

中国科学院辐射技术研究 与开发工作讨论会论文选编

(1985 年)

中国科学院数理学部、化学学部
《辐射研究与辐射工艺学报》编辑部

中国科学院辐射技术研究 与开发工作讨论会论文选编

(1985 年)

中国科学院数学学部、化学学部
辐射研究与辐射工艺学报编辑部

中国科学院辐射技术研究与 开发工作讨论会论文选编

编辑者 中国科学院数学学部，化学学部
《辐射研究与辐射工艺学报》编辑部 上海市 8204 信箱

印刷者 中国科学院上海分院印刷所

订阅处 《辐射研究与辐射工艺学报》编辑部 上海市 8204 信箱

定价： 工本费 5 元， 1985 年 12 月出版

编 者 的 话

1985年3月26日至30日,中国科学院数理学部和化学学部在苏州西山联合召开了《中国科学院辐射技术与开发工作讨论会》。参加会议的有中国科学院数理学部、化学学部 和生物学部所属 17 个有关单位的代表 50 多名。会议检阅了中国科学院近几年来有关辐射技术与开发工作的情况。

会议收到论文和工作报告 50 余篇,有关专家在会上提出了七个综合性报告,辐射研究与工艺,辐射装置与剂量测量,辐射技术对促进交叉学科的发展与应用等方面,综合评述了国内外的发展趋势。十五个工作报告介绍了各单位开展辐射技术与开发工作的情况。会议期间还着重深入讨论了食品的辐照保藏,新材料研究,辐照装置与剂量测量等问题。

会议期间还专门讨论了中国科学院今后开展辐射技术与开发的重点领域、重点开发地区以及如何促进辐射技术发展的基本要求和条件。本选篇收集了这次会议中的论文和工作报告 32 篇,它反映中国科学院有关单位在辐射基础研究、应用辐射化学与辐射工艺、辐射生物学与辐射医学以及有关分支领域中所取得的最新进展。

编者

目 录

辐射保护与敏化三转移机理与抗癌	林念芸 (1)
强化辐射交联	张自成 李淑华 张利华 陈欣方 (7)
高分子辐射交联研究工作的进展	孙家珍 (8)
辐射有机化学研究	盛怀禹 (13)
氟碳聚合物的辐射化学	赵祥臻 (19)
辐射工艺发展趋势	张曼维 (25)
吡啶碱自由基的 INDO 计算	刘仁忠 林念芸 (29)
脉冲辐解技术及其应用	吴震南 (34)
高聚物脉冲辐解技术及其应用	梅周蕾 (38)
第五届国际辐射工艺大会概况介绍 (I)	张叔鸣 (45)
第五届国际辐射工艺大会概况介绍 (II)	刘仁忠 (50)
新疆物理所应用辐射化学研究概况	刘钧臣 (54)
用辐射技术制备聚丙烯酰胺水凝胶——高级吸水材料	张自成 (58)
NF 系列优质 均相离子交换膜的辐射化学法制备及其应用	许志立 (61)
γ -辐射法生产高固水材料的中试探索	刘钧臣 赵 新 陈兰平 (63)
Al 栅体硅 CMOS 器件的总剂量加固	严荣良 何金明 王 宇 朱 辉 杨钦英 倪秀珍 陈 峰 张宝泉 (65)
表面 N- 沟 CCD 的电离辐射损伤	严荣良 任迪远 张玲珊 瞿则涛 董亮初 王 缙 吴作良 (67)
当前辐射植物学中有应用价值的几个问题	顾瑞琦 (74)
γ 射线照射引起松毛虫不育在防治上的应用	赵恒元 (77)
细胞膜辐射损伤与修复的研究	马寿祥 钟金颜 (81)
辐射损伤与修复的研究	马寿祥 周明培 钟金颜 (81)
新疆瓜果辐射保鲜研究进展报告	申继曾 努尔尼沙 (82)
鸡蛋的 γ 辐照和涂膜保藏	梁金虎 赵克俭 (87)
^{60}Co - γ 射线对中药材当归主要化学成份的研究	杨瑞琨 马寿祥 (90)
γ 射线对羊毛包中布鲁氏杆菌的杀灭试验	汤怀安 (93)
中药材辐射灭菌的研究	马寿祥 杨瑞琨 熊雪昆 刘德胜 (96)
疏密运行式辐照产品传输装置	杜本德 (102)
化学剂量学与辐射工艺过程中的剂量测量	吴智力 (105)
辐射剂量学在辐射加工中的作用	张仲纶 (111)
用 FX 体系测量的丙氨酸自由基剂量计	宋建民 (115)
辐射保鲜苹果的剂量控制	孟香琴 朗淑玉 朱绍南 张仲纶 (116)

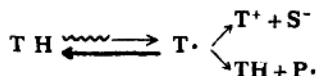
辐射保护与敏化三转移机理与抗癌

林 念 芸

(中国科学院上海原子核研究所)

流行的辐射保护与敏化机理的成就及其局限性

自 50 年代初 Charlesby^[1], Magat^[2] 等提出以氢原子转移为基础的修复机理与 60 年代初 Adams^{[4][16]} 等以电子转移为基础的辐射敏化机理以来, 以 DNA 及其组份的辐射保护与敏化为中心课题, 用 ESR 与脉冲辐解进行了大量的研究, 形成了下述流行的机理:



长期以来西方许多实验室以氢原子转移为基础合成了多种类型的巯基类抗辐射药物, 进行了大量的试验, 但公认的疗效较佳的却只有半胱氨酸的硫代磷酸衍生物中的 WR-2721。

另一方面 Adams 等还有欧美的其他实验室也对肿瘤放射治疗的亲电子增敏剂进行了一系列的研究。大量的研究均以脉冲辐解为基础, 总结出用表征增敏剂电子亲和[势]的 E^1 ,^[9] (单电子还原单位) 做为以分子水平选择有效增敏剂的新方法、新判据, 有力地推进了肿瘤放疗增敏剂的应用研究, 其中研究最多的是硝基杂环化合物中的硝基咪唑类药, 有代表性的最早 (1976 年) 进入临床试验的是著名的 MISO (石硝达唑), 此后虽然也出现一些增敏效应更大的硝基杂环和双官能团类增敏剂, 但均由于其在不同程度上的神经毒性而大大限制了临床的推广应用。

