高分子輻射化学的进展

錢保功

（中国科学院应用化学研究所）

一 緒言

在六十年代中，随着原子能和平利用事業与高分子事業的發展，自 1952 年开始利用原子堆輻射使聚乙烯交联后，在高分子化学与輻射化学的交界处遂展开了有关高能輻射对高分子化合物或单体的影响的研究工作。現正不断进行着总結[1—4]，显示着高分子化合物的輻射化学的开端。

这項新兴的研究工作具有两方面的意义[5]。其一是在高分子工業方面，开創了輻射化学加工或輻射化学合成方法以制造高分子材料的新途徑。例如，聚乙烯的輻射交联已在工業中实际应用，而橡胶的輻射硫化、塑料的輻射接枝共聚以及单体的輻射聚合都已有工業应用的可能性。其二是在輻射防护方面，根据高分子溶液与生物組織的相似性以研究輻射效应，其結果对于生物对輻射的防护可以作出一定的貢献；这对宇宙飞行也具有直接的意义。

在高分子輻射化学工作中所应用的能源[1]，有波长極短的电磁波，如 γ-射綫或 X-射綫；有高能質点，如 β-射綫或加速的电子，带正电荷的 α-質点、質子或氘子，慢速或快速的中子等。这些輻射可由原子核反应器、發生机或加速器、放射性同位素、原子裂变产物等方面获得。这些类型的高能輻射，其对高分子化合物或单体的效应，現已証明不論能源如何但其效应是相似的。效应的大小主要取决于剂率及剂量。这样，高分子輻射化学工作就不大受到能源的限制。

在所研究的对象方面，典型的塑料、橡胶与纖維等綫鏈型高分子化合物已进行过或多或少的研究，其中对于聚乙烯、聚二烯类及聚乙烯基类等高分子固体或高分子溶液的輻射交联与裂解所进行的工作比較多。此外，对于乙烯及乙烯基类单体的輻射聚合、聚乙烯基类及聚二烯类高分子化合物的輻射接枝聚合所进行的工作也比較多；而对于丙烯醯胺类結晶单体的固相輻射聚合，尤引起了較大的注意。

从多种能源对多种高分子化合物或单体的影响的研究工作中，所涉及的基本科学問題有下列三方面：(1) 化学結构与高能輻射效应之間的关系；(2) 由高能輻射所引起的物理-化学变化以及变化的机构；(3) 由物理-化学变化在結构上所造成的改变，以及由而在物理-机械性能方面所导致的改变。

在本文中，即拟根据上述三方面，按照单体的輻射聚合、高分子化合物的輻射交联与裂解，以及高分子固体在輻照后結构与性質的改变等三部分进行簡单的总結，并試圖指出目前所存在的主要問題。

二 单体的輻射聚合

高能輻射对不飽和有机物的效应主要是發生聚合作用[7]。炔类中的乙炔、烯类中的乙烯及异丁烯、二烯类中的丁二烯及甲基丁二烯、乙烯基类中的苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、氯乙烯、乙酸乙烯酯以及丙烯腈与丙烯醯胺等熟知的单体，可在純粹的或混合的情况下在气相、液相或固相中进行輻射聚合。此外，对于不能用通常方法进行聚合的单体，如全氟的丙烯腈及丁二烯，現已能用輻射方法进行聚合。

輻射聚合所需的剂量，一般約为10^5-10^8rep.(倫琴当量*)，視单体不同而异。

单体的輻射聚合性能 关于单体的化学結构与輻射聚合性能之間的关系，迄今仅有初步的定性結論，一般是借测定輻射化学的能量产率(G 值**)来比較的。

有机物的 G^R 值的测定，主要有两种方法[6,7]：消除法与聚合法。前者用一外加的自由基与由輻射作用所产生的自由基相結合而消除，后者則使所生成的自由基引發一聚合作用。現在，聚合法在高分子輻射化学中有所进展[8,9]，但仅对个别单体进行了测定，例如下表所示：

---

* 剂量的表示方法：(1) 倫琴，r.，专用于 X-及 γ-射綫，1r. 相当于每克空气吸收 83.8erg. 的能；(2) 倫琴(物理)当量，rep.，相当于每克生物組織或水吸收 83.8erg. 的能(实际吸收 93erg.)；(3) 国际倫琴，rad，相当于每克物質吸收 100erg. 的能。

** G 值——每吸收 100 eV 能量所产生($+G$)或所消失($-G$)的分子数目；表示自由基时可用 G^R。并再可注明能源，如 G_γ、G_β 等。

	G_γ^R		G_β^R
苯乙烯(S)	2.08(25°C)[9]	1.6(15°)[6]	0.22(30.5°)[8]
甲基丙烯酸甲酯（MMA）	36.0(25°)[9]	27.6(15°)[6]	3.14(30.5°)[8]
G^R(S)/G^R(MMA)	1:17.3	1:16.9	1:14.3

从上述三对数据中，仅可說明苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的相对聚合性能，即后者所产生的自由基数目約为前者的16倍。

再参照其他有机物的 G^R 值，Chapiro 与Magat等[7]对 G^R 值与有机物結构之間的定性关系所得到的初步結論是：芳烃化合物最稳定，再則是共軛双鍵体系，而引入烷基后稳定性即告降低；环烷的 G^R 值較烷烃的为高。当引入能生成負离子的原子（O,X等）后，G^R 值显著增高，但这类原子的累积仅使 G^R 稍稍提高。

这一定性的結論，对于輻射共聚、輻射溶液聚合及輻射防护等具有直接的意义。

輻射聚合的反应机构及动力学

(1) 烯烃类单体：气相聚合——气体烯烃类經輻照后能产生液体产物及少量的他种气体。二烯类单体的聚合性能，較单烯类易于聚合。

乙烯的 α-及 β-輻射聚合，其能量产率不高，动力学分析不能显示其为一典型的鏈鎖反应[10]。但乙烯的 γ-輻射聚合則具有鏈鎖反应的特征[11]。关于这种鏈鎖反应的引發机构是否为自由基型的曾有过爭論。Hayward 及 Bretton[11]的动力学研究在大体上解决了这一爭論，提出了群团-鏈鎖反应的复合机构，这可用作气相輻射聚合的代表。

按照二氏在室温时将乙烯用 γ-射綫引發的聚合，至少包括在动力学上相互独立的两部分。第一部分是不被氧所阻聚的，其离子对产率 $(m/n)^*$ 为5，与群团反应相当（以 M 表示单体）：

$M \overset{aI}{\rightsquigarrow} M^+ + e$ (1-i)，生成一对离子

$M^+ + (b-1)M \longrightarrow [bM]^+$ (ii)，群团的形成

$[bM]^+ + e \longrightarrow M_b^*$ (iii)，群团的中和

$M_b^* \longrightarrow 2R\cdot$ (iv)，生成自由基

随后，第二部分則是为氧所强烈阻聚的，显示出为自由基所引發的鏈鎖反应，包括一級引發及双基終止的机构（以 P 表示聚合物）：

$R\cdot + M \longrightarrow RM\cdot$ (1-v)，一級引發

$RM\cdot + (n-1)M \overset{k_p}{\longrightarrow} RM_n\cdot$ (vi)，鏈的增长

$RM_n\cdot + RM_m\cdot \overset{k_t}{\longrightarrow} P$ (vii)，双基終止

根据这一反应机构的动力学方程式，聚合总速率可表示如下：

$$-\frac{dM}{dt} = b[aI][M] + k_p\left[\frac{aI}{k_t}\right]^{1/2}[M]^{3/2}$$

即群团反应部分的速率系与剂率 $[I]$ 成正比，而鏈鎖反应部分則与 $[I]^{1/2}$ 成正比，式中 a 为比例常数。从而可推导得离子对产率 $(m/n = (-dM/dt)/[aI][M])$。实验結果証明了这一复合机构，如圖1所示。

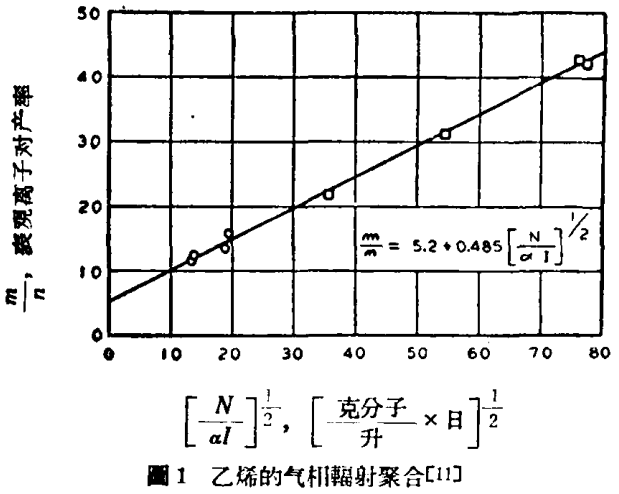


圖1 乙烯的气相輻射聚合[11]

(2) 乙烯基类单体：液相聚合——乙烯基类单体一般能在液相中进行聚合。所得的高分子化合物与由通常方法所得者無显著的不同，但高能輻射对高分子化合物尚有交联或裂解的效应（見后）。

乙烯基类单体的輻射聚合反应，由其高的能量产率表示其反应机构是鏈鎖反应型的，由苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯的輻射共聚結果（聚合物中两者之比接近1:1）則証明这是为自由基所引發的[12,13]。但对于异丁烯的輻射聚合，也有認为是陽离子机构的[13-a]。

按照 Chapiro 及 Magat 等[7,14]，無論在本体中（圖2）或溶液中（圖3）进行輻射聚合的自由基机构，都可用下列反应式表示之（M—单体，S—溶剂）：

$\left.\begin{matrix} M \overset{I}{\rightsquigarrow} \\ S \rightsquigarrow \end{matrix}\right\} R\cdot$ (2-i)，生成初級自由基

