



## Термическая и радиационная стабильность некоторых ароматических соединений

Ю. Г. Севастьянов, Л. А. Буланов, А. П. Смирнов-Аверин, Е. П. Каплан,  
О. М. Нефедов, М. А. Чельцова, А. Д. Петров

Изучена радиационная и термическая стабильность ряда изопропил- и фенилзамещенных дифенилов, нафталинов и терфенилов, полифенилов с метиленовыми мостиками между кольцами, а также изомерных феноксидифенилов. Наибольшая стабильность найдена для дифенила и изомеров терфенила, вследствие чего они могут найти применение в качестве теплоносителя для ядерных энергетических реакторов.

В работах [1—9] описана термическая и радиационная стабильность дифенила, терфенилов и их смесей. Болт и Кэррол [10] исследовали также радиолиз и радиолитическое окисление производных углеводородов (хлорсодержащих соединений, сложных эфиров) и соединений кремния. Возможности использования алкилтерфенилов и полифенилов с фенильными кольцами, разделенными метиленовыми мостиками, в качестве низкотемпературных смазок посвящены работы [11, 12].

В настоящей работе подробно изучен пиролиз углеводородов ряда дифенила, терфенила и нафталина в интервале температур 315—494° С, их радиолиз под действием  $\gamma$ -излучения, а также радиолиз в нейтронном поле при 60 и 350° С.

### Методика эксперимента

Образцы органических соединений загружали в ампулы из молибденового стекла (внутренний диаметр 10, высота 155 мм). Для устранения протекания окислительных процессов при пиролизе и радиолизе проводилось обезгаживание образцов многократным вакуумированием и вымораживанием газа жидким азотом с последующим разогреванием при постоянной откачке газа.

Подготовленные для пиролиза ампулы отплавляли под вакуумом (остаточное давление  $10^{-2}$  мм рт. ст.) и помещали в термостатированный графитовый блок, температура которого поддерживалась с точностью  $\pm 2^\circ$  С. Образцы органических веществ для радиолиза помещали

в кварцевые ампулы и подготавливали аналогичным образом.

Радиационная обработка образцов проводилась в  $\gamma$ -полях отработанных тепловыделяющих элементов (мощность  $\gamma$ -излучения  $\sim 10^4$  р/м) и в поле реакторного излучения ( $10^{13}$  тепл. нейтр/см<sup>2</sup>.сек). Дозу поглощенной энергии  $\gamma$ -радиации определяли при помощи ферросульфатного или цериевого дозиметра, а дозу реакторного излучения — по радиационно-химическому разложению дифенила. Расчет дозы в последнем случае основывался на данных работы [13] по определению радиационно-химических выходов продуктов разложения дифенила под действием быстрых электронов при различных температурах.

Ампулы с образцами, подвергнутыми термической или радиационной обработке, вскрывали в специальном контейнере, в котором одновременно манометрическим способом определяли объем выделившихся газов. При анализе газообразных продуктов на газоанализаторе Бобровского было установлено, что выделяющийся газ при пиролизе и радиолизе в основном состоит из водорода (на 70—80% и более).

Количество высококипящего остатка («полимера») определяли методом высоковакуумной (молекулярной) перегонки. Навеску обработанного вещества (0,4—0,6 г) загружали в стаканчик. В системе создавался вакуум  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст., и прибор нагревали на бане со сплавом Вуда при определенной температуре с точностью  $\pm 5^\circ$  (температура перегонки под-



биралась экспериментально разгонкой аналогичного необработанного образца). Пары возгоняющегося вещества конденсировались на пальце, охлаждаемом жидким азотом. При уменьшении веса образца менее 0,2% за 30 мин перегонку прекращали. Отношение количества неотогнанного вещества к весу взятого образца принимали за процент полимера. Молекулярный вес образцов полимеров определяли криоскопическим методом в бензоле, камфаре или фреоне-112.

**Результаты испытаний**

Результаты термических испытаний при 400°С приведены в табл. 1. Из данных этой таблицы можно сделать вывод, что по термической стойкости исследованные образцы могут быть разделены на две группы. К первой группе относятся соединения с наибольшей стабильностью (дифенил и терфенилы); ко второй группе — соединения, термическая стабильность которых на два-три порядка ниже ( $\alpha$ -фенилнафталин, алкилированные углеводороды и ароматические эфиры). При этом наблюдаются следующие закономерности. С ростом числа алкильных групп стабильность алкилароматических углеводородов резко падает (см. табл. 1, соединения 11 и 13). По газовойделению более стойким является изопропил-*m*-терфенил, по образованию полимера более стабильным — изопропилдифенил (соединения 8 и 11). Переход от дифенила к феноксидифенилам также сопровождался уменьшением термической стабильности (соединения 16 и 17). Стабильность фенилнафталинов практически равна стабильности ароматических эфиров (соединения 5, 6 и 16, 17).

