

专题文摘

放射性同位素与射线
在工业上的应用

辐射化学 工业仪器仪表



科学技术文献出版社

专 题 文 摘

放射性同位素与射线在工业上的应用

辐射化学、工业仪器仪表

(只限国内发行)

编 辑 者: 中国科学技术情报研究所

出 版 者: 科学技术文献出版社

印 刷 者: 北 京 印 刷 一 厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 20.5印张 752千字

统一书号: 15176·1 定价 1.70 元

1973年12月出版

前 言

近年来，放射性同位素在工业上的应用日益发展。事实证明，应用这种技术在某些领域具有一定独特作用。

在伟大领袖毛主席的革命路线指引下，我国有关科研生产单位也开始采用这一技术，并取得了一定成效。遵照伟大领袖毛主席关于“洋为中用”的教导，为促进我国辐射化学工业及工业自动化等方面发展的需要，我们与上海有机化学研究所、上海化工研究院、上海原子核所、上海化工学院、四川省科技局新技术试验站、四川省情报所、四川大学化学系、四川省化学研究所、四川晨光化工厂、中国科技情报所重庆分所、长春应用化学所、上海工业自动化仪表研究所、冶金部北京矿冶研究院、郑州黄河水利科学所、郑州市同位素研究室、兰州石油化工自动化所等十六个单位经过协商决定共同编辑了本文摘，供有关科研生产单位及广大工农兵参考。

本文摘选译自美国核子科学文摘 1969~1972 年上半年的有关各类。全部稿件均由上述各兄弟单位分工负责译、校（包括技术审校），最后由中国科技情报研究所汇总编辑。

由于我们对马列主义、毛泽东思想学习的不够，业务水平有限，错误与不当之处，在所难免，望广大读者批评指正。

中国科技情报所

1973 年 12 月

-457461

目 录

一、辐射化学	(1)
1. 高分子化合物	(1)
聚合	(1)
接枝	(39)
改性	(58)
辐射效应	(72)
2. 有机物	(100)
合成	(100)
反应机理及结构分析	(107)
辐解	(135)
辐射效应	(172)
3. 无机物	(201)
合成	(201)
反应机理及结构分析	(204)
辐解	(217)
辐射效应	(230)
4. 其他	(251)
二、工业自动化仪器仪表	(268)
1. 厚度计	(268)
2. 密度计	(274)
3. 料位 (液位) 计	(284)
4. 湿度计	(286)
5. 核子测井技术	(292)
6. X 射线荧光分析仪	(303)
7. 其他	(308)

一、辐 射 化 学

1. 高 分 子 化 合 物

聚 合

- 0001 Carboranes 之 γ -射线引发聚合物生成研究。
年度进展报告——Klingen, Theodore J.;
ORO-3781-8, 1971, 11 月, 113 p. (英文)

本研究进展报道 1,2-dicarba-closo-dodecarborane (12) 和其 C-烷基以及炔衍生物之 γ -射线引发聚合物的生成。所包括的 Carboranes 为 1-乙基; 1-异丙基, 和 1-乙烯基-O-Carborane。

报告中所包括的论文文摘, 参考 6587。

- 0002 聚乙烯在 γ -辐照期间结晶度之变化——Коро-
денко, Г. Д.; Докл. Акад. Наук. Тадж.
ССР; 1971, Vol. 14, No. 1, p. 17~20. (俄
文)

聚乙烯属于在真空中经辐照后大部呈交联的一类聚合物。将 70 微米厚的高压聚乙烯试样保持在真空中 108°C 下 2 小时, 以便得到均匀一致的结晶结构。然后在 30°C 下经高达 10^8 拉特剂量的 ^{60}Co γ -射线辐照, 接着便以 X-射线和红外光谱分析, 提供了余留的结晶性程度的证明。增加辐射剂量至 2×10^8 仑琴, 则结晶度由 55% 降落至 33%, 然后又在 10^8 仑琴复升高 50%。

- 0003 聚次苯基——Noren, G. K.; J. Polym.
Sci., D 部份, 1971, Vol. 5, p. 385~430.
(英文)

本文评论了涉及高分子量聚次苯基类的合成方法, 物理性能和用途的现有文献。标题包括: 聚次苯基之合成, 各种反应和用途, 以及包括辐射稳定性等性能。文内收有 129 篇参考文献。

- 0004 氯乙烯在气相时的辐化聚合作用——Тихоми-
ров, В. С.; Пласт. Массы, 1971, 6 月, No.
6, p. 6~9. (俄文)。

本文研究了聚合作用的普遍反应速率方程式, 而在那聚合作用中, 引发和毁损步骤在其对 γ -辐射剂量和聚合分子浓度的依赖关系方面均为一无规级反应。同时亦介绍了足以作为引发反应和链的破坏两者级数测定的一种方程式。发现了在气相中氯乙烯的基本参数 (初始单体压力, 温度和辐射剂量大小) 对辐化聚合作用速率的影响。氯乙烯聚合作用是显然经离子机理而完成的。

- 0005 苯乙烯、醋酸乙烯酯、和其混合体在存有自由
基引发剂时的 ^{60}Co -引发聚合作用——Niezet-
te, Joseph; J. Polym. Sci., A-1 部份,

1971, 9 月, Vol. 9, No. 9, p. 2469-79.
(英文)

苯乙烯和醋酸乙烯酯在有 α, α' -偶氮双异丁腈 或过氧化苯甲酰存在下, 经 γ -辐射而聚合。过氧化苯甲酰并不影响醋酸乙烯酯的聚合作用, 但其聚合速率则在下列体系中由引发剂之作用而大为增高: 苯乙烯- α, α' -偶氮双异丁腈, 苯乙烯-过氧化苯甲酰, 和醋酸乙烯酯- α, α' -偶氮双异丁腈。这三种体系, 其实验结果系与假定从单体-激发分子至引发剂的一种能量转变过程所得动力图解极为一致的; 这过程并不发生于第一种体系中, 而且引发速率是仅取决于醋酸乙烯酯之浓度。若在两种单体混合物聚合时, 则 α, α' -偶氮双异丁腈和过氧化苯甲酰两者作用实际上是相同的; 因此可以理解, 聚合曲线的形状是基于苯乙烯激发分子至引发剂能量转变之故。

- 0006 三氧杂环己烷在固态时的辐射-引发后聚合作用, III、氧对三氧杂环己烷后聚合作用的影响——Ishigaki, Isao; J. Polym. Sci., A-1 部份, 1971, 9 月, p. 2511-21. (英文)

为了研究氧对三氧杂环己烷在固态时的辐射-引发后聚合作用的影响, 本文从动力学角度作了探索。将三氧杂环己烷经 Ag_2O 和 Na-K 合金在真空中升华而精制之, 并在严格干燥的氧气存在下辐照和聚合。发现聚合作用初始速率和聚合物产率较之在真空中所得者为大。应用先前提出的动力学图解而以动力学角度分析其结果, 得知氧对三氧杂环己烷后聚合作用的影响主要可归因于活性产物浓度增高之故。文中将干燥空气中所得结果与以前已报道的在真空中所得者比较而作了讨论。

- 0007 剂量率对乙烯在特-丁醇中的辐射-引发聚合作用之影响——Wada, Takeshi; J. Polym. Sci., A-1 部份, 1971, 9 月, Vol. 9, No. 9, p. 2659-72 (英文)

本文对剂量率与乙烯在含有 5 容积% 水的特-丁醇中辐射-引发聚合作用之相互关系作了研究。取用 100 毫升容积的反应器而以下列条件进行其反应: 压力, 200 公斤/厘米²; 温度, $24 \pm 3^\circ\text{C}$; 剂量率, $3.7 \times 10^4 - 1.6 \times 10^5$ 拉特/小时; 介质质量, 70 毫升。测得聚合作用速率之剂量率指数, 分子量, 以及聚合物链数分别为 0.8, -0.1, 和 0.9, 这些结果均以包括增长自由基浓度之一级和二级终止作用的聚合动力学结果 (由新分析方法测得) 作了完善解释, 亦测得了每一基本反应速率常数的各个值。

0008 在辐照三氧杂环己烷晶体中聚合的聚氧化甲烷晶体的退火和熔化——Reneker, Darrell H.; *J. Appl. Phys.*; 1971, 11 月, Vol. 42, No. 12, p. 4606~14 (英文)

本文观测了在辐照的三氧杂环己烷晶体内部聚合之聚氧化甲烷晶体, 因其退火和熔化而产生的形态变化。聚氧化甲烷在其中定向之晶体, 平行于三氧杂环己烷三重轴, 当其保持于 184°C 下 30 秒钟则经受了大部的重新组织。聚氧化甲烷晶体内链轴在三氧杂环己烷的三重轴方面倾斜为一大角度, 它在约低 5°C 温度时转变并熔化。

0009 由自由基共聚作用制备成块共聚物——Polowinski, S.; *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, Vol. III, p. 171~4 1969 (英文)

参见 CONF-690843 (Vol.3) (英文)

本文研究了聚丙烯酸齐聚物和聚甲基丙烯酸与苯乙烯的共聚作用。分馏对-甲酚与甲醛的缩聚产物为一个三聚物和一个八聚物, 并将每一馏份与氯化丙烯酰或氯化甲基丙烯酰处理以产生聚合作用的基块。也曾制备并使用了 *p*-Cresyl 甲基丙烯酰化物。共聚作用是在苯溶液中进行的, 采用偶氮双异丁腈或以 γ -辐照引发其反应。测定了单体混合物成份和所生成的 Semiladder 聚合物, 并用水解和酯化后的聚合物分子量以作单体反应性比率之测定。从缺少 7.18 毫微米乙烯峰的情况看来, 共聚可能为线性的。

0010 由 γ -辐射作用所得聚氟乙烯的物理-化学性能——Юльчибаев, A. A.; *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, Vol. III, p. 315~19 1969 (俄文)。

参见 CONF-690843, (Vol.3)。

本文以聚氟乙烯的红外光谱, 溶解度, 热稳定性, 和热机械性能研究由辐射引发聚合作用和纯粹化学方法所制得的聚合物。单体的聚合作用是由 ^{60}Co - γ 射线单独影响下或存有某些添加剂: 乙炔, 二氟乙烷, 苯, CCl_4 , O_2 , 空气, 和 N_2 等所引致的。在没有添加剂情况下, 聚合作用的动力学研究是在 10, 20, 70 和 100 拉特/秒等剂量率条件下进行的, 从而确立了自由基机理。聚合物的熔化温度在 200 至 220°C 间, 根据合成条件而定。溶解度, 热机械性能, 和热稳定性的差别归因于由辐射方法所得的聚氟乙烯大分子的分化程度。

