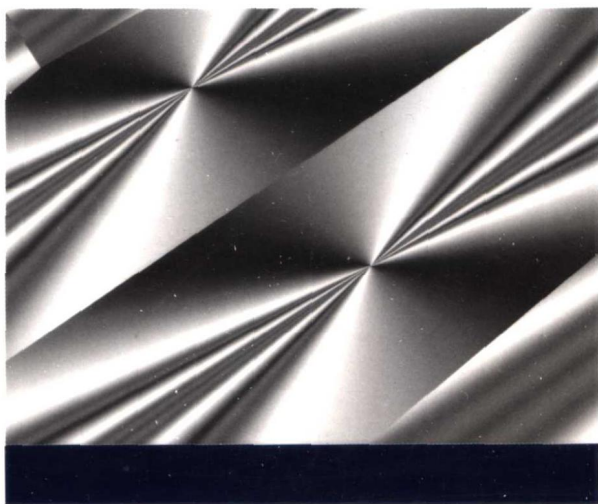


翟茂林 伊敏 哈鸿飞 编著

高分子材料辐射 加工技术及进展



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子材料辐射加工技术及进展/翟茂林, 伊敏, 哈鸿飞
编著. — 北京: 化学工业出版社, 2004. 3
ISBN 7-5025-5375-4

I. 高… II. ①翟… ②伊… ③哈… III. 高分子
材料-核技术应用 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 029344 号

高分子材料辐射加工技术及进展
翟茂林 伊敏 哈鸿飞 编著
责任编辑: 邢涛
责任校对: 顾淑云 吴静
封面设计: 潘峰

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销
北京管庄永胜印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订
开本 850mm×1168mm 1/32 印张 11 $\frac{1}{2}$ 字数 311 千字
2004 年 5 月第 1 版 2004 年 5 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-5375-4/TQ·1960
定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

1976年5月9~13日在美国 Dorado Beach, Puerto Rico 召开第一届国际辐射加工会议, 标志着在辐射化学基础上发展起来的辐射加工工艺已形成一支崭新的高技术产业。目前, 辐射加工产业仍在不断发展之中, 2003年又在美国召开了第13届国际辐射加工会议。辐射加工产业久盛不衰的原因, 可归之于下列三点:

(1) 用电离辐射法可获得优质, 或特殊性能的高聚物及其他材料;

(2) 用辐射法处理的产品可达卫生安全标准而无残留如医疗器械的灭菌, 食品的杀虫, 灭菌和延长保质期;

(3) 辐射加工是一种“冷加工”, 能耗低, 占地少无环境污染或很少污染, 有利于保护环境。

改革开放以来, 我国已形成了相当规模的辐射加工产业, 从业人员一万余人, 已生产十几大类上百种产品。据1999年统计, 辐射法生产的产品产值约20亿人民币而辐射处理过的产品产值约50亿人民币。按辐照设施计算, 在亚洲处于第二位。但与欧美及日本相比, 尚存在相当大的差距。主要表现为投入产出率较低, 市场占有率较低与加速器设备使用率较低。为了促进辐射加工业应用基础和新工艺的研究以及新产品和新领域的开发, 必须尽快提高从业人员的研发和创新能力并吸引更多高素质的年轻人加入到辐射加工技术和研究行列, 促使生产、科研和人才培养协调发展。作者编著本书是非常及时和可贵的。该书内容新颖, 注意新的生长点和跨学科结合。如聚多糖高分子材料的辐射加工一章反映了国外高分子材料辐射加工研究方向的重大转变, 即从合成高分子材料辐射化学的研

究转向天然高分子材料的辐射化学研究。不但已有辐射交联的工业产品，并大力开发其降解产物在农业中的应用。这些都可能在解决“三农”问题时发挥作用。

特种高分子材料的辐射加工和离子束改性聚合物两章充分反映了辐射加工技术与其他产业（信息产业、能源产业等）高新技术的密切结合。如离子束刻蚀研究成功，将能刻出特征尺寸小于6 nm的图形。

作者还十分重视高分子辐射加工在保护环境中的作用。天然聚多糖的辐射加工，辐射固化，橡胶的辐射交联和脂肪族聚酯的辐射交联等技术取代常规化工技术，将为保护生态环境做出重大贡献。而我国应用电离辐射固化和电子束处理轮胎体层和内衬层等技术尚属空白，后者在日本的估计产值（1997年）约为10100亿日元。

