

DECAY OF FREE RADICALS IN FLUORO-POLYMERS IRRADIATED WITH FAST ELECTRONS

ZHAO XIANGZHEN

(Shanghai Institute of Organic Chemistry Academia Sinica)

ABSTRACT

By using ESR and grafting of styrene onto the irradiated films, the decay of free radicals in films of polytrifluorochloroethylene, copolymers of tetrafluoroethylene with hexafluoropropylene, and copolymers of tetrafluoroethylene and ethylene irradiated with fast electrons was investigated. It is found that in irradiated polytrifluorochloroethylene with a dose 3.5×10^6 rads, the concentration of free radicals is 6.2×10^{17} e/g after placed at room temperature for 763 days, percentage grafting of styrene is 21.4—23.9%. The concentration of free radicals in irradiated copolymer of tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene with a dose 5.6×10^6 rads is 1.0×10^{18} e/g, percentage grafting of styrene is 32.8% when placed at room temperature for 888 days. The concentration of free radicals in the film of irradiated copolymer of tetrafluoroethylene and ethylene with a dose 5.6×10^6 rads is 0 when placed at room temperature for 591 days. It can be seen that the free radicals formed in irradiated perfluoro or perfluorochloropolymers have a long life, which become shorter when the fluoropolymers contain more hydrogen atoms.

甲基磷酸二(1-甲庚)酯萃取硝酸的平衡常数

钱和生 夏源贤

(上海原子核研究所)

引 言

甲基磷酸二(1-甲庚)酯(DMHMP)为一性能优良的萃取剂。1964年,袁承业等^[1]报道了该试剂的合成及对铀、钍的萃取性能。这种萃取剂与磷酸三丁酯相比,其分子中甲基直接与磷原子相连,甲基的推电子效应使P=O键上的电子云密度增大,因此具有更大的络合能力,它已成功地被用于稀土元素的萃取分离^[2]。

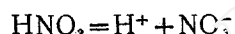
1981年6月1日收到

徐光宪等^[3,4]用对应溶液法测定 TBP、DBBP 和 DAMP 与硝酸的络合常数,但尚未报道过 DMHMP 对硝酸的萃取。本文利用同样的方法测定了萃合物 $\text{DMHMP}\cdot\text{HNO}_3$ 和 $\text{DMHMP}\cdot 2\text{HNO}_3$ 的平衡常数。

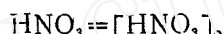
溶液平衡分析

DMHMP- C_6H_6 - HNO_3 体系中,存在下述三类硝酸的平衡:

1. 硝酸分子在水溶液中的电离平衡,



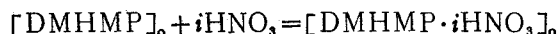
2. 硝酸分子在两相间的分配平衡,



该平衡的分配常数为 A ,

$$A = \frac{[\text{HNO}_3]_o}{[\text{HNO}_3]} \quad (1)$$

3. 硝酸分子与萃取剂分子 DMHMP 的络合平衡,



当温度恒定时上述络合反应的平衡常数

$$\beta_i = \frac{[\text{DMHMP}\cdot i\text{HNO}_3]_o}{[\text{DMHMP}]_o \cdot [\text{HNO}_3]^i} \quad (2)$$

以 $T_{\text{HNO}_3}^\circ$ 表示有机相中硝酸总浓度即游离硝酸和各级络合物中硝酸浓度的总和; T_{DMHMP}° 表示萃取剂 DMHMP 总浓度,即自由萃取剂及各级络合物中萃取剂浓度的总和,则

$$\begin{aligned} T_{\text{HNO}_3}^\circ &= [\text{HNO}_3]_o + \sum_{i=1}^n i[\text{DMHMP}\cdot i\text{HNO}_3]_o \\ &= [\text{HNO}_3]_o + [\text{DMHMP}]_o \sum_{i=1}^n i\beta_i [\text{HNO}_3]^i \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} T_{\text{DMHMP}}^\circ &= [\text{DMHMP}]_o + \sum_{i=1}^n [\text{DMHMP}\cdot i\text{HNO}_3]_o \\ &= \sum_{i=0}^n [\text{DMHMP}\cdot i\text{HNO}_3]_o \end{aligned} \quad (4)$$

