

原子輻射与聚合物

[英] A. 查理斯貝著

李世晉 張慰盛譯

科學技術出版社

內 容 提 要

本书綜述了許多关于輻射和聚合物材料的科学論著和短文,包括反应堆的原子輻射和高压的电子輻射在材料中所引起的变化,并全面地討論了新型聚合物材料的工业生产、反应堆的設计、輻射生物学和輻射化学以及固体物理学的基本研究。

本书可供从事核能研究的科学家和工程师以及利用这新技术以改进聚合物材料的化学家参考。

ATOMIC RADIATION AND POLYMERS

A. Charlesby

Pergamon Press Ltd.

原子輻射与聚合物

李世璿 張慰盛 譯

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可証出093号

上海市印刷三厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 787×1032 1/25 印张 21 17/25 插頁 6 排版字数 506,000

1963年12月第1版 1963年12月第1次印刷 印数 1—2,200

統一书号 13119·541 定价(十四) 3.20 元

序 言

关于材料中輻射效应的研究,虽然已进行了很多年,但直到最近才由科学与技术两方面的若干因素大大地激发了对本课题的兴趣。由核能发展为动力的过程中,必须经常寻觅耐輻射的材料,以供反应堆及有关工厂中强烈輻射場上的应用;而在化学工业中,由于这些輻射場可能引起結構材料的有用变化,因此则倾向于探索对輻射极为敏感的材料。凡材料暴露于高能輻射下,均能引起固体的物理和化学性质的剧烈变化而这些变化可加定量研究的,且曾在简单化学体系和较复杂生物結構之間,观察到輻射效应的許多有趣的类似,所以前一种效应常供作輻射生物学上所发生反应的指南。又因現在可以取得为数更多的强有力輻射源,例如放射性同位素或高电压加速器,也加速了研究进行的节奏。

輻射效应引起科学兴趣的迅速增长,这可由科学技术論文的发表增多、輻射研究学会的成立,以及专门科学杂志的出版而追溯之。輻射在工业上的应用也已经实现,这是在得到起始的基本发现后几年中才发生的,但其应用范围,多半仍取决于輻射的成本,而成本正在迅速降低中。这里我們可以看到,利用核动力工业的副产物放射性同位素,和电气工业所生产的电子设备之間的尖銳竞争。“材料与輻射效应丛书”,企图对该课题提供多方面的資料,本书即为其中第一卷。

我們经常发现,凡两种显然分歧的学科而結合得最早的,则其发展亦最迅速,这对輻照聚合物而言,实是十分真确的。聚合物科学在最近才被承认为具有本身方法、观点和发展前途的一門特殊科学,它占有固体物理学、物理化学及有机化学之間独特的地位,且与数学和生物学的某些分科发生了密切的关系。聚合物經暴露于輻射下而产生的化学变化,主要和低分子量化合物中所观察的相同,但由輻照所产生即使仅为輕微的化学变化,亦可引起物理性质上易加解釋的显明改变。輻射在聚合物科学上的利用,不仅提供了促进有用变化的新方法,且亦构成了高分子定量研究的一个有力工具。在温度較广泛的范围內,它具有在固体中感生反应的

能力,这就是这种技术的一个有价值特征。

在本书写作中,作者为了对极不同对象提供适当材料而面临着很大的困难。有一定水平的讀者,包括核物理学家、固体物理学家、有机及聚合物化学家、核能工程师以及輻射生物学家,每一讀者各要求不同的方向和重点;又由于其中所含基本反应的了解还不能和已发表的数据并列协调,以致在写作过程中,为着处理这些新材料而经过多次修改。最后采取的措施,即对許多已发表的实验材料加以评论和综述,然后按照现有的理论試行讨论。指望将来可得到对本专题处理较具选择性的书籍,从而获得更确定的結論。

