

辐射化学

(1975年会议资料选编)

原子能出版社

目 录

磷酸三丁酯-烷烃萃取体系的辐射化学	(1)
三氟氯乙烯本体辐射聚合	(11)
丙烯酰胺固体辐射聚合	(30)
固态三聚甲醛辐射诱导聚合	(35)
丙烯酸酯类和丙烯腈的辐射共聚合	(45)
在碘分子存在下三聚甲醛与二氧五环液相辐射共聚合	(49)
乙烯与三氟氯乙烯辐射引发共聚合	(53)
微量敏化剂对三聚甲醛固态辐射后聚合的影响	(63)
聚乙烯辐射接枝丙烯酸	(69)
采用辐射接枝技术研制离子交换膜的简况	(75)
木材-塑料复合材料尺寸稳定性的研究	(80)
辐射接枝改进聚四氟乙烯的粘结性	
I 接枝共聚物的合成	(87)
II 接枝产品的性能	(94)
氟塑料-46 的辐射交联	(100)
辐射交联聚乙烯热收缩薄膜和管的制作	(109)
加速聚乙烯辐射交联的研究	(115)
天然胶乳的辐射硫化	
I 一般辐射效应	(120)
II 辐射敏化效应	(132)
III 辐射硫化天然胶乳和胶膜的性能	(143)
正烷烃的辐射磺氧化(简报)	(150)
附录	
辐射化学在国外化学工业中应用概况	(151)

磷酸三丁酯-烷烃萃取体系的辐射化学

上海原子核研究所四室

磷酸三丁酯(TBP)-稀释剂萃取体系在射线作用下会辐解产生多种多样的产物, 探索这些辐解产物的特征及其随辐照条件而变化的趋向, 研究它们对裂片元素的络合性能, 有助于掌握其辐射分解的规律性, 从而改进其辐射稳定性。在这方面, 我们曾对 TBP-煤油- HNO_3 - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 和 TBP-正烷烃- HNO_3 两种萃取体系辐解产物的特征进行了研究, 现将研究结果分别报道如下:

一、实 验 部 分

1. 试 剂

稀释剂

- 1) 磺化合成煤油 正烷烃含量约 81% 的合成煤油, 用发烟硫酸磺化处理, 碱、水洗涤, 干燥后蒸馏。
- 2) 磺化正烷烃 正烷烃含量 >98% 的轻蜡油用发烟硫酸磺化处理, 碱、水洗涤并干燥后过滤。
- 3) 加氢正烷烃 正烷烃含量约 97%, 芳烃 2.4%, 碘值 0.016。
- 4) 正十二烷 色谱纯, 含量不低于 99.9%。

萃取剂

- 1) 纯化 TBP 上海试剂厂三级试剂, 蒸汽蒸馏后减压蒸馏。
- 2) 三级 TBP 天津试剂一厂三级试剂。

硝酸铀酰 捷克产品, 三级试剂。

2. 样 品 的 辐 照

辐照前, 先将 TBP、稀释剂按体积比 30:70 配成有机相。在 TBP-煤油- HNO_3 - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 体系中, 萃取剂是纯化 TBP, 水相是将硝酸铀酰和硝酸一起溶于蒸馏水中, 配成酸度约为 1, 2, 3 和 4 N, 铀含量为 0, 202, 249, 259, 266, 273, 300 和 391 毫克/毫升共八种样品; 在 TBP-正烷烃- HNO_3 体系中, 萃取剂是三级 TBP, 水相则仅将硝酸溶于蒸馏水中配成各种酸度的样品。然后将有机相与水相按体积比 2.7:1, 2:1 配成多种萃取体系供辐照用。

辐射源为我所 14000, 44000 克镭当量 ^{60}Co 源。剂量率分别为 $(4.5-4.68) \times 10^6$, 2×10^6 拉德/小时, 剂量一般均为 1×10^7 拉德。辐照温度分别为 30°C, 40°C。辐照是在两相脉冲搅拌下进行的, 搅拌装置由脉冲阀和机械泵组成, 搅拌频率约为 100 次/分。

3. 样品的分析

TBP-烷烃萃取体系的辐解产物种类繁多、结构复杂, 为了较全面地探索各种辐解产物随辐照条件而变化的趋向, 我们对三类九种辐解产物进行了定量测定。这些辐解产物是TBP的辐解产物: DBP(磷酸二丁酯)、MBP(磷酸一丁酯); 稀释剂的硝化产物: 硝基烷、硝酸酯、羟肟酸、芳烃硝化产物; 稀释剂的氧化产物: 羰基化合物; 此外还有烯烃和聚合物。根据尽可能准确、灵敏和简便的原则, 选择了几种适当排除干扰因素进行直接测定的方法。这些方法是红外分光光度法与极谱法测定硝基烷、硝酸酯; 酸度滴定法测定DBP, MBP; 红外分光光度法与比色法测定羰基; 真空蒸馏法测定聚合物; 韩纳斯法测定烯烃; 比色法测定羟肟酸; 本色比色法测定芳烃等硝化产物; 此外还用 ^{95}Zr 示踪法测定锆指数。

现将这些方法的特点扼要介绍如下:

(1) 红外分光光度法测定硝基烷、硝酸酯及羰基基团^[1]

仪器: Zeiss UR-10 双光束红外分光光度计, NaCl 晶体, 0.25, 1 毫米液槽; Higler 800 双光束红外分光光度计, NaCl 晶体, 0.550, 0.417 毫米液槽。分别在 1560, 1650, 1725 cm^{-1} 测定硝基烷、硝酸酯及羰基的含量。

标准样品: 硝基十一烷(自制, 色谱纯); 硝酸辛酯(自制, 分析纯); 甲基壬基酮(瑞士产品, 分析纯), 丁酮(色谱纯)。

干扰因素去除方法: 用 2 N H_3PO_4 反萃取去除铀酰, 用 4 Å 分子筛脱水。

(2) 极谱法测定硝基烷、硝酸酯

仪器: Tinsley 自动记录极谱仪, 汞层阳极, 滴汞阴极, 纯氮除氧。

底液组成: 0.7 毫升三乙胺, 0.4 毫升 0.5% 的乙基纤维素, 3.65 毫升 0.3 M 氯化锂-异丙醇。

标准样品: 硝基十一烷(自制, 色谱纯); 硝酸辛酯(自制, 分析纯)。

干扰因素去除方法: 用 2 N H_3PO_4 反萃取去除铀酰, 0.2 M KMnO_4 去除烯烃。

(3) DBP 和 MBP 的酸度滴定^[2]

