

ПОСТРАДАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ РАДИАЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Л. Ю. Джаббарова*, И. И. Мустафаев, Р. Й. Акбаров

УДК 621.431.36

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан; e-mail: Clala@mail.ru

(Поступила 14 декабря 2022)

Исследовано радиационно-химическое воздействие на структурно-групповой состав модельной смеси *n*-гексан–*n*-гексен в соотношениях 95/5, 90/10, 80/20, 60/40 % в статических условиях. Лабораторные исследования проводились на гамма-источнике Co^{60} при мощности дозы $P = 0.076$ Гр/с в интервалах поглощенных доз $D = 27\text{--}78$ кГр. Определены плотность, вязкость, иодные числа смесей *n*-гексан–*n*-гексен при различных поглощенных дозах сразу после облучения, через 1, 2 и 7 месяцев после облучения для наблюдения пострадиационных эффектов. Сделан вывод, что в смесях с низким содержанием *n*-гексена (5–10 %) начальное направление радиационно-химических процессов состоит из дегидрирования и образования олефинов. В смесях, богатых *n*-гексеном (20–40 %), при гамма-радиолизе оба процесса — образование олефина и полимеризация — протекают одновременно. Облучение *n*-алкенов сопровождается полимеризацией, протекающей по цепному механизму. После облучения смесей плотность и вязкость увеличиваются, иодные числа уменьшаются. Скорость полимеризации при радиолизе смесей *n*-гексан–*n*-гексен зависит от концентрации олефина в системе и поглощенной дозы. При дозах >45 кГр полимеризация становится доминирующим процессом в системах, содержащих >20 % олефинов.

Ключевые слова: гексан-гексеновая смесь, радиолиз, плотность, вязкость, иодное число.

The results of studies of radiation-chemical effects on the structural-group composition of a model mixture of *n*-hexane–*n*-hexene in the ratios 95/5, 90/10, 80/20, 60/40% under static conditions are presented. Laboratory studies were performed on a source of gamma radiation Co^{60} at a dose rate of $P = 0.076$ Gy/s in the range of absorbed doses $D = 27\text{--}78$ kGy. Density, viscosity, and iodine numbers of *n*-hexane–*n*-hexene mixtures were determined immediately after irradiation, and 1, 2, and 7 months after irradiation at different absorbed doses to observe post-irradiation effects. It can be seen from the IR spectra that in mixtures with a low content of *n*-hexene (5–10 %), the initial direction of radiation-chemical processes consists of dehydrogenation and the formation of olefins. In mixtures rich in *n*-hexene (20–40 %), both processes – olefin formation and polymerization – occur at the same time during gamma radiolysis. Irradiation of *n*-alkenes is accompanied by polymerization processes proceeding in a chain mechanism. After irradiation of the mixtures, the density and viscosity increase, and the iodine number decreases. The rate of polymerization during radiolysis of *n*-hexane–*n*-hexene mixtures depends on the concentration of olefin in the system and the absorbed dose. At doses above 45 kGy, polymerization becomes the dominant process in systems containing more than 20 % olefins.

Keywords: hexane-hexyne mixture, radiolysis, density, viscosity, iodine numbers.

Введение. Химическая стабильность топлив определяется их углеводородным составом. Содержание ароматических и олефиновых углеводородов в бензинах ограничивается до 55 и 25 об.%. Образование отложений в топливах зависит от концентрации смолистых веществ, нестабильных углеводородов. Химическая нестабильность бензинов сопровождается образованием отложений во выпуск-

POST-RADIATION EFFECTS OF THE INFLUENCE OF RADIATION ON A MIXTURE OF HYDROCARBONS

L. Yu. Jabbarova*, I. I. Mustafaev, R. I. Akbarov (Institute of Radiation Problems of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan; e-mail: Clala@mail.ru)

ной системе двигателя, в топливных баках, на впускных клапанах и поршневых кольцах. Образование отложений приводит к нарушению регулировки карбюратора, уменьшению мощности двигателя и ухудшению экономичности работы двигателя, увеличению токсичности отработавших газов. Низкую химическую стабильность имеют олефиновые углеводороды, особенно диолефины с сопряженными двойными связями. Окисление топлив представляет собой сложный, многостадийный свободнорадикальный процесс. В топливах, содержащих большое количество ненасыщенных углеводородов, в процессе облучения увеличивается коксуемость и ухудшается цвет. При облучении сложных систем с таким составом при определенных условиях происходит полимеризация олефинов, что сказывается на качественных характеристиках топлив. Даже после прекращения излучения такая полимеризация продолжается, имеет место процесс постполимеризации. При изучении действия ионизирующих излучений на органические материалы различают два периода — непосредственно после облучения и последующее действие радиации (пострадиационный период). Действие радиации проявляется в структуре органических жидкостей, изменении вязкости и плотности. Изучение радиолиза модельных смесей насыщенных и ненасыщенных углеводородов при различных концентрациях позволяет сделать вывод о характере основных радиационно-химических процессов. Изменения, происходящие в момент облучения, могут иметь обратимый или необратимый характер. Обратимые эффекты зависят от мощности дозы. Необратимые изменения свойств органических топлив зависят от поглощенной дозы, температуры и сохраняются после облучения, вызывая химические превращения молекул. При радиолизе алканов происходит разрыв связей на 80 %.

