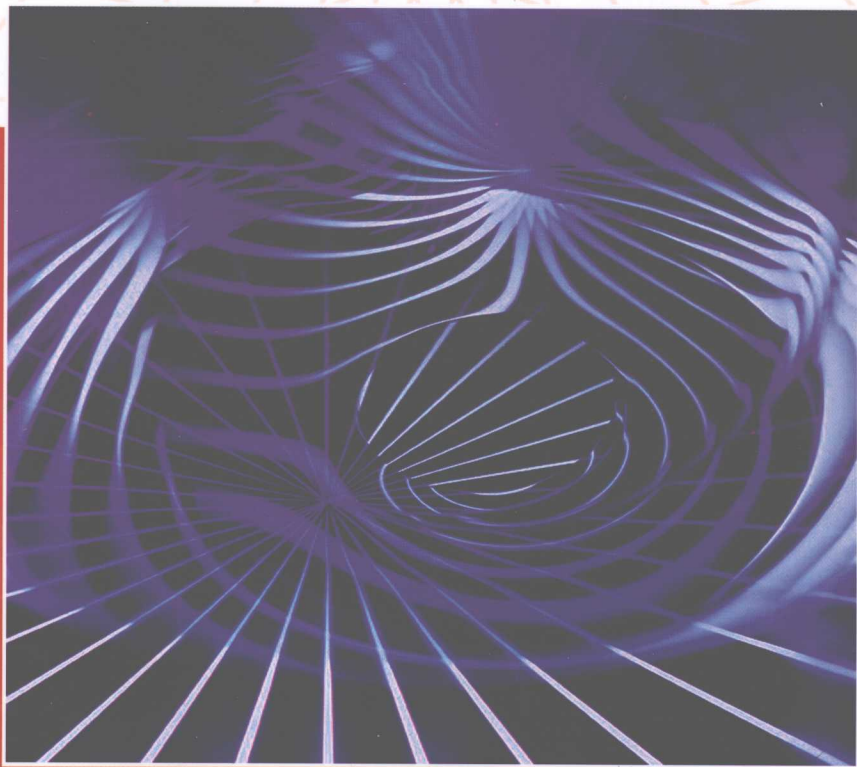


GAOFENZI CAILIAO
FUSHE JIAGONG

高分子材料辐射加工

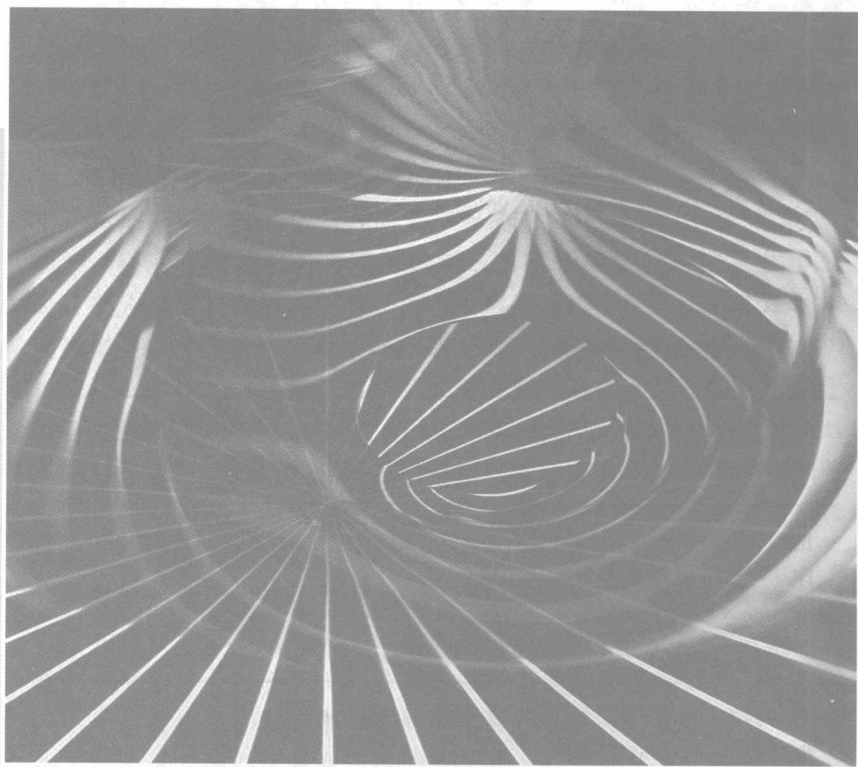
宋伟强 邓 刚 宋清焕 等编著



化学工业出版社

GAOFENZI CAILIAO
FUSHE JIAGONG
高分子材料辐射加工

宋伟强 邓 刚 宋清焕 等编著



化学工业出版社

·北京·

本书根据作者多年科研工作的经验和研究成果,并结合高分子辐射加工的最新进展和发展趋势,对高分子辐射加工技术进行了详细介绍。内容涵盖塑料、橡胶、水凝胶、聚多糖、纳米高分子、功能膜及辐射固化等高分子辐射加工技术与应用的各个方面。

本书以原理阐述为基础,对加工过程和工艺参数进行了详细介绍,内容丰富,实用性强,适合从事高分子材料尤其是功能高分子材料的研发及生产技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料辐射加工/宋伟强,邓刚,宋清焕等编
著. —北京:化学工业出版社,2008.4
ISBN 978-7-122-02361-2

I. 高… II. ①宋…②邓…③宋… 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(2008)第036767号

责任编辑:丁尚林 王清颖 装帧设计:张辉
责任校对:徐贞珍

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:化学工业出版社印刷厂
850mm×1168mm 1/32 印张11½ 字数310千字
2008年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:35.00元

版权所有 违者必究

前 言

