

1955年7月1—5日

苏联科学院
和平利用原子能会议论文集

化 學 之 部

1955 年 7 月 1—5 日

蘇 聯 科 學 院
和平利用原子能會議論文集



化 學 之 部

科 學 出 版 社

1958 年 5 月

С Е С С И Я
АКАДЕМИИ НАУК СССР
ПО МИРНОМУ
ИСПОЛЬЗОВАНИЮ
АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ

1-5 июля 1955г.



*ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ
ХИМИЧЕСКИХ
НАУК*

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

М О С К В А

1955

1955年7月1—5日
蘇聯科學院
和平利用原子能會議論文集
化學之部

原著者 [蘇聯] B. Л. 卡爾坡夫等
出版者 科學出版社
北京朝陽門大街117號
北京市書刊出版業營業許可證出字第061號
印刷者 中國科學院印刷廠
總經售 新華書店

1958年5月第一版	書號: 1117 字數: 272,000
1958年5月第一次印刷	開本: 787×1092 1/18
道: 1--685	印張: 15 插頁: 3
(京) 報: 1--865	

定價: (10) 道林本 4.30 元
報紙本 3.00 元

內 容 提 要

本文集搜集了在 1955 年 7 月 1 日至 5 日舉行的蘇聯和平利用原子能報告會化學之部的會上所宣讀的 18 篇論文，介紹了蘇聯在和平利用原子能研究方面的成就。

目 錄

原子核輻射對於高聚物質的作用.....	В. Л. 卡爾坡夫(1)
電離放射對無機鹽水溶液的作用.....	Н. А. 巴赫(14)
放射分解時氧化-還原反應的敏化與阻抑作用.....	М. А. 普羅斯庫爾寧等(27)
簡單放射化學反應的機制和動力學的一些規律(臭氧及氧化氮的形成).....	 С. Я. 普舍熱茨基(44)
π^- -介子與快速質子所引起的核分裂反應.....	Н. А. 彼爾費洛夫等(55)
在 480 兆電子伏特能量的質子作用下鉍、釷和鈾分裂的放射化學研究.....	 А. И. 維諾格拉多夫等(68)
以放射化學法用能量為 280 兆電子伏特的氙核作錳分裂的研究.....	 В. В. 庫爾恰托夫等(86)
高能粒子作用下銅及鉍核散裂過程的放射化學研究.....	 А. И. 維諾格拉多夫等(95)
複雜原子核(銅、鎳、鉍)的散裂和分裂反應.....	А. Н. 慕林等(116)
在高能粒子作用下銀的散裂產物的放射化學研究.....	В. В. 庫爾恰托夫等(129)
U^{233} 分裂時釷及鈾的各種同位素的產量.....	Г. М. 庫卡瓦哲等(149)
運用同位素研究化合物的結構與反應性能.....	А. И. 布洛茨基(153)
利用示踪原子研究絡合物的結構和轉化.....	А. А. 格林別爾格(175)
碳硫鍵中硫的活動性及橡膠硫化促進劑的作用機制.....	Г. П. 米克魯興(185)
多硫化物及某些硫化促進劑的硫交換反應.....	Е. Н. 古里揚諾娃等(197)
分析化學中的有機共沉澱劑.....	В. И. 庫茲涅佐夫(216)
鉛的同位素及其地質化學意義.....	А. И. 維諾格拉多夫(229)
以鈾為基礎的某些體系的狀態圖.....	С. Т. 康諾別耶夫斯基(259)

原子核輻射對於高聚物質的作用

B. Л. 卡爾坡夫

I. 引言

研究高能量的輻射對於高聚物質的作用有兩重意義。第一，這種研究對於選擇在高的放射性的輻射場中使用什麼高聚物質（塑料、樹脂等）這個問題非常重要。第二，隨着原子能生產的發展，利用原子核輻射的巨大泉源來處理高聚物質便成為可能。這樣的加工可以使被照射的高聚物質的性質按照我們的願望而改變，例如，把它轉變為不熔化也不溶解的狀態（輻射“硫化”），使它具有不飽和性，使它的分子量降低等。

此外，研究合成的高聚物質在原子核輻射作用時的轉變過程，對於研究電離輻射對蛋白質、聚酰胺等生物體系的作用也可能很有意義。

這樣性質的研究直到最近還為數不多。在文獻中只有提到 И. И. 茹科夫在 1938—1939 年的工作，M. A. 海諾赫^[1]關於 γ -射綫對於一些碳水化合物的作用的簡訊。1948 年才出現戴維遜和蓋勃^[2]的原子堆的輻射對於一些橡膠和工藝作物的作用的比較詳細的報告。自 1952 年開始，特別是自查理士比^[3]的論文發表以後，對這個問題的著作出現得才比較多。