该书还编写了与高分子辐射加工有关的原理与基础知识。全书由浅入深力求做到既有理论又有实践，可作培训教材及相关专业大学教材，也可作相关研究的参考书。

吴季兰

2004年3月于北京大学

前 言

当今辐射加工已形成一个新兴的产业。全世界至少有 200 座 50 万 Ci 以上的⁶⁰Co γ 辐射源和 1000 多台工业电子加速器用于商业运作, 年产值超过 100 亿美元且以 10%~15% 的速度增长。近年来我国也有约 120 座不同容量的 γ 辐照装置和近 50 台电子加速器用于辐射加工, 据 1999 年统计, 辐射法生产的产品年产值约 20 亿人民币, 而辐射处理过的产品年产值约 50 亿人民币, 增长率高达 25%, 这些装置遍布全国而且有众多的从业人员。

为了促进我国辐射加工业持续快速的发展, 增加独立研发和创新能力, 迫切 need 提高从业人员的理论基础和专业知 识, 我国已经出版了几本有关辐射化学、高分子辐射化学与辐射加工的教材、专著和译著, 在提高从业人员素质方面起了不小的作用。

高分子辐射加工是辐射加工产业的重要组成部分, 50 多年来, 许多高分子辐射加工技术已经产业化, 产生了巨大的经济效益和社会效益, 而且高分子辐射加工的新技术, 新产品不断涌现。本书是根据高分子辐射加工的发展趋势, 通过对作者多年的研究成果以及最新文献的调研编撰而成的。对已成熟的辐射加工领域的讲述尽可能地简化而对辐射加工的新兴和快速发展的领域如天然高分子材料、纳米材料、医用高分子材料、特种性能高分子材料及离子注入技术等重点介绍, 它们是近期辐射研究工作中十分活跃的课题而且已经具有一定的商业开发潜力。

本书各章都阐述简要原理, 工艺概貌、基本加工参数等而不赘述加工过程和详细工艺, 因为这些内容会因条件而变。

目前我国的辐射加工与国际水平还有较大差距, 但是依靠多方

面的支持和从业人员的不懈努力前景是乐观的。编者希望本书能开阔业内人士和对辐射加工特别是高分子辐射加工技术有兴趣的读者的视野，达到提高从业人员知识及素质的目的。

今年是我国核工业成立 50 周年，原子弹爆炸成功 40 周年，加入国际原子能机构（IAEA）20 周年，作为从事辐射加工技术研究多年的作者以本书作为对我国原子能事业的一份纪念。预祝我国的原子能事业及核技术产业蒸蒸日上，更好地为国民经济建设服务。

本书由翟茂林、伊敏、哈鸿飞编著。其中第二章、第四章、第七章、第八章由翟茂林编写；第三章、第六章由伊敏编写；第一章、第五章由哈鸿飞编写。

作者感谢化学工业出版社的大力支持和严格把关，感谢魏根拴教授、吴季兰教授为本书部分章节提出的修改意见，同时感谢吴季兰教授为本书作序。

由于高分子材料辐射加工涉及的面很广，而作者水平有限，错误与不足之处希望读者批评指正。

作 者

2004 年元月于北京大学

内 容 提 要

本书较详细地介绍了辐射加工技术在高分子材料改性中的最新进展。第一章简要介绍了辐射源和高分子辐射化学的基本原理及主要内容,为了解辐射加工提供了必要的基础知识;第二章是塑料及橡胶的辐射加工,本章以辐射加工应用为线索,从塑料和橡胶的辐射交联、接枝改性及辐射降解三个方面进行了介绍,重点讲述了塑料及橡胶的辐射交联改性;第三章讲述了亲水性高分子凝胶的辐射加工,重点介绍了有商业价值的烧伤被覆膜及环境敏感性凝胶材料;第四章为天然聚多糖的辐射加工,分别讲述了纤维素、甲壳素、淀粉、卡拉胶、海藻酸钠及其衍生物辐射加工的最新成果及应用概况;第五章是纳米材料的辐射合成,这部分内容较新,主要介绍了纳米水凝胶、金属-聚合物纳米复合材料及电离辐射技术在碳纳米管方面的应用;第六章是辐射固化,本章增加了一般辐射化学书刊中不作介绍的UV辐射固化及近期成果,并对用于航天、航空的复合材料的辐射固化作了重点介绍;第七章是特种高分子材料的辐射加工,本章介绍了三种重要的高分子PTFE、脂肪族聚酯PCL及SiC/Si₃N₄纤维前体PCS的辐射加工情况;第八章简要讲述了不同于电子束及γ射线辐射加工的高离子束辐射改性聚合物的特征及应用。