本书内容的选择办法反映在各章标题的安排上。接在緒論后面,第二至第六章处理輻射与物质的相互作用、輻射源和剂量測定;第七至第十一章讨论长鏈聚合物的一般性质,特別讨论輻射对个别聚合物感生变化时經常所需要的那些定量特征;在闡明輻射对若干简单有机分子感生的变化(第十二章)后,以下各章(第十三至第二十章)簡述輻照聚合物在輻射下发生交联和降解的现有数据,这些資料多半根据实验性质而分列于各种聚合物的标题下;第二十二至第二十四章处理輻射感生含有鏈鎖反应的变化——聚合、接枝和聚酯的熟化;另一章(第二十五章)讨论聚合物溶液經輻照后直接和間接发生的效应;其次数章(第二十六至第二十九章)企图在理論上探討电离或激发(第三章所讨论的)的起始作用下,和前面数章所述可加直接测量的最后化学变化中所发生的各种反应,此处所讨论的理論范围十分广泛,即表示我們对其中所含真确历程尚未得到定論的尺度。关于低輻射强度下所发生的电导变化(不呈显明的永久变化)和极高强度下輻射損害的若干技术数据,則安排在第三十和第三十一章中。

作者对聚合物輻射效应的研究,早在倫敦皇家科技学院的学生时代开始感到兴趣,他曾由聚乙烯曝露于电子輻射下所呈熔化行为上观察到若干特殊现象。后来利用 Harwell 的完善设备得以繼續工作,然后将所获得的知識推广并应用于劍桥 Hinxton 电子管研究室中去。为着曾經在三个研究室——属于大学、政府和工业部門的——而激发了工作經驗,作者深切地向 G. I. Finch 教授、John Cockcroft 爵士和 F. P. Bowden

博士及其同事表示感謝，并向他的同仁和朋友們經常給予熱情和友誼的鼓勵、討論，以及有時嚴厲而常是適當和有益的批評表示謝意。本書的很多章曾經過他們嚴格的審閱，但最後重點的選擇當然仍由作者負其完全責任的。從長列的名錄中指出幾個姓名未免失當，但作者願意補充一句，這種合作實是在他研究工作上最感愉快的象徵，且必成為長久友誼的開端。

A. 查理斯貝

目 录

序 言

第一章 緒論	1
原子核和电子輻射源	3
基本反应	3
金属	8
共价和离子結構	8
分子結構	9
应用的範圍	11
第二章 輻射单位	15
每一粒子的能量	15
輻射的产額—— G 值	20
放射源的强度——居里	20
輻射通量的单位——倫琴和物理倫琴当量	21
能量沉积——拉特(RAD)	22
第三章 輻射与物质的相互作用	25
电子	27
X-射綫与 γ -射綫	38
质子和 α -粒子	47
快中子	48
慢中子	50
紫外光	51
电离的分布	52
第四章 核輻射源	57
核反应堆	59
冷却循环系統	67
短半衰期的气态裂变产物	68
燃料棒	70
放射性廢料	71
分离的裂变产物	72

放射性鈷和鉬	74
第五章 电辐射源	81
电压倍增加速器	82
静电发生器	84
共振变压器	89
綫性电子加速器	90
极高电压粒子加速器	95
X-射綫設備	96
第六章 剂量測定	100
絕对的測量	101
供作次級标准的硫酸亚鉄	102
他种化学剂量計	105
色度法	106
塑料中的变化	111
摄影法	111
反应堆中的剂量計	113
第七章 长鏈聚合物	116
聚合反应	118
均聚物的結構变化	121
結晶性	124
共聚物的結構变化	127
第八章 分子量分布	131
分子量分布的定义	132
第九章 交联网状体的性质	138
交联导致平均分子量的增大	142
凝胶点以下($\delta < 1$)的变化	144
开始凝胶化的剂量	145
可溶部分	146
交联对于彈性的效应	152
抗張强度	157
交联聚合物的溶脹	158
第十章 聚合物的降解理論	162
数均分子量的降低	164