70 年代末以来又开始探索抗放药物与增敏剂的联合使用以期达到保护健康组织又不削弱对肿瘤的增敏作用, 除了因二者均有毒性, 相互的拮抗作用也是一个难题^[4]。

此外, 由于这些机理的提出是在辐射研究尚不发达的早期或稍晚比较忽视辐射对靶分子的初级损伤及其保护与敏化机理的研究, 未能从理论与实验两方面论证已经取得的进展, 探讨悬而未决的方向性课题, 推动电荷转移保护机理的发现和完整的电荷转移理论的提出。即使对于以氢原子转移为基础的修复机理不但直接证据不多, 而且也只局限于巯基类保护剂。

“三转移”机理的提出及其进展

1979 年以来本实验室首次用 ESR 研究并证实了半胱氨酸对胸腺嘧啶在 77 K 显著的辐射保护效应, 对其所作的理论解释是前人未曾论述的电子转移保护过程, 同时又用程序升温法详细证实了前人多年来未能证实的对 dTMP 基于氢原子转移的修复机理, 此外还初次提出半胱氨酸对甲苯磺酸盐对胸腺嘧啶基于激发能转移的另一种保护效应^[9]。总之, 为此后提出较系统的“三转移”机理提供了初步实验依据与理论解释。

氢原子转移机理的发展

如前所述在首次用程序升温法 (77 K~323 K) 详细观察了 dTMP 抽氢自由基与半胱氨酸在 ESR 腔中进行氢原子转移的过程后又用 Varian E-112 ESR 谱仪进一步证实了半胱氨酸对 DNA 抽氢自由基的修复过程^[6]。

通过胸腺嘧啶-AET 的水溶液及其固态二元体系的研究, 协同证实 AET 对胸腺嘧啶的保护效应主要不是由于它在水溶液中转化为巯基乙胍(MEG), 而是由于 AET 分子中胍基(=N-H)的活动氢和巯基(-SH)的氢相似也能修复靶分子抽氢自由基(T·)^[7]。

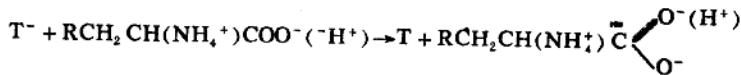
随后又研究了羟基肉桂酸类保护剂在水溶液中通过清除水合电子与羟基自由基对 dTMP 或胸腺嘧啶呈现很强的保护作用^[8], 这里肉桂酸衍生物在水溶液中对羟基的清除作用, 与 Simic 等用脉冲辐解所观察到的 BHA 等酚类抗氧化剂阻断致癌自由基, 如 $\text{CCl}_3\cdot$, $\text{CCl}_3\text{O}_2\cdot$ 的过程都是基于酚类衍生物中羟基的活动氢对活性自由基(OH, $\text{CCl}_3\text{O}_2\cdot$)的清除作用^[9]。

电荷转移保护与敏化的普遍理论

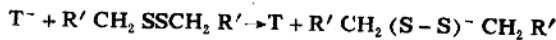
在系统研究了胸腺嘧啶分别与含硫氨基酸、碱性氨基酸固态二元体系, 其中包括 *T- 半胱氨酸(4:1)^[5]、T- 组氨酸(PH 5, PH 6, 4:1)^[10]、T- 精氨酸(1:1)^[10], 77 K 辐照测定的 ESR

波谱均显示氨基酸阴离子自由基的共同特征 $\text{RCH}_2\text{CH}(\text{NH}_4^+)\dot{\text{C}}\begin{matrix} \text{O}^-(\text{H}^+) \\ \text{O}^- \end{matrix}$ 而 T- 胱氨酸(1:1)^[6]

却显示胱氨酸阴离子自由基的特征, 上述低温辐照的二元体系升温退火后均转变为各个氨基酸室温下较稳定的自由基, 都不见胸腺嘧啶 5 位自由基 ESR 波谱的特征, 表征了电子从 T⁻向氨基酸的转移。

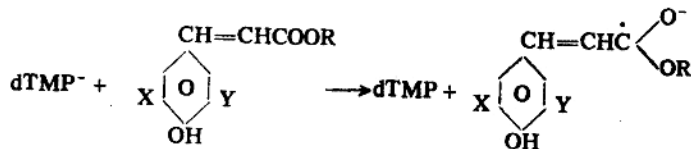


以及



为了观察对 DNA 及其主要亲电子核苷酸(dTMP)的保护效应, 着重研究了羟基肉桂酸衍生物中的咖啡酸^[11]、阿魏酸^[12]、芥子酸、芥子碱^[13]、分别与 DNA 或和 dTMP 组成的多种固态二元体系 77 K 辐照、测定的 ESR 波谱, 结果表明它们不但对 DNA、或 dTMP 均有较强的保护效应, 例如, dTMP 分别与上述各个肉桂酸衍生物组成的二元体系(10:1)77 K 辐照, 测定的 ESR 波

谱均仅仅显示羧酸阴离子自由基的特征 $\text{RC}\begin{matrix} \text{O}^-(\text{H}^+) \\ \text{OH} \end{matrix}$, 反映了电子从 dTMP⁻ 向羟基肉桂酸衍生物的长程转移。



*T——在这里代表胸腺嘧啶



综合上述电荷转移保护效应的一系列成果, 参考 Adams 等早已提出的有关电子转移敏化机理, 并着重考虑辐射作用的初级阶段, 可将其统一概括为下述辐射保护与敏化机理的普遍模式,^[14]



对于电荷转移保护效应, 下述电荷转移过程为其主要特征:



至于电荷转移敏化效应, 下述电荷转移过程为其主要特征:



而电荷转移保护与敏化效应的共同前提为保护剂与敏化剂的电子亲和势都应高于或略高于靶分子的电子亲和势, 即

$$EA_{P,S} \gtrsim EA_{TH}$$

而二者的判据则为:

$$IP_P \lesssim IP_{TH}, \quad IP_S \gtrsim IP_{TH}$$

为了检验上述判据曾经计算了前述各类电荷转移保护剂的最低空轨道能, 计算结果是其轨道能量均低于胸腺嘧啶的对应值, 亦即其电子亲和势大于胸腺嘧啶的电子亲和势。同时, 也求得这些保护剂的最高占有轨道能量, 其结果与最低空轨道相反均高于或略高于胸腺嘧啶的对应值。总之, 电荷转移保护剂的共同特征为其电子亲和势大于靶分子而其电离电位却低于靶分子的对应值^[14]。

针对 Adams 等人早已提出的电荷转移敏化的主要判据 E^1 , 在大量的 MO 计算基础上发现了 E^1 与 e_{LEMO} 的良好线性关系^[15], 从分子水平上清楚地揭示了电荷转移敏化的本质, 至于 Adams 等人最近发现的不能直观地用 E^1 解释双官能团增敏剂异常高的增敏效用^[16] MO 计算却能给出满意的解释, 以氨磺酰硝基咪唑为例, 由于硝基与氨磺酰的协同作用, 使增敏剂的前沿三个空轨道能量都低于靶分子的最低空轨道而导致其异常高的亲电子性能^[17], 同时也得到三十多种硝基杂环^[15]和七种双官能团增敏剂的最高占有轨道能量, 其共同特点是其最高占有轨道能量低于或略低于靶分子, 概括上述电荷转移保护与敏化剂 MO 计算的大量结果, 可以独立地得到下述结论, 即电荷转移保护剂与敏化剂的共同特征是其电子亲和势大于或略大于靶分子, 二者的区别为敏化剂的电离电位应略高于靶分子, 保护剂恰恰相反^[14], 至此, 我们已从辐化基本过程与分子结构的某些重要特征如亲电子性能等, 协同论证了电荷转移保护与敏化的普遍理论。

激发能转移机理的提出与论证

在 DNA 辐射保护与敏化效应的大量研究中, 对激发能转移的探索是很少的, 本实验室对半胱氨酸-胸腺嘧啶二元体系的 ESR 研究中得到明确的启示^[6], 即在胸腺嘧啶与半胱氨酸之间, 可能存在着激发能从前者向后者的转移而导致巯基的硫氢键的断裂, 并在低场处出现初级巯基

($\text{RCH}_2\text{S}\cdot$)的明显讯号,这是由于胸腺嘧啶的激发态把其激发能转移给半胱氨酸而使其键能较弱($\sim 3.8 \text{ eV}$)的S—H键断裂所致。

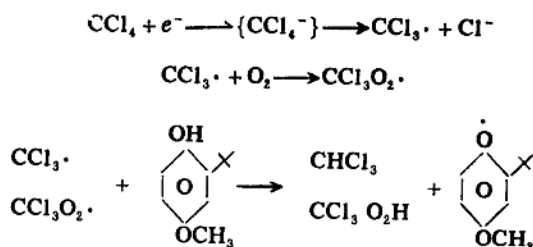


同时,本实验室曾清楚地判明,在冰冻水溶液中 γ 引发胸腺嘧啶生成以环丁烷连结的二聚体A型空间异构体^[18],并以充分的证据证明,当胸腺嘧啶浓度低于1 mM时,该二聚体是由胸腺嘧啶三重激发态生成的,而当其浓度高于1 mM时,则由三重激发态与其激发聚集态两种机理生成的^[19~20]。

从大量的光化学研究已知,丙酮的三重激发态,酪氨酸的单重与三重激发态的能量均高于胸腺嘧啶相应的激发态。因此,可以预期当体系中加入丙酮、酪氨酸时,胸腺嘧啶二聚体的产额将会增加,例如在 $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ 胸腺嘧啶水溶液中加入 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 酪氨酸时,于干冰温度辐照后测得的二聚体产额,要比不加酪氨酸时提高约一倍^[19],动力学研究表明,其敏化机制是经由酪氨酸的单重激发态向胸腺嘧啶聚集态的转移^[21],同时,也存在着胸腺嘧啶的三重激发态向色氨酸的转移,如在 $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ 胸腺嘧啶水溶液中加入 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 色氨酸,于干冰温度辐照后二聚体产额明显下降^[19]。显然这是由于色氨酸的三重激发态低于胸腺嘧啶相应的激发态。

“三转移”机理与抗癌

多方面大量的研究表明,化学致癌是环境因素中最重要的一类,苯芘与四氯化碳是其中有代表性的化学致癌物^[22],通过体内代谢过程这类致癌物能形成活泼自由基,如前所述,天然或人工合成的抗氧化剂具有清除致癌自由基的能力,从而阻断自由基的致癌过程,现以Simic等用脉冲辐解法研究BHA清除致癌自由基的过程为例,阐明其机理^[9]:



1982年国际第一届辐射保护剂与抗癌国际会议着重报导了酚类抗氧化剂的抗癌效果,其中公认效果较佳的为BHA(特丁基-羟基茴香醚),另有羟基肉桂酸类,其中包括咖啡酸、阿魏酸、邻羟基肉桂酸^[23],为广泛存在于多种蔬菜、水果中有一定抗癌作用的天然产物,但不包括我们着重研究的在十字花科蔬菜中含量丰富的芥子碱^[13]。

1984年以来,Bueding^[24]曾连续报告了可能存在于卷心菜中的另一类抗辐射抗癌物——二硫酚类,但是,由于它在蔬菜中的含量较低^[25],它的抗癌作用有待进一步探索。

