

苯乙烯磺酸树脂辐射分解动力学

吴季兰 张钰华

(北京大学技术物理系)

本文研究了732型苯乙烯磺酸树脂辐射分解动力学, 研究结果表明, 732型苯乙烯磺酸树脂含有两种不同类型的磺酸树脂。一种为正常的(o,p-)磺酸树脂, 另一种为对辐射较敏感的特碳原子磺酸树脂, 而非通常文献上认为的m-磺酸树脂。其辐射分解服从一级反应动力学公式。用ESR法测得辐照树脂(经予辐射 $\sim 10^6$ 拉德处理过)的自由基浓度约为未经处理的4倍。该自由基易为水或加热所猝灭。在 γ 射线照射下, 这两种不同结构的树脂与激发水分子的反应, 具有显著差别。导出了辐射水解的动力学公式, 并根据树脂中水吸收的能量, 计算出受水敏化所致硫酸根的G值。

为了模拟生物体系的辐照效应, 近年来发展了胶粒体系辐射水溶液化学^[1]。离子交换树脂是一种很好的胶粒高聚物电解质, 但使用离子交换树脂作为这方面的研究材料必须首先弄清离子交换树脂所包含的不同成份, 并研究其辐解动力学, 这亦可为指导合成耐辐照离子交换树脂提供重要参数。

K. A. Nater^[2]曾以电子照射苯乙烯磺酸型树脂IMAC C-12, 发现该树脂含有两种类型结构, 一种对射线较敏感, 含量 $\simeq 7\%$, 作者认为是m-取代磺酸树脂, 另一种对射线较稳定, 为正常o, p-取代磺酸树脂, 含量 $\simeq 93\%$ 。60年代以来, 虽然对各种类型的苯乙烯磺酸树脂辐解进行了大量的研究工作, 然而迄今对其主要辐解机理仍不清楚, 例如干树脂的辐解是否服从一级反应动力学公式, 苯乙烯自由基的形成过程及水对树脂辐解的敏化机理等。本工作以 γ 射线均匀照射国产732型苯乙烯磺酸树脂, 研究其 SO_4^{2-} 产额是否与自由基产额存在对应关系、水对树脂辐解的影响及树脂的成份和辐射分解动力学。

实验方法

由于磺酸树脂含有一种对辐射较敏感的结构, 因此起始的累积剂量不能太大, 并要求剂量场较均匀^[3], 采用的树脂样品不能太多, 样品太厚或较高都会影响照射场的均匀性。这些要求给分析工作带来了困难。为了得到准确的结果, 用 H_2O_2 - BaSO_4 沉淀法与 ^{35}S 标记同位素稀释法平行进行, 以测定 SO_4^{2-} 的产额。

辐照样品的制备 为使树脂易于脱水及减少含水树脂的氢键, 宜采用钾型树脂。取732型苯乙烯磺酸树脂约500克置于1000毫升烧杯中, 加入蒸馏水浸泡一昼夜, 然后用适量蒸馏水倾注漂洗, 至洗涤液澄清并无色为止, 再检查 Fe^{3+} 。树脂洗净后转入直径约10毫米的玻璃交换柱中, 用7—10倍树脂层体积的10%NaCl水溶液处理, 再用6倍树脂层体积的1N盐

1979年11月2日收到。

酸淋洗,使树脂完全转变成 H^+ 型。然后用10倍树脂层体积的10%KCl 水溶液淋洗至洗出液为中性,使树脂完全转变成K型(淋洗速度为50—60滴/分),再用蒸馏水淋洗至流出液中无 KCl。

将含水树脂置于1000毫升烧杯中,在60℃恒温箱加热并搅拌除去大量水份,再在有 P_2O_5 的真空烘箱及装有 P_2O_5 的真空干燥器中交替干燥至恒重。将样品置于软质玻璃管中(称取试样及封管时动作要迅速、准确)。

辐照后干树脂的加水溶胀 为避免急剧加水时所产生的附加裂解,辐照后,将树脂置于图1的装置中,让树脂吸收从旁小球中慢慢蒸发的水份,经10天后再加水溶胀。

辐照后树脂浸洗液酸度及自由基测定 辐照后树脂经吸水溶胀,再分别用蒸馏水和 KCl 盐溶液浸洗,浸洗液的可溶性酸度用电位滴定法测定。滴定曲线表明,水浸洗液所洗出的酸为弱酸,而盐浸洗液所洗出的为较强酸,其滴定曲线形状与 $KHSO_4$ 滴定曲线重合(图2)。

自由基用 ESR 法测定, g 因子为2.003,以 D.P.P.H. 作基准物求出自由基浓度,并以固定对应点法加以校对。

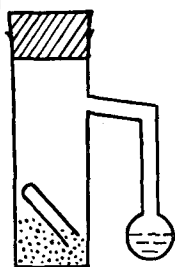


图1 干树脂溶胀装置

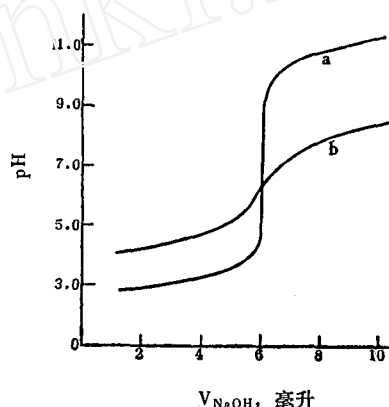


图2 辐照后树脂的浸洗液 pH 滴定曲线
 $N_{NaOH}=0.1135$; a——盐浸洗液 pH 和 $KHSO_4$ 滴定曲线; b——水浸洗液 pH 滴定曲线; 树脂辐照累积剂量 4.2×10^7 拉德。

