

第一章 绪论

高分子辐射化学,作为辐射化学的分支,可以说是一门新兴的学科。尽管它的历史很短,但其研究领域却十分活跃,了解它的历史、现状和发展方向,对于从事高分子辐射化学的研究者来说是十分必要的。

第一节 辐射化学的发展历史和高分子辐射化学的兴起

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学科。它的发展历史可以划分为三个时期:萌芽时期、兴起时期和发展时期。

一、萌芽时期

始于 19 世纪末,即从伦琴和贝克勒尔发现某些天然放射性元素的射线能使照相底片感光、玻璃变色等现象到第二次世界大战结束,前后经历了近半个世纪。

早在 1895 年,德国科学家伦琴首先发现了 X 射线;1896 年贝克勒尔又发现了放射性;1898 年居里夫妇总结了这一现象,认为这是元素的原子特性,不依赖于它的化学和物理状态,并把这一现象定义为“放射性”(radioactivity),并从铀矿中分离出钋和镭,为辐射化学提供了早期的放射源。后来,Rutherford 和 Bragg 等人研究了射线的性质,定性出 α 、 β 和 γ 射线;Lind 等人研究了射线与物质的相互作用而产生的化学变化,开创了辐射化学。在此期间,由于缺乏辐射源,只对一些简单物质进行过少量研究,如某些无机气体。到了 20 世纪 30 年代末期,即 1938 年,Hopwood 和 Phillips 发现乙烯基单体的辐射聚合,从此对长链高分子的研究兴趣才开始发展,至 1950 年,总共只发表过不到 500 篇文献。

二、兴起时期

自第二次世界大战结束到 50 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,各种水型反应堆的运转,人工放射性同位素的生产和电子加速器的应用等等。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、俄国、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 年发表的文献就相当于以前 50 年的总合。这一时期,在基本理论方面,对于次级电子的作用(辐射化学的核心问题)给予了高度的重视,并进行了一系列的研究工作,特别是 50 年代由辐射化学界提出水合电子存在的理论之后,60 年代得到了实验的证实,现在不仅公认在水和水溶液辐射化学体系存在水合电子,而且其它辐射化学体系中存在溶剂化电子,水合电子和溶剂化电子在其它化学体系也得到证实。在应用方面,差不多对各个化学领域都进行了探索,特别是在高分子化学和有机化学方面,取得了较多的成就。 1950

年美国的 Dole 和英国的 Charlesby 发现了高分子材料的辐射交联;1954 年建成世界上第一座核电站;1956 年发现了高分子材料的辐射接枝,同时进行了一些中间规模的试验。如果说这一时期的前一阶段辐射化学的发展主要是由于原子能技术对辐射稳定性材料的需要,那么,到 50 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,成为具备了独立研究体系的学科。

三、发展时期

60 年代初期,几乎同时有四个产品投入工业生产,而且这四个产品分别代表四个不同的研究方向:聚乙烯辐射交联、聚乙烯辐射接枝丙烯酸、辐射合成溴乙烷和辐射聚合甲基丙烯酸甲酯,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 70 年代中期,已有几十个国家从事辐射化学的研究工作,工业化产品达到几十种,并且逐年增加。

70 年代以后,辐射化学发展得很快,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,取得了较大进展。各个研究领域至今方兴未艾。

第二节 辐射化学工业与传统化学工业的比较

一、辐射化学工业的成本

60 年代以来,人们形成了这样一个概念,辐射化学产品虽然具有许多优点,但成本高,没有工业化的前途。随着科学技术的发展,放射源和加速器价格的下降,以及辐射工艺的提高,辐照成本大大降低,不仅具有质量好、公害少、工艺简单等优点,其成本也比传统化学法低廉,至少不高于传统生产方法(如表 1-1 所示)。

表 1-1 辐射化学法与传统化学法生产成本比较
(以传统化学法生产成本为 1)

生产项目	相对成本	生产项目	相对成本
橡胶辐射硫化	~0.4	涂料辐射固化	0.4
辐射合成聚乙烯	0.75	辐射交联电线电缆	0.4~0.6
乙烯-四氯化碳调聚	0.05~0.1	涤棉混纺辐射接枝	~0.25

二、能量消耗比较

随着石油、天然气储存量日益减少,引起许多国家的不安。同时,随着能源的消耗不断增大,石油、天然气价格将越来越高。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(见表 1-2)。

表 1-2 辐射法与传统生产方法所需能量的比较
(以辐射法所需能量为 1)

生产项目	相对能量消耗	生产项目	相对能量消耗
木材涂层固化	20~50	金属涂层固化	85
聚乙烯交联	2	聚氯乙烯交联	2
橡胶板交联	12	医用消毒	40
聚酯整体固化	5	食品保存	10~100
纤维接枝	11~55		

第三节 高分子辐射加工技术目前的发展概况

一、世界高分子辐射加工的主要项目

目前,世界上数十个国家,特别是发达国家的辐射加工已形成产业化的规模,高分子辐射加工的项目也达数十种(见表 1-3)。

表 1-3 世界高分子辐射加工产业化主要项目

序号	项 目	主 要 用 途	国 家
1	热收缩材料	电缆接头、绝缘套管、防腐包装等	美、日、俄、英、中、匈牙利等
2	电线电缆	耐热、阻燃、抗腐、抗辐射	美、日、德、俄、英、中、巴西、南斯拉夫等
3	聚乙烯泡沫塑料	绝缘、衬垫、救生衣等	日、美、澳大利亚等
4	涂层固化	木板、石膏板涂饰、磁盘涂层、图片印刷等	美、日、法等
5	聚四氟乙烯降解	固体润滑剂	美、日等
6	有机高分子接枝	电池隔膜、离子交换膜	日、法、美、中等
7	橡胶硫化	轮胎、橡胶板、带、医用品	美、日等
8	聚丙烯酰胺	絮凝、增稠、减阻	美、俄等
9	木-塑复合材料	地板、家具、运动器材	美、俄、日等