這裏將要敘述一些由 B. A. 卡爾金院士和作者共同領導的，有 Б. И. 茲維烈夫、И. Я. 彼得羅夫和 Н. А. 斯洛沃霍托娃參與的工作。研究的對象主要是不同品種的烯類聚合物。我們研究了它們的機械性能、溶解度、結晶構造和分子結構的改變，研究了放出氣體的過程。

我們用氫和放射性鈷 (Co^{60}) 作為輻射源。某幾個實驗是應用了能量為 250—400 千電子伏特的電子而完成的。在高聚物質輻射分解的時候，和其它輻射化學的反應過程一樣，過程的開始是分子的電離作用和激發作用。這種作用將導致離解和化學鍵的斷裂，形成游離基。過程的第二步是激發分子的活化的裂片之間相

互起作用以及它們與其它分子起作用。高聚物質對這種作用最特殊的地方是它們的分子體型非常巨大，因之分子上起了為數不多的幾個化學作用即可顯著地改變整個體系的性質。除此以外，所有這些反應都是在濃縮相中進行的，這可以在各個過程的動力學中表現出來。

II. 裂解過程、交聯過程及機械性質的改變

我們研究了照射過的和沒有照射過的聚合物的熱機械性質（恆定載荷下單向壓縮變形與溫度的關係），也研究了抗張強力、伸長率以及伸長率和應力的關係。

使用氦進行照射是在事先抽空了的封閉的玻璃管中進行的。用 Co^{60} 的 γ -射綫源（放射性 ~ 100 克-鐳當量）的研究則在空氣中把聚合物直接放在靠近圓柱形的鈷製劑的側面進行。我們採用了一種裝置使試樣與放射源的相對位置在各次試驗中固定不變。在距離放射源不同遠近的位置，劑量（即輻射量，доза）強度藉氧化亞鐵的氧化的劑量法反應來測定。不論是在真空中或是在空氣中都用高速電子進行了照射。

聚 乙 烯

我們在 1948 年首先進行研究的聚合物之一是聚乙烯。不同品名的聚乙烯以不同射綫作用的結果定性地說來是一致的。在圖 1 中繪出一系列以 γ -射綫經不同時間照射聚乙烯樣品得出的熱機械曲綫*。未經照射的聚乙烯在 $100-110^\circ$ 熔化，且在此溫度範圍中，在載荷的作用下產生了迅速恢復的變形。經過照射的聚乙烯在同樣溫度其變形達到某些恆定數值後，繼續升高溫度也不改變。如此，經過照射的聚乙烯在這個溫度範圍內轉變到高彈性狀態，而不是轉變到像未經照射的聚乙烯那樣的粘性流動狀態。變形的數值隨着照射時間加長而減小。以高速電子照射聚乙烯的薄片或以氦的 α -粒子和它的子代產物的 α -或 β -粒子來照射聚乙烯的樣品所得的結果也和上面所說的相似。在應用氦的實驗中所得的熱機械曲綫在溫度大於 110° 時變形數值仍極微小。這可以這樣解釋：氦溶解於聚乙烯中，因之不僅有外部的照射而且有“內部的”照射在起作用。

在所有上述情況下，當進一步升高溫度以至超過 250° （其時聚乙烯已呈熱分

* 根據 M. H. 什切近格的數據。

解)並間歇加壓,樣品的變形數值仍舊保持不變。

這樣,經過照射的聚乙烯從劑量大於 20×10^6 倫開始即停止其進入粘性流動狀態的轉變。這只能起因於這樣的情況:由於照射的結果,聚乙烯的分子以其新生成的化學鍵互相結合起來,結成連續的立體的網狀結構,正像橡膠在硬化時所發生的那樣。這種推論由測定經過照射的聚乙烯的溶解度而獲得證實。

交聯的聚乙烯全部地或者部分地失掉它在 $70-110^\circ$ 時能溶解於苯、甲苯等溶液中的性能。經過氬照射而交聯起來的聚乙烯在很高的初濃度(10-14居里/升)時不會溶解,並且實際上在甲苯中長時間煮沸也不會膨脹。

