



辐射加工技术

马瑞德 潘治平 高 南 编著
董良昶 周良毅

四川科学技术出版社

辐 射 加 工 技 术

马 瑞 德 等 编 著

四 川 科 学 技 术 出 版 社

一九八四年·成都

封面设计: 张达扬

责任编辑: 田 丰

辐 射 加 工 技 术

四川科学技术出版社出版 (成都盐道街三号)
四川省新华书店发行 成都印刷一厂印刷

开本850×1168毫米1/32 印张12.125 插页1 字数279千
1984年5月第一版 1984年5月第1次印刷

印数: 1—1,400册

书号: 15298·18

定价: 1.77元

前 言

辐射加工是原子能和平利用的重要组成部分，已广泛应用于农业、工业、医疗卫生等各个领域。它在国民经济和人民生活中所起的作用日益显著。特别是近十年来发展很快，许多辐射加工的产品已经投入市场。同时，很多国家的科研机构，高等院校和工业部门正进行着大量辐射加工项目的开发研究和中间试验工作，已成为一个新的应用技术和加工手段。

我国从六十年代初开始在上海、北京、长春等地进行辐射化学应用和辐射加工的研究工作。近几年来发展较快，取得了不少科研成果，有的已投入中试或试产。1982年2月全国同位素会议上，进一步明确了我国原子能科学技术重点向民用转移为国民经济服务的方针，辐射加工这一新领域，受到各方面的重视，取得了新进展。

我校在六十年代就建立了射线应用研究室，开设了“辐射化学”课程，自编过讲义，并开展了辐射技术的科研工作。近来我校收到不少单位和个人来信，索取这方面的资料和讲义。考虑到目前国内外尚缺少系统介绍辐射加工技术的参考书籍，为了满足广大读者的需要，我们根据多年从事教学、科研工作的实践经验，和我校一些同志参加国际辐射加工会议、考察国外辐射加工进展情况及国内外学术交流过程中所收集的资料，并查阅了国内

外文献，组织编写了这本书。

在编写过程中，我们把重点放在“新”和“用”字上。一方面尽量介绍国内外的最新成果，另一方面对较为成熟的有前途的、经济效益显著且易于推广应用的项目和内容，则着重给予介绍。

本书由马瑞德主编。第一章由马瑞德执笔；第七章和第十章由高南执笔；第二章由潘治平（上海珊瑚化工厂工程师）、董良昶执笔；第十一章由董良昶执笔；第十二章由马瑞德、周良毅执笔；第三、四、五、六、八、九章由潘治平执笔。全书由马瑞德统一审阅修改。

本书第六章高分子辐射聚合一章在初稿完成后，原上海化工研究院刘钰铭同志提出了修改意见，特此致谢。

由于辐射加工牵涉面广，而我等学识有限，书中疏漏或错误之处，在所难免，欢迎读者批评指正。

马 瑞 德

一九八三年三月于上海科技大学

目 录

第一章 结 论	(1)
第一节 辐射加工的概念和兴起.....	(1)
第二节 辐射加工的特点和进展.....	(3)
第三节 我国辐射加工发展概况.....	(10)
第二章 基本原理	(14)
第一节 辐射化学的基本特征.....	(14)
第二节 γ 射线和高能电子与物质的相互 作用.....	(17)
第三节 过渡态活性粒子的形成及其经历.....	(24)
第三章 辐射剂量及其测定	(34)
第一节 剂量、剂量率、G 值.....	(34)
第二节 放射性强度.....	(39)
第三节 剂量的测定.....	(41)
第四节 剂量的计算.....	(62)
第四章 辐射源	(70)
第一节 辐射源的选择.....	(70)
第二节 放射性核素 γ 辐 射 源.....	(76)
第三节 低能电子加速器辐射源.....	(93)
第四节 X射线机及反应堆.....	(109)
第五章 辐射的防护	(114)