$R\cdot + R\cdot \overset{k_2}{\longrightarrow} RR$ (ii)，初級自由基的再結合

* 离子对产率(m/n)——在輻射化学反应中于同一时期内参与反应的分子数目(m)与所生成的离子数目(n)之比。这是群团理論的定量表示方法。

$$R\cdot + M \xrightarrow{k_3} RM\cdot \qquad \text{(iii)，鏈的引發}$$

$$RM\cdot + (n-1)M \xrightarrow{k_p} RM_n\cdot \qquad \text{(iv)，鏈的增長}$$

$$RM_n\cdot + RM_m\cdot \xrightarrow{k_t} P \qquad \text{(v)，双基終止}$$

$$RM_n\cdot + R\cdot \longrightarrow P \qquad \text{(vi)，为初級自由基所終止}$$

当根据这一反应机构进行动力学分析时，必須考慮到自由基的消失即鏈的終止方式。这就联系到液相聚合中的两种具体情况：所生成的聚合物溶于反应体系（单体或单体-溶剂）中者与不溶于反应体系中者。前者的終止方式以反应（v）为主，例如苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯的本体聚合或有机溶液聚合、丙烯醯胺的水溶液聚合等；后者的終止方式以反应（vi）为主，例如丙烯腈或氯乙烯的本体聚合、丙烯腈的水溶液聚合等。

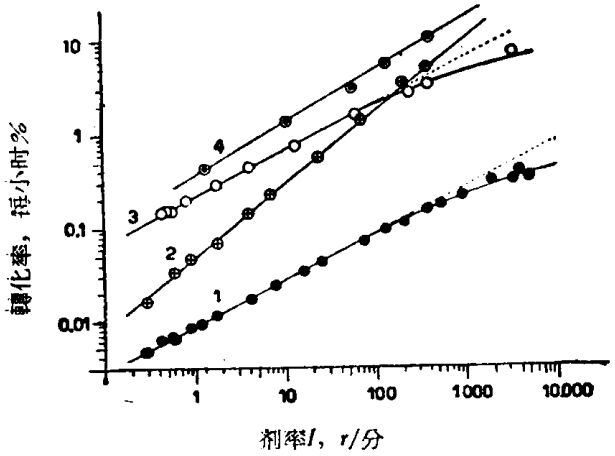


圖2 乙烯基类单体的本体輻射聚合[14]
1. 苯乙烯，　2. 丙烯腈
3. 甲基丙烯酸甲酯，4. 氯乙烯

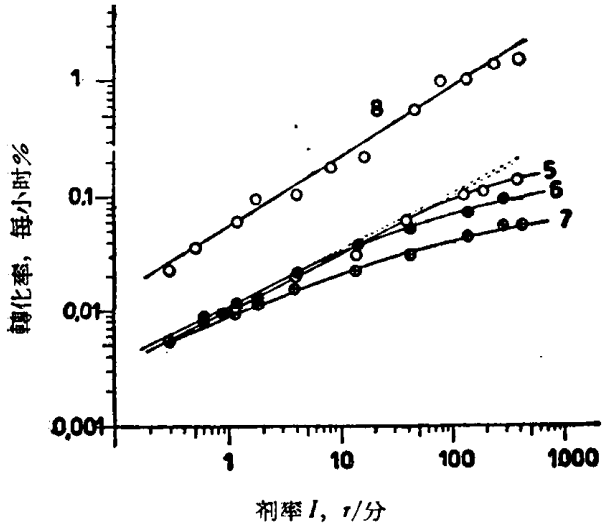


圖3 苯乙烯的溶液輻射聚合[14]
5. 40%(克分子)苯乙烯，甲苯溶液
6. 20%苯乙烯，甲苯溶液
7. 10%苯乙烯，甲苯溶液
8. 10%苯乙烯，丙醇溶液

在聚合物溶于反应体系的情况下，聚合总速率（V）可表示为

$$V=\frac{-dM}{dt}$$

$$=\frac{k_p}{k_t^{1/2}}[M]^{3/2}[\phi_M I]^{\frac{1}{2}}\left\{1+\frac{\phi_S[S]}{\phi_M[M]}\right\}^{\frac{1}{2}}$$

式中 ϕ_M 及 ϕ_S 各为与单体及溶剂能量产率有关的常数。这一方程式只有当以終止反应（v）为主（(ii) 及 (vi) 略而不計）时始成立，即 $V\propto[I]^{1/2}$；但若終止反应系由于初級自由基的作用时（(ii) 及 (vi)），即漸变得与剂率無关，如圖2及下表所示。

在聚合物不溶于反应体系的情况下，聚合总速率不再服从 $[I]^{1/2}$ 定律，而应大于聚合物溶于反应体系的速率，如圖2、3及下表所示。

自由基的消失	$V\propto[I]^x$	例
①反应(v)为主，(ii)及(vi)略而不計；达到稳恒态	$x=\frac{1}{2}$	聚合物溶于反应体系（低剂率）—圖2-(1)及(3)
②反应(v)及(vi)共存	$0\leqslant x\leqslant\frac{1}{2}$	同上（高剂率）
③反应(ii)及(vi)为主，(v)略而不計；达到似稳恒态	$x=0$	同上（極高剂率）
④仅有反应(vi)；且达不到似稳恒态	$\frac{1}{2}<x<1$	聚合物不溶于反应体系—圖2-(2)及(4)，圖3-(8)

在这一反应机构中所涉及的自由基达不到稳恒状态的問題，在鏈鎖反应中尚系一具有普遍意义的新問題[15]。此外，在非均相与均相的輻射聚合过程中，皆曾發現輻照停止后的后聚合效应現象[16]，現尚不了解其原因。再則，用分子量分布驗証輻射聚合反应机构的理論推导与实驗工作，尚未發現有关的文献。

(3) 丙烯醯胺类单体：固相聚合——在輻射聚合中最特出的發現是在固相中能进行聚合[17-19]。例如丙烯醯胺在其熔点下不能用通常方法进行聚合，而能用γ-射綫进行輻射聚合。聚合速率随温度的降低而降低，至低温（-18°C）时則無显著的聚合，除非将輻照过的固体加热至室温。这說明自由基是被"冻結"住的，因此具有后聚合效应并可用作引發剂。

关于固相聚合的反应机构現尚不十分明了。現仅知：从聚丙醯胺的分子量在相当范圍內不依賴于剂率推知系一級反应；聚合速率与剂率（輻射强度）成正比而与剂量（輻射能量）無关；活化能之值与在液相中为自由基所引發的、双基終止的鏈鎖反应之值相同。

自由基的来源也可能来自聚合物，因单体中不飽和鍵的存在能使双鍵稳定。至于单体的結晶結构，則随聚合的进行而消灭，但聚合物仍能保持結晶单体的外形。

輻射聚合的特例——这也是輻射聚合的近期發展。

(1) 輻射調（节）聚（合）——当在聚合反应体系中存有大量調节剂（一般是活性溶剂 $X\cdot Y$，如 Cl·CCl_3）时，能經鏈轉移作用将聚合物調节至适当的长度，并在鏈的两端結有調节剂的基团，如 $X-(M)_n-Y$ ($n=2,3,\cdots$)。以往将乙烯用自由基引發进行調聚作用，研究得相当成功。

最近，Медведев[20] 开始用高能輻射引發乙烯的調聚作用。如将乙烯置于水中，并添加 CCl_4，由于这些溶剂能有效的产生自由基，遂将乙烯的聚合作用引發起来并进行調聚作用，从而可在較低温度时得到大量的低聚物。

(2) 輻射接（枝共）聚——将某一单体在另一高分子化合物上进行接聚，通常可用化学方法或机械方法使高分子鏈上产生能引發单体聚合的活性中心。这样的活性中心也可将高分子固体經輻照而得到（見后）。

鑒于甲基丙烯酸甲酯的 G^R 值大于苯乙烯者，故可在聚甲基丙烯酸甲酯上将苯乙烯进行輻射接聚[9]。这可应用到許多对的高分子-单体体系上，或将高分子在单体中溶解后或溶脹后进行接聚，或在高分子固体表層上进行接聚。在后者的情况下，固体（薄片）的厚度及剂量对接聚的速率有很大的影响[21]，如圖 4 所示。

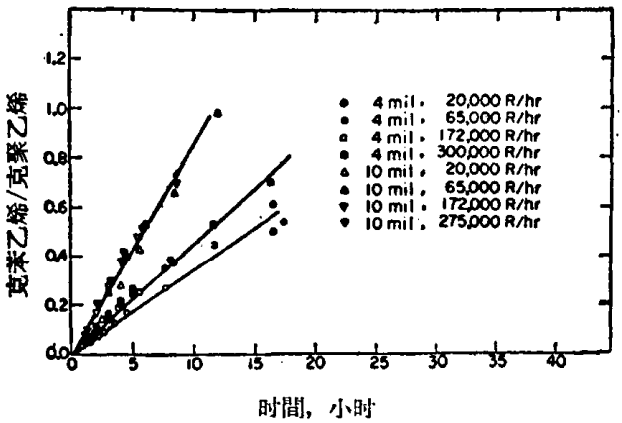
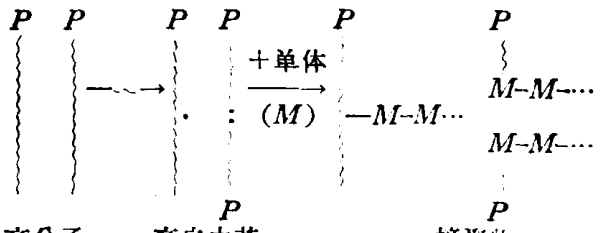
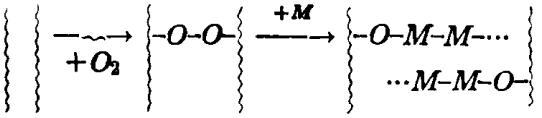


圖 4 聚乙烯～苯乙烯的輻射接聚，膜片厚度及剂率的影响[21]