聚乙烯在照射時交聯作用的效率極高,因為只要每個擁有數千 $-\text{CH}_2-$ 鏈節的分子以一個交聯鍵和別的分聯接起來,就足夠把所有的分子聯成一個立體的網。如果粗糙地認為 20×10^6 倫的劑量相當於平均起來每分子形成一個鍵(連續的網狀結構)*,那麼對於平均分子量為 25,000 的分子,每吸收 100 電子伏特能量將有 2.4 個分子起反應。下面將要指出,聚乙烯在照射時所起的化學變化不只交聯作用一種,其他的變化也會發生(生成雙鍵及其他等等)。然而交聯作用最明顯地在它的機械性能的改變方面表現出來。

聚乙烯的斷裂伸長率在空氣中照射時隨着劑量增加而逐漸減小,斷裂張力減小的速度尤其慢。例如在空氣中以 γ -射綫照射時斷裂伸長率和斷裂應力的平均數值如下:

* 這和一條突出部分的上部明顯地彎向橫座標軸的曲線相當。

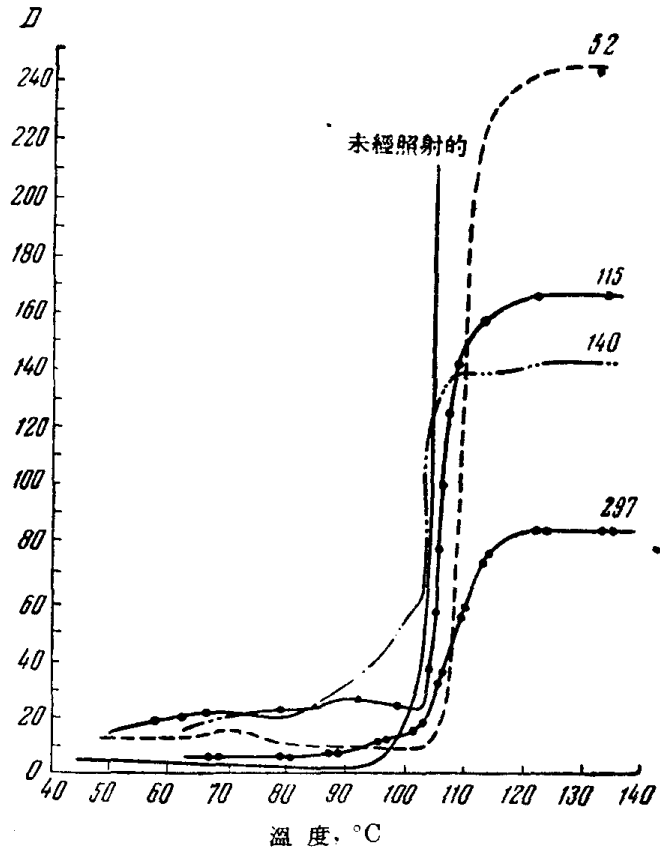


圖 1. 未經照射和經過照射的聚乙烯的熱機械曲綫; 曲綫上的數字表示照射的小時數

劑量 (倫 · 10 ⁶)	斷裂應力 (千克/厘米 ²)	伸長率 (%)
0	104	415
45	99	135
80	108	70

抗斷強度在這樣的劑量下在實驗誤差範圍內為常量，而斷裂伸長率則約降低至 $\frac{1}{6}$ 。在真空中照射時，斷裂應力和斷裂伸長度的減小速度隨着劑量的增加而降低，且其減少速度小於在空氣中照射時的速度。從未經照射的聚乙烯過渡到已經照射的聚乙烯時，其應力和伸長度的關係曲線有着特別的改變。如果未經照射的聚乙烯的曲線有一個和樣品開始形成頸狀物相當的明顯的轉折點的話，對於經過照射的聚乙烯則為一條拉伸無定形聚合物所特有的光滑的 S-形曲線。

在照射時斷裂伸長率的降低也是由於交聯作用所產生了立體的網狀分子結構的結果。

聚 異 丁 烯

在照射異丁烯時完全另外一種類型的反應起着主要作用。當用 Co^{60} 的 γ -射綫、高速電子、或是氬的 γ -射綫來照射不同品種的聚異丁烯，我們經常觀察到有裂解作用和聚合度降低的變化發生。在足夠強烈的輻射作用下，聚異丁烯轉變成為粘性液體。我們將聚異丁烯的稀溶液經過不同時間的 γ -射綫的照射，測量其粘度改變的情況。從稀溶液的粘度的測量以及從圖解外推法得到的 η 數值計算出分子量。分子量數值的變化如下：