0011 含氟单体的辐射-引发共聚作用——Tabata, yoneho; *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, Vol. III, p. 321~8 1969 (英文)

参考 CONF-690843, (Vol.3)。

本文对烯类与全氟甲醛 (CF_2O) (碳酰氟) 和氯三氟乙烯 (CTFE) 的辐射-引发聚合作用作了研究。并测定了共聚物的红外光谱。烯类与 CF_2O 聚合包括含

氟-烯; 应用 C_2H_4 的聚合作用研究得更较周详过细。CTFE 与乙烯, 丙烯, 和异丁烯进行聚合, 而且应用 X-射线衍射法和核磁共振谱法对 CTFE-异丁烯共聚物的结构进行了研究。

0012 辐射-引发聚合作用中分子量的分布。II. 异丁烯酸甲酯 γ -射线引发聚合作用——Huang, Robert Y. M.; *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, Vol. III, p. 329~33, CONF-690843 (英文)

本文对液态和固态异丁烯酸甲酯在 45°C 至 -65°C 间的聚合作用行为和动力学作了研究。采用凝胶渗透色层法并联系有关的聚合条件测定了聚合物的分子量分布。其结果表明链的终止作用是在 0°C 以下之低温度化合而发生的。

0013 异丁烯酰衍生物新烟碱和嘧啶之辐射-引发聚合作用——Mycaev, Y. H.; *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, Vol. 3, p. 335~40, CONF-690843 (俄文)

将正-异丁烯酰嘧啶 (MP) 和正-异丁烯酰新烟碱 (MA) 在减压下蒸馏, 并封闭于预先抽空的玻璃安瓿中, 然后被辐照于剂量率为 16 至 305 拉特/秒的 γ -射线。在萃取其未作用的单体并在真空中干燥后, 测定聚合物产物之产率, 表明是与总辐射剂量成函数关系的。工作中亦研究了温度和剂量率对聚合率的影响。对 MP 和 MA 聚合物的物理化学性能探索项目包括溶液的密度, 溶解度, 粘度, 以及红外光谱等。

0014 丙烯酸在甲醇溶液中的辐射聚合作用——Chapiro, Adolphe; *Kinetics and Mechanism of Polyreactions* Vol. III, p. 387~90, CONF-690843 (法文)

在有铜存在下, 以双重蒸馏法将丙烯酸提纯, 然后将其甲醇溶液在 20°C 辐照于 15 拉特/分之 ^{60}Co γ -射线。用膨胀测定法每隔 2 分钟测定一次。在丙酮中沉淀后称取聚合物重量以测定其最后转化。单体量在低于 66% 时, 辐照全过程中混合体保持着均匀透明状态, 在 66 至 76% 间则得乳色胶状体, 在 76% 以上, 聚合物沉淀为白色粉末。根据选择性的溶解度将聚合物混合体分级。

0015 结晶三氧杂环己烷 ^{60}Co γ -引发聚合作用之机理研究——Bochilke, K.; *Kinetics and Mechanism of polyreactions*, p. 29~32, CONF-690843 (德文)

超纯结晶三氧杂环己烷在 50-毫升圆底烧瓶中生成一薄薄的表面层。所进行的过程系在 53.5°C 下在源内辐射-引发聚合, 或将试样在 -75°C 下辐照而在 55°C 下聚合的一种后聚合作用。假定辐射-引发聚合作用系通过聚氧化甲烷阳离子而进行的。加入乙醇钠, 此阳离子即可转化为羟乙基的基团。在进行分离、提纯、和酸水解之后, 以气相色谱法检定其痕量基团。文中探讨了研究结果和基础机理的可能说明。

- 0016 结晶单体混合物中辐化共聚作用——Chapiro, Adolphe; *Kinetics and Mechanism of polyreactions*, Vol. III, p. 33~35, CONF-690843 (法文)

两种结晶单体所组成的二元系中,以 γ -射线引发共聚作用,为达到两种目的而中途停止。第一,测定聚合作用进程中周围环境的物理结构和聚合作用动力学间所存在的关系。第二,研究所得聚合物或共聚物特别是关于其低共熔混合物的成份和结构。工作中研究了两对体系:十二烷基异丁烯酸酯(MAL)-苯乙烯(St),和蒎烯(ACN)-正-乙炔基吡唑(NVC)。所构成的低共熔混合物对其成份如下:28% MAL, 72% St; 和 68% NVC, 32% ACN。将单体混合物经提纯,在真空中除气并在0°C结晶等手续,而后在1900和1000拉特/分剂量率的 ^{60}Co γ -射线辐照。以红外光分析法测定共聚物成份。

- 0017 含有各种添加剂的结晶混合物中丙烯腈之辐化聚合作用——Chapiro, Adolphe; *Kinetics and Mechanism of polyreactions*, Vol. III, p. 37~40, CONF-690843 (法文)

以蒸馏法将丙烯腈和其添加剂一併提纯。用5毫升混合体于安瓿瓶中除气,而后在真空中密封。然后熔化此混合体,加以均化,再置于液氮中,在1380和780拉特/分 ^{60}Co γ -射线辐照。辐照后,将安瓿瓶内装物倾入于25°C丙酮中以减除其后聚合作用。然后将聚合物过滤,洗涤,干燥和称量。乃用粘度测定法在25°C二甲替甲酰胺中测定聚丙烯腈的平均分子量。用了7种不同添加剂,研究添加剂浓度与聚合速率之函数关系。所得结论是:添加剂既改进单体的结晶结构,同时促使抑制化学链的引发和链的增长。在低温相中,添加剂阻抑了链的增长。

- 0018 固态下辐照的丙烯腈中分子迁移率之研究——Михайлов, А. И.; *Kinetics and Mechanism of polyreactions*, Vol. III, p. 41~44, CONF-690843 (俄文)

本文选取低温相丙烯腈以作固相聚合作用反应机理之研究。将丙烯腈从亚稳态中解除出来,以1至20兆拉特剂量之 ^{60}Co γ -射线辐照。将试样在不同时间长度保温于156°K,以测定时间对聚合物产率的影响。有些试样在聚合前,首先以特殊灯光在77°K下进行漂白,但在此情况则减产了。文中根据反应数据探讨了固态中聚合机理和分子迁移率对质子共振和自由基破坏之关系。

- 0019 丙烯腈在77°K尿素络合物中之辐射聚合作用——Кисс, Л.; *Kinetics and Mechanism of polyreactions*, Vol. III, p. 45~8, CONF-690843 (俄文)

本文研究了丙烯腈在低温时的聚合作用,采用可以促进聚合的丙烯腈-尿素络合物渠道。按照通常在77°K而以100拉特/秒之 ^{60}Co 辐照络合物;试样便自

-110°逐步升高至-36°C,产生的聚合作用亦逐步进行。借助于白热灯光以利反应,至于在黑暗情况下则有抑制聚合作用进行之势。有不同程度的大量后聚合作用发生。如不经 γ -射线辐照,即使在77°K曝置于可见光下很多小时,而丙烯腈-尿素络合物试样聚合作用毕竟归于失败。

- 0020 马来酰亚胺的辐射聚合作用影响因素——Иванов, В. С.; *Kinetics and Mechanism of polyreactions*, Vol. III, p. 53~6, CONF-690843 (俄文)

本文研究了正-苯基马来酰亚胺(PMI)辐射-引发聚合作用,以单体纯度作为其一函数关系,应用 ^{60}Co γ -射线在0.73兆拉特/小时剂量率下进行辐照。在固相和熔化状态时其聚合率远较在液态时为高。并从探索二元系:PMI-芴和PMI-联苯的辐射聚合而对晶体大小和结构缺陷之作用亦作了探索。

- 0021 固相辐射聚合之敏化——Иванов, В. С.; *Kinetics and Mechanism of polyreactions*, Vol. III, p. 57~60, CONF-690843 (俄文)

本文对正-对-甲苯基马来酰亚胺在120°C于0.58兆拉特/小时 ^{60}Co γ -射线辐照3小时的固相辐射聚合作用作了研究,并在 CO_2 , Ar, 和 N_2 每种气体存在下,以其浓度对聚合率的函数关系而探索了各气体对反应的敏化。三种气体中最为有效的敏化剂为 CO_2 。在另一系列的实验中, X_2CCOOH 对聚合反应的敏化亦作了类似的试验,其中X为F, Cl, Br, 或I,以此4种卤醋酸作研究,则 CBr_3COOH 为最有效的敏化剂。

- 0022 N-取代丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺之固-态聚合作用——*Kinetics and Mechanism of polyreactions*, Vol. III, p. 61~8, CONF-690843 (英文)

以叔-烷基、仲-烷基、和芳基等取代基取代于丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的N原子上而制备产品,以作结构中微小的变化对反应性,聚合速率,和聚合物性质等的影响研究。采用在28°C, 13至40拉特/秒剂量率 γ -辐照以引发聚合反应。

- 0023 玻璃态混合物中几种乙烯单体与苯胺的辐化聚合作用——Azikonda, Lioubov; *Kinetics and Mechanism of polyreactions*, Vol. III, p. 86~9, CONF-690843 (法文)

苯胺与很多单体形成玻璃状物,用以作为溶剂。本文对下列诸单体作了研究:甲基异丁烯酯(MAM),苯乙烯(St),和丙烯腈(AN)以及MAM和St间各种混合体。聚合作用是经由自由基进行的。以差示热分析器测定各种体系的相图。试样经除气,在真空下封闭,熔化,均化,并在液氮中冻结,从而获得透明的玻璃状体。以1000-居里 ^{60}Co 源,1740拉特/分的剂量率,并在-90至-196°C温度间完成辐照,继而以重量法测得聚合物生成量,而以粘度测定法测得平均

分子量。结论指出,聚合作用系在狭隘的温度范围内发生,所辐照的混合体在 -196°C 时呈现绿色。

0024 正-乙烯吡唑之后聚合作用研究——Azori, M.; *Kinetics and Mechanism of polyreactions*, Vol. III, p. 97~101, CONF-690843 (英文)

本文对 X-辐照结晶正-乙烯吡唑的后聚合作用作了动力学研究。X-射线剂量为 112 千拉特,应用的剂量率为 28 千拉特/小时,辐照温度在 50 至 59°C 。测定了平均聚合度并与转化结果作了比较。分析了聚合作用与时间的相互关系,并测定其化学链的增长和终止速率常数。

0025 某些二甲基丙烯酸酯的辐射引发固态环聚合作用机理——Butler, G. B.; *Kinetics and Mechanism of polyreactions*, Vol. III, p. 153-6, CONF-690843 (英文)