Chapiro[22]对輻射接聚所提出的自由基机构，可示意如下：



当有空气存在时，則發現这种聚合作用是通过过氧化物的分解而引發的[22,23]：



同时，在接聚过程中亦生成单体本身的均聚物，这是由于所产生的过氧化氫物所引發的。

由于单体系溶脹在高分子內而进行接聚，故尚有单体的扩散与凝胶效应两个因素，使得接聚的总活化能成为温度的函数[23]。

接聚物具有特殊的物理-机械性能[21]。

輻射聚合的优缺点及特殊应用——輻射聚合是最有發展前途的聚合方法之一。这首先可与藥剂引發的聚合相比較[7,12]。一方面是与光引發聚合的共同处：如聚合可在較低温度下进行，聚合速率受温度的影响較小；可以同时增加聚合速率及鏈长；可以無外加物引至高分子鏈端等。末一点对于制造不希望杂有电解質的高分子化合物时，如高度絕緣材料与人造血浆等尤具特别的意义。

另方面是輻射聚合所特具的优点：如若干单体仅能用高能輻射进行聚合；高能輻射的吸收無选擇性且穿透力强，不甚受光学不均一性或不透明性的影响；且可在固相中进行聚合；再有是能源比較稳定。其中以固相輻射聚合与共聚以及与之有关的輻射接聚最有意义。此外，若利用丙烯腈在聚合过程中的浊度变化，尚可用作較灵敏的剂量計[24]。

但輻射聚合有其不利的条件：如人身需要防护；半衰期較短的放射性元素其能源的强度随时間而降低，核反应器內有一依賴于半徑的强度梯度，高能輻射的發生机器需要經常維护等。这些都是利用高能輻射时普遍遇到的不利条件。

三 高分子化合物的輻射交联与裂解

高能輻射对高分子化合物的效应，主要是交联或裂解，或两者兼有。研究得比較多的是碳鏈高分子化合物，如聚烯烃类、聚乙烯基类及聚二烯类，包括共聚物在內；其中以对天然橡胶及聚乙烯的系統研究开始得較早[25—27]。杂鏈高分子化合物中的聚酯类及聚醯胺类，以及有机硅高分子化合物等亦有所研究。对蛋白質的研究一般是生物輻射化学中的問題，不拟在本文中討論。

采用这些綫鏈型高分子化合物作为研究对象的原因与科学意义是[5,28]：其結构比較簡单且易用合成方法改变其組份与結构，在輻照后易于在結构与性能方面發生改变，且便于测出；其結果对于固体的輻射效应的一般規律能有所闡明，关于輻射对化学鍵的一般作用亦能借以了解。

輻射交联所需的能量，每一交联桥約需势能20—40 eV，或剂量10^6—10^7 rep.（聚乙烯及天然橡胶）；裂解所需的能量亦在同一数量級內。但对輻射極稳定的高分子化合物則不在此限。

高分子鏈的化学結构与輻射效应——总的說[5,26,27]，当碳鏈高分子化合物的鏈节結构中对$-CH_2-$为α-位置上至少有一个氫原子，如$(-CH_2-\underset{\underset{X}{|}}{CH}-)_n$的結构时，始能發生輻射交联，即借側鏈C-H鍵的断裂而使主鏈交联。但如为$(-CH_2-\underset{\underset{X}{|}}{CR}-)_n$的結构时，即發生主鏈C-C鍵的断裂而發生輻射裂解。实例如下表。这两种作用，也可偶而同时發生或先裂解而后交联。此外，在偶然的情况下尚有側基的脫裂；鏈側有苯核时尚可通过苯核进行交联[27-a]。

	交联：$(-CH_2-\underset{\underset{X}{|}}{CH}-)_n$	裂解：$(CH_2-\underset{\underset{X}{|}}{CR}-)_n$
碳鏈	聚乙烯，聚亚甲基	聚四氟乙烯
	聚丙烯	聚异丁烯
	聚苯乙烯*†	聚α-甲基苯乙烯
	聚丙烯酸甲酯	聚α-甲基丙烯酸甲酯△
	聚丙烯醯胺	聚α-甲基丙烯醯胺
	聚乙烯醇*	
	聚甲基丁二烯（天然橡胶）	
杂鏈	聚酯（滌綸）	纖維素
	聚醯胺（耐綸）	聚四硫化乙烯（聚硫橡胶）
	聚二甲基硅氧	

* 除交联外，尚有裂解。† 可通过苯核进行交联。
△ 除裂解外，尚有側基的脫裂。

除上述化学結构这一基本因素外，高分子鏈上取代基的極性、大小与立体因素、鏈中双鍵的位置等皆能發生影响。例如聚苯乙烯进行輻射交联所需的势能約为聚乙烯的一百倍[28]；又如双鍵的位置若近于十八碳烯的碳鏈的中央，交联所需的能量与十八碳烷的相等，而若位于鏈端时則仅需前者能量的60%[29]。

高分子固体中的輻射化学初級作用与次級作用

(1) 初級作用——与一般的輻射化学初級作用相同，当輻射通过高分子固体后，立即無規的發生电离作用与激發作用，如

$$\begin{matrix}H&H\\-C-C-\\H&H\end{matrix}\quad\rightsquigarrow\quad\left\{\begin{matrix}\left(\begin{matrix}H&H\\-C-C-\\H&H\end{matrix}\right)^{+}+e\\\\\left(\begin{matrix}H&H\\-C-C-\\H&H\end{matrix}\right)^{*}\end{matrix}\right.\qquad 3\text{-(i)}$$

这两种作用所需的势能，电离与激發所耗的各約占一半[30]。与这两种作用的同时或随后，能生成自由基：

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}H&H\\-C-C-\\H&H\end{matrix}\right)^{*}\\\\\left(\begin{matrix}H&H\\-C-C-\\H&H\end{matrix}\right)^{+}+e\end{matrix}\right\}\longrightarrow\left\{\begin{matrix}\begin{matrix}H&H\\-C-C-\\H&\cdot\end{matrix}+H\cdot\\\\\text{或}\begin{matrix}H&H\\-C\cdot+\cdot C-\\H&H\end{matrix}\end{matrix}\right.\qquad\text{-(ii)}$$

对于高分子化合物而言，对其輻射初級作用必須考虑到高分子系鏈型結构这一特点。Charlesby[31]指出，高分子化合物經輻照后，需要經过相当长的时間待所吸收的能量能自由通过高分子鏈，即时間允許重排后始能进行次級作用，如交联或裂解。其主要論据是聚异丁烯及聚甲基丙烯酸甲酯的主鏈的断裂势能强烈依賴于温度。

但总的說来，对于高分子輻射初級作用的机构还是不十分了解的。

(2) 次級作用——在初級作用中所生成的离子、激發分子与自由基，能导致一系列的次級作用。与交联作用或裂解作用的同时，尚伴有气体的發生、双鍵的形成、自由基的留存、导电度的增高等等。

对于高分子固体的輻射次級作用，必須考虑到鏈型高分子及固体这两个特点，以别于低分子及液体。因为分子是长鏈，遂有可能在鏈上發生活性中心的迁移，这种活性中心可能是自由基[32]，也可能是离子[33]。对于固体这一特点，使得碳氫鏈上氫原子的籠蔽效应更加显著，即虽然C—H鍵的化学鍵能大于C—C鍵者，但在輻射作用中C—H鍵却較C—C鍵更易断裂[26]。

这样，使得高分子固体的輻射次級作用的反应机构变得相当复杂。

輻射交联与裂解的反应机构及动力学——关于高分子化合物的輻射交联与裂解的反应机构中的根本問題——自由基型的还是离子型的，現尚有所爭論。大部分的理論与事实有利于自由基机构[31,34,35]，其中重要的証明是：輻照过的高分子化合物可用作聚合的引發剂，其聚合反应机构与普通自由基所引發的相同[36]；在順磁共振实驗中，証明确有自由基的存在[37]；此外，聚二烯类較之聚烯类难于进行輻射交联，很难用离子机构进行解釋，因前者的电离势能較后者为低。但在另一方面，則有若干迹象表明离子机构并不是不可能的[33]，特别是关于輻照过的高分子化合物中导电度暫时增高的現象，以及碳氫物在輻照后一些离子反应的絡續發現。

对反应机构所进行的动力学分析，仅在自由基机构方面进行了初步的理論探討。

(1) 輻射交联的自由基机构——在輻射交联过程中，最重要的事实是交联的密度系与剂量成正比而不与剂量的平方成正比，而每一个交联桥却需要将两个

高分子联結起来。在生成交联桥的同时，尚伴有氢气的發生与双鍵的形成，此外尚有支鏈的脫裂与主鏈的断裂。

現将 Charlesby[31]及 Pearson[31-a] 等对聚乙烯所提出的輻射交联的自由基机构簡述如下：

1) 氢的發生——高分子 (RH) 脫裂掉一个氢原子后即形成高自由基(R·)，

$$-CH_2-CH_2-CH_2-\xrightarrow{k_1}$$

$$-CH_2-\dot{C}H-CH_2- \;+\; H\cdot,$$

$$4(i), RH+Y\rightarrow R\cdot+H\cdot$$

(Y为根据剂率及初級作用的因素)