照射時間(小時)	劑量(倫 · 10 ⁶)	$M \cdot 10^3$	M_0/M
0	0	480	1
5	1.4	280	1.7
11.25	3.8	190	2.5
19.3	6.5	110	4.3
34.6	11.7	55	8.7
46	15.6	52	9.4
89.5	30.3	22	21.3

M_0 是照射以前的平均分子量； M 是照射以後的分子量。

分子量的倒數與劑量有着第一級近似的直綫關係，它滿足方程式 $M_0/M = kt + 1$ ，其中 t 為照射的時間，以小時計， k 為常數，等於 0.17 小時^{-1} 。

因此,在照射聚合物過程中發現的第二個特種類型的過程是裂解過程。不同類型的分子結構的聚合物經過照射可以導致性質相反的兩種過程。因為在交聯作用中分子量增加,在裂解作用中分子量降低,而對於每種所研究的聚合物來說那一種作用佔優勢,則首先由這個聚合物的化學結構來決定。因此就其對電離輻射的作用來說聚合物大致可以分成兩種類型。

基於它們在輻射時機械性質的改變的研究,以及溫度和溶解度的關係的研究,可將我們研究過的聚合物分為下列兩類。

交聯過程佔優勢的聚合物

聚乙烯
聚氯乙烯
聚苯乙烯(高分子量的)
天然橡膠
聚乙烯丁醛

裂解過程佔優勢的聚合物

聚異丁烯
聚甲基丙烯酸甲酯
聚醋酸乙烯酯
聚乙烯醇
聚丁二烯之熱硫化產物
聚苯乙烯(低分子量的)
間位二酚甲醛樹脂
聚四氯乙烯

在研究聚苯乙烯的交聯過程時我們注意到這個過程的進程與所用的聚苯乙烯的分子量有關。高分子量的聚苯乙烯在照射時轉變成交聯狀態,而由高分子量的聚苯乙烯經熱裂得到的低分子量的聚苯乙烯,根據未照射的和經照射的樣品的熱機械曲線的判斷在照射時熱裂解作用佔着優勢。由其對強的化學試劑和高溫的穩定性而具有重大實際意義的聚氯乙烯,在受照射時其機械性能的改變最為特殊。它在受電離射綫作用的時候機械性能改變得非常之大。例如聚乙烯膜片在空氣中以劑量為 100×10^6 倫的照射時仍舊保持其顯著的伸長率,斷裂應力為原來的 50% 以上,而當以 $5-8 \cdot 10^6$ 倫的劑量照射聚氯乙烯時,這個聚合物就變得非常之脆以至被破壞。用強度大的高速電子束照射聚氯乙烯膜片能把這個聚合物變為綠色粉末。由熱機械曲線看來,照射過的聚氯乙烯的粘化過程比未照射過的聚氯乙烯在更低溫度即行開始。所有這些現象都說明了在聚氯乙烯中進行着強烈的裂解作用。

III. 放出氣體的過程

雖則在每一個電離作用中所吸收的輻射能量大大地超過了化學鍵的鍵能,然

而從上述各節可以看出來，在離解時各個化學鍵的破裂情況並不完全一致。因為能量沿着分子的鍵重新分配，離解在分子中化學鍵最弱的地方發生，和這個過程發生的同時生成了游離基和能够被激發的分子。如果破裂的 C—C 鍵是在分子的中部，破裂的結果可能生成兩個聚合游離基；如果破裂的是分子末端或側鏈上的鍵，也可同時生成分子量小的游離基或者原子。因此在聚合物受照射時經常生成一些氣體產物。對這些產物作定性和定量的研究可能對反應機構有所了解。

我們曾經研究了在照射某些聚合物時所發生的氣體的產量和組成。

我們測量了在玻璃封管中受照射的聚合物所發生的氣體的壓力，從而計算其氣體產量，並加以比較。壓力測量在低溫分餾裝置中進行。劑量為 $80-100 \cdot 10^6$ 倫。各種聚合物放出氣體的輻射化學平均產量以每吸收 100 電子伏特能量放出的分子數表示如下：

聚 合 物	產量 (分子數/100 電子伏特)
聚四氟乙烯	0.51
聚苯乙烯	0.069
聚丁二烯	0.23
聚丙烯腈	0.33
聚異戊二烯	0.44
聚異丁烯	0.74
聚乙烯醇	0.96
聚甲基丙烯酸甲酯	1.11
聚乙烯	2.03
聚甲基丙烯酸	2.89

