



电子束

固化涂料及应用

DIANZISHU GUHUA TULIAO JI YINGYONG

主 编 曾晓鹰 詹建波 余振华
副主编 李 赓 黄立朋 薛守成

电子束固化涂料及应用

主 编 曾晓鹰 詹建波 余振华
副主编 李 赓 黄立朋 薛守成

 天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

电子束固化涂料是新近发展起来的能量固化涂料品种,具有节能、环保、生产效率高的特点,目前主要应用于印刷及包装领域,但国内的电子束固化涂料应用还有待进一步推广。

本书围绕电子束固化涂料技术及应用,分别简要介绍了辐射加工技术基础、电子加速器原理、涂料技术基础、印刷及包装技术基础、电子束固化涂料的主要原材料及配方等方面的内容,是一本涉及专业比较宽泛的实用性技术参考书。本书中还引用了许多实用的电子束固化涂料的专利文献,特别适合于电子束固化涂料的开发、应用领域的技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

电子束固化涂料与应用/曾晓鹰,詹建波,余振华主编. —
天津:天津大学出版社,2014.6

ISBN 978-7-5618-5101-2

I. ①电… II. ①曾… ②詹… ③余… III. ①涂料—
电子束固化 IV. ①TQ630.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 129210 号

出版发行 天津大学出版社
出 版 人 杨欢
地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)
电 话 发行部:022-27403647
网 址 publish.tju.edu.cn
印 刷 天津大学出版社有限责任公司
经 销 全国各地新华书店
开 本 185mm × 260mm
印 张 15.5
字 数 399 千
版 次 2014 年 12 月第 1 版
印 次 2014 年 12 月第 1 次
定 价 50.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换

版权所有 侵权必究

目 录

绪论	(1)
第1章 辐射加工基础	(4)
1.1 辐射化学及辐射加工	(4)
1.1.1 概述	(4)
1.1.2 常用术语及概念	(5)
1.1.3 放射性同位素辐射源	(9)
1.1.4 电子加速器辐射源	(10)
1.1.5 辐射加工的特点	(11)
1.1.6 辐射加工的应用	(13)
1.2 辐射化学反应的基本原理	(19)
1.2.1 辐射电离产生的活性物种	(19)
1.2.2 辐射引发的聚合反应	(22)
1.3 小结	(31)
参考文献	(31)
第2章 电子加速器	(32)
2.1 电子束动力学基础	(32)
2.1.1 电子在电磁场中的运动	(32)
2.1.2 带电粒子在电磁场中的能量	(34)
2.1.3 带电粒子束的基本特征	(35)
2.1.4 电子束的受力分析	(36)
2.2 电子加速器的基本组成	(37)
2.3 电子加速器的分类	(38)
2.3.1 高压加速器	(38)
2.3.2 高频加速器	(43)
参考文献	(47)
第3章 涂料技术基础	(48)
3.1 涂料分类及其组成	(48)
3.1.1 释义	(48)
3.1.2 涂料的组成	(49)
3.1.3 涂料的分类	(87)
3.2 油墨	(95)

3.2.1	连接料	(95)
3.2.2	着色剂	(101)
3.2.3	助剂	(103)
3.3	电子束固化涂料	(104)
3.3.1	电子束固化涂料简介	(104)
3.3.2	电子束固化涂料的应用领域	(105)
3.3.3	电子束固化涂料的组成	(107)
3.3.4	电子束固化涂料的发展	(108)
	参考文献	(110)
第4章	电子束固化涂料配方	(117)
4.1	齐聚物	(117)
4.1.1	丙烯酸环氧酯	(117)
4.1.2	丙烯酸酚醛环氧酯	(119)
4.1.3	环氧化油的丙烯酸酯	(120)
4.1.4	改性丙烯酸环氧酯	(120)
4.1.5	聚氨酯丙烯酸酯齐聚物	(124)
4.1.6	聚酯丙烯酸酯	(134)
4.1.7	聚醚丙烯酸酯	(140)
4.1.8	不饱和聚酯	(141)
4.1.9	丙烯酸树脂齐聚物	(142)
4.1.10	可电子束固化的有机硅丙烯酸酯	(144)
4.1.11	水性电子束固化体系	(145)
4.2	活性稀释剂	(148)
4.2.1	单官能度活性稀释剂	(149)
4.2.2	双官能度活性稀释剂	(151)
4.2.3	多官能度活性稀释剂	(152)
4.2.4	特殊功能的活性稀释剂	(152)
4.3	电子束固化涂料配方原则	(154)
	参考文献	(155)
第5章	电子束固化包装材料	(156)
5.1	包装及印刷概述	(156)
5.2	包装材料	(157)
5.2.1	木质包装材料	(157)
5.2.2	纸质包装材料	(158)
5.2.3	塑料	(160)
5.2.4	金属材料	(161)