仪器: 雷磁 25 型酸度计。

标准样品: DBP, MBP(自制, 分析纯)。

干扰因素去除方法: NH_4OH 沉淀法去除铀酰, 硅胶层析法分离 DBP, MBP 和 HNO_3 。

(4) 比色法测定羰基化合物^[3]

仪器: 72 型分光光度计, 1 厘米厚液槽, 波长 490 毫微米。

显色剂: 2, 4-二硝基苯肼的无羰混合醇饱和溶液; KOH 的无羰混合醇溶液。

干扰因素去除方法: 用 30% NH_4Ac 反萃取去除铀酰。

标准样品: 甲基壬基酮、丙酮(分析纯)。

(5) 比色法测定羟肟酸^[4]

仪器: 72 型分光光度计, 波长 500 毫微米。

显色剂: 高氯酸铁异丙醇溶液。

标准样品: 十二碳羟肟酸(自制, 分析纯)。

(6) 韩纳斯法测定烯烃

韩纳斯试剂：约 0.2 N IBr 冰醋酸溶液。

标准样品：己烯（自制，分析纯）。

干扰因素去除方法：用 2 N H_3PO_4 反萃取去除铀酰，用 TiCl_3 去除过氧化物。

(7) 真空蒸馏法测定聚合物

仪器：真空蒸馏装置，真空度约 1×10^{-5} 毫米汞柱，温度 80°C 。

干扰因素去除方法：用 2 N H_3PO_4 反萃取去除铀酰，再用 Al_2O_3 柱吸附去除有机痕量的铀酰。

(8) 本色比色法测定芳烃等硝化产物^[5]

仪器：72 型分光光度计，3 厘米厚液槽，波长 430 毫微米。

(9) ^{95}Zr 示踪法测定锆指数

仪器：十万进位定标器， NaI 晶体。

用 PMBP（1-苯基 3-甲基 4-苯甲酰基吡唑酮^[5]）分离 ^{95}Zr - ^{95}Nb 。

二、实验结果

1. TBP-煤油- HNO_3 - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 体系的辐射分解

将上述萃取体系在四种可变实验条件下进行辐照，并分别测定了在这些条件下萃取体系辐解产物的产额。这些实验条件分别为剂量 1×10^6 — 1×10^8 拉德（以 1×10^7 拉德为主），酸度 1, 2, 3, 4 N （以 2 N 为主），铀饱和度 0, 50, 65, 75, 85%（以 65% 为主）和温度 30°C , 40°C （以 30°C 为主），而剂量率、搅拌强度与相比基本不变。

首先对酸度 2 N ，铀饱和度 65% 的萃取体系辐照了五个剂量（ 1×10^6 — 1×10^8 拉德），分析测定了其中八种辐解产物的产额和 G 值，并绘出产额随剂量而增长的曲线（见图 1）；分析测定了水相硝酸浓度变化时辐解产物产额的变化，并将其中五种辐解产物 G 值以及聚合物的产额随酸度的变化绘成图 2；分析测定了铀饱和度变化时辐解产物产额的变化，其中五种辐解产物 G 值随铀饱和度的变化如图 3 所示。

此外还分析测定了温度变化时辐解产物 G 值的变化，结果见表 1。

表 1 温度对辐解产物 G 值的影响
酸度 2.04 N ，铀饱和度 70.8%，剂量约 1×10^7 拉德

G 值 温度, $^\circ\text{C}$	产物	DBP	MBP	烯 烃	硝基烷	硝酸酯	羰 基 (比色)	羰 基 (红外)	羟肟酸
30		0.77	0.05	0.95	0.05	1.31	1.42	1.19	0.006
40		0.79	0.08	0.98	0.16	1.62	1.54	1.83	0.009

由图 1 可见所有辐解产物的产额都随剂量的增高而增加，其中 DBP、MBP、硝基烷、硝酸酯、羰基、羟肟酸的产额随剂量的增高近似地呈线性关系增高；但随着剂量的增高，烯烃的产额增长趋势偏离线性向下，而聚合物产额增长的趋势却偏离线性向上。

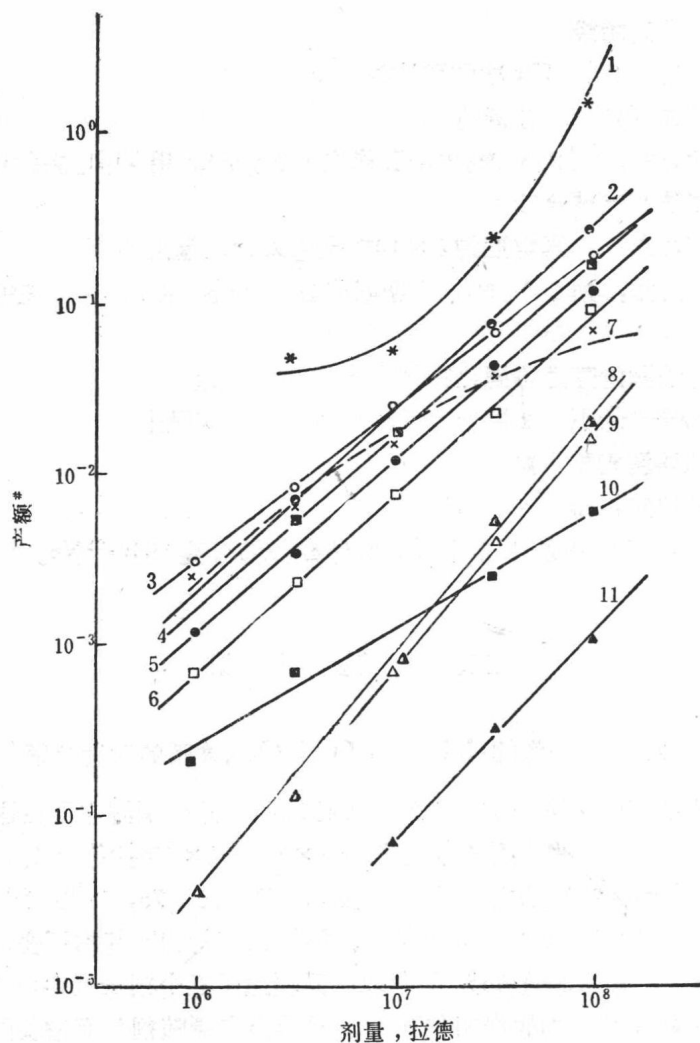


图 1 剂量对辐解产物产额的影响

1——聚合物；2——羰基(红外)；3——羰基(比色)；4——硝酸酯(红外)；5——DBP；
6——硝酸酯(极谱)；7——烯烃；8——硝基烷(极谱)；9——硝基烷(红外)；10——
MBP；11——羧酸。