從上列數據可以看出，每吸收 100 電子伏特能量，放出氣體的數量隨聚合物的性質不同而不同，其相差程度可達兩個數量級。

在另外一系列的實驗中測定了在照射時放出氣體的初產量與劑量的關係。此時得到了比較接近的數值。

聚 合 物	產量 (分子數/100 電子伏特)
聚氯乙烯	0.27—0.35 (對不同樣品)
聚四氟乙烯	0.02—0.19 (對不同樣品)
聚三氟一氯乙烯	0.15
聚乙烯	5

用質譜法研究了幾種聚合物在照射時放出的氣體的組成，我們知道在大多數

情況下生成大量的氫和為數不多的、含有 1 個到 4 個碳原子的鏈狀分子碎片。

此外，發現了在照射聚氯乙烯時得到的主要產物為 HCl，聚甲基丙烯酸甲酯為甲烷、一氧化碳和二氧化碳，聚乙烯為氫及少量的乙烷和乙烯，聚四氟乙烯為一氧化碳和二氧化碳。

這樣，不僅分子末端的原子團（鏈的碎片）而且側面的原子團都轉變入氣體狀態。例如聚甲基丙烯酸甲酯產生了羧基的碎片和甲烷，其中甲烷可能由甲基轉變而來。最為特殊的是聚四氟乙烯，劑量對這個聚合物的機械性能的影響極為明顯，但它放出氣體的量却最少。與此相反的是聚乙烯，只有在很大劑量的照射下對它機械性能才有所改變，但放出的氣體却最多。總的說來（雖然亦有些例外），某聚合物放出氣體的量越多，它機械性能的改變越小。可以設想，由於所吸收的輻射能的大部分都用來使聚合物分子的側鏈斷裂，用來破壞主鏈上的 C—C 鍵的能量就相對地少，因之導致聚合程度降低的裂解反應就不佔優勢。顯然，側面基團的破裂，放出了氫（從聚乙烯中）或者氯化氫（從聚氯乙烯中）都可導致雙鍵形成以及使分子相互交聯起來（如果逆向反應的機會並不多的話）。如此產生的交聯過程在某種程度上可以補償聚合度的降低。在照射時單體生成數量比較少這一事實說明了在這種情況下的裂解過程和熱裂過程在本質上有所區別。

在照射聚氯乙烯時在放出的氣體中有一氧化碳和二氧化碳，這可以看成同時發生着由吸着在聚合物上的空氣中的氧和水引起的氧化反應。在測定放出氣體產量的實驗中所得的結果說明，當照射時間足夠長，由於放出氣體這個反應的不可逆性，高聚物質可完全分解。

IV. 聚合晶體構造的改變^[4]

如第二節中指出，照射過的聚乙烯的伸長率和應力的關係曲綫與無定形的聚合物的曲綫相似。這是聚乙烯在照射時結晶構造改變的間接證明。我們知道重的核粒子（ α -粒子、質子、反衝原子核等等）作用於晶體物質使晶體格子構造破壞。然而我們對於在電子或者 γ -光子的照射下絕緣晶體結構的改變的情況則很少知道。

我們應用電子射綫譜和 X 射綫譜研究某些高聚物質在高速電子、 Co^{60} 的 γ -射綫、氫及其子代產物的射綫作用之下晶體結構的改變。我們發現那些晶形聚合物，例如聚乙烯、聚四氟乙烯、某些聚酰胺、氯乙烯和偏二氯乙烯的共聚合物不可逆地

轉變到無定形態。從經過不同時間、以不同的劑量照射過的樣品的電子衍射和X射綫衍射圖，可以推出晶體轉變過程的各個階段。晶體衍射綫的強度隨着在電子射綫圖和X射綫圖上的劑量的增加而降低，出現了三、四個無定形物質的電子散射所特有的擴散環，其強度隨劑量增加而增大。這些擴散環的極大值的位置與晶體衍射綫的位置並不重合，衍射綫的寬度及位置不隨着劑量增加而改變，照射的結果僅僅是使其強度降低。這樣就很明顯，寬的擴散綫並不是由在照射時生成的微晶體的衍射產生，它只能是部分晶體物質轉變為無定形態的結果。