5.2.5	玻璃及陶瓷包装材料	(161)
5.2.6	复合包装材料	(162)
5.3	真空镀铝包装材料	(163)
5.3.1	真空镀膜技术	(163)
5.3.2	真空镀铝纸	(166)
5.4	包装材料的印刷	(168)
5.4.1	常用的印刷方式	(168)
5.4.2	与承印物配套的印刷方式	(170)
5.5	包装中的电子束固化材料	(172)
5.5.1	层压包装材料	(172)
5.5.2	电子束固化压敏胶	(176)
5.5.3	包装中的电子束固化涂料及油墨	(181)
5.5.4	电子束固化促进剂	(186)
5.5.5	电子束诱导接枝	(187)
5.5.6	涂料及油墨用新型能量固化单体	(187)
5.5.7	包装印刷中电子束固化设备的布置	(189)
	参考文献	(192)
第6章	电子束固化木器涂料及木材增强	(197)
6.1	电子束固化竹木涂料	(197)
6.2	电子束固化地板涂料	(199)
6.2.1	强化地板及涂层	(199)
6.2.2	生物基地板涂料	(201)
6.2.3	脲基甲酸酯改性聚氨酯树脂地板涂料	(206)
6.3	电子束固化木器粉末涂料	(207)
6.4	电子束固化聚硅氧烷环氧树脂涂料	(208)
6.5	电子束固化丙烯酸环酯木器涂料	(209)
	参考文献	(211)
第7章	电子束固化磁性介质涂层	(213)
7.1	磁记录的基本原理	(213)
7.2	磁记录媒介的结构组成	(213)
7.3	电子束固化在磁记录媒介各涂层中的应用	(214)
7.3.1	非热固化磁性涂层的制备	(214)
7.3.2	低磨损防静电覆层的制备	(217)
7.3.3	低厚度磁带的制备	(219)
7.3.4	表面平整纸质磁卡的制备	(220)
	参考文献	(220)

第8章 辐射防护	(222)
8.1 电离辐射对人体的作用	(222)
8.1.1 电离辐射对生物体的作用	(222)
8.1.2 辐射对人体的危害	(223)
8.2 辐射防护标准和原则	(226)
8.2.1 辐射防护标准	(226)
8.2.2 辐射防护原则和防护方法	(227)
8.3 辐射剂量监测及评价	(228)
8.4 安全与事故管理	(229)
8.4.1 辐射加工场所的建设	(230)
8.4.2 工作人员管理	(230)
8.4.3 安全管理规章制度	(231)
8.4.4 放射事故管理	(231)
参考文献	(232)
附录 包装及烟包行业内的主要检测标准及检测方法	(233)
附录1 包装及印刷与原材料相关的标准	(233)
附录2 测试标准	(234)
附录3 卫生安全标准	(237)
附录4 与烟草用纸相关标准	(238)
附录5 与包装膜相关的标准	(239)

绪论

电子束固化技术已经进入人们生活很久了,但多数人对这一技术还很陌生。一直以来,粒子加速器是基础物理学、核技术等科学技术领域的科学家和技术人员才接触的东西,离开常人的生活很遥远。随着科学技术的发展,原来制造加工过程复杂、控制体系庞大、造价极昂贵的粒子加速器正在小型化、定型化和价格低廉化。粒子加速器,尤其是电子加速器正加速进入民用工业领域,用“旧时王谢堂前燕,飞入寻常百姓家”来形容电子加速器的发展与应用不算过分。西方发达国家自 20 世纪 60 - 70 年代就已经开始建立并运转电子加速器的小型商业化设施,至 80 - 90 年代,世界范围内的电子加速器装置已经很普遍,目前全世界正在运行的电子束辐射加工装置已近 2 000 套。美国、俄罗斯、日本、法国、比利时、德国等多个国家都能够生产制造电子加速器。

加速器装置在数量上大发展的同时,产品质量也在不断得到改进。加速器结构变得越来越紧凑,操作性更好,维修更方便,长期运行的稳定性和可靠性、设备的自动化及智能化水平都得到极大提高,加速器装置正朝系列化、专门化和规模化的方向发展(表 0-1 所示为 ESI 公司的电子束固化系列产品)。各国都在不断推出新型高效的电子加速器装置。例如人们开发了手电筒式的 50 kV 加速器,还有专门应用于油墨、涂料、层压胶黏剂辐射固化的电子帘加速器。法国帕莱索技术研究所成功开发了桌面型的电子加速器,该加速器仅有一张餐桌大小,除了体积小之外,其电子束流的能量也很容易控制。美国则开发了宽束机,最大窗宽可达 3 200 mm,这种加速器产生的宽网状和高剂量的电子束流使生产效率大大提高,应用范围也更广。俄罗斯则开发了环形加速器,其特点是易安装、易操作、能耗低、运行成本低、能量转换效率高、束能量和功率可调节范围大、自动化程度高,可应用于医疗用品的消毒灭菌、种子照射、聚合物辐射交联等领域。美国、日本、俄罗斯等都还在继续开发更高效的电子加速器。