实验结果及讨论

1. 苯乙烯磺酸干树脂的辐照效应

(1) SO_4^{2-} 产额与累积剂量的关系 表1列出 SO_4^{2-} 产额与累积剂量的关系, SO_4^{2-} 产额以毫克当量/克干树脂表示,累积剂量以拉德表示。

表1 苯乙烯磺酸干树脂(K型) SO_4^{2-} 产额与累积剂量的关系
剂量率: 163拉德/秒。

累积剂量	SO_4^{2-} 产额	累积剂量	SO_4^{2-} 产额
2.34×10^6	0.505×10^{-2}	2.81×10^7	2.30×10^{-2}
4.98×10^6	0.732×10^{-2}	4.20×10^7	2.55×10^{-2}
8.17×10^6	1.12×10^{-2}	5.61×10^7	4.05×10^{-2}
10.0×10^6	1.04×10^{-2}	1.0×10^8	5.10×10^{-2}
20.3×10^6	1.55×10^{-2}	1.47×10^8	7.48×10^{-2}

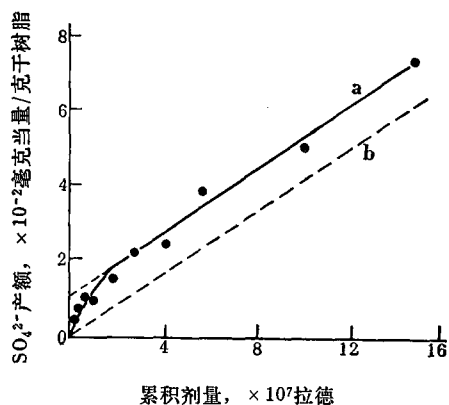


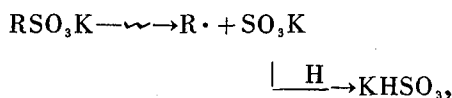
图3 732型苯乙烯磺酸干树脂(K型)
SO₄²⁻产额与累积剂量关系
a——实验曲线; b——对射线较稳定的磺酸
干树脂(K型)SO₄²⁻产额与累积剂量关系。

从图3可以看出,在总吸收剂量 $\approx 2.81 \times 10^7$ 拉德以后, SO₄²⁻产额与累积剂量成线性关系。这是由于在此累积剂量附近,不稳定树脂的磺酸基团几乎全已辐解,将此直线外推到剂量为零,得 SO₄²⁻产额 $\approx 1.1 \times 10^{-2}$ 毫克当量/克干树脂,此即为1克干树脂中不稳定磺酸树脂辐解完时,形成 SO₄²⁻的量,这一数值将在以后辐照含水K型和H型树脂的实验中进一步得到证实(见图8,9)。考虑到磺酸根辐解产物中,SO₄²⁻约占一半^[4],因此不稳定树脂的含量约为 1.1×10^{-2} 毫克当量交换容量/克干树脂,即为总交换容量(5毫克当量交换容量)的0.2%左右,这一含量与IMAC C-12所含的7%相差很远,这可能是由于使用的树脂不同,但必须指出 Nater 的估计值所依据

的实验点,实际只有一点。

当树脂吸收剂量大于 2.81×10^7 拉德,辐解所得 SO₄²⁻量中减去 1.1×10^{-2} 毫克当量/克干树脂,即为稳定磺酸树脂辐解产生的 SO₄²⁻量(图3虚线b),稳定磺酸干树脂的 SO₄²⁻产额与累积剂量为线性关系。

辐照后树脂水浸洗液可溶性酸度值与 SO₄²⁻量一致(见表2),这可能由于 RSO₃K 干树脂辐解时生成 KHSO₃ 或 SO₂。



或

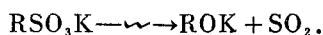


表2 γ 辐照苯乙烯磺酸K型树脂后洗下弱酸与 SO₄²⁻产额的比较

累积剂量, 拉德	酸度, 毫克当量/克干树脂	SO ₄ ²⁻ 产额, 毫克离子/克干树脂
2.34×10^6	0.0028	0.0025
4.98×10^6	0.0041	0.0037
8.17×10^6	0.0055	0.0056
4.20×10^7	0.010	0.012

(2) 辐照过程中自由基产额与 SO₄²⁻产额的对应关系 不稳定树脂究竟是什么呢? 试研究辐照过程中自由基产额与 SO₄²⁻产额的对应关系来解决这个问题。用电子顺磁共振法测得不同剂量时由 C—H 骨架所产生大自由基的浓度。表3和图4示出了自由基浓度随剂量的变化。

从图4可以看出,在总剂量为 2.81×10^7 拉德以后,自由基浓度与累积剂量成线性关系,将此直线外推到剂量等于零,得自由基浓度 $[\text{R}\cdot] = 5.5 \times 10^{-6}$ 克自由基/克干树脂,此即为1克干树脂中不稳定磺酸树脂全部辐解时,所形成自由基的浓度。令人感兴趣的是 R· 的浓度

