

2. R. Pidd et al. J. Appl. Phys., 30, 1575 (1959).
3. J. Ingold. J. Appl. Phys., 34, 2033 (1963).
4. Р. В. Пидд и др. Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую. Сборник переводов. М., Госатомиздат, 1961, стр. 133.
5. Ан. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
6. I. Langmuir. Phys. Zeitschrift, 14, 1233 (1913).
7. M. Knudsen. Ann. Physik, 28, 75 (1905); Ann. Physik, 29, 179 (1909).
8. I. Brodie, R. Jenkins. J. Electronics, 2, 457 (1957).
9. I. Brodie, R. Jenkins. J. Electronics, 2, 33 (1956).
10. J. Becker. Trans. Amer. Electrochem. Soc., 55, 53 (1929).
11. К. С. Бейнар, Б. П. Никонов. «Радиотехника и электроника», X, 476 (1965).
12. I. Langmuir. J. Amer. Chem. Soc., 54, 2798 (1932).
13. Е. П. Гифтопулос, Дж. Д. Левин. Эффективные термокатоды. Сборник переводов. Вып. IV. М., «Энергия», 1964, стр. 237.
14. В. Н. Шредник. Диссертация. Ленинград, 1965; Техника высоких температур. Сборник под ред. И. Э. Кемпбелла. М., Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 485.
15. А. С. Болгар, Т. С. Верхоглядова, Г. В. Самсонов. «Изв. АН СССР. Сер. Металлургия и топливо», 1, 142 (1961).
16. I. Koffman et al. WADD-TR-646, p. II, 1963.
17. B. Pollock. J. Phys. Chem., 65, 731 (1961).
18. J. Leitnaker, W. Witteman. J. Chem. Phys., 36, 1445 (1962).
19. H. Erick et al. Thermodynamics of Nuclear Materials. TAEA-549, 1962.
20. L. Eberle. Atomwirtschaft, 9, 223 (1964).
21. A. Weinberg et al. General Atomic Report GE-3007, 1962.
22. В. С. Кульварская и др. «Радиотехника и электроника», VIII, 675 (1963).

Образование полимерных продуктов при радиоллизе смесей гексафторбензола с перфторциклогексаном и перфторнонаном

В. А. ХРАМЧЕНКОВ

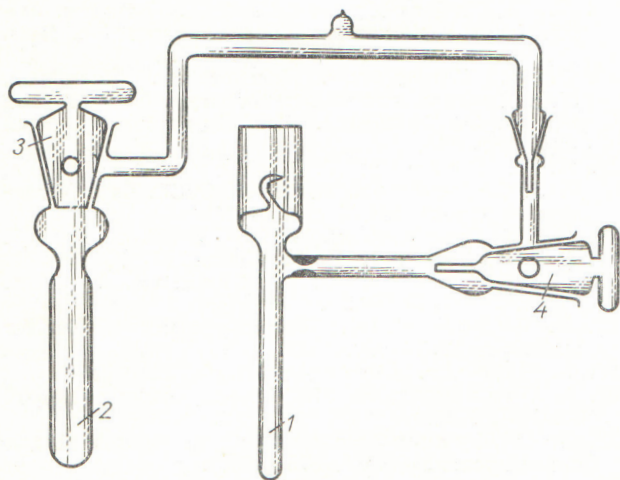
УДР 541.15:678.7

Определена зависимость образования полимерных продуктов при (n, γ)-облучении смесей гексафторбензола с перфторциклогексаном и n -перфторнонаном от концентрации гексафторбензола. Сделано предположение об ингибирующем действии гексафторбензола при радиоллизе перфторциклогексана. Установлено, что при радиоллизе n -перфторнонана гексафторбензол играет роль агента, инициирующего полимеризацию.

