

■ 北京大学专业教材

高分子辐射化学 ——原理与应用

哈鸿飞 吴季兰 编著

GAOFENZI
FUSHE HUAXUE
YUANLI
YU YINGYONG

北京大学出版社

获北京大学光彩著作基金资助

高 分 子 辐 射 化 学

——原理与应用

哈鸿飞 吴季兰 编著

北 京 大 学 出 版 社
北 京

图书在版编目(CIP)数据

高分子辐射化学——原理与应用/哈鸿飞,吴季兰编著. —北京:北京大学出版社,2002.3
ISBN 7-301-05470-X

I. 高… II. ①哈… ②吴 III. 高分子化学:辐射化学 IV. 0631.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 005471 号

书 名: 高分子辐射化学——原理与应用

著作责任者: 哈鸿飞 吴季兰

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 7-301-05470-X/O·0535

出版者: 北京大学出版社

地址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网址: <http://cbs.pku.edu.cn>

电话: 出版部 62752015 发行部 62754140 编辑部 62752021

电子信箱: zpup@pup.pku.edu.cn

排版者: 兴盛达打字服务社 62549189

印刷者: 北京大学印刷厂

发行者: 北京大学出版社

经销者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 14.5 印张 360 千字

2002 年 4 月第 1 版 2002 年 4 月第 1 次印刷

定 价: 22.00 元

前 言

第二次世界大战以后,核能的和平利用被提上日程,并且普遍受到重视。辐射化学也应运而得以迅速发展并且日趋成熟。在此基础上,高分子辐射化学的研究成果推动了一个新兴领域——辐射加工工艺的产生和发展。目前国际上辐射加工已形成一种新兴产业,具有相当规模和显著的经济效益。我国改革开放以来,辐射化学和辐射加工工艺在原有基础上有了快速发展,国内辐射加工生产中已启动了近 50 台工业电子加速器和 120 多座容量不等的 γ 辐射源装置,在全国近 30 个省市自治区开展了不同领域的辐射加工项目,辐照产品的总产值接近 50 亿元,年增长率约为 25%。

在辐射加工中最具活力的是以电离辐射技术为基础的高分子材料的研究与开发。除本书介绍的辐射加工内容外,一些新兴领域,如用于航空、航天的高性能辐射固化复合材料、抗辐射高分子材料、抗腐蚀材料及纳米橡胶材料等都具有很大的发展潜力和市场前景。总之,辐射高分子材料在工业、农业及医学中的研究与应用已深入到生产与社会生活的方方面面。应用化学与材料科学专业的大学生、研究生应将这部分内容纳入他们的知识宝库。另一方面,遍布全国的辐射加工行业的科技人员也需要结合他们的工作实践,提高自己的理论水平。为此,作者编写了这本教材,希望能深入浅出、理论联系实际地讲述相关内容,以飨读者。

本书是作者在讲授“高分子辐射化学”课程所编讲义基础上经过多次教学实践补充修改而成,部分内容曾在国际原子能机构(IAEA)举办的国际辐射加工讲习班(Training Course)和国内举办的有关辐射加工中级进修班中讲授。

学习本教材前除专业基础知识外,学员需具备辐射化学原理和高分子科学的基本知识。为使不具备这两门系统知识的读者易于掌握所涉及的内容,书中对相关的必备知识也作了简略的介绍。

作为教材,根据不同听课对象可讲授 30~50 学时,教师可斟酌增减相关内容。

本书由哈鸿飞、吴季兰合编,第 1 章的初稿由方兴旺编写,吴季兰修改完成。

本书的出版得到北京大学光彩基金的资助、北京大学出版社和责任编辑的大力支持和严格把关以及核工业总公司有关领导的热情鼓励,特此致谢。作者还非常感谢国内外为辐射加工领域作出贡献的教授、学者和技术专家以及听过本课程的同学,感谢他们的研究成果、有关著作和提供的宝贵意见充实了本书的内容。

应该看到,目前我国辐射加工业从规模到深度都与国际水平有较大差距。一些辐射源利用效率较低,产品种类、质量,加工的技术水平,经济效益等都有待提高。作者希望本书能对我国辐射加工业的发展在知识储备上提供些许贡献。由于水平有限,错误和不足之处敬请批评指正。