*辐解产物产额：红外分光光度法以体积克分子浓度表示；聚合物以重量百分数表示；其余均以重量克分子浓度表示。

由图 2 可见随水相硝酸浓度的增高，煤油的硝化产物硝基烷、硝酸酯的 G 值都有所增高，聚合物的产额也显著地增高。用比色法和红外分光光度法同时测定的羰基 G 值基本上保持恒定，DBP 的 G 值也保持恒定。

从图 3 可见，当铀饱和度增高时硝酸酯的 G 值明显地增高，DBP 的 G 值明显地下降，烯烃的 G 值有增高的趋势，而硝基烷的 G 值却恒定不变。

由表 1 可见，辐照温度增高 10°C ，羰基化合物、硝基烷、硝酸酯和羧酸的 G 值都有增高的趋势。

2. TBP-正烷烃- HNO_3 体系的辐射分解

为了研究该体系中正烷烃的辐射分解，分析对比了磺化和加氢正烷烃以及正十二烷辐解产物的特征。首先研究了辐解产物随水相硝酸浓度而变化的趋势，即酸度效应；还研究

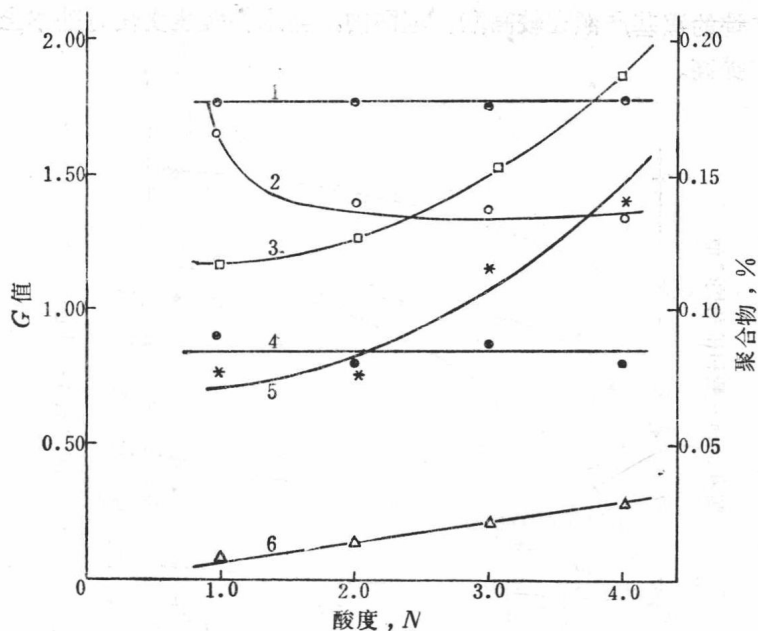


图 2 水相硝酸浓度对辐解产物 G 值和聚合物产额的影响
1——羰基(红外); 2——羰基(比色); 3——硝酸酯; 4——DBP; 5——聚合物;
6——硝基烷。

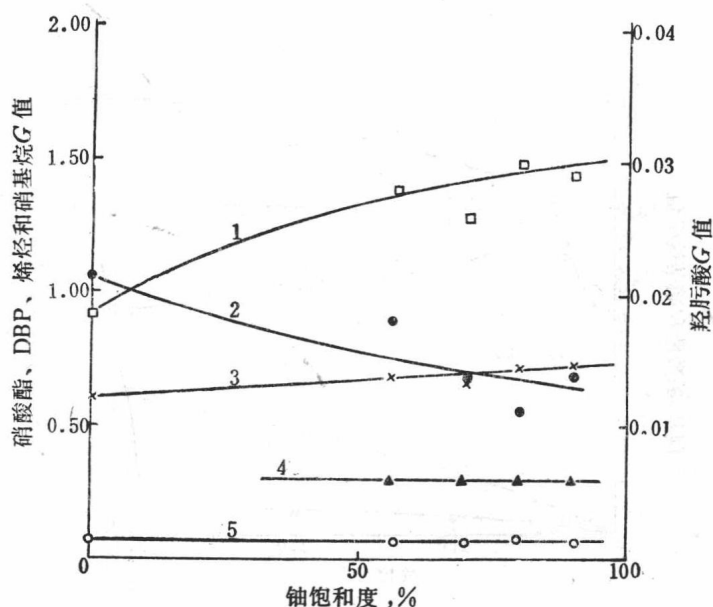


图 3 铈饱和度和对辐解产物 G 值的影响
1——硝酸酯; 2——DBP; 3——烯烃; 4——羟肟酸; 5——硝基烷。

了加氢正烷烃中芳烃硝化产物的特征及其作用; 此外, 又研究了亚硝酸的影响, 并将上述实验结果分别绘成图 4、5、6。

由图 4、5、6 可见, 与 TBP-煤油体系相似, 两种正烷烃和正十二烷硝化产物中硝基烷、硝酸酯的产额都随水相酸度增高而增高。图 4 还示出了加氢正烷烃本色比色吸光度的酸度效应与硝基烷、硝酸酯的酸度效应相似。从图 4—6 还可见, 和 TBP-煤油体系相似, 两种

