

# 聚合物辐射加工

〔日〕幕内惠三

著

31



科学出版社

[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

# 聚合物辐射加工

[日] 幕内惠三 著

徐俊 孟永红 译

孙家珍 校

科学出版社

北京

图字:01-2002-4466号

## 内 容 简 介

本书著者是日本著名的聚合物辐射化学专家幕内惠三。书中系统介绍了辐射加工的基础知识,精辟论述了辐射加工发展的历史和现状,着重讲解了聚合物的辐射交联、辐射接枝、辐射裂解与聚合以及辐射稳定性问题。此外,作者还对废弃物材料的再生利用、环境保护以及促进辐射加工产业发展的政策作了评述。

本书对于从事聚合物材料、辐射化学的研究人员,从事辐射加工的技术人员以及相关专业的大学、研究生有参考价值。

Original Japanese language edition written by Keizo Makuuchi and published by Rubber Digest Co. Ltd., Tokyo

Copyright © by Rubber Digest Co. Ltd., Tokyo and Keizo Makuuchi

Chinese translation rights arranged through Prof. Sun Jiazhen

### 图书在版编目(CIP)数据

聚合物辐射加工/(日)幕内惠三著;徐俊,孟永红译;孙家珍校. —北京:科学出版社,2003

ISBN 7-03-011106-0

I. 聚… II. ①幕…②徐…③孟…④孙… III. 高聚物-辐射-加工  
IV. O631.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 001554 号

责任编辑:刘俊来 王志欣 / 责任校对:宋玲玲

责任印制:安春生 / 封面设计:陈敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

陈海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2003年3月第 一 版 开本:A5(890×1240)

2003年3月第一次印刷 印张:7 3/4

印数:1—3 000 字数:232 000

定价:24.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

## 序

幕内惠三先生是日本原子能研究院高崎研究所特别研究员,几十年来一直从事辐射加工应用开发研究,多次受聘于联合国国际原子能机构(IAEA),曾先后在中国、印度尼西亚、泰国、马来西亚、越南、印度以及非洲和南美洲的许多国家指导辐射加工技术研究开发工作。他是一位资深的辐射加工专家,特别在高分子辐射交联、天然橡胶胶乳的辐射硫化、天然聚合物的辐射处理及对农作物的影响等领域有着很多创新成果。

幕内先生积几十年的工作经验,广泛收集了世界各国近20年来的文献及信息,于21世纪伊始出版了这本冠名为《聚合物辐射加工》的专著。这是该领域第一本全面论述辐射加工工艺及其原理的专著。全书著作风格简明扼要,信息广泛准确,从历史发展到现状展望都言之有据,客观地反映了当前世界辐射加工行业的现状。更难得的是作者列举了很多案例,用来说明某些辐射加工行业的兴衰历史。这是很有价值的,能够让初学的人员少走弯路。

因而,本书是辐射加工科技工作者很有价值的参考书,是辐射化学专业学生的良好教材。本书的出版必将有助于推动中国辐射加工行业的前进步伐。

辐射化学研究在中国已近40年,但是真正走上产业化道路还是改革开放以后的事。近20年来,辐射加

工业在中国已发展成为年产值几十亿的产业。从中国科学院长春应用化学研究所运用辐射加工技术成功研制热缩电缆附件开始,到实现工业化生产、建成长春热缩材料股份有限公司(简称长春热缩),乃至“长春热缩”于1997年在上海证券交易所上市,国内很多企业正在迅速崛起。辐射加工业在中国已经成为一个新兴的行业。相信幕内先生的这本书,对中国辐射加工的发展会有所裨益。

幕内先生很早就从事中日学术交流事业,曾多次热情接待过中国辐射化学界的友好访问学者。他和他所在的高崎研究所曾为中国辐射加工界培养了很多年轻有为的学者,为中日友好写下了浓重的一笔。

