

УДК 621.436

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЛЕФИНОВ: ПОСТРАДАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

© 2024 г. Н. Г. Гулиева, Л. Ю. Джаббарова*, И. И. Мустафаев, С. Ф. Алиева-Чичек

Институт радиационных проблем НАН Азербайджанской Республики, AZ 1143, Баку, ул. Ф. Агаева, д. 9

*e-mail: clala@mail.ru

Получена 28.09.2023, после доработки 26.12.2023, принята к публикации 29.12.2023

Изучено воздействие гамма-излучения на олефины в статических условиях при поглощенной дозе 65 кГр и при мощности дозы $P = 0.076$ Гр/с. Установлено влияние облучения на физико-химические характеристики и структурно-групповой состав образующихся олефинов. Исследованы пострadiaционные эффекты непосредственно после облучения и спустя 1, 2, 4 и 7 месяцев. При облучении топлив происходит полимеризация ненасыщенных углеводородов. После прекращения облучения идет процесс постполимеризации. Химическая нестабильность олефинов в топливах приводит к образованию нагара в системе двигателя, в баках и на клапанах. Измерены ИК-спектры, йодные числа, плотность и кинематическая вязкость облученных образцов.

Ключевые слова: олефин, пострadiaция, радиолиз, плотность, вязкость, йодное число

DOI: 10.31857/S0033831124010121

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенными органическими жидкостями, используемыми в ядерной энергетике и радиохимической промышленности, являются углеводороды. В условиях работы атомных реакторов, ускорителей электронов, установок с радионуклидами, в условиях космического пространства органические материалы, полимеры, смазки, топлива и теплоносители подвергаются облучению. При действии ионизирующего излучения на органические вещества происходят сложные радиационно-химические превращения. Поэтому кроме известных физических и химических характеристик органических топлив и смазок необходимо учитывать их способность работать в условиях облучения, т.е. их радиационную стойкость. В органических топливах содержание олефинов достигает 25 об%. Они имеют малую химическую стабильность, особенно диолефины с сопряженными двойными связями. Ранее было исследовано радиационно-химическое воздействие на смеси углеводородов и жидких органических топлив [1–5]. Изучено также действие ионизирующего излучения на системы в жидком состоянии [6–13]. Процессы постполимеризации могут вызвать серьезные проблемы в дизельных генераторах и в двигателях самолетов, используемых в под воздействием ионизирующего излучения. Из теории процесса радиационной полимеризации известно, что скорость и направление процесса зависят от концентрации олефина в облучаемой системе,

температуры окружающей среды, дозы облучения и мощности дозы [14–16]. Радиационное разложение олефинов исследовано недостаточно. На сегодняшний день отсутствуют систематические данные по радиационной стойкости органических топлив и смесей углеводородов, в особенности радиолитических превращений углеводородов. Эти знания необходимы для разработки радиационно-химических синтезов новых органических соединений и методов модификации некоторых полимерных материалов, отыскания путей защиты различных смазочных материалов и топлив от радиационного разложения. Целью работы является изучение воздействия облучения на ненасыщенные углеводороды, оценка кинетических показателей протекающих процессов при различных поглощенных дозах, исследование пострadiaционных эффектов олефинов в течение времени до 7 месяцев после гамма-облучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельные смеси н-гексан–н-гексен (80/20%) в объеме по 2.5 мл, помещенные в ампулы и запаянные в вакууме, облучали на гамма-источнике типа ^{60}Co МРХ-γ при мощности дозы $P = 0.076$ Гр/с в интервалах поглощенных доз 27–78 кГр. Определяли вязкость, плотность и йодные числа углеводородной смеси при различных поглощенных дозах сразу после облучения и через 1, 2 и 7 месяцев после облучения для изучения пострadiaционных изменений. При изучении действия облучения на органические материалы условно