鉴于高分子辐射化工在改善材料性能,甚至创造新型材料方面的重要作用,而受到工业发达国家的普遍重视。美、日、俄等国积极研究开发辐射化工产品,并得到迅速发展,基本上用电子加速器进行辐射化工产品的生产。

辐射化工包括辐射交联聚乙烯及其它聚烯烃材料,辐射橡胶硫化,涂层的辐射固化,辐射合成聚丙烯酰胺、聚四氟乙烯材料及植物纤维的辐射降解,木-塑复合材料等等。美国以有机高分子材料辐射化工为主,1976 年产值已有 4 亿美元,1980 年增加到 20 亿美元,拥有 230 台工业辐照电子加速器,总功率已达 10000 千瓦。日本在辐射交联电线电缆,泡沫塑料和聚乙烯热收缩管、膜等方面年产值已达 1 亿美元,拥有 80 台工业辐照电子加速器,总功率达 2750 千瓦。据 1977 年报道,前苏联采用 50 多种辐射化工工艺,年效益可达 3 亿卢布。到 1983 年,已有 27

种辐射加工工艺投入工业生产或工业试验，特别是前苏联在特种橡胶辐射硫化、聚合材料辐射改性、辐射聚合等方面成绩显著。目前，虽然高分子辐射加工的年产值不高，但却以每年 20%~25% 的速度递增。

另外,生物活性物质的辐射固化,如酶、抗体、抗原、细胞、抗血凝剂、抗菌素及各种药物,通过辐射聚合、交联、接枝将其包埋在高分子材料内部或吸附在载体表面上。从时间意义上说,就是使生物活性物质的移动性降低,使之对生物体缓慢地发生作用。这一技术为诊断、治疗和药物的合理使用开辟了一条新路,研究工作十分活跃,不少成果已用于临床。

二、我国高分子辐射加工技术的发展历史及现状

我国发展辐射技术开始于 50 年代末，至今有三十多年的历史。其发展大体上经历了三个时期：50 年代末至 60 年代初是开创时期，建立研究手段，开始基础研究和应用研究；60 年代和 70 年代是以应用研究为主的时期，广泛开展了应用研究，有部分成果进入中试；80 年代至今是以产品开发为主的时期，大部分成果进入中试，推广应用进入高潮，产值较大幅度上升。从总体上说，我国辐射加工技术正处于从研究开发和中试示范向工业化过渡的时期。

据不完全统计，到目前为止，我国现有大小 γ 射线辐照装置 150 多个，其中装源能力 $3.7 \times 10^{15} \text{Bq}$ (100kCi) 以上的辐照装置有 50 座，分布在 36 个城市，总设计装源能力为 $8.62 \times 10^{17} \text{Bq}$ (23300kCi)，现装源 $2.22 \times 10^{17} \text{Bq}$ (6000kCi)，装源在 $3.7 \times 10^{15} \text{Bq}$ (100kCi) 以上的近 30 座，最大的钴源装置建在深圳，设计能力为 $1.48 \times 10^{17} \text{Bq}$ (4000kCi)，其次是青岛，为 $5.55 \times 10^{16} \text{Bq}$ (1500kCi)。与 1990 年统计相比较，辐照装置增加了 25%，总装源能力提高了 38.7%。辐照用加速器的增长更快，现已安装投入运行的功率在千瓦以上的加速器 25 台，分布在 17 个城市，总功率 851 千瓦。与 1990 年相比，加速器台数增加了 10 台，总功率增加了一倍。另外，有近 10 座 100kCi 以上的钴源辐照装置和近 10 千瓦以上的辐照加速器在筹建中。

我国的高分子辐射加工技术也正处于向商业化规模发展的阶段，主要的辐射加工项目如表 1-4 所列的内容。

表 1-4 我国高分子辐射加工的主要项目

序号	主要项目	开发程度	年产量
1	热缩材料	生产、推广应用	500 吨
2	电线电缆	生产、推广应用	1000 千米
3	聚丙烯酰胺	生产、推广应用	400 吨
4	低温粘合剂	生产、推广应用	3000 吨
5	合成增稠剂	生产、推广应用	1500 吨
6	水凝胶隐形眼镜	生产、推广应用	
7	功能膜	生产、推广应用	
8	医用硅橡胶管	生产、推广应用	
9	感光乳剂补加剂	生产、推广应用	
10	聚四氟乙烯超细粉	生产、推广应用	
11	自限式控温带	生产、推广应用	100 千米

续表 1-4

序号	主 要 项 目	开 发 程 度	年 产 量
12	再生橡胶	生产、推广应用	500 吨
13	聚乙烯醇缩丁醛	生产、推广应用	
14	泡沫塑料	完成试验研究	
15	涂层固化	研究与中试	

近几年来,我国利用 γ 辐射源进行辐射化工生产,有进一步发展的趋势。特别是热缩材料及低温粘合剂的生产发展较快,全国十几个单位从事开发生产。前者产量每年约有 500 吨,后者每年约有 3000 吨(如表 1-4 所示)。据 1993 年的不完全统计,辐射交联热缩材料、电线电缆和低温粘合剂已成为辐射化工的三大主产品,年产值达二亿五千万万元。其它辐射化工产品有十余种。辐射加工总产值约五亿元,年增长率为 25%。

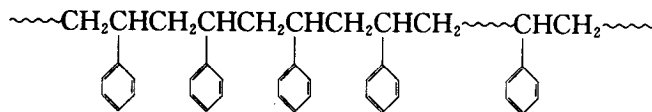
根据对市场需求的调查,辐射化工产品的需求逐年增加,由于辐射化工产品的经济效益较高,预计在未来若干年内,我国辐射化工产品的研究开发将会得到更快的发展。

第二章 高分子化合物及其特性

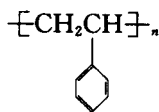
为了便于从事核技术应用和辐射加工的非高分子专业人员学习高分子辐射化学，首先将高分子的概念及其特性做一简单介绍。