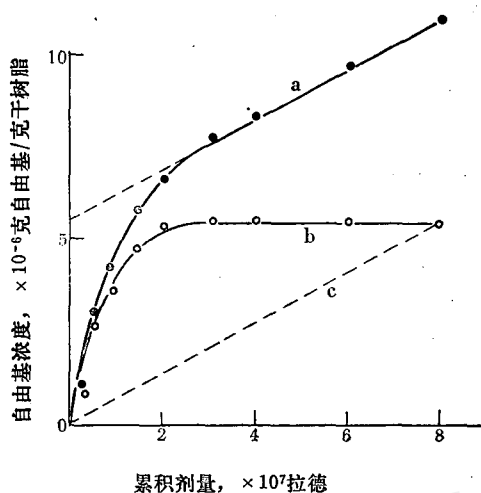


图4 732型 苯乙烯磺酸干树脂(K型)的
自由基浓度与累积剂量的关系

a——实验曲线; b——不稳定磺酸树脂自由基浓度与累积剂量关系; c——对射线稳定的磺酸树脂自由基浓度与累积剂量关系。

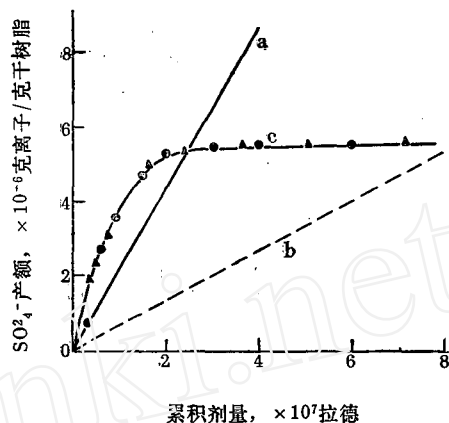


图5 对比 SO_4^{2-} 产额, 自由基浓度与
累积剂量的关系

a——对射线较稳定的磺酸树脂 SO_4^{2-} 产额与剂量关系; b——对射线较稳定的磺酸树脂自由基浓度与剂量关系; c——▲不稳定磺酸树脂 SO_4^{2-} 产额与剂量关系; ●不稳定磺酸树脂自由基浓度与剂量关系。

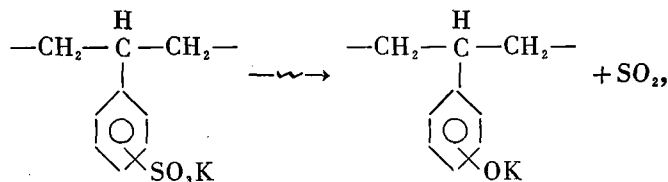
表3 γ 辐照苯乙烯磺酸K型干树脂时自由基浓度随累积剂量的变化

剂 量, 拉 德	自 由 基 浓 度, 克自由基/克干树脂	剂 量, 拉 德	自 由 基 浓 度, 克自由基/克干树脂
0.25×10^7	1.0×10^{-6}	3.0×10^7	7.7×10^{-6}
0.50×10^7	3.0×10^{-6}	4.0×10^7	8.3×10^{-6}
0.85×10^7	4.2×10^{-6}	6.0×10^7	9.6×10^{-6}
1.45×10^7	5.8×10^{-6}	8.0×10^7	10.8×10^{-6}
2.0×10^7	6.6×10^{-6}	9.0×10^7	11.3×10^{-6}

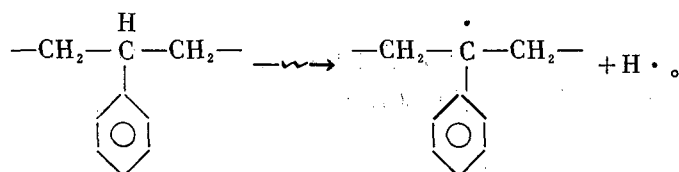
与相应 SO_4^{2-} 的量恰好一致(SO_4^{2-} 量= 1.1×10^{-2} 毫克当量/克干树脂= 5.5×10^{-6} 克离子/克干树脂)。

当树脂吸收剂量大于 2.81×10^7 拉德, 将辐解所得自由基浓度减去 5.5×10^{-6} 克自由基/克干树脂, 即为稳定磺酸树脂辐解产生的自由基(见图4曲线c)。将图4 a-c即得b, 为不稳定磺酸树脂自由基浓度与累积剂量关系曲线。

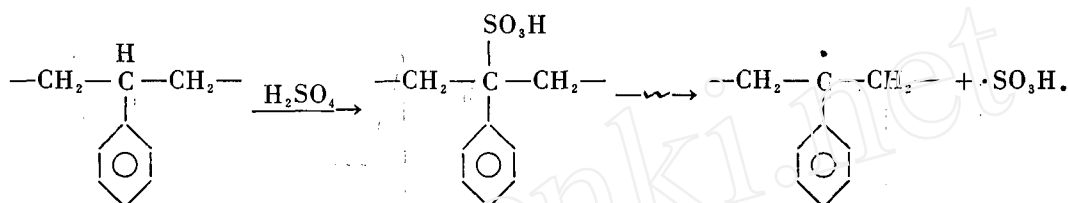
将K型磺酸干树脂 SO_4^{2-} 产额、自由基浓度与累积剂量关系, 作于同一图进行对比(图5), 可以看到稳定树脂辐解时, $\text{R} \cdot$ 浓度与 SO_4^{2-} 产额并无对应关系, 在同一剂量下 $[\text{R} \cdot] < [\text{SO}_4^{2-}]$, 这说明骨架自由基与 SO_4^{2-} 的形成是两个独立的过程*, 即:



* 辐照时, 树脂交换基团区所形成的自由基, 在室温很快重合消失^[5]。



然而, 不稳定磺酸树脂所产生的 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 离子数与自由基数相一致, 这表明所谓不稳定树脂不是 $m\text{-SO}_3\text{H}$ 树脂而可能为特 SO_3H 型树脂。



K 型磺酸不稳定干树脂辐解成 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 符合一级衰变动力学公式^[6], 即:

$$\frac{S_0 - S_R}{S_0} = 1 - e^{-k_d R} \quad (1)$$

上式中, $S_0 - S_R$ 系根据图 5 c 线求出对应于剂量 R 的 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 产额, S_0 可取 0.55×10^{-2} 毫克当量交换容量/克干树脂, R 即累积剂量。计算得到 $K_d = 1.24 \times 10^{-7}$ 拉德⁻¹。此处 k_d 是一恒值。用大剂量 ($>10^5$ 拉德) 照射磺酸树脂, k_d 常有减小趋势而不恒定^[7]。在本实验条件下, 总的磺酸基浓度可看作近似不变, 极性磺酸基团相互间的作用力可看作恒定, 因此辐解能正确的服从指数公式, 当大剂量照射时, 损失的磺酸基团相当可观, 极性基团间相互作用力变小, 因此 k_d 亦不能恒定。

根据 k_d 值, 可计算出不稳定干树脂 $\bar{G}_{\text{SO}_3^{\cdot-}}$ 随 R 变化的公式。式 (1) 可改成以 $\bar{G}_R$ 表示:

$$\frac{S_0 - S_R}{R} \cdot k = \frac{k}{R} S_0 (1 - e^{-k_d R}) \quad (2)$$

上式 k 为数值转换系数, 当 R 以拉德表示时, $k = 6.02 \times 10^{22} / 6.24 \times 10^{13} = 0.965 \times 10^9$ 。式 (2) 即:

$$\begin{aligned} \bar{G}_R &= \frac{k S_0}{R} (1 - e^{-k_d R}) \\ &= k S_0 k_d \left(1 - \frac{k_d R}{2!} + \frac{k_d^2 R^2}{3!} - \frac{k_d^3 R^3}{4!} + \dots \right) \end{aligned} \quad (3)$$

当 $k_d R < 10^{-2}$ 即 $R < 10^5$ 拉德时, $\bar{G}_R \approx 0.66$, 如果按不稳定 SO_3K 基吸收能量计算, $\bar{G}'_R \approx 750$, 如此大的 G 值表明骨架与特磺酸基之间可能存在能量转移。

从图 3 b 线可看到, 稳定树脂辐解 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 产额与剂量的关系为通过原点的直线, 这是因为稳定树脂的 k_d 相当小, 一般为 10^{-11} 拉德⁻¹ 数量级, 当 $k_d R < 10^{-2}$ 时, 式 (1) 近似简化为:

$$(S_0 - S_R) / S_0 \approx k_d R \quad (4)$$

取 $S_0 \approx 5$ 毫克当量交换容量/克干树脂, $S_0 - S_R$ = 干稳定树脂辐解成 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 的交换容量损失; 可得: $k_d (\text{R SO}_3\text{K} \rightarrow \text{SO}_3^{\cdot-}) = 4 \times 10^{-11}$ 拉德⁻¹, k_d (总交换容量损失) = 8×10^{-11} 拉德⁻¹,

$$G_{\text{RSO}_3\text{K}} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} = 0.199。$$

K型磺酸干树脂辐照时所形成的大分子自由基寿命极长，但在加温下亦能逐渐猝灭（见图6），这种寿命极长的自由基不能为 CCl_4 猝灭，能为无水乙醇猝灭一小部分，但能为 H_2O 全部猝灭。

辐照事先经过辐射裂解的732型树脂，发现它比新鲜树脂更容易形成自由基（见图7）。这些结果使人联想到大自由基加水猝灭可能在特碳原子上形成 OH ，即：

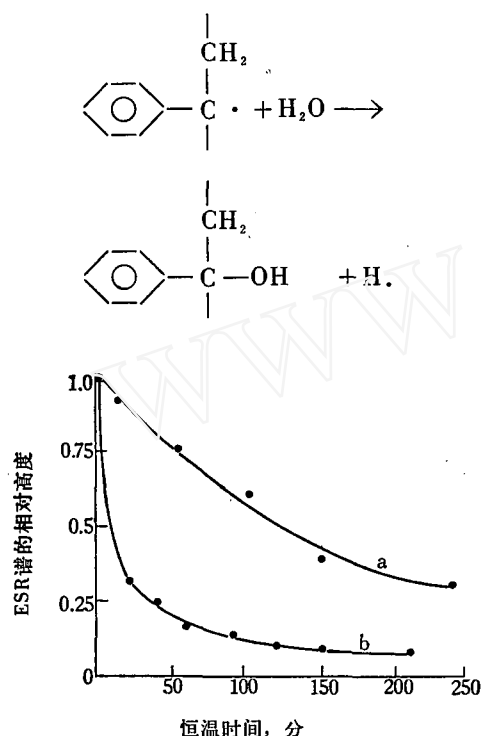


图6 恒温时间与自由基猝灭的关系
a——60°C，自由基起始浓度为 4.9×10^{-6} 克自由基/克干树脂；b——90°C，自由基起始浓度为 5.9×10^{-6} 克自由基/克干树脂。

