⁷⁷ Как следствие ~8 млн. т органических растворителей каждый год попадает в окружающую среду. Радиационно-отверждаемые композиции не содержат растворителей. К сожалению, эти композиции (вместе с получаемыми при фотохимическом отверждении) составляют всего 1% от их общего количества. Очевидно, в интересах охраны окружающей среды необходима замена термического метода отверждения на радиационный (и фотохимический).

Радиационное отверждение обладает следующими преимуществами по сравнению с фотохимическим под действием УФ-излучения:^{179, 182} отсутствием фотоинициаторов, нечувствительностью к пигментам, равномерным отверждением даже в случае сравнительно толстых покрытий, почти 100%-ным превращением и возможностью прививки мономера к полимерной подложке. В то же время для фотохимического отверждения характерны значительно более низкая стоимость (обычно в 2–20 раз) установок и оборудования,¹⁷⁹ меньшее воздействие на объект и отсутствие влияния кислорода. Высокая стоимость отверждения под действием электронного излучения часто является причиной предпочтительного применения термического или фотохимического методов. Например, в Японии в 1988 г. работало 29090 фотохимических установок, и только 60 установок с электронными ускорителями.¹¹⁶

Дозы, требующиеся для отверждения покрытий, зависят от состава отверждаемой композиции и условий облучения; они находятся в пределах 20–200 кГр.⁶⁷ Высокая производительность процесса при таких сравнительно больших дозах может быть достигнута при использовании достаточно мощных ускорителей электронов. Поскольку толщина покрытий, как правило, небольшая, то в этой области технологии применяются преимущественно низкоэнергетические ускорители (энергия электронов от 0.15 до 0.35 МэВ).

Наиболее распространены ускорители типа «Electrocurtain» (см. табл. 1); в 1991 г. для радиационного отверждения использовалось ~200 таких машин.

Мощность электронных пучков выражается в киловаттах; однако производительность электронно-лучевых установок часто измеряют в МГр·м·мин^{–1}. Для зарубежных

низкоэнергетических ускорителей, параметры которых приведены в табл. 1, производительность в указанных единицах равна 8.2, 3.75–15 и 2–12 соответственно для EPS,¹⁹⁸ «Electrocurtain»¹⁹⁹ и «BroadBeam».¹⁰⁰ Эти машины могут быть сконструированы с несколькими ускорительными трубками для того, чтобы увеличить производительность установки. Например, ускорители типа «Аврора» производятся с 1–3 трубками, а ускорители типа «Electrocurtain» имеют от 1 до 4 трубок.^{200, 201} Мощность ускорителя типа «Electrocurtain» с четырьмя ускорительными трубками, расположенными последовательно, составляет 100 кВт·м^{–1} (при энергии 0.175 МэВ).

Иногда используются установки на базе ускорителей, генерирующих электронные пучки более высокой энергии. Это имеет место в тех случаях, когда отверждение покрытия сочетается, например, со сшиванием полимерной подложки. В частности, электронные ускорители типа ЭЛВ с энергией 1.2–1.5 МэВ применяются в России в производстве искусственной кожи, когда отверждение декоративного и защитного покрытия комбинируется со сшиванием полимерного материала кожи (см. ниже).

Основу отверждаемых композиций составляют смеси ненасыщенных олигомеров (олигоэфирмалеинов, олигоэфир-, полиэфир-, полиуретан- и эпоксиакрилатов и акрилатов кремнийорганических соединений) и виниловых мономеров, таких как стирол, триэтиленгликольдиметакрилат, гександиол-1,6-диакрилат, 2-этилгексилдиакрилат, трипропиленгликольдиакрилат, триметилпропантриакрилат, пентаэритритолтриакрилат.^{67, 202–205} Кроме олигомеров и мономеров, композиции могут содержать пигменты, наполнители, ингибиторы, стабилизаторы и другие добавки.

При облучении происходит сополимеризация олигомера и мономера с образованием прочного и нерастворимого трехмерного сшитого полимера. В подавляющем большинстве случаев эта «тонкослойная» радиационная полимеризация — свободно-радикальный процесс, на протекание которого сильное ингибирующее влияние оказывает кислород. Если отверждение проводится на воздухе, то кислород реагирует со свободными радикалами в поверхностном слое покрытия, замедляя полимеризацию, при этом образуется липкая и недостаточно твердая поверхность.

Предложено несколько методов исключения кислородного эффекта.

1. Облучение в атмосфере инертного газа (азота, CO₂, продуктов сгорания природного газа).⁶⁷

2. Закрывание отверждаемого слоя полимерной пленкой (например, полиэтиленовой или нейлоновой) и ее удаление после облучения.²⁰⁶

3. Последовательное облучение электронным пучком и УФ-светом — так называемый «метод двойного отверждения». Свет разлагает пероксидные соединения и за счет возникших свободных радикалов осуществляется дополнительная полимеризация.^{184, 207}

4. Использование добавок, ингибирующих окисление (например, аминов) или сенсibiliзирующих отверждение (например, солей переходных металлов²⁰⁸), а также «всплывающих» добавок (например, парафина, воска).^{67, 209}

5. Закрывание отверждаемой композиции защитным слоем воды.²⁰⁹

6. Использование специальных композиций, содержащих олигомеры, модифицированные фталевым ангидридом, дициклопентадиеном, стиролом и т.п.^{47, 210}

7. Облучение при очень высоких мощностях дозы (~10¹¹ Гр·с^{–1}), создаваемых наносекундными импульсами электронов.²¹¹

8. Полимеризация по катионному механизму (в этом случае кислород практически не оказывает ингибирующего действия).^{208, 209} Этот тип отверждения встречается редко.

Более подробно методы устранения влияния кислорода рассмотрены в обзоре²¹². На практике реализованы первые

Таблица 4. Продукты с радиационно-отвержденными покрытиями, производимые в СНГ

Продукт	Место нахождения установки	Производительность	Ссылки
Деревянные панели для футляров телевизоров ^a	Львов, Симферополь, Самара	11 м ² · мин ⁻¹ (Львов)	67, 214, 215
Деревянные панели для мебели	Киев, ^a Москва	950000 м ² в год (Москва)	67, 216
Искусственная кожа для обуви	Киров ^b	1,3 т · ч ⁻¹	217, 218
Гипсополимерные плитки с декоративным покрытием	Коломна (Московская область)	200000 м ² в год	219
Асбестоцементные плиты с декоративным покрытием	Под Москвой	200000 м ² в год	67, 218
Керамические облицовочные плитки с декоративным покрытием	Днепропетровск	2–5 м ² · мин ⁻¹	220
Пленкосинтокартон ^c	Москва	—	221, 222
Препреги для получения фольгированного стеклотекстолита	»	—	221, 222
Полимерные пленочные адгезивы, чувствительные к давлению	»	—	221, 222

^a В настоящее время установки не функционируют.

^b Разработан проект строительства аналогичной установки в Твери.

^c Трехслойная клеевая композиция из полиэтилентерефталатной пленки и арамидной бумаги (электроизоляционный материал).

три метода, причем второй метод был использован только в одном случае. Третий метод стал применяться несколько лет назад. В качестве инертного газа обычно используется азот, причем примесь кислорода в нем должна быть не более 0.05–0.1%.^{209,213}

К настоящему времени разработана и внедрена в промышленность технология радиационного отверждения различных полимерных покрытий (лакокрасочных, адгезионных, магнитных, металлизированных, печатных красок и др.) на многих поверхностях (деревянных, металлических, керамических, каменных, бумажных, полимерных, на магнитных дисках и др.).¹ В табл. 4 представлен перечень продуктов с радиационно-отвержденными покрытиями, изготавливаемых в СНГ. Список соответствующих продуктов, выпускаемых зарубежной промышленностью, еще более широкий.¹ В частности, он включает деревянные паркетные плитки и массивные корпуса ракет.

2. Прививочная полимеризация

Радиационная прививочная полимеризация применяется для улучшения свойств материалов (главным образом полимерных). На практике этот процесс используется для отделки текстильных изделий, прививки акриловой кислоты к полиэтилену (с целью увеличения адгезии к алюминию), при получении ионообменных мембран и т.п. Важная область — радиационная биотехнология.

а. Радиационная биотехнология

Исследования и технологические разработки в области радиационной биотехнологии проводятся в двух основных направлениях: изготовление биосовместимых материалов и иммобилизация биоактивных веществ в полимерных матрицах.

Биосовместимые материалы. В качестве биоматериалов часто используются синтетические полимеры.^{223, 224} Однако они имеют ряд недостатков; главный из них — наличие токсичных веществ (например, катализаторов, стабилизаторов,

пластификаторов, красителей), которые могут вымываться в водную биологическую среду. Если же полимер получают радиационным методом, то он не содержит этих вредных примесей, к тому же он при этом стерилизуется. К важнейшим радиационным методам получения биосовместимых материалов относятся прививочная полимеризация, полимеризация в массе, растворе, эмульсии или твердом состоянии, сшивание.^{223,224} Наиболее распространен первый метод.

Одно из основных требований к биосовместимым полимерам состоит в том, чтобы они были гидрофильными. Однако гидрогели, адсорбируя значительное количество воды (30–95%), становятся механически непрочными, поэтому при их производстве применяют в качестве подложки гидрофобные полимеры (силиконовый каучук, полиэтилен, полиэтилентерефталат, политетрафторэтилен, полиуретаны).

Для приготовления гидрогелей используются главным образом 2-гидроксикарбоксилатные полиакрилаты $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{ROH}$ (R — это $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ или $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$), реже применяют акриловую кислоту, акриламид и их производные, производные аминоэтилметакрилата, *N*-винил-2-пирролидон, пента-2,4-диен-1-ол, *N*-винил-*N*-метилацетамид, стиролсульфонат натрия и др. Радиационной прививкой этих мономеров, а также их смесей к разнообразным подложкам получают нейтральные, анионные и катионные гидрогели.^{223–230} Приведем соответствующие примеры.

В статье²³¹ описано приготовление полиэлектролитного биоматериала, обладающего хорошей гемосовместимостью, путем радиационной прививки акриловой кислоты (из водного раствора) к полиэтилену и последующего нанесения полиэтиленimina на полученный сополимер. Как следует из работ^{228,232}, радиационная прививка акриламида к заместителям кровеносных сосудов, изготовленных из полиэтилентерефталатного волокна, заметно улучшает их свойства. Тромборезистентные материалы были получены радиационной прививкой *N,N*-диметилакриламида на политетрафторэтилен и сополимер этилена с политетрафторэтиленом.

Найдено, что биосовместимость зависит от мощности дозы во время прививки.²³³ Улучшение гемосовместимости было достигнуто за счет применения и других комбинаций полимера и привитого мономера, например, силиконовые трубки + *N*-винил-2-пирролидон,²³⁴ полиуретановые пленки и трубки + акриламид или 2-гидроксиэтилметакрилат,^{235, 236} силиконовый каучук (силастик) + *N*-изопропилакриламид или его сополимеры с акриламидом,²³⁷ поли[бис(трифторэтоксифосфазен)] или поли[бис(феноксифосфазен)] + *N*-винил-2-пирролидон,²²⁹ полиэтиленовые трубки + акриламид,²³⁸ полиамид + смесь виниловых мономеров (2-гидроксиэтилметакрилат, акриламид и т.п.)²³⁰ и др.

Полимеризация в массе и сшивание используются значительно меньше. Гидрогели, полученные с помощью этих методов, представляют собой твердые системы или микросферы (без применения полимерных подложек).²²⁴ Соответствующие исследования проводились с 2-гидроксиэтилметакрилатом,²³⁹ полиэтиленоксидом,²⁴⁰ *транс*-1,4-полиизопреном,²⁴¹ поливиниловым спиртом,²⁴² поли-*N*-винил-2-пирролидоном^{243–246} и др.

Полученные биоматериалы предлагалось использовать для изготовления мягких контактных линз,²³⁹ адсорбентов для разделения биологически важных веществ методом аффинной хроматографии,²³⁰ бесшовных термоусаживающихся соединений для кровеносных сосудов,²⁴¹ индикаторов для обнаружения билирубина в моче,²³² перевязочного материала^{243, 244, 246} и т.п. (Перевязочный материал, изготовленный с использованием радиационного сшивания, производится на коммерческой основе в Польше с 1990 г.;²⁴⁴ он имеет торговые марки — HDR^R и AQUA-GEL^R.)

Следует, однако, отметить, что рассмотренные методы не нашли широкого применения на практике. В частности, еще не сообщалось об использовании какого-либо биоматериала, полученного радиационным методом, в имплантационной медицине. Согласно данным работы²³⁰, это обусловлено потерей ими биосовместимости при длительных испытаниях *in vivo*. Причина отрицательного результата состоит в исследовании в большинстве случаев только одного свойства, связанного с биосовместимостью, тогда как необходимо комплексное изучение таких материалов.

Иммобилизация биоактивных веществ. Большее практическое применение нашли радиационные методы иммобилизации биоактивных веществ (антибиотиков, антител, антигенов, противораковых препаратов, бактериальных клеток, контрацептивов, энзимов, гормонов, иммунодиагностических веществ, протеинов и др.) в полимерных матрицах с целью уменьшения их подвижности.^{223, 224, 228, 243, 244, 247–257} Главные цели иммобилизации следующие:²⁴⁷ фиксация и уменьшение растворимости биоактивного вещества для удлинения срока его действия, придание материалу необходимой формы и размеров, повышение стабильности при действии тепла и химических реагентов, контролируемое замедленное выделение для умеренного и локального воздействия. Основные области применения радиационно-иммобилизованных биоматериалов могут быть подразделены на две группы:²⁵⁰ 1) биохимические процессы (типа ферментации) с участием иммобилизованных энзимов, дрожжей, бактериальных клеток и т.п.; 2) биомедицинские приложения (системы с контролируемым выделением лекарственных веществ, иммунологические наборы, искусственные органы и т.д.), в которых принимают участие иммобилизованные лекарственные препараты, энзимы, антитела, клетки.

Предложены два основных метода радиационной иммобилизации: образование химических связей между биоактивным веществом и подложкой и захват материала полимерной матрицей.²⁴⁸ В первом методе биомолекулы реагируют с функциональными группами радиационно-привитого, радиационно-сшитого или полученного радиационной полимеризацией полимера. Сообщалось, что этим

методом могут быть иммобилизованы гепарин, трипсин, α -химотрипсин, L-аспартамин, папаин, аспарагиназа, глюкозооксидаза, альбумин, антитела, антигены и др.^{251, 252, 258–260}

Во втором методе для иммобилизации используют радиационную полимеризацию при комнатной или низкой температурах и сшивание полимеров.^{223, 247–249, 261} С помощью этого метода осуществлялась иммобилизация антибиотиков, бактериальных клеток, гормонов, гемоглобина, полипептидов, уреазы, различных лекарственных препаратов (пилокарпина, провиталя, противораковых препаратов и др.). Приведем несколько типичных примеров.

Радиационной полимеризацией водных растворов акриламида в присутствии провиталя или гидрохлорида пилокарпина получены препараты с контролируемым выделением лекарственных веществ, используемые при лечении соответственно ожогов и глаукомы.²²⁸ Изготовленные радиационной полимеризацией и сшиванием поливинилпирролидоновые стержни, содержащие просталгин, полезны для стимулирования родов.²⁴⁴ Тонкие полимерные мембраны с высокой ферментативной активностью синтезированы радиационным отверждением смеси гидрофильного полимера (например, полиэтиленгликольдиметакрилата) и раствора фермента (например, глюкоамилазы).²⁶² Матрицы с противораковым препаратом нарциклазином, из которых он может выделяться в течение длительного времени, были приготовлены в результате γ -облучения при -78°C смеси препарата, 2-гидроксиэтилметакрилата и триметилпропантриметакрилата.²⁶³ Перспективное применение при хемотерапевтическом лечении рака состоит в имплантации иммобилизованного противоракового препарата в опухоль; действие его локально и он не проникает в кровь, что обуславливает снижение нежелательных вторичных эффектов.^{248, 249}

6. Отделка текстильных материалов

Свойства природных и искусственных волокон и тканей могут быть улучшены радиационной прививкой.^{264–267} В частности, прививка *N*-метилолакриламида приводит к значительному увеличению несминаемости тканей из смеси полиэфирных и хлопковых волокон.^{196, 265} В конце 60-х годов фирма «Deering Milliken Corp.» (США) осуществила комбинированный метод отделки таких тканей, включающий радиационную прививку *N*-метилолакриламида.¹⁹⁶ С этой целью использовалось несколько электронных ускорителей; производительность установок составляла $4.5 \cdot 10^6$ м в год. Из модифицированной ткани изготавливались изделия, которые не нужно гладить в течение длительного времени. Данное производство функционировало в течение 10 лет, однако в конце 70-х годов выпуск ткани этим методом был прекращен из-за низкой прибыли и внедрения более дешевого фотохимического метода прививки.^{268, 269}

С 1976 г. функционирует пилотная установка с ускорителем типа «Электрон» (энергия 0.7 МэВ, мощность пучка 7 кВт) для отделки тканей методом радиационной прививки на Глуховском хлопчатобумажном комбинате Московской области.²⁷⁰ Производительность установки — 10–100 м²·мин^{−1} (доза 10–20 кГр). Один из процессов — изготовление хлопчатобумажной ткани с антибактерицидными свойствами, что достигается прививкой метил-5-винилпиридинийметилсульфата и последующей обработкой гексахлорофеном.²⁶⁴ Такими же свойствами обладает ткань с привитой акриловой кислотой, обработанная раствором соли меди(II). Сообщалось,²⁷¹ что промышленное производство ткани с такими свойствами налажено; соответствующая установка оборудована электронным ускорителем типа «Аврора».

Еще одна пилотная установка (с ускорителем типа «Аврора») для локальной отделки текстильных материалов

(например, полиамидных) длительное время работала в Дрездене.^{272,273} Облучению и тем самым прививке подвергались определенные участки ткани (для чего использовались алюминиевые «маски»); при этом привитые и непривитые участки обладали различными свойствами (в частности, разной степенью окрашиваемости). Производительность составляла $50-60 \text{ м} \cdot \text{мин}^{-1}$ (доза 100 кГр).

В настоящее время исследования в области радиационной отделки хлопчатобумажных материалов с использованием электронного ускорителя проводятся также в Индии (см., например,²⁷⁴).

в. Другие процессы на основе радиационной прививки

Разработано несколько других процессов, базирующихся на радиационной прививке мономеров к полимерам. К их числу относятся изготовление полиэтилена с привитой акриловой кислотой, имеющего высокую адгезию к алюминию, производство ионообменных мембран и др.

В 1968 г. во Франции начала действовать промышленная установка для радиационной прививки акриловой кислоты к полиэтилену с целью изготовления материала с высокой адгезией к алюминию.²⁷⁵ Порошок полиэтилена облучается электронами (доза $7-10 \text{ кГр}$) на воздухе и затем к нему при нагревании прививается акриловая кислота. Производительность установки $\sim 20 \text{ т}$ в день. Полученный материал используется для покрытия алюминиевой фольги. Разработана также технология получения привитого полипропилена.²⁷⁵

В Японии в опытно-промышленном масштабе путем радиационной прививки акриловой кислоты на полиэтиленовые пленки изготавливают ионообменные мембраны.²⁷⁶ Мембраны использовались в качестве сепараторов в щелочных батареях. Установка сконструирована на базе ускорителя типа «Dynamitron» (энергия 2 МэВ). Партию пленки (ленты длиной $100-300 \text{ м}$) облучали в атмосфере азота; затем ее с целью прививки погружали на определенное время в раствор акриловой кислоты, насыщенный азотом, промывали и высушивали.

Имеются сведения (см., например,¹⁹⁶), что сепараторы батарей, изготовленные из полиэтиленовых лент с радиационно-привитой акриловой кислотой, выпускались, а может быть, и до сих пор выпускаются в США. Технология получения сепараторов батарей на основе полиэтилена с радиационно-привитыми акриловой кислотой или акрилонитрилом разработана и в России.^{277,278} В КНР в производстве рассматриваемых сепараторов используется γ -излучение ^{60}Co (годовая производительность равна 10 км^2).²⁷⁹

В литературе имеется обширная информация о других возможных или уже осуществленных на практике применениях радиационной прививочной полимеризации (см., например,^{1,271}). В США радиационной прививкой акриламида на крахмал получают флокулянты.¹⁹⁶ Во Франции радиационная прививка *N*-винилпирролидона на силиконовый каучук используется для изготовления мягких контактных линз.¹⁹⁶ Этот продукт выпускается и в КНР.²⁷⁹ В Японии сконструирована пилотная установка (производительность 1 т в сутки) с источником γ -излучения ^{60}Co (активность 6.5 кКи) для газофазной прививки бутадиена к поливинилхлориду; образующийся продукт характеризуется повышенной ударной прочностью.²⁸⁰

В работе²⁸¹ описана технология радиационной прививки акриловой кислоты, акрилонитрила и ряда других мономеров к бутадиен-стирольным термоэластопластам и резинам на основе этилен-пропиленового терполимера, в результате которой существенно увеличивается маслостойкость полученных материалов и улучшаются их адгезионные характеристики. Для проведения процесса сконструирована пилотная установка с электронным ускорителем Кокрофта–Уолтона в качестве источника ионизирующего излучения. Производительность установки 4.2 т в год при

мощности дозы $2.2 \text{ Гр} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Радиационная газофазная прививочная полимеризация может быть применена для капсулирования удобрений с целью удлинения срока их действия.⁸⁶ Это достигается прививкой акриламида и затем винилиденхлорида на удобрение (карбамид). Требуемая доза составляет $\sim 30 \text{ кГр}$.