можно выделить два периода — сразу после облучения и последующий пострadiaционный период. Действие радиации проявляется в структуре органических жидкостей, изменении йодных чисел, кинематической вязкости и плотности. Для более детального изучения пострadiaционных процессов разложения олефинов на примере *n*-децена непосредственно изучались эффекты воздействия гамма-облучения. Воздействие гамма-облучения на структурно-групповой состав децена изучено ИК-спектрометрическим анализом, а также измерением йодных чисел, плотности и кинематической вязкости облученных образцов. Плотность определяли пикнометрами по ГОСТ 3900-85, вязкость — по ГОСТ 33-66 вискозиметрами типа ВПЖ-2, соответствующими ГОСТу 10028-81. Йодные числа определяли на спектрометре Bruker МРА. ИК-спектры поглощения исследованных образцов регистрировали на спектрометре Varian 640-IR (Varian, США) в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹. Образцы снимали в виде пленок толщиной $d = 1$ мкм. Отнесение полос полученных спектров проводили, как описано в монографии [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследуемые нами соединения подвергаются воздействию ионизирующей радиации, при котором меняются их физико-химические свойства. Изменения свойств соединений при воздействии радиации принято называть радиационными эффектами. Радиационные эффекты условно делятся на два класса: обратимые радиационные и необратимые эффекты. Необратимые, или пострadiaционные, эффекты заключаются в изменении свойств соединений при прекращении облучения в течение длительного времени после прекращения облучения [18]. Пострadiaционные эффекты, регистрируемые при исследованиях, — проявления последствий облучения объектов ионизирующим излучением. Характер и выраженность пострadiaционных эффектов зависят от дозы, мощности и вида облучения. На рис. 1, 2 показаны данные по влиянию гамма-облучения на плотность, кинематическую вязкость и йодные числа гексан-гексеновой смеси (80/20%) при концентрации гексена 20% сразу после облучения, через 1, 2 и 7 месяцев после облучения для определения пострadiaционных эффектов.

Из рис. 1, 2 видно, что с увеличением дозы облучения плотность и вязкость углеводородной смеси увеличиваются, а йодные числа уменьшаются. В смесях, богатых олефином (20%), при гамма-радиолизе образование олефина и полимеризация протекают одновременно. Облучение смесей с содержанием алкенов сопровождается полимеризацией, протекающей по цепному механизму. После прекращения облучения полимеризация продолжается, имеет место процесс постполимеризации. Пост-эффект (постполимеризация) — нестационарное протекание реакции от момента прекращения инициирования до ее практически полной остановки (обрыва кинетической цепи). Изучение кинетики постполимеризационных

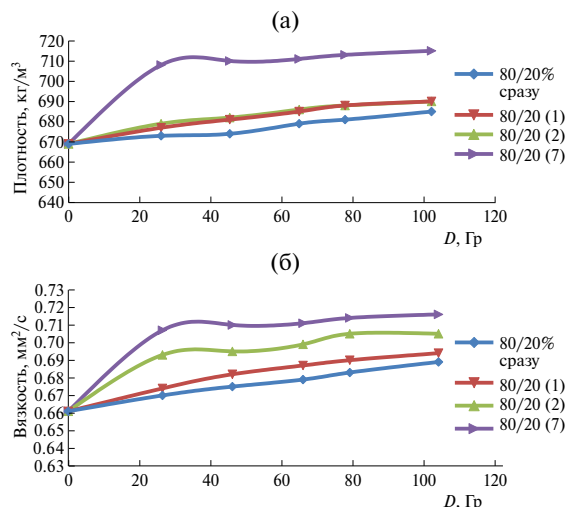


Рис. 1. Влияние гамма-облучения на плотность (а) и вязкость (б) гексан-гексеновой смеси при концентрации *n*-олефина (20%) сразу и через 1, 2 и 7 месяцев после облучения.

