# \_\_\_\_\_ РАДИАЦИОННАЯ \_\_\_\_\_ ХИМИЯ

УДК 665.637,66.085.3

# ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ БИТУМНЫХ ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2020 г. Н. К. Гулиева<sup>*a*, \*, \*\*</sup>, Г. М. Гатамханова<sup>*b*</sup>, И. И. Мустафаев<sup>*a*, *b*</sup>

<sup>а</sup>Институт Радиационных Проблем НАНА, Баку, Азербайджан <sup>b</sup>Азербайджанский архитектурно-строительный университет, Баку, Азербайджан \*E-mail: nigarguliyeva64@mail.ru \*\*E-mail: gulnaraitf@gmail.com Поступила в редакцию 10.02.2020 г. После доработки 31.03.2020 г.

Принята к публикации 17.04.2020 г.

Исследованы закономерности образования газов, изменения молекулярной структуры и эксплуатационных свойств гидроизоляционного битума марки БН при воздействии гамма-излучения поглощенной дозой до 200 кГр. Суммарный радиационно-химический выход газов не превышает 0.46 молек/100 эВ, что показывает высокую стойкость в отношении газовыделения. В молекулярной структуре происходят изменения, подтверждающие протекание деструктивных процессов в полиароматической части. Происходит повышение пенетрации и дуктильности облученных образцов в 8 и 10 раз соответственно, а температуры размягчения и вспышки на 40°С ниже, чем в необлученных. Обсуждается механизм воздействия ионизирующего излучения на битумные композиции в рамках конкуренции деструктивных и поликонденсационных процессов в высокомолекулярных гетерогенных системах, таких как гидроизоляцонный битум.

*Ключевые слова:* гидроизоляцонный битум, битуминированные радиоактивные отходы **DOI:** 10.31857/S0023119320050058

#### введение

Битумы нашли широкое применение как строительные материалы в качестве покрытий, гидроизоляционных и асфальтобетонных композиций [1]. В зависимости от назначения их состав и свойства меняются в широких пределах, и часто эти параметры зависят от соотношения масел, смол и асфальтенов в их составе, а также технологии получения [2, 3]. Они используются при строительстве атомных реакторов, электронных ускорителей и др. радиационных источников, где подвергаются воздействию радиации длительное время. Композиционные материалы на основе нефтяных битумов широко применяются в битуминировании радиоактивных отходов [4, 5]. Для изолирования окружающей среды от радиоактивных отходов применение битумов обусловлено их специфическими свойствами в сравнении с используемым цементом, поэтому вот уже свыше 50 лет их используют в битуминировании радиоактивных отходов, в настоящее время в мире имеются более чем 250000 м<sup>3</sup> битуминированных радиоактивных отходов. В литературе широко опубликованы данные о влиянии ультрафиолетового излучения на старение битумов и композиций на их основе и путях их замедления [6–13]. В этих исследованиях показано, что изменение фракционного состава и молекулярной структуры битумов может привести к изменению стойкости их эксплуатационных свойств и новым условиям их применения. Однако, влияние ионизирующих излучений на физикохимические и эксплуатационные свойства изучены на примере ограниченных типов битумных материалов [14-19]. В связи с этим особое значение имеет изучение радиационной стойкости полученных из бакинских нефтей битумов. Производительность битумной установки на Бакинском нефтеперерабатывающем заводе, открытие которой состоялось в 2018 г., составляет 400 тыс. тонн в год. Рациональное использование этих битумов внесет существенный вклад в развитие экономики страны. Если учесть, что в стране создается мощный ядерно-радиационный комплекс, для битуминирования их отходов требуется создание сырьевой базы композиционных материалов на основе нефтяных битумов.

С целью определения радиационной стойкости гидроизоляционной композиции на основе нефтяного битума нами исследованы закономерности образования газов, изменения молекулярной структуры и эксплуатационных свойств при облучении его гамма-излучением изотопа <sup>60</sup>Со.