Среди других важных продуктов, изготовленных с использованием радиационной прививки, — эффективные адсорбенты аммиака и ацетальдегида из газовой фазы,^{282,283} урана из морской воды,²⁸³ металлов из сточных вод,²⁸³ поглотители воды^{284,285} и т.п. Недавно разработан метод создания барьерных слоев из полисилоксана на полимерных упаковочных материалах путем радиационной прививки.²⁸⁶ Эти слои предохраняют упакованный продукт от проникновения кислорода, масла и т.п. Прививка фенилацетилена к полиэтилену обуславливает увеличение термостойкости и улучшение электропроводящих свойств полимера.²⁸⁷ Радиационная стойкость полиэтилена существенно возрастает в результате прививки к нему аценафтена.²⁸⁸ Весьма высокой радиационной стабильностью и пожаростойкостью обладают этилен-пропиленовый терполимер и хлорсульфированный полиэтилен с радиационно-привитым конденсированным бромаценафталином.¹⁴¹

3. Производство модифицированных пористых материалов

В настоящее время сравнительно широкое распространение получил радиационный метод модифицирования ряда пористых материалов: древесины, бетона, асбоцемента и др.⁸⁶ Метод заключается в пропитке этих материалов мономерами или олигомерами с последующей полимеризацией под действием ионизирующего излучения (обычно γ -излучения ^{60}Co). Чаще всего он используется в случае древесно-пластмассовых материалов.

а. Древесно-пластмассовые материалы

Полимеризация мономеров, импрегнированных в древесину, значительно улучшает свойства последней: увеличивается механическая прочность, повышается стойкость к гниению и уменьшается водопоглощение.⁷⁶ В качестве мономера обычно применяется метилметакрилат. Доза, необходимая для его полимеризации, равна $10-20 \text{ кГр}$ в зависимости от мощности дозы.^{76,289} Реже используются стирол, смесь акрилонитрила с метилметакрилатом, бутилметакрилат и т.д.

Доза зависит от природы мономера. В случае стирола она составляет $250-300 \text{ кГр}$.⁷⁶ При таких больших дозах процесс осложняется деструкцией древесины. По этой причине доза при изготовлении древесно-пластмассовых материалов не должна превышать 50 кГр .⁷⁶ Вследствие этого при употреблении труднополимеризующихся мономеров (например, стирола) применяются сенсибилизаторы (CCl_4 , растворы солей металлов переменной валентности, трибутилфосфат и др.).

Высокая влагостойкость древесины достигается при использовании композиции, состоящей из смеси акрилонитрила и метилметакрилата с добавкой этиленгликольдиметакрилата и малеинового ангидрида.²⁹⁰ Доза, необходимая для полимеризации этой смеси, равна $\sim 10 \text{ кГр}$. Для полимеризации бутилметакрилата с некоторыми добавками требуется доза $10-30 \text{ кГр}$ при мощности дозы $8 \text{ кГр} \cdot \text{ч}^{-1}$ (см.²⁹¹). Радиационное модифицирование находит применение как для мягких, так и для твердых пород древесины.^{289, 292} В США радиационным методом модифицируют твердые породы, причем более 80% приходится на древесину дуба.²⁸⁹

В ряде стран радиационным методом получают древесно-пластмассовые композиты.⁷⁶ В США изготавливают паркет, спортивный инвентарь, предметы быта и т.д.^{289, 292} В 1975 г. в России (Соликамск) была сконструирована и в течение

длительного времени функционировала пилотная установка с источником γ -излучения ^{60}Co (активность ~ 100 кКи) для производства паркетной планки из древесины березы с импрегнированным метилметакрилатом.^{76,293} Производительность ~ 100000 м² в год. Подобная, но меньшая установка была смонтирована в Венгрии (ее производительность ~ 200 т в год).^{290, 294}

Практическое применение могут найти древесно-пласт-массовые материалы из древесины тропических пород (бабука, каучукового дерева, красной лианы и др.), полученные радиационным методом.^{290, 294–300} Исходная древесина этих деревьев, как правило, не используется из-за ее сравнительно низкой стойкости к гниению.

б. Другие композиционные материалы

Среди других пористых материалов, модифицированных полимерами, следует назвать бетоны.^{76, 293} Бетонополимерные материалы, полученные радиационным методом, имеют существенно более высокую прочность, чем исходные бетоны; для них характерна также повышенная устойчивость к внешним воздействиям. В результате модифицирования полимерами улучшаются эксплуатационные характеристики также древесно-волоконистых материалов, туфа, гипса, картона, бумаги и т.д.^{76,293} По данным работы³⁰¹, из отходов целлюлознобумажной промышленности путем их сушки, введения в них минеральных добавок, ненасыщенных эфиров и виниловых мономеров и последующей радиационной полимеризации могут быть изготовлены композиционные материалы, применяющиеся в строительстве и производстве керамических изделий.

Радиационную полимеризацию предложено использовать для получения армированных пластиков, представляющих собой гетерогенную систему, состоящую из упрочняющего материала (например, стеклоткани) и полимерного связующего.³⁰² Пластики этого типа изготавливаются повторной послойной электронно-лучевой обработкой ткани и связующего. Техника полимеризации тонкого слоя мономерной композиционной добавки на поверхности движущейся полиэтиленовой пленки под электронным пучком разработана для производства адгезионно-активных материалов.³⁰³

Радиационная полимеризация мономеров в пористых материалах позволяет сохранять и упрочнять изделия из дерева, камня, кости, керамики и т.д., представляющие историческую ценность.^{304–308} С этой целью износившиеся изделия (статуи, глиняные вазы, чаши, мебель, предметы быта, скелеты, гипсовые слепки и т.п.) пропитываются мономером в вакууме (или же он вводится путем диффузии), затем мономер полимеризуют под действием γ -излучения ^{60}Co . Полимеризация придает изделию высокую механическую прочность, которая не может быть достигнута обычными методами. Чаще всего используется метилметакрилат, реже — винилацетат и ненасыщенные полиэфирные смолы. В тех случаях, когда окраска изделия выцвела, может быть применен гидрофильный мономер (например, 2-гидроксиэтилметакрилат), который в результате полимеризации «проявляет» окраску. Этот метод разрабатывался в Австрии, бывшей Чехословакии, Франции, Германии, Швейцарии, бывшем СССР, Турции и нашел некоторое практическое использование.

Недавно описано еще одно применение радиационной полимеризации мономеров, импрегнированных в пористые объекты:³⁰⁹ реставрация старых книг, хранящихся в крупных библиотеках (типа Британской). На страницы наносится слой смеси мономеров, который после достижения необходимой степени пропитки облучают. Метод опробован на пилотной установке с источником γ -излучения ^{60}Co . Фирма «Nordion International Inc.» в сотрудничестве с Британской библиотекой спроектировала промышленную гамма-установку с

годовой производительностью до 500000 книг.

4. Другие процессы на основе радиационной полимеризации

Имеется информация о практическом применении ряда других процессов, базирующихся на радиационной полимеризации. В КНР в опытно-промышленном масштабе методом радиационной полимеризации производится полиакриламид, использующийся в нефтяной промышленности.²⁷⁹ Производительность составляет 400 т в год. По данным работы³¹⁰, полиакриламид, полученный радиационной полимеризацией акриламида в этанольном растворе, может быть использован в качестве покрытия на медицинских рентгеновских пленках; продукт выпускается в КНР несколькими фабриками, производящими фотопленку.

Описаны пилотные установки с источниками γ -излучения ^{60}Co для осуществления эмульсионной радиационной полимеризации.^{68, 311, 312} С 1989 г. в КНР изготовление некоторых латексов методом радиационной эмульсионной полимеризации проводится с помощью промышленной установки с источником γ -излучения ^{60}Co (производительность — до 2000 т в год).³¹³ Получаемые продукты используются в качестве связующего в текстильной промышленности и в качестве загустителя в полиграфическом производстве.

Различные оптические изделия (линзы Френеля, контактные линзы, призмы и т.п.) могут быть получены методом низкотемпературной радиационной полимеризации метилметакрилата, 2-гидроксиэтилметакрилата и некоторых других мономеров.^{314, 315} Мономер (иногда преполимер) помещается в форму и охлаждается до температуры, близкой к температуре стеклования (от -50 до -78°C). После γ -облучения полученный полимер извлекается из формы. Вследствие проведения процесса при низкой температуре сжатие продукта сравнительно небольшое, и полимер образуется прозрачным, без трещин и пузырьков даже в случае относительно больших изделий; с помощью этого метода могут быть изготовлены линзы Френеля площадью 1 м² (см.³¹⁵). Метод использован фирмой «Nippon Kogaku Co.» (Япония) для производства линз, употребляемых в фотолитографии.³¹⁵ Он состоит из двух стадий: приготовления преполимера и полимеризации в форме при низкой температуре. Производительность процесса — несколько сотен линз в год.

V. Радиационная деструкция

Радиационная деструкция применяется не столь широко, как радиационная полимеризация. Наиболее важными процессами, базирующимися на радиационной деструкции полимерных материалов, являются получение корма и кормовых добавок из целлюлозосодержащих отходов, регулирование молекулярной массы полимеров, деструкция тефлона и резин из бутылкаучука.

1. Получение корма для животных из целлюлозосодержащих отходов

Целлюлозосодержащие отходы (опилки, стружки, солома, мелкая щепка и т.п.) содержат большое количество полисахаридов; поэтому они могут рассматриваться как потенциальный источник кормов для животных. Облучение таких материалов существенно изменяет их свойства: они аморфируются, улучшается отделение полисахаридов от лигнина, снижается содержание клетчатки, образуются мономерные и олигомерные углеводы.^{41,85,316} Например, солома пшеницы после γ -облучения до дозы 1 МГр и кислотного гидролиза содержит в сухом остатке 36.8% углеводов.³¹⁷ Проведенные испытания показали, что рассматриваемые отходы (в частности, опилки, солома или стружки), облученные до дозы

0.2–0.6 МГр, могут заменить 3–10% обычного корма для бычков, свиней, овец и бройлерных кур.^{85, 316, 318}

Доза, необходимая для заметного улучшения качества корма из целлюлозосодержащих отходов, зависит от типа отходов и класса животных, для которых он предназначен.^{41, 85, 316, 318} Она находится в пределах от 0.1 до 1.0 МГр. Конечно, такая большая доза вряд ли приемлема с экономической точки зрения. Однако она может быть уменьшена одновременным облучением и нагреванием отходов или их нагреванием после облучения.⁸⁵

Для крупномасштабных испытаний описанных кормов спроектирована пилотная установка с электронным ускорителем типа ИЛУ.^{85, 318} Производительность ее составляет 0.2–0.3 т·ч⁻¹ (см.⁸⁵). Намечено использовать облученный продукт как 5%-ную добавку к корму на птицефабрике с годовой производительностью ~7 млн бройлерных кур.

2. Деструкция тефлоновых отходов

Радиационная деструкция отходов политетрафторэтилена (тефлона) применяется для превращения его в порошок или низкомолекулярные продукты, имеющие практическое значение (см., например,²⁶⁹). Необходимые дозы сравнительно высоки (0.5 МГр и даже выше), и при достаточно больших мощностях дозы тепло, выделяемое в полимере, обуславливает одновременную термическую деструкцию (это наблюдается при температурах выше 360°C).^{319, 320} При этом природа образующихся веществ зависит от температуры, дозы и присутствия кислорода. Облучение в инертной атмосфере приводит к перфторолефинам (до 60%) и перфторпарафинам. В присутствии кислорода возникают фторангидриды перфторкарбоновых кислот. Получаемые соединения могут быть употреблены для синтеза других фторсодержащих веществ.

В России и бывшей ГДР были построены две пилотные установки с ускорителями электронов. Годовая производительность одной из них — 12 т в год.^{319, 320} Японская фирма «Sumitomo Heavy Industries, Ltd.» осуществляет рассматриваемый процесс на коммерческой основе (с использованием ускорителя типа «Dynamitron» большой мощности). В КНР с этой целью применяются три установки;²⁷⁹ получаемый продукт употребляется преимущественно как смазочный материал высокого качества.

3. Регенерация резин на основе бутылкаучука

Как правило, изделия из резины на основе бутылкаучука после сравнительно непродолжительной эксплуатации выходят из строя. Однако многие вещества, входящие в их состав, остаются почти без изменения. Поэтому их после соответствующей регенерации можно использовать повторно. Одним из методов такой регенерации, нашедшим практическое применение, является радиационная обработка, приводящая к деструкции полимера.^{321–324}

Бутылкаучук — это сополимер изобутилена с изопреном. При облучении изобутиленовые сегменты полимерной цепи деструктируются. Процесс состоит в измельчении отработанной вулканизированной резины, облучении (может быть использовано как γ -излучение ⁶⁰Co, так и электронный пучок), размалывании и т.д. Оптимальная доза составляет 50–100 кГр. Полученный продукт в количестве 10–15% может быть добавлен к различным резиновым смесям.

Радиационный метод регенерации резины из бутылкаучука используется в КНР на коммерческой основе. Установка с электронным ускорителем имеет производительность 200 т в год,²⁷⁹ а на установке с источником γ -излучения ⁶⁰Co примерно до середины 1992 г. было регенерировано более 400 т резины.³²⁴

4. Другие процессы

Среди других процессов рассматриваемой группы следует выделить регулирование молекулярной массы полимеров. Полимеризацией мономера трудно получить полимер с заданной молекулярной массой; значительно проще это сделать, подвергая полимер радиационной деструкции. Этот процесс реализован на практике в случае полиэтиленоксида (США)¹⁹⁶ и целлюлозы (Россия).³²⁵ В последнем случае с помощью пилотной установки с ускорителем электронов (энергия 0.3–0.6 МэВ, мощность 40 кВт) осуществляется облучение целлюлозного полотна (1–5 слоев, ширина 0.8–1.0 м) при дозе 50 кГр.

Рядом исследователей обнаружено, что предварительное облучение целлюлозосодержащих отходов (древесной щепы, бумажной макулатуры, отходов производства пальмового масла и др.) даже при сравнительно небольших дозах увеличивает выход конечных продуктов. Приведем несколько примеров.

Сообщалось (см.^{78, 196}), что облучение древесной щепы на воздухе при дозе 5–20 кГр обуславливает удлинение срока ее хранения и увеличивает выход целлюлозы при последующей переработке традиционными методами (например, путем кислотной варки). Так, в случае еловой щепы даже при дозе 5 кГр выход конечного продукта увеличивается на 5–9%.⁷⁸ Причины столь большого эффекта не ясны.

В работе³²⁶ предложен комбинированный метод переработки бумажной макулатуры и других целлюлозосодержащих отходов с целью получения глюкозы. Метод заключается в приготовлении волокнистой массы, облучении ее при дозе 10 кГр и непродолжительном высокотемпературном (232°C) кислотном гидролизе. Выход глюкозы составляет 50% от количества целлюлозы в волокнистой массе, что на 10% выше, чем при обработке без облучения. Сходный эффект наблюдался при ферментативном гидролизе предварительно облученных опилок, мелкой соломы и других отходов.^{327, 328}

Рассмотрим также методы повышения выхода конечных продуктов из целлюлозосодержащих отходов, основанные на облучении питательных сред, которые используются при переработке таких отходов. Показано (см., например,^{85, 316}), что облучение гидролизата, полученного термокаталитическим гидролизом растительного сырья, увеличивает выход кормовых дрожжей при их выращивании на этом гидролизате. Выход возрастает на 8, 16 и 20% при дозах γ -излучения 1, 5 и 10 кГр соответственно. Этот эффект объяснен радиационно-химическим разложением фурфурала и других соединений, являющихся ингибиторами роста дрожжей. Согласно данным работ^{329–331}, облучение ферментативных сред, используемых при переработке отходов производства пальмового масла с целью изготовления из них корма для животных и применения их для выращивания съедобных грибов (доза 10 или 25 кГр), дает положительный эффект.

VI. Радиационная стерилизация медицинских изделий

Радиационная стерилизация медицинских изделий (в подавляющей степени одноразового пользования) является одним из крупнейших промышленных процессов, где используются ионизирующие излучения. Как следует из статьи³³², в конце 80-х годов радиационным методом стерилизовалось около 30% медицинской продукции одноразового пользования. Наблюдается тенденция к увеличению доли медицинской продукции, стерилизуемой радиационным методом. В настоящее время эта доля уже составляет 40–50%.^{176, 177} По прогнозу³³² к 2000 г. таким путем будет стерилизоваться более 50% медицинских изделий одноразового пользования.

Для стерилизации применяют γ -излучение ^{60}Co и электронные пучки. Отмечена перспективность использования с этой целью тормозного рентгеновского излучения, генерируемого мощными электронными ускорителями. Уже сконструирована соответствующая установка на основе ускорителя типа Кокрофта–Уолтона (энергия электронов 5 МэВ, мощность пучка 150 кВт)¹²¹ (см. также раздел П.3). В 1992 г. в мире функционировало около 120 крупных γ -стерилизаторов, использующих ^{60}Co (см.¹). Эти установки расположены более чем в 40 странах. Для стерилизации применяется (правда, крайне редко) и γ -излучение ^{137}Cs (см.⁵⁰).

Стерилизаторов на основе электронных ускорителей (преимущественно линейных ускорителей и ускорителей типа «Dynamitron») — около 30. Энергия электронных пучков, используемых для стерилизации, составляет в основном 5–10 МэВ. Пучки с более низкой энергией могут найти применение для стерилизации упаковки медицинских изделий.^{333,334} Правда, в работе³³⁵ испытана установка с ускорителем типа ИЛУ-6 (энергия электронов до 2.5 МэВ, мощность пучка до 20 кВт). Предложено располагать шприцы в вертикальном положении и облучать их с двух сторон.

Следует подчеркнуть, что в последние годы расширяется применение электронных ускорителей по сравнению с источниками γ -излучения. Это связано как с большей безопасностью при работе с ускорителями, так и их большей мощностью и, как следствие, меньшим временем облучения. Так, стали выпускаться (в частности, американской фирмой «Varian Associates Inc.») линейные электронные ускорители,

Таблица 5. Характеристики промышленных радиационных стерилизаторов в России и на Украине с источниками γ -излучения ^{60}Co (А) и с линейными электронными ускорителями (Б)

А.

Место расположения стерилизатора	Активность, МКи
Санкт-Петербург	0.93
Белгород-Днестровский (Украина)	0.36
Московская область	0.12
Калужская область	0.67
Казань	0.17
Тюмень	0.47
Дмитровград ^а	1.5

Б.

Место расположения стерилизатора	Количество и тип	Энергия, МэВ	Мощность, кВт
Курган ^б	2, ЛУЭ-8-5В	8	2 · 10
Кострома ^а	1, УЭЛВ-10-10	10	10
Москва ^а	1, ЛЭУ	10	10
Ленинградская область ^а	2, ЛУЭ-8-15С	8	2 · 15

^а Стерилизатор находится в стадии строительства.

^б Проводится усовершенствование стерилизатора. Будут функционировать два линейных электронных ускорителя ЛУЭ-8-15С (энергия 8 МэВ, мощность 15 кВт, годовая производительность каждой машины 1400 т).³³⁷

специально предназначенные для радиационной стерилизации.³³⁶

В России последние десять лет характеризуются быстрым ростом выпуска изделий одноразового пользования (главным образом шприцов). В 1995 г. намечено произвести 6 млрд шприцов одноразового пользования, 190 млн контейнеров для хранения крови, 320 млн устройств для переливания крови.³³⁷ Параллельно наблюдается интенсивное развитие радиационной стерилизации таких продуктов. В табл. 5 приведены некоторые сведения о промышленных радиационных стерилизаторах в СНГ.⁹⁸ Кроме промышленных стерилизаторов, используются установки на базе линейных электронных ускорителей, расположенные в научно-исследовательских институтах. Общее количество установок, включая функционирующие в институтах, составляет ~30 (см.³³⁸).

Радиационной стерилизации, помимо медицинских изделий одноразового пользования (шприцы, иглы, хирургические принадлежности, имплантируемые материалы и ткани, анестезиологические и акушерские наборы, оборудование для ингаляций, диализа и переливания крови, перевязочный материал, перчатки, чашки Петри, маски, бандажи, пипетки и т.п.), подвергаются также некоторые фармацевтические препараты (глазные мази и капли, мази от ожогов, солевые растворы, ветеринарные продукты и др.), упаковочный материал. В ряде стран разрешено проведение радиационной стерилизации в случае различных твердых лекарственных препаратов, мазей и суспензий, фармацевтического сырья.³³⁹ Этот метод используется также для стерилизации органов и тканей человека и животных, употребляемых в имплантационной хирургии.^{340,341} Большие перспективы имеет и радиационная стерилизация косметических материалов (бентонита, желатина, крахмала, талька и т.п.).^{342–344}

Стерилизующая доза, принятая во многих странах, равна 25 кГр. В скандинавских странах она заметно выше (35 кГр для электронного излучения и 32 кГр для γ -излучения).^{57,345} В ряде государств (в частности, в США и Канаде) не существует фиксированной стерилизующей дозы; она определяется исходным количеством микроорганизмов в стерилизуемом продукте, их природой и чувствительностью к действию излучения.³⁴⁶ Поэтому она может колебаться от 10 до ~40 кГр. Доза может быть снижена путем тщательного контроля за условиями производства медицинских изделий. В России доза, применяемая для стерилизации, равна 15–25 кГр.^{337,338,347}

Указанные дозы сравнительно высоки, поэтому параллельно со стерилизацией необходимо решать проблему радиационной стойкости препаратов и материалов, из которых изготовлены изделия. Найдено (см., например,^{348,349}), что многие полимеры, используемые в производстве медицинских изделий, обладают достаточно высокой радиационной стабильностью, чтобы «выдержать» стерилизующую дозу, однако деструкция (особенно пост-радиационная) полипропилена, широко используемого в качестве материала шприцев, приводит к тому, что он изменяет свой цвет и становится хрупким.^{350–352} Поэтому в последнее время для производства шприцев стали использовать полипропилен, стабилизированный некоторыми добавками.