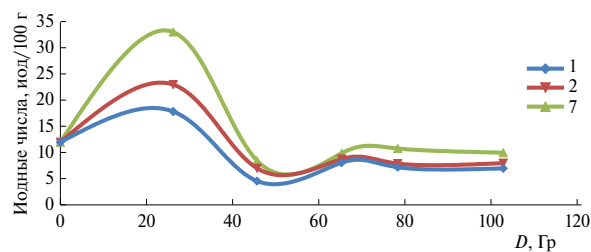


Рис. 2. Влияние гамма-облучения на йодные числа 100%-ного *n*-гексена через 1, 2 и 7 месяцев спустя после гамма-облучения.

эффектов сразу после облучения и спустя некоторое время после облучения показывает, что скорость процесса и его доля в общей полимеризации зависят от продолжительности облучения, начальной плотности смеси и дозы. Постполимеризационные эффекты рассчитывают как процентное отношение приращения той или иной характеристики к исходной величине.

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. На рис. 3, 4 представлены зависимости послерадиационного эффекта (PRE, %) для смеси (*n*-гексан–*n*-гексен) при концентрации *n*-алкена (20%) от времени облучения (месяцы) и от поглощенной дозы до 7 месяцев спустя после облучения.

По мере увеличения концентрации олефинов в системе вязкость увеличивается быстрее, что можно объяснить процессом полимеризации. Различную степень дозовой зависимости можно объяснить характером межмолекулярных взаимодействий,

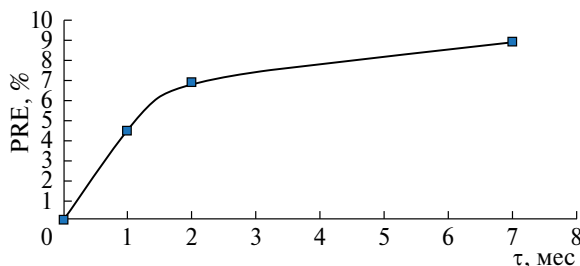


Рис. 3. Зависимость послерадиационного эффекта (PRE, %) вязкости смеси н-гексан-н-гексен (80/20%) от времени после облучения. $D = 80$ кГр.

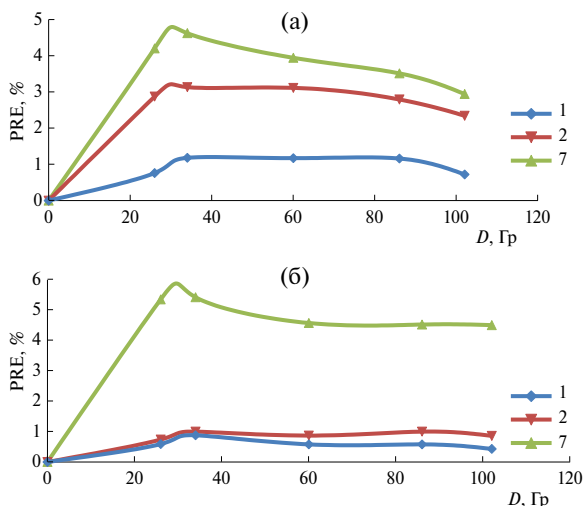


Рис. 4. Дозовая зависимость пострadiационного эффекта вязкости (а) и плотности (б) смеси гексан-гексен (80/20%) сразу после гамма-облучения, через 1, 2 и 7 месяцев после гамма-облучения

определяющих вязкость. В результате рекомбинации радикалов и ионов образуются продукты сжатия на границах димеров. Под влиянием радиации быстро рвутся двойные и тройные связи. При облучении алкенов снижается выход их газообразных продуктов, но увеличивается общий выход полимеров. Скорость полимеризации при радиоллизе олефин-парафиновой смеси зависит от концентрации олефина в системе и поглощенной дозы.