第一节	辐射防护的基本原则	(114)
第二节	辐射防护措施	(117)
第三节	辐射剂量的监测	(121)
第六章 辐射在 高分子材料 方面的应用——辐射聚合及其应用		
	应用	(129)
第一节	辐射聚合的机理及进展	(129)
第二节	丙烯酰胺的辐射聚合	(133)
第三节	乙烯、三氟氯乙烯、三聚甲醛的辐射聚合	(139)
第四节	甲基丙烯酸甲酯等单体的预辐射聚合与过冷态聚合	(145)
第五节	四氟乙烯—丙烯、丙烯腈(丙烯酸)—丙烯酸丁酯, 三氟氯乙烯—乙烯等的辐射共聚	(152)
第六节	复合材料的辐射制备	(158)
第七节	涂料辐射固化	(167)
第七章 辐射在 高分子材料 方面的应用——高分子材料的辐射改性		
	辐射改性	(174)
第一节	高聚物辐射交联机理与规律	(174)
第二节	高聚物辐射接枝方法与反应机理	(181)
第三节	辐射交联聚乙烯热收缩材料制造	(189)
第四节	辐射交联聚乙烯电线与电缆	(196)
第五节	辐射交联聚乙烯泡沫塑料制造	(199)
第六节	天然乳胶与硅橡胶的辐射硫化	(206)
第七节	氟塑料的辐射改性	(213)
第八节	离子交换膜的辐射制备	(220)

第九节	纺织品的辐射改性与加工·····	(227)
第十节	聚合物的辐射降解及其工业应用·····	(235)
第八章	食品辐射处理·····	(238)
第一节	辐射处理食品的历史和应用·····	(238)
第二节	辐射抑制发芽·····	(241)
第三节	食品的辐照杀菌·····	(247)
第四节	杀灭贮粮害虫及板栗害虫·····	(256)
第五节	推迟瓜果、蔬菜成熟期及改善食品质量·····	(261)
第六节	辐照食品的安全卫生性·····	(263)
第七节	辐照处理食品的优缺点及发展前途·····	(268)
第九章	环境污染物的辐射处理·····	(274)
第一节	概况·····	(274)
第二节	高能射线对生活污水及工业废水的处理·····	(275)
第三节	消化污泥的辐照处理·····	(280)
第四节	燃烧废气的辐照处理·····	(285)
第五节	固体废物的辐照处理·····	(289)
第十章	医疗用品辐射消毒·····	(298)
第一节	辐射消毒概况·····	(298)
第二节	辐射消毒原理和方法·····	(301)
第三节	辐射消毒的应用·····	(309)
第十一章	辐射加工在其它方面的应用·····	(313)
第一节	辐射有机合成·····	(313)
第二节	固相酶的辐射制备·····	(323)
第三节	控制释放药物的辐射制备·····	(333)
第四节	电子辐照在半导体上的应用·····	(339)
第十二章	辐射加工技术应用的可行性研究·····	(342)

第一节	辐射加工技术应用正进入成长期·····	(342)
第二节	可行性研究的意义、内容和特点·····	(345)
第三节	辐射加工技术应用的效益、需求分析与评价 ·····	(351)
附录一	主要元素的质能吸收系数 $\frac{\mu_{en}}{\rho}$ (厘米 ² /克) ···	(361)
附录二	本书主要符号表·····	(364)
附录三	一些常用的物理常数和变换系数·····	(367)
附录四	工业化和中试的高分子材料辐射制备项目表·····	(368)
附录五	国内外部分厂家生产的辐照加速器·····	(373)
附录六	各国辐照食品批准情况·····	(376)

第一章 绪 论

第一节 辐射加工的概念和兴起

近年来,在国际市场上出现了不少经过辐射加工或处理的商品,有用的,有穿的,也有吃的。如辐射处理过的电线几乎成了家用电器、电子计算机、飞机、汽车、空间工业、宇航通讯等内部必需用的接线。一般电线,金属外面高分子绝缘层只能耐热到 70°C ;而绝缘层经过辐照处理的电线耐热则可提高到 100°C 以上,这不仅大大改善电线的耐热性和耐腐蚀性,也提高了设备的可靠性,并有利于产品小型化。这种辐射处理电线还成了海上石油平台上要求耐风吹雨打,耐海水腐蚀,耐气候变化的接线必需品。目前有30多种经过辐射处理的蔬菜、水果、肉制品在20多个国家的商店里出售。国外很多医院已普遍使用经过辐射消毒过的针筒、输血袋,外科手术器械等医疗用品。可以说,经过辐射加工或处理过的产品,已经渗透到人们的日常生活中了。