該氢原子若将另一个高分子上的氢原子吸走后即生成氢分子及另一个高自由基，

$$H\cdot+-CH_2-CH_2-CH_2-\xrightarrow{k_2}$$

$$H_2 \;+\; -CH_2-\dot{C}H-CH_2-$$

$$(ii), RH+H\cdot\rightarrow R\cdot+H_2$$

2) 双鍵的形成——两个高自由基若相互作用，可生成不飽和的 ($R=$) 与飽和的高分子各一个，

$$-CH_2\dot{C}HCH_2- \quad \xrightarrow{k_3} \quad -CH_2CH_2CH_2-$$

$$+ \qquad\qquad +$$

$$-CH_2\dot{C}HCH_2CH_2- \quad -CH_2CH=CHCH_2-$$

$$(iii)\quad R\cdot+R\cdot\rightarrow RH+R=$$

不飽和高分子中的双鍵已証明是反式次亚乙烯基(〉CH=CH〈)[32]，且無生成順式的迹象[35]，而其形成是可能經过活性中心的迁移机构的(見后)。

3) 交联的形成——Charlesby 認为两个高自由基若直接結合即可生成交联，

$$-CH_2\dot{C}HCH_2- \quad -CH_2CHCH_2-$$

$$+ \quad\longrightarrow\quad \Big| \qquad (iv')$$

$$-CH_2\dot{C}HCH_2- \quad -CH_2CHCH_2-$$

但 Pearson 則認为交联高分子 (RRH) 系通过反式次亚乙烯基而形成的，因这种基的濃度可达到一最大值而氢气的發生并不减低，即

$$-CH_2\dot{C}HCH_2- \quad -CH_2CHCH_2-$$

$$+ \quad \xrightarrow{k_4} \quad \Big|$$

$$-CH_2CH=CHCH_2- \quad -CH_2\dot{C}HCHCH_2-$$

$$(iv), R=+R\cdot\rightarrow RR\cdot$$

在交联高分子中所留存的自由基可借活性中心迁移至另一高分子而消灭，

$$-CH_2CHCH_2- \quad -CH_2CHCH_2-$$

$$\Big| \qquad\qquad \Big|$$

$$-CH_2\dot{C}HCHCH_2- \quad \xrightarrow{k_5} \quad -CH_2\dot{C}HCH_2CH_2-$$

$$+ \qquad\qquad +$$

$$-CH_2CH_2CH_2- \quad -CH_2\dot{C}HCH_2-$$

$$(v), RR\cdot+RH\rightarrow RRH+R\cdot$$

另一种交联桥——亚甲基桥，可通过次亚乙烯基的消灭而生成（見后，式6），

4) 支鏈的脫裂与主鏈的断裂——在輻射交联过程中所产生的低分子碳氢物，可能是由于支鏈的脫裂，

$$-CH_2\overset{R'}{\underset{|}{C}}H-CH_2-\longrightarrow R'\cdot+-CH_2CHCH_2- \qquad (vi)$$

$$H\cdot+-CH_2\overset{R'}{\underset{|}{C}}HCH_2-\longrightarrow R'H+-CH_2\dot{C}HCH_2 \qquad (vii)$$

主鏈断裂（裂解）的迹象可由已交联的聚乙烯凝胶經輻照后能生成溶胶而覚察，但其所占的比例不高。

对于輻射交联所进行的动力学研究，有从理論上推导的氢气、双鍵与交联的生成速率公式[33,39]。按照 Pearson[31-a] 所簡化的、通过次亚乙烯基而交联的机构，即当仅有上述反应 4-(i)—(v) 这五个基本步驟时，并假定自由基能到达稳恒态的情况下，当剂率恒定时，氢气、次亚乙烯基式双鍵、交联各与剂量(r)的关系为：

$$[H_2]=h\cdot r$$

$$[R\cdot]=[R\cdot]_{max.}\cdot(1-\exp.\{1-hr/[R\cdot]_{max.}\})$$

$$[RRH]=hr-[R\cdot]_{max.}\cdot(1-\exp.\{1-hr/[R\cdot]_{max.}\})$$

即 $[RRH]=[H_2]-[R\cdot]$

式中 $h=k_1[RH][Y]$

$$[R\cdot]_{max.}=(k_3h)^{1/2}/k_4$$

聚乙烯輻射交联的結果如圖 5 所示。

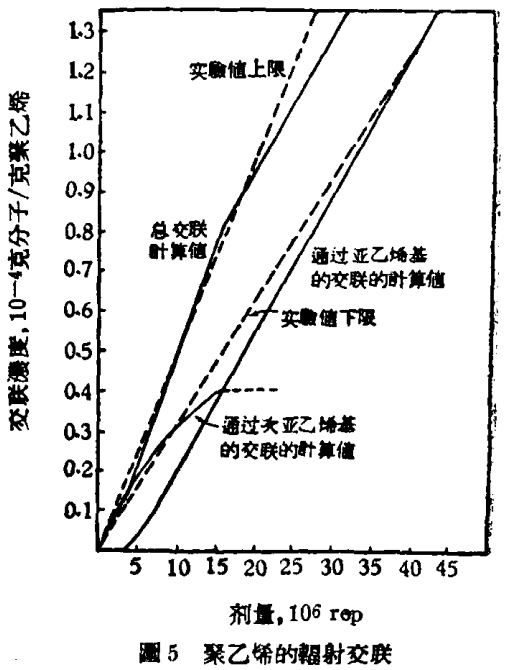
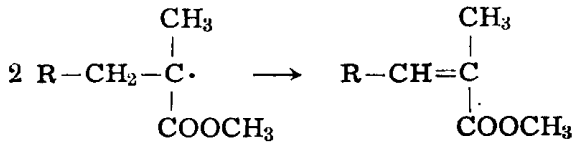


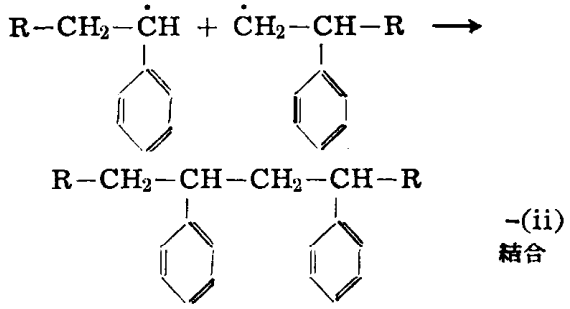
圖 5 聚乙烯的輻射交联

(2) 輻射裂解的自由基机构——高分子固体如聚甲基丙烯酸甲酯的輻射裂解的反应机构，与热裂解或光裂解的不同[31]，在这后两种情况下系經过鏈鎖反应式的解聚作用而生成大量单体，而在輻射裂解过程中，則無显著的单体生成，从分子量的改变中显現仅有一个鍵告断裂；且輻射裂解可远在这个体系的上限温度之下进行。

Charlesby[31] 等認为，高分子化合物的輻射裂解的反应机构可較滿意的用自由基机构进行解釋。如主鏈經 C-C 鍵的断裂生成自由基，因所生成的两个自由基就在紧邻，故可互相作用，或者是結合，或者是歧化。例如聚甲基丙烯酸甲酯主要是歧化，而聚苯乙烯則主要是結合[39]，故后者的裂解作用并不显著：

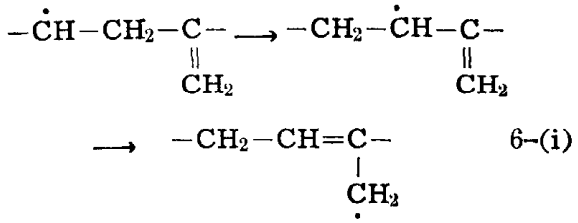


5-(i) 歧化



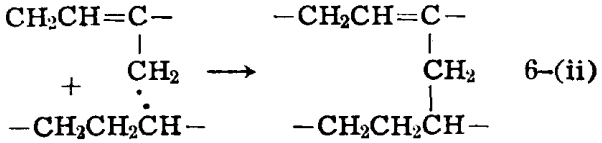
-(ii) 結合

(3) 活性中心的迁移机构——在聚乙烯中，已証明有少量的双鍵以亚乙烯基 (>C=CH$_2$) 的形式存在。在輻照过程中，这种双鍵的数量能告降低，而同时生成反式的次亚乙烯基 (⌒CH=CH⌒)。这已为紅內綫光譜分析所証实。为此，Dole、Keeling 及 Ross[32] 遂假設：在高分子固体中，自由基中心能借鏈上氫原子的無規傳遞而迁移，



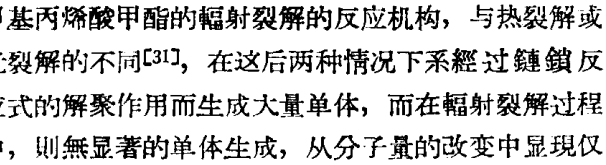
6-(i)

这种自由基比較稳定，能与另一自由基相結合而将亚乙烯基消灭，同时生成亚甲基桥，



6-(ii)

或按照 Chapiro[41]，

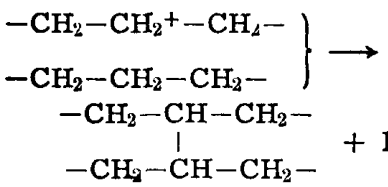


6-(iii)

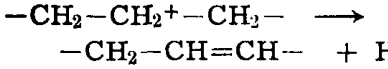
其上的活性中心，經过傳遞而消灭。

这一活性中心的迁移机构曾为順磁共振所証实[37]。这一机构，在 Simha 及 Wall 的动力学分析中并未考慮进去，而仅在 Okamoto 及 Isihara[38] 的分析中考慮过这种自由基的非稳恒态。

(4) 輻射交联作用的离子机构——从研究高分子固体的輻射誘导导电性(見后)出發，Collyns. Fowler 及 Weiss[33] 認为聚乙烯的輻射交联作用需用离子机构来解釋。如在电离的$-CH_2^+-$基团与紧邻的$-CH_2-$相作用則能生成 C-C 交联桥(7-(i))；同时在初級作用的电离过程中，在$-CH_2-$基团旁所产生的空穴或"陷阱"則能使所生成的 H_2^+ 或 H_2 移去。如果这个作用在同一分子鏈上相邻的两个$-CH_2-$基上發生，則即产生双鍵(7-(ii))。

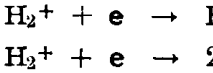


7-(i)



(ii)

所生成的 H_2^+ 可經中和生成 H_2 或經离解而生成 H·，



7-(iii)

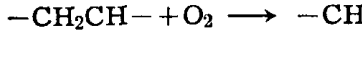
氫原子可在固体中进行扩散，或与双鍵相作用，或再結合生成氫分子。

碳氫物在气相輻射过程中的离子反应支持这一机构。这一机构对于其他一些反应或現象尚难于解釋，需与自由基机构并存一个时期。

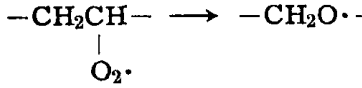
在特殊情况下的輻射化学作用

(1) 在氧存在下的作用——在一般情况下，高分子固体在氧存在时更易进行輻射裂解，因其时尚伴有氧化作用。这种氧化作用一般系在表面上發生。

聚乙烯的氧化裂解机构，Chapiro[41] 認为是通过过氧化物自由基的，



8-(i)



(ii)

或 $-CH_2-O_2\cdot \longrightarrow -CHO + OH$ (iii)