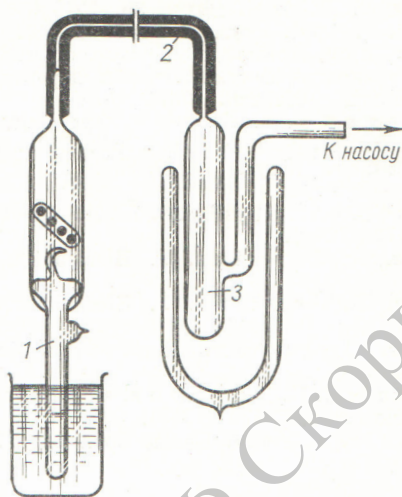
Уникальные свойства фторорганических соединений, например высокая термическая стойкость (у перфторированных полифенилов до 600°C [1]), химическая инертность, вызвали широкое их применение в атомной промышленности [2]. Прогресс в указанной области предъявляет новые требования к таким соединениям — требования радиационно-термической стойкости. Сочетание достаточно высокой радиационно-термической стойкости фторуглеродов, которой обладают перфторированные полифенилы [3], с низким поперечным сечением поглощения нейтронов атомами фтора открывает широкие перспективы использования этих соединений в ядерной энергетике. Отсутствие молекулярного фтора как продукта радиоллиза, а также коррозионного действия прочих продуктов радиоллиза на алюминий [3, 4] еще более утверждает возможность использования фторуглеродов.

Как известно, ароматические углеводороды оказывают ингибирующее действие на радиоллиз алифатических углеводородов. Однако в литературе отсутствуют данные об аналогичном влиянии перфторированных ароматических соединений на радиоллиз алифатических фторуглеродов, в связи с чем в настоящей работе была определена зависимость образования высококипящих продуктов («полимера») от концентрации гексафторбензола при (n, γ)-облучении его смесей с перфторциклогексаном и n -перфторнонаном. Радиоллиз таких смесей интересен с точки зрения защитного действия ароматических соединений в различных композициях.

Облучение проводили в ампулах из молибденового стекла. Так как в процессе подготовки ампул к облучению могла появиться большая ошибка в концентрации гексафторбензола, особенно при низких концентрациях, в случае n -перфторнонана была использована следующая специально разработанная методика. После обезгаживания путем многократного чередования процессов замораживания и плавления под вакуумом определялась навеска n -перфторнонана в ампуле 1 (рис. 1) с учетом веса смазки на шлифах. Перед каждой операцией заполнения также осуществлялось обезгаживание гексафторбензола в ампуле 2. После обезгаживания ячейку для заполнения отпаи-



Р и с. 1. Ячейка для заполнения ампул.



Р и с. 2. Схема выделения высококипящих продуктов радиолиза.

вали при остаточном давлении $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст. Гексафторбензол вымораживался в ампулу 1 жидким азотом непосредственно из ампулы 2 либо (в случае приготовления смесей с низкой концентрацией гексафторбензола) при перекрытом кране 3 из заполненной парами трубки между кранами 3 и 4. Количество паров гексафторбензола в трубке изменялось в зависимости от температуры ампулы 2.

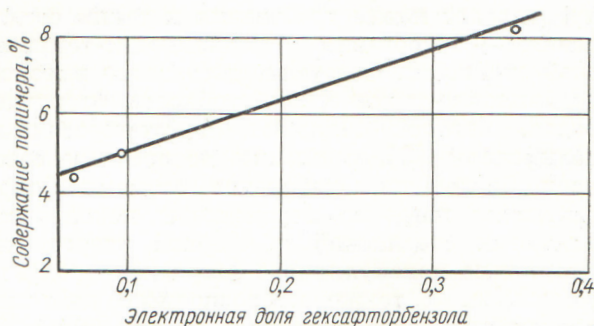
Облучение проводилось при $\sim 50^\circ\text{C}$ в заполненном водой экспериментальном канале простого перегонки при непрерывном откачивании ($\sim 10^{-3}$ мм рт. ст.) через охлаждаемую жидким азотом ловушку 3, соединенную с ампулой 1 гибким вакуумным шлангом 2 (рис. 2). Внутренний отросток ампулы 1 разбивался стеклянным бойком со стальными шариками внутри. Перегонку вели при температуре 100°C до постоянного веса ампулы 1. На рис. 3 и 4 приведены значения выходов полимерных продуктов в зависимости от электронной доли гексафторбензола в смеси с *n*-перфторнонаном. При низких концентрациях выход полимерных продуктов (см. рис. 3) выражен числом молекул *n*-перфторнонана,

превратившихся в полимерные продукты при поглощении 100 эв энергии.