我国在电子加速器的辐射加工领域也已经取得长足的进步,目前已经装机的电子加速器装置近 200 套,多数为国外引进装置,但也有一部分是国内自产。我国电子加速器的研制单位超过 10 家,主要包括上海应用物理研究所、江苏达胜加速器制造有限公司、中国原子能科学研究院、无锡爱邦辐射技术有限公司等。电子加速器除了在医疗、生物、农业等领域中广泛使用外,还在聚合物辐射加工(包括辐射交联、辐射固化、辐射硫化、辐射降解以及辐射接枝等)领域取得了显著的发展,尤其在印刷包装行业,将电子束固化与真空金属镀膜相结合,生产高档的真空镀铝纸,应用于香烟、食品、饮料、保健品、药品、电子消费品的包装,大大提升了我国的包装水准,不仅获得了良好的市场认同和经济效益,并且在节能、环保方面发挥了重要作用。

表 0-1 ESI(Energy Science International)公司的电子束固化系列产品

装置型号	辐照宽度 /mm	最高印刷速 度/(m/min)	最大固化 厚度/mil	电源电压 /kV	设备尺寸/ (in × in × in)	适用印 刷机型	固化应用领域	特点
FlexoBeam	600 ~ 1 650	500	1.2	70 ~ 125	5 × 6 × 6	卷筒胶印	油墨、涂 料、胶黏剂	最廉价的 EB 固化机
Ezcure-CR	600 ~ 1 650	400	1.2	70 ~ 125	5 × 6 × 6	卷筒胶印	油墨、涂 料、胶黏剂	适用于薄的 可延展卷材的 高速固化机
Ezcure-LP	600 ~ 1 650	500	1.2	70 ~ 125	5 × 6 × 6	卷筒胶印	油墨、涂 料、胶黏剂	最廉价的高 速胶印固化机
Ezcure-DF	600 ~ 1 650	500	1.2	70 ~ 125	5 × 4.5 × 6	卷筒胶印	油墨、涂 料、胶黏剂	最紧凑的高 速胶印在线固 化机
Ezcure-FC	600 ~ 1 650	500	1.2	70 ~ 125	5 × 4.5 × 6	卷筒胶印	油墨、涂 料、胶黏剂	专为厚板材 印刷设计
Ezcure-LS	600 ~ 1 650	200	0.8	95	5 × 4.5 × 6	凹版,柔版	油墨、涂 料、胶黏剂	入门级 EB 固 化机
Ezcure-SF	600 ~ 1 650	500	1.2	70 ~ 125	5 × 4.5 × 6	凹版,柔版	油墨、涂 料、胶黏剂	适于凹版、柔 版印刷的最快 速、最低电压 的 EB 固化机
Ezcure-Lab	155	15	1.2	70 ~ 100	130 × 156 × 178 (cm × cm × cm)	—	所有	试验室用小 型 EB 固化机
ElectroCure	600 ~ 3 500	1 000	1.6	70 ~ 300	—	所有	所有	ESI的旗舰型 产品,拥有 40 年的历史

注:mil(密尔)表示千分之一英寸,适用于涂层或油墨厚度的计量单位,换算成涂布量时 1.0 mil 大致相当于 25 g/m² 的涂布量。

但是,与国内电子束固化技术迅猛发展不相适应的是,该领域的专著很少。目前能够查阅到的为数不多的几本关于电子加速器的专著,基本都是偏重基础理论,而与工业生产实际应用相结合的著作很少。技术人员对电子束固化知识的获得,主要通过在生产实践中接受实用性培训,或者在介绍 UV 固化或 γ 射线辐射加工的书籍中获得凤毛麟角般的关于电子束技术应用的介绍。但同时我们也欣喜地发现,专家和学者们正在关注电子束的实际应用和推广。2012 年,中国质检出版社出版了史戎坚主编的《电子加速器工业应用导论》,就是一个很好的开头,相信类似的专著会不断涌现。

近年来,立足于电子束固化技术的实际应用,我们几个从事烟草、包装、造纸、印刷的同道企业,在真空镀铝纸、电子束固化涂料及油墨等领域开展合作,并取得了显著的进展。在这些年的实际工作中,我们认识到业界迫切需要一本关于电子束固化涂料的专业性书籍,为该领域内的从业者提供必要的入门级的知识准备。基于此良好愿望,我们组织几位直接参与该项工作的同人共同编撰了这本《电子束固化涂料及应用》,希望能够起到抛砖引玉的效果,从此能够有更多的专家、学者和同人们来共同推动我国电子束固化技术的发展。