正-异丁酰甲基丙烯酸酯,二甲基丙烯酸酯,正-甲基二甲丙烯酸酯,和正-苯基二甲丙烯酸酯等固态聚合作用,以 γ -射线在 13 兆拉特剂量(剂量率 0.5 兆拉特/小时)和 91 兆拉特剂量(1.4 兆拉特/小时)引发。所得结果与自由基溶液聚合作用作了比较,并以红外光和核磁共振谱测定聚合物之结构。

0026 四氟乙烯在聚乙烯上辐化接枝共聚作用之动力学研究——Jobst, K.; *Kinetics and Mechanism of polyreactions*, Vol. III, p. 257~63, CONF-693843 (德文)

将高压聚乙烯试样封闭于安瓿瓶中,以剂量率为 0.3 兆拉特/小时的 ^{60}Co γ -射线或 300 兆拉特/小时的 1.65 兆电子伏电子辐照之。辐照完毕后,以气态单体加入瓶中。在 -10 至 $+80^{\circ}\text{C}$ 间,接枝速率增高,而在 $+40^{\circ}\text{C}$ 时达最高。至 9.1 大气压,接枝速率正比于单体压力。将 0.1 毫米厚度的聚乙烯薄膜辐照于 10 兆拉特剂量下,储藏于空气或真空中 24 小时。由电子自旋共振谱检定表明因自由基的复合作用,储藏足以降低其接枝作用。

0027 甲基异丁烯酸酯在玻璃片表面上辐射-引发聚合作用——Higashide, Fukuji; *Kinetics and Mechanism of polyreactions*, Vol. III, p. 359-62, CONF-690843 (英文)

本文对 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液预处理的硅酸铝玻璃片上甲基异丁烯酸酯(MMA)接枝机理作了研究。玻璃片厚 3 至 5 微米,置于安瓿瓶中,经 ^{60}Co γ -射线辐照,加入 MMA,在试验过程各阶段中测取其电子自旋共振谱,发现共振谱中出现有聚-MMA 自由基的讯号。以接枝玻璃及其涂有聚-MMA 的玻璃作了差示热分析。并对自由基自旋浓度作了估量。

0028 乙烯基单体在有机液体中的辐射引发乳液聚合——北島マサヒコ; JAERI-5027, pp 6~15 (日文)

运用 γ 辐射作为自由基引发剂,在乙烯基单体溶

液体系统中,试制有机液体中的高分子有机溶胶(分散高聚物)。用化学方法不能形成稳定的高分子有机溶胶;而用辐化方法,以聚丙烯酸(PAA)作为分散剂在醇中辐照后,却成功地形成了高分子有机溶胶。在脂肪烃中,乙烯-醋酸乙烯酯共聚物对化学法和辐化法,都是一种良好的分散剂。详细地研究了在聚丙烯酸-甲醇体系中的苯乙烯辐射聚合机制。在聚合过程初始阶段,苯乙烯-聚丙烯酸接枝共聚也象苯乙烯的均聚一样,在甲醇溶液中发生了。该接枝共聚物看来是用作甲醇体系中聚苯乙烯的分散剂,形成苯乙烯和聚苯乙烯质点。在后一阶段中,如一般水溶液体系乳液聚合一样,聚合过程则主要在质点内部进行。

0029 聚氯乙烯-聚丙烯腈掺和物的纺织——岡田オカトシオ; JAERI-5027, pp 32~4 (日文)

聚氯乙烯和聚丙烯腈实质上是相矛盾的,但是,用二甲甲酰胺以强烈搅拌后,经选择适当的高分子量、掺和比率、浓度和溶解温度后,可获得适合于纺织的澄清的浓液。进行了湿态过程的纺织。该纤维的性能与接枝纤维或接枝粉状产物纺织制备的纤维相类似。聚丙烯腈是用 γ 辐照法制备的。

0030 一氧化二氮和乙烯对 γ 辐照聚丙烯气体产额和形成凝胶的效应,报告 418——Pinkerton, D. M.; NP-19162, 1971, 10 月, 25 p. (英文)

在真空中、一氧化二氮中、乙烯中和这两气体混合物之中, γ 辐照顺式立构聚丙烯和无规立构聚丙烯。真空中顺式立构聚丙烯 γ 辐照 H_2 产额并不和剂量呈线型关系,但 CH_4 产额却与剂量呈线型关系。无规立构聚丙烯的 H_2 和 CH_4 产额对施加的剂量遵从线型关系。 N_2O 和乙烯二者降低了真空辐照顺式立构聚丙烯的 $G(\text{H}_2)$ 值,前者是由于电子清除,后者是由于氢原子清除。应用清除剂,导致 $G(e^-)=0.7\pm 0.1$, $G(\text{H}_2)_{\text{热}}=1.0\pm 0.1$ 和 $G(\text{H}_2)_{\text{分子}}=1.86\pm 0.05$ 。同真空辐照比较, N_2O 提高了顺式立构聚丙烯的交联产率,乙烯则完全抑制了交联。在等分子的 N_2O 和乙烯混合物中,交联产率完全被抑制,可以认为: N_2O 提高了交联产率的机理是通过能量转移和脱氢作用的过程,乙烯抑制交联是由于辐射清除。在混合物中,结果也与下述情况相一致:乙烯在 N_2O 之先参加了能量转移,所以阻止了 N_2O 经过脱氢反应所引起的额外交联。本文提出了一个假定的反应程序。

0031 处理辐敏高聚物的过程——D'Alelio, Gaetano F. 美国专利, No. 3,616,364, 1971, 10 月 (英文)

高辐敏可交联的高聚物受较低的电离辐射剂量处理,可制取三维交联、不溶、不熔的高聚物。

0032 三氟氯乙烯-乙基乙烯基醚的辐射引发共聚——Tabata, Y.; *J. Polym. Sci., Part A-1*; 1971, 12 月, Vol. 9, No. 12, p. 3425~35 (英文)

在液相温度 20 和 -78°C , 单体组份广阔范围内, 研究了三氟氯乙烯-乙基乙烯基醚的 γ 辐射引发共聚。所制得的共聚物中, 在本文所研究的所有单体组份范围内, 单体是规则地沿着高聚物链交替间聚。发现共聚速率和共聚物产物特性粘度均与原始单体组份极为相关, 且单体为等克分子浓度时, 共聚速度和特性粘度达最大值。测定了单体竞聚率, 与计算值适相符合。降低辐照温度, 相应地显著降低了共聚速率和共聚物的特性粘度。

0033 苯乙烯-乙酸乙烯酯 Co^{60} 引发共聚——Nietzette, Joseph.; J. Polym. Sci., Part A-1, 1971, 12月, Vol. 9, No. 12, p. 3595~3606 (英文)

研究了 25°C , 1100 和 2000 拉特/小时下苯乙烯-乙酸乙烯酯的 Co^{60} 引发共聚动力学行为。与该二单体热化学共聚和光化学共聚情况相同, 生长链中苯乙烯特别多, 总速率受乙酸乙烯酯单体作为稀释剂效应的影响。但在辐射共聚情况中, 该效应被乙酸乙烯酯浓度增大了引发速率而得以部份抵消。聚合速率曲线表明, 乙酸乙烯酯克分子分数 0.25 时, 有最大的聚合速率。该效应是由于两单体非常不同的自由基产额的原故。由动力学研究可以很好了解实验结果。动力学内容包括: 乙酸乙烯酯激发分子向苯乙烯单体能量转移, 和混合物中乙酸乙烯酯很多时, 生长链与很短的苯乙烯自由基链终止反应。

0034 路易氏酸或路易氏砒参与控制的辐射引发离子型聚合——Williams, Thomas F.; 美国专利, No. 3,616,369, 1971, 10月(英文)

叙述了控制高聚物分子量的一种方法, 该高聚物来源于可被路易氏酸催化聚合的乙烯类不饱和单体。首先, 单体与可溶于单体的路易氏砒混合, 然后, 该混合物受至少足以使单体聚合链引发和链增长的适量高能辐照。路易氏砒选自这样一类的砒, 它们所起的作用是决定在一定辐射剂量和温度下产生的聚合物的分子量。键上直接或间接有斥电子基团的乙烯类不饱和单体的选择, 给予路易氏砒特性与单体。由可被路易氏砒催化的单体聚合的高聚物, 其分子量是能够控制的。单体与路易氏酸相混, 然后施加一定温度和一定辐照剂量的照射, 最终高聚物产物分子量是可控的。

0035 1,2-氧化环己烯在塑性晶态下的辐射引发聚合——Hiramoto, Tetsuo; J. Polym. Sci., Part A-1, 1971, 12月, Vol. 9, No. 12, p. 3647-59(英文)

研究了 1,2-氧化环己烯辐射引发固态聚合。差热分析和 X 射线衍射分析发现: 该化合物在 -81°C 有一相转变点, 并 $-81^{\circ}\text{C} \sim -36^{\circ}\text{C}$ (熔点) 温度区间且有塑性结晶行为。不但在塑性结晶态中进行源内聚合, 而且也在相转变点以下温度的一般晶态中进行源内聚合。聚合总速率和向单体的链转移速率, 在塑性

结晶态中较在一般晶态中大 40 倍左右, 但它们的动力学机理是相同的, 即在两种固态中的链终止机理均为单分子的。而在塑性结晶态中的动力学机理与在液态中的动力学机理则不相同。本文讨论了 1,2-氧化环己烯在三相中聚合的分子运动效应和分子排布的效应。

0036 聚氧化乙烯辐照聚合——Ishigaki, Isao.; 美国专利, No. 3,616,368, 1971, 10月 26 日(英文)

首先, 电离辐射三噁烷和/或四噁烷。然后, 辐照过的三噁烷和/或四噁烷与未辐照过的三噁烷和/或四噁烷进行接触。并在进行聚合情况下维持上述混合物, 使辐照过的三噁烷和/或四噁烷中的活性中心作用于未辐照的三噁烷和/或四噁烷以实现整个体系的聚合。以极少的辐照剂量很容易地制得聚氧化乙烯。

0037 反冲氟反应产物的温度依赖关系 II. 氟原子对 1-丁烯和顺式 2-丁烯的加成——Kushner, Richard.; J. Phys. Chem.; 1972, 1月, Vol. 76, No. 2, p. 190-7(英文)