与此同时，亦能在分子間生成过氧桥，

$$>CH-O-O-CH<$$

或

$$>CH-CH_2-O-O-CH<$$

这种过氧桥能在150—170°之間断裂，这曾在測定聚乙烯在輻射交联后的溶解度实驗时所証实[42]。

(2) 高分子在溶液中的輻射效应——高分子在溶液(例如水溶液)中被輻照后，可以發生裂解或交联，且其效应与濃度有关。Alexander 及 Charlesby 等認为高分子在溶液中的效应是双重的：直接的与間接的[43]。

直接效应是指輻射对高分子本身的效应，根据高分子結构因素进行裂解或交联。

間接效应是指溶剂分子經輻照后所产生的作用物对高分子的作用。例如，在聚甲基丙烯酸的充空气水溶液中，因充空气的水能經輻照而产生 $HO_2\cdot$ 自由基，从而导致高分子的裂解[44]。

間接效应更表現在濃度对輻射交联的影响上。例如聚乙烯醇能在水溶液中进行交联，在1—2%濃度时所需的剂量为最低，而在極低濃度（如<0.5%）則不生成凝胶。Charlesby 等[43]認为，在单位重量溶液內所吸收的能量当与濃度無关，而在稀溶液中較少的高分子却能吸收同样的能量，即每个高分子能产生更多的活性中心而遂易于交联。至于在極低濃度时不能交联的原因，这不能归之于上述效应。因此，需假定先有C—C鍵的裂断以生成鏈端具有活性中心的自由基，再經过鏈端的交联而生成凝胶。

在高分子的有机溶液方面，当空气存在时，聚苯乙烯的三氯甲烷溶液經过輻照后能發生裂解作用。这种氧化裂解机构，Durup[45] 認为其中包括两个互相平行的步驟，有两种中間体产生：其一寿命極短，为含氧的基团；其一寿命較长，是过氧化氫物。此外，复發現瞬时裂解后的后效应，这应归之于高分子过氧化物所生成的自由基所引起的热分解[46]。

关于高分子稀水溶液的研究，对于生物对高能輻射的防护具有重大的意义。

(3) 高分子化合物对輻射的防护——高分子化合物对輻射的防护，可利用高分子中某些对高能輻射比較稳定的基团或另加添加剂来解决。

在高分子固体方面，聚苯乙烯对高能輻射的稳定性較高，交联时所需的势能約为聚乙烯的一百倍，达2000 eV.[28]。这可能是由于苯环能在进行化学变化前即将能量吸去，即苯基对初級作用的产物具有稳定化作用。利用苯基的这种性質，即可将苯乙烯与其他单体如异丁烯进行共聚，而聚异丁烯是易于輻射裂解的。各种比例的共聚物在輻射裂解时所需的势能如下[47]：

聚异丁烯	17 eV/c-c鍵 （裂解）
20%苯乙烯 80%异丁烯	32
50%苯乙烯 50%异丁烯	55
80%苯乙烯 20%异丁烯	100
聚苯乙烯	2,000 eV/c-c鍵 （交联）

如果共聚物中苯乙烯鏈节与异丁烯鏈节的排列是無規的，那末前者对相邻左右一二个的后者具有防护作用。但防护作用是局部的，即使在含80%的苯乙烯的共聚物中，也偶而可使异丁烯鏈节断裂。

另一防护方法是添加少量的防护剂，如硫脲及苯胺一类的化合物[48]。少量的防护剂能使聚甲基丙烯酸甲酯的裂解势能增加三倍。这就不是对高分子本身能进行防护。如所吸收的輻射是無規的，則在發生化学变化之前应有一段时期使电离的或激發的高分子能将能量傳遞給防护剂分子。这种傳遞机构，与前述的溫度效应有相似之处，即需有一段时期使电离的或激發的分子回复至与周圍相热平衡的状态。

根据在高分子溶液中添加防护剂的研究，說明防护剂可分为两类[46]：第一类是苯胺、苯酚及某些硫醇，第二类是具有 $S=C\begin{matrix}\diagup N<\\ \diagdown\end{matrix}$ 或 $-S-C\begin{matrix}\diagup\\ \diagdown N-\end{matrix}$ 結构的有机物如硫脲及二硫胺甲酸的衍生物。这两类的区别在对于輻照后的后效应上：前一类能防护瞬时的裂解及后效应，后一类則仅能防护瞬时的裂解。

若以硫醇加成于二烯类橡胶，則其对輻射的防护效应較未加成的为高[49]。

四　高分子固体經輻照后結构与性質的改变

高分子固体經輻照后，主要發生交联或裂解，从而在分子量、結构与物理-机械性質方面發生显著的改变。研究得比較多的是聚乙烯、聚二烯类以及若干聚乙烯基类綫鏈型高分子化合物。

分子量及分子量分布的改变——綫鏈型高分子化合物的輻射交联或裂解，其程度各与剂量成比例关系。若这种作用的發生是無規的，則分子量及分子量分布的改变也应該是無規的。这方面的工作，主要是Charlesby[49]进行的。

(1)無規裂解——高分子化合物經輻射裂解后，其分子量的变化可用測定数均分子量（M_n）、重均分子量（M_w）及粘均分子量（M_η）等表示之。实驗表明，粘均分子量的倒数系与剂量（R）成比例。若先自一个無限长的高分子經無規裂解为試样的起始分子量 M_0 时需要一个"虛"的剂量 R_0，則

$$\frac{1}{M_\eta}=k(R+R_0)$$

如将这种关系应用到Staudinger-Houwink的关系式——$[\eta]=KM^\alpha$上，则得[48]

$$[\eta]=K'(R+R_0)^{-\alpha}$$

式中K'为一經驗常数，等于K/k。

在分子量分布方面，如主鏈的断裂是無規的，則在充分交联后的分子量分布近似一指数函数，

$$N(M)=A\cdot\exp.(M/M_n)$$

式中N为分子量为M的分子数目，A为一系数。

分子量分布的改变，可从M_w/M_n的比值中获知。由于$1/M\propto R$，故在$R=0$时可外推得起始分子量M_0，也就可推知起始的分子量分布M_{w0}/M_{n0}[51]。例如未分級的和已分級的聚甲基丙烯酸甲酯，經輻照后推知M_{w0}/M_{n0}各等于2（無規分布）与1（均一分布）。

(2) 無規交联——高分子化合物的交联指数或系数，是指在每个分子中所交联的鏈节的平均数。Flory的交联指数(γ)是对每个数均分子而言；Charlesby的交联系数(δ)是对每个重均分子而言。現知交联高分子化合物的一些性質更直接与重均分子即更与δ有关；例如不論起始分子量分布是無規的或是均一的，当$\delta=1$(凝胶点)时即皆能出現凝胶。

按照 Charlesby[50,52]，当高分子化合物进行輻射交联时，在凝胶点($\delta<1$)之前，数均分子量的改变为

$$M_n/M_{n0}=1/\left(1-\frac{1}{2}\gamma\right)$$

当到达凝胶点时，即到达一極大值，

$$(M_n/M_{n0})_{\delta=1}=1-\frac{1}{2}\frac{M_{n0}}{M_{w0}}$$

因此，以到达凝胶点时的数均分子量与輻照前的数均分子量相比，即可得到輻照前的起始分子量分布M_{n0}/M_{w0}。

在凝胶点前后的溶胶与凝胶中的分子量与交联指数（或系数）的关系，以及其与起始分子量分布的关系，Charlesby 曾有比較詳細的分析[52]。

至于在凝胶化后交联指数或系数的測定，則可利用溶解度法或溶脹度法[49]（見后）。

应用这一高能輻射的輻照方法，即可用以測定起始的分子量分布。应用于聚乙烯多种样品的結果[53]，M_{w0}/M_{n0}的比值为5—20不等，与無規分布时应等于2相比，說明聚乙烯的分子量分布是非常寬闊的。

結构的改变——高分子經輻射交联或裂解后，能生成交联鏈或支化鏈、双鍵或含氧的基团。从而更在序态結构上引起改变。

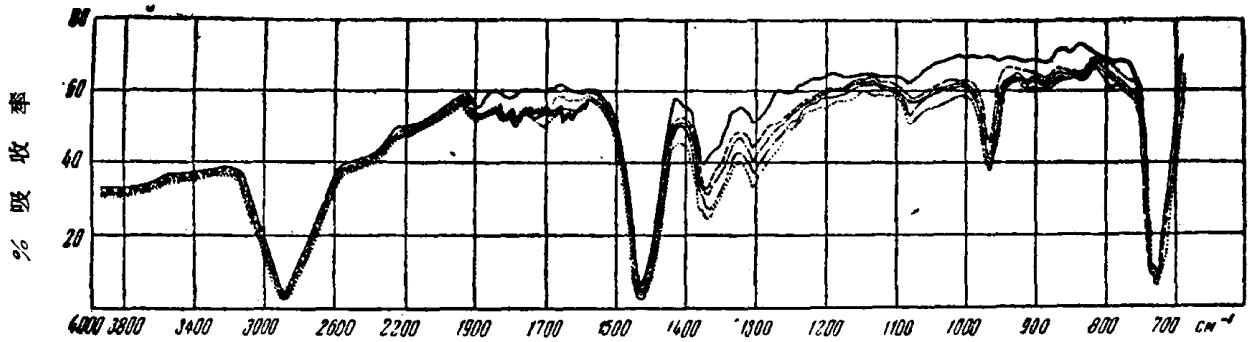


圖 6　聚乙烯在眞空中經快速电子輻照后的紅內綫吸收光譜[54]

——未經輻照，----輻照 10 分鐘，- · -輻照 20 分鐘，-···-輻照 30 分鐘，·····輻照 40分鐘

(1) 分子結构——除用一般化学方法可以測定外，复可用紅內綫光譜进行分析。

Kapnob 等[27,54]在眞空中用加速电子輻照聚乙烯后的紅內綫光譜，如圖 6 所示。其中最显著的改变是：原有的少量亚乙烯基式双鍵（$>C=CH_2$，888cm^{-1}）的逐漸减少与反式次亚乙烯基式双鍵（$\diagdown CH=CH\diagup$，964 cm^{-1}）的大量出現。若以紫外綫与 Co^{60}-γ射綫輻照的結果相比較，則反式次亚乙烯基在后者的情况下出現得更多，說明 C-H 鍵在高能（电离）輻射下的断裂几率較一般的电磁輻射者为高。

