

电离辐射对高聚物的作用

(苏联) T·C·尼基季娜等著

中国工业出版社

82.3
166

电离辐射对高聚物的作用

T. C. 尼 基 季 娜

[苏联] E. B. 茹拉夫斯卡娅 著

A. C. 庫茲明斯基

楊昌正 楊开漲 李培森 譯

張維綱 沈文建 校

36.18.67

中国工业出版社

本书报道了许多关于辐射对高聚物作用的资料。研究了高聚物辐射化学的一般规律，以及辐射化学过程的机理与特点，辐照时高聚物在化学、物理和机械方面性质的变化。

书中按辐射作用的不同结果，分别对塑料（聚乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯等）、天然与合成橡胶（碳键的、含硅的和含氟氯的橡胶）、纤维等高聚物进行了讨论。

本书对研究电离辐射在高聚物化学和高聚物改性中的应用很有参考价值，可供有关的科学和工程技术工作者阅读。

本书由杨昌正、杨开涨、李培森等同志翻译并经张维纲、沈文建同志校阅。

Т.С.Никитина, Е.В.Журавская, А.С.Кузьминский
ДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ
НА ПОЛИМЕРЫ
ГОСХИМИЗДАТ МОСКВА-1959

• • •
电离辐射对高聚物的作用
杨昌正 杨开涨 李培森 译
张维纲 沈文建 校

•
化学工业部图书编辑室编辑（北京安定门外和平北路四号楼）
中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）
北京市书刊出版业营业许可证出字第110号
中国工业出版社第四印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

•
开本 $787 \times 1092^{1/32}$ ·印张 $3^{3/4}$ ·字数75,000
1964年12月北京第一版·1964年12月北京第一次印刷
印数0001—3,470·定价（科七）0.55元

•
统一书号：15165·3176（化工-281）

序 言

研究不同化学性质的高聚物在受电离辐射作用下所发生的各种反应，具有重大的理论意义和实际意义。

由于整个原子能工业，特别是辐射化学的迅速发展，这个问题在目前急需迫切解决。

在辐射对高聚物作用方面的研究方向，包括下面三个主要问题：

1. 研究和制造适于在不同电离辐射作用条件下使用的耐辐射聚合物；
2. 研究利用辐射化学过程以制取新材料和从原理上拟定新的工艺方法；
3. 研究高聚物受辐照时反应过程的机理。

07610

目 录

序 言

第一章 总論	1
射线与物质的相互作用	1
电离辐射领域中的度量单位	2
辐射源	5
高聚物辐射化学的一般规律	7
第二章 聚合物的辐射化学过程, 辐照后聚合物性质的 改变	12
聚合物受辐照时所进行的物理-化学过程	12
交联作用	13
裂解作用	19
溶解度和分子量的改变	22
气体的析出	25
氧化作用	26
双键密度的改变	32
物理性质的变化	36
结晶度	36
比重	37
热膨胀系数	39
电学性质	39
机械性能的变化	42
被辐照聚合物的热机械性质	42
弹性模量	44
强度和相对伸长率	45
透气性	47

第三章 輻射对各种高聚物的作用	49
輻照时发生交联的聚合物	49
聚乙烯	49
聚苯乙烯	52
天然与合成的碳鏈橡胶	53
聚硅氧烷	61
聚氯乙炔, 聚氯丁二烯, 含氟橡胶	64
輻照时发生裂解的聚合物	69
聚甲基丙烯酸甲酯	69
聚异丁烯	72
聚四氟乙炔, 聚三氟氯乙炔	74
纖維	76
結論	82
附录	83
参考文献	109

第一章 总 論

射綫与物质的相互作用

所有射綫可分为下面几种类型：

1. 由于电子云和原子核的巨大变化而引起的，并具有电磁振动性质的射綫—— x -射綫和 γ -射綫；
2. 中性粒子流——快中子和慢中子；
3. 带电粒子流，它們可以是正电性的，也可以是負电性的。如电子、质子、氘核、 α -粒子、带正电荷的其他元素的核及裂变碎片。

第一、二两种类型的射綫，由于本身是中性的，所以具有巨大的穿透能力。相反，带电粒子流能被物质强烈地吸收，它們的电离密度大、射程短。应当指出，带电粒子的穿透能力，在頗大程度上取决于它們的能量，但能量相同的电离粒子，其射程依赖于射綫的类型。