硝酸对甲基磷酸二(1-甲庚)酯萃取的平均配位数用 \bar{n} 表示:

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{T_{\text{HNO}_3}^\circ - [\text{HNO}_3]_o}{T_{\text{DMHMP}}^\circ} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^n i\beta_i [\text{HNO}_3]^i}{\sum_{i=0}^n \beta_i [\text{HNO}_3]^i} = f[\text{HNO}_3] \end{aligned} \quad (5)$$

(5)式可改写为

$$T_{\text{HNO}_3}^\circ = \bar{n} T_{\text{DMHMP}}^\circ + [\text{HNO}_3]_0 \quad (6)$$

由(5)式可知 \bar{n} 仅与硝酸浓度相关。我们可通过实验, 在不同萃取剂浓度和不同初始硝酸浓度下测定两相中的硝酸浓度, 得到一系列数据, 若恒定平衡水相硝酸浓度, 则可得一组对应的 $T_{\text{HNO}_3}^\circ$ 和 T_{DMHMP}° 值, 用最小二乘法求得 \bar{n} 以及 $[\text{HNO}_3]_0$ 。

该体系络合度 Y_0 可表示为

$$Y_0 = \frac{T_{\text{DMHMP}}^\circ}{[\text{DMHMP}]_0} = \sum_{i=0}^n \beta_i [\text{HNO}_3]^i \quad (7)$$

将 $\bar{n}/[\text{HNO}_3]$ 积分得:

$$\begin{aligned} & \int_0^{[\text{HNO}_3]} \frac{\bar{n}}{[\text{HNO}_3]} d[\text{HNO}_3] \\ &= \int_0^{[\text{HNO}_3]} \frac{\beta_1 + \beta_2[\text{HNO}_3] + \dots + i\beta_i[\text{HNO}_3]^i}{1 + \beta_1[\text{HNO}_3] + \beta_2[\text{HNO}_3]^2 + \dots + \beta_n[\text{HNO}_3]^n} d[\text{HNO}_3] \\ &= \int_0^{[\text{HNO}_3]} \frac{dY_0}{Y_0} = \ln Y_0 \end{aligned} \quad (8)$$

因此, $\bar{n}/[\text{HNO}_3]$ 对 $[\text{HNO}_3]$ 作图, 可求得 Y_0 。

该体系络合度 Y_1 和 Y_2 可表示为

$$Y_1 = \frac{Y_0 - 1}{[\text{HNO}_3]} = \beta_1 + \beta_2[\text{HNO}_3] + \dots + \beta_n[\text{HNO}_3]^{n-1} \quad (9)$$

$$Y_2 = \frac{Y_1 - \beta_1}{[\text{HNO}_3]} = \beta_2 + \beta_3[\text{HNO}_3] + \dots + \beta_n[\text{HNO}_3]^{n-2} \quad (10)$$

然后用外推作图法求得络合常数 β_1 和 β_2 。

实 验

1. **试剂** 甲基磷酸二(1-甲庚)酯, 上海有机化学所实验工厂产品, 浅黄色液体, $n_D^{25} = 1.4380$; 苯, 分析纯, 经检定无噻吩存在; 其余试剂均为分析纯。

2. **萃取平衡** 准确移取 4 毫升水相及等体积有机相于磨口萃取管中, 萃取平衡 10 分钟。温度 $15 \pm 1^\circ\text{C}$ 。离心分相后, 测定两相体积变化。取样分析两相酸度。

结 果

用 0.1—2.0M DMHMP-C₆H₆ 萃取剂萃取水相中硝酸, 初始水相硝酸浓度为 0.1—12.37M。两相平衡硝酸浓度, 相体积变化及分配比列于表 1。图 1 表示两相中硝酸浓度相关性。实验数据中, 硝酸物料衡算误差绝大部分在 1% 以下。