作 者

2001 年 10 月

目 录

第一篇 原 理

第 1 章 总论	(3)
1.1 电离辐射与辐射源	(3)
(一) 放射性核素源及装置	(4)
(二) 电子加速器	(5)
(三) 两种辐射源的特性与应用比较	(6)
(四) 安全与防护	(6)
1.2 电离辐射与物质的相互作用	(7)
(一) 荷电粒子与物质的相互作用	(7)
(二) 光子与物质的相互作用	(9)
(三) 辐射化学原初过程	(11)
1.3 辐射化学基本过程	(12)
(一) 离子、激发分子和自由基的生成与反应	(12)
(二) 辐射分解动力学	(19)
(三) 辐射化学产额 G (值)的概念与计算	(22)
(四) 吸收剂量及剂量率	(22)
1.4 辐射加工能耗和价格估算	(24)
(一) 吸收剂量与辐射化学产额	(24)
(二) 每千克产物所需吸收剂量	(25)
(三) 生产成本	(25)
参考文献	(26)
第 2 章 辐射聚合	(27)
2.1 辐射聚合概述	(27)
2.2 辐射聚合反应机理与动力学	(28)
(一) 辐射引发自由基聚合反应	(29)
(二) 辐射引发离子聚合反应	(36)
(三) 聚合机理的判别方法	(40)
2.3 辐射聚合的主要方法	(43)
(一) 气相辐射聚合	(43)
(二) 固相辐射聚合	(46)
(三) 辐射乳液聚合	(49)
(四) 预辐射聚合	(51)
参考文献	(53)

第 3 章 辐射接枝共聚	(54)
3.1 概论	(54)
3.2 辐射接枝的表征和测定方法	(55)
(一) 辐射接枝的表征	(55)
(二) 测定方法	(55)
3.3 辐射接枝基本方法及影响因素	(56)
(一) 共辐射接枝法	(56)
(二) 预辐射接枝法	(59)
3.4 辐射接枝共聚反应机理和动力学分析	(62)
(一) 机理与动力学	(62)
(二) 扩散效应	(63)
(三) 凝胶效应	(64)
(四) 接枝链终止阶段	(65)
3.5 辐射接枝共聚实例	(66)
(一) 气相与液相苯乙烯在聚氯乙烯膜上的共辐射接枝	(66)
(二) 乙烯基单体在聚乙烯膜上的预辐射接枝	(69)
3.6 辐射接枝技术的应用	(73)
(一) 某些纤维或织物的辐射接枝改性	(73)
(二) 制备优质均相离子交换膜	(73)
(三) 制备医用高分子材料	(73)
参考文献	(74)
第 4 章 聚合物的辐射交联与降解	(75)
4.1 聚合物的辐照效应	(75)
(一) 聚合物辐射引发的主要化学变化	(75)
(二) 辐射交联型与降解型聚合物	(75)
(三) 聚合物辐射稳定性, 保护与敏化	(77)
4.2 辐射交联	(79)
(一) 辐射交联机理	(79)
(二) 辐射交联基本规律	(83)
(三) 辐射交联的表征与测定方法	(89)
(四) 影响辐射交联的因素	(91)
4.3 聚合物辐射降解	(95)
(一) 辐射降解的特征	(95)
(二) 辐射降解反应机理	(95)
(三) 辐射降解规律	(97)
(四) 聚合物辐射降解的工业化应用	(99)
4.4 聚合物辐照的其他化学反应	(101)
(一) 气体生成和不饱和度变化	(101)
(二) 氧化反应	(104)

(三) 异构化和环化反应	(105)
参考文献	(106)

