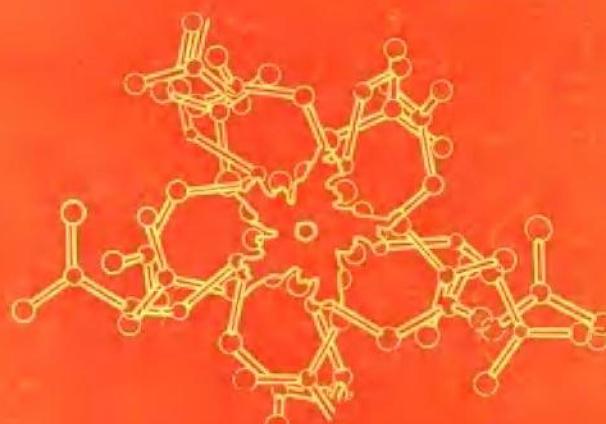


# 辐射化学的应用

刘玉铭 等译

上海科学技术文献出版社



## 前　　言

辐射化学应用，作为一门新技术，已广泛用于各个领域，尤其是高分子材料的辐射合成和辐射改性。六十年代以后，特别是近十年来发展很快，有几十个辐射加工的产品已投入工业生产。其产品不但广泛用于各个工业部门，而且有些产品已为人们日常生活所必需。同时几十个国家的有关研究机构和工厂还在进行大量项目的中间试验和实验室试验。现在，一个省能耗、省人力和低公害的崭新的辐射化学加工工业体系已经形成，并正在稳步地向前发展。

我国六十年代初开始了辐射化学应用方面的研究，近几年来取得了不少成就。为了使从事辐射化学工业生产和研究的一般技术人员和工人对近几年来辐射化学应用（主要是高分子辐射化学应用）的各方面有所了解，以作为工作中的借鉴和参考；也为了给有关人员，如从事高分子化学工业生产和研究的人员作参考，总之，为了使辐射化学应用更好地为我国的四个现代化服务，我们编译了这本“辐射化学应用”。

本书除一篇综述性文章对近十年辐射化学应用（主要是高分子辐射化学应用）的发展作了较为系统的介绍外，其余皆为选译的近年来高分子辐射化学应用方面的文章。其中包括辐射聚合、辐射接枝共聚合、辐射交联和降解几个方面，此外，还选译了一篇辐射加工用电子加速器方面的文章。

由于编者水平所限，加之高分子辐射化学应用方面的文章很多，很可能选题不当，或有错误之处，望读者批评指正。

编　　者

# 目 录

1. 七十年代辐射化学应用技术的进展 .....	1
2. 辐射合成高分子(1) .....	59
3. 苯乙烯高剂量率的辐射诱导聚合.....	77
4. 玻璃态体系的辐射诱导聚合(VII——玻璃态单体浇铸 聚合中应变形成的研究) .....	90
5. 电子束固化涂装的最近进展及应用实例 .....	100
6. 放射线对高分子的改性——纤维的放射线加工 .....	116
7. 聚合物的辐射交联和降解 .....	136
8. 关于用钴-60 $\gamma$ 射线辐射处理天然乳胶的研究 .....	152
9. 聚硅氧烷辐射交联中的剂量效应 .....	163
10. 放射线对高分子的改性 .....	175
11. 高能辐射在交联和降解方面的应用 .....	189
12. 交联的聚乙烯泡沫工艺 .....	208
13. 放射线交联在电线工业上的应用 .....	220
14. 低密度聚乙烯填充炭黑经辐照改性后的性能 .....	252
15. 辐射聚合法固定酶 .....	257
16. 辐射制造医用高分子材料的利用 .....	266
17. 木材-塑料复合材料的现状与今后的方向.....	275
18. 低能电子处理法的应用 .....	294

# 1. 七十年代辐射化学 应用技术的进展

刘 玉 铭

辐射化学是研究高能辐射作用于物质时，引起物质内部发生物理和化学变化的一门新兴的学科。它的发展可以划分为三个时期：

**萌芽时期** 始于19世纪末，即从1896年贝克勒尔(Becquerel)和1899年居里夫妇发现某些天然放射性元素的射线使照像底片感光、玻璃变色等高能辐射现象到第二次世界大战结束，前后近半个世纪。在此期间，由于缺乏辐射源，只对一些简单物质，如某些无机气体进行过一些少量的研究。至1950年，总共只发表过不到500篇文献。