Большинство твердых лекарственных препаратов не теряет своих свойств в результате облучения при стерилизующих дозах (см., например,³⁴¹). Это имеет место и в случае ряда препаратов, являющихся концентрированными водными растворами.³⁵³ Однако большинство лекарств, представляющих собой водные растворы, претерпевают значительные изменения (разложение, появление новых веществ, изменение pH и др.). К их числу принадлежат некоторые водные радиофармацевтические препараты,^{354–356} витамин В₁₂,³⁵⁷ инсулин³⁵⁷ и др. Для таких препаратов предложено использовать защитные добавки (например, тиосульфат для раствора иодида (¹³¹I)

натрия^{354,358}) или облучать их в замороженном состоянии,^{357,359–362} когда вследствие разделения фаз только крайне малая доля энергии ионизирующего излучения поглощается растворенным веществом. Оба эти метода еще не нашли практического применения.

Экономический анализ показывает, что наиболее дешевый метод стерилизации — обработка паром, самый дорогой — применение этиленоксида; радиационный метод занимает промежуточное положение.^{363,364} Однако при больших производительностях радиационная стерилизация может конкурировать и с паровым методом.³⁶⁴ Очевидно, в будущем стерилизация этиленоксидом еще будет применяться в случае медицинских продуктов, неустойчивых к действию тепла и ионизирующего излучения. Для многих других изделий одноразового пользования радиационный метод станет преобладающим.

VII. Использование для охраны окружающей среды

Первые работы по использованию ионизирующего излучения для охраны окружающей среды были проведены в 50-е годы.¹¹ В настоящее время исследования и технологические разработки в этой области радиационной технологии выполняются в следующих основных направлениях:³⁶⁵ радиационная обработка природной воды, радиационная очистка бытовых, промышленных и сельскохозяйственных сточных вод, радиационная обработка осадков сточных вод, радиационная очистка выбросных газов, радиационная обработка твердых отходов.

1. Природная вода

Природная вода (из рек, озер, водохранилищ, артезианских колодцев и т.п.), предназначенная для снабжения населения, может быть загрязнена вредными примесями и содержать патогенные микроорганизмы и паразиты. Часто концентрация таких примесей и уровень заражения невелики, поэтому для радиационной обработки воды требуются относительно низкие дозы.

Найдено (см., например,^{11,366,367}), что дозы ~ 1 кГр достаточны для очистки и обеззараживания природной воды (в частности, для разложения органических соединений типа гуминовых веществ, вызывающих цвет, запах и т.п.). Недавно³⁶⁸ при исследовании сильноокрашенной (природными органическими веществами и тонкодисперсными частицами) воды одной из северо-западных рек России было обнаружено, что дозы порядка нескольких килогрей обеспечивают снижение окраски до необходимого предела. Следует отметить, что величина дозы, требующейся для обесцвечивания, зависит от того, в какое время года вода взята из реки. Например, доза для осенней воды выше, чем для зимней.

Одной из важных задач, ожидающей своего решения, является очистка природной воды от токсичных и канцерогенных хлорсодержащих органических веществ. Эти вещества поступают в воду из загрязненной окружающей среды и образуются при хлорировании воды, содержащей некоторые органические соединения. Найдено,^{365,369–378} что облучение воды, загрязненной хлорсодержащими органическими веществами (1,2-дихлорэтаном, 1,1,1-трихлорэтаном, трихлорэтиленом, тетрахлорэтиленом, хлорбензолом, 4-хлорфенолом, 2,4-дихлорфенолом), приводит к их разложению. На основе полученных данных можно заключить, что небольшие количества этих веществ (10^{-4} моль $\cdot$ дм $^{-3}$ и менее) могут разлагаться при сравнительно малых дозах (1 кГр и менее). Применение радиационных методов в случае таких систем перспективно.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что при радиолизе хлорированных ароматических соединений дехлорирование

может сопровождаться образованием других токсичных веществ. Например, при радиолизе растворов хлорбензола возникают изомерные гидроксиклорбензолы и фенольные соединения. Кроме того, наблюдается заметная зависимость выхода продуктов разложения от мощности дозы (особенно при низких концентрациях).³⁷⁸

Облучение загрязненной воды в сочетании с озонированием обуславливает синергетический эффект (см. ниже). Так, озонирование воды, загрязненной трихлорэтиленом и тетрахлорэтиленом,^{376,377} также почти полностью исключает влияние мощности дозы в разбавленных растворах, а также предохраняет облученную воду от повторного появления микроорганизмов и паразитов при транспортировке ее по трубопроводам.³⁷⁷

Радиационная обработка дает положительные результаты также при обработке подземных вод. Во-первых, она с успехом используется для регенерации водных скважин, засоренных продуктами биологических процессов.^{379–381} Ионизирующее излучение убивает бактерии, ответственные за окислительно-восстановительные реакции ионов Fe(II), Mn(II) и т.п. и последующее осаждение нерастворимых продуктов гидролиза, что приводит к «забиванию» водоотборников и «старению» скважин. Необходимые для этого дозы равны 0.25–0.4 кГр.³⁷⁹ Этот метод широко применялся в ГДР:^{273,379} 372 скважины были оборудованы источниками γ -излучения ^{60}Co (суммарная активность составляла 132 кКи). Однако после объединения ГДР и ФРГ все источники были удалены из скважин, так как в ФРГ не разрешено облучать пищевые продукты, а питьевая вода к ним относится. Интерес к рассматриваемому методу проявлялся также в Чехии³⁸⁰ и США.³⁸¹

Во-вторых, облучение *in situ* загрязненной воды подземных резервуаров приводит к ее очистке. Например, показано,³⁸⁰ что концентрация цианид-ионов в подземной воде значительно уменьшается, если резервуар оборудован источником γ -излучения ^{60}Co и в него введен активированный уголь. После шестилетней эксплуатации установки содержание цианид-ионов в резервуаре снизилось более чем на порядок.³⁸²

Несмотря на положительные результаты исследований и технологических разработок, радиационная очистка природной воды, предназначенной для питьевых целей, еще не нашла крупномасштабного использования. Правда, в Австрии запланировано строительство установки для очистки питьевой воды производительностью 1000 м $^3 \cdot$ ч $^{-1}$ (см.³⁷⁶). Детали ее будущей эксплуатации отработаются с помощью прототипа производительностью 3 м $^3 \cdot$ ч $^{-1}$.

2. Сточные воды

Найдено (см., например,^{369,383–385}), что для радиационной обработки бытовых сточных вод после их биологической очистки необходимы дозы в пределах от 0.4–0.5 кГр до нескольких килогрей. Например, дозы, требующиеся для обеззараживания и разложения вредных примесей (детергентов, органических сульфидов, красителей и др.) в сточных водах Токио, составляют несколько килогрей.³⁸⁵ Радиационно обработанную воду рекомендовано использовать для технических целей. В обзоре³⁶⁹ приведены такие же дозы, причем отмечено, что они выше для нехлорированной воды, чем для хлорированной. В последнем случае исследования проводились с помощью установки на базе электронного ускорителя типа ICT (производительность 460 дм $^3 \cdot$ ч $^{-1}$).^{369,386}

Промышленные сточные воды отличаются от загрязненной природной воды разнообразием присутствующих примесей и значительно более высокими их концентрациями. Как правило, для очистки таких стоков требуются большие дозы (несколько десятков килогрей и даже более). Вследствие этого в последние годы разрабатываются комбинированные

Таблица 6. Комбинированные методы очистки сточных вод

Метод	Основные процессы	Удаляемая примесь ^a	Ссылки
Радиационно-флотационный	Флотация, γ -облучение, вторичная флотация	Ртуть	387, 388
Радиационно-биологический	Электронное облучение, биологическая доочистка	Смесь изобутилна-фталинсульфонатов	389
Радиационно-полимеризационный	Облучение стока, содержащего мономер	Мономеры	26
Терморadiационный	Облучение отходов при нагревании	Бактерии, паразиты и т.п.	390
Радиационно-электродиализный	Сочетание облучения и электродиализа	Различные органические вещества	391
Радиационно-коагуляционный	Облучение в присутствии коагулянта	Полиоксиэтилен- <i>n</i> -нонил-фениловый эфир и др.	392, 393
Радиационно-адсорбционный	Облучение в присутствии активированного угля	Пестициды	394–396
Оксирадиационный	Облучение отходов при барботировании кислорода	Паразиты, бактерии и т.п.	397
Озонорадиационный	Облучение стока, насыщенного озоном	Различные органические вещества	392, 393, 398

^aУказанные примеси приведены в качестве примера.

методы очистки, в которых радиационная обработка применяется в сочетании с обычным методом (химическим, биологическим, термическим, флотационным и др.). При использовании комбинированных методов часто наблюдается синергетический эффект. Краткое описание комбинированных методов представлено в табл. 6.

Для очистки сточных вод Воронежского завода синтетического каучука от эмульгатора применяется радиационно-биологический метод. Эмульгатор — некаль — является смесью изомерных бутилнафталинсульфонатов общей формулы $C_{10}H_6(R)SO_3Na$, где $R = (CH_3)_3C-$, $(CH_3)_2CHCH_2-$ или $CH_3CH_2CH(CH_3)-$ с преобладающим содержанием первых двух бутильных групп,³⁹⁹ алкильная и сульфонатная группы находятся в одном и том же кольце в пара-положении относительно друг друга. Некаль относится к «жестким» поверхностно-активным веществам и биологически не разлагается. Однако было найдено,^{389,399} что если от его молекулы отщепить алкильную или сульфонатную группу или же обе группы, то образуются вещества, которые являются биodeградируемыми. Деалкилирование и десульфонирование происходят при сравнительно небольших дозах. Доза, необходимая для разложения $\sim 100 \div 150 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ некаля, равна 2–3 кГр. Исследование с помощью импульсного радиолиза показало,⁴⁰⁰ что в этих процессах участвуют радикалы OH и (в меньшей степени) гидратированные электроны, возникающие при радиолизе воды.

Установка для очистки сточных вод имеет два электронных ускорителя типа ЭЛВ (энергия 0.7 МэВ, общая мощность 70 кВт). Сточная вода облучается в виде пены (плотность $0.02-0.03 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$). Производительность установки составляет $\sim 12000 \text{ м}^3$ в день. После электронно-лучевой обработки вода поступает на биологическую очистку. Степень удаления некаля достигает 99.5%. В настоящее время установка используется для очистки подземной воды, загрязненной некалем.

Следует кратко остановиться на проблеме обеззараживания навозных стоков, возникшей в связи со строительством и эксплуатацией значительного числа крупных свиноводческих ферм. Рядом авторов (см., например,^{41,401,402}) было показано, что эта проблема в принципе может быть решена с помощью радиационных методов. Для отработки технологии обеззараживания и очистки стоков в крупных масштабах в Минской, Московской и Омской областях были сконструиро-

ваны и длительное время функционировали четыре пилотные установки (три из них — с ускорителями электронов, одна — с источником γ -излучения ^{60}Co). Однако процесс не был реализован на практике.

В нашей стране было разработано несколько проектов крупных установок с ускорителями электронов (их суммарная мощность $\sim 0.9 \text{ МВт}$) для очистки бытовых и промышленных сточных вод.^{403–405} Крупнейший из этих проектов предназначался для радиационной обработки бытовых сточных вод одного из городов Ленинградской области. Проектная производительность установки — 110000 м^3 в день.⁴⁰⁵ Однако ни один из этих проектов еще не осуществлен.

3. Осадки сточных вод

При отстаивании бытовых сточных вод (это первая стадия их обычной очистки) образуются осадки, состоящие из нерастворимых твердых частиц (5–8%) и воды (92–95%). При биологической очистке на стадии аэрации возникают осадки другого типа, называемые избыточным активным илом; значительную часть их составляют микроорганизмы. Осадки могут применяться как удобрения и добавки к кормам животных. Однако они заражены бактериями, вирусами и паразитами и могут содержать вредные вещества. Очевидно, перед использованием они должны быть дезинфицированы. Как следует из многих работ (см. обзоры^{28,401}), эта проблема может быть успешно решена с помощью радиационных методов.

Обнаружено, что обеззараживание достигается при дозах 2–10 кГр. Кроме того, облучение часто ускоряет фильтрацию и седиментацию осадков и, как следствие, процесс обезвоживания. В настоящее время технология радиационной обработки осадков сточных вод реализована в ряде стран в пилотном и коммерческом масштабах. Соответствующие установки базируются на источниках γ -излучения и электронных ускорителях. Некоторые сведения о таких установках приведены в табл. 7. Предполагается построить подобные установки в Канаде, Польше и Аргентине. Установка, проектируемая в Канаде, базируется на источнике γ -излучения ^{60}Co (ее производительность должна составить 80 т в день).^{416,417} Проектная производительность польской установки с линейным электронным ускорителем (энергия 10 МэВ) равна 50–70 т в день (при дозе 5 кГр).⁴¹⁸

Таблица 7. Установки для радиационной обработки осадков сточных вод

Место расположения установки	Период функционирования установки	Источник излучения	Энергия, МэВ	Мощность или активность	Производительность, м ³ в день	Доза, кГр	Ссылки
Гейзельбуллах (ФРГ)	1973–1993	⁶⁰ Со и ¹³⁷ Cs	1.25 и 0.66	135 кКи ⁶⁰ Со + 55 кКи ¹³⁷ Cs	180 (1981 г.)	2	397, 406, 407
Гросслаппен (ФРГ)	1974– середина 80-х	⁶⁰ Со	1.25	—	30	3	407
Альбукерк (США)	1978–1985	¹³⁷ Cs	0.66	~0.9 МКи	8 ^a	10	408, 409
Барода (Индия)	С 1989 по настоящее время	⁶⁰ Со	1.25	150 кКи	110	5	410
Бостон (США)	1976–1980	Электронный ускоритель типа ICT	0.8	50 кВт	379	4	383, 411
Бостон (США)	1980– конец 80-х годов	»	1.5	75 кВт	654	4	383, 411
Близ Майами (США)	1984–1985	»	1.5	75 кВт	648	4	409, 411
Такасаки (Япония)	С 1987 по настоящее время	Электронный ускоритель типа Кокрофта–Уолтона	2.0	60 кВт	7.2 ^a	5	412, 413
Под Минском (Белоруссия)	80-е годы	Электронный ускоритель типа ИЛУ	1.6–2.0	30 кВт	~150	5	41, 414, 415

^a Значение приведено в тоннах в день.

4. Выбросные газы

В настоящее время наиболее интенсивно в радиационной технологии развивается область, затрагивающая одну из важнейших экологических проблем — очистку выбросных газов от вредных примесей (преимущественно от SO₂ и оксидов азота NO_x, где $x = 1, 2$). Многими исследователями показана перспективность применения электронных пучков для очистки этих газов. Выяснилось, что электронно-лучевая обработка газов, содержащих SO₂ и NO_x, позволяет одновременно удалять их.

Пионерский вклад в рассматриваемую проблему был сделан японскими исследователями и инженерами в начале 70-х годов.^{419,420} Впоследствии было найдено,^{420–423} что добавка аммиака в облучаемый газ обуславливает возникновение порошкообразного продукта, являющегося смесью (NH₄)₂SO₄ и NH₄NO₃, который может быть использован в качестве сельскохозяйственного удобрения. Сейчас данный процесс называется «Эбара-процесс» (по имени японской фирмы «Ебара Со.», которая построила и запустила в эксплуатацию первую пилотную установку для очистки газов).

В настоящее время исследования и технологические разработки в этой области проводятся в Японии, США, Германии, Польше, России, Италии, Китае, Белоруссии, Южной Корее. Метод реализован в крупном пилотном масштабе. В табл. 8 приведена некоторая информация о пилотных и демонстрационных установках. Кроме того, в ряде стран функционируют укрупненные испытательные установки с электронными ускорителями для отработки новых способов радиационной очистки выбросных газов из разных источников.⁴³⁶

На основе результатов, полученных в ходе исследований, отработки технологии и длительных испытаний, можно заключить, что эффективность удаления SO₂ превышает 95%, а в случае NO_x она достигает 80–85%.⁴³⁶ Дозы, необходимые для очистки, составляют от ~10 до 20 кГр (в зависимости от концентраций SO₂ и NO_x); энергия электронного пучка должна быть в пределах 0.3–0.8 МэВ.

Механизм реакций, происходящих при облучении выбросных газов, содержащих SO₂ и NO_x, изучался многими авторами (см., например,³⁷¹). Электронный пучок, взаимодействуя с главными компонентами выбросного газа, образует вторичные электроны, ионы, свободные радикалы, атомы, возбужденные частицы, которые реагируют с SO₂, NO_x и другими возможными примесями, а также участвуют в реакциях димеризации, нейтрализации и т.п. Количество этих процессов велико. Например, в компьютерном моделировании, выполненном в работе⁴³⁷, рассмотрена 181 подобная реакция. Оксиды азота в этих процессах не только окисляются, но и восстанавливаются (25–30%) до N₂O и N₂. Если NO_x удаляется исключительно в результате радиационно-химических реакций, то SO₂ окисляется как в радиационно-химических процессах, так и в термических реакциях с участием кислорода и аммиака,^{438–440} причем с помощью термических реакций можно удалить 70–90% SO₂.⁴⁴⁰

Электронно-лучевая обработка используется как для очистки выбросных газов тепловых электростанций, работающих на каменном угле, мазуте и т.п., так и для удаления вредных примесей из выбросных газов печи для сжигания мусора (SO₂, NO_x и HCl), оловоперерабатывающего завода (SO₂), автомобильного тоннеля (NO_x). Недавно в ФРГ сконструирована передвижная установка с ускорителем электронов (энергия 0.15–0.3 МэВ) для удаления вредных летучих

Таблица 8. Крупные пилотные и демонстрационные установки с электронными ускорителями для очистки выбросных газов

Место расположения установки	Период функционирования установки	Источник газов	Количество ускорителей	Энергия, МэВ	Суммарная мощность, кВт	Используемая добавка	Производительность, при нормальных условиях, $\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$	Ссылки
Вакаматсу (Япония)	1977–1978	Печь обжига железной руды	2	0.75	90	NH_3	10000	421, 423, 424
Индианаполис (США)	1984–1989	Тепловая электростанция	2	0.8	160	NH_3	16000–32000	425, 426
Карлсруэ (ФРГ)	1985–1989	Тепловая электростанция	2	0.28–0.3	180	NH_3	10000–20000	426, 427
Кавесчин (Польша)	С 1991 по настоящее время	Тепловая электростанция	2	0.7	100	NH_3	20000	428, 429
Новосибирск (Россия)	С 1991 по настоящее время	Оловоперерабатывающий завод	1	0.5–0.7	50	Нет	—	430, 431
Матсудо (Япония) ^a	1992–1995	Печь для сжигания мусора	1	0.95	15	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1000	432, 433
Нагоя (Япония) ^b	С 1993 по настоящее время	Тепловая электростанция	1	0.4–0.8	108	NH_3	12000	434, 435
Токио (Япония) ^c	С 1992 по настоящее время	Автомобильный тоннель	1	0.5	25	—	50000	436

^a Установка предназначена для очистки от SO_2 , NO_x и HCl . ^b Ускоритель имеет три облучателя. ^c Ускоритель имеет два облучателя.

органических соединений из газов промышленных предприятий и оксидов азота и бензола из газов автомобильных тоннелей.⁴⁴¹ Она смонтирована на трейлере; производительность ее составляет $1000 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$. Иногда технология очистки отличается от эбара-процесса. Так, при очистке газов из печи для сжигания мусора употребляется добавка $\text{Ca}(\text{OH})_2$; добавка вообще не используется в случае газов оловоперерабатывающего завода (SO_2 удаляется в виде серной кислоты).

В России исследования в рассматриваемой области радиационной технологии проводятся в нескольких научных и научно-технических центрах.^{442, 443} Кроме установки, функционирующей в Новосибирске (см. табл. 8), запланировано строительство еще ряда пилотных установок (в Москве, Липецке, Оренбурге).^{403, 430, 443} Предполагается,⁴⁴³ что одна из установок будет оборудована многоапертурным электронным ускорителем типа «Финвал» (см. табл. 1).

Однако даже самые крупные из сконструированных установок обеспечивают очистку выбросных газов лишь одного сравнительно небольшого блока (с электрической мощностью 5–8 МВт) тепловой электростанции. Это ограничение связано в первую очередь с недостаточно высокой мощностью существующих электронных ускорителей. В настоящее время создаются ускорители с мощностью пучка 0.5 МВт (в России¹⁰⁸) и даже 0.8–1.8 МВт (в США^{109, 436}). В связи с этим подчеркнем важность разрабатываемого в Польше проекта строительства установки производительностью $270\,000 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ (при суммарной мощности электронного пучка 1.2 МВт).^{444, 445}

Крупномасштабному применению радиационных методов очистки выбросных газов должно способствовать также снижение дозы, необходимой для удаления вредных примесей (т.е. увеличение радиационно-химического выхода их

разложения). В литературе описаны различные пути решения этой задачи. Эффективность удаления NO_x возрастает, если используется техника повторного (или зонного) облучения.^{434, 446, 447} Как следует из работы⁴⁴², введение водного аэрозоля в очищаемый газ (в отсутствие аммиака) обуславливает заметное уменьшение дозы.