在生成双鍵的同时，尚能生成支鏈。如聚乙烯进行輻射交联时，在紅內綫光譜上即出現 938 及 1112 cm^{-1} 的譜綫，如圖 7 所示。

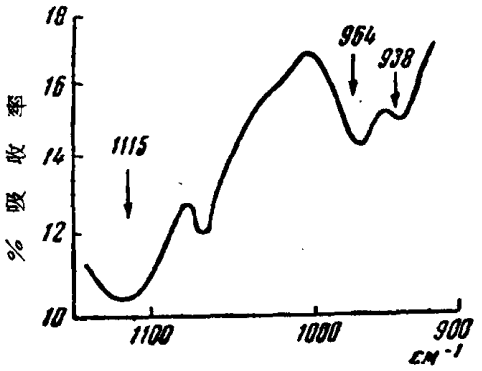


圖 7　聚乙烯經 $Co^{60}-\gamma$ 射綫輻照 600 小时后的紅內綫吸收光譜(1050—900cm^{-1})[54]

在空气存在下将聚乙烯进行輻射交联，从紅內綫光譜中尚显示有羰基（$>C=O$，1710 cm^{-1}）、羧基

$(-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O-\end{matrix})$、醚基（—O—，1270 cm^{-1}）以及少量的羥基（—OH，3400 cm^{-1}）等氧化产物。用NaOH处理过的聚乙烯，則尙能显出羧离子(—COO^-，1550 cm^{-1})的存在。

(2) 序态結构——一般的講，高能輻射的初級作用即能破坏晶体的晶格。結晶的高分子化合物，如聚乙烯及一些聚醯胺，經輻照后即随剂量的增加而逐漸轉变为非晶态，而且这个过程是不可逆的[55,56]。

Карпов 等[55]由电子衍射圖証明：聚乙烯在輻照过程中，当剂量增加时，衍射圖綫的位置及寬度不变，但綫的强度則随而降低；同时則出現三、四个弥散圈，其强度随剂量的增加而增加。这种弥散圈并不表示晶体轉变为微晶，而是变为非晶体。当剂量足够大时，則能全部轉变为非晶态。但 Каргин 指出，結晶度的消失并不伴有球晶的消失[56—a]。

此外，用密度法对輻射交联的聚乙烯进行观察[57]，以及在应力—应变曲綫上所显示的性質[27]，都說明了已由晶态轉变为非晶态。

这种序态結构的改变，主要应归之于分子結构的改变，使得高分子不規則化而难于有規則地堆砌起来。如在每一百个聚乙烯鏈节中有一个交联桥时，即足以固定非晶結构，使得这种轉变成为不可逆。

性質的改变——高分子固体經輻射交联后，由結构的改变而导致的性質的改变是多方面的。除一般的物理化学性質如外观、色澤、熔点、密度、膨脹系数等有显著的改变外，更重要的有下列三方面。

(1) 溶解与溶脹性質——未經輻照的聚乙烯或橡胶是可以在一些有机溶剂中溶解的。經輻射交联后則逐漸变得不溶解，經充分交联后則仅能溶脹。

在交联数目与剂量成比例的情况下，当凝胶化發生以后($\delta>1$时)，即能分为溶胶与凝胶两部分。根据 Charlesby[53]，凝胶量(g)应与交联系数(δ)或指数(γ)有关，为(δg)的函数，

$$g=\delta g-\frac{1}{2!}\frac{M_z}{M_\omega}(\delta g)^2+\frac{1}{3!}\frac{M_{z+1}M_z}{M_\omega^2}(\delta g)^3\cdots\cdots$$

当分子量分布是均一时（其时$\delta=\gamma$），

$$g=1-\exp.(-\delta g)=1-\exp.(-\gamma g)$$

当分子量分布是無規时($\delta=2\gamma$)，

$$g=1-1\Big/\left(1+\frac{1}{2}\delta g\right)^2=1-1/(1+\gamma g)^2$$

其时的溶胶量($s=1-g$)为

$$s(1+\gamma-\gamma s)^2=1$$

从而便可通过溶解度的測量而測得交联指数(γ)，如圖8所示[53]。

至于交联高分子化合物的溶脹性質，在充分交联的情况下，按照 Flory-Huggins 的溶脹理論，体积

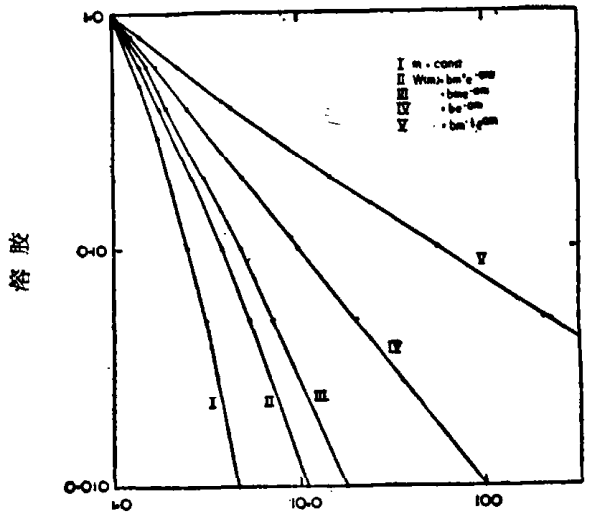


圖8 不同分子量分布的溶胶部分，理論曲綫[53]

溶脹比(V_s)与交联鏈段的平均分子量(M_c)之間的关系为

$$V_s^{5/3}=(0.5-\eta)\ M_c/\rho\nu_1$$

式中ρ为密度，ν_1为溶剂的克分子体积，η为一系数。其时如$M_c=M_{n0}/\gamma=M_{\omega 0}/\delta$，而$\gamma$或$\delta$各与剂量($R$)成正比时（其比例常数为$k$），則

$$V_s^{5/3}=(0.5-\eta)M_0/kR\rho\nu_1$$

即$V_s\sim R$的双对数曲綫应为一直綫，其斜率为5/3，如圖9所示[59]。繼而便可通过溶脹試驗測得交联指数或系数。

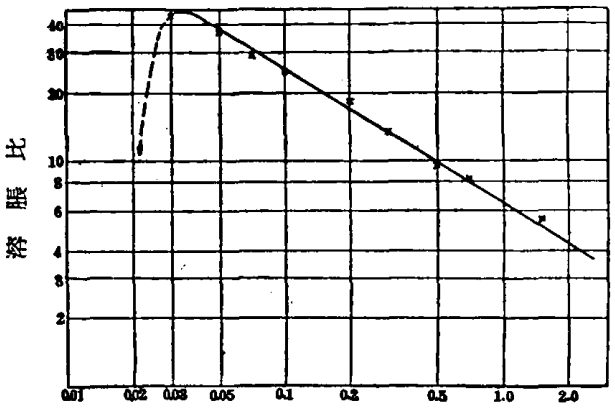


圖9 天然橡胶經輻照后的溶脹（苯，20°C）[59]

(2) 机械性質——高分子固体的机械性質是当作材料使用时最重要的性質。对于輻射交联过的聚乙烯、一些橡胶与合成纖維，曾得到过許多有价值的数据[60—63]。

聚乙烯經輻射交联后，在Каргин 的热-机械曲綫[27]（圖10）上，显示出自塑料（流动温度100—110°C）至橡胶（流动温度>250°）的轉变，形变部分随剂量的增高而降低。这一性質的改变，使聚乙烯的用途得以扩大。

在抗張强度与伸长率方面，都是剂量的函数。这在一方面决定于高分子化合物的結构（如各种橡胶[68]），另方面复依賴于起始的分子量（如聚乙烯[64]）。故交联

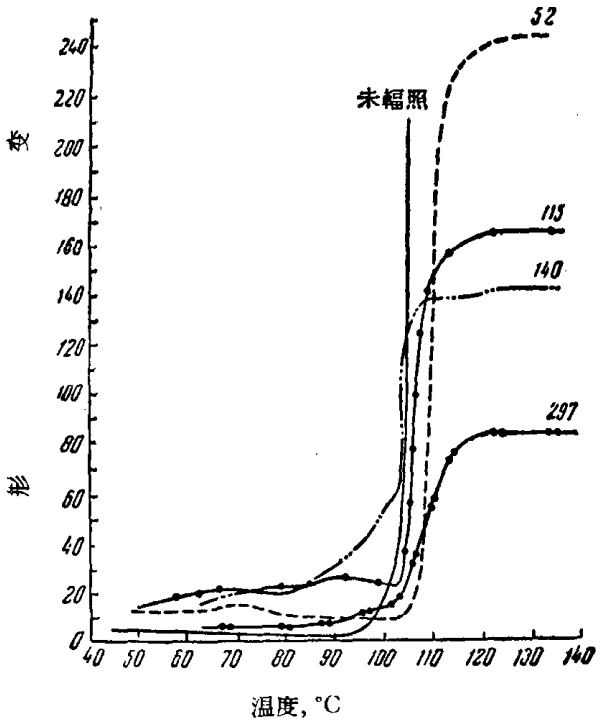


圖 10　聚乙烯，未輻照的及輻照的（数字表示小时）热-机械曲綫[27]

的程度应从多方面来控制。

取向的橡胶經輻射交联后，其彈性显示出各向异性[64-a]。

机械性質的改变与剂量間的定量关系，可通过 Khun-Mark 的橡胶彈性理論中彈性模量（E）与鏈段分子量（M_c）之間的关系表示出来，

$$E=n\rho R_gT/M_c$$

式中 n 为系数，ρ 为密度，R_g 为气体常数，T 为絕对温度。通过 $M_c\sim\delta\sim R$ 間的关系（見溶脹部分），可得

$$E=n\rho R_gTkR/M_c$$

对于橡胶或聚乙烯，在較高剂量时 E 确与 R 成比例[59,65]。利用这种关系也遂可测交联指数或系数。

在动态机械性質方面，現亦开始有所研究，如曾研究了橡胶經輻射交联后的振动特性[66]。

研究高分子固体机械性能的流变学方法，可通过高分子机械运动的分子机构而了解高分子固体內的变化，这对于研究高分子固体的輻射交联与裂解应甚适宜，但尚未見开始。

(3) 介电性質——高分子化合物的主要用途之一是作为电絕緣材料。聚乙烯原可作为高頻电絕緣材料，經輻射交联后因同时有双鍵生成，于室温时对低、中頻的功率因素显見增加，但在高頻时則仍不变。