**兴起时期** 自第二次世界大战结束到五十年代末。这一时期，由于原子能科学和空间科学的发展，对辐射化学提出了大量急需解决的问题：如结构材料的辐射稳定性问题，各种水型反应堆中水溶液的辐射反应问题，辐射对生物的损伤机制问题等；同时，原子反应堆的运转，人工放射性同位素的生产和电子加速器的应用，辐射源的类型和数量逐渐增多，首先在美国，以后在法国、英国、苏联、西德、日本等许多国家，都建立了辐射化学研究机构。于是几乎停滞了的辐射化学得到了新生，仅1959年一年发表的文献就相当于以前五十年的总和。这一时期，在基本理论方面，对于次基电子的作用(辐射化学的核心问题)给予了很

大的重视并进行了一系列的研究工作。在应用方面，差不多对各个化学领域都进行了探索，特别在高分子化学和有机化学方面，取得了较多的成就。1952年发现了辐射交联，1956年发现了辐射接枝，同时进行了一些中间规模的试验。如果说这一时期的前阶段，辐射化学的发展主要是由于原子能技术对辐射稳定材料的需要，那末，到五十年代末，应用辐射化学开辟新的化学工艺过程的研究则转化为首位。此时，辐射化学总结了自己的优点和特点，成为具备了独立研究体系的学科。

**发展时期** 六十年代初，几乎同时，有四个产品投入工业生产。而且这四个产品代表四个不同的研究方面：聚乙烯辐射交联、聚乙烯辐射接枝丙烯酸、辐射合成溴乙烷<sup>[1]</sup> 和辐射聚合甲基丙烯酸甲酯<sup>[2]</sup>，从而开始了辐射化学应用于工业生产的新时期。此后，研究项目越来越多，研究范围越来越广，至六十年代后期，已有几十个国家从事辐射化学的研究工作。

七十年代以后，辐射化学发展很快，不但在一向集中研究的高分子辐射化学方面有不少新的发展，而且在不断开辟新的研究领域方面，取得较大进展。下面是七十年代以来辐射化学应用技术的发展概况。

## 一、基本情况

### (一) 辐射源及其装置

辐照装置的数量、强度和成本是衡量辐射化学发展的一个基本标志，从表1、表2可以看出大致的情况：

表1、2示出，<sup>60</sup>Co 辐射源的价格虽只降低一半，但比放射性增大了10倍，辐照装置强度增大了100倍。加速器的输出功

率增大了三十几倍，实际上，辐照成本降低到原来的百分之五。

与辐射源的发展相适应，工业辐照装置日趋增多。以美国为例，1971年共有辐射化学工艺装置约50座，其中<sup>60</sup>Co装置10座，总能量约9兆居里，为1964年的三倍，加速器40座，总能量约为0.71兆瓦<sup>[1]</sup>。而到了1976年工业辐照装置发展到200个（日本30个）<sup>[6]</sup>，比1971年增加了三倍。其中加速器的总能量约为2兆瓦<sup>[7]</sup>，五年间增加到三倍。

表1 不同年代<sup>60</sup>Co辐射源的比较<sup>[3, 4]</sup>

年 代	单 价 (美分/居里)	比放射性 (居里/克)	产 量 (美) (居里/年)	最大辐照装置 (居里)
50 年代	~100	—	—	$10^4 \sim 10^5$
60 年代	80	5~10	$2.3 \times 10^6$ *	$10^5 \sim 10^6$
70 年代	50	50~100	$\sim 10^7$ **	$10^6 \sim 10^7$

\* 1967年销售量；

\*\* 1970~1980年需要量  $9 \times 10^7$  居里。

表2 辐射化学用加速器的指标<sup>[5]</sup>

年 代	输出功率 (千瓦)	处理速度 (10兆拉德照射) (磅/小时)	基 建 费 (美元)	平均操作成本 (美元/小时)	处理成本 (美分/小时)
50 年代 (静电加速器)	3	120	$2.5 \times 10^5$	10	12
70 年代( ICT )	100	4000	$5.0 \times 10^5$	20	0.5

## (二) 工业化的项目

强大的辐射源装置，给辐射化学工业开辟了广阔的前途。六十年代末，工业生产的辐射化学项目，不过十多项，而到了七十年代中期，则增加到三十项以上，如表3所示。

表3 辐射化学工业生产项目(1960~1975年)