Другой возможный путь — использование катализаторов в качестве добавок. Инжектирование раствора, содержащего, например, ионы Mn^{2+} , в газ перед стадией электронно-лучевой обработки может привести к возрастанию эффективности процесса. В пользу этого говорит тот факт,⁷² что газы весьма эффективно очищаются от SO_2 (выход окисления достигает 10^4 молекул на 100 эВ), когда они пропускаются через разбавленный сернокислый раствор $\text{Mn}(\text{II})$.

Повышение эффективности может быть достигнуто также сочетанием облучения с другими методами обработки. Обнаружено,^{448, 449} что комбинирование γ -облучения с наложением электрического поля вызывает значительное увеличение радиационно-химических выходов окисления SO_2 в газовой фазе (до 100–150 молекул на 100 эВ). По данным работы⁴⁵⁰, эффективность очистки увеличивается при одновременном воздействии электронного пучка и потока микроволновой энергии.

С экономической точки зрения эбара-процесс способен конкурировать с обычными методами очистки выбросных газов.^{436, 438, 451} При этом экономичность его возрастает в случае очистки газов с большим содержанием SO_2 .

5. Твердые отходы

В литературе имеется информация о том, что радиационные методы могут найти практическое применение для обеззара-

живания больничных отходов и отходов аэропортов, регенерации активированного угля и очистки загрязненной почвы. Отмечалась важность использования γ -излучения для дезинфекции больничных отходов.⁴⁵² В настоящее время функционирует только одна установка с источником γ -излучения ^{60}Co (в штате Арканзас, США⁴⁵³), на которой обрабатываются инфицированные больничные отходы. Как следует из статьи⁴⁵², одна сравнительно небольшая γ -установка может дезинфицировать отходы всех больниц города с населением 1 млн человек, а крупная установка — отходы больниц города с пяти миллионным населением.

Технология радиационной обработки больничных отходов разработана также в России.⁴⁵⁴ Она состоит из четырех стадий: 1) разделение жидкой и твердой фаз, 2) радиационная дезинфекция жидких отходов, 3) радиационная дезинфекция твердых отходов, 4) очистка выбросных газов. Была сконструирована соответствующая установка с источником γ -излучения ^{60}Co («Гамматок-100»); ее производительность составляет 65 м³ в день. Однако метод еще не реализован на коммерческой основе.

Другое перспективное применение γ -излучения — обработка отходов международных аэропортов.⁴⁵² В крупных международных аэропортах ежедневно образуется 20–30 т (и даже больше) отходов. Это количество отходов может быть переработано с помощью гамма-установки среднего размера. Фирма «Nordion International Inc.» (Канада) планирует построить подобный облучатель.⁴⁵²

Следующее возможное применение — регенерация активированного угля, используемого для очистки природной и сточной воды, путем облучения электронами.⁴⁵⁵ Радиационной обработке подвергались образцы угля с адсорбированным лаурилсульфонатом натрия. Доза, необходимая для регенерации, равна 1 МГр. Экономическая оценка показала, что радиационный метод в ~ 8 –10 раз дешевле обычного высокотемпературного парового метода.

Радиационные методы могут использовать для очистки загрязненной почвы.^{456–458} Разработаны два способа. Первый состоит в смешении загрязненной почвы с водой и неионным поверхностно-активным веществом и обработке этой смеси γ -излучением.⁴⁵⁶ Этот способ был применен для очистки почвы, загрязненной хлорированными диоксинами. В частности, продемонстрировано, что 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*p*-диоксин в результате ступенчатого окислительного дехлорирования превращается в нехлорированный дibenзо-*p*-диоксин, характеризующийся ничтожной токсичностью. Радиационно-химический выход разложения равен $\sim 10^{-6}$ молекулы на 100 эВ. Это означает, что деструкция происходит преимущественно за счет «прямого действия» ионизирующего излучения на молекулу диоксина.

Второй способ разработан для почвы, загрязненной летучими органическими веществами (например, трихлорэтиленом).^{457, 458} Он заключается в вакуумном экстрагировании примесей из почвы и последующей электронно-лучевой обработке их в газовой фазе.

VIII. Радиационная обработка пищевых продуктов

История радиационной обработки пищевых продуктов насчитывает примерно 50 лет. Получены многие важные сведения о полезном действии на них ионизирующего излучения. Оно заключается в замедлении прорастания картофеля и лука при хранении, удлинении срока хранения мяса и рыбы в замороженном состоянии, дезинсекции зерна и фруктов, стерилизации мяса и мясных продуктов с целью длительного хранения в замороженном состоянии и т.д.¹ К 1994 г. облучение пищевых продуктов было разрешено в 38 странах, а в 27 странах функционировали пилотные и промышленные установки по радиационной обработке пищевых продуктов.⁴⁵⁹ картофеля, лука, чеснока, томатов, бобов,

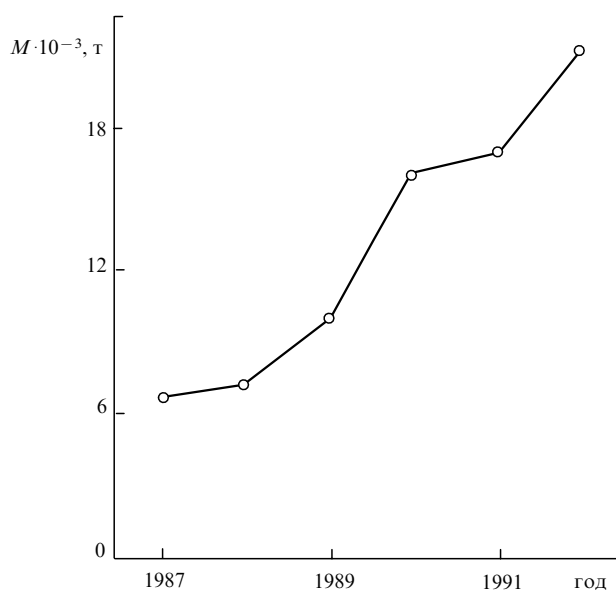


Рис. 5. Рост количества специй и сезонных овощей (M), подвергнутых радиационной обработке

сезонных овощей, специй, клубники, цитрусовых, яблок, манго, сухих фруктов, зерна, риса, куриного мяса, ферментированных сосисок, креветок, сушеной рыбы, замороженных лягушачьих лапок и др. На примере специй и сезонных овощей (рис. 5) видно, что год от года увеличивается количество продуктов, обрабатываемых ионизирующим излучением.⁴⁵⁹

Тщательные химические и биологические исследования, а также испытания питательных свойств облученных продуктов, выполненные специалистами многих стран, показали, что радиационная обработка не имеет какого-либо вредного воздействия на продукты. Международными организациями¹ отмечена безопасность облучения любых продуктов до дозы 10 кГр; при этом в случае продуктов, составляющих малую часть рациона человека (например, специй), могут быть использованы и более высокие дозы. Разрешено применять следующие виды ионизирующего излучения: γ -излучение ^{60}Co и ^{137}Cs , тормозное рентгеновское излучение, генерируемое электронными ускорителями с энергией не более 5 МэВ, и электронное излучение с энергией не более 10 МэВ. Выбор верхнего энергетического предела для электронов и рентгеновских лучей связан с тем, что при указанных энергиях не появляется сколько-либо заметная наведенная радиоактивность. Это было доказано многочисленными теоретическими и экспериментальными исследованиями (см., например,^{460–462}).

В настоящее время для обработки пищевых продуктов используются как γ -излучение, так и электронные пучки. Обсуждается возможность применения тормозного рентгеновского излучения. Применяемые дозы сравнительно небольшие:¹ 0.05–0.15 кГр (для ингибирования прорастания картофеля, лука и т.п.), 0.15–0.50 кГр (для дезинсекции зерна, фруктов и др.), 0.5–1.0 кГр (для замедления созревания фруктов, овощей и т.д.), 1.5–3.0 кГр (для удлинения срока хранения клубники и фруктов), 2.0–5.0 кГр (для уничтожения патогенных паразитов и микроорганизмов в свежих и замороженных курином мясе, креветках, лягушачьих лапках и др.), 2.0–10 кГр (для улучшения технологических свойств ряда пищевых продуктов), 10–50 кГр (для обеззараживания пищевых добавок и ингредиентов, например, специй), 30–50 кГр (для стерилизации мяса, мясных продуктов, диетических продуктов для больных и т.п.). Некоторые установки характеризуются сравнительно большой произво-

дительностью. Приведем соответствующие примеры.

В 1973 г. в Японии начала функционировать установка с источником γ -излучения ^{60}Co (активность 0.3 МКи) для обработки картофеля (производительность 15000–20000 т за сезон).⁴⁶³ В 1986 г. в ГДР была сконструирована пилотная установка (активность ^{60}Co составляла 0.24 МКи) для облучения лука (производительность 18 т·ч⁻¹).⁴⁶⁴ В Одессе в начале 80-х годов была запущена крупнейшая в этой области радиационной технологии установка с двумя электронными ускорителями для дезинсекции импортируемого зерна (производительность 400 000 т в год).⁴⁶⁵ Планировалось построить подобную установку в Ростовской области, но проект не был реализован. С 1986 по 1990 г. французская фирма «Societe de Proteines Industrielles» использовала линейный электронный ускоритель (энергия 7 МэВ, мощность 5 кВт) для обработки куриного филе (производительность ~3 т·ч⁻¹). С 1990 г. стал применяться более мощный ускоритель (энергия 10 МэВ, мощность 10 кВт), в результате чего производительность возросла в 2 раза.^{466,467} С конца 1991 г. фирма «Vindicator Inc.» (США) на коммерческой установке осуществляет обработку клубники и цитрусовых γ -излучением ^{60}Co .^{468,469} В США завершено строительство двух демонстрационных установок с линейными электронными ускорителями (энергия 5 МэВ, мощность 20 кВт или энергия 10 МэВ, мощность 10 кВт) для облучения клубники, фруктов, куриного мяса и других продуктов.⁴⁷⁰ В Польше построена установка на базе линейного электронного ускорителя типа «Электроника» (энергия 10 МэВ, мощность 10 кВт) для обработки специй, грибов и др.⁴⁷¹ В конце 80-х годов в 17 странах (например, в Бельгии, Франции, Нидерландах, ЮАР и США) осуществлялась радиационная обработка специй.⁴⁷² Другим продуктом, обрабатываемым в больших количествах, является клубника. Это характерно для Франции, Нидерландов, США и ряда других стран. Например, в ЮАР в середине 80-х годов облучалось 4–8 т клубники в год.⁴⁷³ Суммарное количество пищевых продуктов, обрабатываемых радиационным методом, в начале 90-х годов составило 500 000 т в год.⁴⁶⁸

Важная проблема в рассматриваемой области радиационной технологии — обнаружение пищевых продуктов, подвергнутых радиационной обработке. Идентификация облученных продуктов необходима для информации покупателей и для контроля за их продажей. Проблема эта сложная, поскольку эффекты, создаваемые ионизирующим излучением, как правило, характеризуются малой величиной; к

тому же они приводят к изменениям, подобным изменениям, вызванным консервированием. Тем не менее получены положительные результаты.

Еще не создан универсальный метод для обнаружения облученных пищевых продуктов. Для этой цели использовались все виды радиационных эффектов (химические, физические и биологические). Среди них — изменения гистологических и морфологических характеристик, физических свойств (электрического импеданса, вязкости, смачиваемости и др.), химические изменения в компонентах пищевых продуктов (углеводах, липидах, белках, нуклеиновых кислотах, витаминах и др.), образование свободных радикалов, определяемых методами хемилюминесценции, термолуминесценции и ЭПР.^{474–476} Некоторые химические изменения, используемые для идентификации облученных пищевых продуктов, приведены в табл. 9.

По-видимому, наиболее перспективными являются методы, основанные на образовании свободных радикалов. Эти частицы удерживаются в костях, панцирях, оболочках, семенах, коже и т.п., могут существовать сравнительно длительное время и, как следствие, могут быть обнаружены люминесцентными методами и методом ЭПР. Как следует из работы⁴⁷⁶, для рутинных анализов уже могут быть использованы метод ЭПР (для анализа мяса, включая куриное, с костями), метод термолуминесценции (для специй и трав), метод газовой хроматографии (для мяса, в том числе куриного) путем определения длинноцепочечных углеводов.

Уровень промышленного применения радиационной обработки в значительной мере зависит от отношения потребителей к облученным пищевым продуктам. Многочисленные опросы (см., например, работы^{459,472}) показали, что это отношение, как правило, положительное.

IX. Радиационно-физическая технология

Изменение физических свойств материалов (преимущественно твердых тел) в результате облучения послужило основой для нескольких практических применений. Они включают ионную имплантацию, легирование полупроводников, модифицирование полупроводниковых материалов и изделий, изготовление полимерных мембран и резистов для литографии, изменение окраски стекла и драгоценных камней, тепловое действие мощных электронных пучков и др.

Таблица 9. Химические изменения, используемые для идентификации облученных пищевых продуктов

Изменение	Продукт	Ссылки
Образование летучих соединений из липидов	Рыба, мясо	474–476
Изменения в ДНК (например, образование тимидингликоля)	Мясо	474,475
Изменения в белках (например, образование <i>o</i> -тирозина)	Мясо, креветки	474–477
Образование углеводов из жирных кислот	Мясо, креветки, лягушачьи лапки	476,478
Образование 2-алкилциклобутанов из жирных кислот	Куриное мясо, яйца	476,479
Образование СО из жирных кислот	Мясо	476,480
Образование 2,3-бутандиола	Спиртные напитки	481
Гидроксирование ароматических соединений	Фрукты, овощи	482
Разложение крахмала	Специи	483,484
Образование свободных радикалов	Клубника, фрукты, мясо с костями, рыба и морские продукты, содержащие кости, панцирь и т.п., специи	474–477, 485,486

Ионная имплантация — это внедрение посторонних атомов в поверхность твердого тела в результате бомбардировки ускоренными ионами. Обычно используемые энергии ионов — более 1 кэВ.

Ионная имплантация находит применение для легирования полупроводников, модифицирования поверхности твердых тел (для создания антикоррозионных покрытий на металлах и сплавах, очистки поверхности, улучшения оптических свойств, осаждения пленок и т.п.).^{14, 29, 30, 43} Отметим, что при больших потоках ионов (более $10^{17} - 10^{18}$ см⁻²), когда концентрация имплантируемых ионов сопоставима с концентрацией атомов в поверхностном слое мишени, происходит образование новых соединений (или, как обычно говорят, ионный синтез). Например, при бомбардировке кремния ионами азота, углерода и кислорода возникают Si₃N₄, SiC и SiO₂ соответственно.⁴³ Этот процесс используется для формирования защитных пленок и изолирующих слоев в интегральных схемах. Ионная имплантация также находит применение для получения сплавов и твердых растворов, включая метастабильные сплавы; процесс часто называется ионной металлургией.

Следующая область радиационно-физической технологии — радиационное легирование полупроводников с помощью ядерных реакций.³⁵ Реакции могут быть инициированы тепловыми нейтронами, которые характеризуются большими пробегами, так что, используя этот метод, можно осуществить легирование полупроводника равномерно по всему его объему. Наиболее важное применение рассматриваемого метода — легирование кремния фосфором, основанное на проводимом в ядерном реакторе процессе ³⁰Si(n, γ)³¹Si (см.^{35, 487}). Кремний-31 имеет период полураспада 2.62 ч; претерпевая β-распад, он превращается в фосфор-31.

Первое крупномасштабное производство радиационно-легированного кремния было организовано в 1983 г. на реакторах РБМК-1000 Чернобыльской атомной электростанции.⁴⁸⁸ Изготовлено 54.5 т этого материала (в том числе 12.8 т в 1991 г.). Разрабатываются методики его получения и на других атомных электростанциях с реакторами типа РБМК.⁴⁸⁸ Легирование кремния осуществляется также на исследовательском реакторе в Обнинске (производительность — несколько тонн в год). За рубежом радиационно-легированный кремний почти полностью изготавливается на исследовательских реакторах.⁴⁸⁸

Ведутся также работы по легированию GaAs, InAs, InP, InSb и др. с помощью n, γ-реакций.⁴⁸⁸ Среди получаемых при этом материалов наиболее распространен арсенид галлия. Отметим, что легирование можно осуществить и при использовании других ядерных реакций. В работе⁴⁸⁹ предложено применять облучение кремния протонами с энергией 20–25 МэВ для легирования его алюминием.

Рентгеновское излучение, электронные и ионные пучки находят применение в литографии. Первые два вида излучения обеспечивают высокое разрешение (до ~0.1 мкм) при изготовлении кремниевых интегральных схем.^{490, 491} Удаление участков с SiO₂ в этих схемах (это одна из стадий литографического процесса) может быть осуществлено травлением с помощью ионного пучка.⁴³ В качестве резистов при использовании ионизирующего излучения выступают полимеры, имеющие высокие радиационно-химические выходы сшивания или деструкции. Например, хлорметилированные полистирол и поли-α-метилстирол,⁴⁹² а также полиглицидилметакрилат⁴⁹³ сшиваются при облучении и являются негативными резистами. Полиметилметакрилат и его производные, поли-1-бутенсульфоны и некоторые полисиланы относятся к деструктурирующимся полимерам; они ведут себя как позитивные резисты.⁴⁹¹ Полимеры обычно претерпевают и сшивание, и деструкцию одновременно. Считается,⁴⁹¹ что полимер действует как негативный резист, если $G(\text{деструкция}) < 4 G(\text{сшивание})$, где G — радиационно-химический выход, измеряемый количеством молекул, ато-

мов, связей и пр., образовавшихся (разложившихся) при поглощении 100 эВ энергии ионизирующего излучения.

Облучение электронами полупроводниковых устройств (например, мощных диодов и тиристоров) сравнительно большими дозами улучшает их быстродействие и некоторые другие эксплуатационные характеристики.^{30, 494–498} Такое облучение применяется в ряде стран (Италии, Чехии, КНР, Японии и др.).^{279, 494, 499} Например, в КНР и Италии электронно-лучевой обработке ежегодно подвергается по 100–150 тысяч полупроводниковых изделий.^{279, 494}

Сфокусированные электронные пучки низкой энергии (0.25 МэВ и менее) способны нагреть облучаемые объекты до высоких температур. Такие пучки могут быть использованы для плавления, испарения, резки и сварки различных материалов.^{43, 500, 501} По данным ряда авторов (см., например,^{502–504}), электронное излучение может найти применение для высокотемпературного синтеза материалов типа портланд-цемента, алюмината натрия, ферритов бария и стронция, молибдата свинца и т.п. Одновременное радиационное и тепловое воздействие может привести к протеканию реакции с большей скоростью, с более высоким выходом и при более низкой температуре. В работе⁵⁰⁵ сообщается о проекте строительства установки с электронным ускорителем типа ЭЛВ (энергия 1.5 МэВ, мощность 20 кВт) для обработки цемента с целью улучшения его качества. Для создания радиационно-термической технологии получения цемента и других подобных материалов в Новосибирске сконструирована установка на базе электронного ускорителя типа ЭЛВ (энергия 1.5 МэВ, мощность до 100 кВт).⁵⁰⁶

Образование цилиндрических треков в материалах (обычно в полимерных пленках), облучаемых пучками тяжелых заряженных ионов, использовано для изготовления мембранных фильтров.^{43, 507} Как правило, применяются полиэтиленрефталатные пленки толщиной 1–10 мкм; энергии ионных пучков (аргона, азота, ксенона и т.п.) выше 100 МэВ. Поврежденные участки облученной пленки удаляются травлением соответствующим растворителем. При этом в ней образуются поры с диаметром, зависящим от массы, заряда и энергии ионов, времени и температуры травления.^{507–509} Контролируя эти параметры, можно получать поры различного диаметра (от нескольких нанометров до десятков микрометров). Фильтры, приготовленные описанным методом, находят применение в медицине, биологии, пищевой промышленности.^{43, 507}

На практике используется свойство ионизирующего излучения образовывать центры окраски в твердых телах. Оно применяется для изменения цвета некоторых стеклянных изделий, драгоценных камней (например, топаза, алмаза и др.) и жемчуга.⁴⁹⁹ Одна из станций метро в Праге декорирована γ-облученными стеклянными плитами (в результате облучения они приобрели коричневатую окраску).⁴⁹⁹ С этой целью γ-облучению (доза 2.7 кГр) было подвергнуто около 10 000 плит.

