研究工作簡报

聚乙烯的紫外光光敏交联

聚乙烯是飽和的碳鏈高分子化合物，不能用化学方法进行交联，但能用高能輻射的方法进行交联[1]。

但进行高能輻射交联时所使用的剂量极高，达10^6—10^8倫琴，且高能輻射的能源亦难普遍建立。若能利用紫外光这种輻射进行交联，則輻射交联的方法当能在高分子改性加工时普遍使用。

Oster[2]曾提及可采用添加光敏剂的方法以聚乙烯进行光敏交联，但未見詳細报告。本工作即按照Oster的簡报，將高压法聚乙烯薄片进行紫外光的光敏交联，并采用了适当的研究方法以观察交联情况。初步研究結果表明，这种光敏交联的方法是一种非常經济有效的輻射交联方法，完全可以在高分子工業中应用。*

(1)实驗所采用的聚乙烯試料为高压法所制，測得的粘均分子量为69,000。用模压法制成薄片。

所选用的光敏剂为二苯甲酮与二苯胺[2]。將其溶于苯中后使聚乙烯吸收，然后再將苯蒸去。

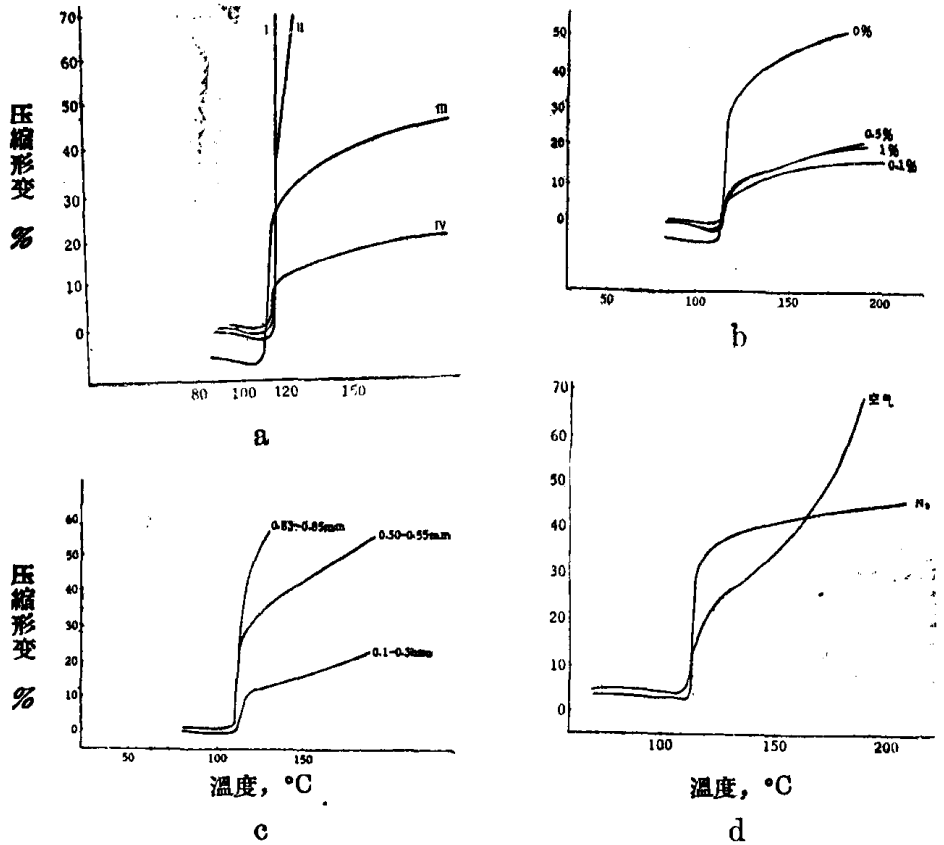
紫外光光源为Philips TUV杀菌灯(15 w, 254 mμ)。以三根杀菌灯管構成边長为12cm的正三角棱形，將聚乙烯薄片封于充滿氮气的廢紫外灯管中后置于兩个杀菌灯管的中間，在空气恆溫箱中于70°±0.2进行双面輻照。

檢查交联程度的方法采用了热-机械法[3]与溶解度法。[4]