輻照过的高分子化合物具有誘导导电的性能，即电絕緣性極高的高分子固体經过輻照后，其靜态导电度能增加几个数量級，但經适当时間后即能逐漸回复至正常状态。

按照 Fowler[67]，由电离輻射所产生的自由电子能通过物体本身，在电場下即形成誘导电流（i_x），这当与剂率（I）有关，

$$i_x\propto I^a$$

式中 a 为特性常数，其值在 0.5—1.0 之間。对于聚乙烯，$a=0.81$，如圖 11(c) 所示。同时，誘导导电度的温度依賴关系应服从半导体的指数定律，如圖 11(d) 所示。

对于誘导电流的衰退現象，Fowler 复假定在物体中有某种"陷阱"存在，能将自由电子擒住，从其中釋出需經相当时間，并服从指数衰退定律，如圖11中的 (a)及(b)。但关于这种"陷阱"的本質則尚不明了。

这种誘导导电性能对于理解高分子固体在輻照过程中的化学反应机构时亦相当重要（見前）。

輻射交联与裂解的应用——輻射交联的最大特点是使無論能用或不能用通常化学方法交联的高分子化合物在較低温度下进行輻射交联，前者如橡胶的輻射硫化，后者如聚乙烯的輻射交联。在不加藥剂的情况下，所得的交联桥具有不像化学交联桥集中在局部的优点。从而开辟了新的交联途徑，可借剂量来控制交联的程度。例如聚乙烯的輻射交联已在工業中实际应用；橡胶的輻射硫化也正在研究[68-70]，且已进行到制造輪胎的中間試驗阶段。再如将輻射交联应用到低分子碳氫物，可制取不同支化程度与任何分子量的碳氫物。

利用輻射裂解过程中所發生的气体，可将聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃）制成泡沫塑料。应用在聚氯乙烯方面，利用其所析出的HCl使酸敏感的顏料發生顏色改变，即可用以制成感光塑料或剂量計。

在塗料及胶粘剂方面亦可应用。如可使玻璃表面上所吸附的有机物交联成防水塗料；或将硅質树脂所胶粘的玻璃板进行交联。

利用高分子化合物对高能輻射的防获作用，可将高分子材料直接用作防护材料。

目前，有关应用的研究正在日益扩展中。

五　結　語

按照本文所述，高分子輻射化学在近年来获得了頗大的进展，为更进一步的發展奠定了基础。在所涉及的基本問題中，尚需进行更系統的、全面的、深入的与細致的研究。例如：

(1) 在单体的輻射聚合方面：对于单体的化学結构与輻射聚合性能之間的关系，尚需进行系統的研究，

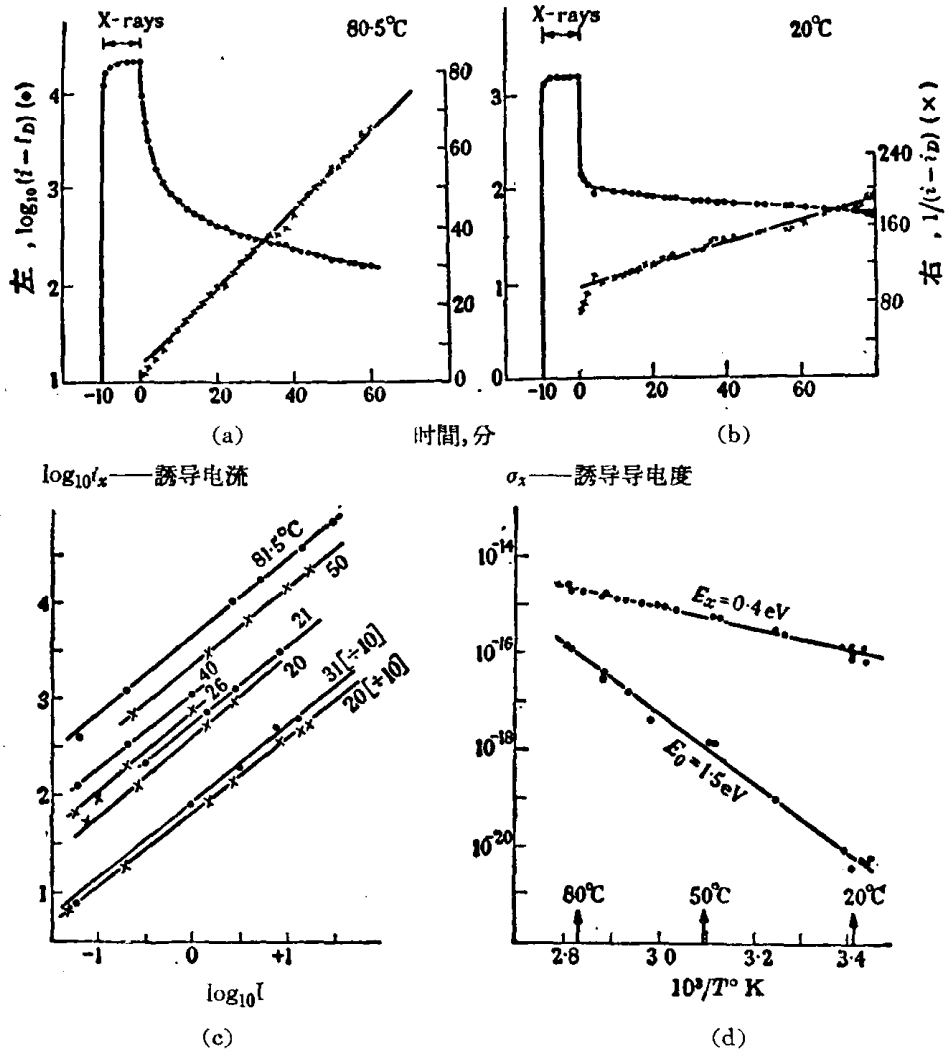


圖 11　聚乙烯經輻照后的誘导电流[67]

这尙涉及有机物結构对輻射效应的根本問題。而对于輻射聚合反应机构，对于在液相中的自由基型抑离子型机构已有所爭論。此外，虽然在各种相中的反应机构有所闡明，但动力学的細致分析尙未能与分子量分布联系起来，并涉及了未稳恒态这一根本問題。固相聚合是一种新發展，但其中所包括的特殊問題尙未解决。而在特殊情况下的輻射聚合，除对調聚与接聚尙应深入研究外，更应开辟新的途徑。

(2) 在高分子化合物的輻射交联与裂解方面：关于高分子化合物的結构与輻射效应之間，虽已建立了某些經驗关系，但亦涉及輻射对有机物結构的效应的根本問題。在輻射交联与裂解的反应机构問題上，自由基机构与离子机构各有論据，尙需求得統一；其中有关活性中心的迁移机构尙应进行定量的研究，这又涉及非稳恒态問題。动力学分析剛开始，但对于高分子固体的特性考虑得远不够。有关高分子溶液的研究尙应繼續闡明其特殊的机构。高分子对輻射的防护作用，更应深入研究其机构。

(3) 在高分子固体經輻照后結构与性質的改变方面：有关分子量分布的分析尙应与动力学联系起来，并尙待更多实驗数据进行驗証。分子結构与序态結构方面亦需补充大量数据并需与反应机构联系起来，后者尙涉及高分子序态变化的根本問題。在所导致的物理-机械-介电性質的改变方面，更应在輻射化学变化过程中采用动态方法以求与反应机构相联系。

总之，对于高分子輻射化学这一新的領域，在原子能-宇宙飞行-高分子的联合时代中将会得到扩大与發展。在我国，在科学發展长远規划中曾指出这还是一門空白学科，急应开展这方面的研究工作。

[1] 孙观汉 (Sun, K. H.), Modern Plastics, 32(1), 236 (1954); "Успехи химии и технологии полимеров" сбор.1, Госхимиздат, Москва (1955), стр. 166.

[2] Collinson, E., and Swallow, A. J., Chem.Revs., **56**, 471(1956).

[3] Chapiro, A., Rev. Indust. Plast. mod., 14(1957).

[3a] Charlesby, A., "Irradiation Treatment of Polymers", Pergamon. London, 預告即出.

[4] Ann. Rev. of Nuc. Sci. / Ann. Rev. of Phys. Chem. } 有关高分子及輻射化学的逐年总結.

[5] Charlesby, A., "International Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy", UNO, **15**, 242 (1956).

[6] Prevot-Bernas, A., Chapiro, A., Cousin, C., Landler, Y., and Magat, M., Discussions Faraday Soc. **12**, 98 (1952).

[7] Boudy, L., Chapiro, A., Magat, M., Migirdicyan, E., Prevot-Bernas, A., Reinisch, L., and Sebban, J., "International Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy", UNO, **7**, 526 (1956).

[8] Seitzer, W.H., and Tobolsky, A. V., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2687 (1955).

[9] Behr. J., Mesrobian, B. R., Restanio, A., J., Ballantine, D. S., Glines, A., andMetz, D. J., J., Polymer Sci., **19**, 219 (1956).

[10] Mund, W., and Huyskens, P., Bull. Classe Sci-Acad. R. Belg., **36**, 610 (1950).

[11] Hayward, J. C.,and Bretton, R. H., Chem. Eng. Progr. Symposium, Ser. **50**, (13), 73 (1954).

[12] Ballantine, D. S., and Clolombo, P., Glines, A. and Manowitz, B., Chem. Eng. Progr. Symposium, Ser. **50**, (11), 267 (1954).

[13] Seitzer, W. H., Goeckermann, and Tobolsky, A. V., J. Am. Chem. Soc., **75**, 755 (1953).

[13a] Davison, W. H. T., Pinner, S. H. and Worrall, R., Chem. and Ind., No. 38, 1274(1957).