Из теории процесса радиационной полимеризации известно, что его скорость и направление зависят от концентрации олефина в облучаемой системе, температуры окружающей среды, дозы облучения и мощности дозы [1, 2]. Для смесей углеводородов нефти данный вопрос не изучался, хотя имеет большое практическое значение. Эти процессы могут вызвать серьезные проблемы в дизельных генераторах и двигателях самолетов, используемых в аварийных ситуациях под воздействием ионизирующего излучения. Радиолиз различных углеводородных смесей и топлив исследован в работах [3—15]. В [16—22] изучено действие гамма-излучения на углеводороды, масла и смазки, что позволило установить общие закономерности радиолиза органических материалов. В [20] проведено радиационно-термическое облучение жидкостей с высокой концентрацией углеводородов C_{15} – C_{22} с низким количеством полиароматических углеводородов. Показаны низкие уровни изомеризации и высокие скорости полимеризации наряду с низким выходом легких частей при малых дозах. Молекулярная масса бензинов увеличивается. При высоких мощностях дозы расщепление органических топлив происходит в середине молекулы, что повышает вероятность алкилированной радикальной рекомбинации. Исследованы превращения углеводородов нефти под действием гамма-излучения [21], происходящие в результате как распада молекул углеводородов в первичном процессе, так и образования конечных молекулярных продуктов в результате реакций радикалов. Процесс трансформации зависит от состава углеводородов и строения молекул органических веществ. Воздействие электронного пучка на нефть с высоким содержанием аренов приводит к увеличению вязкости [22]. Парафиновые углеводороды при радиолизе расщепляются, давая низкомолекулярные продукты, что приводит к снижению вязкости нефти. Ароматические углеводороды сшиваются в полифенилены, что приводит к увеличению вязкости нефти.

Цель данной работы — исследование влияния радиационного излучения на модельные смеси углеводородов (*n*-гексан–*n*-гексен) с различными концентрациями для изучения пострадиационных процессов. Изучены цепные реакции дегградации углеводородов, которые продолжают длительное время при больших поглощенных дозах. Изменение концентрации и состава модельных смесей является следствием набора химических реакций, инициируемых энергией излучения и определяемых не только интенсивностью облучения, но и исходным составом смеси.

Эксперимент. Образцы модельных смесей углеводородов (*n*-гексан–*n*-гексен) с различными концентрациями *n*-алкена (5, 10, 20, 40 %) по 2.5 мл, помещенные в ампулы из молибдена и запаянные в вакууме, облучали при комнатной температуре на гамма-источнике Co^{60} типа МРХ при мощности дозы $P = 0.076$ Гр/с в интервалах поглощенных доз 27—78 кГр с целью прослеживания кинетики протекающих процессов. ИК-спектры поглощения образцов в виде пленок толщиной $d = 1$ зарегистрированы на спектрометре Varian 640-IR (Varian) в диапазоне 4000—400 cm^{-1} . Отнесение полос проведено, как в [23]. Вязкость определяли по ГОСТу 33-66 вискозиметрами типа ВПЖ-2, соответствующими ГОСТу 10028-81. Иодные числа определялись на спектрометре Врукер МРА. Плотность определяли пикнометрами по ГОСТу 3900-85.

Результаты и их обсуждение. В основе первичных радиационных процессов лежит образование ионизированных и возбужденных молекул в результате межмолекулярной миграции энергии. Структурирование физически проявляется в органических жидкостях в изменении вязкости и плотности. Вязкость изменяется тем сильнее, чем больше поглощенная доза ионизирующего излучения. При вязкости выше допустимых пределов работа оборудования подачи топлива нарушается. Плотность косвенно характеризует химические свойства топлива, фракционный состав и испаряемость. В результате излучения в углеводородной среде образуется незначительное количество продуктов уплотнения. Топлива высокой плотности, попадая на днище поршня и зеркало цилиндра, способствуют увеличению скорости изнашивания деталей, повышению нагароотложений и тепловых напряжений. Иодное число — показатель наличия в топливах непредельных углеводородов, обуславливающих химическую нестойкость этих продуктов.