正烷烃和正十二烷的羰基产额在较高酸度范围内, 当水相酸度变化时基本上保持恒定, 但比低酸度时略有提高。

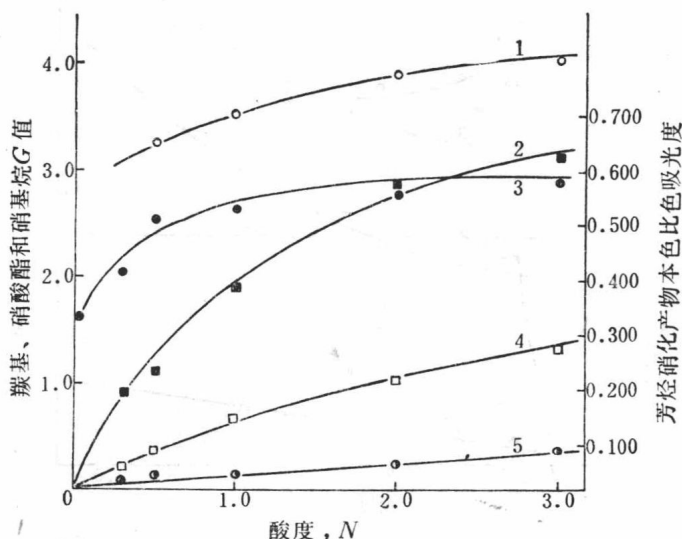


图 4 酸度对加氢正烷烃辐解产物 G 值和吸光度的影响
1——羰基(比色); 2——芳烃硝化产物本色比色; 3——羰基(红外); 4——硝酸酯;
5——硝基烷。

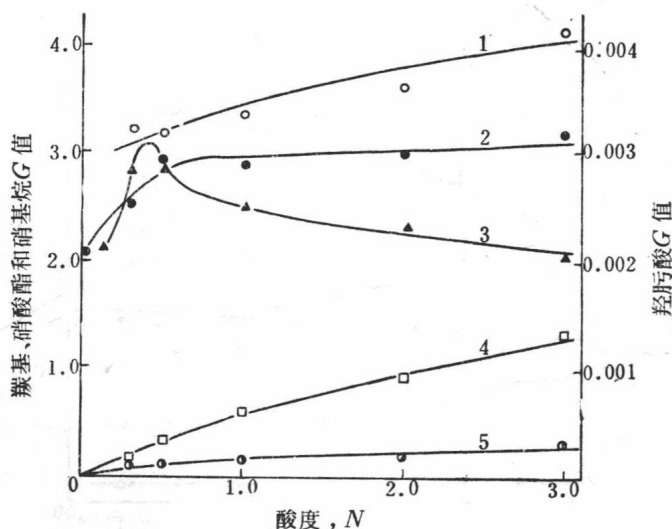


图 5 酸度对碘化正烷烃辐解产物 G 值的影响
1——羰基(比色); 2——羰基(红外); 3——羧酸; 4——硝酸酯; 5——硝基烷。

为了进一步研究萃取体系中有害辐解产物的特征, 还测定了碘化正烷烃碘指数的酸度效应, 结果示于图 7。

由图 7 可见在低酸度区间碘指数随水相酸度增高而急剧增加, 并在 $0.4 N$ 左右出现峰值。随后即逐渐下降, 和图 5 所示碘化正烷烃羟酸产额的酸度效应特征相似。

对于加氢正烷烃, 还研究了本色比色的吸光度、碘保留随其芳烃含量而变化的趋向, 结

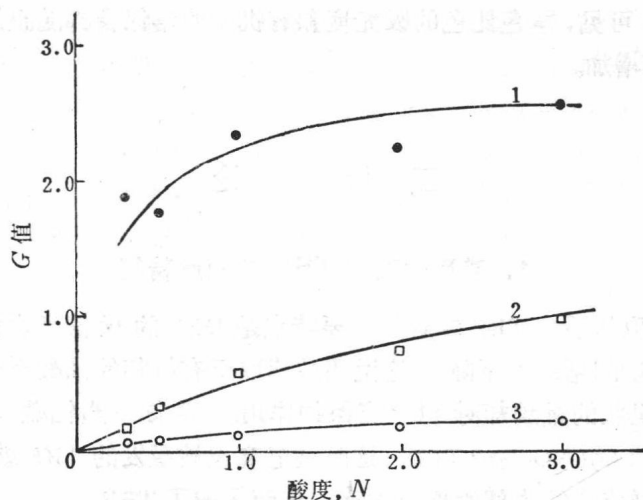


图 6 酸度对正十二烷辐解产物 G 值的影响

1——烯烃；2——硝酸酯；3——硝基烷。

均为红外分光光度法测定结果。

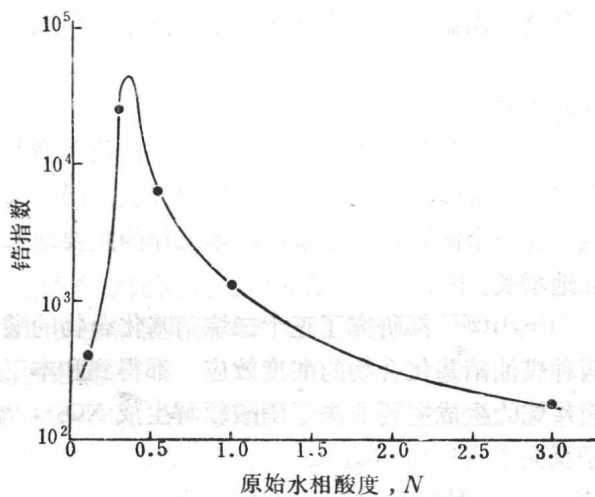


图 7 酸度对磺化正烷烃铅指数的影响

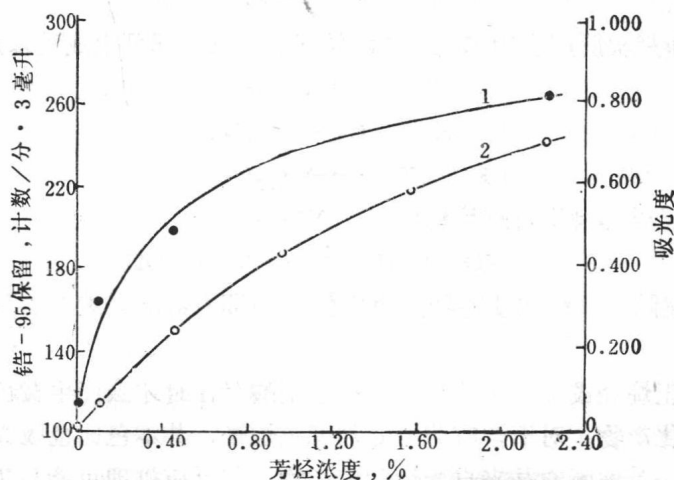


图 8 芳烃浓度对本色比色吸光度与 ^{95}Zr 保留的影响

1—— ^{95}Zr 保留；2——本色比色吸光度。

果示于图 8。由图 8 可见, 本色比色的吸光度和有机相的铈保留都随正烷烃含芳烃浓度(重量百分数)的增加而增加。

三、讨 论

1. 萃取体系中 TBP 的辐解特征

如前所述, 萃取体系中 TBP 辐解的主要特点是 DBP 的 G 值当水相酸度变化时保持恒定, 但随铈饱和度的增高而下降。这说明被萃取至有机相的硝酸对 TBP 的辐解没有影响, 而被萃取至有机相的铈酰却对 TBP 有保护作用。看来, 当铈酰一经萃取到有机相便与 TBP 形成络合物 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{TBP}$, 这时被电离或被激发的 TBP 就可能将其电荷或能量转移给铈酰, 实现络合物内部的能量转移, 从而保护了 TBP。

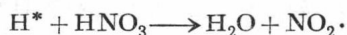
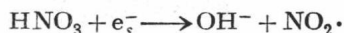
2. 萃取体系中稀释剂的辐解

如前所述, 虽然稀释剂的辐解产物种类繁多、结构复杂, 但大体上尚可分为辐射硝化与辐射氧化两类。

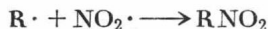
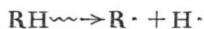
(1) 辐射硝化产物的特征