第二篇 应 用

第 5 章 聚烯烃绝缘材料辐射交联改性	(109)
5.1 辐射交联电线电缆	(109)
(一) 电线电缆辐射交联的优点	(109)
(二) 辐射交联电线电缆加工工艺	(110)
(三) 现状与前景	(113)
5.2 辐射交联热收缩材料	(114)
(一) 记忆效应与热收缩材料	(114)
(二) 热收缩材料辐射交联的优点	(115)
(三) 热收缩材料辐射制备工艺	(116)
(四) 热收缩材料的应用领域、现状与发展	(118)
5.3 辐射交联发泡材料	(119)
(一) 特征、分类与用途	(119)
(二) 化学发泡法	(119)
(三) 辐射交联发泡	(121)
参考文献	(123)
第 6 章 辐射技术在生物医学和生物工程中的应用	(124)
6.1 概论	(124)
6.2 生物相容性聚合物	(125)
(一) 生物相容性	(125)
(二) 水凝胶	(125)
(三) 辐射技术在水凝胶合成和改性中的应用	(127)
(四) 环境敏感性水凝胶	(132)
6.3 生物功能性聚合物	(135)
(一) 生物活性物质及固定化	(135)
(二) 物理包埋法固定化技术	(135)
(三) 化学键合法固定化技术	(138)
6.4 药物慢释放体系	(139)
(一) 新型合成工艺: 微球、薄膜和生物降解聚合物	(140)
(二) 药物释放的控制与定位	(142)
(三) DDS 体系在医疗中的应用	(143)
参考文献	(143)
第 7 章 辐射消毒	(144)
7.1 医疗用品三种消毒法的发展与现状	(144)
7.2 辐射生物过程的物理化学基础	(144)
(一) 作用阶段与时间标度	(144)

(二) 直接作用与间接作用	(145)
(三) 辐射生物效应及影响因素	(146)
7.3 辐射灭菌工艺的标准化与剂量标准	(146)
(一) “灭菌保证水平”的标准	(147)
(二) 达到“灭菌保证水平”所需剂量的计算	(147)
7.4 辐射消毒用高分子材料的辐射化学	(148)
(一) 选用聚丙烯的依据和存在的问题	(148)
(二) 工业聚丙烯辐照生色的原因和消除	(148)
(三) 工业聚丙烯辐射降解脆化及解决办法	(148)
7.5 辐射消毒法与化学消毒法的比较	(152)
(一) 消毒工艺	(152)
(二) 卫生安全性	(153)
(三) 对高分子材料的要求	(154)
(四) 一次性投资与运转费用	(154)
7.6 药物辐射消毒	(155)
(一) 西药的辐射消毒	(155)
(二) 中药的辐射消毒	(156)
7.7 辐射消毒装置	(157)
(一) γ 辐射消毒装置	(157)
(二) EB 辐射消毒装置	(159)
参考文献	(162)
第 8 章 辐射固化	(163)
8.1 辐射固化概况	(163)
(一) 定义与特性	(163)
(二) 辐射固化与热固化	(163)
(三) UV 固化与 EB 固化	(164)
(四) 辐射涂层固化的应用, 现状与前景	(164)
8.2 EB 固化涂料的主要成膜物质	(166)
(一) 齐聚物	(166)
(二) 活性稀释剂	(171)
8.3 EB 固化涂料配方原则与实例	(173)
(一) 影响涂膜性能的因素	(173)
(二) 涂料主要成分和配方实例	(174)
(三) 辐射固化粘合剂	(177)
8.4 辐射固化的主要化学过程	(178)
(一) EB 固化涉及的化学反应	(178)
(二) 辐射固化体系的氧效应	(179)
8.5 EB 固化设备与工艺	(179)
(一) 设备	(179)

(二) EB 固化施工程序	(181)
(三) EB 固化辐照工艺参数	(184)
参考文献	(185)
第 9 章 电离辐射技术在其他领域中的应用	(187)
9.1 木塑复合材料的辐射制备	(187)
(一) 概论	(187)
(二) 制备方法与原理	(187)
(三) 应用实例	(188)
9.2 橡胶辐射硫化	(191)
(一) 概论	(191)
(二) 化学硫化与辐射硫化	(191)
(三) 辐射硫化工艺	(192)
9.3 食品的辐射加工与保藏	(193)
(一) 概论	(193)
(二) 应用范围与实例	(195)
(三) 食品主要组分的辐射化学	(199)
(四) 辐照食品的鉴定	(201)
9.4 工业三废的辐射净化	(203)
(一) 概况	(203)
(二) 水样	(203)
(三) 固体废弃物	(207)
(四) 烟道气的辐射净化	(208)
参考文献	(210)

附 录

附表 A 本书使用的物理量及其 SI 单位	(215)
附表 B 本书常用的单位及其转换系数	(216)
附表 C 本书常用符号及中英文对照表	(217)
附表 D 本书常用聚合物名称对照表	(218)

第一篇

原理

第 1 章 总 论

不断分化又相互渗透是当代科学,特别是化学学科发展的显著特点,由此产生了许多新兴交叉学科。高分子辐射化学即为高分子化学和辐射化学的交叉领域。高分子化学研究高分子的形成、结构与转变;“辐射化学”一词最初由 M. Burton 于 1942 年提出,研究电离辐射与物质相互作用引起的各种化学变化。因此,高分子辐射化学研究电离辐射与单体和聚合物相互作用产生的化学变化及其效应,包括电离辐射引发的各种聚合、交联、接枝和裂解等。