vi 目 录

起始无规的分布	166
一般的关系	167
特性粘度的变化	170
第十一章 形成网状体的其他方法	173
缩聚反应	173
同时交联和降解	174
端联	177
键锁反应而成网状体	180
第十二章 有机分子中辐射感生的变化	184
烷烃类	186
第十三章 聚乙烯	200
交联的效应	204
结晶度的变化	215
化学变化	224
机械性能和电性能	239
第十四章 橡胶	259
早期的工作	260
未硫化橡胶的交联	261
硫化橡胶的辐照	267
辐射硫化橡胶的物理性质	271
合成橡胶	279
第十五章 聚苯乙烯	283
第十六章 聚硅氧烷	296
第十七章 其他交联聚合物	311
聚氯乙烯	311
聚丙烯酸酯	316
聚丙烯腈	318
尼龙	318
聚对-苯二甲酸乙二酯	320
聚丙烯	322
第十八章 聚异丁烯	324
辐射效应	325
第十九章 聚甲基丙烯酸甲酯	334

第二十章 聚四氟乙烯 (PTFE)	350
聚三氟氯乙烯	359
第二十一章 纤维素	362
葡聚糖	366
机械性能	366
第二十二章 聚合反应	371
辐射作为一种聚合引发剂	371
影响聚合速率的因素	373
辐射聚合的动力学	374
溶液聚合	384
固态聚合	385
乳液聚合	388
聚合物的产额	389
离子聚合	391
第二十三章 接枝与嵌段共聚物	398
本体与溶液接枝	402
辐射强度的效应	406
接枝和结晶性	410
聚合与接枝的比较	412
第二十四章 不饱和聚酯树脂的熟化	416
由链锁反应而生成网状体	417
辐射熟化和热熟化的比较	418
转变温度	420
聚酯网状体生成的动力学	421
不饱和聚酯的反应	425
辐射熟化的优点	428
第二十五章 聚合物在溶液中的辐照	430
稀水溶液中的降解	432
水溶剂中聚合物浓度的效应	434
有机溶剂中的降解	436
水溶液中聚合物的反应历程	438
第二十六章 辐照分子的反应	445
激发分子的行为	446

电离分子的行为	448
自由电子的命运	451
能量轉移	452
离子和分子的反应	454
第二十七章 自由基和离子的产額	459
自由基产額的測量	460
濃度和强度的效应	461
自由基产生的实验 G 值	463
与光化学的比較	466
自由基的分布	467
离子产額的測量	469
第二十八章 交联和降解的历程	472
聚合物中反应历程的理論	475
討論	487
第二十九章 輻射防护	498
內輻射防护	499
外輻射防护	502
輻射降解的防护	504
交联的防护	505
溶液中的防护	511
不飽和聚酯熟化的防护	513
輻射防护的历程	515
第三十章 电导的变化	519
第三十一章 聚合物在核反应堆中的使用	526
附录 无規交联而生成网状体的理論	537

第一章

緒論

核能在工业上极迅速的增长,已大量激发了对材料曝露于高能辐射下所观察到效应的兴趣。但有关这些变化的科学研究应归列到与核物理学中所考虑问题的不同领域中。核物理学中主要研究原子核结构、粒子的排列和相互作用,而对其与轨道电子或其他原子的结合则属次要的。这里考虑的大多数辐射感生的变化并不涉及个别原子核中的变化,而主要的对象则研究原子核和电子间相对重排及其对于物理和化学性质所发生的效应。这主题的许多特征与固体物理学以及辐射化学有密切关系,而某些问题则与辐射生物学中所研究的相类似。

高能辐射对于材料效应的初期研究,要比这些辐射性质及原子结合力的发现早许多年。

早在1815年, Wollaston 和 Berzelius 曾研究含有放射性元素的材料的热发光问题。十九世纪中叶,也曾探讨了自然界 α -射线对于矿物结构的干扰。1860年 Andrews 和 Tait 以及1873年 Brodie 曾报导了放电对于若干种气体的效应。1874年 Thenard 曾将乙炔气体在无声放电的影响下转变为固体或液体。在该世纪最后二十五年里, Berthelot 曾扩大这工作至大多数气体和气体混合物上,并下了结论,放电可引起化合物的分解和聚集,按照近代认识辐照聚合物行为的观点,这是一个惊人的推论。