事实上,这本书编写起来并不顺利。我们所涉及的领域是一个跨学科的应用领域,我们的工作实际包括包装、印刷、涂料、油墨及电子束固化等多个科学及技术领域,这些领域的联系十分紧密,以至于我们的从业人员在工作过程中对各方面的知识都要有所了解,否则对技术开发或生产实践中遇到的问题考虑就免不了失之偏颇。所以,在编撰这本书的时候,也正是出于行业实际应用的需要,我们将上述几个方面的基础知识都涵盖其中。希望在相关领域中的从业者能够通过这一本书,尽可能多地获得必要的帮助和技术支持;即使不能完全解惑,也希望能够从中发现更多可以获得帮助的资源。

本书的第1章主要介绍了辐射加工的基础知识,涵盖辐射加工的基本概念、辐射加工类型及基本原理等。

第2章主要介绍了电子加速器的基本原理、类型和一些典型的电子加速器的结构。

第3章主要介绍了与涂料和油墨相关的基础知识,包括涂料、油墨的分类、基本组成和应用基础。

第4章主要介绍了电子束固化涂料的基本原料,主要包括电子束固化涂料齐聚物和活性稀释剂的种类、分子结构及特点。

第5章主要介绍了电子束固化涂料及油墨在包装行业的应用情况,同时也包括一部分印刷的基本知识。

第6、7章分别简单介绍了电子束固化涂料在木器涂料和磁介质记录领域的应用情况。

第8章简单介绍了与辐射加工相关的辐射防护基础知识。

最后在本书附录中列举了与电子束加工、包装印刷、涂料和油墨等相关的国家标准和行业标准,希望能够方便从业者查阅和使用。

因为成书匆忙,而且限于我们的专业知识水平,书中肯定还有许多不足、疏漏和错误的地方,在此也请读者多多批评指正。

第 1 章 辐射加工基础

1.1 辐射化学及辐射加工

1.1.1 概述

“辐射化学”(Radiation Chemistry)一词是由 M. Burton 在 1942 年提出的,是研究电离辐射与物质相互作用时产生有化学效应的化学分支学科^[1,2]。但应注意的是,辐射化学与放射化学(Radiochemistry)是不同的两个概念。放射化学主要研究方向包括放射性同位素的制备、分离、纯化、鉴定及其在低浓度时的化学状态、核转变产物的性质和行为以及利用具有放射活性的同位素研究非放射性元素的性质及其化学反应的科学。放射化学研究通常在较低的辐射剂量下开展。而辐射化学则主要利用电离辐射所产生的各种能量的射线的物理、化学特性,并利用高能射线实现对材料的加工或改性。

现在人们已知的物质的辐射化学效应包括辐射合成、辐射分解、辐射聚合与辐射降解,很显然辐射化学与高分子科学相关。高分子辐射化学是高分子科学的重要分支,该学科以研究单体及聚合物的辐射化学效应为基础,迅速从纯理论研究发展成为服务于生产实践的实用技术,其应用领域也越来越广泛。

利用辐射化学反应原理,通过高能射线诱发的物理或化学变化,对材料进行加工或改性,即形成了所谓的辐射加工技术。辐射加工虽然与高能射线的利用相关,但并非是一项高危的应用技术。事实上,经过几十年的发展,辐射加工技术已经成为一种清洁、高效、节能、无污染的生产加工工艺,在食品、医药、高分子材料等领域应用十分广泛。据报道,2010 年美国辐射加工产业的总规模达 6 000 亿美元,占到国民生产总值的 3%;日本辐射加工主要集中于高性能线缆、电子器件及子午线轮胎等电子束辐照领域;而发展中国家的辐射加工则更多集中在水果等食品的灭菌及保鲜和对进口粮食的检疫等领域。截至 2010 年年底,我国辐射加工的总产值约为 350 亿元。

能量高于 50 eV 的 X 射线、 γ 射线、高能荷电粒子(如电子、质子、氦核等)和裂变中子等射线均可以直接或间接地导致分子的激发和电离,因此统称为电离辐射。电离辐射按照辐射源可以分成三类:①放射性同位素源,如⁶⁰Co、¹³⁷Cs 源;②机器源,如工业电子加速器;③反应堆。常用辐射加工的辐射源主要包括电子加速器和放射性同位素源(主要是⁶⁰Co 源)。截至 2010 年年底,我国电子加速器装置已投入运行 160 台(套),总功率 9 000 kW,预计到 2015 年将达到 260 台(套),总功率约 1.5 万 kW;已有 150 座 γ 射线辐射装置投入运行生产,总装源量 1.665×10^{18} Bq,预计到 2015 年达到 180 座,总装源量 2.96×10^{18} Bq。

