

УДК 544.723:543.5

## **Использование олигомеров 1,2-оксиранов в качестве сильных комплексообразователей для увеличения способности ионитов к концентрированию радионуклидов и повышения эффективности дезактивации поверхности**

**Т. В. Гриневич, К. Н. Двоеглазов, А. А. Соловьянов, А. В. Роцин, И. В. Кумпаненко, В. А. Марченко, И. Я. Симановская**

*ТАТЬЯНА ВАСИЛЬЕВНА ГРИНЕВИЧ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических исследований поверхности и процессов полимеризации Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ИХФ РАН). Область научных интересов: кинетика и механизм ионной полимеризации, экология. E-mail grin@chph.ras.ru*

*КОНСТАНТИН НИКОЛАЕВИЧ ДВОЕГЛАЗОВ — научный сотрудник ВНИИ неорганических материалов им. А.А. Бочвара (ВНИИ НМ). Область научных интересов: радиохимия.*

*АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ СОЛОВЬЯНОВ — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории физико-химических исследований поверхности и процессов полимеризации ИХФ РАН. Область научных интересов: экология.*

*АЛЕКСАНДР ВИКТОРОВИЧ РОЦИН — доктор технических наук, профессор, директор Центра экотоксикологии при ИХФ РАН. Область научных интересов: системный анализ, прикладная экология. E-mail roshchin@chph.ras.ru*

*ИЛЬЯ ВЛАДИМИРОВИЧ КУМПАНИНКО — доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физико-химических исследований поверхности и процессов полимеризации ИХФ РАН. Область научных интересов: физическая химия полимеров. E-mail ivkumpan@chph.ras.ru*

*ВАЛЕНТИНА АЛЕКСЕЕВНА МАРЧЕНКО — кандидат химических наук, заместитель директора ООО «Фирма «РАДЕЗ-2». Область научных интересов: дезактивация, сорбция, радиохимия.*

*ИРИНА ЯКОВЛЕВНА СИМАНОВСКАЯ — директор ООО «Фирма «РАДЕЗ-2». Область научных интересов: радиохимия.*

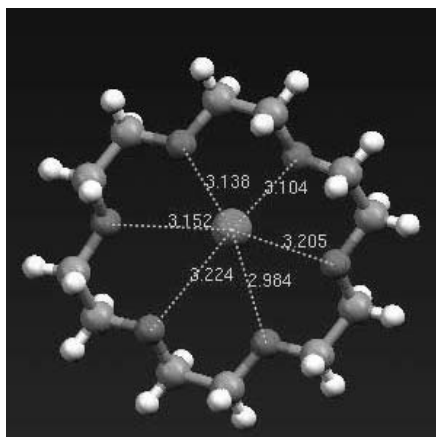
*119991 Москва, ул. Косыгина, д. 4, ИХФ РАН, тел. (095)939-72-83, (095)939-71-18, факс (095)137-82-47.*

*123060 Москва, ул. Рогова, д. 5-а, ВНИИ НМ, (095)190-82-97, факс (095)196-41-68, E-mail post@bochvar.ru*

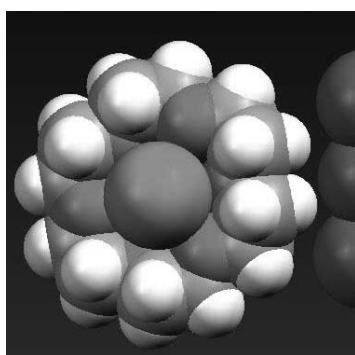
*127106 Москва, Алтуфьевское шоссе, д. 43, ООО «Фирма «РАДЕЗ-2», тел./факс (095)401-07-30.*

Разработка новых методов концентрирования радионуклидов с целью их использования при создании современных технологий дезактивации поверхности привлекает внимание исследователей. Это связано с возросшими требованиями к экологической безопасности таких технологий. Одним из наиболее распространенных методов очистки поверхностей является метод жидкостной дезактивации, в процессе которой образуются значительные количества жидкости (воды), с растворенными в ней соединениями, содержащими радионуклиды, переработка и утилизация которых достаточно проблематичны. Аналогичные проблемы возникают и в «сухих» технологиях: пескоструйной [1], лазерной абляционной [2] или скобления [3]. Поэтому создание технологий, основанных на применении отслаивающихся (удаляемых) пленочных (или пенных) покрытий, актуально, поскольку радионуклиды концентрируются внутри материала покрытия и затем, после его отвердевания, легко могут быть утилизированы (захоронены) вместе с этим материалом.