辐射加工技术是利用核辐射与物质相互作用所产生的物理、化学和生物效应，对被加工物品进行处理从而达到一定目的的一种加工手段，如材料改性、消毒灭菌、生物变异等。与其他加工手段相比，辐射加工技术具有应用面广、能耗低、无污染、产品附加值高等优点，是一种绿色加工技术。经过半个多世纪的发展，当今辐射加工已形成一个新兴的产业。全国从事辐射加工研究、开发和生产的单位有 300 多家，从业人员超过万人，已生产十几大类上百种产品，年产值超过百亿，并以约 15% 的年增长率发展。

高分子辐射加工是辐射加工产业的重要组成部分。不受温度、压力、相态的限制，不使用催化剂，电离辐射就能够引发化学反应。高分子材料在电离辐射作用下生成高活性中间体，这些中间体通过多种反应途径造成重排和（或）形成新键，最终结果是聚合物被氧化、接枝、主链裂解（降解）或交联。这些变化的程度取决于聚合物的结构和辐照加工前、后以及加工过程中的各种工艺条件，通过对这些工艺条件的良好控制可以对聚合物进行各种有目的的改性。目前辐射改性的范围已经涵盖辐射交联、辐射聚合（包括接枝和固化）和辐射降解。

本书是根据作者多年来从事高分子辐射加工的经验 and 研究成果，并结合高分子辐射加工的发展趋势和最新文献的调研，编撰而成。本书的特点在于不仅有原理阐述，而且对加工过程和工艺参数也尽量进行描述。希望本书能对辐射加工从业人员和对高分子辐射加工技术感兴趣的读者有所帮助。

本书主要由宋伟强（河南工业大学）、邓刚（河南省科学院）、宋清焕（漯河医学高等专科学校）编著，孟闯、张宏娜、胡为民、遆永周、吕晓华也参与了编写工作。其中第一章、第六章由宋伟强

编写；第二章、第四章由宋清焕编写；第三章、第八章由邓刚编写；第五章由孟闯、遆永周编写；第七章和附录由张宏娜、胡为民、吕晓华编写。

高分子辐射加工的涉及面很广，而且在有些方面还没有定论。由于作者水平有限，不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