Для менее стабильных углеводородов был проведен пиролиз при более низких температурах:

Таблица 1  
Термическая устойчивость ароматических углеводородов

Номер соединения	Соединение	Газовыделение, моль/г·ч	Образование полимера за 1 ч, %
1	Дифенил . . . . .	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-3}$
2	<i>o</i> -Терфенил . . . . .	$6 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
3	<i>m</i> -Терфенил . . . . .	$5 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-3}$
4	<i>p</i> -Терфенил . . . . .	$3 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-3}$
5	$\alpha$ -Фенилнафталин . . . . .	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
6	$\alpha$ - и $\beta$ -фенилнафталин . . . . .	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
7	Трифенилпирозол . . . . .	$4,9 \cdot 10^{-5}$	—
8	Моноизопропилдифенил . . . . .	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
9	Диизопропилдифенил . . . . .	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
10	Диизопропилнафталин . . . . .	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$
11	Моноизопропил- <i>m</i> -терфенил . . . . .	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-2}$
12	Диизопропил- <i>m</i> -терфенил . . . . .	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
13	Ди- и триизопропил- <i>m</i> -терфенил . . . . .	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-1}$
14	Ди- и триизопропил- <i>p</i> -терфенил . . . . .	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$
15	Диизопропилтерфенилы (смесь изомеров) . . . . .	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-1}$
16	<i>o</i> -Феноксидифенил . . . . .	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$
17	<i>p</i> -Феноксидифенил . . . . .	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$
18	Эвтектическая смесь <i>o</i> -терфенила и <i>o</i> -феноксидифенила (1:1) . . . . .	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$

315, 350 и 375°С (табл. 2). Как видно из таблицы, термическая стабильность алкилпроизводных терфенила и нафталина при 315—350°С, а также фенилнафталина практически равна термической стабильности самих терфенилов при 400—410°С.

Для определения кинетических закономерностей, определяющих процесс пиролиза, было

Пиролиз углеводородов при различных температурах

Таблица 2

Соединение	315°С		350°С		375°С	
	газовыделение, моль/ч	образование полимера за 1 ч, %	газовыделение, моль/ч	образование полимера за 1 ч, %	газовыделение, моль/ч	образование полимера за 1 ч, %
Моноизопропилдифенил . . . . .	—	—	$5,9 \cdot 10^{-7}$	—	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
Моноизопропилтриметилцидан . . . . .	—	—	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$	—	—
Изопропил- <i>m</i> -терфенил . . . . .	—	—	—	—	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Диизопропилдифенил . . . . .	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
Диизопропилнафталин . . . . .	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
$\alpha$ -Фенилнафталин . . . . .	—	—	—	—	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
$\alpha$ - и $\beta$ -фенилнафталин (смесь) . . . . .	—	—	—	—	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$



дополнительно исследовано одно из наиболее стойких соединений — *m*-терфенил (табл. 3).

Таблица 3

Пиролиз *m*-терфенила при высоких температурах

459° С		475° С*		494° С**	
время, ч	% полимера	время, ч	% полимера	время, ч	% полимера
72	13,5	18,3	6,9	5,2	8,1
119	23,6	33,0	13,2	10,1	10,8
169	31,1	47,6	21,2	15,0	28,6
—	—	66,8	28,8	20,0	40,7
—	—	89,8	35,6	24,9	48,7

\* Газовыделение  $3,5 \cdot 10^{-6}$  моль/сек.  
 \*\* Газовыделение  $1,4 \cdot 10^{-5}$  моль/сек.

На основании данных таблицы были вычислены константы скорости пиролиза *m*-терфенила и определена энергия активации процесса пиролиза, которая оказалась равной  $\sim 70$  ккал/моль. Указанная величина хорошо согласуется с данными работ [7, 13].

В табл. 4 представлены результаты пиролиза при температуре 410° С полифениловых углеводородов с метиленовыми мостиками между фенильными кольцами. Из сравнения данных табл. 3 и 4 видно, что стабильность таких полифениловых углеводородов ниже стабильности *m*-терфенила на три порядка.

Таблица 4

Пиролиз углеводородов с метиленовыми мостиками

Соединение	Газовыделение, моль/ч
$(n-C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2)_2$	$8,5 \cdot 10^{-4}$
$n-C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2CH_2C_6H_5$	$9,1 \cdot 10^{-5}$
$(C_6H_5)_3CCH(CH_3)_2$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
<i>m</i> -Терфенил	$1 \cdot 10^{-7}$

При облучении углеводородов в нейтронном поле реактора при 60° С было установлено, что наибольшей радиационной стойкостью обладают дифенил и терфенилы (табл. 5). Для конденсированных ароматических углеводородов (нафталин, антрацен) она оказалась несколько меньшей. Наиболее подвержены радиолизу диал-