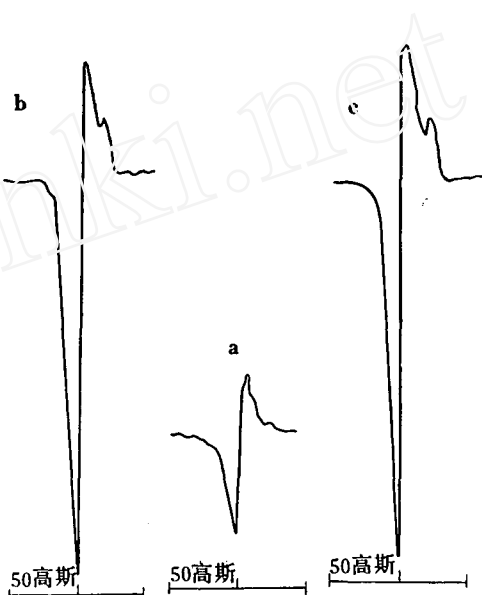


图7 γ 射线辐照后，732型苯乙烯磺酸树脂（H型）电子顺磁共振谱

剂量 4×10^7 拉德；试样高度2.5厘米；试样重量比a:b:c=13:123:135。a——新鲜的干燥树脂试样辐照后的谱图；b——在干燥情况下辐照过（ 1.74×10^8 拉德）并经水处理和真空干燥后的树脂试样，然后再经 4×10^7 拉德辐照后的谱图；c——试样事先在蒸馏水中浸泡、辐照过（ 1.74×10^8 拉德），其它处理方法与b相同。

表4 含水24.72%732型苯乙烯磺酸阳离子交换树脂（K型）辐解产物

剂量率：163拉德/秒。

剂量, $\times 10^6$ rad	2.34	5.15	7.72	10.31	19.9
水洗酸度, 毫克当量/克干树脂	0.00419	0.00131	0.00285	0.00434	0.00879
盐洗酸度, 毫克当量/克干树脂	0.00678	0.00943	0.01053	0.01657	0.01632
总酸度	0.01097	0.01074	0.01338	0.02091	0.02511
SO_4^{2-} 产额, 毫克当量/克干树脂	0.016	0.022	0.0295	0.036	0.052
SO_4^{2-} 产额折合为交换容量, 毫克当量/克干树脂	0.008	0.011	0.0147	0.018	0.026

而此特碳原子上的 OH 键在辐照时, 较 $-\text{C}-\text{H}$ 键敏感, 易于形成大分子自由基。

2. 苯乙烯磺酸含水树脂的辐照效应

辐照样品种含水量: 每克 K 型干树脂含水为 0.327 克, 每克 H 型干树脂含水 0.356 克。实验结果列于表 4 和图 8、9。

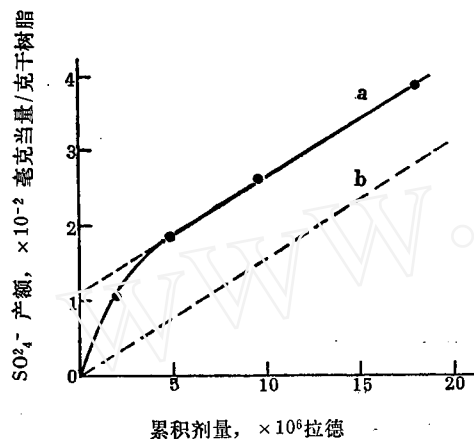


图 8 含水 H 型苯乙烯磺酸树脂 SO_4^{2-} 产额与累积剂量关系
a——实验曲线; b——对射线较稳定的含水 H 型磺酸树脂 SO_4^{2-} 产额与累积剂量关系 (与图 9b 线相比较, 其产率约为 K 型树脂的 70%)。

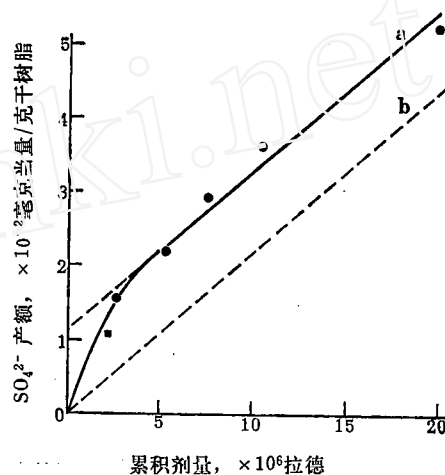
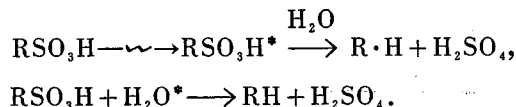


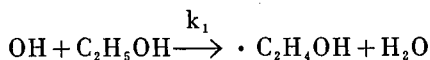
图 9 含水 K 型苯乙烯磺酸树脂 SO_4^{2-} 产额与累积剂量关系
a——实验曲线, ● K 型含水树脂, ■ H 型含水树脂参照点; b——对射线较稳定的含水 K 型磺酸树脂 SO_4^{2-} 产额与累积剂量关系。