从上述两种萃取体系辐解产物的分析结果来看, 硝化产物种类最多, 多年来已成为国际上研究的重点。其中硝基烷常常被认为是硝化产物的代表, 而硝基烷产额的酸度效应又是近年来国际上比较注意的一个问题。在这方面, 本工作的主要结果是硝基烷的产额随剂量、酸度的增高近线性地增长。

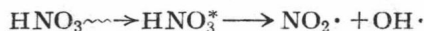
Z. Nowak^[6] 和 L. Stieglitz^[7] 都研究了正十二烷硝基化合物的酸度效应, 前者还研究了无臭煤油、麦柏辛两种煤油硝基化合物的酸度效应, 都得到和本工作相似的结果。根据上述结果, 可以设想硝基烷的生成主要取决于硝酸辐解生成 $\text{NO}_2\cdot$, 例如, 当硝酸与溶剂化电子(e^-)或热氢原子反应都可产生 $\text{NO}_2\cdot$ 。



$\text{NO}_2\cdot$ 与稀释剂辐解产生的 $\text{R}\cdot$ 或与稀释剂本身反应都可生成硝基烷,



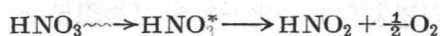
当硝酸浓度足够高时还可直接辐解产生 $\text{NO}_2\cdot$:



显然, $G_{\text{NO}_2\cdot}$ 必然随着硝酸浓度的增高而增长, 也即 G_{RNO_2} 必然随着硝酸浓度的增高而增长。

不论是磺化正烷烃或加氢正烷烃, 只有当硝酸存在时才会产生黄色产物, 因而可以直观地断定它是硝化产物。对于含有芳烃的加氢正烷烃, 其本色比色吸光度取决于其芳烃含量, 因而可以进一步推断它是来自芳烃硝化产物, 其反应机理可能与硝基烷的生成机理相仿。

除硝化产物外,即使在水相中仅有 HNO_3 的情况下,也不可避免地产生微量的亚硝酸酯、亚硝基烷。例如我们曾将萃取硝酸的有机相进行辐照,然后用强碱性大孔离子交换树脂进行交换分离,将残留在树脂上的有机相进行红外分光光度测定,发现有亚硝基烷的特征峰(1520 厘米^{-1}),同时还发现萃取亚硝酸的有机相被辐照后也会产生亚硝基烷(1520 厘米^{-1})。E. B. Барелько 等人^[8]曾以红外分光光度法测定了通氮体系辐解产物的红外光谱特征,发现合成煤油的亚硝化产物——亚硝酸酯(1610 、 1660 厘米^{-1})和亚硝基烷,因而,可以设想在萃取体系中硝酸会辐解生成亚硝酸,亚硝酸再进一步反应产生亚硝化产物。



(2) 羰基的作用

1971 年 L. Stieglitz 等人^[7]曾在国际溶剂萃取化学会议上报道了他们用分子蒸馏法将 TBP-正十二烷- HNO_3 体系的辐解产物进行分馏的结果:分馏后得到三种残留液并分别测定其铈指数,发现铈指数最大的残留液③其红外光谱分别在 1720 、 1615 和 1660 厘米^{-1} 出现三个特征峰;其次,从残留液①到残留液③伴随着铈指数的递增,羰基特征吸收峰(1720 厘米^{-1})的强度也递增。由此他们推论上述萃取体系的主要辐解产物应是羰基化合物中的二酮类,并且富集于残留液③。这一结论引起了国际上的注意。Z. Nowak^[5]等人也曾企图探索羰基的作用,但由于他们发现辐照过的正十二烷及 TBP 的红外光谱都无明显的羰基吸收峰,因而怀疑 L. Stieglitz 的上述结论。如前所述,我们曾用比色与红外分光光度两种方法同时测定了煤油、两种正烷烃及正十二烷辐射氧化的主要产物羰基的酸度效应,发现其产额在较高酸度范围内都基本上和水相酸度无关,这可以说明萃取体系中稀释剂的辐射氧化和烃类水溶液的辐射氧化是相似的。但由于硝酸的存在及其浓度的增高提高了氧的产额 G_{O_2} ^[9],从而使羰基的产额比低酸度时略有提高。此外,我们还证实甲基壬基酮、癸醛、辛酸等羰基化合物对铈铈等裂片元素没有络合能力。

(3) 有害辐解产物的归属

萃取体系中 TBP 的辐解产物 DBP、MBP 对裂片元素的强络合作用早在六十年代初便得出一致的结论。但稀释剂有害辐解产物的归属多年来始终没有得到明确一致的结论。早期橡树岭实验室和哈威尔研究所都曾对稀释剂的有害辐解产物,即对铈铈等裂片元素有较强络合作用的辐解产物的来源及反应机理进行了初步探讨。他们的共同点是以硝基烷为中心,其中橡树岭实验室的 G. A. Blake 等人^[10]认为稀释剂的重要硝化产物——伯碳硝基烷在一定酸度下会异构化为烯醇式,后者即可与裂片元素络合并将其保留于有机相;而哈威尔研究所的 E. S. Lane 等人^[11]则认为对铈铈络合能力最强的是硝基烷的衍生物羟肟酸,并提出了硝基烷转化为羟肟酸的二种可能的途径。我们也曾证实羟肟酸的确对裂片元素具有很强的络合能力,同时又测定了羟肟酸的产额。看来,羟肟酸确是有害辐解产物之一,但由于它在酸性条件下容易水解生成羧酸,所以残留量很低。

七十年代初西德的 L. Stieglitz^[7]首先提出完全相反的观点,认为氧化产物中的羰基是主要有害辐解产物,但 Z. Nowak^[5]、E. B. Барелько^[8]以及本工作的一些实验结果却依然倾向于硝化产物是有害辐解产物的归属。

E. B. Барелько 等人^[8]曾经研究了在不同气氛下正十二烷与合成煤油在萃取体系中辐解后的铈分配系数、红外光谱特征。对于合成煤油以及含有烯烃、醇等杂质的正十二烷通氮体系的铈分配系数都远高于通氧体系,同时亚硝酸酯(1610 、 1660 厘米^{-1})等辐解产物