本书适用于从事高分子辐射化学与辐射加工的学者和专业技术人员,大专院校相关专业的本科生、研究生亦可加以参考。

目 录

第一章 概论	1
第一节 辐射化学与辐射工艺学	1
一、辐射化学	1
二、辐射工艺学	2
第二节 辐射源	5
一、放射性核素源	5
二、工业电子加速器机械源	11
第三节 辐射化学若干基本概念简介	17
一、电离辐射与物质相互作用	17
二、辐射化学原初过程	20
三、辐射过程的时间刻度	22
四、吸收剂量与剂量率	23
五、辐射化学产额	26
第四节 高分子辐射化学	26
一、辐射聚合	27
二、辐射共聚合	33
三、辐射接枝共聚	36
四、辐射交联	41
五、辐射降解	49
主要参考文献	56
第二章 塑料及橡胶的辐射加工	57
第一节 概述	57
第二节 塑料的辐射交联、性质及应用	58
一、塑料的辐射交联	58
二、交联引起聚合物性能的变化	63

三、塑料辐射交联技术的应用	66
第三节 橡胶的辐射硫化	71
一、橡胶的化学硫化与辐射硫化	72
二、天然胶乳的辐射硫化	75
三、合成橡胶的辐射硫化	81
四、辐射硫化橡胶的应用	90
第四节 塑料及橡胶的辐射接枝改性	92
一、塑料的辐射接枝改性	93
二、橡胶的辐射接枝改性	95
第五节 塑料及橡胶的辐射降解再生	96
主要参考文献	98
第三章 亲水性高分子材料中的辐射技术	101
第一节 医用高分子材料	101
一、生物医学材料	101
二、生物相容性	101
三、医用高分子材料	102
四、电离辐射技术在生物材料中的应用优势	103
第二节 水凝胶	104
一、医用水凝胶的特征	104
二、用于合成水凝胶的一些单体	105
三、多种形式的水凝胶	106
四、水凝胶的应用领域与商业开发	114
第三节 伤口被覆凝胶的辐射制备	115
一、医用伤口被覆凝胶膜的技术要求	115
二、辐射制备方法	116
三、辐射制备方法的改进	121
四、辐射接枝法制备伤口被覆膜	124
第四节 生物功能性聚合物与药物缓释体系	124
一、生物功能性聚合物	124
二、辐射物理包埋	125
三、辐射化学键合固定化	131
四、药物缓释体系	133
第五节 生物惰性高分子材料	138

一、医用有机硅高分子	138
二、医用聚氨酯材料	146
第六节 超强吸水高分子材料	148
一、概论	148
二、SAP的辐射制备	149
主要参考文献	156
第四章 聚多糖高分子材料的辐射加工	159
第一节 概述	159
第二节 纤维素及其衍生物的辐射改性	162
一、纤维素的辐射降解及电子束辐射技术在黏胶纤维工业中的应用	162
二、纤维素的辐射接枝改性	165
三、纤维素衍生物的辐射诱导交联	166
第三节 甲壳素及其衍生物的辐射改性	171
一、甲壳素/壳聚糖的辐射制备	172
二、壳聚糖的辐射降解及降解产物的应用	173
三、甲壳素/壳聚糖的辐射接枝	180
四、辐射制备壳聚糖基的水凝胶	181
第四节 淀粉及其衍生物的辐射改性	184
一、利用 ⁶⁰ Co γ 辐射聚合技术合成吸水性淀粉接枝共聚树脂	184
二、淀粉塑料的辐射制备	186
三、淀粉基水凝胶的辐射制备	189
第五节 卡拉胶的辐射改性	191
一、k-型卡拉胶的辐射效应	193
二、辐射降解的卡拉胶对植物生长的促进作用	194
三、卡拉胶基水凝胶的制备及应用	195
第六节 海藻酸钠的辐射改性	198
一、海藻酸钠的辐射降解	198
二、辐射降解海藻酸钠对植物生长的促进作用	199
第七节 聚多糖及其衍生物的脉冲辐解及激光光解研究	201
主要参考文献	204
第五章 纳米高分子材料的辐射制备	207
第一节 纳米材料概述	207