幕内先生的新书出版后,应我们请求,他慷慨地将原书无偿地供我们翻译成中文,以飨中国读者,这亦是我国辐射加工界一件幸事。

孙家珍

中国科学院长春应用化学研究所  
长春热缩材料股份有限公司

2002年7月10日

## 译者的话

这本书的日文书名是《聚合物的放射线加工》。日文中的“放射线”与中文的“放射线”或“射线”是同一个含义,指的是放射性核素不断地自发放射的带电或不带电荷的粒子,例如 $\alpha$ 和 $\beta$ 粒子、 $\gamma$ 射线等。各种类型的粒子加速器发明以后,不利用放射性核素也可以得到高能的带电荷粒子束。在辐射加工行业中使用最多的就是电子加速器。在我国,把利用射线与物质相互作用的物理效应、化学效应和生物效应来对物质和材料进行加工处理的手段称为辐射加工,而不叫放射线加工。然而在我国核医学领域,把利用放射线进行的治疗方法叫放射治疗,而不称为辐射治疗。所以这本书的书名按习惯译为《聚合物辐射加工》。

因为辐射的含义太广,译文中还保留了放射线这个词。辐射加工用的辐射不包括无线电电磁波、红外线和可见光这些能量较低的辐射,而是指那些从放射性核素或者加速器中产生的 $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 射线。它们具有很高的能量,与物质的分子或原子相互作用时,直接或间接地将分子或原子的电子打掉而使其电离。这类辐射又称为电离辐射,也是辐射加工中的主角。

我国辐射化学的研究始于20世纪50年代,60年代末70年代初就已取得了一批科研成果,但直到近10年才有了迅猛发展。据中国同位素与辐射行业协会的统计,我国已经建成钴源120座,其中设计容量在30万居里以上的有55座,另有工业用电子加速器49台。辐射交联热缩材料、辐射交联电线电缆、辐射固化、辐射灭菌和食品辐照均已形成一定规模的产业,辐射加工行业的年产值超过了70亿元。然而,到目前为止尚未出版过一本关于辐射加工专业的书。幕内先生的这本书系统介绍了辐射加工的基础知识,精辟论述了辐射加工发展的历史和现状,着重讲解了聚合物的辐射交联、辐射接枝、辐射裂解和聚合以及辐射灭菌涉及到的聚合物的辐射稳定性问题。最后的两章还对聚合物材料的再生利用和环境保护以及辐射加工的发展作了评述。这本书客观准确地论述了辐射加工产业发展过程中的成功经验和失败教训,文字简洁,论据充分。

本书由日本的著名辐射化学及辐射加工专家幕内惠三先生所著,徐俊和孟永红翻译,孙家珍教授校阅全书并作序。这本书对于从事聚合物科学、辐射化学、辐射加工研究的研究人员、技术人员以及相关专业研究生和大学生有一定的参考价值。

本书的出版得到科学出版社的支持,中国科学院长春应用化学研究所所长王利祥教授、长春热缩材料股份有限公司黄允炜总经理对本书的翻译和出版给予了热情鼓励和资金支持,并认为这是促进我国辐射加工产业发展的公益之举。博士研究生谢鸿峰及张志臻、于喜飞、王春秀、窦维宇、宋文玲、刘扬、锁力、杜娜等同志在本书的文字处理上付出了辛勤的劳动,译者在此一并致以深深的谢意。由于译者的日文水平有限,难免存在错误和瑕疵,恳请读者指正。

### 译 者

中国科学院长春应用化学研究所  
长春热缩材料股份有限公司

2002年7月10日

# 原 序

聚合物的辐射加工,是指用辐射方法制备聚合物或者对已有的聚合物进行改性。具体的工艺有辐射聚合、辐射交联、辐射裂解、辐射固化和辐射接枝等。日本的辐射加工是在1961年开始产业化的,它在制造耐热电线、发泡塑料、热收缩管和子午线轮胎等方面发挥了重要作用。辐射加工是一种不污染环境又节省能源的技术,因此有必要将它介绍给聚合物方面的专家。虽然前辈出版过优秀的辐射加工书籍,但多数都成了绝版。因此,需要有一本通俗易懂的,介绍什么叫辐射加工、它有什么特长、用在什么地方、还可能有什么应用等这样的书。三森总经理是聚合物专业杂志《ポリスダイジェスト》(《聚合物汇编》)的热心读者。在我接受他的邀请写一篇题为“胶乳过敏反应及辐射硫化”的文章时,他给了我期望已久的连载发表“聚合物辐射加工”的机会。还是由于三森总经理的好意,又将此连载作为《新聚合物选编之二》出版。

