

燃料文献译丛

第 2 期

辐射化学的若干领域及方向

燃料研究译报编辑委员会编辑

六-177

科学出版社

目 录

辐射化学及其主要方向和任务·····	H. A. 巴 赫 П. И. 道 林 (1)
化学上应用核辐射的展望·····	C. C. 密特维捷夫 (11)
几个电离辐射作用下发生的简单化学反应的历程·····	····· C. Я. 普舍热茨基 М. Т. 特米脱利也夫 (26)
有机化合物的辐射氧化·····	H. A. 巴 赫 (63)
★的高温辐射化学·····	P. J. 鲁克切西 B. L. 塔尔米等 (74)
石油加工过程中的应用·····	Г. М. 潘琴科夫 (85)
体系概论·····	J. 怀 斯 (90)

輻射化学及其主要方向和任务

巴 赫 道 林

Н. А. Бах, П. И. Долян, ВЕСТНИК АКАДЕМИИ НАУК СССР, 10, 20—33 (1958)

輻射作用下进行的化学过程的特点是,有强烈的激发态粒子(离子,原子,自由基,分子)参与了反应过程,輻射作用的能量要比化学键能大许多倍。在通常的热化学或光化学的反应过程中,这样粒子是非常弱的或根本不存在。这一情况,以及引起原子技术发展的有关輻射作用对各种化学体系的影响的研究工作的大量增加,导致了化学科学方面一門独特部門的誕生,即輻射化学的誕生。輻射化学所涉及的問題范围甚广,有理論性的問題,也有实用性的問題。在其发展初期,实用方面的問題主要是有关保护各种物質和材料来防止其受到輻射作用危害的問題。而目前除了研討这些問題外,日益显得非常重要的任务是如何利用輻射作用来实现各种化学过程,以期制取各种寶貴的化学产品。

有关这一科学領域各方面的研究工作的报导和出版物在逐年增加着,这証明全世界科学界对輻射化学是很重視的^[1]。我們认为有必要考察現代輻射化学极其重要方向的情况和討論最近面临的任务,依据我們的观点,解决这些任务可以全面地加速該化学領域和其各方向的发展。

輻射能向介質的传递,輻射单元作用和初級化学过程 輻射能向介質分子的传递决定于輻射作用与物質相互作用的一般規律^[2]。关于利用快速带电粒子将能量传递給輕核的問題,現今已有严格的定量理論。如果物質的原子平均电离势和粒子的速度为已知,則該理論可使我們計算出带电粒子(α , d , p , β) 能量在其通过該物質层时的損失值。对于重粒子(α , d , p)来講,从大約 1 兆电子伏特能量开始,利用該理論就有了局限性。对于电子来講,这一局限值約为 100 电子伏特。在輻射化学中通常可实现能使带电粒子給出自己全部能量的条件。在此条件下大部分的能量是借助慢速粒子传递的。关于慢速电子传递能量的知識不仅对計算局部剂量(从而对沿粒子径迹的电离密度的測定)是必要的,而且对在电离粒子作用下产生之激发作用性质的闡明是必不可少的。慢速粒子有时属于这种类型的激发作用,即在化学过程中起主要作用的激发作用,但不同于由具有光频率的量子引起的激发作用^[3]。

理論上仅可以計算极簡單組成的气体的电离势。对于其他物質,則通常采用由測定带电粒子在某物質中的径迹之試驗的数值。目前仅有关气体的輻射能向介質分子的传递理論很发达。是否可将該理論利用于凝聚体系尚是悬而未決的問題;使該理論能得到进一步发展,尤其是应用到慢速粒子方面是很好的。与此同时,尚必須用实验測定一系列物理变数:碰撞截面,电离势,原子基、分子和离子的俘获和失去电子的机率。研究在电离粒子能量不同时各种分子的电离机率是很重要的。对各种不同結構分子在不同能量的电

子的作用和其他輻射作用下的激发过程之研究,应給以特別的注意。最好是把这些数据与分子的光譜特征相比較,确定不同結構分子間激发过程和电离过程的关系。这种数据的积累将有助于了解輻射化学作用的初級过程,也許还有助于推測該化学体系中的輻射化学轉化的方向,这一点是很重要的,例如,在选择抗輻射作用的化合物和为防止破坏或其他轉化而采用的填加剂时,都得利用这些数据。上述这些需要应用物理方法的各項任务,由于和輻射化学中心問題的发展相脫节,故在我国和国外解决得均很迟緩。理論物理学家、实验物理学家和化学家相互合作方能使这一方向順利的发展。

得到了能量的粒子(原子,分子,离子,自由基)向周围介質之分子的能量传递过程,也是輻射化学轉化的基础。这一传递可通过粒子与周围的分子的相互撞击,或通过富有能量的粒子由其生成的径迹向整体的扩散来实现。除了介質分子的本性对它有影响外,聚集状态亦对它有所影响。这种能量或者由敏化剂分子传递给反应分子,或是传递给保护物质,再在后者处分散开来。此种現象的研究工作是很重要的,国内外均有不少这方面的文献。

电离和激发作用后的初級化学反应通过各种过程来进行。由于十分強烈的激发作用、生成的离子与介質分子的相互作用、电荷的中和及分子内部的能量再分配,分子可产生离解現象。此时,生成了具有过剩能量的自由基、原子、离子和分子。为了闡明輻射化学反应的机理,必須鑑定各类化合物的初級过程产物,实现此目的可采用質譜法、順磁共振法和光譜等方法。我国目前也在进行各种化合物分子为电子冲击时所生成的产品之質譜研究(В. Л. Тальрозе, Н. И. Туницкий^[4])。并且还开始了用順磁共振法研究有机化合物輻射分解生成的基的工作(В. В. Воеводский)。希望能采用其他方法来扩展这些研究工作的規模,如采用脉冲照射等(用来測定寿命短的中間产物的存在時間)。

与該方向有关的有热原子反应和各种热基的反应(产生于核反应过程中)。这些粒子的特点是,它們可参与那些热力学上一般冷粒子不可能参加的反应。热粒子方面研究工作可使我們了解它們在輻射化学和核化学中的作用。在我国这方面工作开展尚不够多的时候,国外已广泛进行着这方面的研究工作。