一、纳米材料	207
二、纳米材料的制备方法	207
三、制备纳米材料的辐射化学法	208
第二节 纳米凝胶的辐射制备	209
一、辐射聚合	209
二、分子内辐射交联法	210
第三节 聚合物-金属纳米复合材料的辐射制备	217
一、聚合物-金属纳米复合材料	217
二、辐射合成法概述	221
三、有机单体-金属离子体系	222
四、单体-金属元素(化合物)粉末体系	226
五、有机聚合物-金属离子体系	231
第四节 全碳纳米管的EB辐射制备	232
一、共轭聚合物与碳纳米管	232
二、EB辐照制备碳纳米管	234
主要参考文献	236
第六章 辐射固化	238
第一节 涂料、油墨、胶黏剂辐射固化	238
一、概论	238
二、辐射固化设备	240
三、辐射固化体系的组成	245
四、新型固化体系	258
五、辐射涂料固化工艺	264
六、辐射固化现状及发展前景	271
第二节 木塑复合材料的辐射制备	275
一、概论	275
二、原理与制备方法	276
三、应用实例	280
第三节 复合材料电子束固化	283
一、概述	283
二、固化工艺	284
三、EB固化复合材料实例	287
主要参考文献	294

第七章 特种高分子材料的辐射加工	296
第一节 聚四氟乙烯的辐射加工	296
一、PTFE 的辐射降解	296
二、PTFE 的高温辐射交联	300
三、辐射接枝制备 PTFE 基的功能膜	303
第二节 脂肪族聚酯的辐射交联改性	307
一、PCL 的辐射诱导交联	307
二、辐射交联对 PCL 性能的影响	309
三、PCL 加工性能的改善	313
第三节 电离辐射技术在高性能碳化硅及氮化硅纤维制备中的应用	314
一、电离辐射技术在碳化硅纤维制备中的应用	316
二、电离辐射技术在氮化硅纤维制备中的应用	319
主要参考文献	320
第八章 聚合物离子注入表面改性	323
第一节 聚合物离子注入的特征	324
一、表征聚合物离子注入的物理量	324
二、聚合物离子注入诱导的化学反应及结构变化	327
三、聚合物离子注入的优点	332
第二节 离子注入聚合物表面改性的应用	333
一、提高聚合物材料的电性能	333
二、提高聚合物材料的力学性能	336
三、改变聚合物材料的光学性能	338
四、提高聚合物材料的导磁性能	340
五、改善聚合物材料的生物相容性	341
六、离子束刻蚀	343
七、其他	345
主要参考文献	346
附录 1 本书主要物理量及单位	349
附录 2 本书常用聚合物及交联剂名称对照表	350
附录 3 本书重要专业术语中英文对照表	353
附录 4 本书常用测试仪器方法及辐射源名称表	357

第一章 概 论

第一节 辐射化学与辐射工艺学

一、辐射化学

辐射化学 (Radiation Chemistry) 是研究电离辐射与物质相互作用引起的各种化学变化的学科。电离辐射 (Ionizing radiation) 包括高能荷电粒子 (主要是电子, 还有质子、重粒子等) 和高能光子 (X 射线与 γ 射线)。辐射化学中常用射线能量在几个 keV 到 10 MeV 之间。辐射化学是一门新兴的边缘学科, 它与辐射物理、放射化学、光化学、化学动力学、高分子科学、辐射生物学等领域有密切关系。射线引起的化学变化自发现放射性不久即被注意到了。1942 年 M. Burton 正式提出辐射化学的概念。辐射化学作为一门新兴学科在第二次世界大战以后才得以迅速发展。战后核反应堆和加速器技术的迅速发展给辐射化学研究与应用提供高质量且较廉价的辐射源; 另一方面, 堆工艺、射线防护及高分子材料改性的要求也促进了这门学科的发展与完善。至今辐射化学已用于对各种领域的研究, 包括气体辐射化学、水和水溶液辐射化学、有机物辐射化学、固体辐射化学以及高分子辐射化学。