Таблица 1. Зависимость радиационно-химических выходов газовых продуктов (G, молек/100 эВ) и их концентраций (в скобках, %) от температуры при радиолизе битумной композиции

<i>T</i> , °C	20	100	200
H <sub>2</sub>	0.20 (43.5)	0.30 (43.5)	0.60 (30.0)
CO	0.05 (10.9)	0.12 (17.3)	0.34 (17.0)
$CH_4$	0.01 (2.17)	0.02 (2.89)	0.03 (1.50)
$C_2H_4$	0.10 (21.7)	0.10 (14.5)	0.3 (15.0)
$C_2H_6$	0.07 (15.2)	0.09 (13.1)	0.3 (15.0)
$C_3H_8$	0.02 (4.34)	0.04 (5.79)	0.24 (12.0)
$C_4H_{10}$	0.01 (2.17)	0.02 (2.89)	0.19 (9.5)
ΣG	0.46	0.69	2.0

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучено влияние гамма-излучения на битумные образцы в интервале поглощенных доз 0–200 кГр. В качестве источника ионизирующего излучения использован изотопный источник гамма-излучения  $^{60}$ Со "MRX- $\gamma$ -30". Мощность источника излучения составляла 0.18 Гр/сек, интервалы поглощенных доз 0–200 кГр, температур 20–200°С. Определены выходы и состав газов (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) и основные эксплуатационные свойства битума: 1) пенетрация (проницаемость стандартной иглы), 2) дуктильность (растяжимость), 3) температура размягчения, 4) температура вспышки, 5) потеря массы при газообразовании.

Использован битум, полученный при окислении гудрона, имеющий состав: 82–83% углерода, 9.5–10.5% водорода, 3.0–3.5% кислорода, 0.2% серы, 0.5% азота, менее 1.0% воды и др. примесей.

Облученные образцы сохранялись в открытых условиях при комнатной температуре, измерения проводились в течение 10 дней после облучения. Были проведены тестовые измерения после вывода образцов из зоны облучения с перерывами 10 дней в течение 2 мес. и значительных изменений в измеряемых величинах не наблюдалось.

Для определения газов использованы газохроматографы "Agilent GC 7890A" и "Газохром-3101". Изменения в молекулярной структуре определены методом ИК-спектроскопии с применением Фурье спектрофотометра Varian 640-IR в диапазоне длин волн 4000—600 см<sup>-1</sup>, отнесение полос поглощения осуществлялось согласно [20]. ИКспектры получены путем нанесения тонкой пленки образца на подложку из КВг. Образцы битума предварительно подвергались сушке и дегазации на вакуумной установке и облучались в запаянных ампулах стандартными методами, мощность поглощенной дозы определялась ферросульфатным дозиметром. Погрешности измерений определены методом наименьших квадратов и не превышали 12—15%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В интервалах поглощенной дозы гамма-облучения битума  $\mathcal{A} = 0-200 \ \mathrm{k\Gamma p}$  были изучены процессы газообразования и потери массы при температурах T = 20-200°C, оказывающие значительное влияние на эксплуатационные свойства битума. Зависимости средних значений радиационно-химических выходов газовых продуктов и их концентраций от температуры приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, увеличение температуры до 200°С приводит к повышению радиационно-химического выхода H<sub>2</sub> от 0.2 молек/100 эВ до 0.6 молек/100 эВ. В выходах других газов также наблюдается экспоненциальная зависимость от температуры. Однако при повышении температуры концентрация H<sub>2</sub> в газовой смеси снижается от 48.7% до 30.0%, что связано с началом деструктивных процессов. Определены энергии активации, соответствующие температурному интервалу 20-200°С, результаты приведены в табл. 2. Наблюдаемые низкие значения энергии активации связаны с ускорением диффузионных процессов в битумной массе. С повышением температуры ускоряются диффузионные процессы, в том числе и подвижность реакционноспособных радиолитических частиц, и в конечном счете растут скорости химических реакций образования газов.