Окисление топлив представляет собой сложный, многостадийный свободно-радикальный процесс. Для более детального изучения изменений физических характеристик углеводородной смеси, связанных с процессом радиационно-стимулированной полимеризации, мы исследовали изменения двойных связей на примере чистого олефина. Низкую химическую стабильность имеют олефины, особенно диолефины с сопряженными двойными связями. Энергия активации полимеризации ниже энергии активации деструкции. Высокомолекулярные изоолефины являются продуктами уплотнения низших алкенов, поэтому скорость реакции уплотнения выше [18].

Послерадиационные процессы при облучении олефинов изучены на примере дещена. Изменения

в структуре дещена наблюдаются в физико-химических свойствах — плотности, вязкости и йодных числах, что представлено на рис. 5.

На рис. 6 приводятся ИК-спектры образцов дещена до облучения, непосредственно после облучения и спустя 4 месяца после облучения.

На ИК-спектрах образцов дещена до облучения наблюдаются полосы поглощения (см^{-1}): 2958, 2927, 2856 (валентные колебания метильных $-\text{CH}_3$ и метиленовых $-\text{CH}_2-$ групп), 3077 (валентные колебания связей $\text{HRC}=\text{CH}_2$ в алкенах), 1640 (валентные колебания несопряженных связей двойных $\text{C}=\text{C}$ в алкенах), 909, 998 (неплоские деформационные колебания связей $\text{HRC}=\text{CH}_2$ алкенах). Полосы поглощения при 1465, 1378 и 725 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям метиленовых CH_2 групп в парафиновых углеводородах. Полосы поглощения в низкочастотной области при $750\text{--}720 \text{ см}^{-1}$ характерны для длинных цепей типа $(\text{CH}_2)_n$, где $n > 4$. В данном случае имеется полоса поглощения при 725 см^{-1} , относящаяся к маятниковым колебаниям CH_2 групп цепей ненасыщенных углеводородов. Сравнение ИК-спектров показывает, что после облучения происходят существенные изменения, причем изменения в структурно-групповом составе дещена зависят от времени пострadiационных эффектов. На ИК-спектрах образцов дещена, снятых сразу после облучения, по сравнению с необлученными образцами значительно повысилась (в 3 раза) полоса при 1640 см^{-1} (валентные колебания кратной связи группы $\text{C}=\text{C}$). Полосы поглощения $2958\text{--}2854 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания метильных $-\text{CH}_3$ и метиленовых $-\text{CH}_2-$ групп) уменьшились;

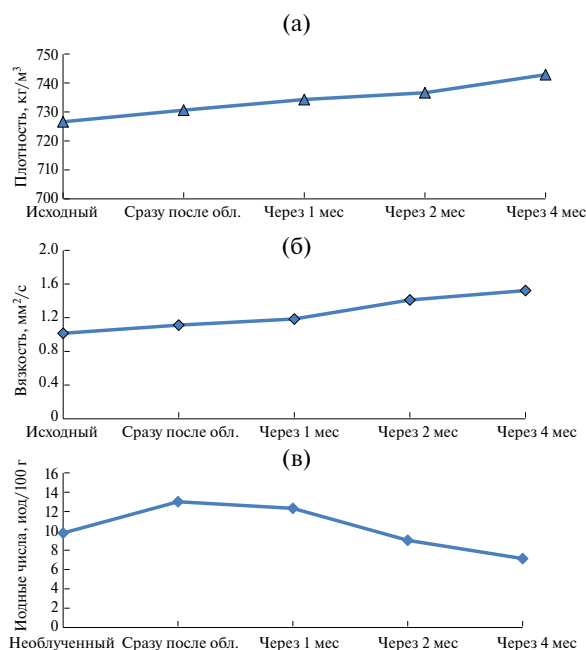


Рис. 5. Влияние гамма-облучения на плотность (а), вязкость (б) и йодные числа (в) дещена сразу после облучения, через 1, 2 и 4 месяца после облучения.