射綫通过物质时，由于将能量传递给被辐照物质的原子核和电子，因此粒子或量子的能量便减少。在这种情况下，可以引起电离（夺去电子），也可以引起分子的激发。被击出的电子常常具有很大的过剩能量，这也会引起进一步的电离和激发。

吸收单位能量而产生的电离和激发作用的次数，主要取决于射綫的能量，而不取决于射綫的类型。

能量相同的不同类型的射綫与物质作用时，在物质中引

起的电离和激发密度，以粒子射程最短的射线为最高。在用 α -粒子、质子、裂变碎片以及甚至用电子进行辐照时，辐射效应主要发生在表面层；用中子和 γ -射线进行辐照，它们均匀地作用到物体的内部。例如，在通式为 $(-\text{CH}_2-)_n$ 的聚合物中电子的射程比具有同样能量的 α -粒子高出三个数量级。能量将近95百万电子伏的某些裂变产物，和能量为3.5百万电子伏的 α -粒子在物质中的射程相等[149]。

电离辐射领域中的度量单位①

在现代的电离辐射剂量度量中，为了定量地鉴定射源和测定被辐照物质吸收的能量，常用的一些物理量如下：

辐射强度的定义是单位时间内在垂直于射线传播方向的单位面积上所通过的辐射能量，它的单位是：尔格/厘米²·秒；百万电子伏/厘米²·秒；瓦/厘米²·秒。辐射强度仅能表征射线放出的能量，只根据一个强度而没有其他辅助数据则无法判断在某一定介质中被吸收辐射能的数值。

为了估计被吸收能量的数值，引进**辐照剂量** R 的概念。

辐照剂量即射线通过单位质量被辐照物质时被吸收的辐射能量。而单位时间内的剂量称为**辐照剂量率**。

由于能量可以用不同系统的单位制度来表示，因此有必要于此列出它们之间的关系。

$$1 \text{ 电子伏} = 1.6 \times 10^{-12} \text{ 尔格} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ 焦耳}$$

$$1 \text{ 百万电子伏} = 10^6 \text{ 电子伏} = 1.6 \times 10^{-6} \text{ 尔格} = 1.6 \times 10^{-13} \text{ 焦耳}$$

① 欲详细了解电离辐射度量学的读者可参看下列各书：К. К. Аглинцев, Дозиметрия ионизирующих излучений, Техтеоретиздат, 1957; Радиационная дозиметрия, под редакцией Дж. Хайна и Г. Браунелла, Издательство, 1958.

1 焦耳 = 10^7 尔格 = 6.2×10^{18} 电子伏 = 2.8×10^{-7} 仟瓦小时

1 仟瓦小时 = 3.6×10^6 焦耳 = 3.6×10^{13} 尔格 = 2.25×10^{25} 电子伏

测量 x -射线和 γ -射线的剂量时（3 百万电子伏以下），最常用的单位是伦。根据1937年国际放射学会的决定，伦是表示这样数量的 x -射线或 γ -射线，即由此量所引起的粒子辐射（电子）能使每 0.00129 克干空气电离，产生 1 静电单位电荷的正离子或负离子（在 760 毫米汞柱压力下，1 立方厘米干空气的质量是 0.00129 克）。

由于每生成一对离子（在 x -射线或 γ -射线照射下）平均要消耗 32.5 电子伏的能量，因此在吸收一个伦时，消耗于电离 0.00129 克空气的总能量按定义应为：

$$\frac{1}{4.8 \times 10^{-10}} \times 32.5 \text{ 电子伏/厘米}^3 = 6.77 \times 10^{10} \text{ 电子伏/}$$

$$\text{厘米}^3 = 0.11 \text{ 尔格/厘米}^3 = 1.1 \times 10^{-8} \text{ 焦耳/厘米}^3$$

当换算为一克空气时，伦的能量当量应为：

$$\begin{aligned} 1 \text{ 伦} &= 5.23 \times 10^{13} \text{ 电子伏/克} \\ &= 8.4 \times 10^{-6} \text{ 焦耳/克} = 83.8 \text{ 尔格/克}。 \end{aligned}$$

在辐照聚合物时，一立方厘米聚合物所吸收的剂量，与在空气中测得的以伦为单位的剂量成比例。当用能量在 0.3—1.5 百万电子伏范围内的射线进行工作时，比例系数等于聚合物密度和空气密度之比（对于密度趋近于 1 的聚合物，该比值为 770）。