编著者

2008年元月

目 录

第一章 概论	1
第一节 辐射源	2
一、 γ 射线源	2
二、电子加速器	6
第二节 辐射化学基本概念	8
一、电离辐射与物质的相互作用	8
二、放射性活度	15
三、剂量	16
四、剂量测定	20
五、辐射化学产额 G 值	28
第三节 高分子辐射化学	29
一、辐射化学基本反应	29
二、辐射聚合及共聚	38
三、辐射接枝	45
四、辐射交联	51
五、辐射降解	59
参考文献	60
第二章 塑料辐射加工	61
第一节 塑料辐射交联改性	61
一、塑料辐射交联	61
二、辐射交联对聚合物性能的影响	66
第二节 辐射交联电线电缆	68
一、概述	68
二、绝缘层材料的配方设计	71
三、绝缘层的电子束辐射加工	74
四、电子束辐射加工中的副效应及质量控制	75
第三节 聚合物基正温度系数材料	78

一、PTC 效应	78
二、聚合物基 PTC 材料性能的影响因素	80
三、自控温加热带	82
四、聚合物基 PTC 热敏电阻	84
第四节 热缩材料及制品	86
一、热缩材料与形状记忆效应	86
二、热缩材料的制作技术与工艺	88
第五节 辐射交联发泡材料	90
一、聚烯烃泡沫塑料	90
二、辐射交联法制备聚烯烃发泡材料	92
第六节 氟塑料辐射加工	93
一、聚四氟乙烯辐射降解	93
二、聚四氟乙烯基材表面改性	96
三、聚四氟乙烯辐射交联	99
参考文献	102
第三章 橡胶辐射硫化	104
第一节 辐射硫化	104
一、橡胶硫化	104
二、辐射硫化	105
第二节 天然橡胶乳液辐射硫化	109
一、发展概况	109
二、辐射硫化的主要影响因素	111
三、辐射硫化工艺	115
第三节 合成橡胶辐射硫化	116
一、丁苯橡胶	116
二、氯丁橡胶	118
三、乙丙橡胶	120
四、丁腈橡胶	121
第四节 硅橡胶辐射改性	122
一、医用硅橡胶	122
二、辐射交联改性	123
三、辐射接枝改性	124
参考文献	126

第四章 水凝胶辐射制备及应用	127
第一节 水凝胶辐射制备	127
一、水凝胶	127
二、水凝胶辐射制备	135
第二节 几种水凝胶的辐射制备	144
一、聚乙烯醇水凝胶	144
二、聚氧化乙烯水凝胶	150
三、聚 <i>N</i> -乙烯基吡咯烷酮水凝胶	153
第三节 环境敏感性水凝胶	156
一、环境敏感性水凝胶	156
二、 <i>N</i> 取代丙烯酸酰胺类聚合物水凝胶	160
第四节 创伤被覆凝胶	166
一、医用水凝胶及被覆凝胶	166
二、辐射制备方法	170
第五节 水凝胶型药物缓释体系	174
一、药物缓释体系	174
二、辐射制备方法	175
第六节 其他医用水凝胶的辐射制备	181
参考文献	183
第五章 聚多糖辐射加工	186
第一节 天然聚合物辐射效应	186
第二节 纤维素及其衍生物辐射改性	188
一、纤维素的辐射降解及应用	188
二、纤维素辐射接枝改性	191
三、纤维素衍生物的辐射改性	193
第三节 甲壳素及其衍生物辐射改性	196
一、甲壳素 /壳聚糖辐射制备	198
二、壳聚糖辐射降解	198
三、甲壳素 /壳聚糖辐射接枝	204
四、辐射制备壳聚糖基水凝胶	207
第四节 淀粉及其衍生物辐射改性	209
一、淀粉辐射改性	210
二、淀粉辐射接枝	211

三、淀粉塑料的辐射制备	213
四、淀粉基水凝胶的辐射制备	215
第五节 卡拉胶及海藻酸钠的辐射改性	216
一、卡拉胶辐射改性	216
二、海藻酸钠辐射改性	219
参考文献	220
第六章 聚合物基纳米材料的辐射制备	222
第一节 纳米材料辐射法制备	222
一、纳米金属粉末	223
二、纳米金属氧化物	224
三、纳米复合材料	225
第二节 聚合物基有机-无机纳米复合材料辐射制备	225
一、有机-无机纳米复合材料	225
二、聚合物/金属纳米复合材料辐射制备	227
三、聚合物/氧化物纳米复合材料辐射制备	232
第三节 纳米凝胶的辐射制备	232
第四节 高分子纳米粒子	233
一、概述	233
二、超支化聚合物辐射改性及应用	234
参考文献	239
第七章 高分子功能膜材料的辐射加工	241
第一节 高分子离子交换膜辐射制备	242
一、离子交换膜简介	242
二、含氟聚烯烃类离子交换膜的辐射制备	245
三、聚烯烃类离子交换膜的辐射制备	248
四、其他聚合物离子交换膜的辐射制备	249
第二节 电池隔膜辐射制备	250
一、电池隔膜材料	250
二、碱性电池隔膜	252
三、燃料电池质子交换膜	254
参考文献	262
第八章 辐射固化	264
第一节 辐射固化体系	264