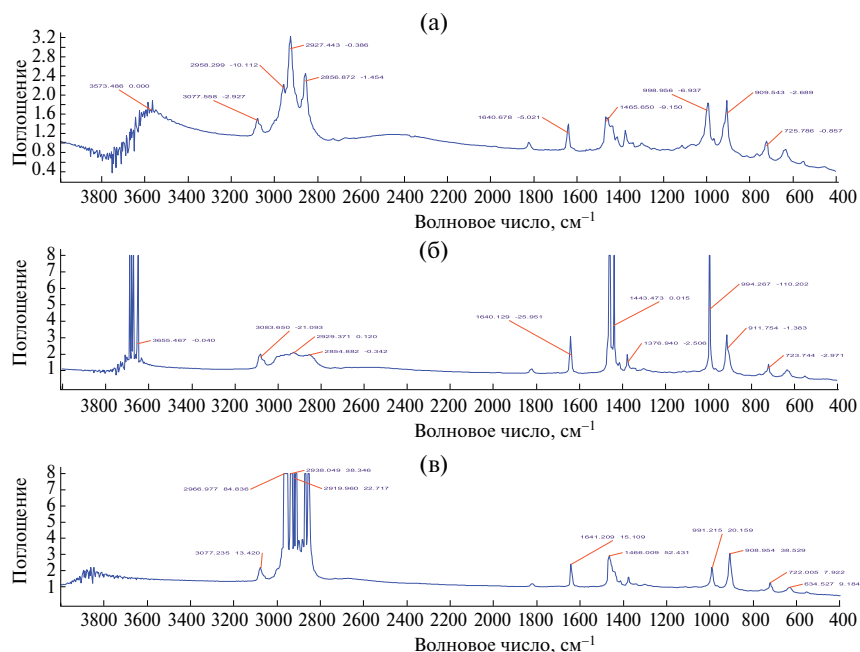


Рис. 6. ИК-спектры образца децена при поглощенной дозе $D = 64.8$ кГр: а — до облучения, б — сразу после облучения, в — через 4 месяца после облучения.

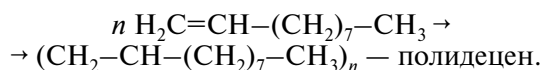
значительно повысились полосы поглощения при $998\text{--}909\text{ см}^{-1}$, отвечающие за неплоские деформационные колебания связей $\text{HRC}=\text{CH}_2$ алкенах; увеличилась полоса при 3083 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связей $\text{HRC}=\text{CH}_2$ в алкенах (это относится к группе полос при $3095\text{--}3010\text{ см}^{-1}$). По ИК-спектрам образцов децена сразу после облучения наблюдается возрастание количества двойных связей. В ИК-спектрах образцов децена через 4 месяца после облучения значительно уменьшаются полосы при 991 и 908 см^{-1} (неплоские деформационные колебания связей $\text{HRC}=\text{CH}_2$ алкенах). Также уменьшается полоса поглощения при 722 см^{-1} , относящаяся к маятниковым колебаниям CH_2 групп цепей ненасыщенных углеводородов.

ИК-спектры облученных образцов децена, измеренные через различное время после облучения, показали, что в структуре децена происходят значительные изменения. Двойная связь состоит из σ -связи и π -связи. π -Связь менее прочная, чем σ -связь, она легко рвется. Именно поэтому большинство реакций, характерных для алкенов, протекает с разрывом двойной связи и присоединением. Наиболее характерные реакции алкенов объясняются высокой реакционной способностью двойной связи в реакциях присоединения. Присоединение атомов водорода и алкильных радикалов представляет собой важный процесс в фотохимических, радиационно-химических и термических превращениях. Эти процессы протекают сравнительно быстро даже при комнатной температуре, что объясняет применение ненасыщенных углеводородов в качестве акцепторов радикалов. Радикалы предпочтительно

присоединяются к атому углерода на конце молекулы, а не в середине [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