當劑量足夠大的時候，晶體聚合物完全轉變到無定形狀態。完全的轉變是不可逆的，因為經過照射的聚合物在較高溫度經長時間的照射不能恢復其結晶構造。我們對這個現象曾經利用高速電子照射聚乙烯的薄片作過更詳細的研究。從 Co^{60} 的 γ -射綫及氫的 γ -射綫所得的結果在原則上和從高速電子所得的結果並無區別。聚乙烯的三個擴散環的有效數值 d 在電子射綫圖上為4.4, 2.28和1.27Å；它們和熔化了了的聚乙烯的電子射綫圖上的擴散環的數值接近。顯微照相表明了晶體強度降低。我們認為聚乙烯從晶體狀態轉變到無定形態的原因是照射時分子結構的改變，例如分子交聯、支鏈增多、生成雙鍵等等。晶體構造不規則的分子不能裝在規則的晶體格子中。相當於聚乙烯完全轉變到無定形態的劑量是 $7 \cdot 10^{21}$ 電子伏特·厘米⁻³（或者 $130 \cdot 10^6$ 倫），這也相當於聚乙烯中進行了巨大的交聯變化。如果從我們在照射時得到的氫的產量來估計（或者從起化學變化的鏈節的產率來估計），可以看到在一個平均含有 ~ 900 個鏈節的分子中（平均分子量 $\sim 25,000$ ）在上述情況下有7—8個鏈節發生了化學變化。這幾個為數不多的晶體格子的嚴重破壞就足以使無定形構造固定下來。當然，破壞聚乙烯晶體需要消耗和晶格能相等的能量。由於晶格能在此種情況下並不大，可以假定它所需的能量能夠從在照射時的分子的激發能中得到。激發能很可能是沿着分子的長鏈從一個鍵傳遞到另一個鍵。

對其他晶體聚合物來說，把它們完全地轉變為無定形狀所需的劑量與聚乙烯的不同，雖則反應機構似乎是一樣的。

V. 分子結構的變化^[5]

在照射時聚合物分子化學結構的變化情形實質上比基於上述的裂解過程和交

* 因為此種情況下沒有晶體， d 不代表平面之間的距離，它僅是代表引起電子散射的錐體尖端的角度。

聯過程而可能想像到的變化更為複雜。這只需要研究幾種照射過的聚合物的分子結構的變化情況就可看出來。我們用紅外光譜的方法來進行研究。將未經照射過的聚合物的光譜和經不同劑量照射過的聚合物的光譜加以比較。照射是用高速電子及 Co^{60} 的 γ -射綫來進行的。在真空中照射和在空氣中照射所得結果基本上有所不同。在空氣中因為同時有氧化作用發生使反應變得複雜起來。研究聚乙烯得到了最完全也最為單一的結果。

在研究以高速電子在真空中照射聚乙烯所得的光譜(圖 2)時,首先我們注意到由於照射的結果有相當數量的雙鍵生成。這個情況 A. 查理士比^[3]未曾注意,雖則最近美國的研究工作者已經發表了這種資料^[6]。

在研究未經照射的聚乙烯的較厚試樣的光譜時我們發現了若干個偏乙烯型雙鍵(譜帶 888 厘米⁻¹)。高速電子的照射使這種雙鍵的數量初步降低。相反的,在紅外光譜中與在分子鍵中部生成反式 $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$ 型雙鍵相當的譜帶 964 厘米⁻¹ 的強度却增大起來。隨着劑量增大,雙鍵的總數也增高,這可從下列數據中看出來:

照射時間,分鐘	每一聚乙烯分子的 $\text{C}=\text{C}$ 鍵數目	每分鐘內每個分子生成 $\text{C}=\text{C}$ 鍵的平均值
10	3.6	0.36
20	4.8	0.24
30	5.8	0.19
40	6.5	0.16