由于发现放射性元素具有发射高能辐射(α , β 和 γ)的性质,立即导向了辐射对于材料效应的若干观察。1899年居里夫妇注意到玻璃和瓷器的赋色,且在1900年 Giesel 观察得水的分解及碱金属卤化物的赋色。Becquerel (1901) 曾对 β -和 γ -辐射效应与阳光所产生的效应进行了比较,还有许多研究工作者包括 Cameron 和 Ramsay (1907~1908), Usher (1910), Lind (1911) 以及 Wourtsel (1913~1919) 曾利用氦作为便利的

α -輻射源，並研究它對於若干簡單氣體的效應。Kailan (1917~1919) 研究了更具透入性的 β -及 γ -射綫對於液體如氯仿、四氯化碳、甲苯等的效應，關於這些初期工作已在 Lind (1921) 的經典著作中加以評論。

在 1924 和 1926 年之間出版了不少著作討論有關若干簡單烴類氣體（甲烷、乙烷、丙烷及丁烷、乙烯、乙炔等）的定量化學效應。這些工作是分別由美國 Lind 和 Bardwell，還有比利時 Mund 及其同事獨自利用氦的 α -輻射來進行的。尚有更多關於乙炔和數種液體及固體的定性研究結果則由 Coolidge (1925) 利用高達 250 千伏高壓源的陰極綫而獲致的，因此不含有任何的核變化。

在 1930 年以後開始發展對於長鏈聚合物的重視，並發現 X-射綫、 γ -射綫和中子輻射都能夠引發若干单体發生聚合，並借電子衍射研究若干種新發現的聚合物時指出，電子轰擊可產生熔化性質的變化，但這種工作的擴大主要受到該時所具有的功率輸出或輻射源的透入程度的限制。

在過去十年中，情形已發生了基本變化，適當的輻射源已便於取得，且輻射對於各種材料的效應也引起了迅速增多的興趣，在這同時，聚合物的研究已被認為是與有機化學、物理化學及固体物理學某些分科具有密切關係的一門特殊科學。這些有利條件都鼓舞了較早的發現迅速發展。

輻射對於塑料的效應，可從兩種特性來研究：產生某些損害性質的永久變化，或產生有益性質的變化。核反應堆中含有強烈的高能輻射場，掌握輻射損害結構材料的知識對於反應堆的設計極關重要，因為高功率的反應堆必須能夠供長時間的使用而無需補充以重要的結構組分。塑料在核能領域許多應用上起着重要的作用，且在各種輻射條件下關於有效壽命的資料已累積有極廣泛有用的數據。現在在努力發現能夠抗耐高輻射劑量而其物理性質變化最小的塑料。但若干種塑料在輻射下呈現很大變化，而在性能上也獲得了改進，因此有可能利用原子輻射作為改進塑料的一種方法。現在有兩個極不同的目標，一即發現極具耐輻射的聚合物或類似材料，另一即尋覓高度輻射敏感性而產生有益變化的材料。這兩方面具有一個共同的基本因素——即需要研究輻射影響材料的歷程並發現變更反應的方法。

聚合物的輻射處理雖然已受到較有機低分子的輻照更多的工業重

視，这并不是由于它們对于輻射反应具有任何固有的差別。而长鏈聚合物产生的化学变化和簡單有机化合物由类似輻射剂量所产生的效应，基本上并没有什么不同。这种聚合物研究的特殊意义，实与輻射感生的少量化学变化可在輻照材料的以后物理行为上产生极大变化的事实有关。

原子核和电子輻射源

在以前工作中，輻射系取得于两种不同的来源：即由天然放射性材料得到 α -、 β -和 γ -輻射；并由不含任何核反应的高电压設備直接或間接产生X-射綫或快电子。核源輻射与电子源輻射产生的效应并无基本上的差別，且在輻射工作上輻射源的适当选择系随实验条件，例如射束的透入性和强度、成本及取得(图1.1)等因素而定。