一、辐射固化	264
二、预聚物	272
三、活性稀释剂	283
四、光引发剂	290
五、新型固化体系	299
第二节 辐射固化涂料、油墨和胶黏剂应用	309
一、木器用辐射固化涂料	309
二、纸基辐射固化罩光清漆	314
三、塑料基辐射固化体系	317
四、金属基辐射固化体系	327
五、光学玻璃基辐射固化涂料	329
第三节 木塑复合材料的辐射制备	330
一、概述	330
二、原理及工艺	331
三、性能	334
第四节 纤维聚合物复合材料	340
一、概述	340
二、辐射固化纤维复合材料实例	343
第五节 混凝土聚合物复合材料	346
参考文献	348
附录 本书化合物及专业术语中英文对照	350

第一章 概 论

广义的辐射包括任何以波或运动粒子的形式向周围空间或物体发射并在其中传播能量，如声辐射、热辐射、电磁辐射以及 α 辐射、 β 辐射、中子辐射等粒子辐射。狭义的辐射（又称射线）即高能辐射，高能辐射作用于物质，使物质中的原子或分子获得或失去电子而形成离子，因此高能辐射又称为电离辐射或致电离辐射，主要包括高能电磁辐射（如 γ 射线、X射线）和粒子辐射（如电子、质子、 α 粒子、裂变碎片等带电粒子及快中子等），不包括因能量低而不足以引起物质电离的可见光、紫外线、红外线等非电离辐射。为叙述方便，如无特别说明，本书中的“辐射”即指“电离辐射”。

电离辐射作用于物质，导致原子或分子的电离和激发，产生的离子和激发分子在化学上是不稳定的，会迅速转变为自由基和中性分子并引起复杂的化学变化。而辐射化学就是研究电离辐射与物质相互作用时产生的化学效应的化学分支学科。

辐射加工是指利用电离辐射作为一种手段对物质和材料进行加工处理的一门技术，该技术是在研究电离辐射与物质相互作用所产生的物理学、化学和生物学效应规律的基础上逐步发展起来的。辐射加工是原子能和平利用的主要应用领域之一，是继机械加工、化学加工等加工或生产技术之后发展起来的一门新技术，目前广泛应用于工业、农业及医疗卫生的各个方面，已在交联线缆、热缩材料、橡胶硫化、泡沫塑料、表面固化、中子嬗变掺杂单晶硅、医疗用品消毒、食品辐照保藏以及废水、废气处理等领域形成产业规模，并取得显著成效。

辐射加工技术能得到迅速发展，并受到人们的广泛关注，是因为该技术经济效益好、节能省力、无公害或少害。第一，辐射加工

过程不受环境温度限制,被辐照物可以处于气态、液态和固态;第二,辐射线如 γ 射线、X射线等穿透能力强,被辐照物内外都能得到均匀照射,被辐照物可以在有外包装情况下进行辐射加工;第三,易于控制,适于高效生产线;第四,不必加入引发剂或催化剂,可以获得高纯度产品。

第一节 辐射源

目前,辐射加工主要是利用两种类型的电离辐射,即放射性核素 ^{60}Co γ 射线和电子束。这两种辐射的主要差别在于,作为电磁辐射的 γ 射线没有静质量,而电子带有电荷并具有质量。尽管如此,这两类辐射引发的化学效应和生物效应非常相似,都是通过传递给被辐照物辐射能而产生的次级电子与物质分子相互作用而引起的。但这些辐射能不足以引发核反应,因此被辐照物品不具有放射性。