На рис. 1—3 показано изменение плотности, вязкости и иодных чисел гексан-гексеновых смесей при различных концентрациях сразу, через 1, 2 и 7 месяцев после облучения. Видно, что с увеличением дозы излучения плотность и вязкость гексан-гексеновой смеси возрастают. По мере повышения концентрации непредельных углеводородов в системе вязкость увеличивается быстрее, что можно объяснить процессом полимеризации. Различная степень дозовой зависимости объясняется характером межмолекулярных взаимодействий, определяющих вязкость. Для подтверждения того, что изменение физических характеристик модельной углеводородной смеси связано с процессом радиационно-стимулированной полимеризации, необходимо экспериментально изучить процесс изменения двойных связей в системе. Изменение молекулярной структуры бинарной системы под действием радиации изучено методом ИК-спектроскопии. Зарегистрированы ИК-спектры при различных соотношениях концентраций и дозах облучения. Основное внимание уделено изменению полос при 910 см^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям связей С-Н в алкенах, и при 1640 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям связей С=C в алкенах.

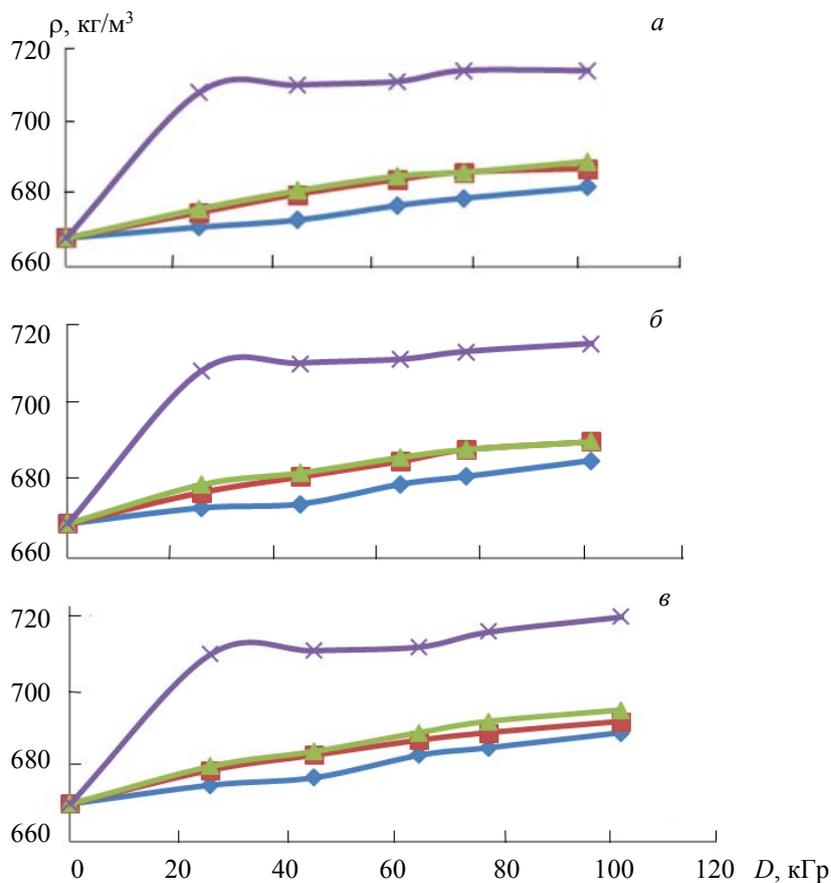


Рис. 1. Изменение плотности гексан-гексеновой смеси (ρ) концентраций 90/10 (а), 80/20 (б) и 60/40 % (в) сразу (\blacklozenge), через 1 (\blacksquare), 2 (\blacktriangle) и 7 месяцев после облучения (\times)