由图 1 曲线选取 2.0—11.0M 平衡水相硝酸浓度时的对应 T_{DMHMP}° 和 $T_{\text{HNO}_3}^\circ$ (均需作体积校正)。各组数据用最小二乘法求出 \bar{n} 和 $[\text{HNO}_3]_0$ 。依据 Krawetz^[5] 的水相中硝酸分子浓度值, 再求出硝酸分子在两相中分配常数。相关数据列于表 2。 A 平均值为 $(7.0 \pm 1.0) \times 10^{-3}$ 。文献[3, 4]中采用外推作图法测得 A 值分别为 0.012、0.007 以及 0.006。我们认为,

用最小二乘法较外推作图法更合适些, 能使误差减小。

$\bar{n}/[\text{HNO}_3]$ 对 $[\text{HNO}_3]$ 作图, 求得 Y_0 (图2)。图3表示 Y_1 与 $[\text{HNO}_3]$ 相关性。由外推法求得

$$\beta_1 = \frac{[\text{DMHMP} \cdot \text{HNO}_3]_0}{[\text{DMHMP}]_0 [\text{HNO}_3]} = 10.0$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{DMHMP} \cdot 2\text{HNO}_3]_0}{[\text{DMHMP}]_0 [\text{HNO}_3]^2} = 0.13$$

因此,
$$[\text{DMHMP}]_0 = \frac{T_{\text{DMHMP}}^\circ}{1 + 10.0[\text{HNO}_3] + 0.13[\text{HNO}_3]^2}$$