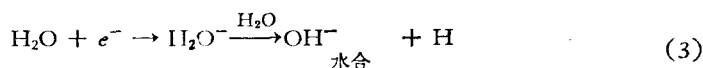
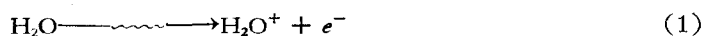
简单无机物质的輻射化学反应 輻射作用下生成的电离和激发作用与随后形成的化学反应的关系,极易用最简单的无机物质的反应,如臭氧的生成、氮的氧化、过氧化氢的生成和分解等反应来闡明。对于这些反应来讲,可以将其收率数值、反应进行的动力学規律与其激发电势、电离势的数值、分解能和反应分子的其他特性,以及輻射特征相比較。利用类似的反应可很容易地探求輻射化学过程由气相过渡到液相的变化,将这些反应与光化学反应相比較是很方便的。所談到的这些簡單反应,初期是在放电管中进行研究,而目前已在各种类型的輻射作用下进行研究。例如,在苏联在电子冲击下研究臭氧和氮的氧化物生成时(С. Я. Пшежецкий^[5])确定,在第一个过程中起主要作用的是氧的激发分子,而在第二个过程中是氮的电离分子。为了确定一般的規律,就必须大量研究在各种輻射作用下各种聚集状态的简单物质。某些此种类型的反应,对于在蓄能化学过程中利用核輻射作用具有一定的意义的(譬如氮的氧化反应)。

水中和水溶液中的輻射化学反应 有关水中和水溶液中輻射化学反应的工作很多^[6],因为在原子反应堆中水被用来作为抑制剂和热载体,而在水溶液中进行核反应产物的析出过程。在所有这些情况下,核輻射強烈地作用于水和水溶液上,輻射化学过程在它們之

中起着显著的作用, 研究这些辐射化学过程对解决一般辐射化学作用问题有非常重要的意义。现时, 企图主要利用得自水介质的物质来测定电离和激发的作用, 阐明各种特性电离粒子径迹的结构, 探讨在径迹中和周围介质中进行的过程, 以及研究辐射作用于物质时生成的活性中间产物的性质。

已有的大量有关水溶液辐射分解的实验资料足够说明如下的推论, 即辐射分解的初级过程产物仅仅是 OH 和 H 基及 H_2O_2 和 H_2 分子。利用它们参与低浓度溶液中物质的化学反应, 在这种低浓度溶液中可以忽视辐射对溶解物质的直接作用, 便可说明最终产物的性质和收率, 在很多情形下甚至可以解释反应动力学。

用顺磁共振方法在冻结状态的水中在辐照时可以发现 OH 和 H 自由基。它们生成的机理与辐射和水分子的相互作用的初级过程有关。无疑地, 电离了的水分子参与了这些自由基的生成过程。电离了的水分子与其普通分子相作用生成这些自由基:



或在电荷中和时生成:



很多人认为, 由于笼盒效应 (эффект франка-рабиновича) 的结果, 由水的激发分子生成的自由基来不及参与化学反应便重新结合。在反应物质有足够的浓度时, 依据另一观点, 这些自由基象由水的电离分子生成的自由基一样去参与反应过程。对于辐射化学, 极其重要的是要弄清楚, 那一种观点是正确的和那一种观点是错误的。

辐射化学反应可以在各种方向进行。OH 和 H 基与溶于水中的物质相作用, 并同时进行自己本身相互间的复合过程, 生成 H_2O_2 , H_2 和 H_2O 。复合过程最有可能是电离粒子径迹中进行, 在那里粒子刚通过后基的浓度比周围介质中的浓度大许多倍。软辐射 (γ, β) 和硬辐射 (α, d, p, n) 所给予的基收率和分子产物收率是各不相同的。对于这两种辐射, 以水的分解分子数 (对 100 电子伏特吸收能量) 表示的基与分子产物的总和几乎相同, 约为 4 个分子。当软射线作用于水时, 约有 80% 的水分子以基的形式参与化学反应, 而仅能发现有大约 20% 的分子是以 H_2O_2 和 H_2 的形式存在, 当硬射线作用于水时, 以自由基的形式出现的水分子相当于 10—15%, 而其他分子均以分子产物形式存在。然而, 问题还在于, 是否所有分子产物 (H_2O_2 和 H_2) 都是通过基复合过程生成的, 还是尚有其他的生成机理, 这一问题尚未得到解决。在软辐射的作用下, 会发现随着俘获基的溶解物质浓度的增长, H_2O_2 和 H_2 的收率有所减少, 这表明, 在此种情况下大部分分子产物是由自由基生成的 (Н. А. Бах, П. И. Долин)^[7]。对于能在径迹中形成高浓度的重粒子来说, 继续进行这种实验工作是非常重要的。

伴随径迹中复合作用的同时, 尚进行着自由基向其与溶解物质反应占优势的整体扩散的过程。对这一复杂的空间-时间过程可以作定量的说明。在美国和苏联都进行了这方面的最初试探性工作, 但都未获得最终结果。若想解决这一问题, 除了要克服大量数学计算性质的困难外, 要必须具备径迹结构的知识, 各种自由基在径迹中的原始分布、复合

常数的测定、其他有各种自由基参加的反应常数以及各种基扩散系数的测定等知识,而这些都要以积累大量实验数据和继续开展理论性研究工作为前提。

通常, H_2O_2 和 OH 基是作为氧化剂参加各种反应,而原子氢和分子氢是以还原剂参加反应的。在辐照体系中同时有氧化剂和还原剂生成,不能形成氧化-还原的平衡,而引起氧化和还原的共轭反应。如果分子产物不参与这种反应的话,则它们便在溶液中积蓄起来或被析出。达到一定浓度时,过氧化氢一般可分解析出分子氧



往溶液中加入能与水的辐射分解中产生的基强烈作用的物质,便可充分地利用另外的自由基去进行反应。含有活泼基的有机分子通常可做各种自由基的收集体。在辐照的条件下,某些物质在氧化其他物质时可起氧的传递体的作用,从而大大地增加了反应收率。这种现象称之为辐射敏化作用。关于有这种现象存在的想法是 М. А. Проскурнин^[8] 提出的,他正与其共同工作者继续开展此种现象的研究。

H原子和 OH 基以及其他在有关于水溶液中各种无机和有机的分子的次级过程中生成的基的反应能力的定量研究,对辐射化学和化学动力学具有根本的意义。这方面研究工作的任务应当是反应速度常数的测定,反应活化能和各种其他指标的测定。目前,取得速度常数的绝对值还是有困难的,因此,最好是寻求其相对数值(与某种其他反应相比较)。这方面的研究工作在外国和国内均在进行,但遗憾的是,工作开展的规模不够大。

用来抑制一种自由基的有机添加物本身可给出活泼的中间产物——新的自由基,这些自由基也可以参加随后进行的反应过程。所以,如果必须研究某一物质只与 OH 或 H 基中的一个基的反应时,可以利用它们在与 H_2 和 H_2O_2 分子相作用时的转化性能:

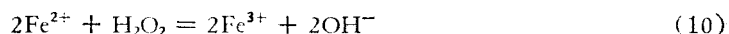
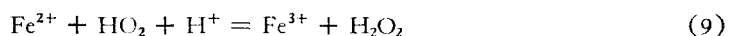