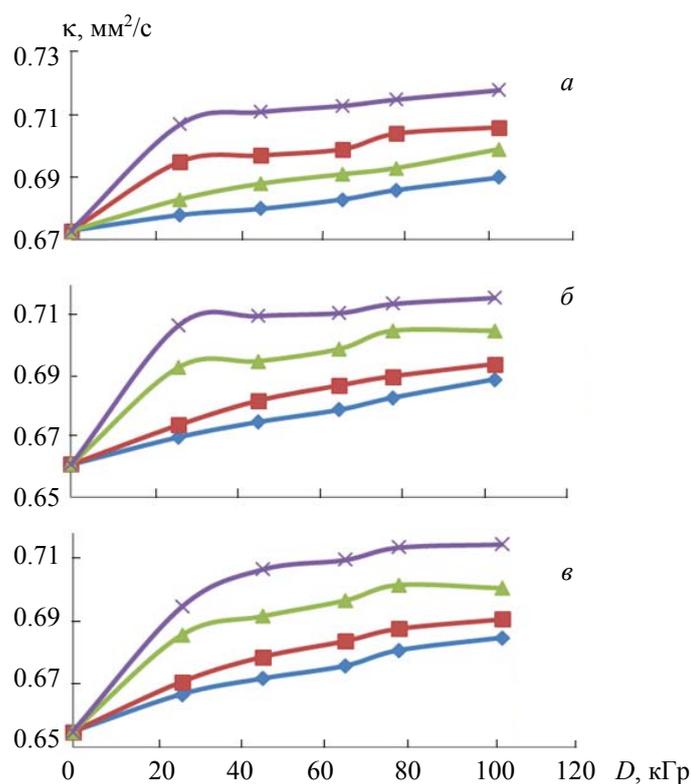


Рис. 2. Влияние гамма-облучения на вязкость (κ) гексан-гексеновой смеси концентраций 90/10 (а), 80/20 (б) и 60/40% (в) сразу (◆), через 1 (■), 2 (▲) и 7 месяцев после облучения (✕)

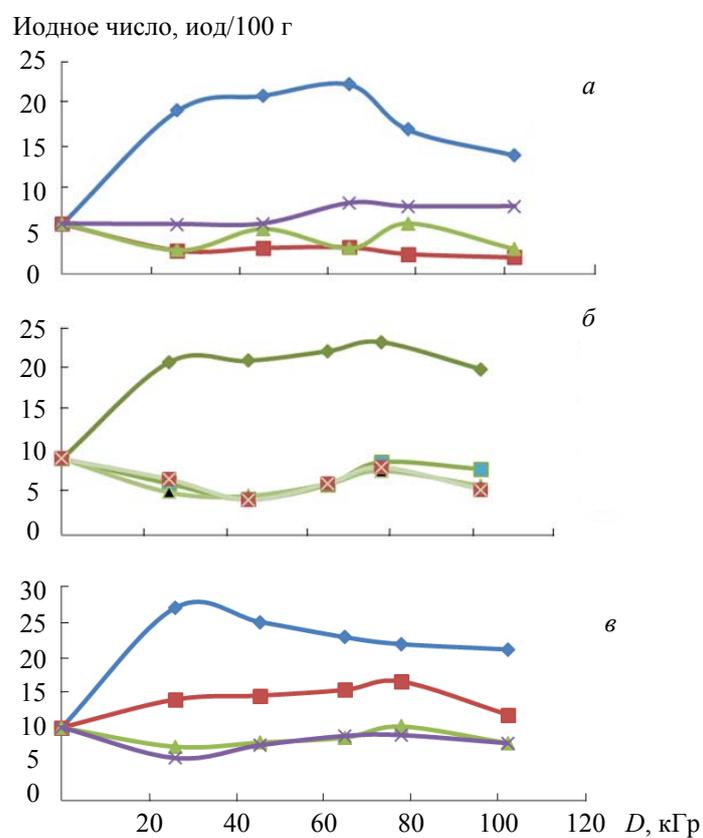


Рис. 3. Влияние гамма-излучения на иодные числа гексан-гексеновой смеси концентраций 90/10 (а), 80/20 (б) и 60/40 % (в) сразу (◆), через 1 (■), 2 (▲) и 7 месяцев после облучения (✕)

ИК-спектры исходной и облученной гексан-гексеновой смеси концентрации 90/10 % при поглощенной дозе 78 кГр (288 ч) после 2 и 7 месяцев облучения показаны на рис. 4. В ИК-спектре исходной смеси полоса поглощения (ПП) 1000—650 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям СН-группы, ПП 1380—1370 и 1463 см^{-1} — деформационным колебаниям С-Н-связей в метильных и метиленовых группах, ПП 2880—2860 и 2975—2950 см^{-1} — валентным колебаниям С-Н-связей в метильных группах. Через два месяца после 288-ч облучения наблюдается усиление колебаний СН₂-связей, который отвечают ПП 1480—1440, 2940—2915, 3080—3040 см^{-1} в алканах. В ИК-спектре через 7 месяцев после 288-ч облучения интенсивность ПП 3300—2500 см^{-1} колебаний гидроксильной группы и связей С-О уменьшается в два раза, наблюдается небольшое снижение интенсивности ПП 2885—2860, 2975—2950 см^{-1} в алканах, а также незначительное увеличение интенсивности ПП колебаний связи С-С при 725 см^{-1} .