一、 γ 射线源

1. γ 射线

自然界存在的天然核素有稳定核素和不稳定核素两类。此外,还有人工制造的不稳定核素。人工放射性核素是将适当的元素插入反应堆中生产的。

不稳定核素可以自发地蜕变为其他元素的核素,这个过程称为放射性衰变。在放射性衰变过程中,会从核内放出 α 粒子、 β 粒子、 γ 射线或中子。这种不稳定核素放出射线的特性称作放射性。具有放射性的核素称作放射性核素。放射性核素的衰变符合指数规律,即

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1-1)$$

式中, N_0 为放射性原子的初始数目; N 为 t 时未衰变的放射性原子数; λ 为衰变概率。相应地,放射性强度 A 也按指数规律减少,即

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (1-2)$$

式中, A_0 为初始放射性强度; A 为 t 时放射性强度。放射性强度减少到原来的 $\frac{1}{2}$ 所需要的时间, 就是该核素的半衰期 $t_{1/2}$ 。每种放射性核素都有其特定的半衰期, 由几微秒到几百万年不等。在商业应用方面, 多用半衰期为几年的放射性同位素。

尽管属于电离辐射的射线有很多种, 但辐射加工产业中主要是利用 γ 射线, 表 1-1 列出了几种 γ 射线发射体的典型特性以及生产方法。有许多放射性核素可以产生 γ 射线, 但并非都可以用于辐射加工。能用于辐射加工生产的辐射源一般应达到以下要求:

- ① 功率大, 剂量强度能满足工艺要求;
- ② 对物品照射比较均匀, 辐射线稳定;
- ③ 辐射装置易于操作、维护和安全防护;
- ④ 对被照物品不产生放射性污染, 不使被照物产生感生放射性;
- ⑤ 产生的经济效益明显。

表 1-1 γ 射线发射体的典型特性以及生产方法

同位素	形式	半衰期	密度/($\times 10^3$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	γ 射线能量 /MeV	产生方式	比功率 /($\text{kW} \cdot \text{kg}^{-1}$)
^{60}Co	金属	5.3 年	8.7	1.17 1.33	$^{59}\text{Co}(n, \gamma) \rightarrow ^{60}\text{Co}$	17.4
^{134}Cs		2.3 年		0.561 0.794	$^{133}\text{Cs}(n, \gamma) \rightarrow ^{134}\text{Cs}$	
^{137}Cs	CsCl	33 年	3.6	0.66	^{235}U 裂变	0.42
^{182}Ta		111 天		0.066 1.223	$^{181}\text{Ta}(n, \gamma) \rightarrow ^{182}\text{Ta}$	
^{192}Ir	金属	74.5 天	22.4	0.15 0.65	$^{191}\text{Ir}(n, \gamma) \rightarrow ^{192}\text{Ir}$	

辐射源首先要有足够长的半衰期, 放射性强度可以长时间保持恒定而不需要补充, 半衰期最好为几年; 辐射装置运行安全, 费用低, 货源供应充足。能满足上述条件的辐射源不多, 只有 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 两种。

放射性同位素可由核素俘获中子后产生，或由裂变过程产生的副产物得到。放射性同位素 ^{60}Co 就是 ^{59}Co 在核反应堆中俘获热中子后生成的一种同位素，核反应式如下：



商品化的 ^{60}Co 源通常是不锈钢双层密封的钴金属棒。密封后这些棒被置于核反应堆中辐照，辐照所需时间取决于热中子通量和辐照效率。而 ^{137}Cs 则是作为核裂变产物而生成的一种同位素。