进行了光敏剂的比較、光敏剂的含量、周圍气体以及薄片厚度的影响、輻照时間的变量等条件試驗。

(2)无任何交联的聚乙烯的典型热-机械曲綫如图1-a-I，当溫度升至聚乙烯的熔点(115°)后即在定荷重下迅速发生形变。当热-机械曲綫的上段向下弯曲时即表示在聚乙烯中存有交联，其时已自粘流态轉变为橡膠态。

由图1-*a*显示，在二苯甲酮与二苯胺这兩种光敏



a. 含不同光敏剂的聚乙烯經輻照后的热机械曲綫(聚乙烯平均厚度0.38*mm*) *I*. 未經輻照的聚乙烯样品(含二苯胺1%) *II*. 輻照8小时样品(含二苯胺1%) *III*. 未含光敏剂輻照5小时的样品 *IV*. 輻照5小时的样品(含二苯甲酮1%)。

b. 光敏剂(二苯甲酮)含量不同的聚乙烯的热机械曲綫(样品平均厚度0.38*mm*，輻照5小时)。

c. 厚度不同的聚乙烯薄片的热机械曲綫(含二苯甲酮1%，輻照1小时)。

d. 在不同气体下的聚乙烯的热机械曲綫(平均厚度0.38*mm*，含二苯甲酮1%)。

图 1

剂中，以前者的效果較佳。二苯甲酮的克分子消光系数的最大值适位于254mμ附近[5]，在該波長的紫外光輻照下能有效地产生自由基[6]，从而引起聚乙烯的交联。光敏剂的含量为聚乙烯量的0.1—1%时，在同一輻照时間下对交联程度的影响不大(图1-b)，这一現象与光化学的特征相符，即与反应物的起始濃度无关。而薄片的厚度則有极大的影响(图1-c)，这当与紫外光在聚乙烯中的透光率有关。

至于空气的存在則对光敏交联不利，在热曲綫上反映出有氧化裂解的作用发生(图1-d)。

* 待本文写就后，見报載在英国高分子工業中已經采用了紫外光交联的方法。

(3) 光敏交联的程度主要取决于輻照时間。在同一光敏剂含量、同一厚度的聚乙烯薄片于氮气保护下进行輻照时間的变量試驗时，在热-机械曲綫(图 2)上显示出輻照时間愈長則压縮形变愈小，半定量地表示了交联程度愈剧。当溫度达 250° 时尙保持在橡膠态，且无熔化或裂解現象。

定量表示交联程度方法之一是測定聚乙烯的溶解度。未經輻照的聚乙烯在沸騰的甲苯中是完全溶解的，发生交联至某一程度后卽有不溶的凝膠。測定了輻照时間不同的凝膠量 (g)。以溶膠量 ($s=1-g$) 对时間 (t) 作双对数图綫时，$\lg s$ 对 $\lg t$ 成一近似綫性的关系(图 3)。这就是光敏交联的特征。

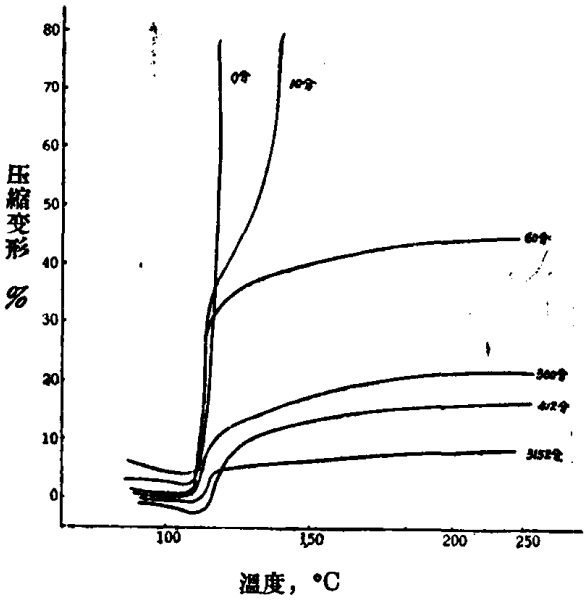


图 2 不同輻照时間的聚乙烯的热机械曲綫(平均厚度 0.38mm, 含二苯甲酮 1%)