选择一定的 H_2 或 H_2O_2 的浓度和条件,按照(6)和(7)的反应便可几乎完全抑制住第二个基。

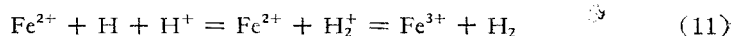
OH 和 H 基的氧化及还原作用取决于体系的性质。 H 基在氧的存在下可生成 HO_2 基:



这个生成的自由基或者进一步生成过氧化氢,进而作为氧化剂,或者析出氧而作为还原剂。在酸性介质中辐射氧化二价铁时, HO_2 基起着氧化剂的作用 (HO_2 具有三个氧化当量):



为了说明在酸性介质中无氧存在下二价铁氧化收率很高,提出了一个原子氢与氢离子一起氧化二价铁的反应:



现在有很多有关辐射氧化二价铁反应动力学的数据,这些数据与该反应是相符合的,然而,有些研究工作者认为这是不可能的。依据这些人的意见,与其他反应相比较,二价铁氧化反应收率高的原因是,有水的激发分子参与了反应。解决这个问题对水溶液的辐

射化学有着决定性的意义,因为它涉及到了水的激发分子在该反应中的作用问题。有可能在氙浓度很高的条件下,在酸性介质中用 Fe^{2+} 离子氧化的途径获得成功(没有任何其他杂质,以期除了H原子外,其他任何活泼粒子均不参与反应)。

需要特别指出,二价铁的辐射氧化反应广泛地应用于化学剂量中。

上述这些有关水溶液中辐射化学反应的概念是属于稀释溶液范畴的。在此种情况下,水的辐射分解产物——自由基的反应起着主要作用。随着浓度的增加呈现出新的效应。水的激发分子可以参与溶解物质的反应,实现这一过程,或是可以采用碰撞时激发能量传递的方法,或是利用水的激发分子中生成的OH和H基。如前所述,这些自由基与那些由电离分子中生成的自由基相比是有差别的,前者处于相互之间非常紧密接近的状态,看来仅可以在较高浓度溶解物质中加以利用。例如,在辐射还原亚硝酸盐时,随其浓度的增加,可发现这些自由基的收率增加了,并超过了稀释溶液中基生成所决定的数值,这是由于水的激发分子的结果。在足够浓的溶液中,还发现了辐射与溶解物质的直接相互作用。当溶解物质的浓度,或确切些说,它的电子数达到那种数值,即其吸收的辐射能量与水分子吸收的辐射能量数值相等时,这一效应就更为显著。

不久前才开始了浓溶液中辐射化学反应方面的研究。发展这方面的研究工作,对解决辐射化学的理论性和实用性问题都是非常需要的。

辐射电化学过程 现时已确定 (B. И. Веселовский)^[9], 电化学体系的辐照(电解质溶液-金属电极)导致这体系中热力学平衡的破坏,这既是由于溶液中产生电化学上活泼的产物,又是由于电极氧化层电子激发的结果。在间接和直接的辐射作用下溶解物质的转化过程中,以及在水的辐射分解过程中均有电化学活泼产物生成。辐照体系中平衡移动的显著证明是两电极间有固定电势差出现,电极仅对辐射分解的氧化产物或还原产物具有选择性质。这一点表明完全有可能使辐射能转化成电流体系中的电能。但是,在实际中采用这一原理尚有技术性的困难和科学理论性的困难。

辐射作用下,可产生电极过程的活化和钝化现象。在这些现象中起作用的既有溶液中生成的辐射分解产物(各种自由基和电化学上活泼的中间产物),也有电极本身性质在辐射对其直接作用下的变化。后者属于半导体电极或表面层具有半导体性质的电极。

在许多工作中(H. A. Бах 和 B. И. Медведовский)^[10] 曾证实了电化学方法(电势差法,极谱法等)对研究水溶液中辐射分解产物的适用性。这些方法在某些情况下效能很高。应当在很多方向上加强发展辐射电流过程的研究。必须从事大量各种氧化-还原体系的辐射性质,这些体系的辐射分解产物是电化学上非常活泼的。阐明辐射分解产物对电极的选择作用机理是一个极为重要的问题。研究辐射对金属上和半导体电极上电极过程的作用,大大地有助于辐射在电化学过程中的利用,有助于了解在辐射场中进行的腐蚀过程,并有助于寻找在这些条件下防止腐蚀的方法。应该广泛采用电化学方法来研究辐射化学反应的产品和阐明辐射化学反应的机理,同时也要改进这些方法。

有机化合物辐射化学方面的研究 由于这方面的研究工作甚为复杂,至今尚未有建立起和无机化合物水溶液的情形相仿的成熟的一般概念。但是,这方面的研究工作都正在迅速地开展着,它包括了各种类型的反应和各族化合物,已开始采用一些近代有效方法来研究反应产物,因此可以期待在短时间内便可得到新的宝贵的实验数据及总结。

在苏联已开始从事气相和液相中烃类辐射分解的研究工作,系统地研究着烃类辐射

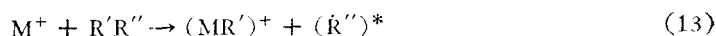
氧化的过程,以及在有、无空气存在的条件下因溶剂的辐射分解同时生成氧化产物的反应引起的其他有机化合物的辐射氧化过程。与此同时,还进行着辐射作用下的卤化、胺化及其他过程的少量研究工作。

虽然这些研究主要是定性性质的工作和仅能提供某些反应的情况,可是现在已在试图寻求有机化合物辐射化学反应的某些规律性。应用质谱法研究分子的电子轰击所生成的产物,得到了极为宝贵的数据(В. Л. Тальрозе 和 Е. П. Франкевич)^[11]。已经找到,在辐射同分子作用下生成离子的单元作用后,离子-分子反应是主要过程之一,在离子-分子反应过程中在相互碰撞下产生氢原子或中子的传递作用,从而生成新的离子或基。当反应能以激发能的形式留在基或离子中时,这种反应在正热效应条件下很容易进行。显然,与此相关的是对辐射化学过程是特殊的、生成粒子的高的反应性能。

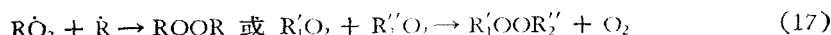
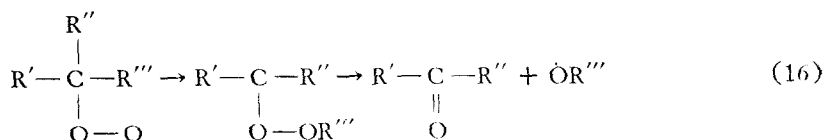
采用顺磁共振法可发现各种自由基参与有机化合物辐射化学反应的现象。用此方法在辐照烃类体系中可找到在进一步转化过程中能形成最终产物的自由基。这些自由基可以长时间在低温下以冻结状态保存(А. В. Топчиев, Л. С. Поляк)。