Потеря массы до 200°С в процессе эксплуатации является важным показателем для битумных композиций. Поэтому нами определены потери массы в процессе радиационно-химического газообразования в температурном интервале 20– 200°С и дозы облучения до 3.2 кГр. Результаты, приведенные на рис. 1 и 2, показывают зависимости массы образующихся газов от температуры и поглощенной дозы.

**Таблица 2.** Значения энергии активации газообразования при радиолизе битумной композиции в температурном интервале  $\Delta T = 20 - 200^{\circ}$ С (ккал/моль)

Δ <i>T</i> , °C	E(H <sub>2</sub> )	E(CO)	E(CH <sub>4</sub> )	E(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	$E(C_2H_6)$	E(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	$E(C_4H_{10})$
20-200	5.9	18.0	6.0	8.3	8.3	14.4	5.6



**Рис. 1.** Зависимость массы газовых продуктов радиолиза битумной композиции от температуры ( $\mathcal{I} = 3.2 \, \kappa \Gamma p$ ).

Видно, что в исследованном интервале температур масса газов не превышает 1 мг на грамм битума, т.е. 0.1%, что характерно для радиационностойких материалов.

Методом ИК-спектроскопии изучено изменение структурно-группового состава битума при облучении гамма-лучами в диапазоне поглощенной дозы 3.2–195 кГр. Сравнительный анализ исходного и облученного дозой 195 кГр образцов битумной композиции показывает, что в результате облучения в их составе наблюдаются значительные изменения. Характерные полосы поглощения, наблюдающиеся на ИК-спектре исходного образца — при 2925, 2865, 1456, 1376 см<sup>-1</sup>, отвечающие за валентные и деформационные колебания алифатических групп (-СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub>-) в пяти-, шестичленных насыщенных кольцах, парафиновых разветвленных структурах, по мере увеличения времени облучения претерпевают перераспределение. Заметно уменьшилась интенсивность полосы поглощения 1100 см<sup>-1</sup>, наименее стойких к действию излучения кислородсодержащих групп С-О. Интенсивности полос поглощения, ответственных за внеплоскостные деформационные колебания связи С=С конденсированных бензольных колец, моно- и полиядерных ароматичеких структур (1640–1650, 1039 и 471–900 см<sup>-1</sup>) также значительно уменьшаются после облучения и исчезают при облучении до 195 кГр. Таким образом, увеличение дозы облучения битума приводит к потере конденсированных ароматических структур, что связано с деструктивными процессами, а также потерями ароматических структур в связи с димеризацией или олигомеризацией Н-и/или СН<sub>3</sub>-аддуктов.



**Рис. 2.** Зависимость массы газовых продуктов радиолиза битумной композиции от поглощенной дозы при различных температурах.

Установлено, что гамма-облучение битумных материалов приводит к изменению их эксплуатационных свойств.

На рис. 3 и рис. 4 показаны зависимости основных эксплуатационных свойств битума от поглощенной дозы облучения до и после первоначального облучения.

Как видно из рис. За, до облучения образцов дозой 3.2 кГр наблюдается повышение показателя пенетрации лишь на 10%, связанное с состоянием насыщения. Глубина проникания иглы косвенно характеризует такие эксплуатационные качества битума, как твердость, прочность и теплостойкость. На величину пенетрации влияет состав битума: с увеличением содержания в нем масел пенетрация растет, а при удалении из него летучих веществ, а также с увеличением содержания асфальтенов и карбенов она уменьшается, и битум становится более твердым и хрупким. Наблюдаемое снижение вязкости образцов при облучении до 200 кГр можно объяснить протеканием процессов деструкции за счет ослабления мицеллярных взаимодействий под действием радиации и увеличением масляных фракций в сложной структуре битума. Кислородсодержащие фрагменты являются более неустойчивыми и превращаются с относительно высокими скоростями. Концентрации имеющихся в составе битума масел, смол, асфальтенов оказывают значительное влияние на его вязкость [3].