本书的目的在于促进辐射加工的普及,因此花费了较多的篇幅介绍应用得最多的辐射交联。同时,本书对尚未成熟的辐射聚合与实用例子较少的辐射裂解的相关问题也有论述,尽管篇幅比辐射交联少,但涉及到了为使其产业化所要研究开发的课题。本书还积极介绍了水凝胶、胶乳、多糖类的辐射分解和辐射加工在聚合物循环再利用方面的应用,这些都是从前出版的专著中没有触及的辐射加工新技术。与同类书不同的是,本书还论述了促进辐射加工技术普及的政策,希望能引起广泛的讨论,起到抛砖引玉的作用。然而由于作者的水平有限,恐怕叙述有疏漏,内容不统一,解释上亦或有不当,望读者不吝赐教。

在长达一年半的连载过程中,作者的经历亦苦亦乐,是许多先辈友人的支持与声援使本书得以出版。而且,在各方的协力下追补了更充实的资料,叙述部分的不足也得以完善。在此作者向他们表示深深的谢意。

幕内惠三

平成十二年二月十二日



# 目 录

序

译者的话

原序

<b>第 1 章 辐射加工概论</b> .....	(1)
1.1 序言 .....	(1)
1.2 辐射加工用的 $\gamma$ 射线源和电子加速器 .....	(3)
1.3 聚合物的辐射化学反应.....	(12)
1.4 辐射加工的生产能力.....	(14)
1.5 辐照技术及剂量的测定.....	(17)
1.6 放射线加工的优点.....	(17)
参考文献 .....	(18)
<b>第 2 章 辐射交联</b> .....	(19)
2.1 序言.....	(19)
2.2 辐射交联.....	(19)
2.3 影响辐射交联的各种因素.....	(24)
2.4 交联促进剂.....	(28)
2.5 有效利用辐射的特点进行交联.....	(31)
2.6 结束语.....	(34)
参考文献 .....	(35)
<b>第 3 章 辐射交联在塑料方面的应用</b> .....	(36)
3.1 辐射交联引起塑料物性的变化.....	(36)
3.2 在电线电缆方面的应用.....	(41)
3.3 热收缩管.....	(45)
3.4 发泡塑料.....	(47)
3.5 其他应用例子.....	(50)
参考文献 .....	(51)
<b>第 4 章 辐射交联在弹性体方面的应用</b> .....	(53)

4.1	序言	(53)
4.2	辐射硫化与加硫硫化	(54)
4.3	各种弹性体的辐射硫化	(57)
4.4	弹性体辐射硫化的应用	(63)
4.5	结束语	(69)
	参考文献	(70)
<b>第5章</b>	<b>辐射交联在胶乳方面的应用</b>	<b>(71)</b>
5.1	序言	(71)
5.2	胶乳辐射交联的机理	(72)
5.3	辐射交联胶乳薄膜的形成	(73)
5.4	天然橡胶胶乳的辐射硫化	(75)
5.5	辐射硫化设备	(86)
5.6	结束语	(92)
	参考文献	(93)
	补充资料:胶乳过敏反应及辐射硫化	(94)
<b>第6章</b>	<b>辐射交联在水凝胶方面的应用</b>	<b>(104)</b>
6.1	序言	(104)
6.2	聚合物水溶液的辐射化学	(105)
6.3	辐照各种聚合物水溶液产生水凝胶	(107)
6.4	改善水凝胶的物性	(113)
6.5	水凝胶在创伤被覆材料方面的应用	(117)
6.6	结束语	(119)
	参考文献	(120)
<b>第7章</b>	<b>辐射接枝聚合</b>	<b>(121)</b>
7.1	序言	(121)
7.2	辐射接枝聚合反应的控制	(123)
7.3	接枝聚合的表征	(127)
7.4	各种辐射接枝聚合	(130)
7.5	辐射接枝的应用	(134)
7.6	结束语	(137)
	参考文献	(138)
<b>第8章</b>	<b>辐射固化</b>	<b>(139)</b>