最早研究的气体辐射化学, 侧重于辐射引起的气体原初反应的机理研究, 提出了离子对产额的概念和离子群理论, 确认了激发分子的生成、分解及离子中和产生自由基和原子的过程。水和水溶液辐射化学研究发展了辐射化学基本理论, 确定了水辐解产生的 OH、H 等自由基产额及一系列反应的速率常数。建立测定吸收剂

量的化学方法 Fricke 亚铁剂量法，发现闪光光解和脉冲辐解 (Pulse radiolysis)，证明水化电子 (e_{aq}^-) 的存在及其反应，充实了还原反应的理论。有机物辐射化学的理论和实际意义是显而易见的。生命科学的一些重要课题（如原初生命物质形成过程、射线对生物的刺激生长）和辐射损伤等都与有机分子辐射研究成果有直接关系。高分子辐射化学研究更具有重要的应用背景。反应堆中使用各种聚乙烯绝缘电线电缆、橡胶制品等材料在强辐射作用下会变色、变脆甚至短时间内就不宜再使用，这就促使人们研究这些变化的原因，寻求解决办法等，于是有关高分子辐射化学基本原理、辐射交联与降解规律以及辐射聚合、接枝等研究成果促使高分子辐射化学领域趋于成熟。

上述领域辐射化学研究不仅为各类射线的应用技术提供理论支持，而且也有益于对化学反应一般规律的深入了解。

二、辐射工艺学

辐射工艺学又称辐射加工 (Radiation processing)，是利用电离辐射诱发材料物理、生物和化学变化从而达到加工改性的目的。与常规加工方法相比具有节能和无环境污染等优点，因此自 20 世纪 60 年代以后得以迅速发展，逐渐形成一个新兴的产业，有很好的经济和社会效益。辐射加工的范围很广泛，它包括：①聚烯烃等绝缘材料辐射交联改性和橡胶的辐射硫化。聚烯烃绝缘材料包括电线电缆、热收缩材料和泡沫塑料；②一次性医用器件的辐射消毒；③食品辐射保鲜、灭菌；④油墨与涂料辐射固化；⑤工业三废的辐射净化；⑥辐射技术在生物医学和生物工程中的应用。

其他还有木塑复合材料的辐射制备、含氟塑料及天然纤维素的辐射降解以及古文物的辐射保养等。

在以上领域中聚烯烃绝缘材料辐射交联改性和一次性医用器件的辐射消毒基础研究较为深入，工艺技术较成熟，市场需求较大，与常规加工方法比较（如化学交联、环氧乙烷气体消毒）有明显优越性，因此发展快，已形成新兴产业，有很明显的经济与社会效益。食品辐照研究的很早且深入全面，辐照食品的卫生安全性亦可

得到保证。1980年11月联合国粮农组织（FAO）、世界卫生组织（WHO）和国际原子能机构（IAEA）的联合专家委员会总结了30多年辐照食品卫生安全研究成果给出辐照食品吸收剂量上限为10 kGy情况下的安全保证。这一结论在1983年得到联合国法规委员会（CAC）的批准，各国政府也先后承认了这一结论并逐渐批准数量不等的辐照食品上市。辐照食品商业化的一个很大障碍是公众心理上的排斥和市场需求的冷淡。油墨与涂料的辐射固化和工业三废的辐射净化是辐射加工中两个发展中的领域，有很好的前景。辐射技术在生物医学和生物工程及天然高分子材料中的应用尚未构成产业规模，但很多研究内容如药物缓释体系、烧伤被覆凝胶材料、生物大分子分离等领域辐射技术的应用也显示出日益明显的优势。

辐射加工中各领域发展是不平衡的，这主要决定于它们在多大程度上发挥了辐射的特色而避免其缺陷。下面介绍辐射加工技术的优点与缺点。

优点

① 辐射加工是一种节约能源的技术。首先，射线可以把能量直接传输给被辐照物质，能量使用效率高；而热化学反应是间接注入能量。另外在加工过程中比常规方法节省能源，如涂料辐射固化比热固化可节能80%~90%。节能的第三途径是辐射加工（如辐射交联、辐射聚合等）可在常温下（甚至低温）进行，免去加热所消耗的能量。