高分子材料的辐射效应可以追溯到 1896 年 Becquerel 观察到的 X 射线引起照相底片乳胶的化学变化,但这方面的研究进展十分缓慢。第二次世界大战后,该领域的研究得到了飞速发展。这主要归功于:(i) 核反应堆和加速器技术的迅速发展,为辐射研究提供了各种强辐射源;(ii) 反应堆工艺的发展本身要求试验高分子材料对电离辐射的稳定性。

高分子辐射化学逐渐应用于高分子产品的生产和改性,称为高分子辐射加工,主要包括电线电缆绝缘材料的辐射交联、一次性医疗用品的辐射消毒、塑料膜和发泡材料的交联、涂层固化和橡胶硫化等。辐射加工业发展十分迅速,以始创于 1957 年的美国 Raychem 公司为例,1985 年产值已达 7 亿美元,到 1995 年,年产值达 17 亿美元,已在 45 个国家设立分公司,拥有 8500 名职员,曾为美国 300 家公有制大型企业之一。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技术服务收入已达 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。辐射加工业总规模为 70 亿元,年增长率为 25% 左右。

辐射加工利用电离辐射诱发的物理化学变化(例如交联、聚合、接枝、降解等)对材料进行加工或改性,不会使产品带上放射性。与常规加工方法相比,具有节能、无环境污染等特点。而且,由于辐射工业的发展遵循严格的法规,其安全水准常高于与之竞争的技术。钴-60 及加速器的安全性和可靠性能从它们在癌症的放疗中的广泛应用(数千套)得到证实。但公众心理因素常对辐射加工的发展有所限制。随着原子能知识和技术的不断普及,公众接受程度将会改善,辐射加工也将得到更大的发展。目前经辐射加工过的产品年产值已超过数百亿美元,每年仍以 10%~15% 的速度递增。

本章简单介绍用于研究和加工的辐射源,电离辐射与物质的相互作用以及辐射化学基本过程等。

1.1 电离辐射与辐射源

电离辐射包括能量高于 50 eV 的电磁波(如 X 射线和 γ 射线)、高能荷电粒子(如被加速的电子、质子、氦核等)和裂变中子,由于它们都能直接或间接地导致分子的激发和电离,因此常统称为电离辐射。电离辐射源按产生辐射的方式大致可分为三种类型:(i) 放射性核素,如 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 源;(ii) 机器源,如 X 射线机、工业电子加速器;(iii) 反应堆。电离辐射在工业上被广泛用于高分子材料改性、医疗用品的灭菌、食品保鲜、废物处理等,主要利用加速器产生的电子和 X 射线以及放射性核素产生的 γ 射线。这些辐射源的辐射化学和生物效应非常相似,因

为 γ 射线和 X 射线通过次级电子将能量传递给介质。选择光子源或电子加速器取决于加工所需穿透能力、加工能力(速度)、功率和经济核算。限于篇幅,只介绍高分子辐射化学常用的放射性核素源和电子加速器。

(一) 放射性核素源及装置

放射性核素源简称放射源,常用的有 ^{60}Co 源和 ^{137}Cs 源。由于 γ 射线的穿透能力很强,加工厚度大,常用于医疗器械的消毒灭菌、食品保鲜、辐射聚合、木塑材料的深度交联固化。据中国同位素与辐射行业协会 2000 年 8 月的统计,我国各类工业用钴源 55 座,铯源 2 座,实际装源能力 $14\text{ MCi}^{\text{①}}$ (其中 30 万居[里]以上的钴源 45 座),比 1994 年增加了 80% (台湾拥有的辐射源未统计在内)。

^{60}Co 每次衰变时放出 2 个光子(β 射线被不锈钢外壁屏蔽),能量分别为 1.17 和 1.33 MeV。根据放射性活度的定义,1 居[里] = 3.7×10^{10} 衰变/秒,即 $1\text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10}\text{ Bq}$, Bq (贝可[勒尔])是放射性活度的 SI 单位,被定义为每秒 1 次核衰变。钴源的功率为 $1.48 \times 10^{-2}\text{ W/Ci}$ 。由于 ^{60}Co 的自吸收,实际只放射出 90% 的 γ 射线。 ^{60}Co 的半衰期为 5.27 a,即钴源的功率每月下降约 1%,因此需要不断补充和更新。