此外,正如Simic^[9]所指出的由于致癌物具有较高的亲电子性能而导致活泼自由基的产生,显然,具有更高亲电性能的抗癌物可通过与致癌物竞争电子而抑制活泼自由基的产生,蔬菜中广泛存在的羟基肉桂酸类可做为一种与致癌物竞争电子的早期防护剂,它的抗癌作用与抗氧化剂不同之处在于前者能抑制致癌物通过俘获电子而生成致癌自由基,而后者则通过氢原子转移反应清除致癌自由基。但它们的抗癌能力都取决于 k ^[9],这里 k 可分别代表抗癌物清除电子或致癌自由

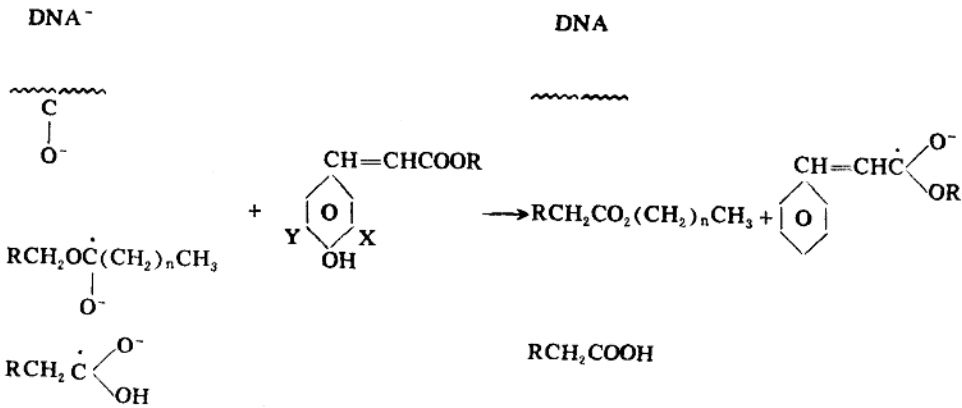
基的反应速率常数, c 是抗癌物在细胞内的浓度。

大量研究工作表明, 紫外线辐照 DNA 所形成的胸腺嘧啶二聚体是细胞致死, 如紫外线灭菌, 与致皮肤癌的重要原因^[20], 我们的研究表明 γ 辐照产生的胸腺嘧啶二聚体除去空间异构体与紫外辐照的品种有所不同^[18], 其形成机理则基本相同^[20], 因而可以按照激发能转移机理, 尽可能利用能量授体以敏化二聚体的产额而降低辐射灭菌的剂量^[19], 反之也可利用能量受体以降低二聚体产额从而抑制辐射致癌作用^[19], 因而有目的地调节膳食中的氨基酸, 尤其是芳香氨基酸的组成对改善机体抗衡辐射致癌的能力有其深远的意义。

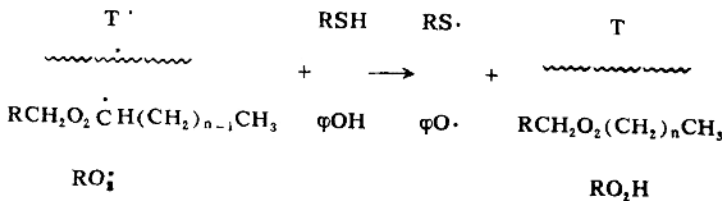
“三转移”机理的推广应用

和 DNA 相似, 蛋白质, 脂肪以及细胞膜中的亚油酸等类脂物在辐射作用下的主要初级辐解产物均为阴离子自由基, 对此 Pulatova 等人^[27] 在第七届辐射研究大会上的报告提供了直接的有力证据, 他们用 ESR 研究组织、细胞及亚细胞水平初级辐解自由基的类型时发现细胞核中的

DNA 主要是阴离子自由基, 细胞膜主要显示脂肪酸阴离子自由基 ($RCH_2\dot{C}\begin{smallmatrix} O^- \\ \backslash \\ OH \end{smallmatrix}$), 蛋白质则主要是多肽链阴离子自由基等, 因而在选择适当亲电子保护剂的前提下有可能将电荷转移保护机理从保护 DNA 推广应用于保护蛋白质, 脂肪及类脂物等组成机体最基本的生化物质, 其共同模式, 以羧基肉桂酸为例:



此外, 靶分子在辐射作用下生成抽氢自由基也是生物体辐射损伤致死、致畸以至致癌的重要原因, 显然, 对 DNA 抽氢自由基具有修复能力的巯基化合物以及某些较强的酚类保护剂如没食子酸丙酯^[28], BHA 等都可同时对其他靶分子自由基进行修复, 同时阻断体内不同来源的过氧自由基的致癌作用, 它的模式如下:



参 考 文 献

- [1] P. Alexander and A. Charlesby, in Z. M. Bacq and P. Alexander ed. "Radiobiology Symposium" 1954, pp 49-60, Butterworths, London, 1955.
- [2] L. A. Wall et M. Magat, J. Chim. phys., 50, 308(1953)
- [3] D. Meisel and P. Neta, J. A. C. S. 97, 5198(1975).
- [4] 沈瑜, 辐射研究与辐射工艺学报 1(1), 57(1983).
- [5] Li Xue-peng, Tu Tiecheng and Lin Nian-yun, Radiat. phys. Chem. 17, 273(1981).
- [6] 屠铁城, 林念芸, 李学鹏, 辐射研究与辐射工艺学报 3(1) 57, (1985).
- [7] 王高栋, 翁晨亮, 沈光华, 林念芸, 核科学与工程, 2, 62(1982).
- [8] 侯福珍, 沈光华, 中科院上海原子核研究所年报, 1983, p 45.
- [9] M. G. Simic and E. P. L. Hunter, in O. F. Nygaard and M. G. Simic eds. "Radioprotectors and Anticarcinogens" pp 449-460, Academic press, New York, 1983.
- [10] 李学鹏, 林念芸, 屠铁城, 谢继东, 辐射研究与辐射工艺学报, 2(2), 17(1984).
- [11] 林念芸, 李学鹏, 屠铁城, 谢继东, 辐射研究与辐射工艺学报, 1(1), 1(1983).
- [12] 林念芸, 李学鹏, 屠铁城, 董继荣, 中科院上海原子核研究所年报 1984, p.75
- [13] 林念芸, 顾瑞琦, 辐射研究与辐射工艺学报 3(1), 61(1985).
- [14] 林念芸, 辐射研究与辐射工艺学报 1(1), 26(1983).
- [15] 刘仁忠, 倪民华, 林念芸, 辐射研究与辐射工艺学报 2(3), 14(1984).
- [16] G. E. Adams, E. M. Fielden, C. Hardy, B. C. Millar, I. J. Stratford and C. Williamson, Int. J. Radiat. Biol. 40, 153(1981).
- [17] 刘仁忠, 倪民华, 林念芸, 辐射研究与辐射工艺学报 3(3), 44(1985).
- [18] Zhang Jiashan, Qient Guolian and Zhang Wenlong, Radiat. phys. Chem., 17, 207(1981).
- [19] 秦国良, 张文龙, 张加山, 辐射研究与辐射工艺学报 2(2), 6(1984).
- [20] 张加山, 秦国良, 张文龙, 辐射研究与辐射工艺学报 1(1), 35(1983).
- [21] 秦国良, 张文龙, 张加山, 辐射研究与辐射工艺学报 2(4), 29(1984).
- [22] T. L. Slaga, in O. F. Nygaard and M. G. Simic eds. "Radioprotectors and Anticarcinogens" pp 437~448, Academic press, 1983.
- [23] L. W. Wattenberg and L. K. T. Lam, ibid., pp 461~470.
- [24] S. S. Ansher, P. Dolan and E. Bueding, Hepatology 3, 932(1983). T. W. Kensler, P. A. Egner, M. A. Tush, E. Bueding and J. D. Groopman, Carcinogen, 6, 759(1985).
- [25] E. Bueding 的私人通讯。
- [26] R. J. M. Fry and R. D. Ley, Radiat. phys. Chem, 24, 329(1984).
- [27] M. K. Pulatova, G. T. Rikhireva, D. A. Svistunenko, V. L. Sharygin, in J. J. Broerse, G. W. Barendsen, H. B. Kal and, A. J. van der Kogel eds, "Radiation Research- proceedings of the 7 th ICRR" A4-30, 1983.
- [28] 盛沛根, 中国科学, 4, 417(1982).

强 化 辐 射 交 联

张自成 李淑华 张利华

陈欣方

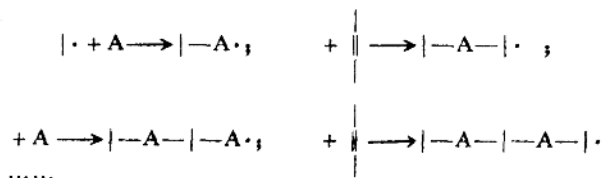
(中国科学院长春应用化学研究所)

(吉林大学理论化学研究所)

强化辐射交联是一项新技术。它的出现促进了辐射交联聚合物绝缘电线、电缆及热收缩材料的工业生产,推动了涂料辐射固化新工艺的发展,导致了用辐射技术制造一些具有特殊功能的新材料如固相酶、水凝胶、耐皱织物、高吸水树脂等获得成效。

通常的聚合物辐射交联属于点式固态反应,即由辐照产生的每一个自由基直接引起大约一次的化学变化。自由基的辐射产额 $[G(R\cdot)]$ 一般在 $1\sim 5$,因此交联键生成数不超过它的一半。这就使聚合辐射交联需要很大的剂量,不仅生产效率低,能耗高,成本高,而且容易引起聚合物的辐射损伤,质量变劣。为了克服这些缺点,强化辐射交联应运兴起。

强化辐射交联具有链式反应的性质。由于在聚合物的大分子链上引进不饱和双键或在聚合物中添加多官能不饱和键的化合物,辐射产生的每一个自由基不仅提供一个交联键生成,而且同时再产生一个自由基,使反应连续进行下去:



辐射产生的一个活性中心能够导致数目很多的聚合物大分子联接起来,形成三维网状结构。

聚合物的一般辐射交联是以无规方式进行的。在辐照剂量与交联键生成数目之间存在简单的依赖关系: $S + \sqrt{S} \propto \frac{1}{R}$, S 为溶胶分数, R 为剂量。强化辐射交联则以非无规方式进行,交联优先发生在某些位置。溶胶分数与剂量的关系为 $S = \exp\left(-\frac{R}{R_{gel}}\right)$ 。 R_{gel} 为起始凝胶化剂量。采用强化辐射交联,可以使辐射交联产额得到很大提高。

近年来,我们在强化辐射交联方面开展了以下一些研究工作:

(1) 无规立构 1,2-聚丁二烯(Atactic-1,2-PB)的辐射强化交联

由于无规立构 1,2-聚丁二烯的主链和侧链上含有大量不饱和和双键,因此它本身具有强化辐射交联效应。 $\log S$ 与 $R^{1/2}$ 呈线性关系:

$$\log S = a + b R^{1/2}$$

它的辐射交联产额 $G(c.l.)_{\text{atactic-1,2-PB}} = 22.65$, 比低密度聚乙烯的辐射交联产额 $G(c.l.)_{\text{LDPE}} \approx 2$ 几乎高一个数量级。

在无规立构 1,2-聚丁二烯中添加多官能单体双甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA), 它的强化辐射交联更加显著: $G(c.l.)_{\text{actactic-1,2-PB}+0.5\% \text{EGDMA}} = 52.68$, $G(c.l.)_{\text{actactic-1,2-PB}+2\% \text{EGDMA}} = 109$, $G(c.l.)_{\text{actactic-1,2-PB}+8\% \text{EGDMA}} = 147$ 。