При значениях поглощенной дозы облучения до 64.8 кГр наблюдается повышение растяжимости битумных образцов от 10 до 85 мм, дальнейшее повышение дозы особенно не влияет на зна-



Доза, кГр

**Рис. 3.** (а) Зависимость пенетрации (глубина проникновения иглы при  $25^{\circ}$ С) битумных образцов от дозы облучения,  $T = 25^{\circ}$ С. (б) Зависимость дуктильности (растяжимости) битумной композиции от дозы облучения,  $T = 25^{\circ}$ С.

чения дуктильности (рис. 36). Увеличение растяжимости битума, вероятно, связано с протекающими частично процессами полимеризации ненасыщенных углеводородных систем. Данный показатель может оказать положительное влияние на эксплуатационные свойства битумов, такие как хрупкость, которая может уменьшаться при увеличении растяжимости. При значениях поглощенной дозы облучения до 64.8 кГр температура размягчения образцов битума снижается от 90 до 50°С, дальнейшее повышение дозы не влияет на температуру (рис. 4а). Из зависимости температуры вспышки от дозы облучения битумов (с повышением дозы до 200 кГр температура вспышки падает с 240 на 200°С) видно, что в результате деструктивных эффектов в битумной композиции наблюдается относительное повышение масляной фракции, что приводит к понижению вязкости, увеличению растяжимости, к



**Рис. 4.** (а) Зависимость температуры размягчения битумной композиции от дозы облучения,  $T = 25^{\circ}$ С. (б) Зависимость температуры вспышки битумной композиции от дозы облучения,  $T = 25^{\circ}$ С.

снижению температур размягчения и вспышки (рис. 46).

При исследовании влияния излучения на битумные материалы необходимо учесть, что битумы представляют собой углеводородные смеси, содержащие различные фракции насыщенных, олефиновых, ароматических соединений [4]. Изменение механических свойств облученного битума зависит от его состава. Скорость этого процесса несколько повышается при наличии олефинов и замедляется при высоком содержании ароматических соединений. Изменения эксплуатационных свойств битума в зависимости от поглощенной дозы облучения представлены в табл. 3.

Полученные данные показывают, что в исследуемом интервале дозы в результате воздействия облучения образцов битума вязкость уменьшается, растяжимость возрастает, температуры раз-

· ·			-	-	-	•
Время облуч., ч	0	5	18	100	200	300
Доза, кГр	0	3.2	11.7	64.8	129.6	195
Проницаемость иглы, (25°С) 0.1 мм	6	38	35	40	40	41
Растяжимость нити, мм	10	30	60	85	85	100
Температура размягчения, °С	90	70	60	50	50	50
Температура вспышки, °С	240	240	230	230	220	200
Газообразование до 200°С, 10 <sup>-4</sup> мас. %	<1.0	16.1	57.8	421.1	642.3	863.4

Таблица 3. Основные результаты исследований по влиянию гамма-излучения на характеристики битума

мягчения и вспышки уменьшаются. В этот период процесс газообразования не превышает 0.1%.

Сравнение данных показателей со стандартными битумами различного назначения показывает, что воздействие облучения в определенном интервале дозы приводит к изменению их эксплуатационных качеств. Представлен вероятный механизм протекающих при облучении битума процессов газообразования и изменения молекулярной структуры. При рассмотрении механизма необходимо иметь ввиду, что взятые опытные образцы отобраны из готового к эксплуатации битума. Присутствие наполнителей в составе битума создает в системе гетерогенность, поэтому при воздействии ионизирующего излучения необходимо учитывать распределение поглощенной энергии между компонентами. Учитывая, что 95% состава битума составляют фракции масел, смол и асфальтенов, средние значения молекулярной массы которых находятся в пределах от 500 до 5000, возможно рассчитать вероятность протекания под воздействием ионизирующего излучения процессов деструкции и поликонденсации. Простые расчеты показывают, что даже при дозах облучения 200 кГр в соединениях со средней молекулярной массой 5000 только в 25% молекул создаются дефекты, и возможность эффектов поперечной сшивки мала. Вероятность появления эффектов сшивки возможна только при наличии свыше 50% дефектов. Наличие в составе исследуемых образцов битума наполнителей усложняет механизм протекающих процессов, в связи с чем необходимо рассмотрение молельных исследований.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По своему строению битумы представляют коллоидную систему, в которой диспергированы асфальтены, а дисперсионной средой являются смолы и масла, и свойства битума определяются соотношением входящих в него данных составных частей. Таким образом, изменения, вызванные облучением битума до 200 кГр, происходят в