這樣,如果把這些數據與放出氣體的數據

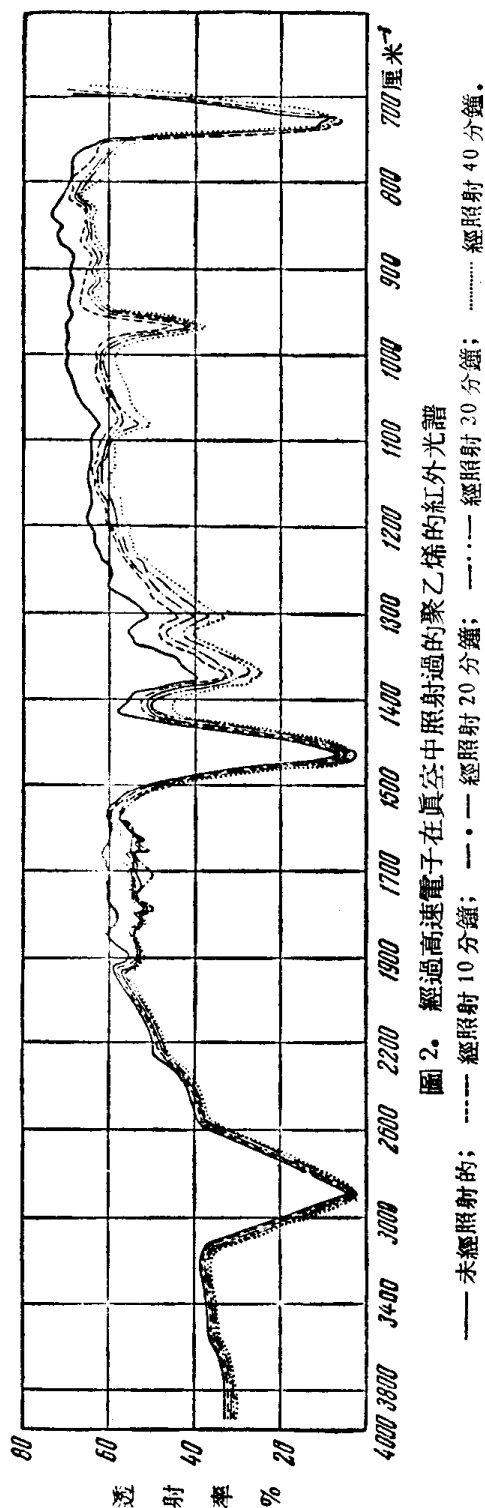


圖 2. 經過高速電子在真空中照射過的聚乙烯的紅外光譜

—— 未經照射的; 經照射 10 分鐘; - - - 經照射 20 分鐘; - - - - 經照射 40 分鐘。

作比較，可見在照射初期(在第一個十分鐘內)每一聚乙烯分子所形成的雙鍵的數量要比“交聯”分子鍵的數量為大，僅僅當照射時間更長時，所生交聯鍵的數量才能和雙鍵數相等，以至超過雙鍵數。

聚乙烯在照射時形成雙鍵的過程可以解釋如下：由於電離和激發，C—H 鍵進行離解，形成聚合游離基及氫原子。與 C—H 鍵離解的同時 C—C 鍵也可能離解 (C—C 鍵的鍵能比 C—H 鍵的鍵能為小)，然而這樣生成的不甚活動的聚合游離基，在它們從作用球面脫離前看來就能重合起來了。但是當 C—H 斷裂的時候，輕而活動的氫原子很顯然地就迅速脫離作用球面，因之逆向反應的機會非常少。游離基的進一步反應可以經不同路徑進行。游離基的重新結合可以使分子互相交聯，也可以增加它的分支。然而導致形成雙鍵的反應是十分可能的。第一個作用傳來的能量就足以使兩個氫原子一下子就裂開，形成雙鍵和一分子的氫。此外，氫原子及游離基也可從聚合分子中“扯下”氫原子來。

如所週知，聚乙烯在紫外綫強烈的照射之下或在熱解時也產生不飽和性，而且主要產生偏乙烯基 (圖 3)。在電離輻射作用下產生的主要是在分子中部的反式的 $R-CH=CH-R'$ 的鍵。這個差別可以這樣解釋：因為電離輻射可能產生的激發

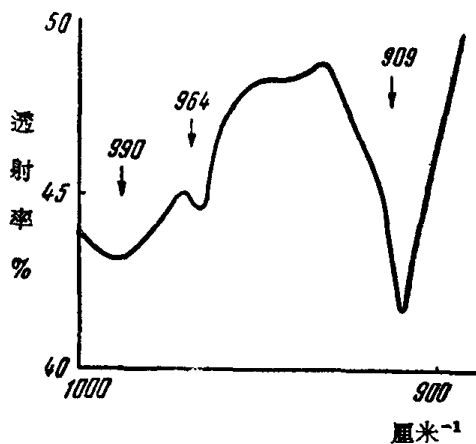


圖 3. 經紫外光照射過的聚乙烯(膜厚 65μ)在 $1000-900$ 厘米⁻¹ 區間的紅外光譜

能級比紫外射綫產生的激發能級更高，失掉氫原子的反應的機會就增加了(因為 C—H 鍵能比 C—C 鍵能大，脫氫反應所需的能量也就更大)。

如果有逆向反應，即聚合反應發生，空間效應對雙鍵生在鏈的末端的反應有利。因此，在電離輻射作用中，當逆反應的機會比在光化學反應中的機會更大時，空間因素有利於把雙鍵保持在分子的中部。同樣理由可以解釋在聚異丁烯的照射過程中為什麼裂解變化佔優勢。在聚異丁烯分子電離和激發時，