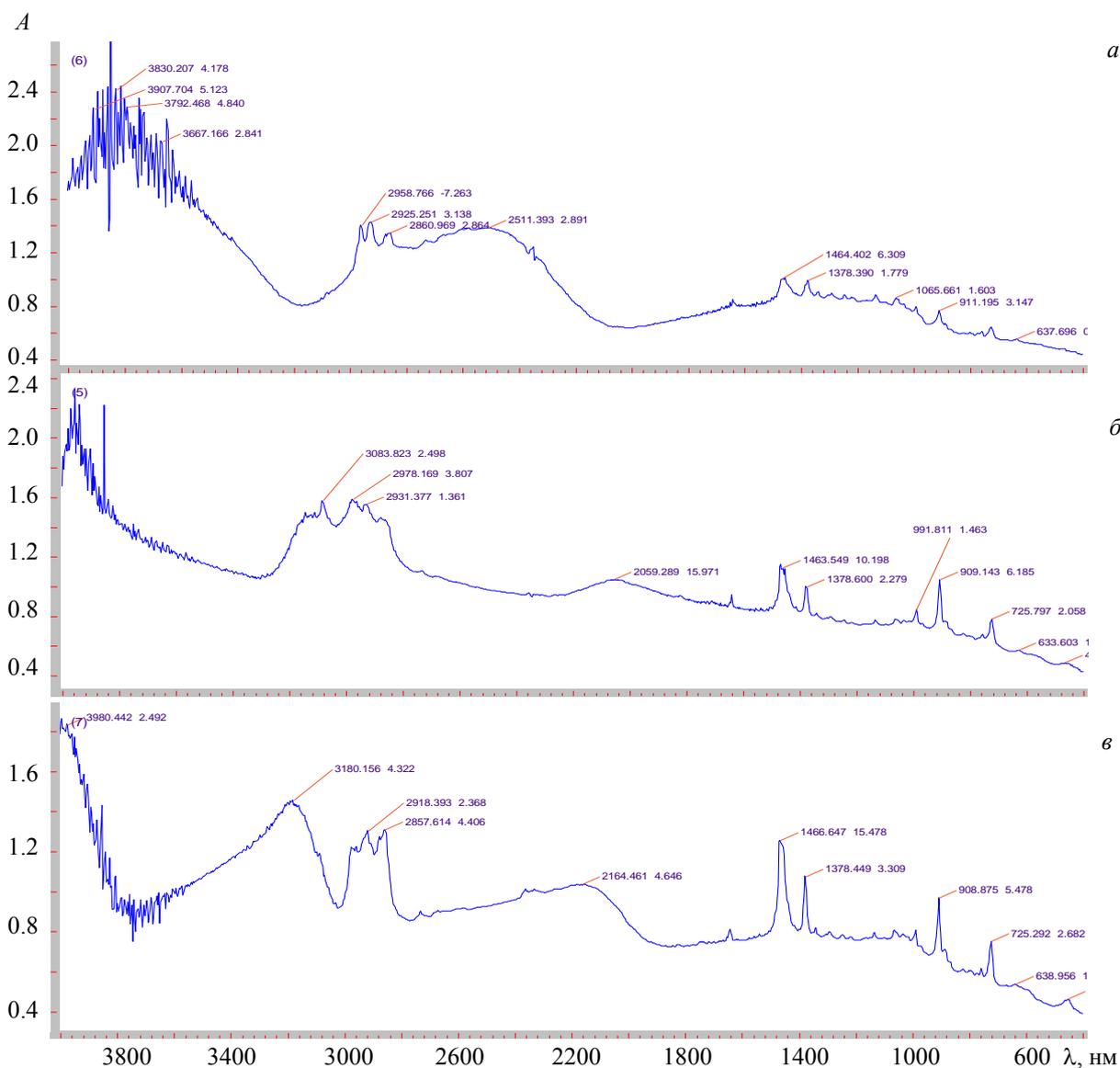


Рис. 4. ИК-спектры исходной (а) и облученной гексан-гексеновой смеси концентрации 90/10 % при поглощенной дозе 78 кГр (288 ч) после 2 (б) и 7 месяцев облучения (в)

ИК-спектры исходной и облученной гексан-гексеновой смеси концентрации 60/40 % при поглощенной дозе 78 кГр (288 ч) после 2 и 7 месяцев облучения показаны на рис. 5. В ИК-спектре исходной смеси наблюдается ПП деформационных колебаний группы СН₃ 1380—1370 см^{-1} , ПП 1645—1640 см^{-1} валентных колебаний связи С=C в алкенах, ПП 2880—2860 и 2975—2950 см^{-1} валентных

колебаний связей С-Н в метильной и метиленовой группах, ПП 3078 см^{-1} валентных колебаний двойных связей С-Н, ПП 1465, 725 см^{-1} деформационных колебаний связей С-Н в группах CH_3 и CH_2 . В ИК-спектре облученной смеси через 2 месяца после облучения наблюдаются: ПП 915—905 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям связей С-Н в алкенах и типам замещения при двойных связях; ПП 2046 см^{-1} , соответствующая образованию кумулированных двойных связей, ПП 3400—3100 см^{-1} , соответствующая образованию алкинов и тройных связей. У алканов 1470—1435 см^{-1} наблюдается уменьшение колебаний связи в 8 раз. Интенсивность ПП 1645—1640 см^{-1} валентных колебаний связи С=C в алкенах уменьшается. Через 7 месяцев после облучения в спектре наблюдается ПП 915—905 см^{-1} деформационных колебаний связей $\text{HRC}=\text{CH}_2$ в алкенах, интенсивность ПП 1470—1435, 2885—2860, 2975—2950 см^{-1} колебаний CH_3 -группы в алканах снижается.