骤增,而氧化产物的羧酸、羰基却明显下降。这些实验现象给人们以强烈的印象,即有害辐解产物应归属于硝化产物而不是氧化产物。Z. Nowak 等人^[5]曾着重用铅指数与辐解产物酸度效应对比的方法鉴别有害辐解产物的归属,他们发现有二种辐解产物的酸度效应与铅指数的相似,这二种辐解产物是用本色比色法测定的黄色硝化产物以及用顺磁共振法所发现的具有三重线特征、含氮的稳定自由基^[12]。本工作也有两方面的实验结果倾向这一观点。首先是前已列举的磺化煤油、二种正烷烃以及正十二烷辐射氧化产物——羰基的酸度效应,以及用甲基壬基酮、癸醛等为例证实了羰基化合物对裂片元素没有什么络合能力;另一方面,除羟肟酸外,我们还发现亚硝化产物也对铅保留有显著影响,显然萃取体系通氮辐照与萃取亚硝酸后的体系进行辐照都同时增大了铅保留与亚硝化产物的产额。由此可以合理地推论 L. Stieglitz 等人所谓铅指数最大的残留液③首先应该认为是亚硝酸酯(1610、1660 厘米⁻¹)与羰基(1725 厘米⁻¹)的混合物,而对铅络合能力最强的应是其中的亚硝化产物。对于含有芳烃的正烷烃体系被辐照后的铅保留取决于其芳烃含量,可见这时芳烃硝化产物便成为主要有害辐解产物。

总之,根据不同作者多方面的实验事实,可以合理地推断有害辐解产物应归属于辐射硝化产物,此外根据我们对两种萃取体系辐解产物的特征和铅保留的研究结果可以进一步将其归结为芳烃硝化产物、亚硝化产物和羟肟酸等几种类型的辐射硝化产物。

本工作是在中国科学院上海有机化学研究所、上海试剂一厂、中国科学院近代物理研究所有关同志大力协同下完成的。

参 考 文 献

- [1] 陈章强、周伟生, 分析化学, **5**, 361 (1975).
- [2] 向才立等, 酸性磷酸酯酸度滴定法, 内部资料.
- [3] D. E. Jordan, et al., Anal. Chem., **36**, 120 (1964).
- [4] G. Aksnes, Acta Chimica Scandinavia, **11**, 710 (1957).
- [5] Z. Nowak, R. Krejzler, et al., Nukleonika, **18**, 63 (1973).
- [6] Z. Nowak, Nukleonika, **16**, 133 (1971).
- [7] L. Stieglitz, Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, **1**, 155 (1971).
- [8] И. П. Солянина, Е. В. Барелько, Атомная энергия, **32**, 395 (1972).
- [9] H. A. Mahlman, J. Chem. Phys., **35**, 936 (1961).
- [10] C. A. Blake, J. W. Davis, et al., Nucl. Sci. Eng., **17**, 626 (1963).
- [11] E. S. Lane, Nucl. Sci. Eng., **17**, 620 (1963).
- [12] Z. Nowak, M. Nowak, Radiochemical and Radioanalytical Letters, **12**, 79 (1972).

三氟氯乙烯本体辐射聚合

上海化学工业研究院 上海曙光化工厂

聚三氟氯乙烯是氟塑料的主要品种之一，它具有很好的耐化学腐蚀和电性能，突出的耐磨性和坚韧性。而且它是热塑性塑料，可用一般热塑性塑料设备加工成型，如耐腐蚀的泵、阀、管道、板材、视镜等。它有很高的体积比电阻 ($>10^{17}$ 欧姆厘米) 和击穿电压 (>15 千伏/毫米)，可用于强电流介质中和用作 125°C 以下的电容器薄膜；其悬浮液可作金属制件的耐腐蚀涂层。由于它具有硬度很高以及没有冷流的特性，可制作在极高压力下使用的平面衬里和特种垫圈。

聚三氟氯乙烯的化学引发生产方法，一般采用乳液聚合或悬浮聚合，而不采用本体聚合，因本体聚合难以进行。在化学引发聚合过程中，不但要加入引发剂、还原剂和缓冲剂，而且要加入乳化剂和数倍于单体的水。这样，就给聚合物引入了杂质，必须经过繁杂和严格的后处理。而本体辐射聚合，由于引发活化能接近于零^[1]，比较容易进行。而且辐射聚合时无任何杂质引入，产品纯度高，所以无繁杂的后处理。因此国外早在 1956 年，就有关于这一课题的研究报道^[2-13, 21, 22]。从已发表的文章可以看出：绝大部分工作是进行三氟氯乙烯本体辐射聚合的研究，个别文章报道了气相聚合，溶液聚合和以十二烷基磺酸钠为乳化剂的乳液聚合。这些工作目前皆处于小试验阶段。

本研究采用本体辐射聚合，所用能源为 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线源。

在小试验过程中，进行了动力学试验和后效应试验；求出了辐照剂量、辐照强度和辐照温度与聚合率、聚合速率和后效应之间的相互关系；确定了反应机构；明确了本体系的聚合进程；得到了制取聚三氟氯乙烯工程塑料的试验条件。

在扩大试验中，验证了小试验所得的试验条件；测定了粘均分子量及分子量分布、结晶度及其变化、聚合物端基、热分解和热稳定性；进行了聚合物悬浮液涂层的耐腐蚀试验和产品加工使用试验。证明该产品具有优良的物理机械性能。通过扩大试验，为中间试验或小规模工业生产提供了初步设计数据。

一、试 验 部 分

1. 试 验 方 法

试验所用单体为上海曙光化工厂生产的三氟氯乙烯单体^[14]，不再精制。辐射源为 $^{60}\text{Co}\gamma$ 源^[15]，强度为 1000 居里。剂量用亚铁法测定^[16]，采用 G 值为 15.6。聚合动力学历程采用膨胀计法和封管法研究，过程如图 1 所示。