由於鍵能不同，第二碳原子上氫比第一碳原子上的氫更容易脫離。所形成的雙鍵，由於空間因素(有兩個相鄰的甲基存在)，也是不大能够起反應的。

當聚乙炔分子中有幾個雙鍵形成時，我們觀察到有共軛鍵形成。這個看來是

由於與雙鍵相鄰的氫的 C—H 鍵的鍵能比一般飽和的 C—H 鍵上的鍵能為小，因此形成共軛雙鍵的機會便比較大。另一種可能是激化能量沿着分子鍵傳遞，使與雙鍵相鄰的氫原子脫離碳原子而形成共軛。

紅外光譜的研究表明，與雙鍵形成的同時，聚乙炔的支鏈性及分子交聯結構也增大。把照射過的聚乙烯的光譜用來和支鏈的聚合物以及不帶支鏈的聚亞甲基的光譜^[7]相比較，我們知道在照射時短支鏈數目的增加是主要的。用 Co^{60} 的 γ -射綫長時間照射聚乙烯，在這個聚合物的光譜中出現兩個微弱的譜帶 938 及 1112 厘米⁻¹，這說明有交聯作用發生^[8]（圖 4）。

在空氣中用高速電子或 Co^{60} γ -射綫照射聚乙烯，隨着支鏈的增加，交聯鍵和雙鍵的生成，另外還發生氧化作用。

研究在這種條件下照射過的聚乙烯的紅外光譜可以肯定，照射時有羰基（譜帶 1710 厘米⁻¹）、羧基、醚基（譜帶 1270 厘米⁻¹）以及少量羰基（譜帶 3400 厘米⁻¹）生成。聚合游離基與 HO_2 基作用生成過氧化合物可能是過程的頭一步。

從另一方面來說如果在輻射作用下事先已經生成了雙鍵，那麼氧化反應將採取另一條道路，即在雙鍵上加入氧。

在照射時有羧基生成這一事實也可從研究用氫氧化鈉處理過的聚乙烯膜片的照射後的紅外光譜得到證明，在光譜中出現了和羧基相當的很強的吸收譜帶 1550 厘米⁻¹^[9]（圖 5）。

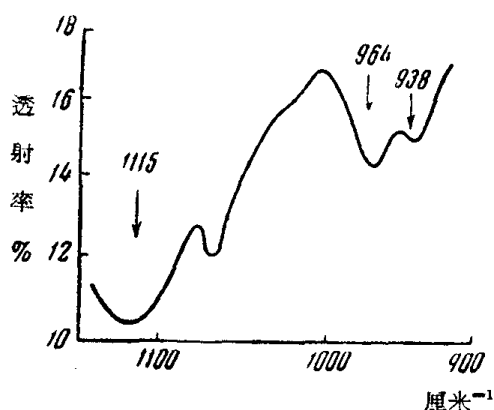


圖 4. 85 μ 厚的聚乙烯膜片以 Co^{60} 之 γ -射綫照射 600 小時後，在 1050—900 厘米⁻¹ 區間的紅外光譜

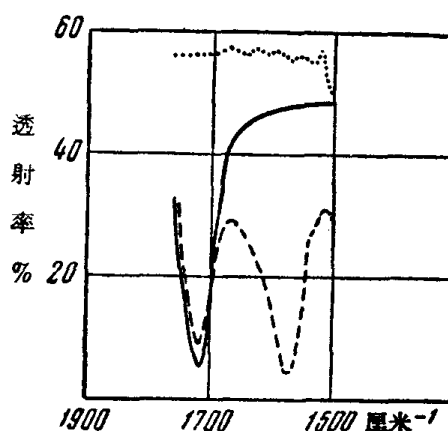


圖 5. 沒有照射過的和用 Co^{60} 的 γ -射綫照射 200 小時後的聚乙烯（厚度 85 μ ）的 1800—1500 厘米⁻¹ 區間的紅外光譜
是未照射前的曲綫；
 ——是照射前未經碱處理的曲綫；
 ----是照射前經過碱處理的曲綫。