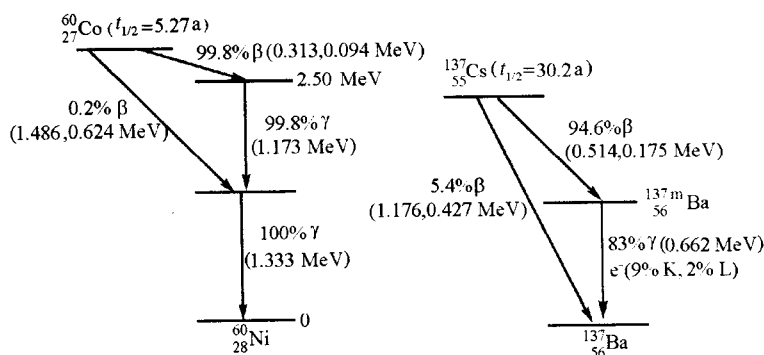


图 1-1 ^{60}Co 和 ^{137}Cs 的衰变图

β 衰变括号中数值依次为 β 电子最大能量和平均能量

钴源元件的制备通常将钴棒包裹在不锈钢管中,然后在反应堆中辐照一段时间制备的元件放射性活度 $50 \sim 100\text{ Ci/g}$ 。用于辐射加工的钴源一般由大量这样的元件组成,平行地固定在矩形的不锈钢架上。这些元件的活度和位置均可调整,以便形成中心对称的辐射场。所需的钴源的活度由以下因素确定:厂房设计,辐照样品的密度,加工剂量,加工允许的剂量不均匀度,货架存储效率等。一般为:

$$50 \sim 100\text{ Ci}/10\text{ kGy} \cdot \text{t} \cdot \text{a}^{\text{②}}$$

钴源活度通常为 $(10 \sim 300) \times 10^4\text{ Ci}$,通过定期补充新源而维持。每个元件的使用寿命为 $10 \sim 20\text{ a}$ 。

① “M”为 SI 词头,读做“兆”,表示 10^6 ;Ci(居[里])为非 SI 单位,与 SI 单位 Bq(贝可[勒耳])的关系为:
 $1\text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10}\text{ Bq}$ 。

② 式中 Gy 为吸收剂量 D 的单位:戈[瑞], $1\text{ Gy} = 1\text{ J/kg}$,详见本书 p. 22。

钴源室通常以高密度(2.3 g/cm^3)的混凝土屏蔽,防护墙厚度为 $1.5\sim 2.0\text{ m}$,并具有通风设施以去除辐射产生的臭氧和热量。一个通常的辐照室为 $14\text{ m}\times 14\text{ m}$,高 $4\sim 5\text{ m}$,防护需 $1400\sim 1600\text{ t}$ 混凝土。

^{137}Cs 的衰变要复杂些,每次衰变平均放出 0.8 个能量为 0.66 MeV 的光子。 ^{137}Cs 从用过的核燃料裂变碎片中分离得到,以 CsCl 形式存在,由于自吸收较严重,辐射源的比活度只有 25 Ci/g 左右。其释放的 γ 射线能量较低,屏蔽要求比钴源低,半衰期长(30.2 a),不必经常更换辐射源。钴源和铯源的价格在前苏联基本相当,铯源 γ 射线能量低在一定程度上限制了它的应用范围,另外, ^{137}Cs 不能做成金属源,有泄漏的潜在危险。因此,铯源的工业应用远不如钴源普及。

(二) 电子加速器

自由电子可被电场直接或间接加速到很高的能量。直接作用加速是在电位场中加速带电粒子,而间接加速则通过随时间不断变换的电磁场将电子加速到高能量。直接作用加速主要用于低、中能加速器,可产生连续的电子束,其平均流强和额定功率大,因而加工速度快。当需要 5 MeV 以上高能电子束时,通过微波辐射、高频辐射或脉冲电场加速更为经济实用。电子束能量越高,可加工厚度越大,加工均匀性也更好,但造价也随之增高。另外,为了避免加工过程中由于核反应使被加工材料产生放射性,电子束能量一般不超过 10 MeV 。