Х. Другие применения

Известны другие применения ионизирующего излучения. Прежде всего следует остановиться на радиационном синтезе. Длительное время считалось, что это один из наиболее перспективных разделов радиационно-химической технологии. В частности, сравнительно широко было распространено мнение о том, что ионизирующее излучение (в первую очередь излучение ядерного реактора) может быть с успехом использовано даже для крупнотоннажных синтезов. На практике было реализовано только несколько процессов с применением γ-излучения и электронных пучков (см. табл. 10). В настоящее время соответствующие работы почти полностью прекращены. Лишь в нескольких центрах они проводятся на лабораторном уровне. Например, описано получение 2,3-диметилвинной кислоты γ-облучением

Таблица 10. Радиационные синтезы, реализованные в опытно-промышленном и промышленном масштабах

Страна и период функционирования установки	Процесс	Вид излучения	Продукт	Производительность, т в год	Ссылки
США, 1962–70-е годы	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HBr}$	γ -Излучение ^{60}Co	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	~450	510
США, 60-е годы	Алканы + $\text{SO}_2 + \text{O}_2$	»	Сульфокислоты	—	511
СССР, 1966–70-е годы	Алканы + $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	»	Сульфохлорид	0.36 ^a	27,512
СССР, 1967–90-е годы	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{CCl}_4$	»	Тетрахлорпропан, тетрахлорпентан	175	513
СССР, 1974–80-е годы	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ (удаление H_2 из Cl_2 , полученного электролизом)	Электроны, 0.65 МэВ	HCl	—	74
СССР, 80-е годы	$2 \text{C}_4\text{H}_9\text{Br} + \text{Sn}$	γ -Излучение ^{60}Co	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnBr}_2$	20	319
СССР, 80-е годы	Синтез органохлорсиланов	Электроны ~0.3 МэВ	$\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ и др.	—	87
Германия, 80-е годы	Поливинилхлорид + Cl_2	γ -Излучение ^{60}Co	Хлорированный поливинилхлорид	—	514

^a Значение приведено в $\text{т} \cdot \text{ч}^{-1}$.

водных растворов пировиноградной кислоты,⁵¹⁵ 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты при γ -радиолизе водных растворов янтарной кислоты,⁵¹⁶ окиси гексафторпропилена при низкотемпературном жидкофазном окислении гексафторпропилена⁵¹⁷ и др.

По данным работ^{518,519}, высокотемпературная электронно-лучевая обработка может быть применена для регенерации катализаторов и сорбентов, используемых в нефтегазовой промышленности. Испытания, выполненные с крупными партиями (до 2 т) облученных катализаторов, показали, что такая обработка приводит почти к 100%-ному восстановлению исходной каталитической активности.

Исследовалась возможность применения электронных пучков для переработки минерального сырья⁵²⁰ и газификации угля,⁵²¹ однако эти процессы далеки от практической реализации. В 70–80-е годы изучались пути использования излучений ядерного реактора для синтеза водорода из воды и CO_2 (через образование оксида углерода и последующую его конверсию), что считалось важной проблемой водородной энергетики.^{522,523} Однако впоследствии работы в этом направлении были прекращены.

Некоторые проблемы атомной энергетики и радиохимической промышленности имеют непосредственную связь с прикладной радиационной химией. К их числу относятся выяснение особенностей радиолитических превращений в водных растворах актинидов и осколочных элементов, установление закономерностей радиолиза экстрагентов и разбавителей, изучение радиационно-химических процессов в высокорadioактивных отходах, радиационной стойкости теплоносителей (в первую очередь, воды) и других реакторных материалов, радиационной коррозии конструкционных материалов и т.п. Рассмотрение этих проблем выходит за рамки настоящего обзора. Соответствующую информацию можно найти в книгах^{1, 47, 53, 60, 71, 524–528} и обзорах.^{529–533}

XI. Технологическая дозиметрия ионизирующих излучений

При разработке технологии радиационного процесса, для оптимального контроля работы установки и выпуска продукции высокого качества необходимо проводить разнообразные дозиметрические измерения, включая определение дозы и ее мощности, нахождение распределения дозы в облучаемом объекте и т.п. Поглощенные дозы, используемые в радиационной технологии, охватывают весьма широкий диапазон (от ~50 Гр при ингибировании прорастания картофеля и лука до >1 МГр при радиационных испытаниях); то же относится к мощности дозы. Облучаемыми объектами являются газы, жидкости и твердые тела; они могут быть гомогенными и гетерогенными. Отсюда следует, что дозиметрия в радиационной технологии должна решать многие сложные проблемы.

Большой набор параметров, подлежащих измерению, может быть «покрыт» путем использования сравнительно большого числа дозиметров. Очевидно, что для каждого диапазона доз, которым характеризуется тот или иной процесс, должен быть свой (или свои) дозиметр. В значительной мере эта задача уже решена. В табл. 11 приведены химические дозиметры для различных диапазонов доз.^{19, 33, 50, 57, 97, 534}

Среди недавних разработок — дозиметрические системы на основе водных растворов родаминовых красителей с добавками селената⁵³⁵ и растворов солей тетразолия.^{536, 537} Первая система пригодна для дозиметрических измерений при радиационной обработке пищевых продуктов. Вторая система в зависимости от состава может быть применена для определения дозы в широком интервале ее значений.

В России разработано несколько дозиметрических систем, охватывающих практически весь диапазон доз, используемых в радиационной технологии.^{33, 81, 538} К ним относятся растворы глюкозы, пластинки полиметилметакрилата, полимерные пленки, содержащие красители, стекла с различными добавками и др.

Таблица 11. Дозиметры для различных диапазонов доз

Дозиметр	Метод измерения	Диапазон доз, Гр
Аланин	Метод ЭПР	$1 \cdot 10^0 - 2 \cdot 10^5$
Раствор ферросульфата (дозиметр Фрикке)	Спектрофотометрический	$2 \cdot 10^1 - 2 \cdot 10^2$
Раствор бихромата	»	$5 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^5$
Раствор сульфата Ce(IV)	»	$1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^5$
Раствор хлорбензола в водном этаноле	Титрование H^+ или Cl^- , потенциометрический, высокочастотный кондуктометрический	$5 \cdot 10^1 - 1 \cdot 10^6$
Термолюминесцентный на основе LiF	Измерение свечения при нагревании до $195^\circ C$	$< 1 \cdot 10^0 - 1 \cdot 10^3$
Кристаллический LiF	Спектрофотометрический	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^6$
Растворы красителей	»	$2 \cdot 10^0 - 2 \cdot 10^5$
Окрашенные полимерные пленки и пластинки	»	$2 \cdot 10^0 - 2 \cdot 10^5$
Неокрашенные полимерные пленки и пластинки	»	$1 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^5$
Раствор глюкозы	Поляриметрический	$5 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^6$
Стекло (силикатное, активированное никелем)	Спектрофотометрический	$1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^4$
Стекло (метафосфатное, активированное марганцем)	»	$3 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^5$
Кварц	»	$1 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^7$
Закись азота	Измерение давления, газохроматографический, масс-спектрометрический	$5 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^4$

При проведении некоторых радиационных процессов (например, радиационной стерилизации медицинских продуктов) используются цветные индикаторы дозы, которые представляют собой этикетки, наклеиваемые на облучаемое изделие. Они содержат радиационно-чувствительный краситель или лейкооснование красителя. В результате облучения происходит изменение цвета индикатора. Это говорит о том, что изделие было облучено. Некоторые сведения о таких индикаторах дозы приведены в работах ⁵³⁸⁻⁵⁴⁵.

Прямое определение дозы может быть произведено с помощью калориметров. В последние годы разработано несколько таких приборов, отличающихся простотой изготовления и использующихся в рутинных измерениях, а также для калибровки химических дозиметров, ^{1, 545-548} среди них водяной, графитовый и полистироловый калориметры. Первые два представляют собой чашки Петри, наполненные водой или содержащие графитовый диск; изменение температуры регистрируется с помощью термисторов. Они позволяют определять дозы в диапазонах 1–50 и 0.1–20 кГр соответственно. Полистироловый калориметр предназначен для измерения мощности дозы γ -излучения.

В России для тщательной предварительной проверки и калибровки дозиметров создано специальное оборудование, включающее прецизионные калориметры. ^{33, 538}

Важной проблемой является также международное сравнение дозиметрических измерений. Оно необходимо, чтобы радиационные процессы проводились на единой мировой дозиметрической основе. Первостепенную роль в этом должно играть и играет Международное агентство по атомной энергии.

ХII. Заключение

На основании проведенного рассмотрения современного состояния радиационной технологии можно сделать следующие выводы. Наряду с расширением применения некоторых известных процессов, разрабатываются новые (например, производство кремний-карбидного волокна). Существенно расширяется использование электронных ускорителей как

более безопасных и мощных источников ионизирующего излучения по сравнению с источниками γ -излучения. В радиационной технологии стало применяться тормозное рентгеновское излучение. Необходимо отметить почти полное прекращение употребления ^{137}Cs как источника γ -излучения в связи с тем, что он менее безопасен в обращении, чем ^{60}Co . Значительно увеличился интерес к работам с ионными пучками. Последнее особенно характерно для Японии, где ионные пучки стали использоваться для изучения их действия на полупроводниковые изделия и конструкционные материалы космической техники, радиационных дефектов в материалах термоядерных реакторов, в радиационной биотехнологии и др. ¹⁷⁶

В настоящее время радиационная технология находит все более широкое применение в экологии. Особенно это характерно для радиационных методов очистки выбросных газов от SO_2 , NO_x и других вредных примесей. По-видимому, в ближайшем будущем следует ожидать существенного «прорыва» в области радиационной обработки пищевых продуктов. Этому может способствовать недавнее введение в эксплуатацию первой соответствующей коммерческой установки в США. ^{468, 469}

Несмотря на общий экономический спад, в России наблюдается заметный рост выпуска медицинской продукции, стерилизованной радиационным методом. При этом происходит расширение использования электронных ускорителей. Успешно развиваются также экологические приложения радиационной технологии. Определенные достижения имеются и в области радиационного отверждения покрытий.

Все больше стран применяют радиационную технологию. Из развитых стран она передается в развивающиеся. Международное агентство по атомной энергии осуществляет как финансовую, так и научно-техническую поддержку соответствующих программ, благодаря чему были построены радиационные установки в Бангладеш, Вьетнаме, Сирии, Иране, Перу, Эквадоре, Гане и ряде других стран. Главные области использования установок — радиационная стерилизация медицинских изделий и обработка пищевых продуктов.

Одно из основных преимуществ радиационной технологии состоит в том, что ее использование обуславливает снижение уровня загрязнения окружающей среды. В частности, при радиационной стерилизации не применяются какие-либо вредные газы (типа этиленоксида). Уже упоминалось, что композиции, употребляемые при радиационном отверждении, в отличие от композиций для обычного, термического отверждения не содержат органических растворителей. Несомненно, все это будет стимулировать дальнейшее развитие радиационной технологии.

Литература

1. R.J.Woods, A.K.Pikaev. *Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing*. Wiley, New York, 1994
2. А.М.Кабакчи, Я.И.Лаврентович, В.В.Пеньковский. *Химическая дозиметрия ионизирующих излучений*. Изд-во АН УССР, Киев, 1963
3. *Radiation Sources*. (Ed. A.Charlesby). Pergamon Press, Oxford, 1964
4. А.Х.Брегер, Б.И.Вайнштейн, Н.П.Сыркус, В.А.Гольдин, Л.В.Чепель. *Основы радиационно-химического аппаратостроения*. Атомиздат, Москва, 1967
5. Э.Э.Финкель, Р.П.Брагинский, С.С.Лещенко. *Радиационная химия и кабельная техника*. Атомиздат, Москва, 1968
6. Г.Н.Пьянков, А.П.Мелешевич, А.Г.Ярмилко, А.М.Кабакчи, С.И.Омельченко. *Радиационная модификация полимерных материалов*. Техника, Киев, 1969
7. *Manual on Radiation Dosimetry*. (Eds N.W.Holm, R.J.Berry). Marcel Dekker, New York, 1970
8. Р.Ш.Шафеев. *Влияние ионизирующих излучений на процесс флотации*. Наука, Москва, 1971
9. *Radiation Engineering* (Ed. G.G.Eichholz). Marcel Dekker, New York, 1972
10. Р.П.Брагинский, Э.Э.Финкель, С.С.Лещенко. *Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов*. Химия, Москва, 1973
11. П.И.Долин, В.Н.Шубин, С.А.Брусенцева. *Радиационная очистка воды*. Наука, Москва, 1973
12. *Manual on Radiation Sterilization of Medical and Biological Materials*. IAEA, Vienna, 1973
13. H.Drawe. *Angewandte Strahlenchemie*. Hüthig, Heidelberg, 1973
14. G.Dearnaley, J.H.Freeman, R.S.Nelson, J.Stephen. *Ion Implantation*. North-Holland, Amsterdam, 1973
15. *Sterilization by Ionizing Radiation. V. 1*. (Eds E.R.L. Gaughran, A.J.Goudie). Multiscience, Montreal, 1974
16. J.E.Wilson. *Radiation Chemistry of Monomers, Polymers, and Plastics*. Marcel Dekker, New York, 1974
17. В.К.Князев, Н.А.Сидоров. *Облученный полиэтилен в технике*. Химия, Москва, 1974
18. М.А.Туманян, Д.А.Каушанский. *Радиационная стерилизация*. Медицина, Москва, 1974
19. А.К.Пикаев. *Дозиметрия в радиационной химии*. Наука, Москва, 1975
20. Э.Э.Финкель, Р.П.Брагинский. *Нагревостойкие провода и кабели с радиационно-модифицированной изоляцией*. Энергия, Москва, 1975
21. Л.В.Чепель. *Применение ускорителей электронов в радиационной химии*. Атомиздат, Москва, 1975
22. Ф.А.Махлис. *Радиационная химия эластомеров*. Атомиздат, Москва, 1976
23. *Sterilization by Ionizing Radiation. V. 2*. (Eds E.R.L. Gaughran, R.F.Morrissey). Multiscience, Montreal, 1977
24. *Radiation Chemistry of Major Food Components*. (Eds P.S.Elias, A.J.Cohen). Elsevier, Amsterdam, 1977
25. *Manual on Food Irradiation Dosimetry*. IAEA, Vienna, 1977
26. В.Н.Шубин, С.А.Брусенцева, Г.К.Никонорова. *Радиационно-полимеризационная очистка производственных стоков*. Атомиздат, Москва, 1979
27. Р.В.Джагацпаян, В.И.Косоротов, М.Т.Филиппов. *Введение в радиационно-химическую технологию*. Атомиздат, Москва, 1979
28. Н.А.Высоцкая, А.Ф.Рекашева, Л.Г.Шевчук. *Радиационная обработка осадков сточных вод*. Техника, Киев, 1980
29. *Ion Implantation*. (Ed. J.K.Hirvonen). Academic Press, New York, 1980
30. *Проблемы радиационной технологии полупроводников*. (Под ред. Л.С.Смирнова). Наука, Новосибирск, 1980
31. *Electron Beam Technology in Microelectronics Fabrication*. (Ed. G.R.Brewer). Academic Press, London, 1980
32. А.В.Ларичев, Е.Д.Чистов. *Безопасность в радиационной технологии*. Энергоатомиздат, Москва, 1981
33. В.В.Генералова, М.Н.Гурский. *Дозиметрия в радиационной технологии*. Изд-во стандартов, Москва, 1981
34. *Sterilization of Medical Products*. (Eds E.R.L. Gaughran, R.F.Morrissey). Multiscience, Montreal, 1981
35. Л.С.Смирнов, С.П.Соловьев, В.Ф.Стась, В.А.Харченко. *Легирование полупроводников методом ядерных реакций*. Наука, Новосибирск, 1981
36. *Training Manual on Food Irradiation Technology and Techniques*. IAEA, Vienna, 1982
37. *Preservation of Food by Ionizing Radiation. V. 1-3*. (Eds E.S.Josephson, M.S.Peterson). CRS Press, Boca Raton, FL, 1983
38. *Recent Advances in Food Irradiation*. (Eds P.S.Elias, J.Cohen). Elsevier, Amsterdam, 1983
39. В.П.Гордиенко. *Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов*. Наукова думка, Киев, 1985
40. R.Bradley. *Radiation Technology Handbook*. Marcel Dekker, New York, 1984
41. В.С.Ветров, Н.А.Высоцкая, А.М.Дмитриев, В.Н.Калинин, Л.Г.Шевчук. *Радиационная обработка отходов для сельскохозяйственного использования*. Энергоатомиздат, Москва, 1984
42. Д.А.Каушанский, А.М.Кузин. *Радиационно-биологическая технология*. Энергоатомиздат, Москва, 1984
43. А.И.Аброян, А.Н.Андронов, А.И.Титов. *Физические основы электронной и ионной технологии*. Высшая школа, Москва, 1984
44. Е.П.Петряев, В.И.Власов, И.А.Савушкин. *Радиационно-химическая очистка сточных вод и выбросных газов*. Изд-во Университетское, Минск, 1985
45. В.А.Гольдин, Е.Д.Чистов. *Установки и аппараты радиационной технологии*. Энергоатомиздат, Москва, 1985
46. W.M.Urbain. *Food Irradiation*. Academic Press, Orlando, FL, 1986
47. Г.Ф.Егоров. *Радиационная химия экстракционных систем*. Энергоатомиздат, Москва, 1986
48. *Радиационная стойкость органических соединений*. (Под ред. В.К.Миличука, В.И.Тупикова). Энергоатомиздат, Москва, 1986
49. А.Е.Абрамян. *Промышленные электронные ускорители*. Энергоатомиздат, Москва, 1986
50. А.К.Пикаев. *Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты*. Наука, Москва, 1987
51. *Radiation Chemistry. Principles and Applications*. (Eds. Farhataziz, M.A.J.Rodgers). VCH, New York, 1987
52. *Radiation Curing of Polymers*. (Ed. D.R.Randell). Royal Society of Chemistry, London, 1988
53. А.К.Пикаев, С.А.Кабакчи, И.Е.Макаров. *Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов*. Энергоатомиздат, Москва, 1988
54. J.H.Bly. *Electron Beam Processing*. International Information Associates, Yardley, PA, 1988
55. В.С.Иванов. *Радиационная химия полимеров*. Химия, Ленинград, 1988
56. *The Effects of Radiation on High-Technology Polymers (ACS Symp. Ser. 381)*. (Eds E.Reichmanis, J.H.O'Donnell). American Chemical Society, Washington, DC, 1989
57. W.L.McLaughlin, A.W.Boyd, K.N.Chadwick, J.C.McDonald, A.Miller. *Dosimetry for Radiation Processing*. Taylor & Francis, London, 1989
58. A.Heger, H.Dorschner, L.Dunsch, B.Ihme, K.Lunkwitz. *Technologie der Strahlenchemie von Polymeren*. Hanser, München, 1990
59. O.Güven. *Crosslinking and Scission of Polymers*. (NATO ASI Ser. C 292). Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1990
60. В.М.Бяков, Ф.Г.Ничипоров. *Радиолиз воды в ядерных реакторах*. Энергоатомиздат, Москва, 1990