В составы, используемые для образования таких пленок (полиэтилен, казеин, поливинилхлорид, поливинилбутираль и др.), вводят различные дезактивирующие реагенты: кислоты, окислительно-восстановительные реагенты, комплексообразователи. Эти составы можно наносить на дезактивируемую поверхность различными техническими средствами, в том числе в виде аэрозолей. Наиболее эффективными дезактивирующими добавками являются кислоты: серная, азотная, фосфорная, фтористоводородная (концентрации 2–15%), щавелевая, лимонная, сульфаминовая [4]. Эффективность кислотных добавок при дезактивации металлических поверхностей обусловлена их способностью разрушать толстые оксидные пленки. В состав этих пленок входят радионуклиды, связи которых с окружающими атомами имеют различную природу: донорно-акцепторную, ван-дер-ваальсову, ионную и др. Однако наличие кислой среды при дезактивации металлических поверхностей приводит к резкому ускорению химических (коррози-



*a*



*б*

**Рис. 1. Структура комплекса 18-краун-6 с цезием.**

В центре цикла — атом цезия: *a* — модель стержней и шаров; *б* — модель шаров с ван-дер-ваальсовыми радиусами атомов

онных) процессов на поверхности, в результате которых происходят структурные изменения и функциональные свойства поверхности могут ухудшаться.

Разработка неразрушающих сухих методов удаления радионуклидов позволит предотвратить эти явления. Один из таких методов — вышеупомянутый метод отслаивающихся пленочных покрытий, в состав которых вводят сильные комплексообразователи [5], например селективные комплексообразующие соединения, имеющие высокое химическое сродство к соответствующим радионуклидам. Перспективны в качестве таких комплексообразователей краун-эфиры. Известно, что комплексообразующая способность этих циклических эфиров по отношению к металлам, в частности радионуклидам, чрезвычайно высока [6]. Связано это с тем, что размер и структура «полости» данной циклической молекулы строго соответствуют определенному иону металла (правило «хозяин—гость»). На рис. 1, *a* показан комплекс, образующийся между молекулой 18-краун-6 и ионом цезия. Координаты атомов определены методом рентгеноструктурного анализа [7]. Для большей наглядности атомы изображены также в виде шаров с радиусами, равными ван-дер-ваальсовым радиусам атомов (рис. 1, *б*). Видно, что положительно заряженный атом цезия плотно

внедрен в циклическую полость молекулы краун-эфира, образуя связи со всеми 6 атомами кислорода. В табл. 1 приведены расстояния между атомом Cs и всеми координированными с ним атомами O в сопоставлении с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов между ними ( $r^O = 1,52 \text{ \AA}$ ;  $r^{Cs} = 2,0 \text{ \AA}$ ). Видно, что эти расстояния меньше данной суммы для всех пар Cs...O. Комплексная связь радионуклида образуется одновременно с несколькими атомами кислорода (многоцентровый комплекс), поэтому ее суммарная энергия многократно возрастает, что и приводит к высоким показателям селективности краун-эфиров по отношению к ионам металлов, а следовательно, к высокой способности концентрировать их.

Из табл. 1 видно, что расстояние в комплексе уменьшается на 8–15% по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, образующих комплекс.