第一节 高分子的基本概念

高分子化合物分为天然高分子和合成高分子，如蚕丝和纤维素等为天然高分子，而聚苯乙烯(PS_t)为合成高分子。常用高分子的分子量为 $10^4 \sim 10^6$ ，合成高分子往往由许多相同的、简单的结构单元通过共价键重复连接而成，因此，高分子又称作聚合物。例如，PS_t 由许多苯乙烯结构单元连接而成：



上式可缩写成



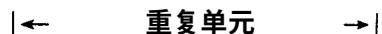
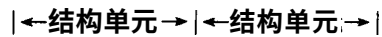
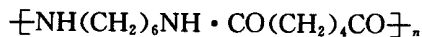
由于端基只占很少一部分，故略去不计。方括号内是 PS_t 的结构单元，也是其重复单元， n 为重复单元数，又称聚合度。由能够形成结构单元的小分子组成的化合物，称为单体，如苯乙烯，也称单体单元，是合成聚合物的原料。

聚合物的分子量是重复单元的分子量(M_0)与聚合度(n)的乘积

$$M = n \cdot M_0$$

由一种单体聚合而成的聚合物称为均聚物，由两种以上单体共聚而成的聚合物称为共聚物，如乙烯-醋酸乙烯共聚物，共聚物根据排列的不同，有交替共聚物、嵌段共聚物和无规共聚物之分。

聚酰胺一类聚合物的结构式有另一特征。例如尼龙-66 的重复单元由 $-NH(CH_2)_6NH-$



和 $-CO(CH_2)_4CO-$ 两种结构单元组成。这两种结构单元比其单体己二胺和己二酸少一些原子，是聚合过程中失水的结果。这种结构单元不易再称为单体单元。

第二节 小分子与高分子化学

前已叙及,高分子可以是天然的(如纤维素、蛋白质、天然橡胶)或人工合成的(如聚乙烯、尼龙、聚硅氧烷)。高分子化合物和小分子化合物一样,也可分为“有机高分子”和“无机高分子”,所有的有机高分子或无机高分子都至少有一根贯穿于整个分子的链,即高分子链。主链的结构有碳-碳键,如聚乙烯 碳-氧键,如聚氧化乙烯 碳-氮键,如聚胺 还有硅-氧键,如聚二甲硅氧烷。此外,还有各种复杂结构的链。

凡是聚合物中的单体单元数小(多数为 $2\sim 20$),而其端基性质不知或者不清楚的,称为齐聚物。

合成高分子一般是由一到三个不同的单体单元所组成,而天然高分子或生物高分子可以含有许多不同的单体单元,如四种主要的生物高分子是:聚异戊二烯,多糖,核酸及蛋白质。聚异戊二烯只含有一种单体单元。多糖可以是均聚物,也可以是含有多至五种不同单体单元的共聚物。蛋白质的高分子链是由多至二十种不同的单体单元组成。从这四种生物高分子可以组成其它的生物高分子,如核蛋白、葡萄糖蛋白等等。

但是合成高分子和生物高分子有一个重要的区别。在生物共聚物主链中,其单体单元的排列往往不具有周期性,这同很多合成共聚高分子的情况相类似。但另一方面,在生物高分子中,各个分子链上的单体单元的排列都是一样;而在合成共聚物中,各个链上的单体单元的排列一般具有不同的分布。因此,生物高分子的分子是均一的,即各个链具有相同的组成及序列。这种分子均一而链的排列非周期性,人工合成的工作非常艰苦。酶的非周期性序列,成为非常专一性的、高度选择性的催化剂的关键。在核酸中,通过非周期性来传递遗传信息。

在小分子化学中,反应工艺与产品之间没有多大联系,如果改变反应条件(压力、温度、催化剂浓度、反应物质浓度等),可以改变主要产品和副产品的产率,但是一般得到的还是同样的产品。而在高分子化学中,反应条件的微小变化不仅影响反应产率,还会影响到产物的组成,因为这时任何副反应都使高分子链发生变化(如额外的支化,不同的立体定向度,改变分子量和分布等等)。由于组成的改变,性质也有所不同,进而影响到其使用范围。往往组成的这种变化,很难用定量的化学和物理方法检验出来,只能根据聚合物在实际应用中性能改变来检验。

与小分子化合物不同,高分子化合物的结构对性能的影响较大。例如,把两个丁烯-2和聚(1,4-丁二烯)进行比较 反式丁烯-2的熔点 $T_m(-105.8^{\circ}\text{C})$ 比顺式丁烯-2(-139.3°C)约高 34°C ,而它们的沸点 T_b 只差 3°C ,丁烯-2只有两个异构体,而聚丁二烯有五个异构体:1,4-顺式,1,4-反式,1,2-全同,1,2-间同,1,2-环化。

聚(1,4-丁二烯)与丁烯-2相当,然而它们的熔点几乎相差 140°C ,聚(1,4-顺式丁二烯)是一个弹性体($T_m=2^{\circ}\text{C}$),而聚(1,4-反式丁二烯)是一个热塑性塑料($T_m=140^{\circ}\text{C}$),其它聚丁二烯异构体,在性能上也有明显的差别。

实际上,顺式和反式聚丁二烯能起同样的化学反应,当然它们的反应速度是不同的。同样,高分子量的聚乙烯和低分子量的石蜡烃,只在力学性能上有所不同,其化学性能是一样的。

小分子化学和高分子化学的主要差别不在于键的类型、化学结构或化学反应,而在于分子的大小及和分子大小有关的性质,在某种意义上,低分子量的化合物可看作是点分子,这是分子量变得很小时的极限情况。由于高聚物的链很长,链段在空间可以有很多不同的排列,这

样就有了熵的效应，因而统计在高分子中非常重要。

统计不仅在处理链原子的空间排列上重要，在研究聚合反应机理上也很重要，只有在特殊的条件下，才能获得分子均一的化合物，即化合物中各个分子的组成完全相同，链段的序列完全相同，分子量也完全相同。当高分子的化学结构相同，而分子量不同(端基忽略不计)时，称为同系物，一般聚合物的分子量有一个分布。