61. D.W.Clegg, A.A.Collyer. *Irradiation Effects on Polymers*. Elsevier Applied Science, London, 1991
62. *Handbook of Radiation Chemistry*. (Eds Y.Tabata, Y.Ito, S.Tagawa). CRC Press, Boca Raton, FL, 1991
63. *Radiation Processing of Polymers*. (Eds A.Singh, J.Silveman). Hanser, Munich, 1992
64. А.О.Матковский, Д.Ю.Сугак, С.Б.Убизский, О.И.Шпотюк, Е.Черный, Н.М.Вакив, В.А.Мокрицкий. *Воздействие ионизирующих излучений на материалы электронной техники*. Світ, Львов, 1994
65. А.Х.Брегер. *Радиационно-химическая технология. Ее задачи и методы*. Атомиздат, Москва, 1979
66. С.В.Аверьянов, В.А.Гольдин. *Технология радиационной вулканизации термостойких самослипающихся электроизоляционных материалов*. Атомиздат, Москва, 1980
67. Г.В.Ширяева, Ю.Д.Козлов. *Технология радиационного отверждения покрытий*. Атомиздат, Москва, 1980
68. В.И.Луговичский, В.В.Поликарпов. *Технология радиационной эмульсионной полимеризации*. Атомиздат, Москва, 1980
69. Е.Д.Чистов, А.В.Ларичев. *Обеспечение радиационной безопасности в радиационно-химической технологии*. Атомиздат, Москва, 1980
70. Н.П.Сыркус, Е.С.Старизный, В.А.Рудой, А.В.Путилов. *Радиационная технология и комплексные энергохимические производства*. Атомиздат, Москва, 1980
71. С.А.Кабакчи, А.К.Пикаев. *Методы расчета газовой выделения и взрывоопасности радиационно-химических аппаратов с водяным теплоносителем или биологической защитой*. Энергоатомиздат, Москва, 1981
72. Р.Б.Баранова, Л.Т.Бугаенко, В.М.Бяков, В.И.Лазарев, Е.П.Петряев. *Выбросные газы и их радиационно-химическая очистка*. Энергоатомиздат, Москва, 1981
73. Р.В.Джагацпаян, В.А.Гольдин, М.Т.Филиппов, Э.Л.Мендельсон. *Технология очистки сточных вод*. Энергоатомиздат, Москва, 1981
74. Р.В.Джагацпаян, В.И.Емельянов. *Технология радиационно-химических процессов в газовой фазе*. Энергоатомиздат, Москва, 1982
75. В.А.Гольдин. *Методы и устройства для радиационно-технологических исследований с изотопными источниками излучения*. Энергоатомиздат, Москва, 1982
76. Е.А.Борисов, Ф.З.Райчук, Г.В.Ширяева. *Технология радиационно-химического производства бетоно-полимерных и древесно-пластмассовых материалов*. Энергоатомиздат, Москва, 1982
77. А.С.Кузьминский, Т.С.Федосеева, М.Я.Каплунов. *Технология радиационной вулканизации и модифицирования эластомеров*. Энергоатомиздат, Москва, 1982
78. А.П.Мелешевич. *Методы радиационной химии в производстве и модификации бумаги*. Энергоатомиздат, Москва, 1983
79. Э.Э.Финкель, В.Л.Карпов, С.М.Берлянт. *Технология радиационного модифицирования полимеров*. Энергоатомиздат, Москва, 1983
80. В.А.Рудой, А.В.Путилов. *Радиационная технология за рубежом*. Энергоатомиздат, Москва, 1983
81. Г.З.Гочалиев. *Технологическая дозиметрия. Выбор, обоснование и применение химических методов дозиметрии в РХТ*. Энергоатомиздат, Москва, 1984
82. Р.В.Джагацпаян, В.И.Емельянов. *Технология радиационного хлорирования, сульфохлорирования и сульфокисления органических соединений*. Энергоатомиздат, Москва, 1984
83. Е.С.Старизный, Н.И.Рыбкин, Л.И.Медведовский. *Оптимизационные задачи радиационных контуров*. Энергоатомиздат, Москва, 1985
84. В.Н.Шубин, Ю.И.Шаранин, С.А.Брусенцева, А.А.Чудин. *Радиационное обеззараживание сточных и природных вод*. Энергоатомиздат, Москва, 1985
85. Б.Г.Ершов. *Радиационная технология и кормопроизводство*. Энергоатомиздат, Москва, 1986
86. М.А.Брук. *Радиационное парофазное капсулирование твердых тел*. Энергоатомиздат, Москва, 1988
87. В.И.Вайнштейн. *Радиационно-химическая технология синтеза кремнеорганических соединений*. Энергоатомиздат, Москва, 1991
88. *Proc. I Int. Conf. on Radiation Processing (May, 1976, Dorado Beach, Puerto Rico)*. *Radiat. Phys. Chem.*, **9** (1977)
89. *Proc. II Int. Conf. on Radiation Processing (October, 1978, Miami, FL, USA)*. *Radiat. Phys. Chem.*, **14** (1979)
90. *Proc. III Int. Conf. on Radiation Processing (October, 1980, Tokyo, Japan)*. *Radiat. Phys. Chem.*, **18** (1981)
91. *Proc. IV Int. Conf. on Radiation Processing (October, 1982, Dubrovnik, Yugoslavia)*. *Radiat. Phys. Chem.*, **22** (1983)
92. *Proc. V Int. Conf. on Radiation Processing (October, 1984, San Diego, CA, USA)*. *Radiat. Phys. Chem.*, **25** (1985)
93. *Proc. VI Int. Conf. on Radiation Processing (May-June, 1987, Ottawa, Canada)*. *Radiat. Phys. Chem.*, **31** (1988)
94. *Proc. VII Int. Conf. on Radiation Processing (April, 1989, Noordwijkerhout, the Netherlands)*. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 1-878 (1990)
95. *Proc. VIII Int. Conf. on Radiation Processing (September, 1992, Beijing, PRC)*. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 1-1053 (1993)
96. *Proc. IX Int. Conf. on Radiation Processing Radiat. (September, 1994, Istanbul, Turkey)*. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in the press)
97. А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **27**, 2, 44 (1993)
98. А.К.Пикаев. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in the press)
99. R.Mehnert, P.Klenert, L.Prager. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 525 (1993)
100. H.Tanaka. In *Proc. Radiation Curing Conf. RadTech Asia'91 (April, 1991, Osaka)*. Organizing Committee, Tokyo, 1991. P.509
101. А.К.Пикаев. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 870 (1990)
102. А.К.Пикаев. In *RadTech '92 North America UV/EB Conf. and Exposition. Conference Proceedings (April, 1992, Boston)*. RadTech International North America, Northbrook, IL, 1992. P.116
103. W.Shijin, C.Dali. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 559 (1993)
104. I.Sakamoto. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 485 (1993)
105. J.McKeown. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 606 (1990)
106. R.A.Salimov. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in the press)
107. V.L.Auslender. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B*, **89**, 46 (1994)
108. N.K.Kuksanov, B.M.Korabelnikov, M.R.Kosilov, P.I.Nemytov, V.V.Prudnikov, R.A.Salimov. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in the press)
109. J.Bayliss, R.Adler. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 327 (1990)
110. А.К.Пикаев. *Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы*. Наука, Москва, 1985
111. T.Sadat. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 616 (1990)
112. M.Karlsson. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 670 (1990)
113. M.R.Cleland. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 499 (1993)
114. G.R.Kerluke, J.McKeown. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 511 (1993)
115. D.Defrise, M.Abs, F.Genin, Y.Jongen. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in the press)
116. Y.Tabata. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 36 (1990)
117. J.Farrell, S.Seltzer, J.Silverman. *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 534 (1983)
118. K.Yotsumoto, H.Sunaga, S.Tanaka, T.Kanazawa, T.Agematsu, R.Tanaka, K.Yoshida, S.Taniguchi, I.Sakamoto, N.Tamura. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 363 (1988)
119. M.Odera, K.Nagakura, Y.Tanaka. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 534 (1990)
120. M.R.Cleland, C.C.Thompson, M.Strelczyk, D.P.Sloan. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 632 (1990)
121. M.Takehisa, T.Saito, T.Takahashi, Y.Sato, T.Sato. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 495 (1993)
122. S.Uehara, S.Taniguchi, M.Kashiwagi, K.Mizusawa, I.Sakamoto, Y.Hoshi, K.Tomita. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 515 (1993)
123. Э.Э.Финкель, Е.И.Миронов, А.С.Миткевич. *Вест. АДС "RadTex-Евразия"*, **2(4)**, 18 (1992)
124. В.З.Гофштейн. *Вест. АДС "RadTex-Евразия"*, **2(4)**, 60 (1992)
125. K.Ueno. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 126 (1993)
126. I.Uda, K.Ueno, S.Tada, S.Suzuki. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 148 (1990)
127. E.Oda. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 241 (1981)
128. T.Sasaki, F.Hosoi, M.Hagiwara, K.Araki, E.Saito, H.Ishitani, K.Uesugi. *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 821 (1979)
129. J.H.Bly. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 1331 (1981)
130. T.Sasaki, F.Hosoi, N.Kasai, M.Hagishiwara. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 847 (1981)
131. R.G.Mitchell. *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 937 (1979)
132. Z.Hell, M.Ravlic, L.Bogodanovic, J.Malec, I.Dvornik, F.Ranogajec, M.Ranogajec. *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 619 (1983)

133. L.D.Loan. *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 253 (1977)
134. O.Gal, L.Novakovic, V.Markovic, V.T.Stannett. *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 627 (1983)
135. O.S.Gal, V.M.Markovic, L.R.Novakovic, V.T.Stannett. *Radiat. Phys. Chem.*, **26**, 325 (1985)
136. L.Novakovic, O.Gal, V.Markovic, V.T.Stannett. *Radiat. Phys. Chem.*, **26**, 331 (1985)
137. K.Ueno, I.Uda, S.Tada. *Radiat. Phys. Chem.*, **37**, 89 (1991)
138. Ю.И.Матусевич, А.А.Баев, В.А.Тимошук, О.И.Шадыро, Л.П.Круль. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **2(4)**, 55 (1992)
139. K.Ueno. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 867 (1985)
140. K.Sano, H.Ishitani. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 849 (1985)
141. E.Oda, S.Fujimura, M.Kubo, Y.Tsutsumi, T.Seguchi, M.Hagiwara. *Radiat. Phys. Chem.*, **37**, 83 (1991)
142. E.Oda, S.Fujimura, M.Kubo, Y.Tsutsumi, T.Seguchi, M.Hagiwara. In *Proc. Int. Symp. on Radiation Degradation of Polymers and Radiation Resistant Materials (July, 1989, Takasaki, Japan)*. JAERI, Takasaki, 1989. P. 233
143. A.Barlow, J.Biggs, M.Maringer. *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 685 (1977)
144. T.Sawasaki, A.Noijiri. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 877 (1988)
145. K.Ueno. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 126 (1990)
146. W.G.Baird. *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 225 (1977)
147. S.Ota. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 81 (1981)
148. Л.С.Актабаева, В.А.Борисов, Б.М.Ванюшкин, В.П.Дульнев, В.И.Попов, Н.Г.Коньков. В кн. *Доклады III Всесоюз. совещ. по применению ускорителей заряженных частиц в народном хозяйстве (июнь 1979, Ленинград)*. Т.2. НИИЭФА, Ленинград, 1979. С.86
149. И.Ю.Бабкин, Ю.Д.Козлов. В кн. *Доклады III Всесоюзного совещания по применению ускорителей заряженных частиц в народном хозяйстве (июнь 1979, Ленинград)*. Т.2. НИИЭФА, Ленинград, 1979. С.21
150. E.Jaworska, A.Robalewski, H.Wincel. In *Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology*. IAEA, Vienna, 1982. P.131
151. А.Чарлзби. *Ядерные излучения и полимеры*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1962
152. В.П.Перепелкин. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **2(4)**, 26 (1992)
153. S.Machi. *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 155 (1979)
154. S.Sagane, H.Narayama. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 99 (1981)
155. D.A.Trageser. *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 261 (1977)
156. И.Ю.Бабкин, С.М.Берлянт, А.А.Брайнис, К.Ф.Козьменков, В.Е.Лесничий, В.П.Плешанов, С.Г.Стоенко, А.И.Ларионов, Г.Н.Матюшкина, Л.И.Покровский. В кн. *Всесоюз. конф. по теоретической и прикладной радиационной химии, октябрь 1984, Обнинск*. (Под ред. А.К.Пикаева). Наука, Москва, 1984. С.32
157. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **2(4)**, 123 (1992)
158. T.Kemmotsu, M.Okada, T.Ono. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 97 (1993)
159. S.Tokunaga, T.Kemmotsu, T.Ono. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in the press)
160. J.D.Hunt, G.Aligier. *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 39 (1979)
161. С.Е.Snyder. *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 3 (1983)
162. I.Sakamoto, K.Mizusawa, M.Kashiwagi, Y.Hoshi. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 911 (1985)
163. K.Mizusawa, J.R.Klempen, I.Sakamoto, M.Suzuki, M.Kashiwagi, Y.Hoshi. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 267 (1988)
164. Н.А.Пекарский, В.Б.Осипов, И.Я.Поддубный, Г.Н.Лебедева, С.В.Мамиконян, Б.М.Терентьев, С.В.Аверьянов, Е.Д.Чистов, В.А.Гольдин, З.З.Сафин, Г.И.Марфин. *Атом. энергия*, **36**, 155 (1974)
165. С.В.Аверьянов, Л.А.Аверьянова, В.А.Гольдин, Н.А.Пекарский. В кн. *Вопросы атом. науки и техники. (Сер. Радиацион. техника)*, Т. 3, вып. 31. Энергоатомиздат, Москва, 1985. С.48
166. С.В.Аверьянов, Л.А.Аверьянова, В.А.Гольдин. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **2(4)**, 67 (1992)
167. M.Ridwan. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 887 (1985)
168. K.Makuuchi, F.Yoshii, I.Ishigaki, K.Tsushima, M.Mogi, T.Saito. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 154 (1990)
169. J.Silverman. In *Proc. Int. Conf. on Evolution in Beam Applications (November, 1991, Takasaki, Japan)*. JAERI, Tokyo, 1992. P. 225
170. М.Я.Каплунов, Н.И.Винокуров. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **2(4)**, 73 (1992)
171. Л.В.Чепель, В.Г.Данилов, О.В.Мамицова, А.И.Тихонов. В кн. *Вторая Всес. конф. по теоретической и прикладной радиационной химии, октябрь 1990, Обнинск. (Тез. докл.)*. НИИТЭХим, Москва, 1990. С. 306
172. Ю.И.Орловский, В.П.Гордиенко, Б.П.Ивашкевич. В кн. *Радиационная химия и технология мономеров и полимеров*. Наукова думка, Киев, 1985. С. 205
173. В.В.Смирнов, В.П.Селькин, Б.В.Ратнер, Г.З.Гочалиев. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **2(4)**, 44 (1992)
174. В.С.Иванов, Н.А.Калинина, И.И.Мигунова, Г.Н.Александров, В.И.Ирхин, А.В.Кузнецов, А.И.Щелоков, В.А.Гольдин, Ф.З.Райчук, Н.П.Сыркис. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **2(4)**, 32 (1992)
175. T.Seguchi, N.Kasai, K.Okamura. In *Proc. Int. Conf. on Evolution in Beam Applications (November, 1991, Takasaki, Japan)*. JAERI, Tokyo, 1992. P. 702
176. S.Machi. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 13 (1993)
177. S.Machi, R.Iyer. *IAEA Bull.*, **36**, (1), 3 (1994)
178. V.P.Thalacker. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 18 (1990)
179. U.V.Läuppi. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 30 (1990)
180. T.Czvikovsky. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 41 (1990)
181. S.V.Nablo. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 46 (1990)
182. I.Sakamoto, Y.Hoshi. *Radiat. Phys. Chem.*, **33**, 403 (1989)
183. Ma Zue Teh, Yan Qi, Xu Mao Jun. In *Proc. Radiation Curing Conf. Asia (CRCA '88), October, 1988, Tokyo*. Organizing Committee, Tokyo, 1988. P. 42.
184. A.Berejka, W.Radak. In *Proc. Radiation Curing Conf. RadTech Asia'91 (April, 1991, Osaka)*. Organizing Committee, Osaka, 1991. P. 5
185. U.V.Läuppi. In *Proc. Radiation Curing Conf. RadTech Asia'91 (April, 1991, Osaka)*. Organizing Committee, Osaka, 1991. P.23
186. P.A.Dworjanin, J.L.Garnett. In *Proc. Radiation Curing Conf. RadTech Asia'91 (April, 1991, Osaka)*. Organizing Committee, Osaka, 1991. P. 29
187. А.К.Пикаев. In *Proc. Radiation Curing Conf. RadTech Asia'91 (April, 1991, Osaka)*. Organizing Committee, Osaka, 1991. P. 35
188. C.J.Kallendorf. In *RadTech '92 North America UV/EB Conference and Exposition. Conf. Proceedings (April, 1992, Boston)*. RadTech International North America, Northbrook, IL, 1992. P. 129
189. J.L.Garnett. In *RadTech '92 North America UV/EB Conference and Exposition. Conf. Proceedings (April, 1992, Boston)*. RadTech International North America, Northbrook, IL, 1992. P. 122
190. N.Imai. In *RadTech Asia '93 UV/EB Conf. and Exposition. Conference Proceedings (November, 1993, Tokyo)*. RadTech Japan, Tokyo, 1993. P.1
191. K.Lawson. In *RadTech Asia '93 UV/EB Conf. and Exposition. Conference Proceedings (November, 1993, Tokyo)*. RadTech Japan, Tokyo, 1993. P.7
192. H.Scheidt. In *RadTech Asia '93 UV/EB Conf. and Exposition. Conference Proceedings (November, 1993, Tokyo)*. RadTech Japan, Tokyo, 1993. P.19
193. S.J.Bett, J.L.Garnett, N.J.W.Gamage. In *RadTech Asia '93 UV/EB Conf. and Exposition. Conference Proceedings (November, 1993, Tokyo)*. RadTech Japan, Tokyo, 1993. P.24
194. А.К.Пикаев. In *RadTech Asia '93 UV/EB Conf. and Exposition. Conference Proceedings (November, 1993, Tokyo)*. RadTech Japan, 1993. P. 32
195. A.J.Berejka. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 147 (1993)
196. A.S.Hoffman. In *Radiation Research. Biomedical, Chemical, and Physical Perspectives. Proc. 5th Int. Congress on Radiation Research, July, 1974, Seattle* (Eds O.F.Nygard, H.I.Adler, W.K.Sinclair). Academic Press, New York, 1975. P.65
197. W.J.Ramler. *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 69 (1977)
198. K.Mizusawa, T.Kimura, S.Uehara. In *Proc. Radiation Curing Conf. RadTech Asia '91 (April, 1991, Osaka)*. Organizing Committee, Osaka, 1991. P. 501
199. P.M.Fletcher. In *Proc. Radiation Curing Conf. RadTech Asia '91 (April, 1991, Osaka)*. Organizing Committee, Osaka, 1991. P. 515.
200. U.V.Läuppi, J.R.Seidel, B.Hugelin. *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 823 (1983)
201. W.A.Frutiger, S.V.Nablo. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 683 (1985)
202. E.Haering. In *Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology*. IAEA, Vienna, 1982. P. 235
203. T.Czvikovsky. *Radiat. Phys. Chem.*, **26**, 547 (1985)

