

高分子辐射化学 基础

黄光琳 冯雨丁 吴茂良 编著



四川大学出版社

SICHUAN UNIVERSITY PRESS

高分子辐射化学基础

黄光琳 冯雨丁 吴茂良 编著

四川大学出版社

1993年·成都

(川) 新登字014号

责任编辑: 项其祥

封面设计: 南 洁

技术设计: 项其祥

高 分 子 辐 射 化 学 基 础

黄光琳 冯雨丁 吴茂良 编著

四川大学出版社出版发行 (成都市望江路29号)

四川省新华书店经销 四川省郫县犀浦印刷厂印刷

850×1168mm32开本 11.625印张 248千字

1993年9月第1版 1993年9月第1次印刷

印数: 0001—1000册

ISBN 7-5614-0902-8/O·86 定价: 8.00元

前 言

辐射化学作为核化学的一个分支，已经逐渐形成了独立学科，除了本身基础研究外，最活跃的领域就是高分子辐射化学。高能辐射能引发单体，使其发生聚合反应；高能辐射作用于大分子，能引起物理或化学变化，从而使聚合物宏观性能改变，而开拓高分子材料的新性能和新用途。

近年来高分子辐射化学已从科学研究发展到了工业应用，许多国家都建立了辐射加工工业，聚合物的辐射改性是其中最重要的一个方面，其已经工业化并形成商品生产的有许多品种。我国曾于50年代末60年代初对辐射化学研究出现过高潮，目前随着国家的改革开放，对高新技术提出了日益迫切的要求，利用高能辐射于工业生产中已提上日程，辐射加工工业迅速发展，方兴未艾。与此同时，从事这方面研究和生产的人员迫切要求掌握有关高分子辐射化学的基础知识，从而以理论指导实践，使工业生产更加科学化。

本书是作者在讲授“高分子辐射化学与光化学”所编讲义基础上进行补充、修改、整理而成，除了参阅国内外公开出版的书籍、刊物及一些内部资料外，特别着重引入了我国辐化研究的成果，也包括作者的科研工作。全书共七章，一、二章由吴茂良执笔，三、四、五章由黄光琳执笔，六、七章由冯雨丁执笔，全书由黄光琳统稿。以上章节介绍了高分子辐射化学的基本知识，可供从事辐射化学、高分子化学、核技术应用、辐射加工科研和生产人员参考，也可作为高等学校有关专业的教学参考书。

本书的出版得到了四川大学出版社和责任编辑的大力支持，编写过程中得到长春应化所罗云霞研究员、吉林大学陈欣方教授、川大田安民教授、古正教授、熊元修副教授及化学系高分子教研室其他同志的帮助，书中全部插图由余洪仪同志绘制，在此一并致谢。

由于作者水平有限，错误和疏漏之处在所难免，恳请广大读者给予批评指正。

编 者

1992年7月

目 录

第一章 辐射与物质相互作用

一、 α 粒子与物质的相互作用.....	(1)
1. 相互作用的性质.....	(1)
2. 阻止本领.....	(2)
3. 射程.....	(5)
4. 阻止时间.....	(9)
二、快电子与物质的相互作用.....	(10)
1. 比能损失.....	(11)
2. 弹性散射.....	(13)
3. 穿透深度.....	(14)
4. 电子的吸收.....	(15)
三、 γ 射线与物质的相互作用.....	(18)
1. 光电效应.....	(19)
2. 康普顿散射.....	(25)
3. 电子对效应.....	(29)
4. γ 射线的吸收.....	(31)
附录 (1.1) 式的推导.....	(32)

第二章 辐射源及辐射剂量测定

一、辐射源.....	(35)
1. 放射性核素辐射源.....	(35)
2. 加速器带电粒子辐射源.....	(45)
3. 中子源.....	(49)

二、辐射量	(51)
1. 放射性活度 A	(51)
2. 照射量 X	(52)
3. 吸收剂量 D	(53)
4. 比释动能 K	(54)
5. 辐射化学产额 $G(x)$	(54)
6. 相互关系	(55)
三、 γ 射线的剂量测定	(57)
1. 量热法	(57)
2. 电离室法	(58)
3. 热释光剂量计法	(59)
4. 化学剂量计法	(59)