几种分子硝酸浓度时 Y_0 、 Y_1 、 Y_2 值列入表3。

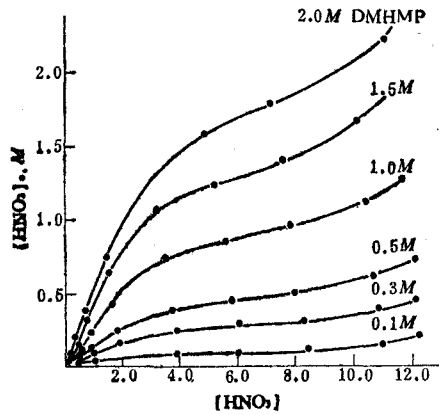


图1 DMHMP-C₆H₆ 萃取硝酸的平衡曲线图

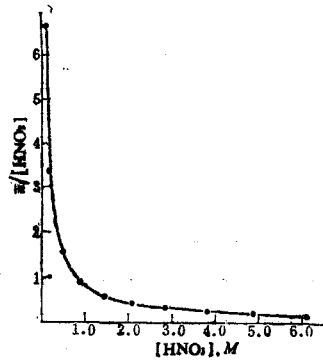


图2 $\bar{n}/[\text{HNO}_3]$ 对 $[\text{HNO}_3]$ 关系图

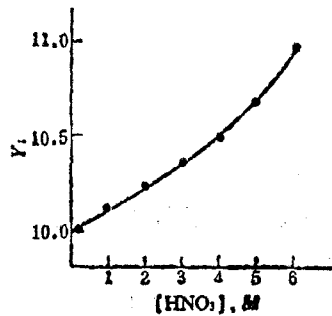


图3 Y_1 对 $[\text{HNO}_3]$ 关系图

表1 DMHMP-C₆H₆对HNO₃的萃取*

C_{DMHMP} , M	C_{HNO_3} , M	$T_{HNO_3}^o$, M	$T_{HNO_3}^a$, M	$\Delta V_{有}$, ml	$\Delta V_{水}$, ml	D_{HNO_3}
2.00	0.1012	0.0136	0.0887	+0.07	-0.10	0.153
	0.302	0.0739	0.229	+0.08	-0.10	0.323
	0.506	0.150	0.358	+0.10	-0.15	0.419
	1.020	0.353	0.688	+0.13	-0.15	0.513
	2.036	0.736	1.335	+0.17	-0.17	0.551
	6.163	1.590	4.686	+0.28	-0.25	0.339
	8.41	1.781	6.83	+0.36	-0.29	0.263
	12.37	2.249	10.85	+0.41	-0.38	0.207
	1.50	0.302	0.0591	0.247	+0.05	-0.08
0.506		0.124	0.392	+0.07	-0.09	0.317
1.020		0.294	0.755	+0.08	-0.10	0.390
2.036		0.616	1.462	+0.12	-0.15	0.421
4.038		1.052	3.050	+0.17	-0.16	0.345
6.163		1.231	5.087	+0.22	-0.19	0.242
8.41		1.383	7.38	+0.25	-0.24	0.187
11.00		1.652	9.85	+0.30	-0.30	0.168
1.00		0.302	0.0380	0.267	+0.02	-0.04
	0.506	0.0828	0.425	+0.03	-0.05	0.195
	1.020	0.207	0.828	+0.04	-0.06	0.249
	2.036	0.436	1.597	+0.07	-0.09	0.273
	4.038	0.732	3.390	+0.08	-0.10	0.216
	6.163	0.847	5.472	+0.09	-0.14	0.155
	8.41	0.974	7.66	+0.12	-0.15	0.127
	11.00	1.133	10.21	+0.15	-0.20	0.111
	12.37	1.298	11.56	+0.20	-0.23	0.112
0.500	0.506	0.0401	0.464	+0.01	-0.02	0.0864
	1.020	0.112	0.915	+0.03	-0.04	0.123
	2.036	0.252	1.774	+0.06	-0.06	0.142
	4.038	0.402	3.700	+0.07	-0.07	0.109
	6.163	0.457	5.771	+0.08	-0.09	0.0789
	8.41	0.521	8.04	+0.09	-0.11	0.0647
	11.00	0.641	10.69	+0.11	-0.13	0.0599
	12.37	0.762	12.06	+0.13	-0.15	0.0632
	0.300	0.506	0.0223	0.481	+0.00	-0.03
1.020		0.0681	0.956	+0.02	-0.04	0.0712
2.036		0.159	1.868	+0.03	-0.04	0.0849
4.038		0.248	3.854	+0.04	-0.05	0.0643
6.163		0.281	5.924	+0.05	-0.06	0.0475
8.41		0.321	8.18	+0.07	-0.08	0.0393
11.00		0.414	10.75	+0.08	-0.10	0.0383
12.37		0.494	12.12	+0.08	-0.10	0.0408
0.100		0.506	0.00671	0.495	+0.00	-0.01
	1.020	0.0223	1.007	+0.00	-0.03	0.0222
	4.038	0.0827	3.995	+0.02	-0.04	0.0207
	6.163	0.0958	6.051	+0.02	-0.04	0.0158
	8.41	0.118	8.34	+0.02	-0.04	0.0142
	11.00	0.177	10.88	+0.03	-0.04	0.0162
	12.37	0.251	12.17	+0.03	-0.05	0.0206