1932年英国制造了世界上第一台高压倍加器,此后加速器技术发展很快,20世纪50年代已经工业化。许多类型的加速器(直接的和间接的)已开发和应用。早期的加速器产生的电子束功率只能达到几 kW 、能量几 MeV 。近20年来,计数器技术飞速发展,现代加速器能产生高至数百千瓦、能量达 15 MeV 的电子束。加速器已成为目前辐射加工中的重要辐照源。

工业辐照加速器能量范围为 $0.15\sim 10\text{ MeV}$,按电子束的能量可分为三类:

1. 低能电子加速器

这类加速器电子束能量 $0.15\sim 0.5\text{ MeV}$,功率几千瓦至 500 kW ,通常为一次加速的高压加速器,包括电子帘加速器,高压倍加器和绝缘变压器等机型,主要用于涂层固化以及小截面细线和薄膜、片的辐照。

2. 中能电子加速器

这类加速器电子束能量 $0.5\sim 5\text{ MeV}$,功率几十千瓦至 200 kW ,主要包括高气压高电压变压器、高频高压(地那米)、绝缘变压器和谐振变压器等类型。中能电子加速器用途最广,如电线电缆包敷材料、聚乙烯发泡塑料的辐射交联,橡胶辐射硫化,高强度耐湿聚乙烯热缩管的辐射加工等。

3. 高能电子加速器

这类加速器电子束能量 $5\sim 10\text{ MeV}$,功率几千瓦至 30 kW ,包括微波电子加速器和甚高频(VHF)直线加速器,主要用于医疗用品的辐射消毒,食品保藏和电子元器件的改性。

目前国外用于工业化辐射加工的电子加速器有800多台,总功率超过 23 MW ,主要分布在美国(300多台)、日本(200多台)、欧洲(100多台)、独联体(100多台)。我国已安装50台,总功率约 3 MW ,具备了较大的辐射加工能力。在我国现有的45套加速器中24套从国外进口,其中16套来自俄罗斯。我国自20世纪50年代开始研制和生产加速器,现有18个院所和8个生产厂家从事加速器的研制和生产。

(三) 两种辐射源的特性与应用比较

从原理上讲, γ 射线和高能电子束在辐射加工时诱发的原初反应基本一致, 但两种源的性能(粒子能量与穿透能力以及剂量率等, 表 1-1)差别很大, 各自应用领域也因此有所不同。目前, ^{60}Co 源主要用于食品保鲜、医疗用品消毒、药物灭菌和辐射聚合交联; 电子辐照加速器则广泛应用于涂层固化、线缆料的辐射交联、聚乙烯交联发泡以及聚合物的合成、接枝和裂解等。

表 1-1 ^{60}Co - γ 射线源和电子辐照加速器主要性能比较

^{60}Co - γ 射线源	电子辐照加速器
射线穿透能力强(密度为 1 的物质中穿透 45 cm 后约减弱至原强度的 1/10), 适合于大包装和不规则物件的辐照	电子束穿透能力低(密度为 1 的物质中 3 MeV 电子的射程约 1 cm), 适于化工产品等的精细加工
设备技术简单, 操作、维修方便	设备复杂, 需专业人员维修
连续辐射, 防护条件要求高	可随时关机, 防护较易
源强度逐渐衰减, 需定期补充新源	源强度可保持恒定, 并在一定范围可调
剂量率低 $\approx 10^4$ Gy/h, 辐照时间长	剂量率高(比 ^{60}Co 高 4~5 个数量级), 功率大, 辐照时间短, 处理量大
功率低(≈ 1 kW), 处理量小	

(四) 安全与防护

辐射源有其潜在危害, 在实际应用中通过辐射屏蔽、安全连锁系统、辐射监测和安全操作规程来控制。

(1) 屏蔽

屏蔽层的种类和厚度由辐射源的特性决定, 并可进行理论计算。供进出料用的孔眼必须周密设计, 防止辐射泄漏。而供维修等接近辐射源的出入口必须与安全连锁装置相连, 确保辐射源关闭后才能进入。