有机化合物辐射氧化方面的研究结果(Н. А. Бах 及其共同工作者)^[12]可使我们作出有关这些过程机理的某些结论。这些研究工作表明,在室温下即可用分子氧化烃类,与此同时,自辐照初期开始便开始生成氧化产物(羰基化合物,醇类,过氧化物和酸)。这些产品的收率与电离度相适应,这样的话,它表明氧化是非链性质的。然而,在分子中含有较活泼的氢的其他类型化合物(酒精,丙酮)的辐射氧化,可按照较短链的链式机理进行。在达到一定的剂量值以前,氧化产物的积聚和所吸收的能量成正比,而更深的辐射转化过程并不开始。这就是说,在基本化学过程中所发现的氧化产物,其生成是互不相关的,不是采取相互转化的途径。同时还发现了,在烃类辐射氧化过程中能生成那些在光化学氧化和热解氧化过程中可生成的产物。由此可知,在所有的情况下活泼的中间粒子是相同的。

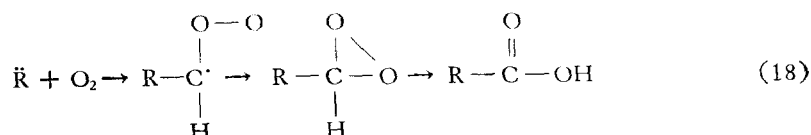
看来,在这些活泼粒子中自由基占着主要地位。如上所述,依据离子-分子反应或在离子中和时它们可以游离状态生成:



可用下列各方程式表示生成氧化最终产物的进一步反应流程:



辐照碳氢化合物可导致二价基 $\ddot{R}$ 的出现,这些二价基与氧相作用生成酸:



与光化学氧化和热解氧化不同的是, 辐射氧化可在室温下进行。有这种可能只是因为, 由于电离辐射作用结果而出现的初次基, 在其本身产生的时候含有较大的多余能量, 这些多余能量贮存在 RO_2 基中。这就使 RO_2 基能实现需要大量活化能的反应, 即反应(15)和(16), 但它不能使键有所增长, 因为得自反应(15)的 R 基已不能提供具有过剩能量的过氧基。过氧基不能实现需要活化能的反应, 它可使自由基相互结合而按照反应(17)生成二烷基过氧化物。这是辐射氧化的一个非常典型的过程, 在光化学氧化过程中没有此反应存在。

所举的例子表明, 只能在大量的实验资料基础上作出较为成熟的有机化合物辐射化学反应机理的结论。

最终目的为获取珍贵产品的有机化合物辐射化学方面的研究工作, 应有长远的规划。首先必须开展单体有机化合物的辐射分解和二元与多元体系(混合物和溶液)中辐射化学过程的研究工作。气相和液相的辐射氧化作用, 以及具有一定官能团的化合物的辐射合成等工作应占重要地位。也需要研究有机化合物的水溶液。最后, 对生物化学中主要体系的研究亦应给以极大的重视。

对于阐明有机体系中辐射化学反应的机理, 辐射和化学反应的基本产物(离子, 激发分子, 基)及其能态的资料是极有价值的。为了取得这些宝贵的资料, 必须广泛采用质谱法、顺磁共振法、电离电流测定法、发光法及稳定基和示迹原子反应方法。

辐射聚合和聚合物的辐射化学转化 辐射化学过程的典型特征是, 起决定性作用者为激发基、离子、原子和分子, 这一特性可极为有效地应用在链式反应中。众所周知, 聚合过程是按照链式机理进行的, 因此, 为了诱导这一过程显然最好是利用辐射作用。世界各国都在日益加强这方面的工作(美国, 英国, 法国等)。在苏联在 С. С. Медведев^[13] 的领导下正系统地研究辐射聚合的机理。

大家都知道, 各种自由基可实现聚合的引发作用。辐射作用下生成的自由基可引起那些在同样条件下用其他方法不能引发的过程。辐射作用下单体溶液中生成一些自由基和其他的活泼粒子, 这些自由基和粒子可以引发聚合过程, 这不只是由于单体的结果, 而且也是由于溶剂的结果。此外, 此时产生辐射起始吸收能量的再分配现象(由溶液的一个组分转移到另一个组分), 由于有溶剂参与作用的结果, 这便有可能提高辐射引发的效率。在含有若干单体或容易生成基、从而能敏化辐射聚合的物质的多元体系中, 可以发现这些现象。

在辐射聚合过程中, 必须考虑到辐射对生成之聚合物的影响。如所周知, 辐射作用下在聚合物中有结构化(缝合)过程、结构破坏和双键形成过程的进行以及一些其他的现象。与辐射对聚合物成品的作用不同, 此时辐射调变作用是在溶剂或体系的其他组分的影响条件下进行的。

显然, 在聚合体系中基本辐射作用和一般的化学作用与其他任何化学体系中的情形一样。为了研究这些作用, 可采用本文上一节曾提及过的同样方法。

辐射引发过程的研究具有特殊的意义。与此同时, 必须确定该过程中基、离子和激发分子的作用机理及它们的激发能量的影响。为此, 应该考察各种结构的单体的辐射聚合过程, 单体的溶液和其乳胶体混合物的辐射聚合过程, 阐明特殊加入物质的作用, 聚合条件的影响(温度, 压力)和辐射影响的性质(辐射的特性, 剂量的大小和强度)。为了技术上应

用輻射聚合过程,必須对建立考虑到其特点的特殊方法給以极大的注意。

对聚合物化学和工艺,聚合物成品的輻射化学轉化具有着不小于輻射聚合的意义。这些轉化过程不是鏈式的,其收率并不超过几个分子(对 100 电子伏特吸收能),有时还不到一个分子。虽然如此,輻射对聚合物的作用效率还是很高的,这是因为分子非常大,少量的化学轉化便能引起聚合物性质的显著变化。在苏联 В. А. Каргин 和 П. А. Ребиндер 与其共同工作者^[14] 首先系統地进行了輻射对聚合物質作用的研究。这些研究工作主要是关于輻射作用下聚合物热力学机械性质变化的問題。目前,很多苏联学者(В. Л. Карпов, Б. Л. Цетлин, Ю. С. Лазургин 等)^[15] 从事輻射对聚合物質影响的各方面研究。国外这方面的工作在大力开展着。

綫型聚合物按其輻射化学轉化的性质分为两类。其中一类的聚合物(所有不含有双取代基碳原子的碳鏈聚合物),在輻射作用下因生成支鏈而可进行結構化过程;此种过程通常称为輻射硫化。第二类聚合物因其主鏈中鍵的裂开而产生結構破坏过程(具有双取代基碳原子的碳氢化合物的碳鏈聚合物),这会引起分子量的减少。但是,在某些情况下結構化和結構破坏过程是同时进行的。