[14] Chapiro, A., Magat, M., Sebban, J., and Wahl, P.,"International Symposium on Macromolecular Chemistry" (Milan-Turin, 1954), P. 73; Magat, M., "International Symposium on Macromolecular Chemistry" (Prague, 1957).

[15] Magat, M., J. Polymer Sci., **16**, 491 (1955).

[16] Fox. M., and Alexander, P., J. Chim. Phys., **52**, 710 (1955); Collinson, E., Dainton, F. S., and McNaughton, G. S., J. Chim. Phys., **52**, 556 (1955).

[17] Restino, A. J.,Mesrobian, R. B., Ballantine, D. A., and Dienes, G. J., International Symposium on Macromolecular Chemistry (Milan-Turin, 1954), P. 178.

[18] Restino, A. J., Mesrobian, R. B., Morawetz, H., Ballantine, D. A., Dienes, G. J. and Metz, D. J., J. Am. Chem. Soc., **78**, 2939 (1956).

[19] Schulz, R., Renner, G., Henglein, A., and Kern, W., Makromomol. Chim., **12**, 20 (1954).

[20] Медведев, С. С., Тезисы докладов I всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР (1957).

[21] 陈国偉 (Chen, W.K.W.), Mesrobian, R. B., Ballantine, D. S., Metz, D. J., and Glines, A., J. Polymer Sci., **23**, 903 (1957).

[22] Chapiro, A., Chime and Industrie, **76**, 754 (1956).

[23] Chapiro, A., International Symposium on Macromolecular Chemistry (Prague, 1957).

[24] Berstein, I. A., Farmer, E. C., Rothschild, W. G., and Spalding, F. R., J. Chem. Phys., **21**, 1303 (1953).

[25] Davison, W. L., and Geib, J., Applied Phys., **19**, 427 (1948).

[26] Miller, A. A., Lawton, E. J., and Balwit, J. S.,J. Polymer Sci., **14**, 503 (1954).

[26a] Schurz, J., Atomic Energy, 349 (1956).

[27] Карпов, В. Л., "Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, от. хим. наук", Изд. АН СССР, Москва(1955), стр. 1.

[27a] Wall, L. A., and Brown, D. W., J. Phys. Chem., **61**, 129 (1957).

[28] Charlesby, A. in "Plastics Progress, 1955" Iliffe, London (1956), P. 15.

[29] Charlesby, A., Radiation Research, **2**, 96 (1955).

[30] Burton, M., J. Chem. Edu., **28**, 404 (1951).

[31] Bevington, J. C., Charlesby, A., "International Symposium on Macromolecular Chemistry" (Milan-Turin, 1954) P. 408.

[31a] Pearson, R. W., J. Polymer Sci., **25**, 189 (1957).

[32] Dole, M., Keeling, C. D., and Rose, D. G., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4304 (1954).

[33] Collyns, B. G., Fowler, J. F., and Weiss, J., Chem. and Ind., No. 3, 74 (1957).

[34] Samuel, A. H., and Magee, J. L., J. Chem. Phys., **21**, 1080 (1953).

[35] Miller, A. A., Lawton, E. J., and Balwit, J. S., J. Phys. Chem., **60**, 599 (1956).

[36] Wall, L. A., and Brown, D. W., J. Research NBS, **57**, 131 (1956).

[37] Schneider, E. E., Disc. Faraday Soc., **19**, 158 (1955).

[38] Okamoto, H., and Isihara, A., J. Polymer Sci., **20**, 115 (1956).

[39] Simha, R. and Wall, L. A., J. Phys. Chem., **61** 425 (1957).

[40] Pearson, R. W., Chem. and Ind., No. 7, 209 (1957).

[41] Chapiro, A., J. Chim. Phys., **52**, 246 (1955).

[42] Baskett, A. C., "International Symposium on Macromolecular Chemistry" (Milan-Turin, 1954) p. 279.

[43] Alexander, A., and Charlesby, A., J. Polymer Sci., **23**, 355 (1957).

[44] Alexander, P. and Fox, M., Trans.Faraday Soc., **50**, 605 (1954).

[45] Durup, J., "International Symposium on Macromolecular Chemistry" (Prague, 1957).

[46] Chapiro, A., Durup, J., Fox, M., and Magat, M., "International Symposium on Macromolecular Chemistry" (Mitan-Turin, 1954), P. 207.

[47] Alxander, P., Charlesby, A., and Ross, M., Proc. Roy. Soc., **A230**, 136 (1955).

[48] Alexander, P., Charlesby, A., and Ross, M., Proc. Roy. Soc., **A223**, 392 (1954).

[49] Meyer, G. E., et al., Rubber World, **136**, 695 (1957).

[50] Charlesby, A., "International Symposium on Macromolecular Chemistry" (Milan-Turin, 1954), P 400.

[51] Charlesby, A., Proc. Roy. Soc., **A224**, 120 (1954).

[52] Charlesby, A., Proc. Roy. Soc., **A222**, 542(1954).

[53] Baskett, A. C., "International Symposium on Macromolecular Chemistry" (Milan-Turin, 1954), P. 380.

[54] Словохотова, Н. А., и Карпов, Б. И., "Сборник работ по радиационной химии", Изд. АН СССР, Москва (1955), стр. 196, 206.

[55] Карпов, В. И. и Зверев, Б. И., "Сборник работ по радиационной химии", Изд. АН СССР, Москва (1955), стр. 215.

[56] Charlesby, A., J. Polymer Sci., **10**, 201 (1953).

[56a] Каргин, В. А.,"International Symposium on Macromolecular Chemistry"(Prague, 1957).

[57] Charlesby, A., and Ross, M., Proc. Roy. Soc., **A217**, 122 (1953).
[58] Charlesby, A., Proc. Roy. Soc., **A222**, 542 (1954)
[59] Charlesby, A., and Groves, D., "Proc. of the 3rd. Rubber Technical Conference", Heffer, London (1954), P. 317.
[60] Bopp, C. D. and Sisman, O., Nucleonics, **13**, 28; 51 (1955).
[61] Ryan, J.W.,Modern Plastics, **31**, 152 (1953); Nucleonics, **11**, 13 (1953).
[62] Harmon, D. J., Tex. Res. J, **27**, 318 (1957).
[63] Harrington, R., Rubber Age, **81**, 971 (1957).
[64] Lawton, E.J., Balwit, J. S., and Bueche, A. M., Ind. Eng. Chem., **46**, 1703 (1954).
[64a] Charlesby, A., and von Arnim, E., J. Polymer Sci., **25**, 151 (1957).
[65] Charlesby, A., Proc. Roy. Soc., **A218**, 245 (1953).
[66] Bopp, C. D., Kirkland, W. V., Sisman, O., and Towmns, R. L., Ind. Eng. Chem., **49**, 718 (1957).
[67] Fowler, J, F., Proc. Roy. Soc., **A236**, 464(1956).
[68] Кузьминский, А. С., Никитина, Т. С., и Цетлен, Б. Л., Каучук и Резина, № 6, 12 (1957).
[69] Gehman, S. D., and Hobbs, L., M., Rubber World, **130**, 643 (1954); Rub. Chem. and Tech., **28**, 12 (1955).
[70] Gehman, S.D., and Auerbach, I., International Journal of Applied Radiation and Isotopes, **1**, 102 (1956); Rub. Chem. and Tech., **30**, 380 (1957).

关于黑龙江流域綜合开發的几个与地質有关的問題

馮 景 兰

(北京地質勘探学院)

与黑龙江流域綜合开發有关的問題很多。現在我所要提出討論的是五个比較重要的与地質有关的問題，就是黑龙江流域的矿产資源問題、坝庫址的基岩及地形問題、沼澤地的分布成因及处理問題、新构造运动和河床复盖層的厚度問題、森林采伐与水土保持及水庫淤积的問題。

一、黑龙江流域的矿产資源問題：

这是黑龙江流域在綜合开發中最重要的問題之一。因为矿产資源是冶金、机械制造等重工業的基础、是选擇建設重工業基地的根据，而重工業又是巨型水电站电力的主要市場。

苏联在黑龙江、远东地区进行大規模的地質矿产調查已有較长历史，对于重要矿产資源已經勘探，主要工業基地已經初步肯定，对于用电地点及所需电量已作出初步决定，所以对于水电站站址的选定，已有明确的工業目标和經济計划，这是我国应向苏联先进經驗学習的一个良好的榜样。

我国过去对于东北的地質矿产調查，南部做的較多，北部作的較少，所以对于矿产資源的分布情况，南部知道的較多，北部知道的很少。南滿已知道的并已开采的有金、銀、鉛、鋅、銅、鉄、錳、鉬、煤、油頁岩、鋁土矿及菱鎂矿等，其中尤以鉄矿、鉬矿及菱鎂矿等都具有头等重要的工業意义；而北滿矿产現在所知道的，只有煤、金、少量的銀、鉛、鋅矿及螢石等，較为重要，其他如鉬、鎢、錫、銅、錳、鉄、汞、鉍等虽已于重砂中發見踪迹，尚待找着重要产地。为了开發这个地区，使它成为重要的工業基地，我們需要發現大鉄矿、大煤矿、有色金屬、特种金屬及其他必要的矿产資源。

根据1956年中苏地質学家們的意見，根据苏联方面的綫索，認为变質水成鉄矿（鞍山式鉄矿）在小兴安岭地区，下白垩紀鉄矿(小白樺树式鉄矿)在額尔古納河东岸，都有發現的可能。但因大小兴安岭地区广大，植被深厚，露头不良，1956年所走过的几条路綫虽未能証明上述的两項推論，也不能証明在广大的小兴安岭及其它地区就沒有發現这种类型矿床的可能。因之今后的普查勘探工作，必須更广泛地在这些地区进行，以求解决重要的矿产資源問題。

作为燃料及配合炼焦所用的烟煤，鶴崗、鶏西及双鴨山一帶拥有很大的儲量，加以位置优良、交通方便，它不但能供給中国的需要，而且也可以供給苏联远东一部份的需要。

使用电力很大的炼鋁工業，在北滿能否建立还是一个問題，因为作为炼鋁主要原料的鋁土矿在华北、