天然放射性材料的成本太昂，且不适合供大規模輻射计划的要求。設計供实验工作或生产动力或鈾的核反应堆已构成了强有力的混合輻射源，且利用这种輻射供应而进行很多实验工作。在这些反应堆作用中所产生的放射性同位素，也供应有用的高能輻射源，这种輻射源便于建立在远离反应堆的实验室中。再者，这类放射源也远較天然放射元素，例如鐳更为强烈，且几乎完全取代了它們供輻射的研究。較强烈放射源的供給，直接依赖于設計供动力生产的高功率核反应堆的发展及分离裂变产物的低廉方法。

加速粒子到几百万伏极高能量的电設備，能够供应强有力而极具伸縮性的輻射源。因为这类設備不依赖任何核变化而获得高能粒子，所以可以完全消除放射性的危險。大多数这类加速器产生的高能电子，可以直接供輻射研究，或使它冲击高原子序数的靶而产生可供同一目的的高电压X-射綫。多年来已利用較低电压的X-射綫設備，且可产生本书所述的各种变化，但由于电子能轉变为X-射綫的效率較低，所以能量輸出不高，从而导致了不切实用的长曝露時間。

基本反应

所謂“高能輻射”，一般包括快电子束或 β -粒子，和高能的較重粒子如快质子、快中子、 α -粒子及較高质量的荷电粒子，也包括电磁輻射如

4 第一章 緒 論

γ -射綫或 X-射綫等。由 γ -或 X-射綫所产生的效应最好认为是由于各別高能光子所引起的，因此它在本书中也可认为是一种粒子。这些各种形式輻射的共同性质，即每一粒子或光子荷載很大能量，其数量远較軌道电子和其原子核的結合能或原子相互間的結合能为大。但这些能量都常較影响原子核内部結合力所需要的为小。

由于每一粒子上所荷載的能量很大，使它能够透入試样中，并击潰原子間的結合力。最常发生的过程之一，即电离作用，是以入射高能粒子从其母原子或分子移除去一个电子而遺留下一个荷电的离子。这一种通过試样而产生离子的能力，即是高能輻射的一个特征，因此这里所考虑的輻射常指为致电离輻射。但电离并不是高能輻射和材料发生作用的唯一方式，也不必看作最重要的一个。为此理由，我們不如采用另一名詞即高能輻射或原子輻射，这意味着該种輻射能够影响个别原子的結構而不影响核結構。