项 目	主要国家	辐射源	文 献
1960~1969年			
交联聚乙烯电线电缆绝缘层	美、英、法、日、苏、荷、瑞士	加速器	1, 8, 9
热收缩聚乙烯薄膜、管材和制品	美、英、法、日、苏、荷、瑞士	加速器	1, 8, 9
聚氧化乙烯控制降解	美	$^{60}\text{Co}$	1, 8, 9
聚乙烯接枝丙烯酸	美	$^{60}\text{Co}$ , 加速器	1, 8
聚四氟乙烯接枝苯乙烯	美	$^{60}\text{Co}$	9
聚四氟乙烯接枝丙烯酸	法	$^{60}\text{Co}$	9
涤-棉混纺布接枝改性	美	加速器	1, 8, 9
甲基丙烯酸甲酯聚合	意	$^{60}\text{Co}$	2, 10
木材-塑料复合材料	美、法	$^{60}\text{Co}$	11
合成溴乙烷	美	$^{60}\text{Co}$	1, 8
1970~1975年			
泡沫聚乙烯、聚丙烯酰胺、聚苯 乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、乙烯 与醋酸乙烯共聚物	美、日等	加速器	1, 8, 9, 12
橡胶乳液硫化	法	加速器, $^{60}\text{Co}$	8
硅橡胶硫化	苏	$^{60}\text{Co}$	9
橡胶制品硫化(汽车轮胎等)	美	—	6
交联聚氯乙烯电讯电缆绝缘层	日	加速器	13, 14
聚四氟乙烯降解	日、美	—	15
接枝聚氯乙烯绝缘管	日	加速器	16
聚酯整体固化	美	加速器	7
塑料制品涂层固化	日等	加速器	1, 6
金属涂层固化	美、日、英、德等	加速器	1, 6
木材涂层固化	法	加速器	13, 29
玻璃-塑料复合材料	苏	—	17
丙烯酰胺聚合	美	$^{60}\text{Co}$	1
交联聚酰亚胺	—	—	126
交联聚偏氟乙烯	—	—	126
交联氯化聚乙烯	—	—	126
甲基丙烯酸辐射降解	—	—	126
交联乙丙橡胶	—	$^{60}\text{Co}$	18
乙烯调聚制氯代烷烃	苏	$^{60}\text{Co}$	18, 17
二甲苯溴化	捷	—	17, 19
烷基溴化锡	苏	$^{60}\text{Co}$	17
石蜡烃氯磺化	苏	$^{60}\text{Co}$	17
四氯环戊烷氯化	苏	$^{60}\text{Co}$	17
氯代烯烃氧化	苏	$^{60}\text{Co}$	17
聚合物氯磺化	苏	—	17

除表 3 所列项目外，尚有大量的项目正在进行着中间试验。七年前曾有人这样估计<sup>[1]</sup>：运转的中间试验工厂与已工业化的工厂的比例约为 5:1 或 10:1。这就是说，现在有 150~300 个中间试验在运转。从目前情况看，这个估计是不过分的，例如苏联 1977 年报道<sup>[22]</sup>：苏联准备采用 50 种以上的不同辐射化学的合成过程、材料的聚合和改性。每年将获得 3 亿卢布的经济效果。另外一些国家也在进行着大量不同项目的中间试验，其中一部分很快就会投入工业生产。如法国电离辐射研究中心 (CAPRI)，中间试验运转繁忙，一人担任几个课题，限期取得成果<sup>[23]</sup>。

### (三) 辐射化学工业的成本

六十年代以来，人们形成了这样一个概念，辐射化学虽然具有许多优点，但成本高，没有工业化的前途。现在看来，这种看法是错误的。表 4 所列项目，除具有质量好、公害少、工艺简单等优点外；其成本也比一般方法低廉，至少是不高于一般生产方法。当然，不少项目都经过了一个发展过程的，例如橡胶辐射硫化，早在六十年代初就研究成功，质量优越、无公害、工艺简单，但成本比一般化学硫化方法贵 20 倍<sup>[3]</sup>。直到近几年，成本降低到辐照费 1 美分/磅<sup>[17, 24]</sup>，比一般化学方法便宜，才投入工业生产。又如聚乙烯辐射交联，1960 年投产时，辐照费几乎是聚乙烯原料费的一半<sup>[3]</sup>，只是由于性能优越，才维持着不大的产量（450 吨/年）。而现在，辐照费仅为全部成本的 1%。目前有十几个国家近百个工厂进行着各种辐射交联聚烯烃制品的生产。美、日等国几乎所有生产电线的大厂都设置加速器进行辐照交联<sup>[25]</sup>。美国辐射聚乙烯交联 1976 年产量为 5 千万磅，聚烯烃辐射交联至 1980 年产值将达 10 亿美元。再如涂料辐射固化，早