试验系统抽真空至 10^{-4} 毫米汞柱，三氟氯乙烯单体经缓冲瓶 11 灌至用液氮冷却的单

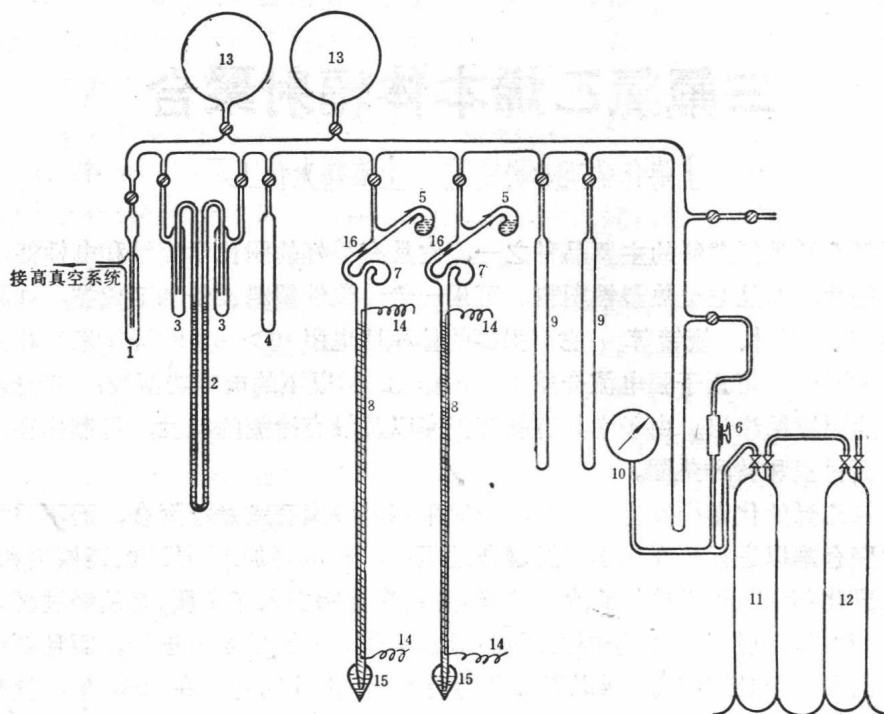


图 1 膨胀计、封管及单体灌装装置

- 1——冷阱；2——压力计；3——缓冲瓶；4——单体冷凝瓶；5——汞泡；6——三通；
7——压力平衡泡；8——膨胀计；9——封管；10——压力表；11——缓冲钢瓶；12——单
体钢瓶；13——计量瓶；14——铂丝(0.2毫米)；15——膨胀泡；16——熔封处。

体冷凝瓶 4。4 中的固态单体，经液化脱气后，再固化。系统再次抽至 10^{-4} 毫米汞柱。4 中之单体气化后，灌至计量瓶 13 中计量，多余单体经真空泵放空。13 中的气相单体转移至液氮冷却的膨胀泡 15 中(膨胀计的毛细管经过校准，内径 1.5—2 毫米)。膨胀泡中的单体升温至 -38°C 左右，(汞的凝固点为 -38.7°C)，转动汞泡 5，汞灌至膨胀计中，并将单体压至膨胀泡 15 的上部。液氮同时冷却压力平衡泡 7 和膨胀泡 15，并从 11 中灌少量单体至 7 中。之后，从 16 处熔封膨胀计。

熔封好的膨胀计在固定位置后缓慢回复至室温。此时，虽然膨胀泡中的单体在一定温度下有一定的蒸汽压(如室温时约 6 公斤/厘米²)，但是由于压力平衡泡 7 中的单体也具有同样大小的蒸汽压，故整个膨胀计系统仍然处于平衡状态。

封管的处理过程比较简单：将封管焊接于真空系统，抽至 10^{-1} 毫米汞柱后，在液氮冷却下，灌一定量单体，脱气后熔封。

准备就绪的膨胀计或封管，置于 ^{60}Co 源室中在一定条件下进行辐照。

用膨胀计进行辐射聚合的聚合率由下式计算：

$$P\% = \frac{V L d_m d_p}{W (d_p - d_m)} \times 100 \quad (1)$$

式中， V ——单位长度毛细管的体积(毫升/毫米)； L ——辐照过程毛细管汞面收缩的长度(毫米)； d_m ——单体在辐照温度下的密度(克/毫升)； d_p ——聚合物的密度(克/毫升)；

W ——膨胀计中灌装的单体重量(克)。

用封管进行辐射聚合的聚合率由下式计算:

$$P\% = \frac{W_p}{W_M} \times 100 \quad (2)$$

式中, W_p ——聚合物重量(克); W_M ——封管中灌装的单体重量(克)。

2. 试 验 结 果

(1) 辐照剂量对聚合率的影响

辐照剂量与聚合率的关系试验结果示于图 2、3。

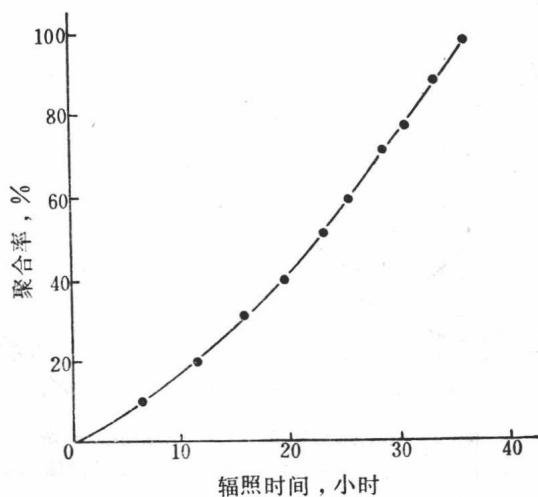


图 2 辐照剂量与聚合率的关系

剂量率 13 拉德/秒, 辐照温度 30°C。

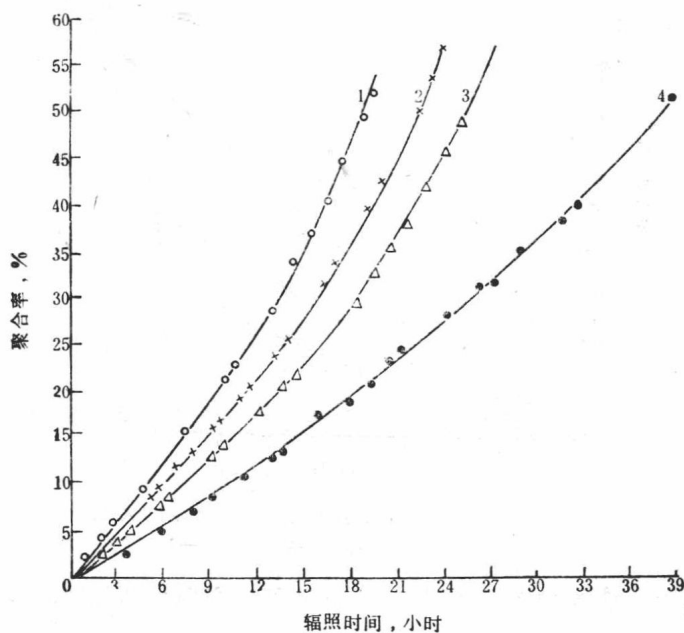


图 3 辐照剂量与聚合率的关系

1——25°C, 47 拉德/秒; 2——15°C, 47 拉德/秒; 3——15°C, 19 拉德/秒; 4——25°C, 3.5 拉德/秒。

从图 2、3 可以看出：聚合率随辐照剂量的增加而增加，且随辐照温度及剂量率的不同，在聚合率 10% 左右出现加速现象。至聚合率 20% 左右加速现象进一步加强。当聚合率达 50% 以上时，与辐照剂量又接近线性关系。从整个聚合过程看，比较平稳。