聚合物輻射化学轉化的方向可按其热机械性质、溶解度和其他指标来考察。由于輻射硫化作用,聚合物在熔点处停止熔融和在此温度下轉变成高弹性橡胶状态,破裂的临界温度降低了,即物質的实际热稳定性增加了。此时物質的溶解度有所降低。在輻射結構破坏过程中,聚合物的温度逐渐降低,高弹性状态范围逐渐消失和溶解度逐渐增加。

輻射作用后,各种基可以长時間地以冻结状态保存在聚合物中。然而,这种“冷”基不能引起化学变化。聚合物的主要变化在輻射作用时产生,后效不起显著的作用。因此,起初生成的含有过剩能量的“热”基能引起輻射化学变化,这是由于这种基具有高反应性能的结果。可这样推测,“热”基能沿着聚合物的鏈迁移,从而保证了鏈間的相互作用。“热”基的迁移过程可以用氢原子在相邻近的次甲基間的跳越来实现。鏈中存在双取代基碳原子会阻碍这种迁移过程的进行。双取代基碳原子处积聚的能量可使聚合物的鏈产生断裂现象。这样,聚合物鏈中双取代基的碳原子对輻射化学轉化的影响,便可在这一假說中得到解释。

都知道,对輻射作用芳香基能使有机化合物的稳定性大为加强(积存在芳香基中的能量不沿鏈产生传递和分散现象)。芳香基在聚合物中也起着这种作用。例如,鏈中有芳香环的聚合物不会进行輻射硫化反应。同时其結構破坏过程亦进行得很緩慢。

除了結構化和結構破坏过程外,輻射作用下聚合物中尚有其他过程进行。在很多情况下,发现有双鍵生成,与此同时生成分子氢。气体的析出(因其他轉化过程所致)可使聚合物的机械性质变坏。玻璃状聚合物在快速电子作用下产生破裂现象,这就使物質受到了破坏。

看来,实际利用聚合物的輻射化学轉化过程使其具有所需要的性质,目前尚处于最初期的阶段。但是,現在已可举出許多具有广闊前途的利用方式,例如:輻射硫化,抗輻射聚合物的制取,接枝聚合物(привитый полимер)的制备和聚合物热稳定性的提高。非常少的有关輻射机械轉化机理的数据表明,用改变聚合物的化学組成和結構的方法,在某些情况下可使輻射作用趋向于硫化或結構破坏。往聚合物中加入防护物質可加强聚合物的輻射作用稳定性。然而,目前在大多数場合下尚不能控制輻射对聚合物的作用。

在研究聚合物的初級輻射和化学过程时,应考虑到这些过程是在固体介质还是非常粘的介质中进行。这种条件还可决定次級化学过程进行的特性,这些次級化学反应过程可以长时間地被抑制;同时应该采用上述用于有机化合物的方法来研究初級和次級过程。各种輻射化学轉化的机理中起主要作用的是,沿聚合分子主鏈以及其側鏈进行的过程。因此,必須闡明鍵的各种类型断裂机率,各种取代基对鍵的輻射稳定性的影响,各种基的复合机率和各种基与激发分子及非激发分子的相互作用反应机率。为了解决实际中采用輻射作用下聚合物中生成的各种轉化过程的問題,就必须大力开展这些过程中复体性质的改变与輻射作用条件变化的关系(热的、结构的和电的性质等)。有关各种化学組成的聚合物輻射方面实验数据的积累和初級过程研究成果的积累,毫无疑问将有助于进一步了解聚合物中輻射化学过程的机理,并将有助于把这些过程更好地应用于实践。

輻射对固体物质的作用 輻射对固体物质的作用能引起化学組成或結構发生变化的过程。在結晶物质中产生晶格参数的变化、电荷的位移,結構单元由正常位置中迁移以及其他破坏。这些过程可依据 X-射綫照片的变化,結晶体的机械、光学和电学密度的变化以及其他性质的变化来发现。重粒子对这些性质有較大的作用。在原子动力工程方面采用材料时,应考虑到固体物质性质在輻射作用下的这种变化。

现在有很多关于輻射作用下固体物质中結構变化的研究工作。这些研究工作的結果通常发表在物理学文献中。在我国和国外关于固体物质中輻射化学轉化的工作則非常之少。

輻射作用下固体物质中的化学变化常常是出于隱蔽的方式,只有在其他因素的影响下才出現。这些变化可导致固体物质的剧烈改变或使固体物质彻底破坏。例如,在鏈式反应的引发或因大分子中新鍵的生成或断裂所引起的过程的情况下,便有这种現象发生。但是,甚至那些具有通常一般收率的反应过程,輻射对物体的特殊性质亦有极大的影响,特別对催化性质和半导体性质有強烈影响,因为它们对結構和化学变化极为敏感。固体物质具有一种长期保持化学組成和結構破坏的性能,这种破坏在热力学上是不稳定的。积累輻射作用下这种破坏方面的数据便可以控制固体的某些性质。在能引起核反应的輻射作用下,可以往固体物质中加入相邻元素的微量杂质。这一严格配入微量杂质的方法,使催化剂和半导体性质向需要的方向变化是有效的。对于固体物质性质的輻射变化問題尚研究得很少;可以予計,系統地研究这些現象将会为科学和技术提供珍貴的成果。

我們談到的这些問題沒有包括輻射化学的所有各个方向。例如,沒有闡明化学剂量、輻射源和輻射对生物化学重要体系的作用等問題。但是,从我們所引用的資料已可看出,輻射化学所包括的問題,不仅与物理学各方面問題有关,而且實質上与化学和物理化学的所有部門有关。虽然这些資料是如此繁多相异,但它具有唯一的一个基础,这个基础便是初級輻射和化学过程的一般性质。

参 考 文 献

- [1] «Annual Review of Physical Chemistry», 1, 113, 1950; 2, 99, 1915; 3, 57, 1952; 4, 143, 1953; 5, 139, 1954; 6, 141, 1955; 7, 38, 1956.
- [2] «Экспериментальная ядерная физика», под редакцией Э. Серге Изд. иностранной литературы. М., 1955, тт. I—III.
- [3] Р. Плацман. «радиобиология». Сборник статей. Изд. иностранной литературы. М., 1955, стр. 167.