Таблица 1

**Расстояния между атомами O и Cs и сумма их ван-дер-ваальсовых радиусов ( $\sigma = r^O + r^{Cs} = 3,52 \text{ \AA}$ ) для комплекса 18-краун-6 с цезием**

Координация	Расстояния между центрами атомов $r^{(i)}$ , Å	Величина $r^{(i)} - \sigma$ , Å
Cs...O <sup>(1)</sup>	3,138	−0,382
Cs...O <sup>(2)</sup>	3,104	−0,416
Cs...O <sup>(3)</sup>	3,205	−0,315
Cs...O <sup>(4)</sup>	2,984	−0,536
Cs...O <sup>(5)</sup>	3,224	−0,296
Cs...O <sup>(6)</sup>	3,152	−0,368

Можно ожидать, что способностью к образованию многоцентровой связи с ионами металлов (радионуклидами) обладают также и нециклические олигомеры. Такой вывод можно сделать из результатов рентгеноструктурного анализа комплексного соединения диметилового эфира диэтиленгликоля (диглима) с ионом цезия [8]. На рис. 2 показана структура данного комплекса, построенная на основании этих результатов. Как видно, структурные фрагменты, изображенные на рис. 2, *a* и 2, *б* похожи на соответствующие фрагменты рис. 1. Тот же самый вывод можно сделать из сопоставления расстояний между атомами O и Cs с суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов для данной системы (табл. 2).

В этом случае также наблюдается уменьшение расстояния между атомами в комплексе на 8–12%.

Таблица 2

**Расстояния между атомами O и Cs и сумма их ван-дер-ваальсовых радиусов для комплекса диглима с цезием**

Координация	Расстояния между центрами атомов $r^{(i)}$ , Å	Величина $r^{(i)} - \sigma$ , Å
Cs...O <sup>(1)</sup>	3,248	−0,272
Cs...O <sup>(2)</sup>	3,076	−0,444
Cs...O <sup>(3)</sup>	3,226	−0,294

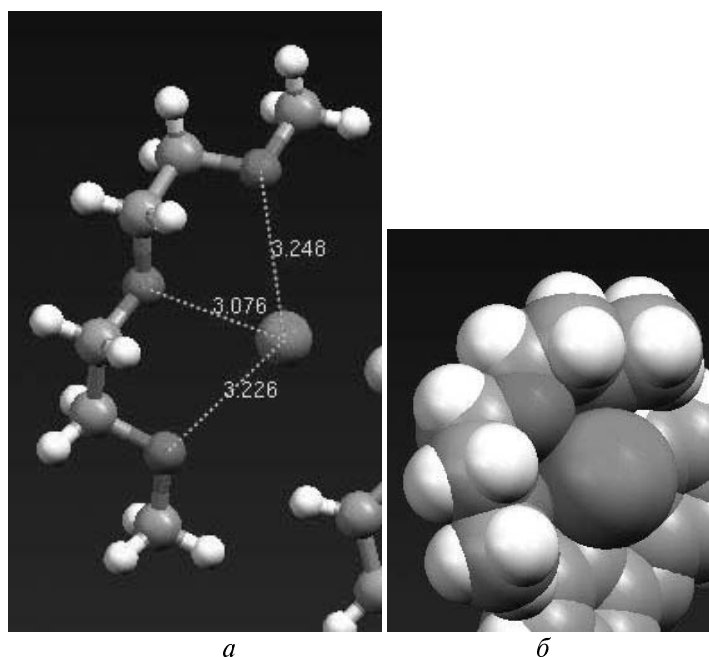


Рис. 2. Структура комплекса диглима с цезием:

*a* — модель стержней и шаров; *b* — модель шаров с ван-дер-ваальсовыми радиусами атомов

Применение имеющихся на рынке краун-эфиров, получающихся обычными методами органического синтеза, в качестве комплексообразующих добавок в дезактивирующие отслаивающиеся пленочные покрытия ограничено высокой стоимостью этих соединений. Поэтому перспективно использовать для этих целей простые циклические олигоэфиры, получающиеся в результате катионной полимеризации 1,2-оксиранов. Стоимость производства олигомеров, образующихся в ходе такой полимеризации, как правило на 1–2 порядка ниже. При этом нет необходимости выделения циклических олигомеров в виде индивидуальных веществ, поскольку все они в большей или меньшей степени имеют высокое химическое сродство к ионам металлов.