(2.) 低密度聚乙烯(LDPE)的强化辐射交联

在低密度聚乙烯中添加多官能单体 EGDMA、二 苯甲烷双 马来酰亚胺(MI)及三聚异氰胺三烯丙酯(TAIC), 都起到加速辐射交联作用:

$$G_0(c.l.)_{\text{LDPE}+2\% \text{EDMA}} = 800, G_0(c.l.)_{\text{LDPE}+2\% \text{MI}} = 17.4, G_0(c.l.)_{\text{LDPE}+2\% \text{TAIC}} = 12.1.$$

这里的 $G_0(c.l.)$ 是指低剂量范围求得的辐射交联产额。 $G_0(c.l.)_{\text{LDPE}} = 5.5$ 。

作者等还研究了聚酰胺 1010, 聚乙烯基甲基硅氧烷, 三元 乙丙共聚物等的强化辐射交联, 都取得预期的效果。

高分子辐射交联研究工作的进展

孙 家 珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

前 言

高分子辐射交联是辐射化学领域内发展较早, 开发应用比较成熟的一个重要方面, 目前世界各国在辐射化学工业生产项目中辐射交联占有较大的比重, 从产值来看占的比重更大。应化所从 60 年代就开始了辐射交联的研究工作。在应用研究和基础研究方面取得了进展。

应用研究

1. 辐射交联制备热收缩材料

结晶或半结晶型高分子材料经辐射交联后形成了三向体型结构高分子, 这种交联高分子在高温下扩张, 再经冷却定型, 即成热收缩材料, 由于这种交联高分子具有“记忆效应”因而当温度超过高分子熔点时, 已扩张定型的材料就能自动回复到其原来形状。

根据高分子具有“记忆效应”的性能, 我们制备了多种规格的热收缩材料, 在电子电力工业和航空及宇航工业以及兵器工业、民用工业等得到了广泛的应用。

60 年代中期, 我们研制成功了辐射交联聚乙烯, 并研制出了热收缩材料(朱相林, 王世才, 徐永平), 后将此项成果移植到吉林市辐射化学研究所(前身为吉林联合化工厂一个车间), 该所接受聚乙烯热收缩管成果后, 现在已能达到生产吨级规模热收缩材料的基地。早期聚乙烯热收缩材料已使用在我国第一颗人造卫星上, 受到国防科工委的表彰及全国科技大会的奖励。

随着热收缩材料工业发展, 我们已初步研制成功了 10 KV 及 35 KV 的电缆终端材料, 这些材料对我国电力工业的改造具有革命性的意义。已列为国家六·五规划的重点。已完成 10 KV 户内户外及 35 KV 户外电缆终端各种部件的配方及小试, 并且正在扩试。这是第二代热收缩材料, 是橡塑并用的材料, 它比第一代纯聚乙烯的性能更优越, 如电学性能, 机械物理性能及耐大气老化性

能。全套电缆终端材料包括隔油管, 应力管, 绝缘套管, 三芯指套及三孔伞裙; 以及户外用的风雨管及单孔伞裙等共十几种规格的管材及异形管材。

与此同时研制了含氟聚合物及橡塑共混多相体系的辐射交联以制备耐各种不同温度等级的热收缩材料。氯化聚乙烯的辐射交联(齐翠珍, 徐永平, 龙雅民), 聚乙烯-乙丙橡胶的辐射交联(李树忠, 何忠达, 张利华等)及硅橡胶和 EVA 共混体系的辐射交联(张月芳, 葛学武, 孙家珍)。都是为了制备热收缩材料而进行的基础研究工作。

2. 全氟聚合物的辐射交联

74~78 年研究了全氟聚合物的辐射交联(孙家珍, 朱相林, 张月芳), 对氟塑料-46, 氟塑料-4, 辐射交联规律进行仔细研究并发现了国际上没有报导过的性能, 使全氟聚合物耐高温耐开裂性能有所突破, 已经应用在国家某重点工程上, 并获得国家科委二等发明奖(孙家珍, 朱相林, 冯会议)。

3. 含氟聚合物的辐射交联

78~84 年间研究了氟塑料-30, 氟橡胶 406 及氟橡胶 2406, 含氟聚酰亚胺, 氟塑料-2 氟塑料-40 等含氟聚合物的辐射交联(孙家珍, 罗云霞, 齐翠珍, 张月芳, 张万喜等)。从这些工作中可以得到下面的结论:

(1) 辐射交联规律 ①含氟聚合物的辐射交联以真空或充氮情况下进行较好, 这样不易发生氧化裂解循环, 不致降低高分子的分子量。②提高辐照温度有利于辐射交联, 温度高于高分子玻璃化温度, 使高分子链有一定的活动能力, 有利于辐照过程中所生成的自由基再结合。③辐射交联反应常伴随着脱氟或 HF 分子, 同时形成不饱和双键。交联键的产生可以通过自由基复合亦可以通过链转移反应。

(2) 交联后结构的变化 ①在适当的溶剂中可以测定出凝胶, 即形成网状结构高分子。②交联后含氟高分子的熔融粘度变大, 流动性下降, 可以测出熔融指数变小, 直至为零, 不流动。③交联后由于分子链的运动受阻, 因而高分子的玻璃化温度有所升高, 可以用 T_g 升高幅度来表征交联程度。④辐射交联后高分子的结晶度、结晶熔点都有所下降, 说明交联反应破坏了部份结晶, 高分子的密度亦有相应的变化。⑤聚集态结构发生变化, 晶体片层间厚度有增加现象; 还有结晶形状从球晶转变为棒状结晶。

(3) 性能的变化 ①耐开裂性能氟塑料-46, 氟塑料-40 在使用过程中有应力开裂现象。经辐射交联后由于高分子间形成新的联结键, 加强了分子间力, 因而使应力开裂现象有明显改善和提高。交联前氟-46 0.8~2 小时出现开裂, 交联后 48 小时仍未开裂。②耐高低温性能辐射交联后氟塑料的失强温度有明显提高, 一般可提高 30~90℃, 断裂伸长率也可提高 2~3 倍。由于加强了氟塑料分子间的相互作用力, 因而可以降低氟塑料在高温下的蠕变行为; 提高抗蠕变性能。此外交联后高温抗张强度也有较大幅度的增加, 因此可以使使用温度有所提高。