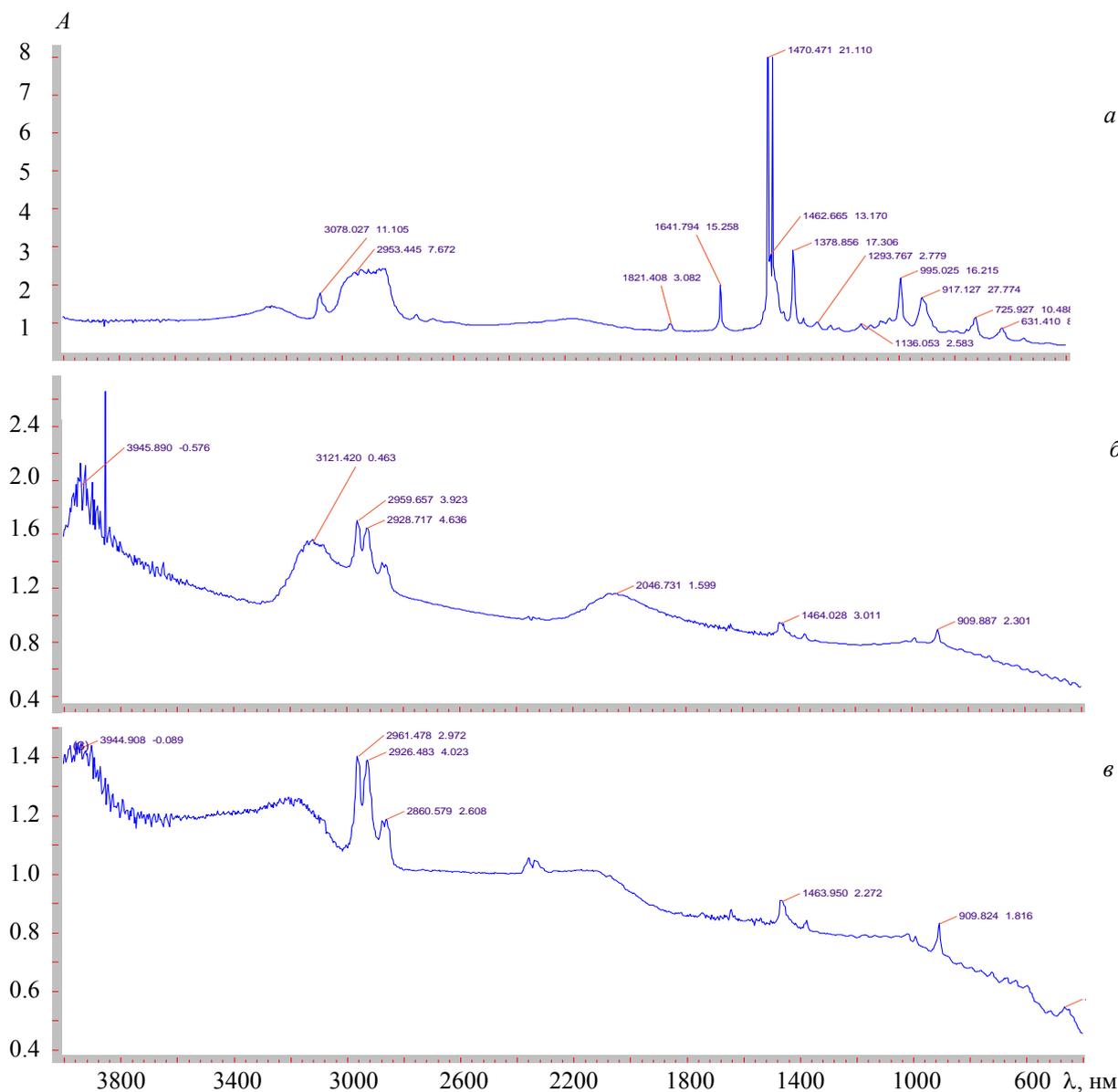
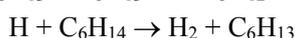
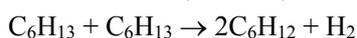
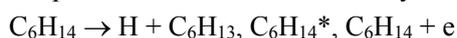


Рис. 5. ИК-спектры исходной (а) и облученной гексан-гексеновой смеси концентрации 60/40 % при поглощенной дозе 78 кГр (288 ч) после 2 (б) и 7 месяцев облучения (в)

Кинетика постполимеризационных процессов в течение 7 месяцев после окончания облучения показывает, что скорость процесса и его доля в общей полимеризации зависят от времени, плотности олефинов и дозы поглощения.