(2) 安全连锁

安全连锁必须具备辐射源紧急情况迫停, 辐射源工作时无法进入屏蔽层内, 以及不正确的操作无法起动辐射源。

(3) 监测

辐射源投入使用前, 必须测量工作区的辐射水平, 确保屏蔽充分, 并进行定期检查, 同时在屏蔽层作任何改动时都要复查。

(4) 操作规程

必须制定安全操作规程, 强化自动安全系统提供安全保障。操作人员必须进行严格的培训, 清楚辐射源的危害, 同时始终按安全操作规程行事。

(5) 辐射源的选择

辐射源的选择主要取决于辐照材料的厚度。紫外光源加工厚度 5×10^{-3} g/cm², 电子加速器加工厚度为 3 g/cm², 如果双面辐照可增加至 7 g/cm²。钴源适用于大宗(1~5 t)样品的整体辐照, 它们需要全方位接受充分照射。X 射线机也可用于这种处理, 但由于能量转化率和辐射功率低, 尚无法与钴源竞争。

1.2 电离辐射与物质的相互作用

辐射化学研究高能荷电粒子(电子、质子、 α 粒子及其他重粒子)和高能光子(X射线和 γ 射线)与物质的相互作用引起的化学变化。这些相互作用导致介质的电离(伴随一定量的激发),因此高能荷电粒子、X射线和 γ 射线又称为电离辐射。了解电离辐射与物质相互作用的各种过程十分必要,因为电离辐射正是通过这些过程将能量传递给介质,导致辐射化学变化。能量传递的物理机制很复杂,有些已有充分认识,有些尚未彻底弄清楚。对其详细讨论显然已超出本书范围,这里只对其作简要介绍,以增加读者对本书后续内容的理解。

高能光子和荷电粒子与物质相互作用的过程很不相同,不过它们都通过产生快速次级电子将能量传递给介质,产生电离和激发,同时荷电离子慢化。因此,两种类型的电离辐射产生的辐射效应的性质相似,但是所产生的活性粒子的分布与射线的LET值有关,这可影响观测到化学或生物辐射效应的大小。LET定义为带电粒子通过物质时沿着它的径迹由于碰撞而引起的单位长度能损,通常以 $\text{keV}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ 为单位。

高能荷电粒子在介质中的能量沉积有多种可能形式,其中荷电粒子损失能量的最重要机制而又与辐射化学最为密切相关的是荷电粒子与介质电子的相互作用,将电子激发到高能态或电离。X射线和 γ 射线与物质作用有3种不同方式,即光电效应、康普顿散射和电子对生成过程,其相对权重取决于光子的能量和吸收物质的原子序数。

(一) 荷电粒子与物质的相互作用

荷电粒子穿越介质时与介质分子相互作用损失能量而慢化。这一慢化过程得到了深入研究。与此相关的最常用的物理概念为介质的阻止本领,即荷电粒子通过单位长度介质时损失的能量,它与入射粒子所带电荷和速度以及介质的物理性质有关。当荷电粒子速度不很快时,粒子能量损失与介质能量吸收相等,这时阻止本领也称为传能线密度(LET)。

荷电粒子可通过与核外电子或原子核相互作用损失能量。与原子核作用有两种方式:韧致辐射和卢瑟福碰撞,前者当能量很高时发生,后者仅当能量低时才重要。电子与水相互作用时,原子核阻止只有电子能量大于100 MeV时才处于主导地位,而辐射化学中电子能量小于10 MeV,因此原子核阻止可忽略。对于重荷电粒子,能量大于600 MeV/n(即每个核子所带能量)时核反应才变得重要。当能量更低时,阻止过程复杂化,且与入射粒子的质量密切相关。例如,对重离子而言,电荷交换(俘获或失去电子)是主要阻止机制。这一过程主要是卢瑟福类型的核碰撞。最后,重离子通过台球型弹性碰撞热能化。对于低能电子(亚激发电子),主要通过激发分子振动使能量衰减到约0.5 eV。在凝聚态中,能量小于0.5 eV的入射电子可激发分子内振动而热能化,最终发生化学反应或被分子吸收。因为辐射化学中最重要的是电子与物质的相互作用,这里只对它进行介绍。

电子与物质相互作用有许多过程,其中最重要的是电磁辐射、弹性碰撞和非弹性碰撞。这些过程的相对重要性强烈地依赖于入射电子的能量,也依赖于吸收介质的属性。高能时主要通过发射电磁辐射损失能量。低能时通过介质分子的电离和激发而损失能量,即为非弹性碰撞。弹性碰撞是在碰撞前后电子的运动方向转变,但电子和原子核的总动能保持不变,动能并不转变为任何其他形式的能量。弹性散射的几率与电子能量和被碰核的原子序数有关,对于低能电子与高原子序数的原子核弹性散射的几率最大。