在 1954 年就开始进行研究<sup>[26]</sup>，经过十几年之后，由于电子加速器的进步和新型涂料的出现才得到很快发展。它的成本比热固化便宜一倍以上<sup>[6, 27]</sup>，涂料中几乎不用溶剂，没有环境污染，过程系在常温下进行，不会发生热损伤，涂料与被涂物表面在辐射下产生化学键，附着力强，被涂物光滑美观。福特公司 1970 年投产时，以四台加速器作为一条生产线，每天处理 35000 个零件<sup>[26]</sup>；而现在用十台 300 keV、100 mA 加速器两条连续生产线，线速度分别为 7 米/分和 11 米/分，日产几十万个零件<sup>[6, 18]</sup>。法国 Jacque Parisot 公司 1975 年工业化，日产 7500 米<sup>2</sup>家具嵌板<sup>[29]</sup>。此外，不少国家也都建立了工业生产线，进行着金属、木材、塑料等各种材料、制品的涂层固化<sup>[28]</sup>。

如果以一般现行生产方法的生产成本为 1，辐射化学方法生产成本与之相比，举例示如图 1。

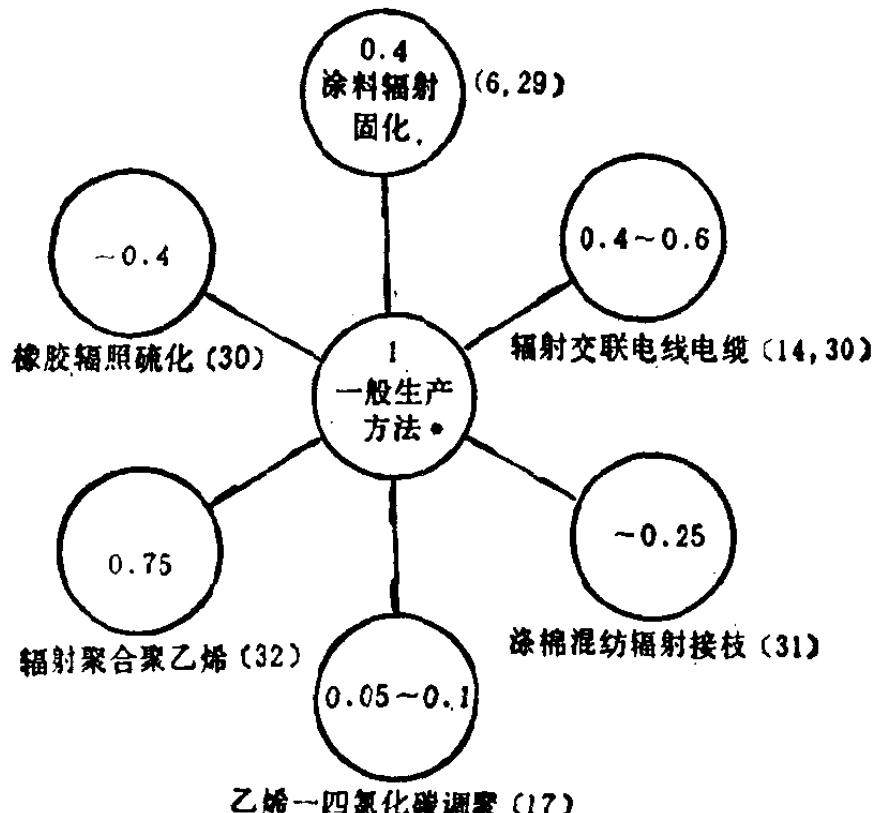


图 1 辐射化学生产与一般方法生产成本比较  
(以一般生产方法成本为 1)

#### (四) 关于能量消耗比较

随着石油、天然气储存量日益减少，引起了许多国家的不安。例如美国公布已查明的天然气储存量按照 1975 年消耗量将于 1986 年用完<sup>[7]</sup>。同时，随着能量的用量不断增大，石油、天然气价格将越来越高。如天然气价格从 0.53 美元/1000 立方英尺增大到 1.5 美元到 3 美元，在不久的将来还要更高。因此，根本的办法是依赖于新的能源和改革生产工艺过程。就化学工业而言，辐射化学的应用则二者兼有之。如电子线涂层固化与同等生产能力的热法固化比较，所需能量仅为 1/85。图 2 列出一些辐射工艺过程与一般工艺过程所需能量的比较。