但是，除了考虑到密度的不同之外，还常常要考虑到被辐射化合物在电子云密度方面的差别（1 立方厘米物质中的

电子数)，以及个别元素（例如，氢）吸收不同光谱组成的射线的某些特征。在辐照水、生物组织和某些聚合物时，如果把这些特点都考虑在内，可使伦的能量当量值增大到93—95尔格/克。

由于“伦”这一剂量单位不适用于测量粒子辐射的剂量率，并且在辐照不同介质时应用上有困难，因而采用另一测量吸收能量的单位——物理伦（当量），它在数值上等于在辐照水时的伦能量当量（93尔格/克）。物理伦与伦的不同在于：它是对一克物质吸收的能量而言是一定值，不依赖于物质的化学组成和射线的类型。1953年在哥本哈根举行的第七次国际放射学会会议上，建议一种测量辐射吸收剂量的新单位——雷，它相当于被辐照物质吸收100尔格/克的能量，和物理伦^①一样，是用来定量地度量各种类型射线的剂量。

$$1 \text{ 雷} = 1.19 \text{ 物理伦} = 6.25 \times 10^{13} \text{ 电子伏/克}。$$

利用原子反应堆射线时，最不易确定被吸收的能量和选择它的度量单位。在这种情况下，就必须测量混合流的数值，混合流包括慢中子（热中子）及与之同流的 γ -射线、快中子，它们以不同的比例混合。由于各种元素对热中子的俘获截面不同，以及在不同类型反应堆中各射线的比例关系不同，因此问题显得十分复杂。

在A.查利斯培（Charlesby）的工作中，为了测定反应堆的辐射流，作者提出一个标准单位，称为“堆单位”（“единица котла”）用字母“C”表示^[50]。对聚乙烯而言，一个堆单位相当于被吸收能量的累积剂量等于吸收 45×10^6 伦或 2.4×10^{21} 电子伏/克^[50]。

① 以后为了简略，在大多数情况下，物理伦皆以伦表示。

在这种情况下，测量辐射强度就是测量慢中子流（查利斯塔测定的此强度为每秒在1平方厘米上通过 10^{17} 个慢中子）、同行的 γ -射线流和快中子流的密度。在辐照化学性质不同的聚合物时，堆单位的当量亦要改变。例如，聚甲基丙烯酸甲酯的堆单位等于 46×10^6 伦^[6]，聚异丁烯则为 27×10^6 伦^[2]，聚硅氧烷是 56×10^6 伦^[56]。

除以上所列举的单位外，测定中子流时还常常采用 *nvt* 单位，它是中子密度（热中子数/厘米³）、中子速度（厘米/秒）及辐照时间（秒）三者的乘积。*nvt* 单位的因次是中子数/厘米²。

在以*nvt*单位表示的中子流相同时，被吸收能量的数值取决于聚合物的性质。某些聚合物由 *nvt* 单位变为雷单位的变换系数如下^[25a, 26]：

聚合物	
1 <i>nvt</i> 等于 2.5×10^{-9} 雷	氯丁橡胶，氯乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物
0.7×10^{-9} 雷	聚甲基丙烯酸甲酯
0.6×10^{-9} 雷	天然橡胶，丁基橡胶，丁苯橡胶，丁腈橡胶
1.0×10^{-9} 雷	耐纶，聚乙烯
0.4×10^{-9} 雷	聚硫橡胶

辐 射 源

在电离辐射中应用最广泛的是 x -射线、 γ -射线、慢中子、快中子、电子、质子、氘核、 α -粒子和裂变碎片。

其中用得最普遍的能源有下面几个：

γ -射线

1. Co^{60} ——这是带有两种单色 γ -射线束的能源，其 γ -量

子的能量分别为1.17和1.33百万电子伏。半衰期 $T = 5.3$ 年。

可利用的 Co^{60} 能源，其放射性强度差得很大——从几居里到几万居里；所得到的剂率在 0.1 到 1×10^6 伦/小时范围以内。目前， Co^{60} 是辐射化学研究技术中应用最广的 γ -射线的能源。

2. 铀块——即在反应堆中工作过的铀棒。为了“冷却”这些铀棒，常把它保持在深水井中，以使作为 γ -射线源而利用。

随裂变元素的增加，由铀块所得的射线剂率范围为 5×10^3 到 5×10^7 伦/小时。

3. 裂变产物——最常见的是放射性同位素的溶液（例如 Cs^{137} ），以及由均相反应器中析出的气体产物。

电 子

“高能电子”是指具有3—100百万电子伏能量的电子。各种加速器是获得此能量范围内电子的主要能源。

目前，在国外最流行的装置是现代的范德格腊夫静电加速器，借助于这装置可以获得能量达到10百万电子伏，剂率达到数量级为 10^{10} 伦/小时的电子。除了这种加速器外，还有一些其它的能源，如电子回旋加速器，直线加速器等。