对氟橡胶-2406 和氟橡胶-406 而言, 需要改进耐低温性能, 用辐射交联方法得到的产品耐低温性能比较好, 比化学交联方法得到的要好得多。辐射交联氟橡胶-2406 在液氮温度下尚能保持原始压力的 30~40%。这就表明有可能在更低温度下使用这种橡胶。

4. 硫化丁腈橡胶辊的辐照改性(张月芳 孙家珍)

硫化丁腈橡胶辊是纺织行业中的关键另件, 由于要求表面光滑不缠纱因而在使用时需要用酸处理, 这样三废严重特别是对工人的健康影响比较大, 且在使用后期发生龟裂现象, 影响使用寿命。

酸处理是利用氧化降解使表面变硬, 高分子分子量逐渐降低, 因而缩短使用寿命。辐射交联亦能使胶辊达到改性目的, 由于交联不会使分子量降低, 因而可延长使用期, 既解决了三废问题,

又可提高生产率,使用效果与酸处理相似。

根据技术要求经 10~15 Mrad 的剂量辐照后胶辊可达到和酸处理相似的硬度水平;胶辊经处理后抗张强度及伸长率随剂量的增加而增加,有一个极大值;弹性恢复系数则是随着辐照剂量的增加而降低;处理后耐磨性能有较大的改善,约可提高 1 倍左右。

辐照改性处理后的丁腈胶辊经长春纺织厂实际使用证明效果是好的。缠纤维的情况相近;条干均匀度略优于酸处理;对气候变化比较不敏感;耐磨性好后期无龟裂现象,使用过程中形变较小。经过试验证明这种处理方法可以大面积推广使用。

5. 用辐射交联方法测定高分子的分子量(罗云霞,孙家珍)

根据无规交联理论有

$$r_g \cdot M_w = 0.48 \times 10^6 / G$$

r_g 为凝胶化剂量。 M_w 为重均分子量; G 为交联产额。

我们如能求得 r_g 与 G 值即能计算出分子量。某些高分子由于常温下无合适的溶剂,因而分子量测定比较困难,我们利用此法测得了氟塑料-46 的分子量。

用氟氯油作溶剂,求得凝胶和剂量的关系,并从 Charlesby 关系式得到凝胶化剂量 r_g 。

利用 Flory 交联高分子弹性理论,在高于聚合物熔点的温度下,测定应力应变关系。从式

$$f = 2.08 \times 10^{-6} \rho RT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) rG$$

可求得 G 值。 f 是单位面积试样承受的外应力; α 为相对伸长 (l/l_0); T 绝对温度; R 气体常数; ρ 为试样密度; r 为吸收剂量; G 为交联产额。从应力应变关系可求得 G 值。

有了 G 值和 r_g 即可得到 M_w 。用聚偏氟乙烯验证了这方法,说明方法是可行的。这是一种新的测定高分子分子量的方法。

基 础 研 究

1. 高分子链结构对聚合物辐射交联反应规律的影响

(1) Charlesby-Pinner(以下简称 Charlesby)和陈欣方-刘克静-唐敖庆(以下简称陈-刘-唐)关系式的适用性(孙家珍)

总结了过去文献上发表的和我们自己实验室有关近 20 种高分子的辐射交联反应结果,说明

符合 Charlesby 关系式			符合陈-刘-唐关系式		
高分子	T _g , °C	σ	高分子	T _g , °C	σ
聚苯乙烯	100	2.22	聚乙烯	-125	1.69
聚氯乙烯	82	1.83	聚硅氧烷	-123	1.37
聚乙酸乙烯酯	30~40	2.14	聚戊烯	-90	2.08
聚乙烯醇	85	2.04	聚己烯	-45	2.14
聚丙烯			聚对苯二酸己二酯	69	1.68
聚氧化丙烯			聚乙酸乙烯酯(支化)		
氟-46	80~90		氟-406	10	
氟-30	50		氟-2406	-15	
氟-2(线型)KF-100			氟-2(支化型)K		
氟-23KelF			氟-26 Viton		

有一类高分子比较符合 Charlesby 关系式, 另一类则比较符合陈-刘-唐关系式。

符合 Charlesby 关系式的高分子都具有较高的 T_g 和较大的 σ 值(分子内旋转位阻因子), 所以分子链比较僵硬; 符合陈-刘-唐关系式的高分子则相反, 分子链较柔软。

(2) 聚合物辐射交联中溶胶分数与剂量间的关系通式(张万喜, 孙家珍, 钱保功, 何天白)

Charlesby 假定 $p = p_0 R$ 得到通常辐射交联的溶胶分数和辐照剂量的关系式

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{u_1 q_0} + \frac{p_1}{q_0} R \quad (1)$$

陈-刘-唐假定 $p = \alpha_0 R^{1/2}$ 得到

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{u_1 q_0} + \frac{\alpha_0'}{q_0} R^{1/2} \quad (2)$$

但这些假定都没有明确的物理含义。根据我们的总结, 发现裂解度与分子链的柔顺性有关, 因而将表征链柔顺性的参数引入辐射交联反应, 求得溶胶分数与剂量间的关系通式, 假定 $p = \alpha_0 R^\beta$ 得到:

$$R(S + \sqrt{S}) = \frac{1}{u_1 q_0} + \frac{\alpha_0}{q_0} R^\beta \quad (3)$$

式中 $\beta = 1$ 和 $\beta = \frac{1}{2}$ 时就还原为(1)(2)二种关系式, β 是分子链结构参数, 可以分别用 T_g , σ , $E_c \cdot A$ 来表征

$$\beta = 0.17\sigma + 0.00167 T_g \quad (4)$$

$$\beta = 0.002 T_g + 0.206 \quad (5)$$

$$\beta = 0.009(E_c \cdot A) + 0.44 \quad (6)$$

σ 为分子链内旋转位阻因子, T_g 为玻璃化温度, E_c 为高分子内聚能密度, A 为高分子分子链横截面积。因此我们可以高分子的结构参数计算 β 值。用计算所得的 β 值处理文献的实验数据及我们的结果证明通式比较符合实验结果。