8.1	序言	(139)
8.2	辐射固化的历史	(140)
8.3	辐射固化用的低聚物和单体	(143)
8.4	辐射固化的应用	(149)
8.5	未来的辐射固化	(155)
8.6	结束语	(156)
	参考文献	(157)
<b>第 9 章</b>	<b>辐射裂解与辐射聚合</b>	(158)
9.1	序言	(158)
9.2	辐射裂解	(158)
9.3	辐射聚合	(168)
9.4	结束语	(173)
	参考文献	(174)
<b>第 10 章</b>	<b>聚合物制品的辐射灭菌及耐辐射材料</b>	(175)
10.1	序言	(175)
10.2	聚合物的辐射老化	(175)
10.3	辐射灭菌时发生的材料老化	(179)
10.4	耐辐射的聚合物	(191)
10.5	结束语	(193)
	参考文献	(193)
<b>第 11 章</b>	<b>再利用和环境保护</b>	(195)
11.1	序言	(195)
11.2	材料循环再生	(198)
11.3	化学再生	(201)
11.4	在自然环境下老化的聚合物	(206)
11.5	结束语	(212)
	参考文献	(212)
<b>第 12 章</b>	<b>现状及动向</b>	(214)
12.1	序言	(214)
12.2	聚合物辐射加工的现状	(214)
12.3	生物资源辐射加工的区域开发	(216)
12.4	新的辐射源——离子束	(220)

12.5 促进辐射加工产业化的方针·····	(230)
12.6 结束语·····	(231)
参考文献·····	(232)
附录·····	(233)

# 第 1 章 辐射加工概论

## 1.1 序 言

辐射技术与核电技术同为原子能和平利用这辆车的两个轮子,然而大众心目中似乎只有核发电技术。当然,在日本核电已经占总发电量的 30% 以上,对经济与社会的发展做出了贡献。与核发电这个超高层建筑相比,在人们的印象中辐射技术好似 20 世纪 30 年代建造的小木屋。可是,按经济规模则正好相反。据 1997 年度对放射线利用和原子能发电经济规模的调查,原子能发电的销售额约为 57 000 亿日元,而放射线利用达到了 85 000 亿日元。此处所指的放射线利用,有医学、工业和农业三个领域。医学放射线利用的经济规模是患者支付的与放射线相关的费用,约 12 000 亿日元。工业利用指的是以放射线为主要手段,工厂生产的产品售价,约 73 000 亿日元(第 12 章中有详细记载)。农业利用的经济规模为 176 亿日元。总而言之,这里可以清楚表明,放射线利用对国民经济的贡献在原子能发电之上。如果还用建筑物来比喻,那么放射线利用与原子能发电是一对并列的超高层建筑。

日本在原子能利用的初期就着手研究放射线的利用。如表 1.1 所示,辐射在工业、农业、医学以及理论研究中都得到广泛应用。日本同位素协会对产生辐射的几种应用设备进行了统计,据 1997 年公布的结果,日本治疗用的同位素装置有 948 台,加速器 512 台,几乎所有的都用于肿瘤放射线疗法。

放射线在工业上主要用于工业材料、机器、部件内部结构非破坏检查,利用同位素的有 998 台检测装置。同时工业上使用的同位素测厚计有 2 775 台,位高计 1 432 台,密度计 939 台,水分计 150 台,气相色谱仪 5 637 台,硫磺分析仪 287 台,为保证日本产品的高质量作出了贡献。

在农业领域,利用  $\gamma$  射线改良品种,已开发出抗风防倒伏的水稻、抗黑斑病的梨。辐射在虫害防治方面也有应用,如经辐照使害虫不育化后放回自然,此种雄性受精卵在发育过程中就死亡,从而防止了害虫的繁

表 1.1 放射线的各种应用

应用领域		应用实例
工业应用	辐射加工	耐热电线、轮胎、发泡塑料、热收缩管、医疗器具辐射灭菌
	非破坏检查	压力容器、结构材料内部构造及缺欠的检查
	工程管理	厚度计、密度计、位高计
农业应用	品种改良	梨、水稻、大豆、大麦、香蕉
	害虫防治	瓜实蝇、虹果大实蝇
	食品辐照	防止马铃薯发芽
医学应用	诊断	X 光透视、X 光照相、X 光 CT
	治疗	癌、甲状腺损伤、脑肿瘤的治疗
科学应用	研究	X 射线结构分析、科学反应跟踪、物质迁移的追踪
	分析	微量元素分析、年代测定