Таблица 5

Радиационная стабильность углеводородов

Соединение	$\gamma$ -поле, доза $1 \cdot 10^{21}$ эв/г		<i>n</i> -поле, доза $10^{23}$ эв/г			
	60° С		60° С		350° С	
	газовыделение, моль/ч	% полимера	газовыделение, моль/ч	% полимера	газовыделение, моль/ч	% полимера
Дифенил . . . . .	Не обнаружено	На обнаружено	0,03	0,05	0,10	0,32
<i>o</i> -Терфенил . . . . .	»	»	0,03	0,05	0,24	0,40
<i>m</i> -Терфенил . . . . .	»	»	0,02	0,04	0,10	0,24
<i>p</i> -Терфенил . . . . .	»	»	0,02	0,04	—	0,14
Смесь терфенилов . . . . .	»	»	0,02	0,04	0,18	0,18
Нафталин . . . . .	»	»	0,09	0,11	—	—
Антрацен . . . . .	»	»	0,07	0,06	—	—
<i>o</i> -Фенилнафталин . . . . .	»	»	0,09	0,16	—	—
<i>o</i> -Фенилнафталин . . . . .	»	»	0,09	0,14	—	—
Дифенилметан . . . . .	0,35	0,05	0,52	0,36	—	—
2,6-Диметилнафталин . . . . .	0,20	0,05	0,28	0,22	—	—
Монизопропилдифенил . . . . .	—	—	0,03	0,08	—	—
Монизопропилдифенил +3% <i>o</i> -фенилнафталина . . . . .	—	—	0,02	0,05	—	—
Монизопропилдифенил +3% трифенилметана . . . . .	—	—	0,02	0,05	—	—
Монизопропил- <i>m</i> -терфенил . . . . .	0,10	0,5	0,10	0,12	—	—
Дизопропилдифенил . . . . .	0,40	0,5	0,60	0,42	—	—
Дизопропилнафталин . . . . .	0,25	0,5	0,35	0,24	—	—
Сенноксидифенил . . . . .	—	—	0,08	0,15	—	—



килпроизводные. Радиационная стойкость моноизопропил-*m*-терфенила почти такая же, как и у конденсированных углеводородов.

Для наиболее стабильных соединений (изомеры терфенила и их смеси) была определена радиационная стойкость при 350°С. Наибольшая стойкость найдена у *m*-терфенила. Следует отметить, что увеличение температуры при радиолитическом разложении от 60 до 350°С в 3,8 раза увеличивает радиационно-химический выход продуктов разложения. Введение 3%-ных добавок  $\alpha$ -фенилнафталина и трифенилметана к моноизопропилдифенилу снижает радиационно-химический выход продуктов разложения на ~30%.

В условиях чистого  $\gamma$ -облучения (доза  $10^{21}$  эв/г, мощность ~10<sup>4</sup> р/моль) поглощенной энергии оказалось недостаточно для того, чтобы вызвать радиолитическое разложение дифе-

нила, терфенилов или фенилнафталинов. Для менее стабильных соединений (диалкилароматические углеводороды и дифенилметан) наблюдалось по сравнению с нейтронным облучением уменьшение радиационно-химического выхода продуктов разложения в полтора-два раза.

Образующийся при пиролизе терфенила полимер (высококипящий остаток) имел молекулярный вес ~460 и соотношение С/Н 1,41—1,45, что соответствует димеру *m*-терфенила. В соответствии с этим и газообразные продукты пиролиза на 80% и более состояли из водорода. Все это указывает на преимущественный разрыв в условиях пиролиза (С—Н)-связей терфенила с образованием водорода и соответствующих радикалов, которые димеризуются в сексифенил.

Поступила в Редакцию 9/VII 1962 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Colichman, R. Gercke. *Nucleonics*, 14, No. 7, 50 (1956).
2. E. Colichman, R. Fish. *Nucleonics*, 15, No. 2, 72 (1957).
3. A. Seligman. *Énergie nucléaire*, 2, No. 4, 250 (1960).
4. P. Traunord, C. Goudemari. *Énergie nucléaire*, 3, No. 5, 298 (1961).
5. П. А. Палибин и др. «Инж.-физ. ж.», 4, № 5, 128 (1961).
6. W. Zinn. *Power Reactor Technology*, 4, No. 4, 87 (1961).
7. W. Burns, W. Wild, T. Williams. Доклад № 51, представленный Великобританией на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958).
8. C. Trilling et al. Доклад № 1779, представленный США на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958).
9. M. Mack-Nelly. Доклад № 210, представленный Канадой на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958).
10. R. Bolt, J. Carroll. *Industr. and Engng Chem.*, 50, 221 (1958).
11. I. Schmidt, I. Krimmol, G. Bohner. *Div. Petrol. Chemistry Amer. Chem. Soc.*, 5, No. 2, B-20 (1960).
12. D. Wilgus, A. Etting, M. Pino. *Div. Petrol. Chemistry Amer. Chem. Soc.*, 5, No. 2, B-33 (1960).
13. D. Halas. Доклад № 61, представленный США на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958).