图 2 所列项目代表了辐射化学用于各个方面的情况，可以说是“窥一斑而知全豹”。辐射化学工艺是省能工艺，同时也简

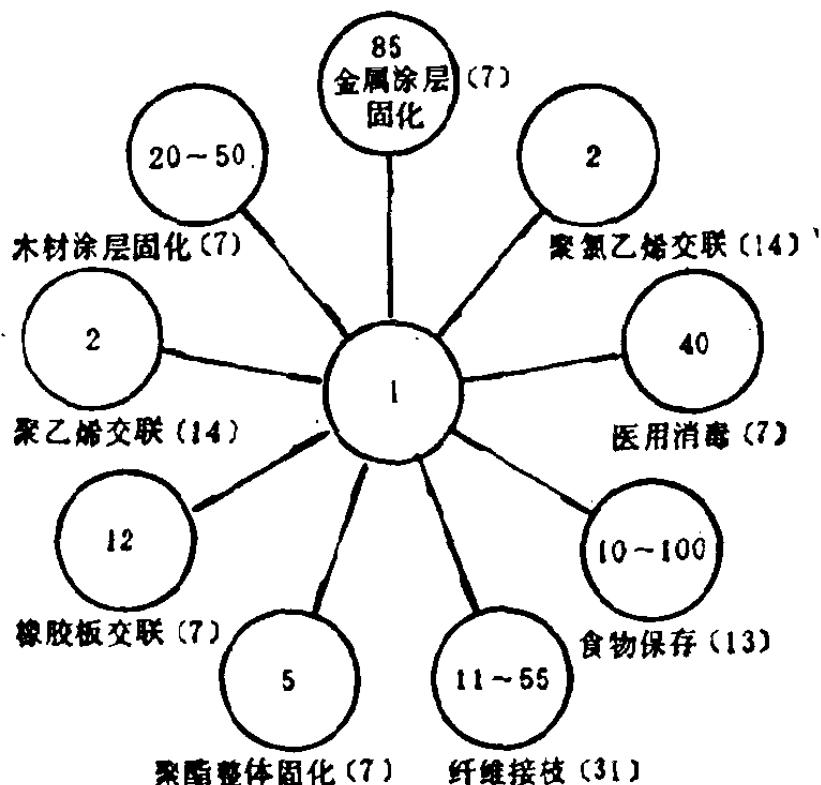


图 2 辐射法与一般生产方法所需能量的比较  
(以辐射法所需能量为 1)

化了工艺过程,所以也是一个省力工艺。这也是美国1976年的工业辐照装置比1971年增加4倍的主要原因之一。

## 二、高分子辐射化学研究技术的发展

辐射化学发展过程中,高分子辐射化学仍然是最活跃的一个分支。1974年至1976年各国辐射化学专利资料总共280多件,

表4 1974~1976年辐射化学专利分类

内 容	件 数	内 容	件 数
高分子方面		聚合材料	8
接枝聚合		辐射降解	9
共 聚 合	52	其 它	
交 联		低 分 子 合 成	13
涂 层		废 物 处 理	9
硫 化	89	( 排 水 排 气 等 )	
固 化		辐 照 方 法	4
高分子合成	34	剂 量 测 定	2
改性	18		

表5 1974~1976年各国辐射化学专利件数

国 别	件 数
日本(包括公开特许)	139
美国	34
西德	30
法国	7
加拿大	7
捷克斯洛伐克	7
英国	5
荷兰	4
挪威	4

而高分子方面则占总数的 88%。其专利分类和各国专利件数如表 4、表 5 所示<sup>[33]</sup>。同时，在研究技术方面又有了不少新的发展，归纳起来，不外乎两个方面，充分利用辐射化学特点和开展新的研究领域。

### (一) 辐射聚合<sup>[34~37]</sup>

辐射聚合，是高分子辐射化学中研究得最早和最多的一个方面，至 1967 年，研究过的单体已超过 350 种<sup>[38]</sup>。七十年代以来，研究范围不断扩大，据不完全统计，目前已有 40 个项目以上进行了或正在进行中间试验，其中不少项目很有希望推向工业化生产。特别是近几年来，研究技术有了不少新的发展。

#### 1. 高剂量率下的电子射线聚合

过去，辐射聚合大多数都采用  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  射线为能源，同时考虑到聚合过程的稳定、聚合热的排除、所得聚合物的性能等，一般辐射剂量率都不超过每秒数百拉德。另一方面， $^{60}\text{Co}$  辐射源装置也不可能进行很高剂量率的试验，即使现在百万居里的  $^{60}\text{Co}$  源装置，剂量率也不过几兆拉德/小时。而现在的电子加速器，剂量率可达  $0.1\sim 10$  兆拉德/秒，大出几千倍。在这样高的剂量率的作用下，聚合过程将发生什么变化呢？近年来这方面的研究得出了十分重要的结果。

我们知道，苯乙烯只有在很纯和非常干燥的情况下，辐射聚合才按离子机构进行<sup>[39, 40]</sup>，只要有微量水存在，聚合即按自由基机构进行。而用高剂量率的电子射线进行辐照，即使有一定量的水存在，依然按离子机构进行<sup>[41, 42]</sup>。如在剂量率  $4.2 \times 10^4$  到  $2.1 \times 10^5$  拉德/秒的范围内，对含水  $3.2 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-2}$  克分子/升（室温下苯乙烯的饱和水含量）的苯乙烯进行辐射聚合，结果如表 6 所示<sup>[43]</sup>。