中 子

原子反应堆发出由中子流和 γ -射线所组成的混合射线。

热中子流的强度一般是 10^{11} — 4×10^{14} 中子/厘米²·秒，热中子带有快中子和 γ -射线。射线的总剂率为 10^5 — 10^9 伦/小时。

应当指出，在核反应堆中进行辐照时，由于生成放射性

同位素的結果，在許多情況下出現感應放射性。對於碳氫化合物（大多數的高聚物）來講這種感應放射性並不大。

x -射綫

工業應用的 x -射綫裝置在電壓達到 200 千伏和電流強度為 100 毫安時，能夠保證劑率達到 4×10^8 倫/小時。某些帶有鉸窗的 x -射綫管，在一毫米厚的聚合物中可以供給劑率達 10^8 倫/小時。

質子，氘核， α -粒子，裂變碎片

帶電重粒子的特點是當它們通過物質時，產生電離密度很高的軌跡。這些粒子在各種介質中的射程均為定值（依賴於粒子的能量和介質的密度），可是 γ -射綫的吸收是遵守指數定律的。利用各種構造的加速器可以得到高能量的重粒子流。例如，利用范德格腊夫加速器可以獲得能量從 1 到 10 百萬電子伏的質子，用不大的迴旋加速器可以獲得能量達 10 百萬電子伏和穿透能力為十分之幾毫米（對生物組織）的快速質子，氘核和 α -粒子流。穿透能力強的粒子流（具有幾十百萬電子伏的能量），其射程達幾厘米。為了得到高強度的粒子流，可以應用和迴旋加速器相組合的直綫加速器，此時，為了防止其強烈燒灼，必須預先準備冷卻輻照對象的體系，否則可能引起一些常常不希望的副反應發生。

高聚物輻射化學的一般規律

高聚物對於輻射作用所以很靈敏，是由於高聚物的特性所決定的，在化學變化很小時，其物理機械性質即能產生顯著的變化。

在高聚物的輻射化学研究中，发现各种产物的产率^①很小，据此认为不存在鏈式反应。

目前，认为在射綫作用下，高聚物的化学变化是有游离基参加的。在被輻照的聚合物中，存在着各种游离基，这可以用順磁共振的方法^[9,71,73,141,162]，以及某些聚合物被輻照后能引发聚合反应的特性^[37,154,156]来証明。

电离輻射对聚合物作用的结果，主要发生下列几种过程：

1. 分子鏈发生交联 (сшивание)，也就是在分子鏈之間形成了化学鍵。
2. 大分子发生裂解和分解，而生成揮发性的物质，并使分子鏈变短（可直到使聚合物变为粘稠的液体）。
3. 双鍵的数目和性质发生改变。
4. 氧化作用（在有氧存在时）和在相应条件下被射綫所引发的其他反应。

上面所列举的过程，一般可以同时发生，而各种过程进行的相对速度則取决于聚合物的化学性质（以及氧和其他作用試剂是否存在），它决定了在輻射作用下聚合物性质变化的特点和总的結果。

研究結果指出，聚合物的輻射化学效应不取决于所用射綫的性质^[33] (γ -射綫， x -射綫，电子，中子)，而基本上取决于聚合物的化学結構和所吸收的能量。但并不排除在剂率很大，并且輻照時間也相当长时，輻射化学效应与所用射綫类型有关的可能性^[26,99]。

所有綫型結構的聚合物，根据其在射綫作用下是主要发

① 在輻射化学中，产率的数值定义为吸收 100 电子伏时所发生的化学变化或新生成的分子数。

生交联反应，还是裂解反应，可分为两类（表 1）。

表 1 根据对射线作用效应的不同，聚合物的分类 [35, 39, 103]

发生交联的聚合物	发生裂解的聚合物
聚乙烯	聚异丁烯
聚丙烯	丁基橡胶
聚苯乙烯	聚 α -甲基苯乙烯
聚氯乙烯	聚偏氯乙烯
聚乙烯醇	聚甲基丙烯酸酯
聚丙烯酸酯	聚甲基丙烯酰胺
聚丙烯酰胺	聚四氟乙烯
聚酰胺	聚三氟氯乙烯
聚硅氧烷	纤维素及其衍生物
天然橡胶	
合成碳链橡胶（除丁基橡胶外）	
酚醛树脂	
胺基树脂	