殖。利用这个办法消灭了本土和一些岛上的害虫,使农产品得以上市。

尽管放射线的利用对人民的的生活和经济做出了巨大的贡献,但人们对其却知之甚少。特别对于许多用辐射加工方法生产的与人民生活密切相关的产品,也几乎没有人知道它们是用辐射加工生产的。例如普及程度到了每两个人就有一辆的轿车上的轮胎、耐热电线、绝热材料、减震材料,人们也不知道是用辐射加工的方法生产的,甚至轮胎商店的店员也不知道子午线轮胎大部分是用电子加速器处理的。但是,今天在工业上使用放射线发生装置正如使用机器人和高温加热一样逐渐普及。

日本原子能研究院的高崎研究所,自 1963 年创立以来与企业、大学以及国外的研究机构共同开展聚合物辐射加工研究,一部分研究成果已经向产业界转让技术,在国内外受到高度评价。但是,放射线加工仍要进一步普及的可能性我看也成了秘密。本书介绍辐射加工在塑料、橡胶弹性体方面的应用以及新的发展领域,特别要以至今取得的技术转让经验为基础,以高分子技术人员为对象。全书分为以下几章:

- 第 1 章 辐射加工概论
- 第 2 章 辐射交联
- 第 3 章 辐射交联在塑料方面的应用
- 第 4 章 辐射交联在弹性体方面的应用
- 第 5 章 辐射交联在胶乳方面的应用
- 第 6 章 辐射交联在水凝胶方面的应用

第 7 章 辐射接枝聚合

第 8 章 辐射固化

第 9 章 辐射裂解与辐射聚合

第 10 章 聚合物制品的辐射灭菌及耐辐射材料

第 11 章 再利用和环境保护

第 12 章 现状及动向

第 1 章作为辐射加工的概论,着重讲解辐射利用的基础知识、辐射利用的现状、作为工具的辐射发生装置以及辐射高分子反应的概要等。

## 1.2 辐射加工用的 $\gamma$ 射线源和电子加速器

能直接或间接使空气电离的射线约有 3 000 种,其中放射线加工使用的有  $\gamma$  射线和电子束。尽管也研究过利用 X 射线的方法,但尚无实施的例子。日本法令关于放射线的规定不包括能量小于 1MeV 的电子,但放射线加工中仍然使用。

$\gamma$  射线源主要是 Co-60,特殊情况下使用 Cs-137 源。产生电子束的电子加速器种类繁多,按电子的能量分为:极低能电子加速器(150keV 以下),低能电子加速器(150keV~1MeV),中能电子加速器(1~5MeV)和高能电子加速器(5~10MeV)。普通型电子加速器与电视机显像管的比较如图 1-1 所示,加热灯丝产生的热电子在电场下加速。电视机中阴极显像管的加速电压为 24kV,而电子加速器的加速电压与用途有关,一般为 50kV~10MV。

$\gamma$  源输出的能量决定于源的大小,100kCi 的 Co-60 源的功率为 1.48kW。电子加速器的能量是加速电压与束流的乘积,有功率为 500kW 的加速器。 $\gamma$  射线穿过物质时其强度以指数形式衰减,而电子穿过水时衰减的情况如图 1-2 所示。 $\gamma$  射线的穿透力很强,对于大源,使  $\gamma$  射线强度减少一半的水深度为 20cm,减到 1/10 时的水厚度为 70cm。电子束的穿透能力比  $\gamma$  射线低得多,而且决定于加速电压。1MeV 电子束在水中的穿透能力约为 4mm。Co-60 源的  $\gamma$  射线剂量率决定于与源的距离,最大也就是 20kGy $\cdot$ h<sup>-1</sup>左右。电子束的剂量率与输出电子窗口的距离有关,最大可达每秒几十万戈瑞。