表 6 中等干燥的苯乙烯的聚合速率和剂量率的关系

剂 量 率 (拉德/秒)	总剂量 (兆拉德)	转化率 (%)	聚 合 速 率 (克分子/升·秒)	聚 合 物 重 量 分 数 (%)		
				自由基 聚 合	阳离子 聚 合	齐 聚 合
$4.2 \times 10$	1.8	6.0	$1.22 \times 10^{-5}$	—	—	1.0
$3.7 \times 10^2$	1.9	5.4	$9.13 \times 10^{-5}$	49	49.5	1.5
$1.05 \times 10^4$	3.1	3.5	$1.02 \times 10^{-3}$	10.5	87.0	2.5
$2.1 \times 10^5$	10.3	11.3	$1.97 \times 10^{-2}$	6.5	90.5	3

从表 6 看出，聚合速率与按阳离子聚合的分数比，随剂量率的增加而升高。

对中等干燥的苯乙烯在 3 兆拉德/秒下辐射聚合时也得到上述类似结果<sup>[41]</sup>。另一项工作是以高剂量率的电子射线对异戊二烯本体辐射聚合时，得到了按阴离子机构进行聚合的重要结果<sup>[44]</sup>。

上述事实清楚地说明了剂量率对聚合机理是一个重要因素。这是很有实际意义的。

当然，不是所有单体都能得到上述结果，例如甲基丙烯酸甲酯在高剂量率的电子射线聚合时，聚合速率与剂量率的  $1/2$  平方成正比，看不到离子聚合的存在，加水时聚合速率也不降低<sup>[45]</sup>。可是在分子量分布曲线中出现新的分子量大的峰和一定的齐聚物。

另一方面，高剂量率的电子射线在乳液聚合中显示了很大的优越性。如醋酸乙烯在 1 兆拉德/秒下进行乳液聚合时<sup>[46]</sup>，几秒钟内聚合率可达 90%，且分子量高，生成的乳胶具有半透明性，粒度极细。苯乙烯用  $1 \sim 3 \times 10^5$  拉德/秒进行乳液聚合时，聚合速率与剂量率无关，生成的乳胶几乎是透明的，粒度细

达  $230 \text{ \AA}^{[47]}$ 。由此可见，高剂量率的乳液聚合可得到高速率、高收率、透明、粒度小、稳定性好的乳胶。

## 2. 结晶态聚合

所谓结晶态聚合，就是结晶态的固相单体在一定条件下的辐射聚合，一般可分三种类型：1) 常温固相单体聚合，如丙烯酰胺<sup>[48]</sup>；2) 环状单体固相聚合，如三聚甲醛等<sup>[49]</sup>；3) 常温液相单体，低温下结晶后再进行辐射聚合，如丙烯醛等<sup>[50]</sup>。从这三种类型出发，可以开发一系列新的高分子材料。例如将单体与不能聚合的第二组分组成共晶或混合体系的聚合，聚合后把不聚合的组分熔解、溶出、分解或气化，从而可得到宏观均匀、微观不均匀的材料。如日本用这一技术制造泡沫塑料<sup>[51]</sup>（如图 3 所示），合成固定酶等生化活体的聚合物<sup>[52]</sup>，并尝试直接从单体制造无纺布<sup>[53]</sup>。

## 3. 玻璃态聚合

在结晶态聚合中，由于晶格对分子运动束缚较大，一般在低温下没有显著的聚合性能。某些有机单体冷却到融点以下并不结晶而处于过冷状态，再继续冷却至接近玻璃化温度时，粘度急剧增大，转变为非晶态固体称为玻璃态。所谓玻璃态辐射聚合，即在单体玻璃化温度以上进行辐射