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 54 № 5 2020

результате изменения соотношения находящихся в битуме масляных и смолистых фракций, а именно протеканием деструктивных и полимеризационных процессов. Повышение содержания асфальтенов и смол влечет за собой возрастание твердости, температуры размягчения и хрупкости битума. Наоборот, масла, частично растворяющие смолы, делают битум мягким и легкоплавким. Снижение молекулярной массы масел и смол повышает пластичность битума.

Сравнение полученных показателей со стандартными, соответствующими битумам различного назначения, указывает на значительные изменения эксплуатационных свойств битума под воздействием гамма-облучения в указанных интервалах. Появляются возможности целенаправленного управления эксплуатационными свойствами битумных композиций воздействием радиации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Поконова Ю.В. Нефтяные битумы. СПб.: Изд-во "Синтез", 2005. 154 с.
- 2. Самедова Ф.И., Аллахвердиев А.А. Технология получения битумов. Баку.: Элм, 2007. 155 с.
- 3. *Худякова Т.С., Масюк А.Ф., Калинин В.Н.* // Дорожная техника. 2003. № 7. С. 174.
- 4. *Ojovan M.I., Lee W.E.* An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation, 2nd ed., Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 362.
- Sercombe J., Gwinner B., Tiffreau C., Simondi-Teisseire B., Adenot F. // J. Nucl. Mater. 2006. № 349(1–2). P. 96.
- Lins V.F.C., Araújo M.F.A.S., Yoshida M.I., Ferraz V.P., Andrada D.M., Lameiras F.S. // Fuel. 2008. № 87. P. 3254.
- Durrieu F., Farcas F., Mouillet V. // Fuel. 2007. № 86. P. 1446.
- 8. Feng Z., Yu J., Zhang, H., Kuang D., Xue L. // Mater. Struct. 2013. № 46. P. 1123.
- 9. Xu S., Yu J., Wu W., Xue L., Sun Y. // Applied Clay Science. 2015. № 114. P. 112.
- 10. Zeng W., Wu S., Wen J., Chen Z. // Constr. Build. Mater. 2015. № 93. P. 1125.

- 11. *Liu X., Wu S., Liu G., Li L.J.M.* // Materials. 2015. № 8. P. 5238.
- Feng Z., Bian H., Li X., Yu J. // Mater. Struct. 2016. № 49. P. 1381.
- Mouillet V., Farcas F., Besson S. // Fuel. 2008. № 87. P. 2408.
- Ковалева О.В., Юшкин Н.П. // ДАН. 2006. Т. 410. № 4. С. 516.
- 15. *Якубов К.М.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 8. С. 22.
- 16. Zaykin Yu. A., Zaykina R.F. // Radiation Physics and Chemistry. 2004. № 71. P. 469.

- Ahmedzade P., Fainleib A., Günay T., Starostenko O., Kovalinska T. International Journal of Polymer Science. V. 2013. Article ID 141298. 9 p.
- Mello M.S., Braz D., Motta L.M.G. et al. // International Nuclear Atlantic Conference – INAC. October 24–28, 2011. Belo Horizonte, MG Brazil.
- Ojovan M.I. // Nuclear technology review 2014 Radiolysis Effects/Nuclear Engineer, Department of Nuclear Energy, IAEA, Vienna 2013.
- Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: Из-во МГУ, 2012. 55 с.