聚合物的同系物概念与小分子化学不同，小分子同系物是对官能团而言，如甲醇、乙醇、丙醇。在聚合物中，相当于两个端基之一，然而在同系的聚合物中，如聚乙烯，中间部分的次甲基却是起决定作用的，它们决定了这一同系物的性质，而端基却处于次要地位。

小分子(低聚物)和同系聚合物大分子(高聚物)，在化学上没有明显的差别，如果一个化合物的端基，或其中一个代表性的基团，被其它基团所取代，而对这个化合物的性质没有重要影响，则此化合物可看作是高分子。事实上，在同系的聚合物中，许多性质是随着聚合度而连续变化的，而有些性质在聚合度超过一定数值后就不再随聚合度而改变。例如，烷烃的沸点随分子量增加而升高，当分子量很高时，还未达到沸点即发生分解。但是当分子量很高时，熔点几乎与分子量无关，而烷烃的熔融粘度却随分子量呈指数增大。

第三节 聚合反应简述

由低分子单体合成聚合物的反应称为聚合反应。

在分子化学发展的早期，曾根据单体和聚合物的组成和结构上发生的变化，将聚合反应分成加聚反应和缩聚反应两大类。如氯乙烯聚合生成聚氯乙烯为加聚反应，生成的聚合物的元素组成与单体相同，仅仅是电子结构有所改变；而缩聚反应往往是官能团间的反应，在生成聚合物的同时，有低分子副产物产生，如己二胺和己二酸反应生成尼龙-66的同时，有水产生。

随着高分子化学的发展，陆续出现了许多新的聚合反应，如开环聚合、异构化聚合、氢转移聚合、成环聚合等，这些反应很难归类于加聚或缩聚反应。

50年代，根据聚合反应机理和动力学，开始将聚合反应另分成连锁聚合和逐步聚合两大类。

烯烃单体的加聚反应大部分属于连锁聚合反应。连锁聚合需要活性中心，活性中心可以是自由基、阳离子或阴离子，因此而有自由基聚合、阳离子聚合和阴离子聚合。连锁聚合的特征是整个聚合过程由链引发、链增长、链终止等几步基元反应组成。单体只能与活性中心反应而使链增长，但彼此间不能反应。活性中心的破坏就是链终止。自由基聚合在不同转化率下而得聚合物的平均分子量差别不大，体系中始终由单体、高分子量聚合物和微量引发剂组成，没有分子量递增的中间产物。所变化的是聚合物量(转化率)随时间而增加，而单体随时间而减少。对于有些阴离子聚合，则是快引发，慢终止，即所谓活性聚合，有分子量随转化率成线性增加的情况(详见第三章)。

绝大多数缩聚反应和合成聚胺酯的反应都属于逐步聚合反应。其特征是在低分子转变成高分子的过程中，反应是逐步进行的，即每一步的反应速率和活化能大致相同。反应早期，大部分单体很快聚合成二聚体、三聚体、四聚体等低聚物，短期间转化率很高。随后，低聚物间继续反应，分子量缓慢增加，直至转化率很高($>98\%$)时，分子量才达到较高的数值。在逐步聚合全过程，体系由单体和分子量递增的一系列中间产物所组成，中间产物的任何两分子间都能

反应。

按聚合机理分类颇为重要，因为它涉及聚合反应的本质，根据这两类反应的机理特征，就有可能按照不同的规律来控制聚合速率、分子量等重要指标。

第四节 分子量及其分布

详见聚合物辐射效应一章。

第五节 线型、支链型和体型大分子

高分子是由许多相同的结构单元重复连接而成的，最简单的连接方式呈线型，形成线型高分子。结构单元也可能连接成支链型和体型，体型也称为交联型（图 2-1）。这三类高分子的合成和控制以及线型向体型的转变是高分子化学的重要研究内容。

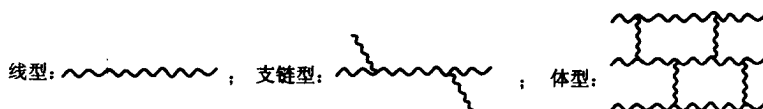


图 2-1 高分子的形状

形成线型高分子的单体要带有两个官能团。在加聚反应中，烯类的 π 键，或环状单体开环聚合时断裂的单键，都相当于两个官能团。在线型缩聚反应中，单体需要有两个具有反应能力的官能团，如二元醇、二元酸等。

含有两个以上官能团的单体，则可能形成体型高分子，如二元酸和三元醇的缩聚反应。在形成体型高分子之前，往往先形成支链。

有些二官能团单体，由于链转移反应，也可能形成支链，甚至交联结构。如高压聚乙烯总带有一定数量的长支链和短支链。有时有目的地在一高分子链上接上另一结构单元的支链，形成接枝共聚物，使之具有两种结构单元的双重性能。

线型或支链型高分子彼此以物理力聚集在一起。因此，加热可熔化，并能溶于适当溶剂中。交联聚合物是许多线型或支链型高分子由化学键连接而成的体型结构，许多高分子键合成一个整体，无单个高分子可言。交联程度浅的网状结构，受热时可以软化，但不熔融；适当溶剂可使之溶胀，但不溶解。交联程度深的体型结构，加热时不软化，也不能被溶剂溶胀。

第六节 聚合物的物理状态和主要性能

许多结构单元通过共价键连接成高分子，许多高分子通过分子间力聚集成聚合物。与共价键相比，分子间的物理力（约 $8.4 \sim 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）要弱得多，分子间的距离也要大得多，达 $3 \times 10^{-10} \sim 5 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

一、聚合物的物理状态

聚合物的物理状态主要有无定型和结晶两种状态。有些聚合物处于完全无定型状态，有些聚合物则高度结晶，但结晶度不能达到 100%，而多数聚合物处于无定型和部分结晶状态。聚合物的结晶能力与大分子结构规整性、分子间力、分子链柔性等有关，结晶程度还受拉力、温度等外界条件的影响。