2. ^{60}Co 源装置

^{60}Co 源装置的设计多种多样，可以按几何形状、应用、辐射机械装置的类型（例如间歇式、连续式、短暂停顿式或缓慢停顿式）进行各种分类。现代成套的 ^{60}Co 源装置通常包括一个放射源、贮源井和辐射机械装置、一个传送产品进出辐射场的输送系统，以及满足必要屏蔽防护的建筑物。其中放射源是由一组密封有 ^{60}Co 的线状或细棒状金属条组成的，按放射源排列方式有单板源、双板源及双柱状源等，也有栅形源。典型的单板源是由一组在源架上平行排列的 ^{60}Co 源细棒组成的，栅形源是由一组在环状栅篮套管中平行排列的 ^{60}Co 细棒组成的。源的排列应按最大效率设计，即要使产品所吸收能量与源所辐射能量的比值最大。源的利用效率取决于 γ 能量、源的实际尺寸和密度、辐射器的几何形状、产品尺寸和密度。源的自吸收、非产品材料如传送装置部分的吸收、产品不吸收的射线、在处理中吸收了超过所需最低剂量的多余能量，都会降低效率。在整个辐射时间内使用多层物品堆放的方式，将源整个包围起来将会提高利用效率。

可以大量供应 ^{60}Co 源的国家有加拿大（Nordion公司）、俄罗斯（ $10\text{MCi} \cdot \text{a}^{-1}$ ）、匈牙利（ $400\text{kCi} \cdot \text{a}^{-1}$ ），中国（ $200 \sim 300\text{kCi} \cdot \text{a}^{-1}$ ）、阿根廷、印度也能制造。由于源的辐射强度随时间延续而衰减，为维持生产能力，需要定期补充 ^{60}Co 。

γ 射线辐射加工装置常用于医疗卫生用品辐射杀菌和消毒、农业育种、辐射化工、食品保鲜贮藏及辐射研究，一般为 ^{60}Co 源，装源活度大多在 $3.7 \times 10^{14} \sim 3.7 \times 10^{16}\text{Bq}$ 之间，源活度强。因此，

对 γ 射线源的防护,要求在辐射装置选址时必须充分考虑周围环境和居民的安全,应置于单独的建筑物中,远离人口密集区,远离易燃、易爆等危险场所。

辐射装置的建筑必须分成辐照室、迷道、操作室、货仓、辅助室等几部分,其中辐照室和操作室必须分开。辐照室内设贮源水井、货物通道、台架,其进出口应为曲折的迷道,迷道长度应达到在外入口处看不见有用线束能够投照到的墙面为宜,并在外入口处设置明显的电离辐射标志。与辐照室直接相连的房间、操作室、迷道外入口以外的通道及房间,在正常运行时工作人员受到的照射一般不应超过年有效剂量限值的30%,同时也要设置电离辐射标志。与辐照室不直接相连的房间作为非限制区,长期停留的人员受到的照射一般不应超过工作人员年有效剂量限值的10%。

此外,辐照室墙体应足够厚,保证非限制区和附近公众个人受照年剂量不超过0.1mSv,排水口及穿墙管道应有防射线泄漏措施。 ^{60}Co 源作为密封源通常不会污染贮源井水,但有可能在运输和使用过程中因碰撞、腐蚀而导致包源外壳破损,与空气和水接触后井水被钴的腐蚀物污染。因此,贮源水井内壁应衬有不锈钢以防止渗漏,水深应达到在最大装源量时,水面射线泄漏所致工作人员年所受剂量低于5mSv,水中所含放射性污染物的活度浓度应控制在10Bq/L以下。贮源水应是去离子水,并定期循环纯化。正常运行时,每半年应至少进行一次井水污染测量;新装源井水在装源前后应各进行一次 ^{60}Co 放射性比活度测量。辐照室内应设置固定的辐射监测仪表,应能区分源在贮存位、照射位或升降途中的情况。总之,除防护屏蔽外,对辐照室必须采取多重安全防护措施。

进出辐照室和操作室的工作人员必须佩带个人剂量计,其中至少有一人佩带有声音报警的个人剂量计,在超过报警阈值时能自动报警。剂量计的量程应足够宽,能覆盖正常运行和事故情况下受照剂量范围,正常运行1~3个月应测读一次。工作人员的衣物、体表及工作场所的设备、工具、地面等表面 β 放射性物质污染水平应控制在一定标准之下。