辐射加工属于原子能和平利用的一个重要方面,是在对辐射应用大量研究中发展起来的一种新技术。所以讲辐射加工而不是讲辐射应用,就是说它已成为象热加工、化学加工一样是一种加工技术或生产手段。随着原子能工业的发展,提供越来越多的辐射源,通过它将为人们创造更多的新材料、新产品,从而为国民经济增加更多经济效益,所以辐射加工受到人们的普遍关注和重视。

我们讲的辐射,是指高能辐射或叫电离辐射,包括高能光子

和带电粒子（电子、质子、 α 粒子、裂变碎片）及快中子等。而辐射加工的应用，当前主要是限于二种类型的电离辐射——即核素放射源钴-60、铯-137和0.15-10Mev的电子束。

辐射加工的对象也很广泛。我们将注重讨论在工业上已较成熟的领域。概括地讲，所谓辐射加工或辐射处理，是利用放射源钴-60或铯-137，或加速器产生的 γ -射线或电子束，对被加工物体进行加工处理——主要是辐射制备新材料（特别是高分子材料）、食品辐射保藏、医疗用品辐射消毒、环境污染物辐射处理等的过程。

早在十九世纪末人们就发现了辐射引起物质变化的现象。如发现X射线 γ 射线等某些天然放射性元素的射线能使照像片感光，玻璃变色，空气中生成臭气等现象。第二次世界大战末期以来，由于原子能事业的发展，要建立反应堆和处理核燃料，就涉及到必须弄清高能射线对堆用材料、萃取剂、离子交换树脂等的作用机理和辐射稳定性问题，要寻找能耐高能辐射的材料，因而一门研究辐射与物质作用而引起化学变化的科学——辐射化学应运而生，而且得到很快发展。五十年代初在分子化学领域中发现了辐射交联和辐射接枝现象。它能大大改善材料的性能，这就引起了分子科学家和工业家对辐射应用的广泛兴趣，大量开展了对分子辐射化学的研究。随着辐射生物效应研究的深入，又发现高能辐射能杀灭危害食品的微生物、害虫和改变食品的新陈代谢，从而激发了人们开展利用辐射保藏食品的研究。六十年代是辐射加工的兴起时期，在大量开展研究工作的基础上，把某些成果投入了工业生产和商业化。聚乙烯绝缘层辐射交联，聚乙烯薄膜、管、板材的辐射交联，溴乙烷的辐射合成和有机玻璃的辐射聚合等是最早投入工业生产的项目。辐射食品如土豆、大蒜、洋葱、谷类、肉制品等在苏联等国被批准商业化。一些国家还专门

建立了医疗用品的辐射消毒工厂。六十年后期已有几十个国家建立了从事辐射应用和辐射加工的专门研究机构。日本原子能研究所专门成立高崎辐射化学研究所就是一例。

七十年代辐射加工技术得到了迅速发展。主要原因是辐射源的大量建立，核素放射源的建源技术已十分成熟，辐射加工用的加速器已成为工业设备，从而为辐射加工工业化创造了条件。据1982年统计，世界上用于辐射加工的大型钴源已有110座，1988年预计增长到182座。用于辐射加工的加速器，据1982年统计投入运用的有300台；1988年将增加到450台。投入生产的项目也迅速增加，六十年代十年中只有十项辐射加工产品投入生产；而1970年到1976年这六年中就有30多种辐射加工产品投入工业生产。例如，目前在近十个国家中都进行着各种辐射加工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射交联。

为推动辐射加工技术的开展，国际上学术活动也非常频繁。自1976年以来每二年召开一次国际辐射加工会议，交流这方面的学术研究新成果。1980年在东京召开的第三届国际辐射加工会议，我国有六位代表参加，并提出了论文。1981年在英国召开的国际橡胶、塑料辐射加工会议上，有人提到每年这方面的论文约有1200篇，用辐射加工的橡胶、塑料年产值约为10亿美元，年增长率约为20%。1982年10月，我国又派出代表参加了在南斯拉夫召开的第四届国际辐射加工会议。

第二节 辐射加工的特点和进展

辐射加工技术具有下列特点：第一、辐照过程不受温度影

响，可以在低温下进行，因此被辐照对象可以是气态、液态或固态。第二、辐照穿透力强，可均匀深入到物体内部，也可以在包装或封装好的情况下进行辐照。第三、容易控制，适于连续操作。第四、不必加其他化学试剂（如催化剂），能保证产品高纯度。第五、反应速度快，便于形成高效生产线。因此，辐射加工工业被认为是一种经济效益高，节约能源，节省人力，无公害或少害的新的加工体系。