能量反冲氟原子与 1-丁烯和顺式 2-丁烯作用, 分别生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{T}^*$ 和 $\text{CH}_3\text{CHTCHCH}_2^*$ 自由基。相应的次级分解产物为 $\text{CH}_2\text{TCH}=\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHT}$, 在压力 50~1000 托的区间, 125°C 温度下的次级分解产物量比 24°C 温度下的次级分解产物量高。在高温下, 激发能量的增加, 相应的增加了丁烯分子的内能, 分解产物量的温度关系是与此相一致的。分解速率常数对压力最为敏感, ($\sim 10^9 \sim 10^{10} \text{秒}^{-1}$) 相当于氟的原始动能 10~40 千卡/克分子左右; 双键加成的中间能是 10 千卡/克分子左右或者更少一些。能量氟原子与作用物烯烃加成反应明显地不受作用物温度的影响。可观察的温度效应可满意地解释为加成物分子温度在初级作用之后对次级分解过程的影响。能量氟原子的热产物与 CH_4 、 HT 、 CH_3T 和 CH_2T (作为 CH_2TBr 测量) 反应, 未发现温度依赖关系。

0038 由固态反应所得聚氧化甲烷的结构和形态学——Munoz-Escalona, A.; Kinetics and Mechanism of Polyreactions, Vol. IV, p. 103-7, 1969 (英文)

来自国际大分子化学会议; 匈牙利布达佩斯, 1969 年 3 月 25 日, 参阅 CONF-690843—卷 4。

本文研究了三噁烷和四噁烷在 ^{60}Co γ -射线, BF_3 -乙醚络合物, 和升华的影响下的固态聚合作用, 借以鉴定聚合物之形态学。应用 X-射线大角度和小角度散射, 摄取了电子显微镜照片, 和电子衍射图等而研究其聚合物。结果示出应用于有关物质如三噁烷和四噁烷时, 固态聚合法产生不同的形态结构。

0039 聚- α -酯酸基-4-乙基吡啶——Furuyama, Toshiyuki; J. Polym. Sci., A-1 部份, 1971, Vol. 9, No. 11, p. 3411-13(英文)

本文报道 α -醋酸基-4-乙烯基吡啶的 γ -引发聚合作用。聚- α -醋酸基-4-乙烯基吡啶的色 彩为苍棕色, 较之应用偶氮双异丁腈 (ALBN) 法所得聚合物稍暗淡。此聚合物可溶于甲醇和三氯甲烷, 部份溶于苯, 不溶于二乙基醚和石油醚, 因此可以三氯甲烷, 或乙醚, 或石油醚顺利地进行重复沉淀。差示扫描热量测定法显出聚合物开始分解温度为 214°C 。X-射线衍射和核磁共振亦均用以研究此聚合物。

0040 丙烯醛在固态中之低温辐射聚合作用, III. 结晶单体中分子的迁移率和辐射聚合作用动力学——Финкел'штейн, Е. И.; Хим. Вис. Энерг. 1969, Vol.3, No.5, p.449-50(俄文)

低温固态聚丙烯醛之生成, 包括在液氮温度下, 针对辐照晶体中单体分子相当大的迁移率而作了研究。然而聚合作用在低转化深度便行停止这一事实表明, 在试样中此性能仅为一小部份分子所支配的。初始聚合作用速率随温度上升而增高, 这是显然由于可聚合的单体分子初始浓度增高之故。由固相辐射聚合作用过程中所生成的聚丙烯醛结构数据示出, 在辐照晶体位错中不仅可能有平移的移位, 而且可能有单体分子旋转。这是以改变聚合作用温度而得单体单位的间规和等规链区含量变化而证实的。根据所得数据, 可假定那些阴离子是固态丙烯醛聚合作用的活性中心, 而实现羰基自由基单体加成的阴离子中心的稳定性较之那些实现乙烯基自由基单体加成的阴离子中心的稳定性为低。

0041 丙烯醛在固态中之低温辐射聚合作用, II. 聚合物结构——Финкел'штейн, Е. И.; Хим. Вис. Энерг., 1969, Vol. 3, No.5, p. 447-8(俄文)

为了了解聚合物是在固态, 辐照温度下直接生成抑或在其后未冻结时生成, 本文应用红外光谱法鉴定之。升高辐照温度, 聚合物中等规链区比例增高。这一事实可作为聚合物在低温辐照过程间生成的直接证实。因为如是的聚合物结构之温度依赖关系可以归之于等规和间规加成作用反应常数率的不同温度依赖关系。在所定条件下, 聚合物中等规/间规之比, 并不取决于活性中心之原性。所得数据可应用于估计固态丙烯醛在一切相态中的聚合作用各种加成反应类型之活化能(千卡/克分子)。

0042 丙烯醛在固态中之低温辐射聚合作用, I. 方法与实验结果——Финкел'штейн, Е. И.; Хим. Вис. Энерг.; 1969, Vol.3, No.5, p. 446-7(俄文)

所用丙烯醛为特予精制, 以氢化钙干燥的试样, 装于安瓿瓶中, 辐照后在真空 (10^{-3} 至 10^{-4} 托) 中移去单体。在固态聚合前, 迅速冻结单体于液氮中, 在 ^{60}Co γ -射线下进行辐照、加热辐照安瓿瓶至室温 50 秒钟, 于是在真空中分离出单体。以重量法测定聚合物产率。自溶解辐照固态单体 (在 -120°C) 中看出, 所

生成的聚合物, 由于在熔出过程瞬间的后聚合作用而生成的部份是微不足道的。液态丙烯醛的辐射聚合是在 -50 、 -78 、和 -90°C 下, 1000 拉特/秒时进行。由于转化度小, 反应是在恒定速度下进行。活化能量计为 1.5 千卡/克分子。固态丙烯醛的聚合作用, 改在熔点时仅在低速下发生。快速冻结和辐照前加热两种试样的聚合率均系等同的。然而如将所制备的试样冷却于低温恒温器中, 则聚合作用远为迅速。在各种温度所得聚合物的红外光谱显出相当于聚丙烯醛结构原性之红外光谱线, 这是在单体辐照温度时测定的。

0043 固-态辐射聚合作用的量热研究, II. 固态丙烯腈的后聚合作用——Каплан, А. М.; Хим. Вис. Энерг., 1969, Vol.3, No.5, p. 461-3(俄文)

应用透热量热计以研究丙烯腈 (AN) 的辐射后聚合作用, 并用同样量热计—信号放大在 110 至 155°K 和 155 至 180°K 的温度范围而测得一系列曲线。用先前研究所得 AN 的聚合作用热量数值以测定辐照 AN (II) 加热过程间由量热数据而得聚合物产率。在记录辐照 AN (II) 试样 heating thermograms 后, 以重量法测定聚合物产率。比较重量和量热两法所得产率值, 表明在 AN (II) 熔化后所产生的聚合物仅属部分的, 可在加热过程以量热法探索之 (重量法所得结果为 $7.6 \pm 0.5\%$, 而量热法在剂量为 5 兆拉特时为 $5.4 \pm 0.5\%$)。热量发散的起点作为 AN (II) 后聚合作用的结果, 这并不与任何特殊温度有联系, 而是由于量热计的灵敏度关系记录似嫌较早; 以及由于预辐照剂量升高之故, 活化中心积累则与后一因素有关。除后聚合作用外, 在辐照试样于 0.5 至 20 兆拉特而在加热期间往往发现有吸热过渡阶段。引发 AN 的固态后聚合作用离子机理之存在, 乃由支配后聚作用的活化中心有限浓度在小剂量 (约 5 兆拉特) 时而达及这一事实阐明之; 且在 AN 试样融化后, 辐照于液氮温度, 并用 ДРШ-500 型灯泡在 77°K 下进行漂白, 较之不漂白者, 其聚合物产率有陡减情况 (在 5 兆拉特时自 $7.6 \pm 0.5\%$ 陡减至 $1.0 \pm 0.6\%$), 这一情况亦可说明离子机理之存在。

0044 辐射聚合作用——Rao, K. N.; 辐射化学专题会议会议录 69~82 页, 1970 年(英文)

由印度特朗贝辐射化学专题会议而得, 1970 年 2 月 7 日, 参阅 BARG-489; CONF-700214。

本文探讨了辐射聚合作用中初级引发产物的鉴定及其浓度的测定, 探索了乙烯基苯酸酯聚合作用中自由基过程和三噁烷离子过程。

0045 无机物表面气相辐射聚合作用——Голубев, В. Н.; Докл. Акад. Наук. СССР., 1971, Vol. 128, No.5, p. 1085~8(俄文)

在 X-射线辐照气相甲基异丁烯酸酯和苯乙烯单体于 MgO 表面时便引发而产生共聚作用, 溶解担体 MgO 于 HCl , 测得聚合物薄膜重量。研究了反应单

体初始成份对聚合物成份和共聚速率之函数关系。但是不可能排除并未获得真正共聚物而仅仅获得聚甲基异丁烯酸酯和聚苯乙烯混合物之可能性。

0046 辐射接枝共聚作用中之链终止作用动力学——Czvikovszky, T. *Izotoptechnika*, 1971, Vol. 14, No. 7-8, p. 366~71 (匈牙利文)

同时辐照聚乙烯和苯乙烯,测定其几种特性参数以研究其链终止作用动力学。

0047 结晶正-乙基吡唑的辐射聚合作用——Azori, M.; *Izotoptechnika*, 1971, Vol. 14, No. 7-8, p. 366~71 (匈牙利文)

本文以温度和剂量为函数关系而研究结晶正-乙基吡唑的辐射-引发后聚合作用速度和可争取达到的有限转化,并采用电子自旋共振谱以测定过程之机理。

0048 丙烯腈-脲素渠道络合物后聚合作用之量热法研究——Polgar, S.; *Izotoptechnika*, 1971, Vol. 14, No. 7-8, p. 361~3, (匈牙利文)。

采用热传导量热法研究丙烯腈-脲素渠道络合物辐照后的后聚合作用之动力学,并测定了过程的一些特性参数。

0049 丙烯醛和丙烯腈在脲素渠道络合物中的辐射共聚作用——Kiss, L.; *Izotoptechnika*, 1971, Vol. 14, No. 7~8, P. 358~60 (匈牙利文)

由丙烯醛-丙烯腈单体偶在脲素渠道络合物中聚合所生的聚合物,其成份与转化作用证明无关,而与初始单体混合物的成份则为一致的。

0050 由辐射引发的聚合反应和热爆炸问题——Dobbo, J.; *Izotoptechnika*, 1971, Vol. 14, No. 7~8, p. 351~7, (匈牙利文)

根据分别以化学法和辐射法引发的聚合反应作比较,从工业生产观点着眼,后者是有其消除热爆炸可能性之有利条件的。

0051 自由基在聚合物中之光转化作用,Ⅲ、在聚-ε-己酰胺中的自由基——Кирюхин, В. П.; *Хим. Выс. Энерг.*, 1969, Vol. 3, No. 5, p. 451 (俄文)