倒装放射源前要充分准备，制订操作程序，并精心操作，以确保安全。将装源铅罐从运输车辆上卸下后，用仪器测量铅罐表面及不同距离处的辐射剂量，并向罐内注水进行浸泡试验，以确定源棒有无泄漏；运至辐照室内后，用水清洗铅罐表面，除去污物及灰尘；松开罐盖后缓缓吊入井底，之后吊开罐盖，用长柄工具取出源棒，安装到源架或花篮内。随后，吊出铅罐，对整个升降系统试运行。同时，在倒装源前后及倒装过程中，应有放射防护专业人员进行监测，包括装源现场监测、工作人员个人剂量监测、环境剂量监测、井水总 β 放射性监测。

二、电子加速器

加速器可以用来加速电子、离子或用来产生中子、X射线，是一种灵活实用的多用途辐射源。工业辐照用电子加速器，由高压发生器、电子枪、加速系统、真空系统、聚焦系统、扫描和靶室、控制系统七大部分组成。电子束由电子枪产生，经加速系统加速，再由聚焦系统聚焦后，通过扫描器扫描，通过靶室的钛窗引出，辐照到被辐射物品上产生电离反应。

工业辐照电子加速器的主要性能指标是电子束能量和电子束流强度，有些应用场合还包括扫描宽度和扫描均匀性。电子束能量一般在0.15~10MeV范围内，能量高低取决于加速电压，可以根据不同的加工需求调节电压；束流强度表示被加速的电子数量从十几微安到几百毫安，输出功率从数百瓦到数百千瓦。电子加速器种类繁多，不同类型的加速器有着各自不同的结构和性能特点，有着不同的应用领域。按电子束能量分类，工业辐照电子加速器可以分为三类，见表1-2。

电子加速器作为电子束辐射源，能产生的剂量率比 ^{60}Co 源高几千到几万倍，输出功率大、生产效率高，适合于大批量的辐射加工，形成规模化生产。缺点是电子穿透能力差，不易穿透较厚的被加工物品。

工业用电子加速器的射线能量高、束流密度大、产生的有害气体（主要是臭氧）多，其主要致害因素是电子束、电子束击靶产生

表 1-2 工业辐照电子加速器的分类及应用

类 型	能量范围	束功率/kW	性能及优点	应 用
低能电子加速器	150~ 300keV	<100	电子帘加速器 高压倍加器型 绝缘芯变压器型	涂层固化、辐照小截面 线状、膜和片材达到交 联、粘接或印刷
中能电子加速器	0.3~ 3MeV	<400	高气压高压变压器型 高频单腔脉冲型 高频高压型 绝缘芯变压器型 谐振变压器型	聚乙烯电缆辐照交联 塑料发泡及改性 橡胶硫化 热缩材料 恒温材料 复合材料
高能电子加速器	3~ 10MeV	<300	微波电子直线加速器 梅花瓣型加速器	医疗用品消毒 食品保鲜 电力电子元件改性 重型机械探伤

的韧致辐射（即 X 射线）以及两者使空气电离产生的臭氧，因此其安全防护应注重于屏蔽设计、通风设施及辐射安全系统等几个方面。加速器装置的选址、布局要合理，控制室和照射室要分开；墙体厚度应根据加速粒子的种类、能量和束流强度以及靶材料等综合考虑，要按最大可能输出量进行设计，屏蔽墙的厚度应达到计算值的 2 倍。穿墙管路应是光线不能直射的弧形，而且两端不在一个水平上，安装管线后用铅封密封。防护墙与屏蔽墙之间的缝隙不应超过 10mm，门与屏蔽墙左右侧搭接应分别重合 350mm，上下应分别重合 250mm，并采用机动开关门方式。

电离产生的臭氧浓度最大处在电子束流扫描下方，因此排气口应设在该处附近，并通过离心风机将臭氧送到一定高度的大气中，同时通过排风来保持照射室内负压，防止有害气体扩散。排风高度的设计应考虑到周围其他物体的高度和通常风向。在照射室内设置补风口，并安装过滤装置来保证进风清洁。排风机的功率大小应能达到照射室内换气 10 次/h 左右，保证室内外环境中臭氧浓度符合国家卫生标准。停止运行 10min 后，工作人员方可进入。

加速器应装多套连锁系统，一旦出现危险，能够立即自动切断电源或束流的电气线路。为检查加速器厅及靶厅内是否有人，以及