1. 辐射能量损失

当快速运动的荷电粒子在原子核附近突然被减速时,则有一部分动能转变为连续能量的电磁辐射,这种过程称为轫致辐射。通常把一定能量的带电粒子通过单位长度介质时由于产生轫致辐射而平均损失的能量称为线辐射阻止本领, S_{rad} , 它与粒子的静止质量 m_0 、动能 E 及介质的原子序数 Z 有如下关系:

$$S_{\text{rad}} = \left(\frac{dE}{dl} \right)_{\text{rad}} \propto \frac{Z^2 E}{m_0^2} \quad (1-1)$$

式中:辐射阻止本领和介质的原子序数成正比,这意味着重元素介质中的辐射能量损失比轻元素介质要大得多。同时,需要注意的是辐射阻止本领与粒子的静止质量的平方成反比。所以重带电粒子的轫致辐射几率是非常小的。轫致辐射放出的电磁辐射穿透能力较强,在照射小样品时,它将穿透样品散逸在周围环境中,所以对体系产生的化学效应没有贡献。阻止本领又与入射粒子能量成正比,对于能量低于 100 keV 时,轫致辐射可忽略,但随能量的增加迅速增加,当能量达到 10~100 MeV 时成为主要能量损失方式。轫致辐射能谱是连续的 X 射线谱,能量从 0 到入射粒子的能量。

2. 非弹性碰撞

荷电粒子也可通过与介质原子核外电子发生库仑作用而损失能量,这一过程导致电离和激发,当电子能量低于轫致辐射占主导地位时电子慢化是主要过程。通过介质原子电离和激发电子损失的能量(J/m)可用 Bethe 公式表述

$$-\left(\frac{dE}{dl} \right)_{\text{col}} = \frac{2\pi e^4 N Z}{m_e v^2} \left[\ln \frac{m_e v^2 E}{2 I^2 (1 - \beta^2)} - (2 \sqrt{1 - \beta^2} - 1 + \beta^2) \ln 2 + 1 - \beta^2 + \frac{(1 - \sqrt{1 - \beta^2})^2}{8} \right] \quad (1-2)$$

其中, v 为电子速度, $\beta = v/c$, c 为光速, I 为介质原子平均激发能, N 为单位体积中的原子数, e 电子所带电荷, m_e 电子静质量, Z 介质原子序数。平均激发能 I (eV) 可用经验式求得 $I \approx kZ$, 其中 k 为常数,可通过实验测定,不同元素取值 8~16。 I 的实验值用重粒子测定,因为电子散射很强而无法测定。

单位长度路径能量损失 $(dE/dl)_{\text{col}}$ 称为特征能量损失或阻止本领,它是电子速度的函数,随电子慢化而改变。质量碰撞阻止本领 $(S/\rho)_{\text{col}}$ (J·m²/kg) 由下式给出:

$$(S/\rho)_{\text{col}} = - (dE/dl)_{\text{col}} \times \frac{l}{\rho} \quad (1-3)$$

其中 ρ 为介质密度。总质量阻止本领为 $(S/\rho)_{\text{rad}}$ 与 $(S/\rho)_{\text{col}}$ 之和,随电子慢化而改变。当电子能量为 E (MeV) 时,损失的比值大致为

$$(dE/dl)_{\text{col}} / (dE/dl)_{\text{rad}} = EZ / 1600 m_e c^2 \quad (1-4)$$

电子在不同介质中的阻止本领,辐射能量损失以及射程可以在有关辐射测量与防护手册中查到。有些经验公式可以用来估算电子射程,例如 Katz 和 Penfold 发现铝中 β 射线和单能电子的射程(mg/cm²)为

$$\lambda = 412 E^n, \quad E = 0.01 \sim 2.5 \text{ MeV}$$

$$\text{或} \quad \lambda = 530 E - 106 \text{ mg/cm}^2, \quad E = 2.5 \sim 10 \text{ MeV}$$

E (MeV) 为 β 射线最大能量, $n = 1.265 - 0.0954 \ln E$ 。注意,上式中电子射程用质量厚度来表示,单位为 mg/cm²,采用质量厚度的射程近似地与吸收物质的密度无关。这一经验公式对铝符合最佳,对其他材料特别是轻元素材料符合得也很好。