由聚己酰胺辐解所生成的自由基,具有结构

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \sim\text{CH}_2\text{C}\text{NHCHCH}_2\sim(R_1) \end{array}$$
在紫外光的作用之下,转变为相应于六重态,其分布约30奥斯特,处于高度精细结构组份之间;和相应于具有 $\Delta H \cong 17$ 奥斯特以及 $g=2.0044$ 的一个单一谱线。电子激发态自由基 R_1 的不成对电子能通过 $\text{C}=\text{C}$ 键移动而生成 $\sim\text{CH}_2\text{CHCH}_2\sim(R_2)$ 自由基,这是六重态的担负者。自由基中心经肽键而转入大分子中,这肽键是与双键的异构化反应和氢原子由氮原子移动到 C_1 或 C_2 原子相伴同的,结果构成自由价定位于氧原子上的自由基,此自

由基的构成亦可在不成对电子由碳链边移动时发生。在以紫外光和可见光连续辐照过程中,自由基之临界浓度逐渐降低而自由基 R_2 则集积起来。在进行暴置于光线中时,升高温度则减低 R_1 之速率和光转化临界度。在温度 $\geq 170^\circ\text{K}$ 时, R_1 的光转化作用则探测不出。以光线辐照,温度在 77° 至 300°K 范围内时,自由基浓度并不改变。在光转化作用过程中自由基可进入振动-激发态,自由价在聚己酰胺中移动是明显地约束于1枚或2枚单体单位中的,因此自由基不足以趋近于复合。在 γ -辐照聚己酰胺的电子谱中,其吸收光带波长为 $\lambda_{\text{max}} \cong 370$ 毫微米,是归因于 R_1 的。

0052 氧硫化碳与氮杂环丙烯的更迭共聚——Yokota, Hisao; *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1971, 1月, Vol. 9, p. 13~25 (英文)

研究了各种有机溶剂中氧硫化碳与乙撑亚胺、丙撑亚胺和N-乙基乙撑亚胺等氮杂环丙烯的共聚。共聚反应极易进行,毋须任何催化剂。得到白色粉状结晶共聚物,它们不溶于大多数有机溶剂,但溶于对位氯酚和二甲基亚砷。元素分析和红外光谱表明生成有硫代氨基甲酸乙酯结构的更迭共聚物。氧硫化碳与乙撑亚胺共聚时,随着采用具有较高介电常数的溶剂,以及随着原料中氧硫化碳对亚胺比值的增加,共聚物的收率和分子量均增大。氧硫化碳与氮杂环丙烯的共聚速率按以下顺序递减:乙撑亚胺>丙撑亚胺>N-乙基乙撑亚胺。对共聚物辐照可以改善它们的热性能,并提高它们的熔点。

0053 卤化乙烯 γ -射线辐照固相聚合初期过程的基体分离法-电子自旋共振研究——西村启道; *工业化学杂志*, 1971, 3月, Vol. 74, p. 489~94 (日文)

用基体分离法研究了各种单体的 γ -辐射聚合初期过程。用本法研究了氟乙烯-偏二氟乙烯、氯乙烯和其它有关单体的聚合初期过程。这些单体比乙烯容易聚合得多。在 γ -辐射的纯氟乙烯和氟基体的氟乙烯中,都存在游离的乙烯基,但不同条件下微细结构不同。这是由于氢原子的交换率不同。在 γ -辐照偏二氟乙烯的电子自旋共振谱中观察到一个宽组分,将其看成是聚合游离基。另一方面,以氟为基体的 γ -辐照偏二氟乙烯中观察到数种游离基链段。在 γ -辐照氯乙烯单体中未发现乙烯基游离基,但存在含氯原子的游离基。根据这些结果,讨论了上述卤化烯烃(包括乙烯和四氟乙烯)的聚合能力与电子自旋共振谱之间的关系。

0054 经区域熔融法提纯的N-苯基顺丁烯二酰亚胺的辐射聚合——Иванов В. С.; *Вестн. Ленинград. Унив.*, No. 16, *Физ. Хим.*, 1970, 8月, No. 3, p. 145~9 (俄文)

N-苯基顺丁烯二酰亚胺用法国“Dam.”公司的自动多区熔融装置进行提纯。用热谱法判断纯度,将所得结果与以前用单区装置比较。本文报导了单体纯度

对液相和固相 γ -辐射聚合的影响。讨论了固态聚合的错综特性。

0055 二元有机玻璃 玻璃混合料聚合反应的探讨——Spritzer, Charles; J. Chim. Phys., 1971, 2月, Vol. 68, p. 340~54 (法文)

石蜡油中不同单体(甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯)的辐化聚合动力学,同低温下存在非均相结构有很大关系。表明在 -78°C 下,在超冷单体液滴中发生聚合反应。在 -196°C 下,单体在浓度高于20%时结晶,而未见聚合反应。单体浓度低于20%时,混合物由两个玻璃相组成。辐照后在样品处理过程中发生聚合。

0056 用固态后聚合制备的三噁烷-二噁茂烷共聚物的热性质——Kawase, Kaoru; Radioisotopes (Tokyo); 1970, 4月, Vol. 20, p. 185~7 (英文)

研究了1,3-二噁茂烷在聚甲醛热性质中的作用。聚合物的热谱表明熔点与产品中1,3-二噁茂烷的含量成反比。结晶度也随共聚物中1,3-二噁茂烷含量的减少而降低,但与聚合介质无关。X光衍射图表明,将1,3-二噁茂烷与聚甲醛结合未见衍射角差异。

0057 辐照聚乙烯的红外吸收性质——Kim, Young Jun; New Phys. (S. Korea), 1970, 9, Vol. 10, p. 107~11 (朝文)

将0.08毫米厚的纯聚乙烯薄膜用强度600居里的 Co^{60} γ -射线辐照,在2.5~15.5微米的范围内得到了样品的特性红外吸收谱。对用输出功率250千瓦的反应堆辐照的样品获得了类似的吸收谱。发现 γ -射线辐照样品中2.9微米处OH吸收带和5.8微米处CO吸收带非常明显。这是由于在较低强度的 γ 射线,薄膜材料在空气中暴露较长时间。氧扩散到聚乙烯中,在样品内引起氧化效应。10.3微米处 $\text{C}=\text{C}$ 或次亚乙烯基的吸收带几乎看不出,而在7~12微米处的背景吸收则随着剂量急剧增加。用反应堆辐照的样品在2.9和5.8微米处的吸收带较弱,这也是由于辐照时间较短的缘故。结果与Brookes和Kaiser用强电子束辐照情形是一致的。但在此样品中 $\text{C}=\text{C}$ 吸收带则不同,这是由于中子对H原子反冲和以后氢的脱气作用。

0058 含氟戊间二烯的 γ -射线-引发聚合——エトカ ツキヨ 高分子化学, 1970, 12月, Vol. 27, p. 938~942 (日文)

在温度范围 $25^{\circ}\sim-196^{\circ}\text{C}$,对3,4,5,5-五氟间戊二烯-1,3(PFP)和2-甲基,3,4,5,5-五氟间戊二烯-1,3(MPFP)的 γ -辐照引发本体聚合作了研究。PFP以液态和固态聚合,所生成的聚合物的结构发现是1,4-体的。以液态聚合所得聚合物的特性粘度高出以固态聚合的很多。1,4结构的聚MPFP仅在以液态聚合时得到。并且它的聚合速度仅为PFP的 $\frac{1}{10}$ 。从这些结果可推测在五氟戊间二

烯里的2-取代甲基大概因位阻效应降低了反应活性。

0059 在 γ -辐照作用下,大分子砷聚合电解质的C-S键的耐辐照性——Furnica, G.; Rev. Roum. Chim., 1971, 3月, Vol. 16, p. 433~437 (德文)

为了研究大分子类的抗辐射性假说,用电子自旋共振方法研究在大分子砷聚合电解质里自由基的生成情况。电离辐照过程能使C-S键断裂,其稳定性取决于自砷基($\text{R}-\text{SO}_3^- + \text{Na}^+$)来的移动离子的电化学生行为。 Na^+ 离子降低了来自自由基团电子自旋共振信号强度,而且离子价数增加,更引起信号强度减弱。大分子的耐辐射性能随分子中化学键的稳定性改变而改变,聚合电解质是用 ^{60}Co 源辐照,其剂量为 8×10^{-20} eV/g。

0060 无定形醋酸乙烯和丁二醛的二甲基丙烯酸酯的辐射固相聚合作用——Гусаковская, И. Г.; Хим. Выс. Энерг., 1970, 9~10月, Vol. 4, No. 5, p. 434~38 (俄文)

研究了在 -196°C 下用钴 60 辐照醋酸乙烯(VA)和丁二醛的二甲基丙烯酸酯(BM)无定形单体融化时的放射热发光和热的放出。当将辐照样品在 -196°C 置于光漂白下然后融化时,两种单体的放射热发光强度均减弱;在聚合温度区(对VA为 -142°C ,对BM为 -92°C)放出之热亦有减少,来自漂白样品中聚合物的产量也有减低。基于这些结果,假定了离子参与了这些单体聚合的初始阶段。发现在含有溶解氧(约为 4×10^{17} 分子/克)辐照单体样品融化时,只有当剂量超过0.3到0.5兆拉特时才能形成聚合物。研究了融化速度对聚合物产量和分子量的影响。聚合物产量随着融化速度的增加而大幅度下降。在VA情况中,融化速度的增加也导致了聚合物分子量的减低(聚合物BM是不溶解的,其分子量是不能测定的)。

0061 从新烟碱、嘧啶和其衍生物衍生单体的辐射引发的聚合作用——Мусаев, У. Н.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1971, Vol. 67, No. 4, p. 403-10 (匈牙利文)

研究了N-甲基丙烯酰嘧啶, N-丙烯酰-2-甲基嘧啶, N-丙烯酰-2-甲基-5-乙基-嘧啶和N-甲基丙烯酰新烟碱的辐射引发聚合作用。在密闭的容器中用16-305拉特/秒剂量的 γ 辐照进行聚合作用。对聚合作用动力学的研究表明,聚合物产量随增加吸收剂量而增加。对单体的研究,发现以N-甲基丙烯酰嘧啶的活性最高。在低剂量(0.1~0.2兆拉特)时,聚合物产量达100%。嘧啶的衍生物活性较小。例如,在N-甲基丙烯酰嘧啶聚合作用的条件下, N-甲基丙烯酰新烟碱的转化低于15~20%。用红外光谱验证,这种单体的聚合作用是在乙烯双键上进行。所得聚合物溶解于水、稀酸、稀碱和生理溶液。研究了聚合物的生理化学性质。