Выходы полимерных продуктов линейно возрастают с повышением концентрации гексафторбензола, причем вычисленное содержа-



Р и с. 3. Зависимость выхода высококипящих продуктов радиолиза от электронной доли при концентрациях гексафторбензола 0—0,05 М.



Р и с. 4. Зависимость выхода высококипящих продуктов радиолиза от электронной доли при концентрациях гексафторбензола 0,5—4 М.

ние полимера в смесях (по выходам в отдельных компонентах) ниже экспериментального. Этот интересный факт, вероятно, связан со специфическими свойствами фторорганических соединений. В противоположность углеводородам в нормальных, алициклических и ароматических фторированных соединениях проявлением этих свойств являются примерно одинаковые радиационно-химические выходы полимерных продуктов (см. таблицу). Следует подчеркнуть, что нередко фторированные ароматические соединения более склонны к полимеризации под действием ионизирующих излучений, чем перфторированные насыщенные строуглероды нормального и циклического строения.



Поскольку линейно возрастающий выход полимера в смесях гексафторбензола с *n*-перфторнонаном превышает выход полимера как чистого *n*-перфторнонана (4,45%), так и чистого гексафторбензола (2,87%) и так как вычисленное по выходам в отдельных компонентах содержание полимера в смесях ниже экспериментально обнаруженного, можно предпо-

ложить, что, с одной стороны, гексафторбензол в смесях является агентом, инициирующим полимеризацию, и, с другой стороны, при низких концентрациях *n*-перфторнонана последний повышает склонность гексафторбензола к полимеризации. Правильность таких предположений подтверждает линейное возрастание коэффициента преломления полимерных продуктов в смесях с увеличением электронной доли гексафторбензола, рефракционный инкремент двойной связи которого велик.

Одним из фактов, относящихся к специфичности фторорганических соединений, является большая (по сравнению с углеводородами) способность гексафторбензола к радикалообразованию. Так, по данным И. И. Чхеидзе (Институт химической физики АН СССР), радиационный выход радикалов при электронном облучении гексафторбензола в твердой фазе (-170°C) равен 0,18—0,20 на 100 эв, т. е. вдвое превышает выход радикалов углеводородного бензола в этих же условиях (0,1 на 100 эв).

В противоположность смесям гексафторбензола и *n*-перфторнонана при облучении сме-

Радиационно-химические выходы полимерных продуктов различных фторорганических соединений

Соединение	Выход полимера, молекул/100 эв	Способ облучения	Литература
C_6F_6	2,15	Облучение электронами ($\sim 30^{\circ}\text{C}$)	[5]
C_6F_6	2,25	Облучение в ядерном реакторе ($\sim 50^{\circ}\text{C}$)	Данные настоящей работы
C_6F_{12}	2,1	Облучение электронами (90°C)	[5]
C_6F_{12}	2,7	Облучение в ядерном реакторе ($\sim 50^{\circ}\text{C}$)	Данные настоящей работы
$\text{C}_6\text{F}_5-\text{C}_6\text{F}_5$	1,4	Гамма-излучение (100°C)	[3]
	0,9	Облучение электронами (122°C)	[5]
	1,4	Облучение электронами ($\sim 30^{\circ}\text{C}$)	[5]
<i>n</i> - C_9F_{20}	1,5	Облучение в ядерном реакторе ($\sim 50^{\circ}\text{C}$)	Данные настоящей работы
<i>n</i> - C_7F_{16}	1,8	Облучение в ядерном реакторе (110°C)	[4]

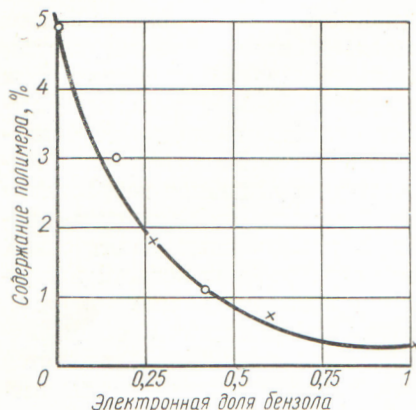


Рис. 5. Зависимость выхода высококипящих продуктов радиолитической смеси бензола с циклогексаном от электронной доли бензола:

○ — фторуглероды; × — углеводороды.