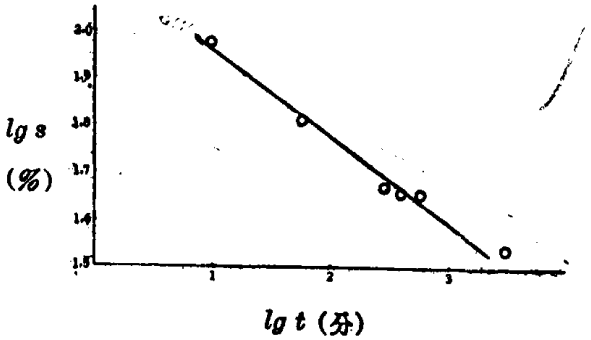


图 3 溶膠量(s)与輻照时間(t)的关系

(4) 关于光敏交联过程中的分子量变化以及光敏交联的机構，現正繼續进行研究中。

这一光敏交联的方法，尙可扩充至其他碳鏈高分子化合物中。

錢保功　姜炳政*　侯恩鑑*
(中国科学院应用化学研究所)

1958年 9 月 1 日

*东北人民大学化学系；1958 年度毕業論文的一部分。

[1] 参見：錢保功，科学通报，1 期 1 頁(1958).
[2] Oster, G., J. Polymer Sci., 20, 185 (1956).
[3] 徐紀平及錢保功，高分子通訊，2, 13 (1958).
[4] Baskett, A. C., "International Symposium on Macromolecular Chemistry, Milan-Turin, 1954", p. 379.
[5] Friedel, R. A. and Orchin, M., "Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds", No. 140.
[6] Glazebroke, H. H. and Pearson, J. G., J. Chem. Soc., 589 (1939).

水稻田的新肥料——蓝藻肥料

中国科学院水生生物研究所在总路綫光輝的照耀下，苦战半年，已經为我国面积广大的水稻田，找到了一种很有希望的新的生物肥料——蓝藻肥料。

有些蓝藻和固氮細菌一样，能將空气中游离的氮素固定下来，成为藻体內的有机氮。但一般好气性的固氮細菌，在水田里生長不好，而这些蓝藻却能在水田中生長繁殖。它在生活时便將体內部分的有机氮分泌出来，当藻体死亡分解时更把大量的氮肥溶解在水中土中，成为水稻能利用的氮肥。在全国农業大跃进的形势下，肥料是增产的关鍵之一，开辟新的肥源具有重大的經济价值。蓝藻的生活能力較强，条件合适时，甚至可以不需要每年施放，它在水田中自然繁殖，这样就可以成为理想中的"万年肥"了！

在外国进行蓝藻固氮作用研究的有英、美、日本，印度等。日本的渡边篤等自 1941 年开始研究工作，找到了 12 种固氮蓝藻，其中固氮量最高的小單枝蓝藻 (*Tolypothrin tenuis*) 已經进行了大田試驗，并且已經証实了在稻田中施放蓝藻肥料后，产量可以逐年上升，第四年可以增产 21.8%。

半年来，我們在湖北、湖南、江西等地采集了不少标本，从分离培养、灭菌培养、水稻盆栽試驗等几个方面齐头并进地进行工作，日夜苦干，克服了各种困难，已經在国庆节以前找到了四种固氮蓝藻，其中一种 636 号的固氮能力最高，在 100 毫升缺氮培养基中，在灭菌条件下，生長繁殖四天的固氮量为1.01毫克。在一般試驗过程中，經过灭菌处理，蓝藻在开始时是繁殖得較慢的，但是我們的固氮蓝藻在最初四天就長得很快，若是繁殖 60 天后，固氮量將显著地超过日本渡边篤的成就(日本的渡边篤的試驗結果，在100毫升同样的培养基中，繁殖 60 天，固氮量为 9.6 毫克)。同时，我們的水稻盆栽試驗中，施放蓝藻肥料的水稻与不施放蓝藻肥料的对照盆比較起来，也能看出明显的效果。因此蓝藻肥料的效果是肯定的。它將为我国水稻田开辟新的肥源，为增产提供有利条件。

虽然我們在半年內取得了一定的成績，超过了日本的水平，同时也开始在大田进行試驗，但我們决心要爭取在更短的时間內，找出最簡單最經济的大量培