有人把辐射加工的生产成本和所需能量与一般方法相比较，如图 1—1 和图 1—2 所示：

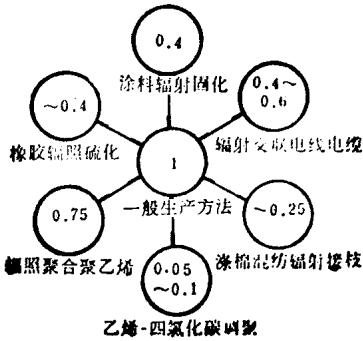


图 1—1 辐射加工生产与一般方法
生产成本比较（以一般生产方法成本为 1）

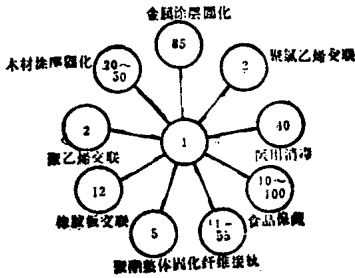


图 1—2 辐射加工法与一般生产方法所需
能量比较（以辐射法所需能量为 1）

辐射加工产品的价格较低，且逐年下降，富于竞争性。以美国辐射动力公司为例，其电子束装置，每千瓦小时的价格在1958年超过 4 美元，到1980年则降低至25—30美分。从下列几种加工产品，也可以看到辐射加工比一般热加工处理的价格便宜。

目前，辐射加工研究工作和中间试验十分活跃，面也很广，估计有150~300个中间试验在运转，发展中国家对此技术也十分积极，南斯拉夫、南非以及东南亚等国家都纷纷建立辐射源，并

结合本国特点,对天然资源进行辐射加工改性处理,如进行竹、木——塑料复合材料的研究,热带水果等食品辐射保鲜的研究等。我国台湾省的科技人员正从事木、竹与塑料复合材料,纸浆残渣——塑料复合体,炉渣——塑料复合体,蔗渣——塑料复合体作建筑材料应用的研制工作。

应 用 领 域		热 加 工 价 格	辐 射 加 工 价 格
1	聚乙烯交联电线 (600V4/0)	2.4美分/公斤	1.1美分/公斤
2	橡胶片的硫化	6.2美分/公斤	0.73美分/公斤
3	聚酯固化增强 1500公斤/小时	50美元/小时	12美元/小时
4	涂 层 固 化	9000美元/月	1600美元/月
5	食 品 保 存	3.7美分/公斤·天 冷 藏	0.04美分/公斤·次 0.5百万拉德
6	医疗器械消费	1.8美元/米 ³	40美分/米 ³ 2.5百万拉德

辐射加工新的应用领域也正在不断开拓中。如聚合物分子量的辐照调节,动物饲料的辐射消毒,捕集太阳能用的辐射聚合光学塑料,有机氟废物的裂解处理,生物功能物质的辐射固定化等。

辐射加工已渗透到生物能源开发,自然资源利用,环境污染物的处理和生命科学等研究领域。

据国外报导,利用辐射预处理和用低温辐射聚合固定化酵母等方法,对木屑、稻草等纤维素废料进行糖化发酵生产酒精可以

大大提高得率。从甘蔗残渣糖蜜，经辐照可制得草酸等有机产品。此外，从非石油资源的甲烷、一氧化碳和氢经辐射合成可制得醇、醛、酮等有机产品，这些项目正在研究中。

在环境污染物的辐射处理中，已研究成功用低能加速器辐照钢铁厂出来的废气，可除去二氧化硫和氧化氮气体。达到几个PPM，用 NH_3 水吸收还可制得硫铵和硝铵。

由于辐射加工不需添加其他化学试剂，可在低温下加工，产品可做得很纯，还可做到表面辐照或局部辐照，这对制备高分子材料表面具有血液相容性（抗凝血）和生物相容性，以及酶的固定化等生物医用材料，具有无比的优越性。