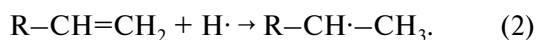
В ИК-спектрах, измеренных сразу после облучения, наблюдается возрастание интенсивности полос двойных связей, что указывает на процессы, приводящие к деструкции молекул децена и формированию отдельных винильных групп с увеличением двойных связей. Дальнейшие процессы происходили через 1 месяц спустя после облучения. Значительное уменьшение двойных связей указывает на возможное образование полимерных молекул полидецена:



На ИК-спектрах децена через 4 месяца после облучения наблюдается уменьшение двойных связей. Для олефинов с двойными связями, расположенными на концевых группах, затраты энергии на полимеризацию намного меньше, чем для олефинов с двойными связями в центре молекулы. По мере увеличения ненасыщенности энергия, требуемая на разрыв новой двойной связи, уменьшается. При действии ионизирующих излучений на низкомолекулярные олефины с концевыми двойными связями основными продуктами радиолиза являются соответствующие полимеры и газообразные продукты, состоящие главным образом из водорода. Процесс полимеризации сопровождается распадом винильной связи ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) и образованием транс-виниленовой ($\text{RCH}=\text{CHR}$) ненасыщенности. Такой эффект можно объяснить тем, что положительный

заряд в ионизированной молекуле олефина мигрирует по цепи и локализуется по месту двойной связи. Образующийся винильный ион взаимодействует с нейтральной двойной связью, инициируя реакцию полимеризации. Механизм дегидрирования алкенов при гамма-облучении отличается от механизма в случае алканов, так как π -связь является эффективным акцептором атомов водорода и селективным акцептором энергии. При радиолизе алкенов процессы нейтрализации, приводящие к образованию водорода, сопровождаются быстрыми ионно-молекулярными реакциями, благодаря чему снижается вероятность разрыва связи C–H. Наиболее характерные реакции алкенов объясняются высокой реакционной способностью двойной связи в реакциях присоединения. При облучении чистых алкенов выделяется молекулярный водород. При этом все тепловые атомы водорода захватываются двойными связями. Термодинамическая стабильность алкильных радикалов уменьшается в последовательности: третичный $\geq$ вторичный $\geq$ первичный. Распределение заряда в молекуле алкена имеет второстепенное значение. При комнатной температуре цис–транс-изомеризации не происходит, но эти процессы протекают со значительной скоростью при распаде электронно-возбужденных молекул алкенов при гамма-облучении. Этот процесс объясняется возможностью свободного вращения молекулы вокруг одинарной связи, он образуется при разрыве связи C=C под действием облучения [15].

Основными реакциями при радиолизе непредельных соединений являются диссоциации первично возбужденных молекул с отщеплением атома H и дальнейшее его присоединение по кратной связи [15]:



Вследствие реакции (2) при облучении алкенов выходы H_2 оказываются существенно меньшими, чем в случае соответствующих алканов (в 5 раз). Возникающие в реакции (1) радикалы с двойной связью (аллильные радикалы) малореакционноспособны. Основным каналом их гибели является рекомбинация. Алкильные радикалы, образующиеся в реакции (2), вступают в различные взаимодействия с образованием продуктов как более высокой, так и более низкой молекулярной массы. Облучение децена сопровождается пострadiaционными процессами, протекающими по цепному механизму. На ИК-спектрах децена через 4 месяца облучения наблюдается уменьшение двойных связей, связанное с образованием полимера. Таким образом, облучение децена сопровождается пострadiaционными процессами полимеризации, протекающими по цепному механизму. Увеличивается общий выход продуктов радиолиза, в которых преобладают полимеры.

ВЫВОДЫ

Результаты исследований пострadiaционных эффектов при облучении модельной алкан-олефиновой смеси и чистого олефина указывают на протекание деструктивных и полимеризационных процессов в топливах. Возрастание физико-химических характеристик смеси углеводородов в пострadiaционный период зависит от концентрации олефина в смеси. Изменения в структурно-групповом составе облученного олефина в пострadiaционный период приводят к протеканию полимеризационных процессов, которые зависят от времени после облучения. Увеличивается общий выход продуктов радиолиза, в которых преобладают полимеры.