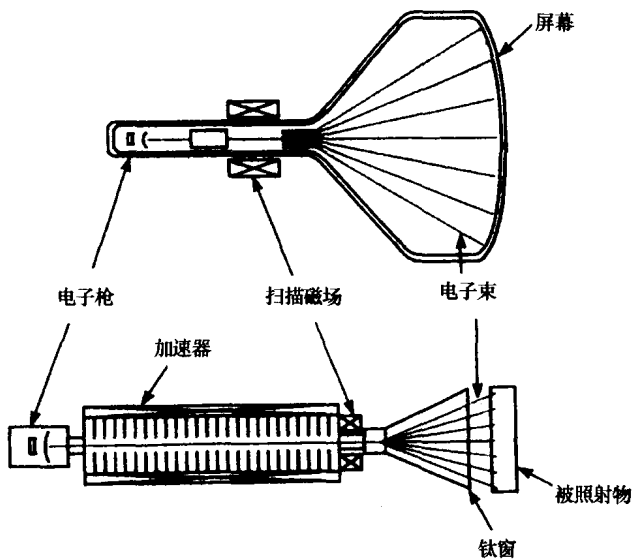


图 1-1 电视机显像管和电子加速器

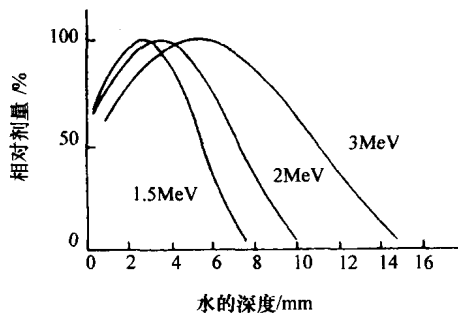


图 1-2 电子束在水中衰减

$\gamma$ 射线源向 $4\pi$ 立体角即四面八方辐射能量,而电子束则是向一定的方向发射。打个比方, $\gamma$ 射线好像五月的濛濛细雨,电子束则好像倾盆大雨向局部地方注入大量能量。这个特点也就决定了 $\gamma$ 射线与电子束应用的不同领域。 $\gamma$ 射线适用于辐照厚重的产品,电子束适合于处理大量薄的片材。



### 1.2.1 Co-60 辐射源

把稳定的同位素 Co-59,放在反应堆中用中子辐照就能得到 Co-60,再用两层不锈钢筒封装后就可以使用。其半衰期为 5.3a,每月衰减1%,每年衰减12%。表 1.2 列出了日本的大钴源辐照设备。除了北海道的JA 士幌源用来辐照马铃薯抑制发芽以外,其余均用于医疗器具的灭菌。日本原子能研究院高崎研究所、日本同位素协会甲贺研究所都有大规模的研究用辐照设备。此外,大学中用于研究的还有大约 35 个较小的源,总装源量为 20MCi 的 Co-60。

表 1.2 工业用  $\gamma$  射线辐照装置

企业名	所在地	开设年	主要使用目的
ラジエ工業(株)	群 马	1972	
3 座源		1985	
		1997	接受委托辐照
JA 士幌	北海道	1974	防止马铃薯发芽
テルモ(株)	山 梨	1983	
2 座源		1983	本公司制品的辐射灭菌
(株)コーかアイソープ	滋 贺	1987	接受委托辐照
(株)JMS	広 岛	1987	本公司制品的辐射灭菌
(株)ニッシヨー	秋 田	1988	本公司制品的辐射灭菌
旭メディカル(株)	大 分	1988	本公司制品的辐射灭菌
日本照射サーピス(株)	茨 城	1997	接受委托辐照

图 1-3 为近期开始运行的日本辐照服务中心的辐照设备。用纸箱装着的待辐照物由传送带连续地送入和运出 Co 源,照完的产品再用车拉走。

可以大量供给 Co-60 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。Co-60 源的辐射强度随时间的延续而衰减,为了维持该源的生产能力,必须定期补充 Co-60。日本 Co-60 输入量如图 1-4 所示。日本每年从 Nordion 公司进口 Co-60 2~3MCi。Co-60 的价格约为  $1.5\sim 2.5 \$ */\text{Ci}$ ,还要加上放射性物质的运输费用。

\* \$ 表示美元。本书以下同。