由于粒子的高速度，輻射束中递次粒子間的距离远較每一粒子在其通过試样时所能发生影响的距离大得多。所以我們可将一束高能輻射看

做一系列独立的粒子，而每一粒子分別与它所通过介质的原子起反应。在通过介质之后，受到相同或不同入射粒子作用的各原子之間可发生次級反应。

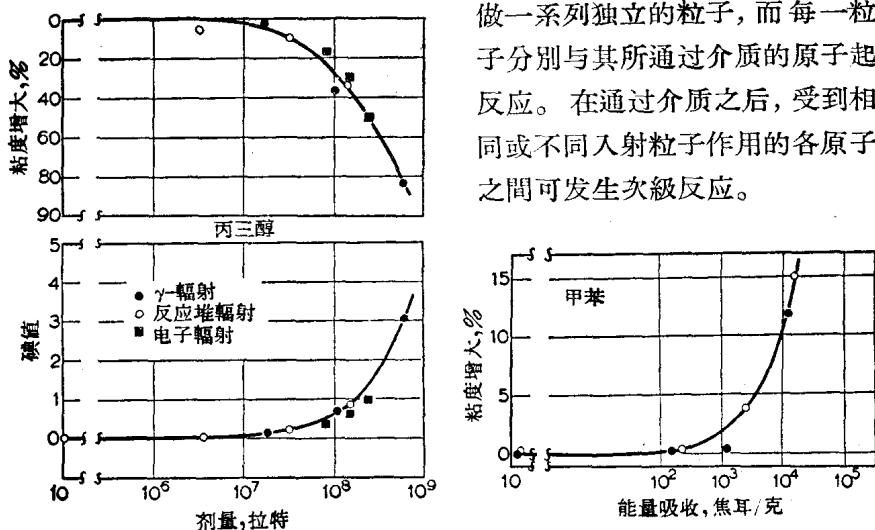


图 1.1 各种輻射对于丙三醇和甲苯的效应之比較

○ 反应堆輻射； ■ 电子輻射； ● γ -輻射

(根据 J. Saldwick, ONR Symposium Report ACR2, 1954)

当粒子通过固态、液态或气态介质时，每一高能粒子由于它与介质电子及核互起作用而损失能量，从而介质也发生了变化。我們主要所研究任何能量交换的基本历程包括如下：

(a) 电离——从其母核移去一个轨道电子而产生一个自由电子和一个阳电荷(电离的)原子或分子的过程。

(b) 激发——即一个电子被升高至高能级而仍与其母核相结合的过程。在这种情形下，原子或分子保持为中性。

(c) 附带或不附带有电子的核位移。

(d) 粒子为原子核所俘获并发生核结构的转变。

(e) 入射粒子或光子的散射及次级辐射的发射。

这些基本过程可以转向发生次级变化。例如由过程(b)所生成不稳定的核，在蜕变中又发射一高能粒子，这粒子又能激起电离、激发或核位移。又如在电离中发射的电子具有足够的能量亦可引起附近原子的次级电离和激发，直至它损失其大部分能量时为止，或然后为同一或另一原子核所俘获。在试样内部所吸收大量的能将降为热振动，并最后变成了热。

实际上，在这里所考虑的能量幅度内的辐射，均可与轨道电子起作用而损失其大部分能量，并产生了离子、自由电子及激发原子或分子。Seitz 和 Koehler (1955) 曾示出能量由其他路径仅损失 1% 的数值。当然，这比值将随入射辐射的类型和能量以及辐照材料的结构而定。

具足够能量的紫外光亦可引起激发，这效应的研究系属于光化学的范围。紫外光由于每一光子可资利用的能量常不足以引起分子的电离，所以不看做一种致电离辐射。又因引起电离所需要的能量往往极接近于一个紫外光子的总能量，以致发生了显明的共振效应，而当使用高能粒子或光子时则不至观察到这效应。不过，光化学与辐射化学中所产生的效应非常类似，由这些效应的详尽比较，可提供一个方法以区分由激发所产生的反应和含有电离的反应。

反应堆中所含的高能辐射是由数种类型的高能辐射所组成的，且由每一种辐射产生的效应有时难于区分。尚幸在这里讨论的大部分过程中所产生的变化，主要依赖于总吸收能量，而与辐射类型或其能量的关系

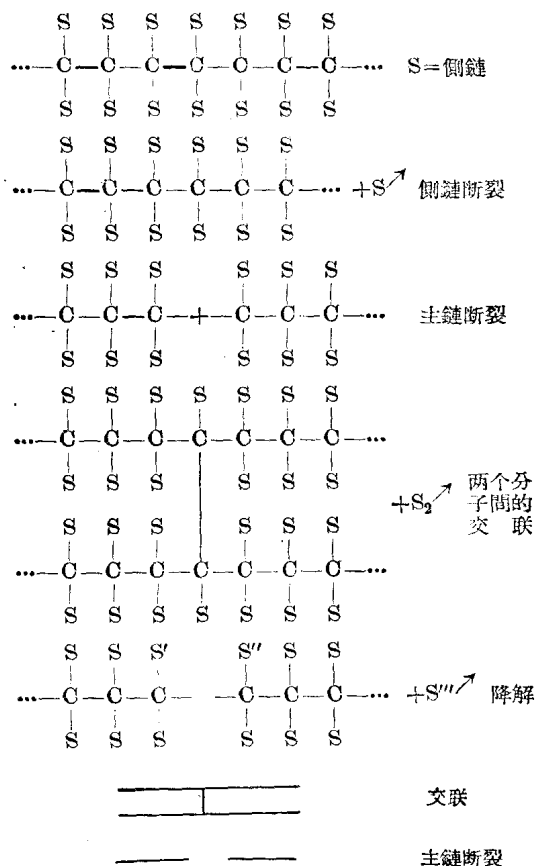


图 1.2 由側鏈斷裂而交联(S 指側基,例如氫)