1.1.2 常用术语及概念

1. 表示数量级的字母

在物理学中,经常会遇到一些极大或极小的数量级别的物理量,一般可以用科学计数法来表示这些物理量,例如一个电子的电量为 $-1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$,光在真空中的速度为 $2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$ 等。为了计数方便,人们也常采用一些英文或希腊字母来表示数量级。常用的表示数量级的字母列于表 1-1 中。

表 1-1 表示数量级的字母

字母	数量级	英文前缀	中文	字母	数量级	英文前缀	中文
f	10^{-15}	femto-	飞	d	10^{-1}	deci-	分
p	10^{-12}	pico-	皮	k	10^3	kilo-	千
n	10^{-9}	nano-	纳	M	10^6	mega-	百万
μ	10^{-6}	micro-	微	G	10^9	giga-	吉(十亿)
m	10^{-3}	milli-	毫	T	10^{12}	tera-	兆(万亿);太拉
c	10^{-2}	centi-	厘	P	10^{15}	peta-	千万亿;拍它

采用这些字母,就可以很方便地表达一些物理量,例如微观粒子的能量可以直接用 MeV、GeV 或 TeV 来表征。

2. 轫致辐射(Bremsstrahlung)

轫致辐射又称刹车辐射或制动辐射,最初指高速电子骤然减速产生的辐射。采用高速电子轰击重金属靶,电子流骤然减速,即产生高能 X 射线束。后泛指带电粒子碰撞过程中发出的辐射。当带电粒子的速度远低于光速时,轫致辐射与电离相比显得并不重要,其方向性不强;当带电粒子的速度接近光速时,轫致辐射是其能量损失的主要机制。轫致辐射的重要特征是具有连续谱,其强度在很宽的频谱范围内缓慢变化。

3. 同步辐射(Synchrotron Radiation)

同步辐射是速度接近光速的带电粒子在磁场中沿弧形轨道运动时放出的电磁辐射,由于它最初是在同步加速器上观察到的,因此又被称为“同步加速器辐射”。长期以来,同步辐射是不受欢迎的东西,因为它消耗了加速器的能量,阻碍了粒子能量的提高。但是,后来人们了解到同步辐射是具有从远红外到 X 光范围内的连续光谱,具有高强度、高度准直、高度极化的特性,具有可精确控制等优异性能的脉冲光源,可用以开展其他光源无法实现的许多前沿科学技术研究。于是在几乎所有的高能电子加速器上,都建造了“寄生运行”的同步辐射光束线及各种应用同步辐射的实验装置。

4. 电离辐射

电离辐射是一切能引起物质电离的辐射总称,通常是波长短、频率高、能量高的射线,其种类很多,包括高速带电粒子流,如 α 粒子、 β 粒子、质子等,也包括不带电的中子流和电磁

波,如 X 射线、 γ 射线等。电离辐射可以使原子、分子释放出一个或几个电子从而使原子或分子发生电离。

(1) α 射线,即 α 粒子流。 α 粒子即 ^4He 核,由两个质子和两个中子组成,不带任何电子。由于 α 粒子体积大,又带正电,所以很容易使其他物质发生电离,同时其能量散失也很快,穿透能力是所有电离辐射中最弱的,人类的皮肤或一张纸就可以阻挡 α 射线。

(2) β 射线,即 β 粒子流。 β 粒子是放射性物质发生 β 衰变时所释放出的高能电子,其速度可达光速的 90%。在 β 衰变过程当中,放射性原子核通过发射电子和中微子转变为另一种核,产物中的电子就被称为 β 粒子。在正 β 衰变中,原子核内一个质子转变为一个中子,同时释放一个正电子;在负 β 衰变中,原子核内一个中子转变为一个质子,同时释放一个电子,即 β 粒子。 β 射线穿透力强于 α 射线而低于 γ 射线。虽然用一张薄铝板即可挡住 β 射线,但在 β 射线的防护上采用两层屏蔽效果更好:第一层用低原子序数材料做成,可减少韧致辐射的产生;第二层用高原子序数的材料做成,可屏蔽韧致辐射。

(3) γ 射线。 γ 射线是原子衰变裂解时放出的射线之一,波长短(小于 0.02 nm)、能量高、穿透力强,即使用较厚的普通材料也很难完全阻挡射线的穿透。 γ 射线是原子衰变过程中释放的光子流,属于电磁波。

(4)X 射线。X 射线是一种波长范围在 0.01 ~ 10 nm 的电磁波,该电磁波波长短,具有很强的穿透力。另外,也可以看出,X 射线与 γ 射线的波长范围是重叠的,区别二者的不是波长本身,而是辐射源。 γ 射线是通过原子衰变产生的,而 X 射线则主要是由韧致辐射或同步辐射产生的。