辐射加工技术应用于制备高分子材料、食品保藏、医疗用辐照消毒三方面最为活跃。

一、辐射制备高分子材料

辐照加工在分子领域中应用发展最快，产品也最多，特别是在辐射交联改性方面。我国目前的情况也是为此。现举一些典型例子：

（一）电线电缆绝缘层的辐照交联，这是高分子辐射加工产品中产值最大的一个。我国沿海开发石油的勘探台用的电线，80%以上都要求用辐射交联制备。据日本1978年报告，有十二家工厂有20台加速器，800千瓦功率用于生产这种电线，年产值6千万美元，估计年增长率为30%。

（二）聚乙烯辐射交联管、薄膜、聚乙烯薄膜和管材，经过辐照，拉伸能赋予材料热收缩性能并提高耐热性，可用于电缆的接头套管、电机的绝缘层，以及包装材料等，美、日等都已工业化。

（三）表面涂层辐射固化。涂料电子束辐射固化是涂料固化

的一种新技术或新方法,它是以电子加速器产生的电子束,对某种特定的涂料体系进行辐照后,使涂料发生聚合、接枝及交联等反应,最终形成三元网状结构从而使涂膜固化。电子束固化具有下列特点:

1. 常温或低温下即能固化,不受温度影响,不会引起涂膜形变。

2. 固化速度快,一、二秒就够了,因此生产速度快。

3. 占地面积小,只要有加速器和传送装置,不需要长的烘道和烘房。

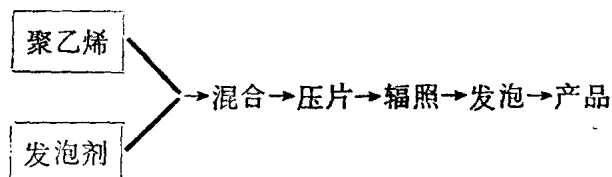
4. 采用高固体体系的涂料,没有溶剂挥发,可消除空气中溶剂分子的污染。

5. 操作方便,开机停机时间短,不需要烘炉升温和降温时间。

6. 涂层质量好,表面丰满,固化完全,硬度、光亮度高。

由于上述一些优点,涂料电子束辐射固化这项新技术受到人们的重视。六十年代后期,美国福特汽车公司首先将涂料电子束辐射固化用于汽车零件涂装。七十年代以来在表面装饰行业中又有了进一步发展。

(四) 聚乙烯辐射交联泡沫塑料,用辐照交联制备聚乙烯泡沫塑料的生产流程为



通过辐射交联可控制聚乙烯泡沫塑料的孔径大小,可生产出各种规格的光滑薄板,广泛用于汽车座垫填料,体育安全垫子,运动

衣着垫料，浮力短上衣和复合层压材料等。日本这一工艺较成熟，为出口专利，1979年产量为6000吨，约为全部聚乙烯泡沫塑料生产量的20%。

除上述典型产品外，在国外还生产丙烯酸木材，橡胶辐射硫化等几十种辐照加工产品。

二、食品辐照

用辐照处理食品以防止虫蚀、霉烂和发芽等，从而达到延长食品寿命和减少贮存中的损失，这是辐射加工的重要方面。目前世界上已有22个国家的卫生部门无条件批准或暂行批准对30多种辐射食品商业化。这些食品包括谷物、土豆、洋葱、大蒜、蘑菇、可可子、草莓、肉类半制品，鱼肉、鸡肉、鲜鱼片、虾、病人灭菌食物等。被批准食品种类最多的是荷兰，最早的是苏联。美国研究得最早投资最大，但批准的很少，只有面粉和土豆。美国政府主管机构的食品和药物管理局对辐照食品采取谨慎态度，但过于保守。而实际上在出口粮食、军需罐头、宇航员食品和病人食物等方面，早已应用辐照处理。去年美国召开了会议，正在积极改变保守态度。

1980年10月底，联合国粮农组织、国际原子能机构和世界卫生组织，组成的辐照食品安全卫生专家委员会通过一项重要建议：“凡是由一兆拉德（一百万拉德）剂量辐照过的食品。不会引起毒理上的危害，为此采用此法处理食品，不需再作毒性试验，至今约有95%采用辐照处理食品项目的剂量远远低于 10^6 拉德。”这将大大有利于减少人们对辐照食品是否安全卫生的疑虑，亦将推动食品辐照加工工业的广泛开展。

三、医疗用品及药物等的辐射消毒

医疗用品的辐射消毒在欧美已成为一新的消毒工艺。而 γ -