- 0062 在巴基斯坦自然产物的辐射聚合——Ahmad, Aminuddin; 1971, 12 p. Conf-710901-364 (英文)

评论了各种单体如苯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯, 和丙烯腈辐射引发接枝聚合于木材, 纤维素, 黄麻, 和农业废料如麦秆和糠壳和果核废料的研究。松树和 gurjan 廉价品种的接枝样品, 对于微生物以及土壤腐蚀和细菌影响的抗力有力提高, 另外也增加了防水性和体积稳定度。研究了纤维素在各种介质, 水, 过氧化氢, 盐酸, 含氯的水和四氯化碳的 γ 辐照效应。分子量降解利用奥氏粘度计有氧和无氧下来测量, G 损耗被测定, 在这些介质中, 每一种都测定了铜数和羟基团。甲基丙烯酸甲酯, 苯乙烯和丙烯腈同黄麻共聚。黄麻-聚合体合成物 (JPC) 表现了加大的防水性和对微生物的抗力。但是观察到 JPC 的破坏力下降。当丙烯酸乙酯接枝到黄麻上时, 增加使其抗摩擦力有显著增加。已经发展了称之为 Farra 技术的一个过程, 用以结合农业和果壳废料, 方法是在辐照下使这些物质的单体在原位置均相聚合。农业废料已经转化为强的材料, 能够作为木材的取代物或补充材料。果壳废料已经转化为固定产物, 能作为装饰用建筑材料。这种产物可以是单色的或多色的。此过程的显著特点是, 它所取用的原材料在发展中国家是到处皆有。

*gurjan-树木名, 可采取药用香油, 出产于东印度。

- 0063 用电子自旋共振研究聚四氟乙烯的过氧化自由基分子运动——Moriuchi, S.; Polymer, 1970, 12月, Vol. 11, p. 630~9 (英文)

详细地研究了从 γ -辐照引发的聚四氟乙烯 (PTFE) 自由基的 ESR 谱线形状的温度变化及根据 Kn_eubühl's 理论 (1960) 定量分析谱线形状的结果。对于 PTFE 过氧化自由基, 发现二种相互关联时间是 10^{-9} 秒左右的快速分子运动; 过氧化链间自由基有关的转动运动及有结合着过氧化端基自由基三相运动。这些分子运动的活化能对于转动运动和三相运动, 估计各自为 0.52 千卡/克分子和 0.26 千卡/克分子。联系以其它实验方法所发现的聚合物别的分子运动, 讨论这一类快速运动的起因。

- 0064 辐射引发聚合: I. 木材-塑料组合——Newland, E. A.; AAEC/LIB/Bib-259, 1970, 10月, 22 p. (英文)

列举 1960 年到 1970 年 5 月时期的 152 篇文献。文献按年度排列而在每一年中作者名字按字母排列。都有摘要。

- 0065 辐射引发聚合: II. 混凝土聚合物; 用辐射使普通混凝土和塑料联合以得到一种改良型的混凝土。——Newland, E. A.; AAEC/LIB/Bib-260, 1970, 11月, 6p. (英文)

列举包括 1964 年到 1970 年 7 月间的 31 篇文献。每一年按作者字母排列。有每篇文章的摘要。

- 0066 辐射引发聚合: III. 作用物上面聚合物涂层的形成——Newland, E. A.; AAEC/LIB/Bib-261, 1970, 11月, 24 p. (英文)

列举包括 1956 年到 1970 年 7 月时期的 120 篇文献。每年文献按作者字母排列。此处适用的每篇文章的摘要做了文献参考。

- 0067 在聚合物中沿荷电粒子径迹的化学损伤机理的某些研究。Boyett, R. H.; Radiat Res., 1970, 4月, Vol. 42, p. 1~12 (英文)

进行了一些实验研究以获得在较敏感的有机聚合物中观察到的沿相对低的 LET (直线能量传递) 的荷电粒子轨迹的化学损伤机理方面更多的知识。例如, 对自由基产生的 G-值用基团清扫技术作了测定; 红外光谱和气相色谱用作多参数函数的低分子量的辐解最后产物的定性及定量分析, 潜伏的 α 粒子径迹的稳定度在高温作了测定。不同的因素 (当照射时氧的分压和温度的影响, 以及紫外辐照前和后处理) 对径迹记录阈以及硝基和醋酸赛璐珞的蚀刻动力学的效应也作了试验。讨论了对结果的可能的解释。

- 0068 辐射聚合在不溶于水的酶制剂生产中的应用——Dobo, J.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1970, Vol. 63, p. 453~6 (匈牙利文)

报导了在 X-辐射聚合的丙烯酰胺和双丙烯酰胺凝胶上 liophylized 胰凝乳酶的截留试验。通酪酶消化法与纯的胰凝乳酶活性比较测得其活性。

- 0069 X 射线引发气体的氯乙烯巨合——Grosloil J.; Can. J. Chem., 1971, 2月, Vol. 49, p. 363~70 (英文)

研究了气相时氯乙烯及它和 O_2 , NO , SF_6 , NH_3 , CH_3NH_2 , H_2O , HCl 和 C_2H_2 混合物的辐射引发聚合。大约 75% 的聚合以自由基机制进行。实验表明绝大多数添加剂是去活性的链转移剂。凝胶渗透色谱指出: 当聚合物降落至辐照容器底部时, X 射线的吸收使聚合物活化, 并生成支化聚合物。

- 0070 从大分子至硫化物的辐射能转移、比较硫赶和相应的二硫化物的捕集效率——Sauner, Tore; Radiat. Res., 1970, 12月, Vol. 44, p. 594~604 (英文)

含大分子 (Sephadex, CM-Sephadex 或 DEAE Sephadex) 和一硫化物 (还原或氧化的青霉胺) 分子混合物辐照时进行电子自旋共振研究。冷冻干燥前的 pH 在所有情况中都调整至预测定值。77°K 时进行辐照同时电子自旋共振测量。当样品自酸溶液中冷冻干燥时辐射能自不带电的 Sephadex 转移至氧化的青霉胺较之至还原的青霉胺更有效, 当样品自碱性溶液冷冻干燥时情况相反。冷冻干燥前的 pH 很大地影响温度范围, 自大分子至二硫化物的不成对自旋转移的主要部分发生于此范围。当样品加热至室温以上无进一步能量转移至氧化青霉胺, 在 293 至 333°K 温度区间不成对自旋的广泛转移出现自大分子至硫赶。转移看

来主要地包括硫赶的离解式。结果启示：冻干前的 pH 影响发生于样品热处理时次级自由基反应路线，而它对 77°K 辐照后即刻出现的自由基稳定性仅有很小影响。

0071 制造玻璃-塑料的辐射工艺学——Пянков, Г. Н.; Хим. Пром. Укр., 1970, No. 4, p. 8~10 (俄文)

描述了用电子加速器作为辐射源生产玻璃塑料。操作原理用一个交叉缠绕的圆柱形薄板的制造例子来说明。选择圆形心轴速度，供料间距，和剂量强度的条件是，要使缠绕截面过射线束截面的通过时间时，达到了粘结剂所需的聚合程度。缠绕在相互顶两层之间的聚合程度用轰击射线能量和射线流量方法来调节。在模型构造中快速带电粒子的来源是一个具有最大电子能量为 0.4 Mev 的电子加速器。这一能量的电子保证辐射聚合 0.2 到 0.3 毫米的玻璃-塑料层。当射线流密度是几十毫安/厘米²时，产生 10⁶到 10⁷拉德/秒的剂量强度。

0072 在高压下，三噁烷 (CH₂O)₃ 的辐射-引发固态聚合——Yamazawa, Yuzo; J. Polym. Sci.; Part A-1, 1971, 2月, Vol. 9, p. 257~63 (英文)

研究了固态三噁烷于广范围的温度和压力即从 30°C 到 140°C 和直到 7000 公斤/厘米²的场内聚合。在加压下，略低于熔点实现的聚合反应，压力愈高，聚合速率也愈高。三噁烷的固态聚合的最大速率发生在接近熔点处，甚至在高压下。在固定温度时，随着压力的增加，聚合反应速率减少。时间-转化率曲线的形状可以分成二种：即一种是典型的高压和低温，另一种是典型的低压和高温。转化率-内在的粘度曲线的变化相一致地发生。这样，测定了三个不同“聚合特性”的范围作为聚合温度和压力函数。对于以上描述的聚合特性给出了解释。

0073 纯液体苯乙烯的 γ -辐射-引发离子聚合反应 III. 温度的影响——Potter, R. C.; J. Polym. Sci., Part A-1, 1971, 2月, Vol. 9, p. 441~63 (英文)

以前报导的苯乙烯辐射引发离子聚合反应的结果被延伸到较高的剂量率和一个 0 至 50°C 之间的温度范围。0°C 的数据是和 Williams, Okamura 等建议的机制惊人的一致（直到 10⁶拉德/小时）；另一方面，最纯的苯乙烯显示出很复杂的温度变化行为，它和这一机制不一致。出现和讨论了这些明显的矛盾。同样有着关于加入干燥氧或者去气水到纯苯乙烯的影响的数据。

0074 固态四环氧乙烷的辐射-引发聚合——Nakase, Yoshiaki; J. Polym. Sci., Part A-1, 1971, 2月, Vol. 9, p. 465~9 (英文)

研究了空气中和真空中固态四环氧乙烷的辐射-引发聚合。在空气中的聚合速度比在真空中高。反

之，在空气中高转化时获得的聚合物的分子量比在真空时低得多。空气中观察到的分子量随聚合物产率增加大大减少，主要可以用聚合期间的降解来解释。

0075 在辐射引发聚合作用中离子的作用——Schn-eider, Christel; Chem. Labor Betr, 1970, Vol. 21, p. 337~47 (德文)

给出了辐射引发聚合反应的自由基和离子机制以及动力学的一个评论性的文献总结。承认了在聚合反应中存在着阴离子和它的作用。对于极纯的和干燥的单体，甚至少数离子就能开始迅速的聚合反应，这是由于它们高的传递常数。假定系统中含有痕量的杂质，单体离子由于和这些杂质反应而去活性。按照自由基机制进行聚合反应，凭着存在的离子完全被掩蔽。

0076 辐射硫化降冰片烯聚合物——Colomb, Henry O. Jr.; 美国专利, No. 3, 554, 886, 1971 年 1 月 (英文)

一个辐射硫化的降冰片烯基聚合物成分或由选择从骨架辐照转化成为含有降冰片烯基结构的聚合物部分组成，或由选择从侧链辐照的转化成为含有一个单价降冰片烯基侧链的聚合物骨架的聚合物部分组成。聚合物用暴露在电离射线，或者非电离射线辐照方法交链，产生的不溶性产物用来作为涂层薄膜等。