通式解决了长期以来辐射化学界对 Charlesby 关系式不符合某些实验结果问题的争论。通式可以通过高分子结构预测其辐射交联行为。

2. 聚合物交联度的 XPS 表征的研究

(1) 用 XPS 的振起伴峰表征聚苯乙烯的交联度(张万喜, 孙家珍等)

过去还没有见有文献报道用 X-射线光电子能谱(XPS)振起峰研究交联聚合物交联度的工作。我们首次用 XPS 振起峰研究了聚苯乙烯的辐射交联反应。

振起伴峰强度(即振起几率 P_s)是反映苯环上 π -电子共轭程度的一个参数, 聚苯乙烯辐射交联过程中 π -电子共轭发生明显变化, 因而使振起峰强度发生变化。研究结果表明随着交联度的增加, 振起几率 P_s 下降, 用 $\log P_s \sim \log R$ 作图可得二条直线, 其交点即为凝胶化剂量, 用 XPS 法所得结果与溶解法吻合, 说明使用这种方法测定交联程度的合理性。

(2) 含氟聚合物交联度的 XPS 表征(张月芳, 张万喜, 孙家珍等)

含氟聚合物在辐射交联过程中往往伴随有脱氟脱氟化氢, 因此 F/C 比是变化的, 我们用 XPS 测定了多种含氟聚合物辐射交联过程中 F/C 比的变化, 发现和聚苯乙烯交联过程中振起峰的变化一样, 亦有较好线性关系。用 XPS 测定的凝胶化剂量与凝胶法比较吻合。

几种含氟聚合物的凝胶化剂量

聚 合 物	XPS 法	凝 胶 法
氟 塑 料-46	1.74	2.0
含氟聚酰亚胺	50.12	57.24
聚 偏 氟 乙 烯	1.59	1.64

XPS 方法为我们提供了测定到目前为止尚无溶剂的含氟高分子的辐射交联凝胶化剂量的可能性, 已测定了氟-40 及聚四氟乙烯的凝胶化剂量。

XPS 对辐射交联反应机理亦同时可以提供线索。所以用 XPS 方法为研究高分子辐射交联反应开辟一条新的途径。

参 考 文 献

- [1] 朱相林, 王世才, 徐永平, 聚乙烯热收缩管、膜的研制, 1968 年。
- [2] 齐翠珍, 徐永平, 龙雅民, 张彦立, 氯化聚乙烯的辐射交联(待发表)。
- [3] 李树忠, 何忠达, 张利华, 裴玉兰, 李淑华, 聚乙烯-乙丙橡胶的辐射交联(待发表)。
- [4] 张月芳, 葛学武, 孙家珍, PDMS 和 EVA 共混多相体的辐射交联, 辐射研究与辐射工艺学报 3, 40 (1985)。
- [5] 孙家珍, 朱相林, 张月芳, 全氟聚合物的辐射交联, 国家科委发明奖报告, (未发表), 1980
- [6] 罗云霞, 庞福成, 孙家珍, 氟-30 的辐射交联, 高分子通讯, № 1, 19(1982), Radiat Phys Chem, 18, 445, (1981)。
- [7] 齐翠珍, 张月芳, 孙家珍, 氟橡胶-406, 氟橡胶-2406 的辐射交联, (待发表)。
- [8] 张月芳, 孙家珍, 氟塑料-4010(PFA)的辐射交联, (待发表)。
- [9] 张月芳, 张万喜, 孙家珍, 含氟聚酰亚胺的辐射交联, 第二次特种高分子会议论文汇编, 401, 1984
- [10] 张万喜, 张月芳, 孙家珍, 聚偏氟乙烯的辐射交联, 应用化学, 2, №2, 52(1985)。
- [11] 张月芳, 张万喜, 孙家珍, 氟-40 的辐射交联(待发表)
- [12] 张月芳, 孙家珍, 硫化丁腈橡胶的辐射改性, 纺织器材, № 5, 1(1983)。
- [13] 罗云霞, 孙家珍, 用辐射交联方法测定含氟聚合物分子量, 高分子通讯, № 1, 23(1985)。
- [14] 孙家珍, 高分子的结构对辐射交联反应中裂解度的影响——论 Charlesby 和陈-刘-唐关系式的适用性, 辐射研究与辐射工艺学报, 8, 1, (1983)。
- [15] 张万喜, 孙家珍, 钱保功, 高分子的结构因素对辐射反应中裂解度的影响, 辐射研究及辐射工艺学报, 2, № 4, 1(1984)。China-Japan Bilateral Symposium on the Synthesis and Materials Science of Polymers, Preprints, 401(1984)高分子通讯(英文版), (付印中), 1985。
- [16] 张万喜, 何天白, 孙家珍, 钱保功, 聚合物辐射交联中溶胶分数与剂量间的关系通式, 科学通报, 22, 1410(1985), 1985 Polymer (85 Aust) Preprints 1985
- [17] 何天白, 张万喜, 孙家珍, 链结构对 1,2-聚丁二烯辐照行为的影响, 应用化学, 2, № 1, 64(1985)。
- [18] 张万喜, 孙家珍, 陈传正, 岳进, 用 XPS 的振起伴峰 (Shake-up sotellite) 表征聚苯乙烯的交联度, 科学通报, № 3, 193(1985), 科学通报(英文版), 30, 750(1985)。
China-Japan Bilateral Symposium on the Synthesis and Materials Science of Polymers, Preprints 165(1984)。
- [19] 张万喜, 张月芳, 孙家珍, 含氟聚合物交联度的 XPS 表征, 科学通报, 17, 1319(1985)。