Действие гамма-излучения на углеводородные смеси в зависимости от концентрации приводит к ионизации энергопоглощающей среды и индукции свободных радикалов, где развиваются радикально-цепные и ионные процессы. Полимеризация углеводородов под действием гамма-излучения приводит к увеличению молекулярной массы и одновременно к их разложению. В этих условиях в углеводородных смесях одновременно образуются полимеры в результате крекинга, дегидрирования, деметилирования и полимеризации углеводородов из-за процессов рекомбинации радикалов и ионов. В результате рекомбинации радикалов и ионов образуются продукты сжатия различной степени преимущественно на границах димеров. Под влиянием радиолиза легко разрываются двойные и тройные связи. При облучении алкенов снижается выход их газообразных продуктов, в том числе водорода, но увеличивается общий выход полимеров. При гамма-излучении ионизация происходит равномерно по всему объему облучаемой жидкости. В этих случаях большую роль играют реакции радикалов с окружающими их молекулами. Изучение радиолиза углеводородных смесей позволяет сделать выводы о природе, относительной скорости и продуктах основных радиационно-химических процессов. Одной из наиболее важных реакций расщепления возбужденных молекул, образующихся при радиолизе в алканах и алкенах, является разрыв связей C-H. Облучение непредельных углеводородов вызывает реакции полимеризации. Олефиновые углеводороды термически нестабильны и могут привести к образованию смол и отложений во впускной системе двигателя. Кроме того, их испарение в атмосферу как химически активных веществ способствует образованию озона, а их продукты горения образуют токсичные диены. Механизм дегидрирования алкенов при облучении отличается от механизма дегидрирования алканов, поскольку π -связь является очень селективным приемником энергии. В органических жидкостях при радиационном воздействии в структуре изменяется вязкость и плотность, а в непредельных углеводородах происходят реакции полимеризации. При радиолизе предельных углеводородов выход некоторых продуктов не зависит от дозы, а с увеличением дозы выходы этих продуктов могут увеличиваться или уменьшаться. Это связано с возникновением вторичных реакций ненасыщенных углеводородов, накопленных во время излучения. При изменении концентрации исходной смеси *n*-гексана–*n*-гексена от 5 до 40 % иодное число изменяется от 3 до 10, что очень близко к линейной зависимости. Влияние дозы бинарной смеси на иодное число изучено для случаев изменения концентрации олефина в диапазоне 5–40 %. Практически во всех случаях дозовая зависимость характеризуется сложными кривыми. Это связано с конкуренцией между образованием и полимеризацией олефинов в бинарной системе. Радиационно-стимулированные реакции обычно начинаются с наибольшей концентрацией в смеси. Поскольку концентрация гексана в исследуемой модельной смеси выше, эти реакции можно описать следующим образом:



Выделение водорода в системе во время радиолиза и образование полимера в жидкой фазе также влияют на молекулярную структуру. Кинетика постполимеризационных процессов в течение 7 месяцев после окончания облучения показывает, что скорость процесса и его доля в общей полимеризации зависят от времени и дозы поглощения (рис. 6).

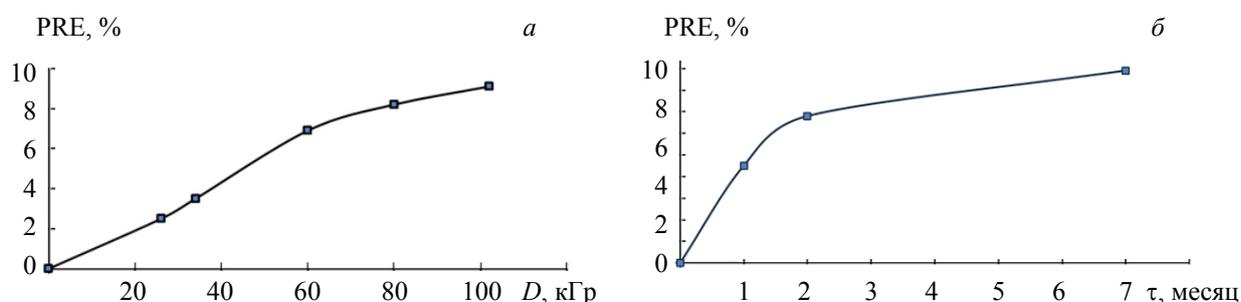


Рис. 6. Зависимость пострадиационного эффекта (PRE, %) олефина (90/10 %) от поглощенной дозы (а) и времени облучения (б)