Известно, что полимеризация 1,2-оксиранов протекает с образованием как линейных, так и циклических продуктов [9]. Ранее было показано [10], что в ходе катионной полимеризации оксида пропилена (ОП), эпихлоргидрина (ЭХГ) и аллилглицидилового эфира (АГЭ) в присутствии тетрагидрофураната (ТГФ) трифторида бора ( $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ ) в качестве катализатора

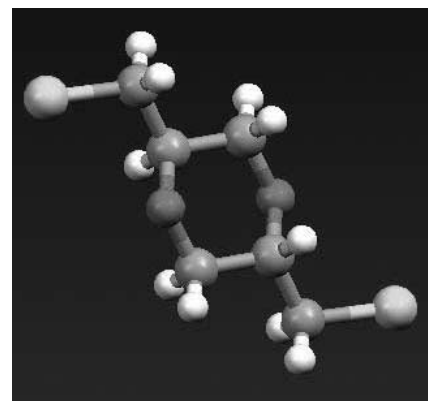


Рис. 3. Структура циклического димера эпихлоргидрина. Модель шаров с ван-дер-ваальсовыми радиусами атомов

под влиянием определенных условий процесс может быть сдвинут в сторону образования макроциклов. В табл. 3 приведены данные, показывающие пример такого влияния на выход и состав продуктов полимеризации.

В правой колонке таблицы приведено суммарное содержание циклических олигомеров различного размера в образующемся на выходе реакции продукте. С помощью методов ГПХ, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа нам удалось идентифицировать циклические димеры, тетрамеры, пентамеры [11, 12]. Выделенный из смеси димер был проанализирован рентгеноструктурным методом [11], по результатам которого было построено изображение структуры молекулы, показанное на рис. 3. Эти результаты подтвердили правильность вывода об образовании в ходе полимеризации циклических олигомеров.

Для исследования экстракционных характеристик полученных олигоэфиров последние были иммобилизованы на высокоразвитой поверхности макропористых анионитов марок АН-221 и АН-511. В табл. 4 приведены данные такого исследования для экстракции ионов  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Pu}^{4+}$  из водных растворов их нитратов. Коэффициенты распределения определяли радиационным методом. Как видно, модификация ионитов циклическими олигоэфирами приводит к существенному увеличению их способности к концентрированию радионуклидов. Видно также, что на концентрирующую способность сорбента сильно влияет способ его модификации — в данном случае растворитель.

Для исследования влияния олигоэфирных добавок на дезактивирующую способность отслаивающихся пленочных покрытий изучалась дезактивация поверхности стали путем ее многократной обработки дезактивирующим составом, являющимся фактически пленкообразующим составом. Очевидно, что результаты обработки с помощью дезактивирующего состава в данном случае будут абсолютно тождественны результатам сухой обработки, с помощью отслаивающейся поли-

Таблица 3

Выход и состав продуктов, полученных при полимеризации ОП, ЭХГ и АГЭ под действием  $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$  при 10 °С и концентрации мономера 6,0 моль/л

Мономер	Растворитель	Концентрация $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ , моль/л	Выход полимера, % (масс.)	Содержание циклических олигомеров, % (масс.)
ОП	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,12	56	85
ЭХГ	$\text{CCl}_4$	0,24	85	90
АГЭ	$\text{CCl}_4$	0,01	3,7	95

Таблица 4

Коэффициенты распределения для сорбции Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Pu<sup>n+</sup> из водных растворов их нитратов на поверхности макропористых анионитов АН-221 и АН-511 до и после их модификации циклическими олигоэфиром ЭХГ

Сорбент	Характеристика сорбента	Экстрагируемые ионы		
		Cs <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Pu <sup>n+</sup>
АН-221	Немодифицированный	4,2	2,8	0
АН-221	Модифицированный из ацетона	13,6	3,6	107
АН-221	Модифицированный из диоксана	811	8,5	18
АН-511	Немодифицированный	311	0	0
АН-511	Модифицированный из диоксана	2037	7,2	25