线型聚乙烯分子结构简单规整，分子链柔顺，容易紧密排列，形成结晶，虽然次价力较小，但结晶度仍然很高(如 90%以上)。带支链的高压聚乙烯结晶度就低得多(55%~60%)，聚酰胺分子结构与聚乙烯有点类似，并不复杂，强极性的酰胺键因氢键而具有较大的次价力，有利于结晶。但要求酰胺键有规则地排列，因此结晶度有所限制。拉伸有利于有序排列，可使结晶度提高。

聚苯乙烯、聚氯乙烯等高分子主链上有侧基，使链的刚性增加，虽然有较大的次价力，规整堆砌也很困难，因此结晶倾向极低。主链上有环状结构的聚合物，如纤维素等，结晶困难。

天然橡胶和硅橡胶的分子链过于柔顺，如温度适当，经拉伸，可规则排列，但拉力去除后，规则排列并不维持，将恢复到原来的完全无定型状态。

高分子的结构将影响聚合物的物理状态，进一步影响到一系列物理-机械性能。

二、熔点和玻璃化温度

熔点(T_m)是结晶聚合物的主要热转变温度，而玻璃化温度(T_g)则主要是无定型聚合物的热转变温度。

在 T_g 以下，聚合物处于玻璃态，体系粘度很大，链段运动受到限制，随温度的变化，比容变化较小。在 T_g 以上，聚合物成为橡胶态(高弹态)，链段能比较自由地运动，随温度的变化，比容变化较大。当温度超过粘流温度，则进入粘流态。玻璃态、高弹态、粘流态是聚合物所特有的力学行为。

玻璃化温度和熔点是聚合物使用时耐热性的主要指标。塑料处于玻璃态或部分结晶状态。玻璃化温度是无定型聚合物的使用上限温度，熔点则是结晶聚合物的使用上限温度。实际上使用时，对于无定型塑料，一般要求 T_g 比室温高 50℃~70℃，对于结晶塑料，则 T_g < 室温，而 T_m > 室温。橡胶处于高弹态， T_g 为其使用下限温度；一般其 T_g 须比室温低 75℃ 以下。大部分合成纤维是结晶性聚合物，如尼龙、涤纶等，其 T_m 往往比室温高 150℃ 以上。也有无定型纤维，如腈纶等，但其分子排列多少有一定规则和取向。

T_g 和 T_m 是衡量聚合物耐热性、甚至其它性能的主要指标，与聚合物结构密切相关。在主链中引入芳杂环、提高结晶度、在大分子间引入交联，都是提高聚合物耐热性的途径。

第七节 聚合物材料和机械强度

聚合物主要是作塑料、合成橡胶和合成纤维三大合成材料用。聚合物的不同用途，有不同的性能要求，如透气性、耐溶剂性和耐腐蚀性及电性能等，但机械强度是主要的性能指标。

聚合物在应力-应变行为中有四个重要参数：

(1) 弹性模量：代表物质的刚性，对变形的阻力，以起始应力除以相对伸长率表示。

(2) 抗张强度：使试样破坏的应力。

(3) 最终伸长率：试样断裂时的伸长率(%)。

(4) 高弹伸长率：表示高弹性，以可逆伸长的程度表示。

一般来说，聚合物的结晶度、交联度、 T_g 愈高，则其机械强度愈大，而伸长率和延展性则愈小。橡胶、纤维、软塑料、硬塑料在结构和性能方面都有较大的差别，但有些聚合物可同时用作纤维和塑料，另一些则可同时用作橡胶和塑料。

(1) 橡胶：橡胶具有高弹性，在很小的作用力下，能产生很大的形变（500%~1000%）；外力去除后，能恢复原状。因此，橡胶类用的聚合物要求完全无定型，玻璃化温度低，次价力小，便于高分子链活动，经少量交联，可消除永久的残余形变。

(2) 纤维：与橡胶相反，纤维不易变形，伸长率小（<10%~15%），模量和抗张强度都很高。纤维用聚合物带有某些极性基团，以增加次价力，并且要有高的结晶能力。拉伸可提高结晶度。纤维的结晶熔点应在 200℃ 以上，以利于热水洗涤和熨烫，但不易高于 300℃，以便熔融纺丝。该聚合物应能溶于适当溶剂中，以便溶液纺丝，但不应溶于干洗液溶剂中。 T_g 应适中， T_g 太高不利于拉伸，太低则易使织物变形。如尼龙-66 是典型的纤维，其中酰胺基团形成氢键，有较强的次价力，拉伸后结晶温度达 265℃， T_g 约 50℃。

(3) 塑料：塑料的机械行为介于橡胶和纤维之间，软塑料接近橡胶，而硬塑料接近纤维。聚乙烯是典型的软塑料，聚丙烯和结晶度中等的尼龙-66 也属于软塑料。硬塑料的特点是刚性大、难变形，这类塑料用的聚合物多具有刚性链，属无定型，如酚醛和脲醛树脂通过交联来增加刚性，聚苯乙烯（ $T_g=100^\circ\text{C}$ ）和聚甲基丙烯酸甲酯（ $T_g=105^\circ\text{C}$ ）因有大的侧基而有高的刚性， T_g 也较高。

第三章 均相体系中的辐射聚合

第一节 引言

1938年, Hopwood 和 Phillips 用 γ 射线和中子辐照液态甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和醋酸乙烯制得高聚物, 从此乙烯基单体的辐射聚合即为人们所知。

第二次世界大战以后, 由于可用的放射性同位素源的增加, 人们对辐射引发聚合反应越来越感兴趣。Dainton 等人对早期的研究做了很多工作, 他研究了 γ 射线对丙烯腈和甲基丙烯腈等单体的辐射效应。1948年, Chapiro 等人用 γ 射线和反应堆的射线对苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯腈的辐射聚合做了进一步研究。随着时代的发展, 这方面的研究已在美国、日本、法国、俄国、英国、罗马尼亚、意大利及其它国家开展起来。我国在这一领域中也开展了不少工作。