- [4] «ТРУДЫ 1 всесоюзного совещания по радиационной химии». Изд. АН СССР, 1958.
- [5] «ТРУДЫ 1 всесоюзного совещания по радиационной химии». Изд. АН СССР, 1958; «Академия наук СССР. Сессия по мирному использованию атомной энергии. Заседания Отделения химических наук» (Сборник докладов). Изд. АН СССР, 1955; «Действие ионизирующего излучения на неорганические и органические системы» (Сборник статей). Изд. АН СССР 9 И., 1958.
- [6] «Annual Review of Physical Chemistry», 1, 113 1950; 299, 1951; 3, 57 1952; 4, 143, 1953, 5, 139, 1954; 6, 141, 1955; 7, 83, 1956; «Discussion of the Faraday society», 1952; D. E. Lea. Action of Radiation of living cells. Cambridge Univ. Press. 1955, XIV; M. Haissinsky. La Chimie Nucléaire of see applications. Paris, 1957; «Доклады, представленные СССР на Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии» (Исследования в области химии). Изд. АН СССР, 1955; «Химическое действие излучений большой энергии». Сборник статей. Изд. иностранной литературы. М., 1949; «Радиационная химия». Сборник статей. Изд. иностранной литературы. М., 1953.
- [7] «ТРУДЫ 1 всесоюзного совещания по радиационной химии». Изд. АН СССР, 1958; «ТРУДЫ всесоюзной научно-технической конференции по применению радиационной и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Изотопы и излучения в химии». Изд. АН СССР, 1958.
- [8] «ТРУДЫ 1 всесоюзного совещания по радиационной химии». Изд. АН СССР, 1958; «Академия наук СССР. Сессия по мирному использованию атомной энергии. Заседания Отделения химических наук» (Сборник докладов). Изд. АН СССР, 1955; «Действие ионизирующего излучения на неорганические и органические системы» (Сборник статей). Изд. АН СССР, 1958; «Сборник работ по радиационной химии». Изд. АН СССР, 1955.
- [9] «ТРУДЫ 1 всесоюзного совещания по радиационной химии» Изд. АН СССР, 1958; «Доклады, представленные СССР на Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии» (Исследования в области химии). Изд. АН СССР, 1955; «Действие ионизирующего излучения на неорганические и органические системы» (Сборник статей). Изд. АН СССР, 1958; «Сборник работ по радиационной химии». Изд. АН СССР, 1955.
- [10] «ТРУДЫ 1 всесоюзного совещания по радиационной химии». Изд. АН СССР, 1958; «Сборник работ по радиационной химии». Изд. АН СССР, 1955.
- [11] «ТРУДЫ 1 всесоюзного совещания по радиационной химии». Изд. АН СССР, 1958.
- [12] «Академия наук СССР. Сессия по мирному использованию атомной энергии. Заседания Отделения химических наук» (Сборник докладов). Изд. АН СССР, 1955; «Действие ионизирующего излучения на неорганические и органические системы» (Сборник статей). Изд. АН СССР, 1958; «Доклады представленные СССР на Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии» (Исследования в области химии). Изд. АН СССР, 1955; «ТРУДЫ всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Изотопы и излучения в химии». Изд. АН СССР, 1955; «Сборник работ по радиационной химии». Изд. АН СССР, 1955; Н. А. Бах, В. В. Сараева. «Журнал физической химии», 209, 1958.
- [13] «ТРУДЫ 1 всесоюзного совещания по радиационной химии». Изд. АН СССР, 1958; «Действие ионизирующего излучения на неорганические и органические системы» (Сборник статей). Изд. АН СССР, 1958; «ТРУДЫ всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Изотопы и излучения в химии». Изд. АН СССР, 1958; «Сборник работ по радиационной химии». Изд. АН СССР, 1955.
- [14] «ТРУДЫ 1 всесоюзного совещания по радиационной химии». Изд. АН СССР, 1958; «Действие ионизирующего излучения на неорганические и органические системы». (Сборник статей). Изд. АН СССР, 1958; «Сборник работ по радиационной химии». Изд. АН СССР, 1955.
- [15] «ТРУДЫ 1 всесоюзного совещания по радиационной химии». Изд. АН СССР, 1958; «Действие ионизирующего излучения на неорганические и органические системы». (Сборник статей). Изд. АН СССР, 1958; «ТРУДЫ всесоюзной научно-технической конференции по применению радиационной и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Изотопы и излучения в химии». Изд. АН СССР, 1958; «Сборник работ по радиационной химии». Изд. АН СССР, 1955.

「林均勇譯 王弘立校」

化学上应用核辐射的展望

密特維捷夫

С. С. Медведев, *ИЗОТОПЫ И ИЗЛУЧЕНИЯ В ХИМИИ*, 85—105 (1958)

随着核辐射源的出现,化学科学方面形成了一个新的领域——辐射化学。它的研究对象是高能辐射和物质之间相互作用的过程和同这过程相联系的化学反应。

研究由此而引起的一系列的新的问题定将扩大我们在这门科学方面的知识,那就是在热化学和光化学反应情况下很少碰到的化学过程;并且亦必将促进物理化学的发展。

辐射化学和光化学一样,对于化学科学的发展亦将起重大的作用。

辐射化学的实用意义在于:它是解决原子能发展过程中所提出的各种不同问题(探讨核辐射损害作用的防护方法和找寻在这种辐射下稳定的材料和体系)的科学基础,也是应用核辐射以实现有用的化学过程的科学基础。

这篇报告,将根据已有的辐射化学反应的试验研究结果,简要地考查利用核辐射使某些化学过程在实际上得以实现的可能性。

因为不同过程所消耗的能量是不一样的,所以从这个观点出发,为方便起见,把所要考查的过程分为二类:链式过程和非链式过程。

一、链式过程

从能量的角度来看,这些过程的特征是:较小的一份能量(热能,化学能,光能和核能)得到很大的化学效应。属于这类的有:聚合,有机化合物的氧化,卤化,链式分解过程(裂化)以及在辐射作用下在分子化合物中所引起的某些保留过程(ороворкой процессы)(见后)。

1. 辐射聚合

在有关辐射对于链式过程的作用的不同问题中间,链生成反应(引发反应)的机理问题特别值得注意,因为正是在这些反应里表现了辐射作用的特点。

由于链式聚合过程已经被了解得很多,所以它是作类似研究的最合适的对象之一。此外,在实际应用核辐射的总的问题上,辐射聚合由于它的重要性和成熟的程度,在这类过程里就占有首要地位。

我们^[1]和在国外进行的研究^[2]表明,辐射聚合过程以自由基链式机理进行。链的发展,断裂和传递决定于同一的自由基聚合作用规律,而与引发的方法无关:如光引发,辐射引发(γ 射线, α 和 β 粒子),过氧化物引发,重氮化合物引发,氧化还原体系引发等等。

辐射化学过程中决定于辐射类型的某些特点(如在游离的粒子或光子通过区域的离子浓度,活性粒子在空间的分布等等)对于这些反应也同样没有影响。

特别应该指出,用聚合的辐射引发进行的大量研究并没有在辐射化学的条件下,在任

何明显的程度上实现过离子反应鏈。看来这是由于离子的寿命太短的緣故 (10^{-13} — 10^{-10} 秒)。虽然这和进行基本步驟 (элементарный акт) 的时间相适应,但对鏈的发展来說是不够的。