(2) 剂量率对聚合率的影响

辐照剂量率与聚合率的关系试验结果示于图 4、5、6、7、8 及表 1。

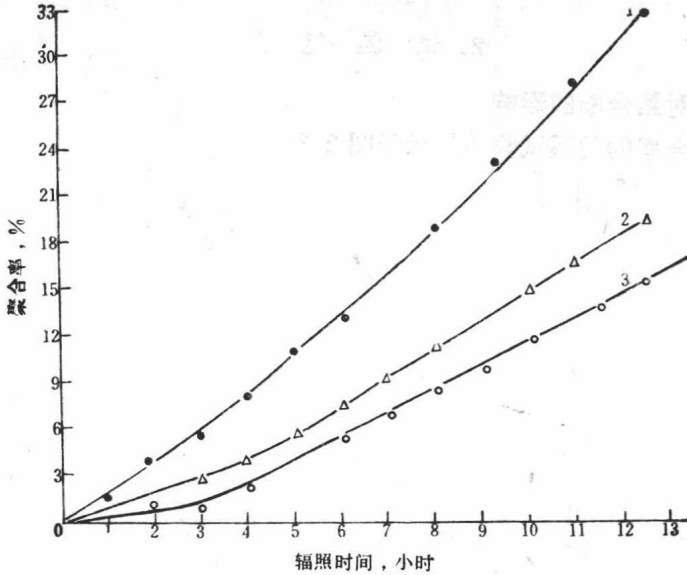


图 4 35°C 辐照时剂量率与聚合率的关系

1——47 拉德/秒；2——9.3 拉德/秒；3——3.5 拉德/秒。

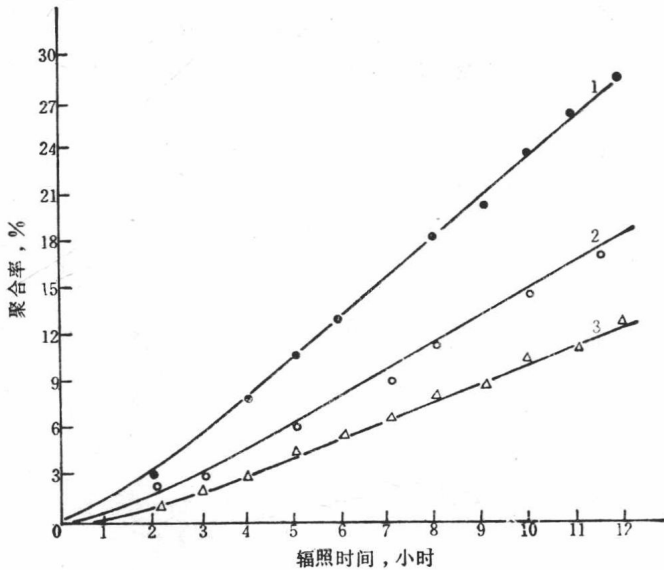


图 5 25°C 辐照时剂量率与聚合率的关系

1——47 拉德/秒；2——9.3 拉德/秒；3——3.5 拉德/秒。

图 4、5、6 示出，随着剂量率的增加，聚合进程中产生自动加速时的聚合率也随之增高，整个聚合进程也相应加快。表 1 及图 7 示出，随着剂量率的增加，失强温度和 G 值都随之降低。

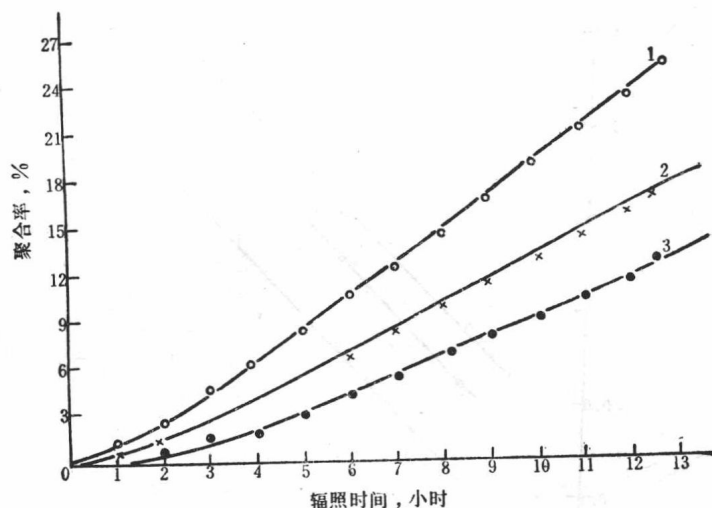


图 6 15°C辐照时剂量率与聚合率的关系
1——47 拉德/秒；2——9.3 拉德/秒；3——3.5 拉德/秒。

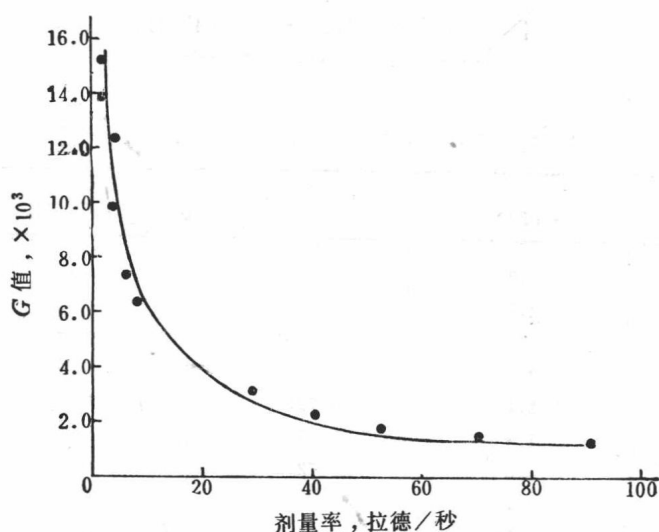


图 7 30°C辐照时 G 值(三氟氯乙烯辐射化学产额)与剂量率的关系

从图 8 可以看出：三条直线平行且斜率等于 0.5，即聚合初速率与剂量率成 0.5 次方关系 ($V_0 \approx I^{0.5}$)，因此可以认为：在所给条件下，聚合过程按自由基机理进行。

(3) 辐照温度对聚合率的影响

辐照温度与聚合率的关系试验结果示于图 9、10 及表 2。

从图 9 借助阿累尼乌斯公式

$$\ln \frac{V_{02}}{V_{01}} = \frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

可求出聚合表现活化能为 5.3 千卡/克分子。式中， E ——聚合表现活化能，千卡/克分子； R ——常数，1.987 卡 °K/克分子； T_1, T_2 ——绝对温度，°K。

图 10 示出，在所给条件下，聚合率及聚合物粘均分子量呈现最大值的辐照温度约为