这方面的研究工作所涉及的实验技术主要包括电子顺磁共振 (ESR) 谱、光谱、化学清除剂、荧光测定、质谱和辐射诱发的电导测量等。为了能更好地了解辐射聚合的特点, 有必要对一般化学法聚合反应机理的基本要点作一简单回顾, 包括自由基机理、阳离子机理和阴离子机理。虽然辐射引发的聚合反应并不牵涉到化学引发剂的使用, 但作为对辐射化学诱发聚合讨论的出发点是不无益处的。

一、自由基机理

化学引发剂引发自由基机理的聚合反应可以归纳为下面的模式

反应步骤	反应速度
链引发: $A \longrightarrow 2R^\cdot$	R_i
$R^\cdot + M \longrightarrow RM_1^\cdot$	
链增长: $RM_1^\cdot + M \longrightarrow RM_2^\cdot$	$k_p[M^\cdot][M]$
$RM_n^\cdot + M \longrightarrow RM_{n+1}^\cdot$	$[M^\cdot]$ 为自由基总浓度
链终止: $RM_n^\cdot + RM_m^\cdot \longrightarrow \text{产物}$	$k_t[M^\cdot]^2$

$R^\cdot$ 为引发剂分解生成的自由基, M 为可聚合的单体, $[M]$ 为单体浓度

A 为引发剂分子 $[M^\cdot]$ 为自由基总浓度

k_t 是歧化终止和双基复合终止的总反应速率常数。利用稳态条件 (即 $[M^\cdot] = \text{常数}$)

$$R_i = R_t = k_t [M^\cdot]^2 \quad (3-1)$$

$$[M^\cdot] = (R_i/k_t)^{1/2} \quad (3-2)$$

链增长的速率与单体消耗的速率相同, 则

$$\begin{aligned} R_p &= -d[M]/dt = k_p [M^\cdot][M] = k_p (R_i/k_t)^{1/2} [M] \\ &= k_p k_t^{-1/2} R_i^{1/2} [M] \end{aligned} \quad (3-3)$$

反应活化能

$$E_R = \frac{1}{2}E_i + E_p - \frac{1}{2}E_t \quad (3-4)$$

这是经典的自由基聚合反应的动力学方程,它表示反应速率与引发速率的平方根成正比,与单体浓度的一次方成正比。

动力学链长 ν 被定义为每个引发自由基所引起聚合的单体分子的平均数。它等于聚合速度与终止速度之比

$$\nu = R_p/R_i = R_p/R_t \quad (3-5)$$

$$\nu = \frac{k_p[M]}{k_t[M^\cdot]} \quad (3-6)$$

由(3-6)式可知,自由基浓度高($[M^\cdot]$ 大)会导致 ν 值变小。动力学链长与引发方式无关。无链转移发生时,若单基终止,数均分子量 $\bar{X}_n = \nu$,若双基终止, $\bar{X}_n = 2\nu$ 。

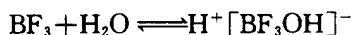
二、阳离子机理

大多数单体经历自由基机理聚合,而离子机理聚合对单体具有选择性,倾向于阳离子聚合的单体都具有斥电子取代基(如异丁烯、 α -甲基苯乙烯、烷氧基乙烯和二烯烃等),因为在这些单体中,与双键相连的碳原子上有斥电子取代基(如甲基、苯基、烷氧基和乙烯基)。



当亲电催化剂存在时,双键断裂,形成三价离子中心,从而引发聚合反应

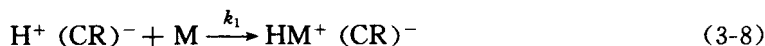
典型的催化剂是路易斯酸,如 BF_3 。同时必须有水作为共催化剂存在,它与催化剂形成催化剂-共催化剂络合物



这种络合物使单体质子化

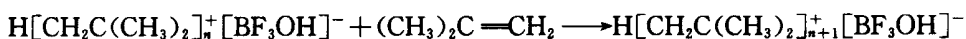


一般的阳离子引发过程可描述为

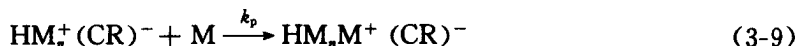


其中 C 代表催化剂, RH 为共催化剂, M 为单体。K 是平衡常数。共催化剂的概念在理论上被广泛接受,但在实验上只有少数几种情况已被证实。

在催化剂引发的阳离子聚合过程中,由 HM^+ 和 $(\text{CR})^-$ 组成的离子对始终保持在一起,以异丁烯为例,链增长:



一般式



从上式可以看出,链增长是通过单体分子插入到离子对之间而进行的。

链终止可以通过‘自发终止’或‘链转移’完成。所谓自发终止即为



如果按照(3-10)式所示的方式终止,根据(3-7)、(3-8)、(3-9)和(3-10)式,可得到

$$\begin{aligned} R_i &= k_i [\text{H}^+(\text{CR})^-] [\text{M}] \\ R_i &= K k_i [\text{C}] [\text{RH}] [\text{M}] \quad ([\text{H}^+(\text{CR})^-] = K [\text{C}] [\text{RH}]) \\ R_p &= k_p [\text{HM}_n\text{M}^+(\text{CR})^-] [\text{M}] \\ R_i &= k_t [\text{HM}_n\text{M}^+(\text{CR})^-] \end{aligned}$$

在此 $[\text{HM}_n\text{M}^+(\text{CR})^-]$ 是离子对的总浓度。假定存在稳态条件,则

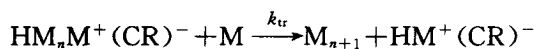
$$\begin{aligned} [\text{HM}_n\text{M}^+(\text{CR})^-] &= \frac{K k_i [\text{C}] [\text{RH}] [\text{M}]}{k_t} \\ R_p &= \frac{K k_i k_p [\text{C}] [\text{RH}] [\text{M}]^2}{k_t} = \frac{k_p R_i [\text{M}]}{k_t} \end{aligned} \quad (3-11)$$