放射性輻射作用下自由基产生的詳細机理,除了少数最簡單体系而外,到目前为止,还不是完全清楚的。

已經知道,当輻射对物质起作用时,同时生成离子和激发分子。和光激发作用相似,当飞袭而来的带电粒子和介质起直接作用的时候生成較低的能态。由于生成的阳离子直接俘获一个电子或者俘获一个阴离子的結果才生成具有較高激发度的分子。

激发分子对在电离輻射作用下从不饱和有机化合物(单体)生成自由基的过程起着重大的作用。指出在光引发和輻射引发时鏈式反应进行的相似規律的一系列事实証明有利于这种想法。

以下的两个例子可以作为这种相似性的明显例証。

X. C. Багдасарьян 及其同事^[1,5,7]曾經指出,在光或輻射化学条件下具有小的固有效率的单体,如苯乙烯的光或輻射化学聚合的速度因四氯化碳的存在而增高。

乙烯丁基醚的光化学和輻射化学聚合在有或沒有四氯化碳存在下都不显著地进行。但是在四氯化碳的介质中在光或 γ 光子輻照时引起四氯化碳和乙烯丁基醚的有效的鏈式自由基加成反应。

这些过程的速度与混合物組成間关系的特点在于它的曲綫具有特別明显的最大值(图1及2)。同时,已經在实验上确定,所找到的关系和引发作用直接有关而与以后的鏈的发展和断裂反应无关。

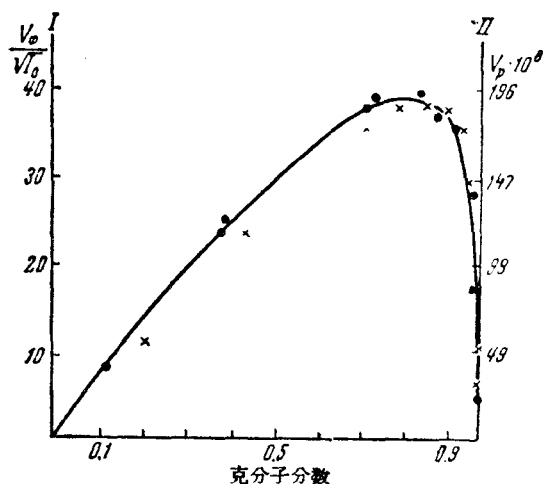


图1 苯乙烯在四氯化碳溶液中的聚合速度和苯乙烯在混合物中克分子分数的关系
I——光化学引发(·); II——輻射(γ 射线)引发($\times$) ($I = 1.7 \cdot 10^{18}$ 电子伏特/升·秒)

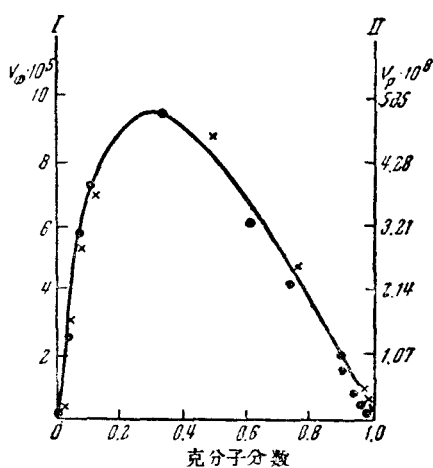
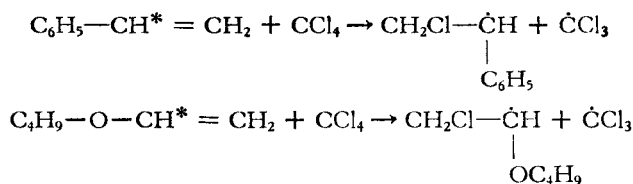


图2 四氯化碳和乙烯基醚的加成与乙烯丁基醚的克分子分数的关系
I——光化学引发(·); II——輻射(γ 射线)引发($\times$) ($I = 0.695 \cdot 10^{18}$ 电子伏特/升·秒)

在把輻射过程的点(例如最高点)光过程相应的点結合起来的时候,两条曲綫实际上是重合的。这样的重合并不是出于偶然,因为两个在性質上不同的鏈式过程(聚合加成反应)出现了同样的关系。

如果我们考虑到,在考察范围内的光 ($\lambda = 303 \sim 313$ 毫微米) 并不为四氯化碳所吸收,那末两种键式过程中光的引发作用应该是激发单体分子和四氯化碳分子间的一种特殊的反应,它导致自由基的发生^[5]:



在 γ 辐射的引发下,除了那些反应而外,如同在相应的光过程中一样,还进行着反应 $\dot{\text{CCl}}_3 \rightarrow \text{Cl} \cdot + \dot{\text{CCl}}_2$, 虽然这个反应改变了速度的绝对值,但是并不影响反应与混合物组成关系的特征. 这个关系对乙烯丁基醚而言,可以用一个方程式来表示,它假定引发速度和混合物的每个组成的自由基的辐射化学产率有一个比例的关系(加成作用规则)^[6].

放射性辐射作用于单个未饱和化合物时,除了熟知的为类似的光过程所特有的三重态的作用外,激发分子由于离解反应还生成自由基. 这类辐射作用的特点是产生不受通常光化学限制的状态(光学上的《禁区》的跃迁). 比较某些单体的自由基产率(表 1)就可以看出,在 γ 光子辐射下自由基产率受单体的结构的影响比在紫外辐射下的要弱得多;因此在相应单体系列中单体根据相对效果的排列次序亦是各不相同的.

表 1 某些单体在光引发和辐射引发下的自由基产率
(以质量为单位)

单 体	G_R	相 对 值 $G_R = 1$ (以苯乙烯为单位)	测 定 方 法	文 献	β^*	相对值 $\beta = 1$	文 献
苯 乙 烯	0.4	1	聚 合	[1]	0.001	1	[8]
	0.6		聚 合				
	0.6		ДФПГ 化 合	[8]			
甲基丙烯酸甲酯	4.0	8	聚 合	[1]	0.12	120	[8]
	7.0	14 *	聚 合	[8]	—	—	—
	5.5	11	ДФПГ 化 合	[8]			
丙烯酸甲酯	—	—	—	—	0.13	130	[8]
乙酸乙烯酯	8.0	16	聚 合	[1]	0.003	3	
α -甲基苯乙烯	—	—	—	—	5×10^{-3}	5	[8]
异戊二烯	—	—	—	—	1×10^{-1}	1×10^{-1}	[8]
丁酸乙烯酯	4.8	9.6	ДФПГ 化 合	[6]	不 聚 合		[5]

* β ——自由基数/吸收光子数, λ ——303—313 毫微米, G_R ——自由基数/100 电子伏特, ДФПГ 化合: 二苯联胺苦味酸酯化合 (присоединение дифенилпикрильдиразола)

电离辐射用作自由基发生器而表现出来的特性对于在光化学上不具活性因而用作光化学体系惰性稀释剂的有机化合物表现特别显著. 目前已经获得了一系列完全可靠的碳氢化合物自由基产率的数据,其中一些数据列于表 2.