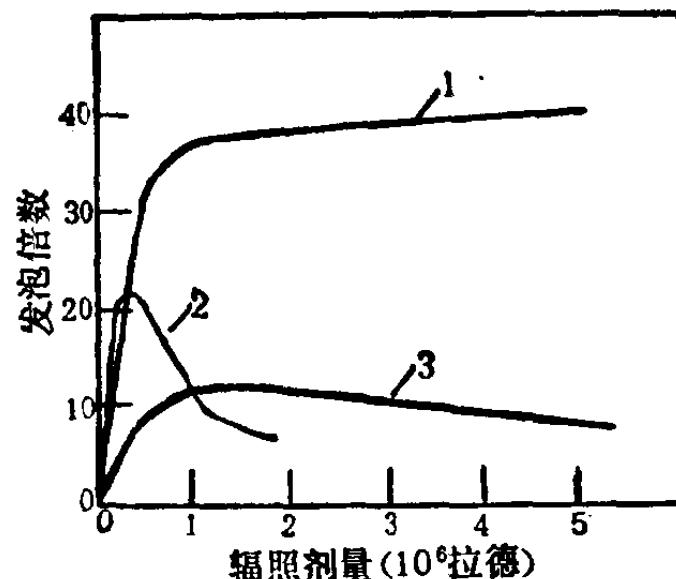


图 3 应用结晶态及玻璃态辐射聚合制造泡沫塑料

- 1) 丙烯酰胺-无水马来酸-尿素-水系单体(玻璃态聚合)；2) 丙烯酸胺-衣康酸-水系单体(玻璃态聚合)；3) 丙烯酰胺-衣康酸系单体(结晶聚合)(应用铸型聚合作发泡性树脂板后，加热使其膨胀。用催化聚合法容易在聚合中生成气泡等缺陷，需要时间也长)

聚合(单体玻璃化温度以下一般不聚合)<sup>[54~56]</sup>。此时单体的扩散速度仍然很大,而生成的聚合物长链自由基的运动受到束缚,链终止反应的速度很小,所以聚合速度很快,聚合物分子量比一般方法所得的要大得多,容易后聚合,聚合率易于达到100%。这一技术其实是低温聚合中唯一有实用意义的手段。另一方面,处于近玻璃态温度的单体,其密度、容积与聚合物相差不大,这就可能在任意形状的模具中进行聚合,并得到与模具形状一样的透明的玻璃态聚合物。此外,由于玻璃态辐射所产生的自由基寿命长,可以通过调节温度和粘度,巧妙地进行新的接枝和交联反应。不是任意一种单体都能形成玻璃态,玻璃态单体一般必须具备下列特性之一:具有适当的氢键,如OH基;具有柔韧性回转度大的链节,如醚键等;具有非对称性的体积大的取代基或侧基,如丙烯酸酯类、乙烯基醚类等。

某些玻璃态不稳定或不能成为玻璃态的单体,当加入另一些单体时,其混合体系也可形成玻璃化单体。如酸-酰胺体系<sup>[57]</sup>,酸-腈体系<sup>[58]</sup>,酯、醚、酸酐-多卤酸、多卤醛体系<sup>[37]</sup>、丙烯腈-金属卤化物等<sup>[35]</sup>。用适当的组合和改变聚合方法如二元体系的选择<sup>[59]</sup>,加入多官能团单体<sup>[60, 61]</sup>,预辐照法<sup>[62, 63]</sup>等制得性能优越的有机玻璃体。

目前,已用玻璃态辐射聚合进行了有机玻璃的浇铸聚合<sup>[63~67]</sup>、酶的固定<sup>[52, 68]</sup>等方面很有价值的研究。以此法制取有机玻璃时,反应热易于控制,可以防止光畸变,制品内应力小,尺寸精度高,特别凸面制品更是如此,而且聚合速度快,可在短时间内制得无光畸变的厚度大的制品。

#### 4. 乳液聚合

辐射乳液聚合并不是新技术,早在1960年就开始研究<sup>[69, 70]</sup>,只是在七十年代以来有一些新发展。

辐射乳液聚合与一般催化乳液聚合比较具有一些独特的优点：在远低于乳化剂临界浓度下（在这样的浓度下，用过氧化物引发剂或用紫外光引发，都难进行乳液聚合），聚合以很大的速度进行，如氯乙烯、偏氟乙烯、丙烯腈、醋酸乙烯和甲基丙烯酸甲酯等在离子乳化剂浓度为0.002~0.04%内辐射乳液聚合就有很大的速度<sup>[71]</sup>。甚至不用乳化剂亦能进行辐射乳液聚合，如乙烯<sup>[72, 73]</sup>、四氟乙烯<sup>[74]</sup>乳化聚合时，不加乳化剂而得到稳定性很好的乳胶。辐射乳液聚合常具有后聚合作用<sup>[75, 76]</sup>，如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙酯、丙烯酸丁酯、偏氟乙烯、氯丁二烯等的乳液聚合。这样可以避免射解而得到分子量高和分布窄的产品，性能优越。如用此法制得的聚苯乙烯膜强度比一般聚苯乙烯膜大5~10倍<sup>[77]</sup>。聚丙烯腈制成的纤维比普通纤维的强度大30~50倍。

辐射乳液聚合与催化乳液聚合最大的区别就在于：催化乳液聚合，一般是用水溶性催化剂在水相生成自由基扩散到单体相开始聚合；而辐射乳液聚合，由于射线的穿透力，不管水相微胞内外的单体是什么相都能生成自由基。这样，就为我们按照需要制定乳化状态这个具有特异多相的聚合体系提供了广泛的基础。例如可以将玻璃化组分加到乳化系中在低温下进行乳液聚合；将乙烯基单体加到聚丙烯酸为分散剂、脂肪醇和石油烃为分散介质的体系中进行非水系乳液聚合等<sup>[78]</sup>。