0077 γ -辐照结晶丙烯腈的低温聚合时形成的产物结构——Котик. Е. Б.; В.М.С. Сер. Б, 1970, 12月, Vol. 12, p. 860~1 (俄文)

研究了丙烯腈低温 γ -辐照时形成的聚合产物的结构。在结晶加热到熔点后，这些产物通常是消失了。在环状基团组成中发现共轭键，而共轭键对于低温聚合是固有的，熔化后 γ -辐照晶体中不存在。

0078 密质的三氧环己烷的辐射聚合——Marans, Nelson Samuel.; 美国专利, No. 3, 547, 793, 1970, 12月 (英文)

制备高分子量的聚氧次甲基聚合物的过程包含：(a) 压紧三氧环己烷成固态；(b) 辐照压成密质的三氧环己烷；(c) 聚合被辐照的三氧环己烷；(d) 从未聚合的三氧环己烷中分离出产生的聚合物；(e) 回收被分离出来的聚合物。

0079 辐照无水的四氟乙烯-乙烯的共聚物——D'agostino, Vincent, F.; 美国专利, No. 3, 556, 965, 1971, 1月 (英文)

报告了在室温，无水条件下，辐射引发四氟乙烯同乙烯的气相共聚。所得聚合物具有优良的物理和化学特性，并特别适合于作为介电材料。

0080 由辐照所获得的预聚合物——Feuillet, Jean.; 法国专利, No. 1, 586, 610, 1971, 1月 (法文)

描述了可聚合材料的预聚合物的工业制造设备和操作。以这种方式生产的产品是聚合物和单体之间的中间体。还描述了为获得气体，液体，液化气体或固

化液体的可聚合材料的单体的装置和操作。这些状态都具有新的性质。描述了全都使用辐射引发反应制备预聚合物的三种不同的方法。

0081 ABS 聚合物的结构和性质。IV、用电子显微镜测定丁二烯均聚物和接枝聚合物晶格的微粒度——Kaempfer, Guenther; Angew. Makromol. Chem., 1970, 11月, Vol. 14, p. 111~29 (英文)

摘要了电子显微镜研究关于晶格(用加入 OsO_4 , Br_2 , 醋酸酐等硬化和对比; 添加单体苯乙烯再用 γ -或 X-射线辐照; 低温电击后表面复制后的电子处理等等)的各种不同的制备方法, 并讨论了对晶格的电子显微解释的常用方法。特别注意到了在用 OsO_4 固定之后聚丁二烯晶格粒度分布的测量中误差的可能性。相应于增加固定时间或增高固定浓度的一系列测量中表明: 低固定产生球形粒子变扁平, 而高固定(由于 OsO_4 的嵌入)产生球形粒子的肿胀。两种情况下都得到过大的粒子直径。用集成光量计测定质量的方法进行控制。与为决定丁二烯均聚物和接枝聚合物晶格粒度的测量有关, 也测定了接枝原料的体积和接枝聚合物的体积之间的比例, 并且和最初测定的比例很一致。

0082 结晶态中的全氟环丁烷的辐射聚合——Чу-нко, К. К.; В. М. С. Сер. 6, 1970, 7月, Vol. 12, p. 492~3 (俄文)

已经建立了以 γ -辐照结晶的全氟环丁烷由开环引起的聚合和稳定线性聚合物的生成。如果辐照是在 -196°C 条件下引入, 那么生成的固体聚合物的红外光谱是和聚四氟乙烯的红外光谱相符合。聚合物的产率与辐射剂量成直线关系。

0083 在 80 到 90°K 固态甲醛的辐射聚合——Ки-рюхин, Д. П.; В. М. С. Сер. 6, 1970, 7月, Vol. 12, p. 491~2 (俄文)

用量热计对在 $80\sim 90^\circ\text{K}$ 固体甲醛的 γ -辐射引发聚合进行了研究。定量测定证明固体聚甲醛的产值是 $G \geq 100,000$ 。

0084 某些甲基丙烯酸酯中的辐射引发固态聚合——Bowden, M. J.; J. Macromol. Sci. Part A, 1970, 8月, 4, p. 1239~46 (英文)

比较甲基丙烯酸, 甲基丙烯酸十八酯, 甲基丙烯酸锌, 和甲基丙烯酸钡含一个分子结晶水, 固态聚合的结果。以 $\text{Co}^{60}\gamma$ 射线引发聚合, 场内和场外聚合两种技术都用了。电子自旋共振的研究证明在上述所有例子中, 聚合都以自由基机理进行。初始的自由基是由在低于长链聚合温度大约 100°C 的低温加入首次单体单元并辐照而生成。有些自由基衰亡发生于聚合的早期阶段。接近熔点或单体中别的相变化时聚合速率增加很快。

0085 低剂量率时苯乙烯和纤维素的辐射引发共聚——Garnett, J. L.; J. Macromol. Sci. Part

A, 1970, 8月, Vol. 4, p. 1193~1214 (英文)

研究了低剂量和低剂量率时 $\text{Co}^{60}\gamma$ 辐照下辐射引发苯乙烯接枝于纤维素。为了共聚, Whatman 41 号滤纸浸入不同的单体浓度苯乙烯的甲醇溶液。剂量率从 140 至 3100 拉特/小时, 而总剂量则为 10^3 至 2×10^5 拉特。有氧时接枝结果显得很散乱, 但是一个统计的分析显示了在各个浓度时总剂量与接枝百分比之间存在着线性关系。研究了造成围绕退化线变化的三个因素。溶液中剩余的氧在高剂量率时并不重要, 在所研究的变化范围内都表示出强烈的作用。证明了线性剂量率效应, 其中包括增加剂量率降低接枝量。LET 效应亦是造成所有变化的因素。基本的结果指出存在一极大值可能是 Trommsdorff 效应。

0086 苯炔化合物的聚合——Lee, Joseph, Y. C.; 1970, University Microfilms Order No. 70,24,475, 159p. (英文)

学位论文:

在非常严格控制的除氧、水分和光条件下, 研究了二苯基二乙炔, 二苯基乙炔, 苯基乙炔, 和 2-乙炔萘的聚合(因为生成的聚合物对这些可能敏感)。如此制备的聚合物其性能不同于用别的方法获得的。他们有高分子量, 并生成带有适宜的 π 电子接受体的电荷转移复合物。聚 2-乙炔萘是新聚合物。讨论了他们的结构和立体化学。在严格控制惰性气体条件下, 使用立体有择的齐格勒型催化剂的二苯基二乙炔的聚合一致地获得比文选中报告的更高分子量。聚合速率与单体浓度平方成比例, 而聚合物的分子量表现出与单体浓度无关。可以得出结论, 热聚合包括双分子引发和链终止阶段。此法聚合的聚二苯基二乙炔常溶于芳香族溶剂, 因此三相交联结构被排除。软化点为 270 至 300°C , 然在差热分析中未发现突然吸热。他们是暗棕色的, 有着非超精细结构的电子顺磁共振讯号。其自旋浓度形成电荷-传递体复合物的形成而增加。 Co^{60} 的 γ 辐照产生二聚体。用立体有择齐格勒催化剂的二苯基乙炔聚合绝大多数生成无色三聚体和一些聚合物。此法所得聚二苯基乙炔有着二部分, 大约 10% 溶于苯和大约 90% 不溶于苯。二部分都不与三氯化锑反应以得正的颜色反应, 这个试验是为共轭系统所未有, 无 EPR 讯号。他们的熔点大于 450°C 。在实验条件下至 140°C 无热聚合。 γ 辐照得出二聚体, 产率很低。苯乙炔能够热聚合或催化聚合。热聚合方法制备聚苯基乙炔含少量 1, 2, 4 三苯基苯而齐格勒催化剂引发所得聚合物在所希望的聚合物之外还含一些 1, 3, 5 三苯基苯, 这是用红外光谱鉴定的。热聚合聚合物溶于芳香烃溶剂。当 Al:Ti 比例增加时, 催化剂制备的聚合物则不溶。在紫外光谱数据基础上, 未存在长的平面的共轭连续。此法所得聚苯乙炔为橘红色, 软化点为 160 至 200°C , 无超精细结构的 EPR 讯号, 并生成带有适宜的下电子接受体的电荷-传递

复合物。聚 2-乙炔萘用齐格勒催化剂制备, 最大的平均分子量为 2091, 相当于 14 个单体链节的聚合度。聚合物为红色的, 溶于芳烃溶剂, 软化点在 190~230°C 稍高于聚苯乙烯。聚 2-乙炔萘, 类似于聚苯基乙炔, 有顺磁性, 有 EPR 讯号, 无分辨的超精细结构。红外光谱和颜色反应证明, 有共轭双键体系。然而, 无长平面的共轭连续。

0087 有无机添加剂时乙烯基单体辐射聚合的机理——Корниенко, Т. П.; Теор. Эксп. Химия 1970, 7~8 月, Vol. 6, p.553-6 (俄文)

室温下研究了 γ 辐照时苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯共聚的影响。研究了添加矽胶和氧化镁及不同电子性能的溶剂的作用。添加矽胶聚合速率显著增加, 而添加氧化镁则增加较少。溶剂对过程的作用不依赖于其电子性能。计算所得初始反应的常数近乎已知的自由基聚合反应。可以肯定固体添加剂的作用与在其表面形成自由基型的辐射缺陷有关。

0088 相转换区域内固态丙烯腈的辐射聚合动力学——Критская, Д. А.; High Energy Chem. (USSR), 1970, Vol. 4, p.287-90 (英文)

以能量为若干千电子伏特的电子辐照时, 用绝热微量热计研究在相转换区域内冷冻丙烯腈 (AN) 辐射聚合动力学。在 110°K 时发现生长着的聚合物键的双分子断裂。当 $I=0.5$ 兆拉特/秒时, 链增长时间大约等于 10^{-2} 秒, 这是用 Sector method 测量的。157°K 相转换时观察到两种过程: 一者为链增长时间大约为 30 秒的反应和单分子断裂, 另一者则为短链增长时间反应和双分子断裂。在已经获得实验数据的基础上, 计算了在 110 及 157°K 时聚合物链生长和断裂的速率常数, 并计算聚合时活性中心的稳态浓度。

0089 辐射引发固态聚合领域内的研究 26、关于胆甾醇丙烯酸酯聚合的结构研究——Hardy, Gy; Acta Chim. Acta. Sci. Hung, 1970, Vol. 65 p. 287-300 (匈牙利文)