第三章 活性中间体

一、光(可见、紫外)和电离辐射活化体系的比较	(62)
1. 光激发	(62)
2. 高能辐射引起的电离和激发	(63)
3. 光(可见、紫外)和电离辐射活化比较	(66)
二、激发态	(67)
1. 激发过程	(67)
2. 激发分子的结构和性质	(71)
3. 激发态的失活过程	(71)
4. 激发分子的化学反应	(73)
三、离子	(76)
1. 正离子的形成和特点	(76)
2. 反应类型	(77)
3. 负离子的形成和特点	(82)
四、电子	(82)
1. “自由”电子的形成和条件	(83)
2. 溶剂化电子和沦陷电子 (e^-_s 和 e^-_T)	(84)
3. 准自由电子	(86)

4. 电子的反应·····	(87)
五、自由基·····	(89)
1. 形成和特征·····	(89)
2. 自由基反应·····	(92)
3. 自由基的检定·····	(99)
六、辐射化学中的能量转移·····	(103)
1. 激发能的短程转移·····	(104)
2. 激发能的长程传递·····	(109)
3. 电荷转移·····	(113)
七、短寿命活性中间体的研究手段·····	(113)

第四章 辐射引发单体聚合

一、辐射聚合的反应机理·····	(123)
1. 初级过程·····	(123)
2. 辐射引发单体聚合机理的间接推断·····	(126)
3. 辐射引发聚合中间过程的直接研究·····	(129)
二、辐射引发自由基聚合·····	(133)
1. 均相体系的辐射本体聚合·····	(134)
2. 均相体系的溶液聚合·····	(140)
3. 后聚合效应·····	(142)
4. “三维”聚合反应·····	(146)
5. “格子”聚合反应·····	(147)
三、辐射引发离子型聚合·····	(148)
1. 选择性问题的·····	(149)
2. 离子型聚合的特点·····	(152)
3. 动力学分析·····	(154)
4. 聚合速率常数 (K_p) 的测定·····	(157)
5. 剂量率和杂质的影响·····	(159)
6. 离子引发活性中心研究·····	(166)
四、辐射引发乳液聚合·····	(168)

1. 辐射引发乳液聚合的特点	(169)
2. 动力学分析	(171)
3. 辐射乳液聚合实例	(171)
五、辐射固态聚合	(174)
1. 结晶态单体的辐射固相聚合	(175)
2. 过冷态单体的辐射聚合	(182)
3. 辐射固态聚合小结	(186)

第五章 聚合物的辐射化学变化

一、辐照聚合物形成的活性中间体的特点	(190)
二、辐照聚合物的主要化学变化	(196)
三、聚合物的辐射交联	(198)
1. 交联键的类型	(198)
2. 凝胶化条件	(202)
3. 溶胶分数与辐照剂量关系式	(207)
4. 辐射交联的表征	(213)
5. 影响辐射交联的因素	(227)
6. 辐射交联的应用	(230)
四、聚合物的辐射降解	(234)
1. 辐射降解机理	(234)
2. 无交联的辐射降解 G_0 的测定	(237)
3. 辐射降解的应用	(239)
五、不饱和度的变化、异构化和气体释出	(240)
1. 不饱和度的变化	(240)
2. 聚合物的辐射异构化和环化	(242)
3. 气体释出反应	(244)
六、聚合物的辐射和后辐射氧化	(247)
七、辐照引起聚合物物理性能的变化	(252)
1. 电性能的变化	(253)
2. 物理和力学性能的变化	(255)
八、聚合物的辐射稳定性、保护和敏化	(256)

九、LET 对 聚合物辐解的影响	(258)
十、聚合物溶液的辐解特征	(261)