## 5. 吸附状态聚合

所谓吸附状态的聚合，指的是某些多孔性材料将单体吸附于孔隙之中进行辐射聚合。有两种情况：尿素或硫脲等和一些有机单体在一定条件下形成结晶结构，单体包含于尿素或硫脲的结晶“管道”中。单体在这种管道中由于受空间控制而定向排列，经过辐照、聚合成定向度很高的聚合物。如以此法制得的聚

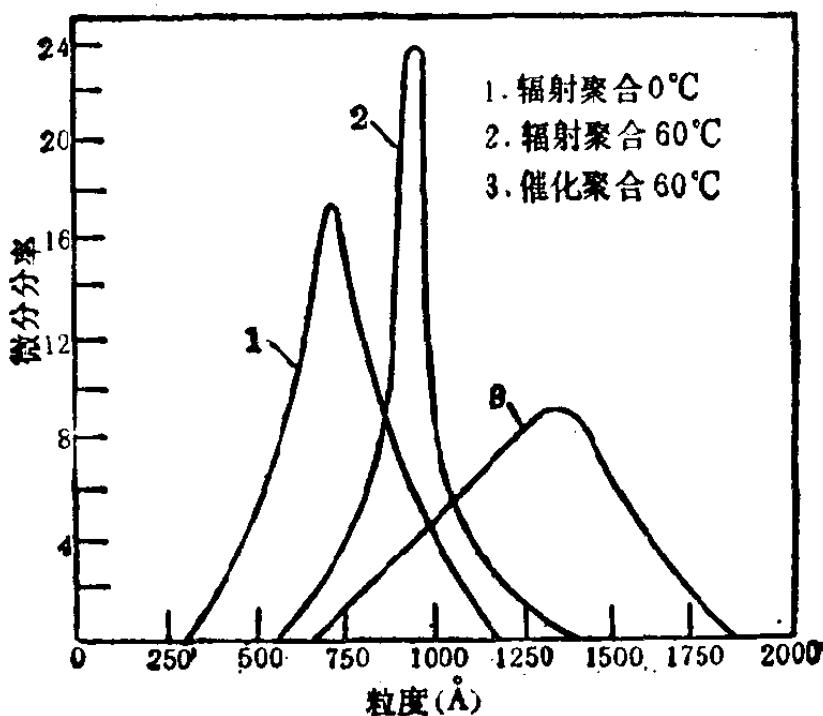


图 4 辐射乳液聚合所得聚苯乙烯乳胶粒子大小的分布(电子显微镜观察)

丁二烯，抽出尿素后即得具有 100% 反式结构、90% 定向度、结晶度极高(可与从庚烷中生长的单晶相比)的聚丁二烯<sup>[78]</sup>。如图 5 所示。这是一种很好的局部化学反应，曾用此法于石蜡的精制和药物的包接<sup>[35]</sup>。

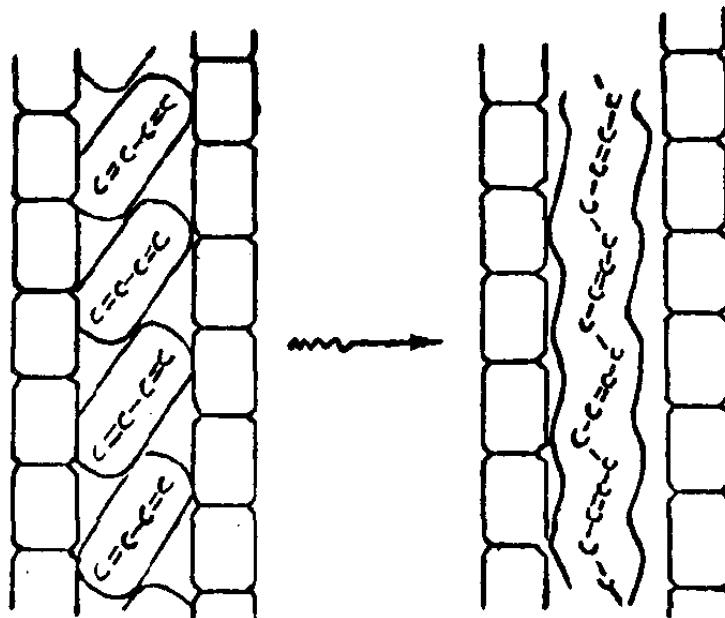


图 5 管道聚合模型