胆甾醇丙烯酸酯, 胆甾醇醋酸酯, 和胆甾醇丙酸酯的相条件, 和由后二者与前者分别生成的二元体系相图已研究过。X-射线试验提供一个可能的胆甾醇丙烯酸酯的碟状液晶分子结构。(40 Å 厚和 200~250°C 宽的平面形成一米纤维。此平面为二十二分子层, 中间丙烯酸酯基团是共平面)。电子显微镜的研究也支持此结构。依赖于温度, 在聚合体系中低于 0°C, 单体和聚合物是同晶型的, 而在 0°C 以上聚合物与单体分离形成球状。据此, 碟状液晶体系的聚合动力学曲线是线性的, 或者随着温度显示一个加速特征。用光散射法测定聚胆甾醇丙烯酸酯的粘度和分子量关系式。

0090 辐射引发固态聚合的研究 27、胆甾醇丙烯酸酯及其二元体系的聚合——Hardy, Gy; Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.; 1970, Vol. 65, p. 701-10 (匈牙利文)

研究了含 0.9 克分子/立升胆甾醇丙烯酸酯的氯仿溶液的聚合动力学。辐射液相引发聚合的总活化能为 4.3 仟卡/克分子, 过程具有链转移至氯仿特色。20°C 以下碟状液晶分子, 聚合动力学曲线为线性; 20°C 以上, 聚合动力学曲线有加速特征。虽然聚合发生于晶格, 但在 20°C 以上仍加速, 因为在此温度生成的聚合物不复留在单体晶格, 而作无定形产物沉淀下来, 形成分离相。这点可由聚合物分子量与剂量和转化率无关证明, 也可从对于二元体系有效的规则证明, 即对于由同晶型的胆甾醇丙烯酸酯和对-苯醌形成的二元体系生成低共熔体系。

0091 聚(乙烯对苯二甲酸酯)的辐射引发接枝三聚 III、接枝溶液辐解时发生的三聚反应的机制——Stolarczyk, Lech; Nukleonika, 1970, Vol. 15, p. 323-24 (波兰文)

用于接枝的丙烯或甲基丙烯酸酯胺和不饱和二元酸的水溶液是辐解的, 研究了脱羧过程及双键消失过程, 辐解的气体产物用气体色谱测定。实现了来自丙烯酯胺的乙烯饱和和水溶液的聚酯的接枝三聚反应。在这项工作所有三部分数据基础上提出了聚酯的接枝三聚过程的机制。

0092 聚(乙烯对苯二甲酸酯)辐射引发接枝三聚合第 II 部分接枝三聚产物——Stolarczyk, L., Nukleonika, 1970, Vol. 15, p.267-77 (波兰文)

研究了出现的产品象在丙烯胺或甲基丙烯酸胺和不饱和二羧酸液相溶液中聚酯接枝的结果。测定了水解聚酯官能团分离部分主要是酰胺和羧基。基于从薄层层析和红外线光谱测得的数据, 认为酰胺和 CH_2 基团, 能从接枝过程中不饱和二羧酸而来。

0093 水溶性乙烯基单体与纤维素的辐射引发共聚反应的动力学分析。——Byrne, Geoffreg A.; J. Appl. Polym. Sci., 1970, 12 月, Vol. 14, p. 3093-3103 (英文)。

从水、甲醇 (MeOH)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砷 (DMSO) 和由这些溶剂混合的溶液中, 对 2-羟乙基甲基丙烯酸盐 (HEMA), 羟丙基甲基丙烯酸盐 (HPMA) 和甲基丙烯酸与 γ -辐照的纤维状纤维素辐射引发的共聚反应进行了动力学分析。HEMA 和 HPMA 与辐照的纤维素共聚的最大量是在水溶液中发生的。当有机溶剂加到水溶液中并保持单体浓度不变时, 共聚的量减少了。MAA 与辐照的纤维素共聚的最大量是从 MeOH (15 至 30 体积%) 和水 (85 至 70 体积%) 溶液中发生的, 比纯水溶液中好。引发以后, 共聚反应表面上的扩散被控制了, 并显示了二级反应动力学。从水溶液中与辐照的纤维素生成的嫁接聚合物和均相聚合物的相对浓度主要依赖于水在溶液中的浓度。从 MeOH (60 体积% 或稍少)-水 (40 体积% 或稍多) 溶液中, 形成的 MAA 聚合物大约 60% 是表面嫁接聚合物; 而从含有少量水的溶液中, 嫁接

聚合物减少到大约40%。

0094 环己烯的辐射聚合——Наумова, С. Ф.; Весци. Акад. Наук. ЕССР., ССР, Сер. Хим. Наук, 1970, No. 2, p. 42-6 (俄文)

关于环己烯-[1,3]的辐射聚合(20°C时 γ 照射剂量为1400拉特/秒)所获得的详细数据是分别考虑形成液体和固体齐聚物的辐射剂量的函数,也是单体产物辐射剂量的函数。

0095 在高压下, 3,3,4,4,5,5,5-七氟戊烯-1的辐射引发聚合。——Brown, Daniel W.; J. Polym. Sci., Part A-1, 1970, 12月, Vol. 8, p. 3483-93 (英文)

本文研究了在压力下3,3,4,4,5,5,5-七氟戊烯-1的辐射引发聚合。聚合速率随着液相中的压力(有效体积等于11毫升/克分子)和温度(有效热焓等于6.5千卡/克分子)而增加。在13800大气压和25°C时发生结冰;在固体中的聚合速率是很小的。在辐照停止后,液相中的聚合能够继续进行许多小时。在暗的时候,因辐射形成了一种活性化合物开始聚合。

0096 在矿物表面,二度有机聚合物形成——Thenk, B. K. G.; Nature (London), 1970, 11月, Vol. 228, p. 853-4(英文)

平面有机大分子由于预期具有非一般的性质,已经引起了人们的兴趣。但是已证明它们的合成有困难。Blunstein研究了吸附在蒙脱石内层的甲基丙烯酸酯的 γ -辐射聚合(J. Polymer Sci. A 3:2265(1965)),但是内层聚合物的结果阻止通常的溶液萃取程序,并仅仅用HF溶解硅酸盐晶格而分离,对大多数聚合物处理有危险的。叙述了在组分为 $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 合成的水合铝酸钙表面试图制备有机薄片聚合物。选择这种矿物是由于它能做成纯的状态,由于它有层状结构和由于允许有机物质大范围插入,并能溶解于稀HCl中。发现仅仅含有极性基团的单体能插入。采用常规化学引发内层单体聚合只获得部分成功,但是应用计率为二百万伦琴/小时,总剂量20百万伦琴的 γ -辐射,采用苯作萃取剂,是获得了成功。在矿物内层和在溶液中单体聚合得到二丙烯酸酯聚乙烯醇的电子显微图指出,清楚地见到同以前材料相似的片状结构,但是趋向于弯曲和沿边折叠。同样叙述了此材料的其他性质。

0097 乙烯 γ -射线引发聚合增殖反应中激发分子的参加——Hagiwara, Miyuki; J. Polym. Sci., Part A-1, 1970, 11月, Vol. 8, p. 3303-10(英文)

在乙烯聚合中, γ 射线产生的生长自由基的反应性同2,2'-偶氮双异丁腈自由基比较。不考虑引发方法,在聚合中产生的自由基在室温下是长寿命的。然而,发现 γ 辐射产生的自由基对于没有达到 γ 射线辐照的乙烯反应系统变为不反应。为了链的增长,用 γ 射线辐照或约低于3900 Å范围紫外线辐照是需要的。

另一方面由AIBN来的自由基经常有反应活性,并且很少因 γ 辐射或者乙烯辐解产物示踪量的存在而改变。解释了两种不同引发方法产生自由基性质之间的不同特点,一些其他报告评述了它们的反应性,提出了 γ 辐射聚合增殖反应中二聚形式激发乙烯的参加。

0098 固态三氧杂环己烷辐射引发后聚合 II. 在乾和高真空系统中, 三氧杂环己烷辐射引发后聚合动力学研究——Ishigaki, Isao; J. Polym. Sci. Part A-1, 1970, 11月, Vol. 8, p. 3061-77(英文)

已经做了固态三氧杂环己烷 γ 辐射引发后聚合动力学研究。三氧杂环己烷在真空中通过 Ag_2O 和Na-K合金升华而纯化,并且辐照和聚合在高真空超乾燥系统中进行。发现聚合初速大于以前的报告。合理地提出了三氧杂环己烷后聚合有二阶段组成:也就是在第一阶段有很大速度,第二阶段相对于第一阶段速度为小。利用以前提出的动力学图,测定了第二阶段的动力学参数。发现三氧杂环己烷甚至在温度低于30°C能够后聚合并带有很好的重现性,聚合整个活化能小于15千卡/克分子。除了在低温下没有看到链式反应。同以前报告的数据比较,讨论了这些结果。

0099 粉末聚乙烯吸附剂——英国专利, No. 1, 213, 873, p. 25 1970, 11月(英文)

聚乙烯粉末有着不小于22米²/克的比表面区,为了吸附有机溶剂蒸汽和挥发的放射性物质,利用辐射引发交联,或者烯烃不饱和化合物接枝共聚或用聚合物包壳粒子表面改变其性质。变性的粉状聚乙烯放在柱中,当蒸汽通过时被吸附。

0100 应用电离辐射制备聚合氨基塑料表面包层过程——Ravve, Abraham; 美国专利, No. 3, 535, 148, 1970, 10月(英文)

物品的包层过程包含了应用聚合醚化了的氨基塑料薄膜包壳于物品的表面,此塑料制备利用一羟基醇与乙烯化不饱和酰胺冷凝物,多官能团胺以及醛,譬如,乙醛的反应并且表面包层薄膜暴露在电离辐射源一定时间,足够影响到氨基塑料薄膜的聚合。

0101 在二氧化碳存在下, 乙烯二个阶段辐射聚合——Kagiya, Tsutomu; 美国专利, No. 3, 531, 389, 1970, 9月(英文)

在 CO_2 介质中,利用辐射乙烯聚合分为二个阶段。首先一个阶段辐照采用高剂量率(10^4 到 10^6 伦/小时),温度 $<60^\circ\text{C}$,作为引发聚合。辐照第二阶段剂量率100到1000伦/小时,设法保持聚合物的生长反应。

0102 利用辐射引发聚合产生的聚酯酸乙烯酯乳液的稳定性 I. 带有阳离子表面活性剂的乳液液稳定性——Ohdan, Koji; JAERI-5026, pp. 15-25, 大阪辐射化学实验室年度报告 No. 3, 1969, 4月——1970, 3月(日文)。

主要利用浊度测定研究了作为阳离子表面活性剂