② 辐射加工还是一种有利于环境保护的绿色工业技术，如涂料固化，在热固化涂料固化时有大量溶剂挥发到大气中造成环境污染，而辐照固化则无溶剂挥发。此外应用电离辐射技术还可以进行食品、饮用水、工业污水、一次性医用品的消毒和烟道气辐射净化。

③ 加工技术简单，可根据产品需要来调节辐照条件，可快速、高质量处理加工件。

④ 电离辐射对生物体有潜在危害，但实际应用中通过屏蔽、安全连锁系统、辐射监测、安全操作规程等可以保证辐射加工技术

的安全性。

缺点

① 核素源，特别是工业电子加速器价格较昂贵，一次性投资高。在安全、防护等方面还有较高投入。

② 电离辐射的高能量、高穿透性及对物质作用的无选择性可引发不必要的副反应，降低基材性能。

③ 辐射化学产额低，只适用于链式反应和高分子材料，限制了其应用的广泛性。

④ 辐射不会引发放射性，又有严格的安全防护措施，但仍需不断克服人们在应用此一新技术的心理障碍。

目前辐射加工已形成新兴产业。全世界至少拥有 200 座⁶⁰Co γ 辐射源装置和 700 多台工业电子加速器用于商业领域，年产值超过百亿美元并每年以 10%~15% 的速度增长。

吕廷晓在中国同位素与辐射行业协会出版的内部刊物“信息与交流”1999 年第 3~4 期上介绍了美国管理信息服务公司 1991 年在美国的调查结果：

① 放射性同位素与放射性材料的非动力应用对美国经济的贡献达 2570 亿美元，为核电（370 亿美元）的 6.9 倍，占美国总产值（Gross Domestic Product）的 3.9%。

② 该行业的就业机会为 370 万个工作岗位，为核电（40 万个）的 9.3 倍，占美国全国劳动力的 2.7%。

当然这里所述的核技术应用非常广泛，除辐射加工领域，还包括同位素示踪、核监控仪表、无损探伤、火灾报警、核农业（包括食品辐照）甚至考古与地质断代等。但也足以显示包括辐射加工在内的核技术的广泛性和巨大的经济效益。

近年来我国辐射加工业也有长足的发展。1999 年底中国辐射加工产品和服务收入已达 20 亿元人民币。食品、医疗用品、电子器件及其他辐照产品总产值达 50 亿元。年增长率在 25% 左右。

随着原子能知识和技术的不断普及，辐射加工技术优点的不断开发和公众心理接受程度的不断改善，辐射加工行业一定会稳步、

健康地发展。

第二节 辐 射 源

辐射加工使用的射线类型主要有两种，一种是工业电子加速器给出的高能电子束和衍生的 X 射线，另一种是放射性核素（ ^{60}Co 和 ^{137}Cs ）给出的 γ 射线。这两类辐射引发的化学反应和生物效应是非常类似的，都是通过传给被辐照物的辐射能产生的次级电子与物质分子相互作用而引起的。在辐射加工中使用哪种射线主要取决于它们在被照物中的穿透性、有效功率、加工能力以及综合经济效益。

一、放射性核素源

1. γ 辐射的特性

(1) 高穿透性 γ 辐射是一种电磁波， γ 光子的能量高于紫外线 (UV)，也略高于低能 X 射线 (见图 1-1)。

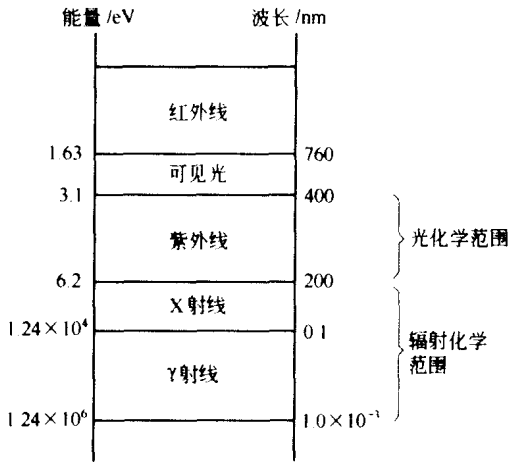


图 1-1 电磁波波长与能量谱

γ 射线与物质相互作用是一次过程，即一次作用就把它全部或部分能量传递给介质中的束缚电子，而入射光子本身消失或被散射，其他 γ 光子可穿透吸收层。辐射化学反应几乎完全是由次级电