Таблица 5

Влияние добавок циклических олигоэфиров [0,24% (масс.)] на процесс дезактивации стали марки 12Х18Н10Т от <sup>137</sup>Cs 10% (масс.) раствором поливинилбутирала в диоксане

Добавки	A <sub>исх</sub>	K <sub>д</sub> <sup>1</sup>	K <sub>д</sub> <sup>2</sup>	K <sub>д</sub> <sup>3</sup>
Без добавок	1 · 10 <sup>5</sup>	2,2	5,0	15
Циклический тетрамер ОП	6 · 10 <sup>4</sup>	110	520	860*
Циклический олигомер ОП с преобладанием тетрамера	6 · 10 <sup>4</sup>	100	600	860*
Макроциклический олигомер АГЭ	6 · 10 <sup>4</sup>	110	650	860*

Примечание. K<sub>д</sub><sup>1</sup>, K<sub>д</sub><sup>2</sup>, K<sub>д</sub><sup>3</sup> — коэффициенты дезактивации после одно-, двух-, трехкратной обработки поверхности дезактивирующим составом:

$$K_d = A_{исх}/A_{ост}$$

где A<sub>исх</sub> и A<sub>ост</sub> — соответственно исходная и остаточная (после дезактивации) загрязненность поверхности, выраженная в единицах активности, отнесенной к единице времени и площади (число α-распадов · см<sup>-2</sup> · мин<sup>-1</sup>);

\*) соответствует фоновой загрязненности поверхности.

мерной пленки, которая может быть получена на поверхности после нанесения на нее этого же состава и испарения растворителя.

Для приготовления дезактивирующих составов в данной работе использовали базовый раствор поливинилбутирала в апротонном растворителе с различными добавками циклических олигоэфиров. В табл. 5 приведены типичные результаты таких исследований. Из них в первом приближении можно сделать вывод о том, что качество дезактивации с помощью отслаивающихся полимерных пленок олигоэфиров, изготовленных на основе различных мономеров, приблизительно одинаковое. Следовательно возможно использование продуктов катионной олигомеризации простых циклических эфиров в качестве добавок к базовым пленкообразующим составам, усиливающих их дезактивирующую способность на порядок.

Работа выполнена при частичном финансировании РАН по Программе фундаментальных исследований РАН «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Real J., Persin F., Camarasa-Claret C. J. Environ. Radioactivity, 2002, v. 62, № 1, p. 1–15.
2. Delaporte Ph., Gastand M., Marine W. e. a. Appl. Surf. Sci., 2003, № 208–209, p. 298–305.
3. Roed J., Andersson K.G. J. Environ. Radioactivity, 1996, v. 33, № 2 p. 107–116.
4. Murray A.P. Nucl. Techn., 1986, v. 74, № 3, p. 324.
5. Hamby D.M. The Science of the Total Environment, 1996, v. 191, p. 203–224.
6. Хураока М. Краун-соединения. Свойства и применение. М.: Мир, 1986, 363 с.
7. Tebbe K., Essawi M., Khalik S. Z. Naturforsch., Teil B: Chem. Sci., 1995, v. 50, p. 1429. Cambridge Crystallographic Data Centre, Reg. Code ZEZDOX.
8. Bock H., Hauck T., Nather C. Z. Kristallogr., 1998, v. 213, p. 174. Cambridge Crystallographic Data Centre, Reg. Code NOYEF.
9. Goethals E.J. Adv. Polymer Sci., 1977, v. 23, p. 103–130.
10. Гриневич Т.В., Коровина Г.В., Энтелис С.Г. Высокомолекул. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1244–1250.
11. Гриневич Т.В., Декапрелевич М.О., Соловьянов А.А. Ж. структ. химии, 1997, т. 38, с. 212–214. Cambridge Crystallographic Data Centre, Reg. Code REVKOY.
12. Гриневич Т.В., Коровина Г.В., Соловьянов А.А. Высокомолекул. соед. Б, 1994, т. 36, № 5, с. 856–859.