从图 8、9 可以看到, 不稳定树脂辐解完时形成 1.1×10^{-2} 毫克当量 SO_4^{2-} /克干树脂, 与照射干燥树脂所得的结果完全一致。水的存在增加了树脂的辐解, 辐解生成的酸主要为 HSO_3^- , 将 BaSO_4 量折合成交换容量与滴定法测出的总酸度基本相符。

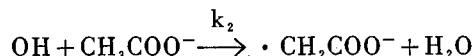
对 γ 辐照时由水所引起树脂辐解的机理, 存在着争论, И. А. Кузин^[6] 认为存在两个平行过程:



而 M. K. Rahman^[9] 认为是 OH 自由基引起的。根据我们的研究^[4], 将树脂浸泡于 NaNO_2 ($\text{H}\cdot$ 俘获体) 和 KI ($\text{OH}\cdot$ 基俘获体) 等浓溶液, 几乎能完全抑制由水所引起的附加辐解, 乙醇与乙酸钠对树脂的保护作用几乎相同^[10]。由于



的反应速率常数 $k_1 = 180 \times 10^7$ 克分子⁻¹秒⁻¹, 而



的反应速率常数 $k_2 = 7.5 \times 10^7$ 克分子⁻¹秒⁻¹, 即 k_1 为 k_2 的 24 倍, 但保护效应显不出差别, 这也表明 OH 基并非引起树脂间接辐解 (指交换基团脱落) 的原因。根据上述讨论, 可能的

$$\begin{array}{l} \text{或} \quad \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}^* \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{H} + \text{KHSO}_4, \\ \quad \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}^* \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OK} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{array}$$

激发水分子利用值, 可按下列推导求得:

$$-\frac{dS}{dt} = k_d IS + KCIW_{H_2O} \cdot \quad (5)$$

应用 (5) 式的条件为: 辐照时, 水量的损失可忽略不计。求解 (5) 式微分方程得:

$$S = \left(S_0 + \frac{KCW_{H_2O^*}}{k_d} \right) e^{-k_d t} - \frac{KCW_{H_2O^*}}{k_d}$$

$$= S_0 e^{-k_d t} + \frac{KCW_{H_2O^*}}{k_d} (e^{-k_d t} - 1). \quad (6)$$

$$S \simeq S_0(1 - k_d It) - KCW_{H_2O} \cdot It. \quad (7)$$
$$S \simeq S_0(1 - k_d R) - KCW_{H_2O} \cdot R. \quad (8)$$
$$S_0 - S \simeq S_0 k_d R + KCW_{H_2O} \cdot R. \quad (9)$$

按式 (9) 可求出 W_{H_2O} 的值:

$$W_{H_2O} = \frac{(S_0 - S) - S_0 k_d R}{KCB} \quad (10)$$

$$\therefore W_{H_2O} = \frac{(2.2 \times 10^{-2} - 0.4 \times 10^{-2}) \times 6.02 \times 10^{20}}{0.327 \times 2 \times 10^7 \times 6.24 \times 10^{13}} = 2.66/100 \text{ 电子伏特.}$$

— 224 —

已全部辐解, 由此求得不稳定磺酸树脂对激发水分子利用值 $W_{H_2O} = 5.9/100$ 电子伏特。求出此值后, 可算出剂量为 2.34×10^6 拉德时, 不稳定树脂间接辐解产额为 0.9×10^{-2} 毫克当量 SO_4^{2-} /克干树脂, 而直接辐解产额为 0.2×10^{-2} 毫克当量 SO_4^{2-} /克干树脂。然后运用上述 (10) 式的概念, 可根据树脂中水吸收的能量来计算受水敏化所致硫酸根的 $G_{SO_4^{2-}}$ 值。

$$G_{SO_4^{2-}} = \frac{(Q_{\text{湿}} - Q_{\text{干}}) \times 6.02 \times 10^{20}}{D \times C \times 2},$$

式中, $Q_{\text{湿}}$ 为含水树脂辐解的 SO_4^{2-} 产额 (毫克当量/克干树脂); D 为累积剂量 (电子伏/克); C 为树脂样品含水量 (克水/克干树脂); $Q_{\text{干}}$ 为辐射直接作用形成的 SO_4^{2-} 产额 (毫克当量/克干树脂)。

必须注意, $Q_{\text{干}}$ 不能从图 3 的曲线直接得到, 因为在剂量 2.34×10^6 拉德时不稳定树脂几乎已全部辐解, 形成 1.1×10^{-2} 毫克当量 SO_4^{2-} /克干树脂, 其中直接作用形成 0.2×10^{-2} 毫克当量 SO_4^{2-} /克干树脂, 由水的作用形成 0.9×10^{-2} 毫克当量 SO_4^{2-} /克干树脂。因此, $Q_{\text{干}}$ 只能等于 0.2×10^{-2} 毫克当量 SO_4^{2-} /克干树脂加上稳定树脂直接辐解形成的 SO_4^{2-} 产额。计算结果列于表 5。

表 5 根据树脂中水吸收的能量计算受水敏化所致硫酸根的 $G_{SO_4^{2-}}$ 值

剂量, $\times 10^6$ 拉德	2.34	5.15	7.72	10.3	19.9
$Q_{\text{湿}}$, 毫克当量 SO_4^{2-} /克干树脂	0.016	0.022	0.028	0.034	0.055
$Q_{\text{干}}$, 毫克当量 SO_4^{2-} /克干树脂	0.003	0.004	0.006	0.007	0.011
$Q_{\text{湿}} - Q_{\text{干}}$, 毫克当量 SO_4^{2-} /克干树脂	0.013	0.018	0.022	0.027	0.044
$G_{SO_4^{2-}}$	8.2	5.2	4.2	3.9	3.3