图 1-1 所示为电磁波波长及其能量谱图,其中波长在 10 fm ~ 10 nm 的 γ 射线和 X 射线对物质所引发的化学或物理变化是因为物质吸收辐射能后产生的次级电子与物质分子之间相互作用而致,所以称该波长范围内的电磁波所涉及的化学反应是辐射化学,而紫外区电磁

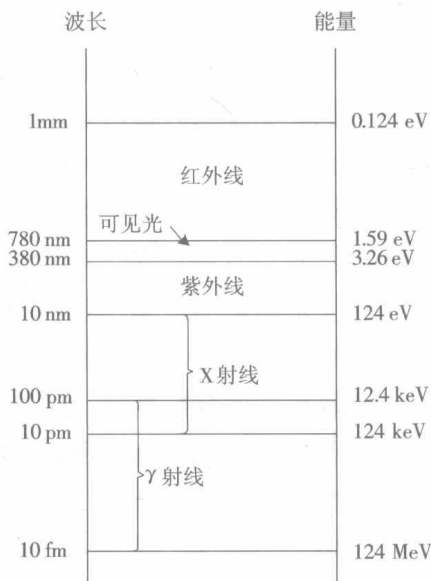


图 1-1 电磁波波长及其能量谱图

波所涉及的化学反应则属于光化学范畴。

对于辐射化学对被辐照材料所引起的化学变化可以用图 1-2 表示。

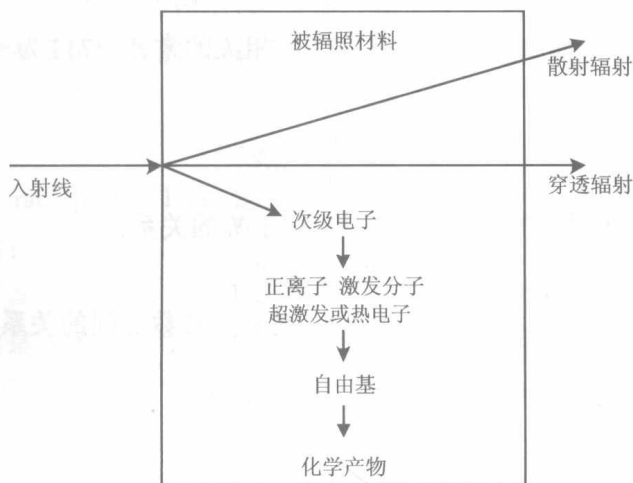


图 1-2 电磁辐射在吸收层中衰变示意

5. 半衰期 $t_{1/2}$

半衰期指放射性元素的原子核有半数发生衰变时所需要的时间,通常用 $t_{1/2}$ 表示。从统计学的意义上看,每经过一个半衰期的时长,放射性元素就会有一半发生衰变。不同放射性元素的半衰期不同,例如 ^{215}Po 的半衰期仅为 0.001 8 s, ^{212}Bi 的半衰期约为 1 h, ^{60}Co 的半衰期为 5.27 a, ^{226}Ra 的半衰期为 1 620 a, ^{238}U 的半衰期为 45 亿 a。正是利用一些长半衰期的放射性同位素的丰度,考古学家才可以推算出化石或地下文物的年龄。

6. 放射性活度

在一定量的放射性元素中,虽然所有的原子核都可能发生衰变,但并不会同时衰变(所以有半衰期的概念),而是有先有后。假定在给定的时刻,处于特定能态的一定量的放射性核素在 dt 时间内自发核跃迁的期望值为 dN ,则定义

$$A = -\frac{dN}{dt} \quad (1.1)$$

为元素的放射性活度,它表示放射性核素在单位时间内的衰变数,可用来表征元素的放射性强弱。严格地讲,活度单位是 s^{-1} ,但目前 SI 单位中采用的专用放射性活度单位为 Bq,常用单位则包括 Ci。

贝克勒尔(Becquerel)是第一位发现天然放射性的物理学家,目前采用其名字作为放射性活度的 SI 单位(即 Bq)。此前人们常用的活度单位则来源于另外一位著名物理学家居里(Curie),该活度单位简称为 Ci。活度单位的换算关系如式(1.2)所示。

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq} \quad 1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1} = 2.70 \times 10^{-11} \text{ Ci} \quad (1.2)$$

应该注意的是,放射性活度只表示单位时间内发生的衰变数,是一种可能性,是统计学的概念,不是释放出的粒子数。一次衰变可能产生一个粒子,也可能产生多个粒子,例如 ^{60}Co 每次衰变就释放出一个电子和两个光子。