204. H.E.Huber. *Beta-Gamma*, (1), 3 (1992)
205. E.Takacs, I.Czajik, T.Czvikovszky. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 76 (1990)
206. B.J.Twomey. *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 69 (1979)
207. Ю.В.Вишев. В кн. *Радиационная химия и технология мономеров и полимеров*. Наукова думка, Киев, 1985. С. 85
208. Т.А.Большакова, Г.В.Ширяева, Н.В.Фомина. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **1(3)**, 18 (1992)
209. I.Czajik, E.Takacz, T.Czvikovszky. *Radiat. Phys. Chem.*, **33**, 457 (1989)
210. Н.Г.Виденина. В кн. *Радиационная химия и технология мономеров и полимеров*. Наукова думка, Киев, 1985. С. 92
211. В.Н.Чмух. В кн. *Всес. конф. по теоретической и прикладной радиационной химии, октябрь 1984, Обнинск. (Тез. докл.)*. (Под ред. А.К.Пикаева). Наука, Москва, 1984. С. 379
212. Н.В.Фомина, Т.А.Большакова, Г.В.Ширяева, Н.А.Словохотова, Л.А.Оносова. *Интенсификация радиационной тонкослойной полимеризации на воздухе. Обзорная информация*. НИИТЭХим, Москва, 1988
213. Г.В.Ширяева, В.В.Быданова, В.Г.Бондарев, В.И.Троенко, В.П.Корягин, Г.И.Мандыч, В.Н.Солод. В кн. *Радиационная химия и технология олигомерных систем*. НИИТЭХим, Москва, 1983. С. 70
214. И.Ю.Бабкин, Ю.Д.Козлов, В.В.Краюшкин, А.В.Ларичев, В.Е.Лесничий, В.В.Пучкова, Ю.А.Чикин, Г.В.Ширяева, Г.П.Герман, Г.И.Мандыч, М.П.Свиньин, В.И.Троенко. В кн. *Доклады III Всес. совещ. по применению ускорителей заряженных частиц в народном хозяйстве (июнь 1979, Ленинград)*. Т. 2. НИИЭФА, Ленинград, 1979. С. 62
215. В.И.Альбертинский, В.И.Никишкин, М.П.Свиньин, Ю.С.Студенников, Е.Д.Бундур, А.А.Карпенко, Г.И.Мандыч, Р.И.Сосульский. В кн. *Доклады III Всес. совещ. по применению ускорителей заряженных частиц в народном хозяйстве (июнь 1979, Ленинград)*. Т. 2. НИИЭФА, Ленинград, 1979. С. 69
216. А.П.Мелешевич. В кн. *Радиационная химия и технология мономеров и полимеров*. Наукова думка, Киев, 1985. С. 14
217. Б.М.Ванюшкин, А.А.Колесников, А.В.Усанова, Р.Н.Хелевин, В.В.Коровкин. В кн. *Доклады III Всес. совещ. по применению ускорителей заряженных частиц в народном хозяйстве (июнь 1979, Ленинград)*. Т. 2. НИИЭФА, Ленинград, 1979. С. 79
218. А.Е.Воскобоев, Б.М.Ванюшкин, Н.А.Остман, А.В.Исаев. В кн. *Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по применению ускорителей заряженных частиц в народном хозяйстве (октябрь 1988, Ленинград)*. ЦНИИАтоминформ, Москва, 1988. С. 100
219. *Вест. АДС "РадТех-СССР"*, **1**, 55 (1991)
220. Е.А.Самченко, Е.В.Марченко, С.Д.Котов, А.М.Панасюк, В.И.Головко. В кн. *Вторая Всесоюз. конф. по теоретической и прикладной радиационной химии, октябрь 1990, Обнинск. (Тез. докл.)*. НИИТЭХим, Москва, 1990. С. 247
221. В.И.Копченков, В.Б.Шик, А.С.Курапов, И.Н.Мысин. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **1(3)**, 29 (1992)
222. V.Kopetchenkov, V.Shik, V.Konev, I.Misin, V.Gavrilov, V.Malik. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 187 (1993)
223. A.S.Hoffman. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 323 (1981)
224. A.S.Hoffman. In *Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology*. IAEA, Vienna, 1982. P. 279
225. A.S.Hoffman, D.Cohn, S.R.Hanson, L.A.Harker, T.A.Horbett, B.D.Ratner, L.O.Reynolds. *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 267 (1983)
226. S.Rösinger, J.P.Fisher, P.Fuhge. In *Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology*. IAEA, Vienna, 1982. P. 323
227. G.Gaussens. In *Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology*. IAEA, Vienna, 1982. P. 343
228. W.Pekala, J.Posiak, A.Rucinska-Rybus, K.Burczak, S.Galant, T.Czolczynska. *Radiat. Phys. Chem.*, **27**, 275 (1986)
229. S.Lora, M.Garenza, G.Palma, P.Caliceti. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 117 (1990)
230. D.Müller-Schulte. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 891 (1993)
231. Н.А.Венгерова, А.П.Рудман, Б.С.Эльцефон, Н.С.Снегирева, В.П.Шиловхост, Л.К.Цивинская, Р.И.Калужная, Л.П.Сидорова, Т.И.Решетилова, В.Я.Кабанов, А.Б.Зезин. *Высокомолекулярное соединение*, **25A**, 1245 (1983)
232. A.Rucinska, J.Rosiak, W.Pekala. *Radiat. Phys. Chem.*, **24**, 495 (1984)
233. K.Otsunaga, M.T.Razzak, R.L.Castanares, Y.Tabata, F.Ohashi, A.Takeuchi. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 537 (1985)
234. A.Chapiro, D.Domurado, M.Foex-Millequant, A.-M.Endrychowska-Bonamour. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 1203 (1981)
235. B.Jansen, G.Ellinghorst. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 1195 (1981)
236. B.Jansen, G.Ellinghorst, L.W.Storz. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 529 (1985)
237. S.Fujioka, K.Fujikawa, N.Ueno, A.Okamoto. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 865 (1981)
238. Y.Ikada, M.Suzuki, M.Taniguchi, H.Iwata, W.Taki, H.Miyake, Y.Yonekawa, H.Handa. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 1207 (1981)
239. Li Yu Ming, Yang Yue Qi, Chen Jie, Ma Zu Teh. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 122 (1990)
240. Hou-Ching Yang, J.Silverman. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 375 (1985)
241. Hou-Ching Yang, J.Silverman. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 721 (1988)
242. C.Gopinathan, T.P.Balan. In *Proc. Radiation Curing Conf. Rad-Tech Asia '91 (April, 1991, Osaka)*. Organizing Committee, Osaka, 1991. P. 600
243. J.Roziak. In *Radiation Effects on Polymers (ACS Symp. Ser. 475)*. (Eds. R.C.Clough, S.W.Shalaby). American Chemical Society, Washington, DC, 1991. P. 271
244. J.M.Rosiak, J.Olejniszak. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 903 (1993)
245. D.Darwis, N.Hilmy, L.Hardiningsih, T.Erlinda. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 907 (1993)
246. N.Hilmy, D.Darwis, L.Hardiningsih. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 911 (1993)
247. I.Kaetsu. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 343 (1981)
248. I.Kaetsu. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 517 (1985)
249. M.Kobayashi, I.Kaetsu. In *Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology*. IAEA, Vienna, 1982. P.353
250. I.Kaetsu, M.Kumakura, T.Fujimura, M.Yoshida, M.Asano, N.Kasai, M.Tamada. *Radiat. Phys. Chem.*, **27**, 245 (1986)
251. W.Gombotz, A.Hoffman, G.Schmer, S.Uenoyama. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 549 (1985)
252. A.S.Hoffman, W.R.Gombotz, S.Uenoyama, L.C.Dong, G.Schmer. *Radiat. Phys. Chem.*, **27**, 265 (1986)
253. M.Carenza. *Radiat. Phys. Chem.*, **39**, 485 (1992)
254. M.Carenza, S.Lora, P.Caliceti, O.Schiavon, F.M.Veroneze. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 897 (1993)
255. Jie Chen, Yueqi Yang, Pingbo Qian, Zueteh Ma, Weibin Wu, Peizhi Sung, Xingguo Wang, Jinghui Li. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 915 (1993)
256. Zhai Maolin, Ha Hongfei, Wu Jilan. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 919 (1993)
257. Xie Huaijiang, Song Juzhong, Peng Tao. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 931 (1993)
258. J.L.Garnett, S.V.Jankewicz, R.Levot, D.F.Sangster. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 509 (1985)
259. Liang Chang Dong, A.S.Hoffman. *Radiat. Phys. Chem.*, **28**, 177 (1986)
260. M.Alves da Silva, M.H.Gil, J.Guimar, E.Lapa, E.Machado, M.Moreira, J.T.Guthrie, S.Kotov. *Radiat. Phys. Chem.*, **36**, 589 (1990)
261. A.S.Hoffman. In *Radiation Technology for Immobilization of Bioactive Materials*. IAEA, Vienna, 1988. P.25
262. I.Kaetsu, M.Kumakura. *Radiat. Phys. Chem.*, **30**, 653 (1987)
263. F.M.Veroneze, G.Cerioti, G.Keller, S.Lora, M.Carenza. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 88 (1990)
264. К.Д.Писманник, В.Д.Орехов, Б.Л.Цетлин. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **26**, 401 (1981)
265. W.K.Walsh, W.Oraby, J.Rucker, T.Guion, A.Hildebrando, A.Marati. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 253 (1981)
266. V.Stannett, W.K.Walsh, E.Buttencourt, R.Liepins, J.R.Surles. *J. Appl. Polym. Symp.*, **31**, 201 (1977)
267. W.K.Walsh, E.Bittencourt. *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 289 (1977)
268. J.Silverman. *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 17 (1979)
269. A.Chapiro. *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 7 (1983)
270. К.Д.Писманник, В.Д.Орехов, О.Г.Пустовойт, В.Я.Романов, Б.М.Ванюшкин, А.Е.Воскобоев, Н.Г.Коньков, М.П.Свиньин, М.Т.Федотов, А.Хегер, Х.Песслер, Г.Вильде. В кн. *Доклады III Всесоюз. совещ. по применению ускорителей заряженных частиц в народном хозяйстве (июнь 1979, Ленинград)*. Т. 2. НИИЭФА, Ленинград, 1979. С. 54
271. Б.Л.Цетлин, И.Ю.Бабкин, В.Я.Кабанов, А.Н.Пономарев. *Химия высоких энергий*, **19**, 303 (1985)

272. M.Raetzsch, H.Paessler, A.Heger. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 649 (1985)
273. J.W.Leonhardt. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 649 (1990)
274. D.Mitra, S.P.Rammani, P.K.Bhattacharyya. In *TSRP-94. Trombay Symp. on Radiation and Photochemistry. Preprints. V. 2. Contributed Papers (January, 1994, BARC)*. Organizing Committee, BARC. Trombay, India, 1994. P. 145
275. C.Guimon. *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 841 (1979)
276. I.Ishigaki, T.Sugo, K.Senoo, T.Takayama, S.Machi, J.Okamoto, T.Okada. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 899 (1981)
277. Н.Д.Розенблум, Л.В.Чепель, Л.Л.Кочергинская, Д.М.Марголин, Л.Г.Житкова, Л.А.Васильев, В.Д.Терехов, Х.А.Стасюк. *Химия высоких энергий*, **8**, 339 (1974)
278. Н.Д.Розенблум, Л.Л.Кочергинская, Л.Г.Житкова, И.В.Смирнова, Г.И.Ларченко, Э.В.Мартенс, Д.М.Марголин, В.Д.Терехов, Л.А.Васильев. *Пласт. массы*, (9), 20 (1975)
279. Huang Qitao. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 23 (1993)
280. H.Omichi, K.Yoshida, K.Suzuki, K.Araki. *Radiat. Phys. Chem.*, **11**, 327 (1978)
281. А.К.Пикаев, Л.В.Шеменикова, В.Ф.Тимофеева, Р.Я.Глазун. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 132 (1990)
282. J.Okamoto, T.Sugo, K.Fujiwara, H.Sekiguchi. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 113 (1990)
283. F.Yoshii, T.Sugo, T.Sasaki, K.Makuuchi, I.Ishigaki. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 65 (1993)
284. V.Bilgin, J.T.Guthrie. *Radiat. Phys. Chem.*, **36**, 581 (1990)
285. S.Kiatkamjornwong, J.Chvajarernpun, C.Nakason. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 47 (1993)
286. I.M.Rangwalla, S.V.Nablo. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 41 (1993)
287. В.Я.Кабанов, Л.П.Сидорова, Р.Э.Алиев, В.Н.Кудрявцев, Л.Л.Затикян, Л.Н.Грушевская. *Химия высоких энергий*, **31**, 579 (1988)
288. K.Hayakawa, K.Kawase, H.Yamakita. *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 929 (1983)
289. A.E.Witt, P.D.Henise, L.W.Griest. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 67 (1981)
290. T.Czvikovsky. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 439 (1985)
291. M.Khan, K.M.Idriss Ali, J.L.Garnett. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 167 (1993)
292. A.E.Witt. *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 271 (1977)
293. Ф.З.Пайчук. *Вест. АДС "Радиотех-СССР"*, **1**, 24 (1991)
294. T.Czvikovsky. In *Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology*. IAEA, Vienna, 1982. P. 128
295. S.Sundardi, M.Ridman, G.Isminingsih, M.Utama. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 1275 (1981)
296. C.Singon, C.Carmona. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 1291 (1981)
297. Ying-Kai Fu. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 293 (1988)
298. L.H.L.Chia, F.Y.C.Boey, S.H.Feoh. *Radiat. Phys. Chem.*, **32**, 671 (1988)
299. K.Y.Chan, M.G.S.Yap, L.H.L.Chia, K.G.Neoh. *Radiat. Phys. Chem.*, **33**, 197 (1989)
300. K.Y.Chan, M.G.S.Yap, L.H.L.Chia, K.G.Neoh. *Radiat. Phys. Chem.*, **33**, 205 (1989)
301. U.-P.Wang. *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 317 (1979)
302. Г.Н.Пьянков. В кн. *Радиационная химия и технология мономеров и полимеров*. Наукова думка, Киев, 1985. С. 37
303. И.Ю.Бабкин, К.Н.Князев, Б.А.Ковалев, А.Г.Ковалева. *Вест. АДС "Радиотех-Евразия"*, **3/4 (5/6)**, 104 (1992)
304. R.Ramire. In *Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology*. IAEA, Vienna, 1982. P. 255
305. O.Güven. *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 877 (1983)
306. Е.А.Книжник, А.Д.Ониско. В кн. *Радиационная химия и технология мономеров и полимеров*. Наукова думка, Киев, 1985. С. 239
307. T.Gäumann, T.S.Kowalski, A.Menger. *Radiat. Phys. Chem.*, **32**, 275 (1988)
308. R.Schaudy. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 71 (1990)
309. A.Egan, J.Mardian, E.King, A.Millington, M.Nevin, C.Butler, J.Barker, D.Fletcher. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in the press)
310. Qian Mengping, Yu Ye, Chen Baokang, Xu Zhili. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 193 (1993)
311. F.Sundardi, A.Zubir, I.Marliyanti. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 1109 (1981)
312. V.T.Stannett. In *Emulsion Polymerization*. (Ed. I.Piirma). Academic Press, New York, 1982. P. 415
313. Zhang Zhicheng, Zhang Manwei. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 175 (1993)
314. I.Kaetsu, K.Yoshida, H.Okubo, F.Yoshii, K.Hayashi. *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 737 (1979)
315. I.Kaetsu, M.Kumakura, F.Yoshii, K.Yoshida, S.Nishiyama, O.Abe, H.Tanaka, S.Nakamura. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 879 (1985)
316. Б.Г.Ершов, Е.П.Петряев. *Химия высоких энергий*, **19**, 483 (1985)
317. J.Leonhardt, G.Arnold, M.Baer, H.Langguth, M.Gey, S.Hübert. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 899 (1985)
318. А.С.Климентов. *Вест. АДС "Радиотех-Евразия"*, **1**, 68 (1993)
319. I.Yu.Babkin, S.P.Solov'ev. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 371 (1981)
320. K.Lunkwitz, H.J.Brink, D.Handte, A.Ferse. *Radiat. Phys. Chem.*, **33**, 523 (1989)
321. Г.А.Блох, В.Н.Калиниченко, А.Я.Ваксер, Н.П.Суляева, В.М.Тарасенко. В кн. *Радиационная химия и технология мономеров и полимеров*. Наукова думка, Киев, 1985. С. 187
322. А.П.Мелешевич, В.В.Михайлова, В.Ф.Дроздовский, Д.Р.Разгон, А.С.Куценко, О.Ч.Турунок, Л.Ф.Кулиш. *Вест. АДС "Радиотех-Евразия"*, **3/4 (5/6)**, 91 (1992)
323. В.В.Михайлова, В.Ф.Дроздовский, Д.Р.Разгон, А.П.Мелешевич, А.С.Куценко, О.Ч.Турунок, В.С.Жихарев. *Вест. АДС "Радиотех-Евразия"*, **3/4 (5/6)**, 99 (1992)
324. Wang Binglin, Xu Ziyang, Zeng Xingmiao, Ma Shiming, Zhang Yuxi, Sun Daoming. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 215 (1993)
325. Б.М.Ванюшкин, А.Е.Воскобоев, Г.Г.Гарифзянов, В.В.Корнеева, Е.Л.Матухин, Д.С.Нусинович, Г.М.Хапковский. В кн. *Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по применению ускорителей заряженных частиц в народном хозяйстве (октябрь 1988, Ленинград)*. ЦНИИАтоминформ, Москва, 1988. С. 103
326. W.Brenner, B.Bugy, C.Rogers. *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 389 (1977)
327. K.Kojima, S.Miyake, I.Uda. *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 901 (1983)
328. M.Kumakura, I.Kaetsu. *Radiat. Phys. Chem.*, **23**, 523 (1984)
329. T.Kume, H.H.Mutaat, M.R.Awang, H.Ito, S.Hashimoto. In *Proc. Int. Conf. on Evolution in Beam Applications (November, 1991, Takasaki, Japan)*. JAERI, Tokyo, 1992. P. 497
330. M.R.Awang, H.H.Mutaat, R.M.Deres, T.Kume. In *Proc. Int. Conf. on Evolution in Beam Applications (November, 1991, Takasaki, Japan)*. JAERI, Tokyo, 1992. P. 501
331. T.Kume, S.Matsushashi, S.Hashimoto, M.R.Awang, H.Hamdani, H.Saitoh. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 727 (1993)
332. R.M.Brinston. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 390 (1993)
333. J.N.Aaronson, S.V.Nablo. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 711 (1988)
334. D.A.Cleghorn, S.V.Nablo. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 382 (1990)
335. V.L.Auslender, V.A.Polyakov, A.G.Golnik, D.A.Kaushansky, I.V.Skoromnov. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 563 (1993)
336. *Beta-Gamma*, (3/4), 11 (1990)
337. В.Н.Пономарев, Т.И.Носкова. *Вест. АДС "Радиотех-Евразия"*, **1(5)**, 18 (1993)
338. В.Г.Хрущев, Е.П.Павлов, В.В.Генералова. *Вест. АДС "Радиотех-Евразия"*, **1(5)**, 13 (1993)
339. N.G.S.Gopal, K.M.Patel, G.Sharma, H.L.Bhalla, P.A.Wills, N.Hilmy. *Radiat. Phys. Chem.*, **32**, 619 (1988)
340. G.O.Phillips. In *Technical and Economic Comparison of Irradiation and Conventional Methods*. IAEA, Vienna, 1988. P. 69
341. G.O.Phillips. *IAEA Bull.*, **36**, (1), 19 (1994)
342. J.F.Swinwood, B.K. Wilson. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 369 (1990)
343. *Beta-Gamma*, (3/4), 3 (1990)
344. B.D.Reid, B.K.Wilson. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 595 (1993)
345. V.Handlos. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 175 (1981)
346. *Process Control Guideness for Gamma Radiation Sterilization of Medical Devices*. Association for the Advancement of Medical Instrumentation, Arlington, VA (USA), 1984
347. А.К.Пикаев, Р.Я.Глазун, Ю.С.Павлов. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 887 (1993)
348. H.Landfield. *Radiat. Phys. Chem.*, **15**, 39 (1980)
349. W.E.Skiens. *Radiat. Phys. Chem.*, **15**, 47 (1980)
350. J.L.Williams, T.S.Dunn. *Radiat. Phys. Chem.*, **15**, 59 (1980)
351. T.S.Dunn, E.E.Williams, J.L.Williams. *Radiat. Phys. Chem.*, **19**, 287 (1982)
352. H.Wilski. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 186 (1990)
353. G.P.Jakobs. *Radiat. Phys. Chem.*, **26**, 133 (1985)

354. В.В.Бочкарев, В.Т.Харламов, А.К.Пикаев, Л.П.Шубнякова, З.М.Потапова, Е.П.Павлов. In *Radiation Sterilization of Medical Products 1974*. IAEA, Vienna, 1975. P. 365
355. А.К.Пикаев, Л.И.Картасева, З.М.Потапова, В.Т.Харламов. *Radiat. Phys. Chem.*, **12**, 1 (1978)
356. В.В.Бочкарев, В.Т.Харламов, А.К.Пикаев, В.В.Седов, Е.П.Павлов, З.М.Потапова, Л.П.Шубнякова, Е.Г.Тушов. *Мед. радиология*, (12), 17 (1975)
357. В.Л.Тальрозе, В.И.Трофимов. *Химия высоких энергий*, **17**, 233 (1983)
358. Л.П.Шубнякова, В.Т.Харламов, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **10**, 49 (1976)
359. К. Kishore, P.N.Moorthy, K.N.Rao. *Radiat. Eff.*, **29**, 165 (1979)
360. В.В.Бочкарев, В.Т.Харламов, А.К.Пикаев, З.М.Потапова, Е.П.Павлов, Э.Г.Тушов, Л.П.Шубнякова. *Хим.-фармацевт. журн.*, **14**, (10), 82 (1980)
361. В.И.Трофимов. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **1**(5), 43 (1993)
362. V.L.Talrose, V.I.Trofimov. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in the press)
363. K.H.Morganstern. In *Sterilization by Ionizing Radiation. V. 2*. (Eds. E.R.L.Gaughran, A.J.Goudie, R.F.Morrissey). Multiscience, Montreal, 1977. P. 371
364. K.H.Morganstern. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 520 (1990)
365. А.К.Пикаев. *Current Status of Radiation Treatment of Water and Wastewater. Report at IAEA Consultants' Meeting on Irradiation Treatment of Water, Wastewater and Sewage Sludges (December, 1994, Vienna)*
366. А.К.Пикаев, V.N.Shubin. *Radiat. Phys. Chem.*, **24**, 77 (1984)
367. С.А.Брусенцева, П.И.Долин, В.Е.Казаринов, В.Н.Шубин. В кн. *Роль химии в охране окружающей среды*. Наукова думка, Киев, 1983. С. 217
368. А.В.Пономарев, И.Е.Макаров, А.В.Блуденко, А.К.Пикаев. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in the press)
369. C.N.Kurucz, T.D.Waite, W.J.Cooper, M.J.Nickelsen. In *Advances in Nuclear Technology. V. 22*. (Eds J.Levin, M.Becker). Plenum Press, New York, 1991. P. 1
370. E.H.Bryan, R.I.Dick, J.F.Swinwood, P.Kruger, D.A.Carlson, G.Hare, T.Waite. *Radiation Energy Treatment of Water, Wastewater and Sludge. A State-of-the-Art Report by Task Committee on Radiation Energy Treatment, Air and Radiation Management Committee, Environmental Engineering Division, American Society of Civil Engineers*. American Society of Civil Engineers, New York, 1992
371. А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **28**, 5 (1994)
372. N.Getoff, W.Lutz. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 21 (1985)
373. N.Getoff, S.Solar. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 121 (1988)
374. N.Getoff. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 432 (1990)
375. P.Gehringer, E.Proksch, H.Eschweiler, W.Szinovatz. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 456 (1990)
376. P.Gehringer, H.Eschweiler, W.Szinovatz, H.Fiedler, R.Steiner, G.Sonneck. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 711 (1993)
377. P.Gehringer, H.Eschweiler, H.Fiedler. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in press)
378. Л.И.Картасева, Т.П.Жесткова, В.Н.Чулков, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*. 1995 (в печати)
379. D.Wessel, J.W.Leonhardt, E.Beise. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 57 (1985)
380. K.Vacek, F.Pastuszek, M.Sedlacek. *Radiat. Phys. Chem.*, **28**, 573 (1986)
381. G.G.Eichholz, C.G.Jones, H.E.Haynes. *Radiat. Phys. Chem.*, **32**, 139 (1988)
382. F.Pastuszek, K.Vacek, V.Vondruska. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 699 (1993)
383. M.R.Cleland, R.A.Fernald, S.R.Maloof. *Radiat. Phys. Chem.*, **24**, 179 (1984)
384. T.Miyata, M.Kondoh, T.Minemura, H.Arai, M.Hosono, A.Nakao, Y.Seike, O.Tokunaga, S.Machi. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 440 (1990)
385. Te.Sawai, M.Sekiguchi, T.Shimokawa, Ta.Sawai. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 723 (1993)
386. C.N.Kurucz, T.D.Waite, W.J.Cooper. *Radiat. Phys. Chem.*, **45**, 299 (1995)
387. E.Lyu, I.E.Makarov, Yu.I.Kuryatnikov, R.V.Mazanko, R.V.Dzhagatspanyan, А.К.Пикаев. *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 503 (1983)
388. Э.Лю, И.Е.Макаров, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **17**, 50 (1983)
389. С.П.Буслаева, Б.М.Ванюшкин, А.В.Гоголев, С.А.Кабакчи, Ю.А.Панин, А.В.Путилов, Л.Б.Упадышев. *Хим. пром-сть*, (6), 47 (1991)
390. H.D.Sivinski. In *Radiation for a Clean Environment*. IAEA, Vienna, 1975. P. 151
391. Е.А.Подзорова, А.И.Касперович. *Химия высоких энергий*, **24**, 99 (1990)
392. M.Takehisa, A.Sakumoto. In *Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology*. IAEA, Vienna, 1982. P. 217
393. A.Sakumoto, T.Miyata. *Radiat. Phys. Chem.*, **24**, 99 (1984)
394. W.C.Hay. In *Radiation for a Clean Environment*. IAEA, Vienna, 1975. P. 433
395. S.A.Brusentseva, V.N.Shubin, G.K.Nikonorova, D.M.Zorin, A.A.Sosnovskaya, E.P.Petryaev, E.I.Vlasova, I.P.Edimicheva, N.N.Subbotina. *Radiat. Phys. Chem.*, **28**, 569 (1986)
396. Д.И.Данилин, В.Н.Шубин. *Химия высоких энергий*, **26**, 40 (1992)
397. T.Lessel. In *The Sewage Sludge Plant in Geiselbullach. Report at Joint Meeting of American Society of Civil Engineers' Task Committee on Radiation Treatment of Water, Wastewater and Sludges and IAEA Coordination Research Group. Arlington, VA (USA), 1990*. P. 1
398. M.Takehisa, H.Arai, M.Arai, T.Miyata, A.Sakumoto, S.Hashimoto, K.Nishimura, H.Watanabe, W.Kawakami, I.Kuriyama. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 63 (1985)
399. С.А.Кабакчи, Е.А.Деменкова, А.Р.Беккер. *Химия высоких энергий*, **25**, 15 (1991)
400. А.В.Гоголев, С.А.Кабакчи, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **25**, 531 (1991)
401. А.М.Дмитриев, В.М.Калинин, В.С.Ветров. *Радиационная обработка сточных вод животноводческих комплексов*. Урожай, Минск, 1981
402. В.Н.Шубин. *Химия высоких энергий*, **17**, 349 (1983)
403. В.Л.Ауслендер, Р.А.Салимов, Г.А.Спиридонов. *Вест. АДС "РадТех-СССР"*, **1**, 4 (1991)
404. Б.М.Ванюшкин, Ю.А.Панин, С.П.Буслаева. *Вест. АДС "РадТех-СССР"*, **2**, 1 (1991)
405. М.М.Нестеров, В.Л.Варенцов, Б.М.Ванюшкин, С.П.Буслаева, Г.А.Спиридонов. В кн. *Тез. докл. VII Совещ. по применению ускорителей заряженных частиц в народном хозяйстве (июнь 1992, Санкт-Петербург)*. ЦНИИАтоминформ, Москва, 1992. С. 69
406. T.Lessel, H.Moetsch, E.Hennig, A.Suess, A.Rosopulo, G.Schurmann. In *Radiation for a Clean Environment*. IAEA, Vienna, 1975. P. 447
407. T.Lessel. In *Radiation Processing of Sewage Sludge by Gamma Radiation, Electron Beam Radiation and Other Alternative Methods (Review of the Status of the Technology)*. Report at IAEA Consultants' Meeting on Irradiation Treatment of Water, Wastewater and Sewage Sludge (December, 1994, Vienna). P. 1
408. J.S.Sivinski, S.Ahlstrom. *Radiat. Phys. Chem.*, **24**, 17 (1984)
409. S.B.Ahlstrom. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 131 (1988)
410. K.Krishnamurthy, A.D.Naik, S.S.Patel, M.K.Sinha, D.S.Lavale, M.R.Shah. In *New Developments and Trends in Radiation Chemistry and Technology*. IAEA, Vienna, 1989. P. 281
411. J.G.Trump, E.W.Merrill, K.A.Wright. *Radiat. Phys. Chem.*, **24**, 55 (1984)
412. S.Hashimoto, K.Nishimura, S.Machi. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 109 (1989)
413. S.Hashimoto. In *Proc. Int. Conf. on Evolution in Beam Applications (November, 1991, Takasaki, Japan)*. JAERI, Tokyo, 1992. P. 466
414. Н.А.Высоцкая. В кн. *Роль химии в охране окружающей среды*. Наукова думка, Киев, 1983. С. 230
415. Е.П.Петряев, А.А.Сосновская, Н.Н.Субботина, В.С.Ветров, Г.М.Василевский, М.Ф.Денисенко. В кн. *Вторая Всесоюз. конф. по теоретической и прикладной радиационной химии. (Тез. докл., октябрь 1990, Обнинск)*. НИИТЭХим, Москва, 1990. С. 217
416. J.F.Swinwood, B.K.Wilson. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 461 (1990)
417. J.F.Swinwood, F.M.Frazer. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 683 (1993)
418. A.G.Chmielewski, Z.Zimek, T.Bryl Sandalewska, L.Kalisz, M.Kazmierczuk. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in the press)