数均聚合度

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_i} = \frac{k_p [\text{M}]}{k_t} \quad (3-12)$$

(此终止方式并没有终止其动力学链)

如果通过向单体的链转移而终止



在此情况下

$$R_t = k_{tr} [\text{HM}_n\text{M}^+(\text{CR})^-] [\text{M}]$$

在稳态条件下

$$\begin{aligned} [\text{HM}_n\text{M}^+(\text{CR})^-] &= \frac{K k_i [\text{C}] [\text{RH}]}{k_{tr}} \\ R_p &= \frac{K k_i k_p [\text{C}] [\text{RH}] [\text{M}]}{k_{tr}} = \frac{k_p R_i}{k_{tr}} \end{aligned} \quad (3-13)$$

$$\bar{X}_n = \frac{k_p}{k_{tr}} = \frac{1}{C_m} \quad (3-14)$$

C_m 被定义为对单体的链转移常数。

阳离子机理的聚合速度依赖于 k_p/k_t (或 k_p/k_{tr}), 而 k_p 往往比 k_t (或 k_{tr}) 高出两个数量级, 这是阳离子聚合速度很快的主要原因。由(3-11)和(3-13)式可知

$$E_R = E_i + E_p - E_t \text{ (或 } E_{tr}) \quad (3-15)$$

由(3-12)或(3-14)式可得

$$E(\bar{X}_n) = E_p - E_t \quad (3-16)$$

E_i 、 E_p 、 E_t 分别是链引发、链增长和链终止反应的活化能。

实验表明, E_i 和 E_t 比较大, E_R 在 $-20.9 \sim 41.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围。在 E_R 为负值时, 聚合速度随反应温度的降低而增加。但不同单体的 E_R 值不同, 即使是同一种单体, 其 E_R 值还要受到催化剂、助催化剂和溶剂性质的影响 (注意平衡常数 K 值)。阳离子聚合的 E_R 值比在自由基聚合中的要小, 所以, 其聚合速度受温度的影响比起自由基机理来要小得多。

$E(\bar{X}_n)$ 总是负的 (因为 $E_t > E_p$), 故聚合度随温度上升而下降。并且, 链转移终止的 $E(\bar{X}_n)$

比自发终止负的更厉害 (因为 $E_{tr} > E_t$)。

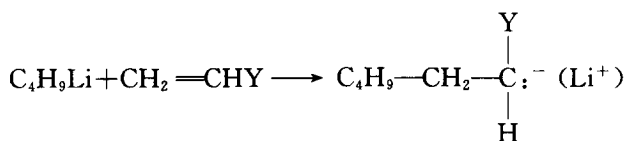
三、阴离子聚合

具有吸电子基团的单体, 如丙烯腈、苯乙烯、丁二烯和甲基丙烯酸甲酯 (含羰基) 等都可以发生阴离子聚合。

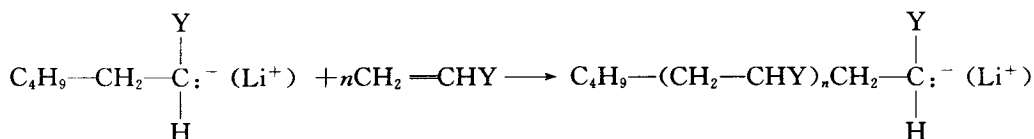


凡是电子给予体, 如碱、碱金属的氢化物、氨基化合物、金属有机化合物等都是亲核催化剂。

有不同种类的阴离子聚合, 研究得比较透彻的是由烷基金属引发的乙烯基类单体的聚合。例如, 用丁基锂作催化剂。催化剂首先加成到单体上去



然后链增长



这种阴离子聚合不存在终止反应, 只要外界不提供质子或类似的正电荷活化物, 则反应将一直进行到单体耗尽而终止。所以

$$\bar{X}_n = [\text{M}]/\text{C} \quad (3-17)$$

式中 $[\text{M}]$ 为单体初始浓度, C 为单电荷催化剂的浓度。阴离子聚合比自由基聚合快与 C 很有关系, 因为一般 C 的浓度比自由基聚合中的 $[\text{M}^\cdot]$ 要高出 $4 \sim 7$ 个数量级, 故阴离子聚合的速度比自由基聚合快 $4 \sim 7$ 个数量级也就不足为奇了。

阴离子聚合的活化能 E_R 通常很小, 并为正值, 它纯粹是增长过程中的活化能, 在一定程度上依赖于所用的溶剂, 这一点与阳离子聚合相同。例如, 苯乙烯-萘钠体系, 以二氧六环作溶剂时, E_R 约为 $37.629 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而在四氢呋喃中只有 $4.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在不存在链转移的情况下, 分子量不受温度的影响。

第二节 辐射聚合的特征

辐射化学反应一般都由初级过程引起, 牵涉到由辐射与介质相互作用而形成的自由基和离子初级过程图示如下

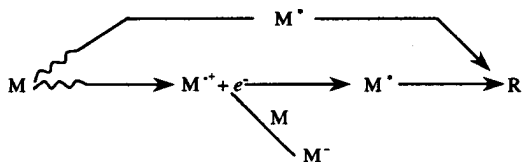


图 3-1 云团中活性粒子产生示意图

在云团中,由于囚笼(cage)效应, $R^\cdot$ 之间, M^+ 和 M^- 之间都可迅速复合,但也有小部分的 $R^\cdot$ 、 M^+ 和 e^- (或 M^-)可逃逸出云团而形成稳态条件。

在烃类体系中,虽然大部分的离子和电子在云团中经历对复合,但也有很小部分的自由离子将逃逸库仑场的吸引而建立稳态。当然,逃逸出的自由离子比起中性自由基来说要少得多。关于在辐照烃类体系中自由离子的证据,则来自电导的测量。结果表明,自由离子的产额 $G_{ri} \approx 0.01036 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1} [1(100\text{eV}^{-1}) = 0.1036 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}]$ (即每100 eV产生1)。