Заключение. Показано, что в смесях с низким (<10 %) содержанием олефинов преобладающее начальное направление радиационно-химических процессов состоит в дегидрировании и образовании олефинов. При поглощенной дозе $D > 45$ кГр присутствующие в системе олефины полимеризуются, их иодные числа снижаются. При мощности дозы $P = 0.0764$ Гр/с в гамма-источнике Co^{60} в *n*-гексан–*n*-гексеновых смесях (5, 10, 20, 40 %) при поглощенных дозах $D = 25—78$ кГр увеличиваются плотность и вязкость, иодные числа уменьшаются. По мере роста концентрации олефина при облучении вязкость и плотность быстро увеличиваются, что можно объяснить полимеризацией. В смесях, богатых олефином (20—40 %), при гамма-радиолизе оба процесса — образование олефина и полимеризация — протекают одновременно. Скорость полимеризации при радиолизе олефин-парафиновой смеси зависит от концентрации олефина в системе и поглощенной дозы. При дозах >45 кГр полимеризация становится доминирующим процессом в системах, содержащих >20 % олефинов.

- [1] В. К. Милинчук, Э. Р. Клишпонт, В. И. Тупиков. Основы радиационной стойкости органических материалов, Москва, Энергоатомиздат (1994)
- [2] Радиационная химия углеводородов, под ред. Г. Фельдиака, Москва, Энергоатомиздат (1985)
- [3] Л. Ю. Джаббарова, И. И. Мустафаев, Н. А. Ибадов. Журн. прикл. спектр., **89**, № 3 (2022) 315—322 [L. Y. Jabbarova, I. I. Mustafayev, N. A. Ibadov. J. Appl. Spectr., **89** (2022) 418—425]
- [4] L. Y. Jabbarova, I. I. Mustafayev, R. Y. Akperov, A. S. Mirzayeva. J. Radiat. Res., **9**, N 1 (2022) 58—63
- [5] L. Y. Jabbarova, N. A. Ibadov, I. Mustafayev, A. Mirzayeva. IV Int. Sci. Practical Conf. “Science and Technologies”, Kazakhstan (2022) 135—139
- [6] L. Y. Jabbarova, I. I. Mustafayev, R. Y. Akperov. IV Int. Sci. Practical Conf. “Science and Technologies”, Kazakhstan (2022) 140—144
- [7] L. Y. Jabbarova, I. I. Mustafayev. J. High Energy Chem., **55** (2021) 37—39
- [8] Л. Ю. Джаббарова, И. И. Мустафаев. Радиохимия, **63**, № 3 (2021) 296—300
- [9] Л. Ю. Джаббарова, И. И. Мустафаев. Хим. безопасность, **4**, № 1 (2020) 216—226
- [10] L. Y. Jabbarova. Radiat. Sci. Technol., **6**, N 1 (2020) 1—6
- [11] L. Y. Jabbarova, I. I. Mustafayev, R. Y. Akperov, A. S. Mirzayeva. J. Radiat. Res., **9** (2022) 58—63
- [12] L. Y. Jabbarova, I. I. Mustafayev. Radiolysis of Diesel Fuel High Energy Chemistry, **55** (2021) 37—39
- [13] L. Y. Jabbarova, I. I. Mustafayev. Radiochemistry, **63**, N 3 (2021) 373—379
- [14] L. Y. Jabbarova, I. I. Mustafayev. J. Energy, Environ. Chem. Eng., **2**, N 4 (2017) 41
- [15] Л. Ю. Джаббарова, И. И. Мустафаев, С. З. Меликова. Журн. прикл. и фундамент. исследований, № 7 (2017) 239
- [16] А. В. Денисов, В. Б. Дубровский, В. Н. Соловьев. Радиационная стойкость минеральных и полимерных строительных материалов, Москва, МЭИ (2012)
- [17] Н. А. Ибадов, Б. А. Сулейманов, М. А. Гурбанов, Э. Т. Абдуллаев, Д. Р. Аббасова. Альтернативная энергетика и экология, науч.-тех. центр “ТАТА”, № 5 (73) (2009) 22
- [18] А. В. Пономарев, А. Ю. Цивадзе. Докл. РАН, **411**, № 5 (2006) 52
- [19] А. В. Пономарев, Е. М. Холодкова, Б. Г. Ершов. Радиационная физика и химия, **81**, № 9 (2012)
- [20] Y. A. Zaykin, R. F. Zaykina, G. F. Mirkin. Radiat. Phys. Chem., **67** (2003) 305—309
- [21] М. К. Исмаилова. XIX Междунар. науч.-практ. конф. “Достижения науки и техники”, НИЦ “Актуальность РФ”, Москва, Россия (2019) 23—24
- [22] Ю. В. Савиных, В. М. Орловский, Ю. В. Лоскутова. Изв. вузов. Физика (2015) 131—134
- [23] К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений, Москва, Мир (1965)