419. K.Kawamura, S.Aoki, W.Kawakami, S.Hashimoto, S.Machi. In *Radiation for a Clean Environment*. IAEA, Vienna, 1975. P. 621
420. S.Machi, O.Tokunaga, K.Nishimura, S.Hasimoto, W.Kawakami, M.Washino, K.Kawamura, S.Aoki, K.Adachi. *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 371 (1977)
421. K.Kawamura, V.H.Shui. In *Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology*. IAEA, Vienna, 1982. P. 197
422. Ka.Kawamura, T.Katayama, Ke.Kawamura. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 389 (1981)
423. K.Kawamura, V.H.Shui. *Radiat. Phys. Chem.*, **24**, 145 (1984)
424. O.Tokunaga, H.Arai, S.Hashimoto. In *Proc. Int. Conf. on Evolution in Beam Applications (November, 1991, Takasaki, Japan)*. JAERI, Tokyo, 1992. P. 417
425. N.Frank, S.Hirano, K.Kawamura. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 57 (1988)
426. *Beta-Gamma*, (1), 42 (1990)
427. S.Jordan. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 21 (1988)
428. A.G.Chmielewski, E.Iller, Z.Zimek, J.Licki. In *Proc. Intn. Conf. on Evolution in Beam Applications (November, 1991, Takasaki, Japan)*. JAERI, Tokyo, 1992. P. 440
429. A.G.Chmielewski, E.Iller, Z.Zimek, J.Licki. *Radiat. Phys. Chem.*, **40**, 321 (1992)
430. А.П.Воронин, Н.З.Ляхов, Р.А.Салимов, Г.А.Спиридонов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **35**, (1), 72 (1990)
431. V.Nagibin. *Radiat. Phys. Chem.*, **40**, 307 (1992)
432. T.Doi, S.Suda, A.Morichige, O.Tokunaga, Y.Aoki, S.Sato, M.Komiya, N.Hashimoto, M.Nakajima. In *Proc Int. Conf. on Evolution in Beam Applications (November, 1991, Takasaki, Japan)*. JAERI, Tokyo, 1992. P. 482
433. T.Doi, Y.Osada, A.Morishige, O.Tokunaga, T.Miyata, K.Hirota, M.Nakajima, M.Komiya, S.Baba. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 679 (1993)
434. H.Namba, O.Tokunaga, T.Tanaka, Y.Ogura, S.Aoki, R.Suzuki. In *Proc. Int. Conf. on Evolution in Beam Applications (November, 1991, Takasaki, Japan)*. JAERI, Tokyo, 1992. P. 476
435. H.Namba, O.Tokunaga, T.Tanaka, Y.Ogura, S.Aoki, R.Suzuki. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 669 (1993)
436. N.W.Frank, V.Markovic. *IAEA Bull.*, **36** (1), 7 (1994)
437. J.C.Person, D.O.Ham. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 1 (1988)
438. S.Jordan. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 409 (1990)
439. O.Tokunaga, H.Namba. In *New Development and Trends in Radiation Chemistry and Technology*. IAEA, Vienna, 1989. P. 265
440. H.-R.Paur, S.Jordan. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 9 (1988)
441. H.-R.Paur, G.Albrecht, W.Baumann, H.Matzing, Th.Wascher, R.Mehnert, L.Prager, A.Sobotka. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in the press)
442. А.Н.Ермаков, Н.П.Тарасова, Л.Т.Бугаенко. *Химия высоких энергий*, **25**, 493 (1991)
443. И.В.Васильева, С.С.Денисов, К.И.Финкельштейн. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **1(3)**, 58 (1992)
444. A.G.Chmielewski, E.Iller, B.Tyminski, Z.Zimek. In *The First Int. Conf. on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation. Abstracts of Reports (June, 1994, London, Ontario, Canada)*. Organizing Committee, London, Ontario (Canada), 1994. P. 352
445. A.G.Chmielewski, E.Iller, Z.Zimek, M.Romanowski, K.Koperski. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in the press)
446. A.G.Chmielewski, B.Tyminski, J.Licki, E.Iller, Z.Zimek, A.Dobrowolski. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 663 (1993)
447. H.-R.Paur, W.Baumann, H.Matzing, W.Lindner. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in the press)
448. J.W.Leonhardt. *Radiat. Phys. Chem.*, **24**, 167 (1984)
449. J.Bös. In *Electron Beam Processing of Combustion Flue Gases*. IAEA, Vienna, 1987. P. 85
450. Z.Zimek, A.G.Chmielewski, S.Bulka, G.W.Lysov, N.W.Frank. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in the press)
451. N.Frank, K.Kawamura, G.Miller. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 35 (1985)
452. *Beta-Gamma*, (3/4), 3 (1990)
453. J.F.Swinwood, T.D.Waite, P.Kruger, S.M.Rao. *IAEA Bull.*, **36** (1), 11 (1994)
454. В.А.Рудой, Е.А.Подзорова, В.А.Гольдин. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **1(5)**, 79 (1993)
455. H.Arai, M.Hosono, G.Zhu, M.Miyata. In *Proc. Int. Conf. on Evolution in Beam Applications (November, 1991, Takasaki, Japan)*. JAERI, Tokyo, 1992. P. 492
456. K.A.Gray, R.J.Hilarides. In *First Int. Conf. on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation. Abstracts of Reports (June, 1994, London, Ontario, Canada)*. Organizing Committee, London, Ontario (Canada), 1994. P. 139
457. S.M.Matthews, A.J.Boegel, J.A.Loftis, R.A.Caulfield, B.J.Mincher, D.H.Meikrantz, R.J.Murphy. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 689 (1993)
458. S.M.Matthews, A.J.Boegel, D.W.Camp, R.A.Caulfield, J.O.Cunningham, P.F.Daley, J.J.Greci, M.C.Jovanovic, J.A.Loftis, P.D.Soran, F.T.Wang, T.Mill, M.Su, C.C.D.Yao. In *Proc. First Int. Conf. on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation (June, 1994, London, Ontario, Canada)*. Organizing Committee, London, Ontario, 1994. P. 143
459. P.Loaharanu. *IAEA Bull.*, **36**, (1), 30 (1994)
460. M.Furuta, T.Katayama, N.Ito, A.Mizohata, H.Toratina, A.Takeda. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 349 (1990)
461. C.A.Wakeford, R.Blackburn, A.J.Swallow. *Radiat. Phys. Chem.*, **38**, 29 (1991)
462. D.J.S.Findlay, T.V.Parsons, M.R.Sene. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 417 (1993)
463. M.Takehisa. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 159 (1981)
464. J.Farkas. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 248 (1990)
465. G.A.Zakladnoi, A.I.Men'shenin, E.S.Pertsovsky, R.A.Salimov, V.G.Cherepkov, B.F.Bogolyubov, I.S.Stanev. *Radiat. Phys. Chem.*, **34**, 991 (1989)
466. C.L.Gallien, J.Paquin, C.Ferradini, T.Sadat. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 81 (1985)
467. T.Sadat, M.Vassenaix. *Radiat. Phys. Chem.*, **36**, 661 (1990)
468. M.Ahmed. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 245 (1993)
469. F.Fraser. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 429 (1993)
470. D.D.Derr, R.E.Engel. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 289 (1993)
471. W.Migdal, L.Walis, A.G.Chmielewski. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 567 (1993)
472. P.Loaharanu. *IAEA Bull.*, **32** (2), 44 (1990)
473. H.J. van der Linde, R.A.Basson. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 257 (1988)
474. H.Delincee, D.A.E.Ehlerman. *Radiat. Phys. Chem.*, **34**, 877 (1988)
475. K.W.Boegl. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 301 (1990)
476. H.Delincee. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 351 (1993)
477. W.Meier, R.Buerger, D.Froelich. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 332 (1990)
478. K.M.Morehouse, Y.Ku. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 359 (1993)
479. M.H.Stevenson, A.V.J.Crone, J.T.G.Hamilton, C.H.McMurray. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 363 (1993)
480. H.Delincee. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in the press)
481. Qi Shengchu, Wu Jilan, Yuan Rongyao. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 329 (1990)
482. M.Grootveld, P.Jain. *Radiat. Phys. Chem.*, **34**, 925 (1989)
483. J.Farkas, A.Koncz, M.M.Sharif. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 324 (1990)
484. M.M.Sharif, J.Farkas. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 383 (1993)
485. A.J.Swallow. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 311 (1990)
486. E.M.Stewart, M.H.Stevenson, R.Gray, C.H.McMurray. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 367 (1993)
487. С.П.Соловьев, И.И.Кузьмин. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **18**, 308 (1973)
488. Н.Г.Колин, С.П.Соловьев, А.А.Стук. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **1(8)**, 12 (1994)
489. A.Pavlenco, V.Tokarevsky, Yu.Struk, P.Kurilo, P.Baransky, G.Gaydar. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 333 (1988)
490. W.J.Bowden. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 357 (1981)
491. R.A.Pethrick. *Radiat. Phys. Chem.*, **37**, 331 (1991)
492. Y.Tabata, S.Tagawa, M.Washio, N.Hayashi. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 305 (1985)
493. T.Ueno, H.Shiraishi, K.Naraoka. In *Proc. Conf. on Radiation Curing Asia (CRCA'88)*, October, 1988, Tokyo. Organizing Committee, Tokyo, 1988. P. 56
494. P.G.Fuochi, A.Martelli, E.Combia, F.Fasce, M.Pasqualetti, M.Portesine, M.Zambelli, B.Passerini. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 493 (1990)
495. F.Frisina, N.Tavolo, E.Combia, R.Mosca, P.Chirco, P.G.Fuochi. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 500 (1990)

496. G.Arcoria, A.Patti, P.G.Fuochi. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 1015 (1993)
497. Wang Zhongyang, Chen Zhuliang, Liu Yajing, Zhang Yuehong, Chen Zhlin, Shi Jianqing, Fu Jianxin, Yin Nanyong. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 1035 (1993)
498. Qian Simin, Lan Liqiao, Wang Weiguao, Gu Hongchun. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 1043 (1993)
499. Z.Prazil, Z.Schweiner, M.Pesek. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 509 (1990)
500. E.A.Abramyan, A.E.Ligachev. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 829 (1988)
501. I.N.Meshkov. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 483 (1990)
502. В.В.Болдырев, А.П.Воронин, Н.З.Ляхов, Б.К.Канников. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **35**, 540 (1990)
503. Р.Г.Аршакуни, С.И.Суминов. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **3/4(5/6)**, 8 (1992)
504. O.S.Gribkov, A.P.Voronin, V.L.Auslender. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in the press)
505. Р.Г.Аршакуни, Ю.А.Панин, В.Е.Снигирев, Б.М.Ванюшкин, К.А.Костанян. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **3/4(5/6)**, 20 (1992)
506. И.Г.Абрамсон, Р.М.Капралова, Ю.В.Никифоров, А.Ф.Вайсман. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **3/4(5/6)**, 29 (1992)
507. Г.Н.Флеров. *Вест. АН СССР*, (4), 35 (1984)
508. П.Ю.Апель, А.Н.Кравец, Л.И.Кузнецов, А.Ю.Дидык. *Химия высоких энергий*, **23**, 327 (1989)
509. П.Ю.Апель. *Химия высоких энергий*, **25**, 132 (1991)
510. D.E.Harmer, D.S.Beale, C.T.Pumpelly, B.W.Wilkinson. In *Industrial Uses of Large Radiation Sources. V. 2*. IAEA, Vienna, 1963. P. 205
511. A.Danno. In *Actions Chimiques et Biologiques des Radiations. V. 13* (Ed. M.Haissinsky). Masson, Paris, 1969. Ch.4
512. В.Б.Осипов, Р.В.Джагацпаян, А.С.Шгань, В.М.Симонов, С.В.Мамиконян, Л.Д.Солодихина, Д.П.Бодров, С.В.Голубков, И.Г.Ляскин. *Атом. энергия*, **25**, 271 (1968)
513. А.А.Беэр, П.А.Загорец, В.Ф.Иноземцев, Л.С.Майоров, В.И.Славянов, Г.А.Артушов, И.Ф.Спрыгаев, В.А.Новожилов. *Атом. энергия*, **29**, 461 (1970)
514. M.Baer, K.Friese, J.Reinhardt. In *Industrial Application of Radioisotopes and Radiation Technology*. IAEA, Vienna, 1982. P. 126
515. A.Negron-Mendoza, G.Albarran. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 469 (1990)
516. A.Negron-Mendoza, G.Albarran. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 973 (1993)
517. В.В.Шаповалов, В.А.Полужтов. *Химия высоких энергий*, **29**, 27 (1995)
518. В.Я.Адигамов, В.В.Лунин, И.И.Мирошнichenko, Ю.И.Соловetsky. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 473 (1990)
519. Ю.И.Соловецкий. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **3/4(5/6)**, 53 (1992)
520. Р.Г.Аршакуни, Б.М.Ванюшкин, Ю.А.Панин. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **3/4(5/6)**, 48 (1992)
521. А.Н.Ермаков, Б.М.Житомирский, В.Н.Попов. *Вест. АДС "РадТех-Евразия"*, **3/4(5/6)**, 75 (1992)
522. A.Danno. *Chem. Econ. Eng. Rev.*, **6** (6), 7 (1974)
523. В.Ф.Красноштанов, В.Д.Русанов. В кн. *Атомно-водородная энергетика. Вып. 6*. Энергоатомиздат, Москва, 1984. С. 237
524. В.В.Герасимов. *Коррозия реакторных материалов*. Атомиздат, Москва, 1980
525. А.К.Пикаев, В.П.Шилов, В.И.Спицын. *Радиоллиз водных растворов лантанидов и актинидов*. Наука, Москва, 1983
526. М.В.Владимирова. *Радиационная химия актинидов*. Энергоатомиздат, Москва, 1983
527. Л.А.Кульский, Э.В.Страхов, А.М.Волошинова, В.А.Близнюкова. *Вода в атомной энергетике*. Наукова думка, Киев, 1983
528. Ю.Ф.Баландин, И.В.Горынин, Ю.И.Звездин, В.Г.Марков. *Конструкционные материалы АЭС*. Энергоатомиздат, Москва, 1984
529. А.К.Пикаев, С.А.Кабакчи, Г.Ф.Егоров. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 789 (1988)
530. B.G.Burns. In *Radiation Research. V. 2*. (Eds E.M.Fielden, J.F.Fowler, J.H.Hendry, D.Scott). Taylor & Francis, London, 1988. P. 193
531. K.Shested, H.Christensen. In *Radiation Research. V. 2*. (Eds E.M.Fielden, J.F.Fowler, J.H.Hendry, D.Scott). Taylor & Francis, London, 1988. P. 199
532. K.Ishigure. In *Radiation Research. V. 2*. (Eds E.M.Fielden, J.F.Fowler, J.H.Hendry, D.Scott). Taylor & Francis, London, 1988. P. 205
533. G.V.Buxton, D.W.Cartmell, R.M.Sellers. In *Radiation Research. V. 2*. (Eds E.M.Fielden, J.F.Fowler, J.H.Hendry, D.Scott). Taylor & Francis, London, 1988. P. 212
534. W.L.McLaughlin. In *High Dose Dosimetry for Radiation Processing*. IAEA, Vienna, 1991. P. 3
535. А.К.Пикаев, Л.И.Картасева, В.Н.Чулков, В.В.Генералова, М.Н.Гурский. In *High Dose Dosimetry for Radiation Processing*. IAEA, Vienna, 1991. P. 147
536. A.Kovacs, L.Wojnarovits, N.B.El-Assy, H.Y.Afeefy, M.Al-Sheikhly, W.L.McLaughlin. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995 (in the press)
537. З.К.Криминская, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий* (в печати)
538. В.В.Генералова, М.Н.Гурский, А.К.Пикаев. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 449 (1988)
539. K.C.Humpherys, A.D.Kantz. *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 737 (1977)
540. F.Abdel Rahim, A.Miller, W.L.McLaughlin. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 767 (1985)
541. D.S.Spencer, V.P.Thalacker, J.N.Chasman, S.Siegel. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 755 (1985)
542. T.Prusik, M.Montesalvo, T.Wallace. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 441 (1988)
543. K.Ueno. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 467 (1988)
544. W.L.McLaughlin, W.-Z.Ba, W.J.Chappas. *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 481 (1988)
545. W.L.McLaughlin. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 693 (1990)
546. A.Miller, A.Kovacs. *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 774 (1990)
547. Zhang Limin, Gu Jiqing, Xu Peiling, Bai Yihua, Ye Dongsheng, Wu Bin. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 765 (1993)
548. T.Sato, T.Takahashi, T.Saito, M.Takehisa, A.Miller. *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 789 (1993)

CURRENT STATUS OF RADIATION PROCESSING

A.K.Pikaev

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninskii Prosp., 117915 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)335-1778

The paper is a review of trends for the development of current radiation processing. The sources of ionizing radiation and the main practically important processes occurring upon the action of such radiation were considered. It was shown that radiation methods are successfully used for radiation modification of materials, radiation sterilization of medical devices, environmental applications, radiation treatment of food, radiation engineering, and some other applications. The special attention is paid to the processes realized on a pilot and industrial scale.

Bibliography — 548 references

Received 17 February 1995