很显然,放射性活度与放射性元素的半衰期有关系。假定初始的放射性核数目为 N_0 , 经过时间 t 后放射性核数目为 N , 则

$$A = \lambda N \quad (1.3)$$

式中, λ 称为衰变常量, 是与放射性元素自身性质相关的常数, 单位为 s^{-1} 。结合式(1.1)和式(1.3), 可得

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1.4)$$

对上式积分, 即可得到 t 时刻的放射性核数目 N 与 N_0 的关系:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.5)$$

通过式(1.5)可以得到放射性核素的半衰期 $t_{1/2}$ 与衰变常数之间的关系:

$$\lambda t_{1/2} = \ln 2 \text{ 或 } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda} \quad (1.6)$$

7. 辐射能量及功率

在辐射化学及辐射加工中常使用的能量单位是 eV (电子伏特), eV 代表一个电子在经过 1 V 的电场加速后所获得的动能, 是一种为了方便表征微观粒子的能量而采用的非国标单位。因为一个电子的电量为 $-1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, 所以 eV 与能量的 SI 单位 J 之间的转换关系为

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (1.7)$$

在一些较早的文献中还有使用 erg (尔格) 作为能量单位的, erg 是 $\text{cm} \cdot \text{g} \cdot \text{s}$ 制单位体系中的能量单位, $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$, 所以

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} = 1.602 \times 10^{-12} \text{ erg} \quad (1.8)$$

在考察放射源的辐射加工能力时, 常用辐射功率来衡量。放射源的辐射功率 $P(\text{W})$ 可以用式(1.9)计算。

$$P = E_R \times A \quad (1.9)$$

式中, E_R 是辐射源释放的可利用粒子的总能量, A 是放射性核素的活度。对于辐射加工中常用的 ^{60}Co 辐射源, 其每次衰变释放出两个光子, 能量分别为 1.173 MeV 和 1.333 MeV, 所以 1 Ci (或 $3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$) 的 ^{60}Co 源的功率

$$\begin{aligned} P(1 \text{ Ci}) &= 1 \text{ Ci} \times (1.173 + 1.333) \text{ MeV} \\ &= 3.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \times 2.51 \times 1.602 \times 10^{-19} \times 10^6 \text{ J} \\ &= 14.88 \text{ mW} \end{aligned} \quad (1.10)$$

而电子加速器的加工能力通常用额定功率来表征, 电子加速器的额定功率 P_n 由额定电压 $U_n(\text{MV})$ 和束流强度 $I(\text{mA})$ 来决定:

$$P_n = U_n \times I \quad (1.11)$$

如果通过加速器产生的电子束轰击金属靶得到韧致辐射而产生 X 射线, 则 X 射线的能量与入射电子的能量 E 以及金属靶原子序数 Z^2 成正比。

8. 剂量及剂量率

辐射源释放的射线穿过物质的时候, 被辐射物质会吸收一定的能量, 吸收能量的大小直

接关系到物质可能发生的物理或化学变化。为了度量物质吸收的辐射能量,国际 SI 单位制中定义了 Gy(戈瑞)来计量吸收的能量,称为剂量。“剂量”一词借鉴了医药学中的概念。在医药学中,剂量指一次服用的药物量,但在辐射化学中,“射线”不同于一般的药物,所以在辐射化学中剂量指的是被吸收的“能量”。1 Gy 是单位剂量,即表示 1 kg 的物质吸收 1 J 的能量,即

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (1.12)$$

剂量的常用单位还有 rad(拉德),1 rad 定义为 1 g 物质吸收 100 erg 的能量,所以 Gy 与 rad 的关系可用下式表示:

$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad} \quad (1.13)$$

人们特别关注的是人体或生物体受到射线辐射后,人体组织或生物体组织所吸收的实际辐射量,因此定义了“等效剂量”这个概念,用 Sv(希沃特)作为计量单位,1 Sv 定义为 1 kg 的活体组织吸收 1 J 的能量,即

$$1 \text{ Sv} = \frac{1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}}{Q} \quad (1.14)$$

式中,系数 $Q \geq 1$ 同时也表征对有机体辐射后产生的后果水平。

但要注意的是,1 Sv 是很大的辐射剂量,在生产实践中,使用更多的是更小的辐射剂量单位,如 mSv 或 μSv ,它们与 Sv 之间的换算关系可以参考表 1-1。

除了剂量这一总能量之外,人们也关心单位时间内所吸收的剂量,所以定义了“剂量率”。单位质量的物质在单位时间内所吸收的能量,或者说吸收剂量的累积速度称为剂量率,剂量率的标准单位是 $\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.1.3 放射性同位素辐射源