对于一些个别的聚合物,还存在着不同的意见。例如,根据某些作者的数据[2,37,43a],认为聚氯乙烯在辐照时发生交联,但有些研究者认为,聚氯乙烯在辐照时发生裂解[10,110]。同样聚对苯二甲酸乙二酯也有相类似的矛盾数据[48,83]。很可能是在这些聚合物中两种过程都以相差不多的速度进行。因此,由于实验进行的条件不同,而发生了相反过程占优势的现象。

根据射线对聚合物作用结果的不同而进行的分类,可以确定,既使在链中每个碳原子上有一个氢原子的聚合物,在辐照时也发生交联;在链中有季碳原子的聚合物,则发生裂解。这在表 2 所列的例子中可明显地看出。

表 2 聚合物结构对辐射化学过程方向的影响

发生交联的聚合物	发生裂解的聚合物
聚乙烯 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	—
聚丙烯 $\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH—} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	聚异丁烯 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{—CH}_2\text{—C—CH}_2\text{—C—} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$
聚苯乙烯 $\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH—} \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	聚 α -甲基苯乙烯 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{—CH}_2\text{—C—CH}_2\text{—C—CH}_2\text{—C—} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
聚丙烯酸酯 $\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH—} \\ \qquad \qquad \\ \text{COOR} \qquad \qquad \text{COOR} \end{array}$	聚甲基丙烯酸酯 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{—CH}_2\text{—C—CH}_2\text{—C—} \\ \qquad \qquad \\ \text{COOR} \qquad \qquad \text{COOR} \end{array}$
聚丙烯酰胺 $\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH—} \\ \qquad \qquad \\ \text{CONH}_2 \qquad \qquad \text{CONH}_2 \end{array}$	聚甲基丙烯酰胺 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{—CH}_2\text{—C—CH}_2\text{—C—} \\ \qquad \qquad \\ \text{CONH}_2 \qquad \qquad \text{CONH}_2 \end{array}$
聚氯乙烯 $\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH—} \\ \qquad \qquad \\ \text{Cl} \qquad \qquad \text{Cl} \end{array}$	聚偏氯乙烯 $\begin{array}{c} \text{Cl} \qquad \qquad \text{Cl} \\ \qquad \qquad \\ \text{—CH}_2\text{—C—CH}_2\text{—C—} \\ \qquad \qquad \\ \text{Cl} \qquad \qquad \text{Cl} \end{array}$

研究结果表明, 温度在很大范围内改变, 对于聚合物中所进行的辐射化学过程的速度影响不大。例如, 在辐照聚乙烯时, 温度由 80°C 改变到 -196°C , 氢的产率实际上不改变[62]; 当温度从 -100°C 提高到 $+80^\circ\text{C}$ 时, 交联键的产率增加

1—2 倍^[23,62]，但在 $-100^{\circ}\text{C}\sim-196^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內，則保持不變。在聚異丁烯和聚甲基丙烯酸甲酯解聚時，也發現類似的情況^[2,155]。輻射化學過程對溫度的依賴性很小，這表明其活化能甚低（如聚乙烯交聯時， E 約1仟卡/克分子^[126]），這是由于在輻射作用下所發生變化的特點所決定。由于作用量子有巨大的能量，使得甚至在非常低的溫度下就為進行化學反應創造了有利的條件。顯然，這是由于聚合物與射綫作用後，聚合物發生局部的瞬時過熱，在分子附近存在大量的過剩能量而引起的。

在研究聚乙烯的輻射交聯機理時，通過其對溫度依賴性的分析，提出了交聯鍵僅僅是由于相互彼此直接靠近的游基相互相互作用而生成的假定^[126]。

為了研究聚合物中所進行的輻射化學變化，要應用一般的研究高分子化合物的物理化學及物理方法。為了得到關於在聚合物中所發生的輻射化學變化機理以及聚合物性質改變的重要綫索，廣泛應用下列方法進行研究：研究聚合物溶解度和分子量的變化，研究輻照聚合物的機械性能和電性能的變化，測定析出的氣體，借助於紅外光譜、紫外光譜以及電子順磁共振進行研究，研究結晶聚合物的 x -射綫衍射和電子衍射。