сей первого с перфторциклогексаном наблюдается снижение выхода полимерных продуктов с увеличением электронной доли, при этом выходы полимера значительно ниже вычисленных значений. Учитывая это, а также сопоставляя при облучении в одной серии выходы полимерных продуктов в смесях фторуглеродов с выходами в смесях соответствующих углеводородов (рис. 5), можно сделать определенный вывод об ингибирующем действии гексафторбензола при радиолитическом разложении перфторциклогексана. С другой стороны, перфторциклогексан снижает склонность гексафторбензола к полимеризации.

Что касается механизма инициирования гексафторбензолом радиационной полимеризации *n*-перфторнонана и повышения склонности к полимеризации гексафторбензола в присутствии *n*-перфторнонана, то на основании данных настоящей работы какие-либо определенные выводы сделать невозможно. Одной из причин обнаруженных зависимостей, возможно, является (на основании молекулярных свойств фторорганических соединений) склонность к образованию сопряженных систем молекул и радикалов.

Дальнейшие исследования продолжаются.

В заключение автор выражает благодарность И. П. Прокудину за предоставление соединений.

Поступила в Редакцию 18/III 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Wall, R. Donadio, W. Pummer, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 4846 (1960).
2. И. Л. Кнулянец, А. В. Фокин. Покорение неприступного элемента. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 4.
3. F. Bloch, D. Mackenzie. Radiation Stability of Some Liquid Fluorocarbon Systems at Elevated Temperatures. Meeting of American Nuclear Society. San Francisco, 1964.
4. J. Simons, E. Taylor. J. Phys. Chem., **63**, 636 (1959).
5. D. Mackenzie, F. Bloch, R. Wiswall. J. Phys. Chem., **69**, 2526 (1965).

Изменение свойств ионитов при их длительном использовании для очистки радиоактивных сбросных вод

Ф. В. РАУЗЕН, З. Я. СОЛОВЬЕВА

УДК 621.039.7:66.074.7

Приведены экспериментальные данные об изменении свойств ионитов, длительное время использовавшихся для очистки малоактивных сбросных вод на опытно-промышленной станции по очистке лабораторных сточных вод. Показано, что иониты потемнели и измельчились. Динамическая обменная емкость уменьшилась на 30—45%. Коэффициенты очистки растворов от Cs^{137} , Sr^{90} и S^{35} не уменьшились по сравнению с коэффициентами очистки, достигаемыми при использовании новых исходных ионитов. Обработкой 0,5 *N* раствором азотной кислоты можно повысить емкость анионита АН-2Ф на 20%. После трех лет работы иониты пригодны для дальнейшего использования на станции очистки.

На опытно-промышленной станции по очистке лабораторных сточных вод для удаления радиоактивных изотопов из осветленных сбросных вод применяются катионит КУ-2, аниониты АН-2Ф и ЭДЭ-10П. Периодически, по

мере истощения их обменной емкости, иониты регенерируются: катионит 1,5 *N* раствором азотной кислоты, а аниониты 0,5 *N* раствором едкого натра. Растворы, поступающие на ионообменную очистку, характеризуются высоким содержанием органических веществ и комплексообразующих реагентов, применяющихся для дезактивации спецодежды, помещений, посуды, рук и т. п. На окисление (по Кубелю) этих растворов расходуется 30—100 мг O_2/l . Окисляемость очищенной на станции воды не превышает 3—7 мг O_2/l , т. е. органические вещества сорбируются ионитами [1].

Известно, что при длительном использовании ионитов для очистки воды они подвергаются старению, причем свойства анионитов изменяются сильнее, чем катионитов. Это объясняется тем, что, во-первых, аниониты