*.表中 C_{DMHMP} 为萃取剂初始浓度, C_{HNO_3} 为硝酸初始浓度; $T_{HNO_3}^a$ 为水相中平衡硝酸浓度。

表2 DMHMP-C₆H₆ 萃取 HNO₃ 时对应溶液数据

$T_{\text{HNO}_3}^{\circ}, M$	有机相中萃取剂和硝酸浓度, M							\bar{n}	$[\text{HNO}_3]_0, M$	$[\text{HNO}_3]^*, M$	$\bar{n}/[\text{HNO}_3]$	A
2.00	T_{DMHMP}°	1.901	1.448	0.982	0.496	0.298	0.0988	0.544	6.46×10^{-4}	0.0884	6.158	7.3×10^{-3}
	$T_{\text{HNO}_3}^{\circ}$	1.023	0.810	0.525	0.276	0.167	0.047					
3.00	T_{DMHMP}°	1.883	1.437	0.978	0.492	0.297	0.0996	0.719	1.74×10^{-3}	0.215	3.345	8.1×10^{-3}
	$T_{\text{HNO}_3}^{\circ}$	1.358	1.040	0.690	0.363	0.220	0.070					
4.00	T_{DMHMP}°	1.870	1.430	0.976	0.490	0.297	0.0995	0.811	4.09×10^{-3}	0.52	1.559	7.9×10^{-3}
	$T_{\text{HNO}_3}^{\circ}$	1.535	1.151	0.778	0.412	0.252	0.082					
5.00	T_{DMHMP}°	1.860	1.423	0.974	0.490	0.297	0.0995	0.864	6.42×10^{-3}	0.92	0.939	7.0×10^{-3}
	$T_{\text{HNO}_3}^{\circ}$	1.625	1.223	0.835	0.439	0.270	0.058					
6.00	T_{DMHMP}°	1.851	1.417	0.973	0.489	0.296	0.0995	0.909	8.90×10^{-3}	1.47	0.618	6.1×10^{-3}
	$T_{\text{HNO}_3}^{\circ}$	1.705	1.285	0.880	0.462	0.283	0.098					
7.00	T_{DMHMP}°	1.842	1.412	0.973	0.489	0.296	0.0995	0.953	1.25×10^{-2}	2.10	0.454	5.9×10^{-3}
	$T_{\text{HNO}_3}^{\circ}$	1.775	1.350	0.930	0.488	0.298	0.103					
8.00	T_{DMHMP}°	1.836	1.406	0.971	0.489	0.296	0.0995	1.008	1.69×10^{-2}	2.88	0.350	5.8×10^{-3}
	$T_{\text{HNO}_3}^{\circ}$	1.870	1.440	0.980	0.520	0.318	0.114					
9.00	T_{DMHMP}°	1.829	1.401	0.968	0.489	0.295	0.0995	1.061	2.72×10^{-2}	3.81	0.278	7.1×10^{-3}
	$T_{\text{HNO}_3}^{\circ}$	1.995	1.540	1.035	0.555	0.342	0.127					
10.00	T_{DMHMP}°	1.823	1.395	0.964	0.488	0.295	0.0994	1.135	4.03×10^{-2}	4.89	0.232	8.2×10^{-3}
	$T_{\text{HNO}_3}^{\circ}$	2.085	1.688	1.111	0.601	0.375	0.148					
11.00	T_{DMHMP}°	1.818	1.390	0.958	0.486	0.294	0.0994	1.260	4.48×10^{-2}	6.14	0.205	6.1×10^{-3}
	$T_{\text{HNO}_3}^{\circ}$	2.320	1.840	1.220	0.640	0.421	0.182					

* 取自Krawetz数据。

表3 几种分子硝酸浓度时 Y_0 、 Y_1 和 Y_2

$[\text{HNO}_3], M$	$\ln Y_0$	Y_0	Y_1	Y_2
1.00	2.410	11.13	10.13	0.13
2.00	3.068	21.50	10.25	0.13
3.00	3.470	32.14	10.38	0.13
4.00	3.762	43.03	10.50	0.13
5.00	4.000	54.60	10.72	0.14
6.00	4.205	67.02	11.00	0.17

表4总结了TBP、DBBP、DAMP和DMHMP-C₆H₆体系中萃取硝酸的平衡常数。由这些数据可知,有机磷萃取剂分子中RO基团若为R基取代后,由于电子云密度增大,络合能力更强。TBP的萃取平衡常数 β_1 较其它萃取剂低就是此原因。若要将各种萃取剂的络合能力作出确切比较,尚待深入研究。

表4 几种萃取剂体系的硝酸萃取平衡常数

萃 取 剂	β_1	β_2	β_3	文献
TBP	6.08	0.17	—	[3]
DBBP	14.0	0.87	—	[4]
DAMP	12.8	0.19	0.07	[4]
DMHMP	10.0	0.13	—	本文

参 考 文 献

- [1] 袁承业等, 科技, 6, 677 (1964).
 [2] 倪加赞等, 化学通报, 6, 1 (1979).
 [3] 徐光宪等, 北京大学学报(自然科学版), 4, 369 (1963).
 [4] 王文清等, 北京大学学报(自然科学版), 3, 30 (1980).
 [5] A. A. Krawetz, Thesis, University of Chicago, 1955, Hamer of. W. J., The Structure of Electrolytic Solutions, John Wiley Sons, Inc., New York, p. 41, 1959.

DETERMINATION OF EQUILIBRIUM CONSTANTS FOR THE SYSTEM DMHMP-C₆H₆-HNO₃

QIAN HESHENG XIA YUANXIAN

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

The equilibria for the extraction of nitric acid with DMHMP were studied. The complex formation constants for the extraction of nitric acid β_i were calculated by the method of corresponding solution with the following results: $\beta_1=10.0$; $\beta_2=0.13$.