如前所述,放射性同位素源主要包括钴源和铯源,其中 ^{137}Cs 是核反应堆中重要的裂变产物,裂变产额高,经过化学分离得到 $^{137}\text{CsCl}$ 或 $^{137}\text{Cs}_2\text{SO}_4$ 的粉末,将其压制成小球装入不锈钢容器内双层焊封后使用。 ^{137}Cs 源半衰期长(30.2 a),自吸收严重,辐射源的活度低,仅为 $9.25 \times 10^{11} \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,所以释放 γ 射线的能量较低,大大限制了 ^{137}Cs 源在工业中的应用。

自然界中存在的钴是稳定的 ^{59}Co ,一般把它加工成棒状,然后置于反应堆中进行照射活化得到具有放射性的 ^{60}Co (图 1-3),99%以上的激发态 $^{60}\text{Co}^*$ 通过同质异能跃迁转变为 ^{60}Co ,将 ^{60}Co 用不锈钢筒双层严密焊封制成标准元件。这种元件的放射性活度一般为 $1.85 \times 10^{12} \sim 3.7 \times 10^{12} \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$,这就是所谓的金属源。在实际辐照加工场所或加工车间里则是将大量的辐照元件平行地固定在矩形不锈钢架上。这些元件的活度和位置是可以调整的,以便形成中心对称的辐射场。

图 1-4 所示是 ^{60}Co 的衰变,可以看出 ^{60}Co 每次衰变放射出 β 射线和 γ 射线, β 射线会被不锈钢筒屏蔽,释放的两种 γ 射线的能量分别为 1.173 MeV 和 1.333 MeV。由于 ^{60}Co 源的自吸收,实际仅放射出 90% 的 γ 射线。 ^{60}Co 的半衰期为 5.27 a,根据半衰期的定义,可以估算出 ^{60}Co 源每个月的衰变量。

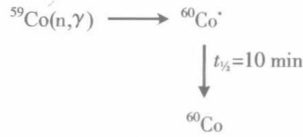


图 1-3 ${}^{59}\text{Co}$ 在原子反应堆中生成 ${}^{60}\text{Co}$ 的反应

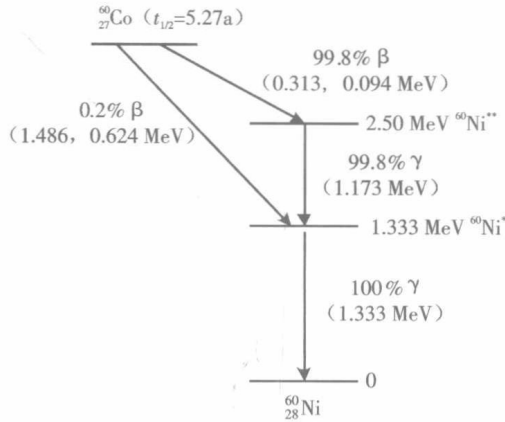


图 1-4 ${}^{60}\text{Co}$ 的衰变

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{5.27 \times 12}} = 98.9\% \quad (1.15)$$

式中, N_0 表示 ${}^{60}\text{Co}$ 源的初始原子数, N 表示经过一个月后 ${}^{60}\text{Co}$ 源的有效原子数。可以看出, 经过一个月后, ${}^{60}\text{Co}$ 源还剩下一个月前活度的 98.9% (即有约 1.1% 的衰减), 所以钴源也需要定期补充和更新。钴源的活度通常为 $3.7 \times 10^{15} \sim 1.11 \times 10^{17} \text{ Bq}$ (例如天津市技术物理研究所的钴源活度为 $1.04 \times 10^{16} \text{ Bq}$), 通过定期补充和维修, 每个元件的使用寿命为 10 ~ 20 a。

我国目前正在运行的钴源装置多为早期从国外引进, 钴源元件也多为国外公司制造。经过几十年的运转, 这些钴源都面临着更新问题。2012 年 12 月 28 日, 我国早期进口的 204 根旧钴源漂洋过海, 安全返抵国外。这是国内首次将大规模、大批量的旧钴源退回国外^[3]。将更新替换下的废旧钴源退回原生产公司, 是一件利国利民的大事, 而且也是钴源正常运转、同位素辐照产业健康发展的关键。

1.1.4 电子加速器辐射源

1895 年 Röntgen 发现了轫致辐射(X 射线), 1896 年 Becquerel 发现了天然放射性, 从此人们开始了对电离辐射的研究。20 世纪 20 年代, 人们开始设计和制造人工辐射源, 作为研究电离辐射及其化学效应的重要手段, 这就是最早的加速器。1932 年 Cockroft 和 Walton 建成第一台倍压加速器, 成功地将质子能量提高到 700 keV; 同年, Van de Graaff 建成了电压为 1.5 MV 和电流为 25 μA 的静电加速器, 可获得的加速能量达 1.5 MeV。通过将多个静电加