* $Q_{\text{湿}}$ 取自图 9 校正值。

显然, $G_{SO_4^{2-}}$ 包括两个部份, 一部份来源于含水不稳定磺酸树脂的辐射水解 ${}^1G_{SO_4^{2-}}$, 另一部份来源于含水稳定树脂的辐射水解 ${}^2G_{SO_4^{2-}} = 2.66$, 即:

$$G_{SO_4^{2-}} = {}^1G_{SO_4^{2-}} + {}^2G_{SO_4^{2-}}. \quad (11)$$

注意到累积剂量为 2.34×10^6 拉德时, 不稳定树脂几乎已全部去掉。图 10 中 $G_{SO_4^{2-}}$ 值随剂量增加而下降的原因为: 计算时 ${}^1G_{SO_4^{2-}}$ 值随剂量增加而成反比减小。如用下式表示:

$$G_{SO_4^{2-}} = \alpha {}^1G_{SO_4^{2-}} + {}^2G_{SO_4^{2-}}, \quad (12)$$

则 $G_{SO_4^{2-}}$ 仍应为常数, 式中 α 为累积剂量比

($R \geq 2.34 \times 10^6$ 拉德剂量值, $\alpha = R/2.34 \times 10^6$)。计算结果 $G_{SO_4^{2-}}$ 确为常数 $\approx 8.0 \pm 0.2$ (见表 6)。这也进一步证明, 当 $R = 2.34 \times 10^6$ 拉德时, 不稳定树脂几乎已全部辐解。

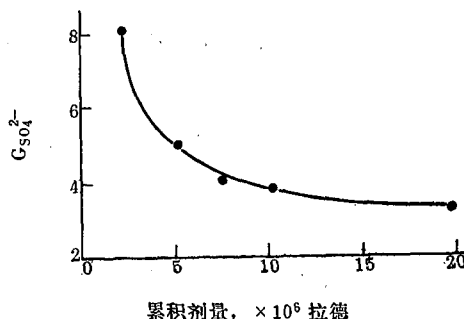


图 10 辐照 732 型苯乙烯磺酸树脂 (K 型, 含水 24.72%) 时 $G_{SO_4^{2-}}$ 与累积剂量的关系

表6

对应于不同剂量时的 $G_{SO_4^{2-}}$ 计算值

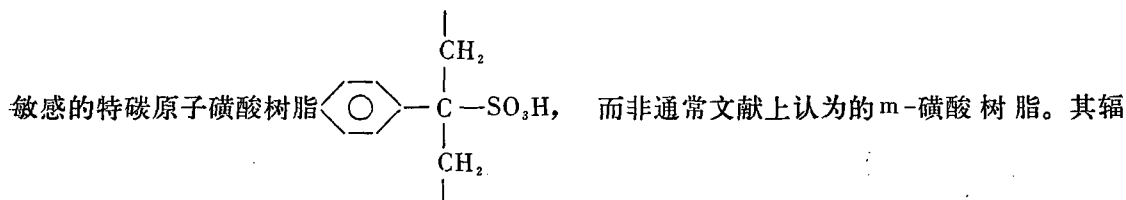
剂量, $\times 10^6$ 拉德	2.34	5.15	7.72	10.3	19.9
α	1.0	2.2	3.3	4.4	8.5
$^1G_{SO_4^{2-}}$ -实验值	5.5	2.5	1.5	1.2	0.6
$^1G_{SO_4^{2-}}$ -计算值	5.5	5.5	5.0	5.3	5.1
$G_{SO_4^{2-}}$ -计算值	8.2	8.2	7.7	8.0	7.8

$G_{SO_4^{2-}} \approx 8.0$ 这一值很令人感兴趣, 如果确切证明含水树脂附加辐解仅起源于激发水分子的辐射水解, 则 $G_{SO_4^{2-}} = G_{H_2O^*} \approx 8.0$, 较 Santar 和 Bednar^[11] 所估计水蒸气的 $G_{H_2O^*} = 3.5-4.5$ 为高, 但与 Firestone^[12,13] 以 D_2 作标记得到的 G 值相接近, 可能由于利用了 H_2O^* 的三重态。而求液相 H_2O^* 的 G 值, 迄今没有解决^[14]。此外, 不稳定磺酸树脂的含量很少, 其大多数基团不可能与 H_2O^* 分子直接接触, 但 $^1G_{SO_4^{2-}} > ^2G_{SO_4^{2-}}$ 值, 这说明存在 $H_2O^* + H_2O \rightarrow H_3O^+ + H_2O^*$ 的激发能传递。

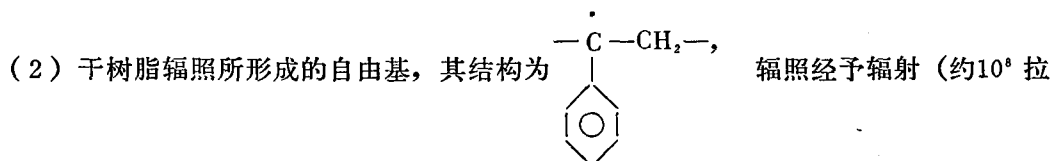
结 论

本工作研究了国产732型苯乙烯型磺酸树脂辐射分解动力学, 研究结果表明:

(1) 用不同剂量 γ 射线辐照干树脂, 以 ESR 法求得自由基浓度, 同位素稀释法测定 SO_4^{2-} 浓度; 作 $[R\cdot]$, $[SO_4^{2-}]$ 对应于累积剂量曲线, 曲线分析表明, 732型苯乙烯磺酸树脂存在两种不同结构的磺酸树脂。一种为正常的 (o, p-) 磺酸树脂, 另一种可能为对辐射较



射分解服从一级反应动力学公式。正常树脂的 $k_d(RSO_3H \rightarrow SO_4^{2-}) = 4 \times 10^{-11}$ 拉德 $^{-1}$, $G = 0.199$, 异常树脂的 $k_d = 1.24 \times 10^{-7}$ 拉德 $^{-1}$, 含量约为 0.2%。



德) 处理的树脂, 其自由基浓度约为未处理的 4 倍, 此自由基能为 H_2O 或加温法予以猝灭。

(3) 在 γ 射线照射下, 这两种不同结构的树脂与激发水分子的反应, 具有显著差别。导出了辐射水解的动力学公式, 并根据树脂中水吸收的能量计算出受水敏化所致硫酸根的 $G_{SO_4^{2-}}$ 值 $\approx 8.0 \pm 0.2$, 其中来源于含水不稳定磺酸树脂的辐射水解 $^1G_{SO_4^{2-}}$ 值 $\approx 5.3 \pm 0.2$, 来源于含水稳定磺酸树脂的辐射水解 $^2G_{SO_4^{2-}}$ 值 ≈ 2.66 。 $G_{SO_4^{2-}}$ 值可能等于 $G_{H_2O^*}$ 值。

参加本工作部份实验的有王集民、白春根、谷元良、赵秋芬等同志。蒙中国科学院生物物理研究所提供 ESR 谱仪使用, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] J. H. Baxendale, Radiat. Res., C, 1343 (1975).
- [2] K. A. Nater, Irradiation Damage in Ion Exchange Materials, JENER Publ., № 17, Kjeller near Lillestrom, Norway (1959).
- [3] 张钰华等, 科技, 2, 185 (1964).
- [4] 王集民等, 原子能, 12, 1158 (1964).
- [5] M. Litowska et al., Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 19, № 6—7, 439 (1971).
- [6] Ф. Бовей, Действие Ионизирующих Излучений На природные и синтетические Полимеры, М., Изд-во и ностр. лит., 1959, Стр. 231.
- [7] Е. В. Егоров, П. Д. Новиков, Действие ионизирующих излучений на ионообменные материалы, изд-во Атомиздат, Москва, 1965, стр. 248.
- [8] И. А. Кузин, А. М. Семушин, ЖПХ, 34, 1710 (1961).
- [9] M. K. Rahman, Nucleus (Karachi), 6, 221 (1969).
- [10] 刘文玖, 乙酸钾, 乙醇溶液对 732 苯乙烯磺酸阳离子树脂辐射水解的影响, 北京大学技术物理系毕业论文, 1964.
- [11] J. Santar et al., Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1, 133 (1969).
- [12] R. F. Firestone, J. Am. Chem. Soc., 79, 5593 (1975).
- [13] N. E. Bibler et al., J. Phys. Chem., 76, 621 (1972).
- [14] J. W. T. Spinks, An Introduction to Radiation Chemistry, A Wiley-Interscience Publication John Wiley and Sons, New York, 1976, p. 263.

KINETICS OF THE RADIOLYSIS OF THE POLYSTYRENE SULFONIC ACID RESIN

WU JILAN ZHANG YUHUA

(Department of Technical Physics, Beijing University, Beijing)

ABSTRACT

Kinetics of the radiolysis of the type 732 polystyrene sulfonic acid resin has been investigated.

While comparing radical concentration determined by ESR method with amounts of SO_3^{2-} obtained after irradiation of the 732-resin, we have found that the resin contains two different structures. One form is so-called normal sulfonic acid resin (i. e. o, p-substituted). The other form is tertiary substituted sulfonic acid resin which was reported as m-substituted earlier. The radiolysis of the dry resins obeys first order kinetics, and K_d for dry tertiary substituted sulfonic acid resin equals to $1.24 \times 10^{-7} \text{ rad}^{-1}$. Its content approximately amounts to 0.2%. The K_d of dry normal resin equals to $4 \times 10^{-11} \text{ rad}^{-1}$, $G=0.199$.

The life time of the radicals of the resin is very long. It can be quenched by water or annealing. In comparison with the original resin, the concentration of radicals of the dry resin which has been pre-irradiated and quenched with water markedly increased under γ -radiation.

when wet resin was irradiated, the yield of SO_3^{2-} increased. The kinetic equation of radiolytic hydrolysis has been derived. The $G_{\text{SO}_3^{2-}}$ value calculated with the energy absorbed by water is equal to 8.0 ± 0.2 , $^1G_{\text{SO}_3^{2-}}$ of unstable resin $= 5.3 \pm 0.2$ and $^2G_{\text{SO}_3^{2-}}$ of stable resin $= 2.66$. Possibly $G_{\text{SO}_3^{2-}}$ is equivalent to $G_{\text{H}_2\text{O}^*}$.