这些数据表明,芳烃化合物的效果最小,如在苯环上引入烷基可使效果增高;烷烃的效果更高,平均 6.5—7.8 自由基/100 电子伏特,而且与化合物的结构(例如正构,支链,环状)关系不大.

表2 有机化合物辐射分解的自由基产率

化 合 物	G_R	测 定 方 法	文 献
苯	0.75	ДФПГ 化 合	[8]
苯	0.66	I ₂ 化 合	[9]
苯	0.72	ДФПГ 化 合	[10]
甲苯	2.36	I ₂ 化 合	[9]
邻-二甲苯	2.45	I ₂ 化 合	[9]
乙苯	2.82	I ₂ 化 合	[9]
正戊烷	7.9	I ₂ 化 合	[9]
异戊烷	7.2	I ₂ 化 合	[9]
正壬烷	7.4	I ₂ 化 合	[9]
环己烷	5.9	I ₂ 化 合	[9]
	6.4	ДФПГ 化 合	[8]
乙酸甲酯	7	ДФПГ 化 合	[8]
乙酸甲酯	7	ДФПГ 化 合	[10]
氯仿	24.6	ДФПГ 化 合	[10]
四氯化碳	22	ДФПГ 化 合	[6]

用各种方法所得到的有关其他有机化合物的数据的可靠性较差,甚至常常彼此相差很大。研究这些数据所得到的结论是,醛、酮、醇类化合物的自由基产率超过烷烃化合物,而四氯化碳和氯仿则可以达到 22—24 自由基/100 电子伏特吸收能。

由此可见,在电离辐射作用下各种有机化合物的自由基产率比许多单体的自由基产率要大得多。将这些有机化合物用作溶剂或添加剂是提高辐射聚合作用效能(敏化作用)的途径之一,特别是适合于那些在单独状态下由于引发困难而聚合作用缓慢的单体。A. Chapiro^[3]的苯乙烯辐射聚合工作从实验上指出了溶剂的类似的加速作用。Chapiro 认为他所研究的溶剂根据其其对苯乙烯聚合作用的影响可以依次排列如下:苯<庚烷<环己烷<苯胺<丙酮<二乙胺<醇类<CCl₄。

这一敏化作用应用于乙烯的辐射聚合特别有意义。

乙烯在各种条件下(例如压力,温度,剂量)进行电离辐射聚合的大量研究^[11-13]表明,这一过程的速度相当低。乙烯的聚合热效应比其他单体的热效应高(22.3千卡/克分子),因此依据一级反应热效应和活化能之间大致为逆变性的假定^[16],应该认为乙烯聚合速度慢是由于引发效能小,并非是由于反应链生长速度低。

因此可以期望,乙烯在溶液中聚合要比纯乙烯进行聚合的结果好。

表3列举了 Л. Я. Карпов 物理化学研究所(参加的工作人员有 С. С. Медведев, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, М. К. Яковлева, Л. М. Межирова)利用 Co⁶⁰放射源的 γ 辐射作用于乙烯聚合过程的初步实验结果,这些结果完全证实了这一结论。

在乙醇、环己烷和正庚烷(15毫米)溶液中固态聚乙烯的产率和聚合速度超过相同条件下乙烯在气相中的 15—25 倍,表中列举的聚合速度是时间的平均值,聚合速度也许随作用时间而很快减低,这是因为溶液中乙烯的浓度在实验过程中很快下降,并且由此而使在某些情况下任意选定的辐照时间(连续辐照时间的长短)变得很不合适。

长达 12 小时以上的诱导期在这方面起着很大的作用,可是在相应的计算中却没有考

表3 乙烯在 $\text{Co}^{60}\gamma$ 辐射作用下的聚合
(1400 克当量源的活性, 强度 5.7×10^{15} 电子伏特/克·秒)

实验 序号 ^a	溶 剂	温度 (°C)	起始 压力	反应器中 乙烯的平 均浓度 (克/毫升)	辐射 时间 (小时)	聚合物中 总产量 (克)	乙 烯 的 转化速度 (%/小时)	剂		量	辐射化学产率 $G_{C_2H_4}$ 分子/100电子伏特	分	子	量
								电子伏特/克	10^{-20} 当量伦					
1	在气体中	20	48.7	0.103	52	0.211	0.113	10.9	18.7		110	70		0.05
2	乳液(3% MK ^B 水溶液,15 毫升)	20	51.5	0.115	58	0.220	0.19	11.9	20.5		160	70		0.05
3	甲醇(15毫升)	20	50.7	0.260	63	5.19	1.7	14.4	25.0		477	26		0.15
5	丙酮(15毫升)	20	37.3	0.200	68	2.68	0.56	13.8	23.7		223	—		0.08
6	四氯化碳(15毫升)	20	44.5	0.190	68	558 ^c	1.3	12.9	22.0		110	低分子液体产物		
8	环己烷(15毫升)	16	50.5	0.179	39	5.50	2.85	7.3	12.5		800	20		0.18
9	庚烷(15毫升)	16	42.0	0.170	39	3.40	1.40	8.0	13.7		540	38		0.18
10	庚烷在 3% MK ^B 溶液中的乳液 (10毫升)	20	54.5	0.120	44	3.00	1.85	9.1	15.7		660	42 (在庚烷中) 200 (在乳液中)		
11	庚烷(15毫升) 和苯的混合物 (15毫升)	20	51.9	0.175	44	3.60	1.17	5.8	10.0		700	33		0.14
13	庚烷(5毫升)	25	49.0	0.171	12	0.00								
14	庚烷(5毫升)	24	49.3	0.147	12	0.00								
16	庚烷(5毫升)	25	49.0	0.112	45.5	1.67	0.74	9.5	16.0		364	—		0.17
17	庚烷(5毫升)	25	50.8	0.220	22.0	0.87	0.44	4.6	7.9		319	—		—
21	庚烷(5毫升)	25	49.7	0.129	36	1.01	0.58	7.53	12.9		550	—		0.08
22	气体	25	48.9	0.100	36	0.111	0.075	7.53	12.9		70	—		0.03

a: 实验 1—9 的反应器容量为 35 毫升, 实验 10—22 为 41 毫升。

b: 其中含有 2.01 克乙烯。

B: 平均组成为 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 磺酸钠盐混合物。