与由主鏈斷裂而降解

在前一反应中,两个长鏈分子发生交联,而在后一反应中,一个长鏈分子产生两个較短的分

(此图目的仅指出这两种过程的一般特征而不说明其詳尽化学变化)

随存在或接近辐照材料中的原子类型而定。

电 离

X-射线通过空气时,可引起气体分子的电离,并使空气导电。在电离过程中,由分子除去的电子即被其他分子所俘获,从而产生了一个离子

不大。在若干程度上,这种简单关系亦可适用于气体的电离,在电离过程中每产生一离子偶,能量吸收变化很小。而在其他类型的反应中,入射辐射的特征则呈重要的影响。

核反应堆的辐射中含有热能中子,即具有和氫原子相似极低能量的中子。由于能量低,这些中子不能直接与电子或原子核相反应而引起电离、激发或核位移。因此它們不被看做一种高能辐射。但热能中子可为原子核所俘获(上列过程(d)),并产生了放射性同位素,而这同位素最后又发射一个能够引起电离、激发、或核位移的粒子或光子。一个慢中子为一个原子核所俘获的几率并发射一个高能粒子,系与該原子核的化学种类有关。因此核反应堆中慢中子通量的辐射效应,主要

偶：即損失了電子的荷陽電分子，和俘獲了電子的荷陰電分子。空氣中，生成每一離子偶所吸收的平均能量（以 W 表示）約為 34 電子伏（見第 18 頁）。這能量遠較使氧或氮分子電離所需要的能量大得多（見第 16 頁），其餘的吸收能量則損耗為電子激發和動能或變成熱。同時產生激發分子的數目不能加以測量，但估計在許多情況下總吸收能量大約為電離和激發所平分。

空氣中產生每一離子偶的能量吸收 (W) 顯然不隨輻射類型——重粒子、快電子、X-或 γ -射綫——或其廣幅能量而呈大變化，在許多其他氣體中，生成每一離子偶的能量吸收亦得到類似的數值。

很多在 α -轰击氣體的早期實驗工作中，曾研究在給定能量輸入下分子發生反應的數目。Lind 提出了離子叢集理論，按照這理論，由輻射生成的每一離子即為若干不帶電的氣態分子所包圍。離子產額即以 M/N 表示之，這就是指叢集中反應的分子數目 (M) 與給定輻射劑量所生成離子偶數目 (N) 的比率。

在液體和固體中，電離的測量由於隔鄰分子或原子的十分接近而變得複雜，因為這些分子或原子能夠和離子、自由電子以及激發原子或分子迅速發生反應。離子的初級產額不能直接加以測量，因此或可假定它和氣體中的數目相等，或假定適當的歷程而從其最後測量的產物中推導而得。

核變化和位移

在本書所考慮的變化中，核轉變不占主要的部分。當含有慢中子時，可產生放射性元素，且這些元素僅供作內部的高能輻射源。他種輻射例如快電子或 γ -射綫僅當其能量很高時，才能引起了核變化，這些能量一般遠較慣常供研究輻射對於材料發生效應的大得多。

在固體例如金屬中，由於自由電子的存在，不可能發生永久電離或激發效應。主要的輻射損害實可歸因於核與高能輻射粒子碰撞而引起的位移。產生這種位移所需要的能量系依賴於固體的結構和結合力的性質，實際上由碰撞給予原子核的平均能量系隨輻射類型、輻射能量、以及兩個碰撞粒子的質量比而定。

動量的守恒嚴格地限制了由快電子所能轉移到原子核的能量。例如