Таким образом, при создании углеводородного состава топлива необходимо учитывать протекающие в углеводородной смеси послерадиоационные процессы, приводящие к изменению радиационной стойкости топлива.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета организаций. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джаббарова Л.Ю., Мустафеев И.И., Мирзаева А.С., Ибадов Н.Я. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 4. С. 363–371.
2. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I., Akperov R.Y., Mirzayeva A.S. // J. Radiat. Res. 2022. Vol. 9. № 1. P. 58–63.
3. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I. // High Energy Chem. 2021. Vol. 55. P. 37.
4. Джаббарова Л.Ю., Мустафеев И.И., Ибадов Н.А. // ЖПС. 2022. Т. 89. № 3. С. 315–322.
5. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I. // Int. Scientific Forum Nuclear Science and Technologies. Almaty: Inst. Nuclear Physics, Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan. 2022. № 2(2). P. 286–287.
6. Ismailova M.K. // J. Radiat. Res. 2017. Vol. 4. N 2. P. 66–72.
7. Шаймухаметова И.Ф., Богданова С.А., Алаяров С.Р., Демидов С.В. // ХВЭ. 2021. Т. 55. № 5. С. 380–388.
8. Ибадов Н.А., Сулейманов Б.А., Гурбанов М.А., Абдуллаев Э.Т., Аббасова Д.Р. // Int. Sci. J. Altern. Energy Ecol. 2009. N 5 (73). P. 22.
9. Гулиева Н.Г., Мамедова С.Г., Алиева-Чичек С.Ф. // Исследовательский центр «Endless Light in Science». 2022. С. 161–167.
10. Ismailova M.K. // Advances in Science and Technology. Moscow: Actualnost RF, Moscow, 2019. Issue 15. P. 23–24.
11. Савиных Ю.В., Орловский В.М., Лоскутова Л.В. // Известия вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 9/3. С. 131–134.
12. Kulieva U.A., Kurbanov M.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. № 1. P. 111–116.
13. Идрисов Т.С., Курбанов М.А., Кулиева У. // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. № 12. С. 1969

14. Сараева В.В. Радиолит углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. 256 с.
15. Радиационная химия углеводородов / Под ред. Г. Фельдиака // М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 303.
16. Милинчук К., Клишипонт Э.Р., Тупиков В.И. Основы радиационной стойкости органических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1994.
17. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений (справочные материалы). М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. С. 54.
18. Эрих В.Н. Химия нефти и газа. Л.: Химия, 1969. С. 280.

INFLUENCE OF GAMMA RADIATION ON THE COMPOSITION AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF OLEFINS: POST-RADIATION EFFECTS

N. G. Guliyeva, L. Yu. Jabbarova*, I. I. Mustafayev, and S. F. Aliyeva-Chichek

Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, F. Agaev, 9, Baku, AZ 1143 Azerbaijan
*e-mail: clala@mail.ru

Received September 28, 2023; revised December 26, 2023; accepted December 29, 2023

Abstract—The effect of gamma radiation on olefins was studied under static conditions at an absorbed dose of 65 kGy and at a dose rate of $P = 0.076$ Gy/s. The effect of radiation on the physicochemical characteristics and structural and group composition of the resulting olefins has been established. Post-irradiation effects were studied immediately after irradiation and during 1, 2, 4, and 7 months later. When fuels are irradiated, polymerization of unsaturated hydrocarbons occurs. After cessation of irradiation, the postpolymerization process occurs. The chemical instability of olefins in fuels leads to the formation of carbon deposits in the engine system, tanks, and valves. IR spectra, iodine values, density, and kinematic viscosity of irradiated samples were measured.

Keywords: olefins, post-radiation effects, radiolysis, density, viscosity, iodine value