基于对离子和自由基不同的稳态假设,有可能估计出烃类液体中离子和自由基的浓度。在稳态条件下,引发速度等于终止速度

$$R_i = k_t [M^+][M^-] \\ [M^+] = (R_i/k_t)^{1/2} \quad (R_i \propto \dot{D}) \quad (3-18)$$

$\dot{D}$ 为吸收剂量率(单位时间内单位质量的物质所吸收的电离辐射能量)。统计中表示的离子平均寿命 τ_{ss} 为

$$\tau_{ss} = [M^+]/R_i = 1/(k_t R_i)^{1/2} \quad (3-19)$$

对自由基也可导出类似的表达式。

扩散控制的自由基复合速率常数 k_t 为

$$k_t(\text{radical}) = 4\pi\sigma D \quad (3-20)$$

其中 σ 是发生反应时的粒间距离, D 为总的扩散系数。

对离子,Debye作了修正

$$k_t(\text{ions}) = 4\pi\gamma_c D / [1 - \exp(-\gamma_c/\sigma)] \quad (3-21)$$

γ_c 为正负离子间发生作用的临界距离,在此距离下,静电能 $=kT$ 。在低介电常数的溶剂中, $\gamma_c \gg \sigma$,于是

$$k_t(\text{ions}) = 4\pi\gamma_c D \quad (3-22)$$

通过估计合理的 k_t 、 D 、 σ 和 γ_c ,可由(3-18)估算出稳态下离子和自由基的浓度。这样的估算表明,对于液态烃,在相同剂量率,稳态条件下,离子浓度比自由基浓度小两个数量级,而平均寿命类似。

通过电导率和离子迁移率的测定,可以估算出稳态离子浓度 $n = \Sigma[M^+]$,由下式估算:

$$K = ne(M_+ + M_-) \quad (3-23)$$

其中 K 为电导率, M_+ 和 M_- 为正负离子的迁移率, e 为电子电荷,这里的离子主要是单电荷的离子。

与(3-22)式对应的有

$$k_t(\text{ions}) = (4\pi e/\epsilon)(M_+ + M_-) \quad (3-24)$$

由上式可求出 k_t ,然后由(3-18)式求出 R_i ,因为 $R_i = G_i \dot{D}/100$,这里的 G_i 以 100 eV^{-1} 为单位,这样就可以求出 G_i 。这就是建立稳态条件下的自由离子产额。对于烃类体系,最可靠的 G_i 值为 $0.1 (= 0.01036 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1})$,这是从低分子饱和烃测得的。对于由单体形成的体系,由此法测 G_i 值是不可能的,因为离子迁移率随时可能在变化,所以,在分析机理时,往往借用 $G_i = 0.1 (= 0.01036 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1})$ 这个值。

在传统的聚合方式中,其机理比较清楚。而在辐射引发的聚合体系中,由于初级活性粒子的多样性,可形成各种不同的反应中间产物。所以,各种反应机理有可能同时存在。但不管怎

样,在特定条件下总有一种机理是主要的。关于辐射引发的机理,在历史上曾争论过多年。

Lind C S 此人有时被称为辐射化学之父)最早认为,电离辐射导致离子反应。

到了本世纪 40 年代后期和整个 50 年代,人们认为乙烯类单体的辐射聚合由自由基机理引发。这是基于聚合速率对吸收剂量率的平方根的依赖性,具有类似于光引发反应的速度、温度关系,以及被已知的自由基清除剂所抑制等。大多数研究者错误地认为,离子几乎不可能具有足够长的寿命,以便在聚合的引发和链增长过程中扮演一个显著的角色。

1957 年, Davison 发表了异丁烯辐射聚合的论文,它能最好地用离子机理来解释。这个结论也被其他学者所肯定,于是,又兴起了对离子机理的研究兴趣。

环氧化物、环醚和环状硫化物等开环反应,一般由不同的阳离子或阴离子催化剂引发开环聚合,很难被自由基催化剂所引发,而辐射能引发开环聚合的事实又表明了辐射的确可以引发离子聚合。近年来,电子脉冲辐射分解技术已被用于研究苯乙烯和 α -甲基苯乙烯的辐射引发聚合。更为直观地证实了辐射能引发阳离子聚合。

几方面的研究表明,辐射能引发多种机理的聚合反应,在某些体系中(如乙烯基类单体),可能同时存在几种机理。各种机理的相对重要性依赖于单体的化学属性、溶剂、温度和添加剂的性质等多种因素。

第三节 辐射聚合反应动力学与传统模型的偏离

前面已经讨论了牵涉到自由基、阳离子和阴离子聚合机理的传统动力学分析。正如 Chapiro 早就指出的那样,在上述一般性推导中,所用的假设对某些单体和某些实验条件来说可能是不适用的。例如,上述的讨论中,对阳离子和阴离子聚合仅限于用催化剂引发的情况,对辐射聚合的情况,必须另作考虑。

一、辐射聚合动力学一般表达式的推导

首先考虑以下两种平行的表示,利用稳态条件

对于离子

$$R_i = k_i [M^+][M^-] \quad (3-25)$$

对于自由基

$$R_i = k_i [M^\cdot][M^\cdot] \quad (3-1)$$

设 $[Z]$ 表示稳态下离子或自由基的浓度,则上述两式可一般地表示为

$$[Z] = (R_i/k_t)^{1/2} \quad (3-26)$$

对于长动力学链来说,聚合速度可表示为

$$R_p = k_p [Z][M] \quad (3-27)$$

短动力学链的每步的 k_p 值可能不一样,在此暂不考虑。由此可得一般式

$$R_p = k_p (R_i/k_t)^{1/2} [M] \quad (3-28)$$

这是众所周知的传统自由基聚合速度的表达式 (3-3)。

进一步设自由基或离子的平均寿命为

$$\tau_{\cdot\cdot} = [Z]/R_i = [Z]/R_i$$

由于