第六章 辐射接枝聚合

一、概述	(270)
二、自由基型辐射接枝聚合	(272)
1. 不同辐射接枝方法及特点	(273)
2. 接枝过程中的辐射化学基本问题	(278)
3. 辐射接枝反应动力学及特点	(285)
4. 添加剂及溶剂对辐射接枝的影响	(291)
三、离子型辐射接枝聚合	(301)
1. 离子型接枝对总接枝反应速率的贡献	(302)
2. 阴离子接枝聚合动力学	(304)
3. 溶剂对辐射引发阴离子接枝的影响	(309)
四、辐射接枝的特殊技术	(311)
1. 气相辐射接枝	(311)
2. 阴阳离子交换基团共存的新材料	(313)
3. 阴、阳电荷相间的镶嵌型离子交换膜	(314)
4. 定位接枝技术	(315)
五、辐射接枝技术的应用	(317)
1. 天然高分子的辐射接枝改性	(317)
2. 合成高分子的辐射接枝改性	(319)
3. 无机材料的辐射接枝改性	(324)

第七章 生物大分子的辐射化学

一、生物体辐射的直接作用与间接作用	(326)
1. 直接作用	(328)
2. 间接作用	(333)
二、核酸的辐射效应	(339)
1. DNA 的结构	(339)
2. DNA 与水辐解产物的反应	(342)

3. DNA中碱基的辐射损伤·····	(344)
4. DNA带的断裂·····	(345)
三、染色质的辐射效应·····	(350)
1. 染色质的结构 ·····	(350)
2. 染色质的辐射损伤 ·····	(351)
四、蛋白质的辐射效应·····	(352)
1. 蛋白质的结构 ·····	(352)
2. 蛋白质与水辐解产物的反应 ·····	(353)
3. 化学变化的选择性 ·····	(355)
4. 酶失活 ·····	(356)
五、脂类及多糖的辐射效应·····	(358)
1. 脂类的辐射效应 ·····	(358)
2. 多糖的辐射效应 ·····	(358)
主要参考书目 ·····	(359)

第一章 辐射与物质相互作用

这里说的辐射是指原子过程和原子核过程产生的辐射，包括光、 X 射线、 γ 射线，快速电子、重带电粒子(如 α 粒子、质子)、重离子、中子等。它们中的大多数都能够直接或间接引起原子和分子的电离，故称为电离辐射；而光，包括红外光、可见光及紫外光，因其能量低(几个 eV)不足以引起电离，故称为非电离辐射。所论物质可以是单质、化合物或混合物，也可以是气体、液体或固体。本章将讨论 α 粒子、快电子、 γ 射线以及光与物质的相互作用，着重研究辐射穿过物质时的能量损失、运动方向改变和被吸收的过程。

一、 α 粒子与物质的相互作用

α 粒子就是氦原子核，也是二价氦离子。其电荷数 $Z=2$ ，电荷为 $+2e$ ， e 是基本电荷。其质量数 $A=4$ ，质量为 $4.002\ 603u \approx 7300m_0$ ， u 是原子质量单位， m_0 是电子静止质量。核衰变放射的 α 粒子，其能量(指动能)一般在 $4 \sim 9\text{ MeV}$ ；相应的运动速度 $v = 2.88 \sim 4.32 \times 10^7\text{ m/s}$ ，也就是真空中光速 C 的 $1/10 \sim 1/6$ 。

1. 相互作用的性质

由于 α 粒子质量大，又带两个正电荷，能量在 10 MeV 以下，因此它打入原子内与核发生相互作用(如引起核反应、发生卢瑟福散射)的几率甚小。所以我们只需考虑 α 粒子与核外壳层电子

之间的相互作用。

α 粒子与物质的相互作用，主要是 α 粒子的正电荷与吸收物质原子中轨道电子的负电荷之间的库仑力作用，即电磁相互作用。

当 α 粒子进入物质时，立即同许多电子发生电磁相互作用。这种冲击可能使电子上升到吸收物质原子中较高位的壳层，于是原子被激发了；或者使电子完全脱离原子，于是原子被电离了，即原子变成了正离子和自由电子。与此同时， α 粒子也就损失了能量。每一次作用， α 粒子传递给一个电子的能量（动能）的最大值为（见附录）

$$E_{e, \max} = 4E\alpha m_0 / M\alpha \quad (1.1)$$

式中 $E\alpha$ 及 $M\alpha$ 分别是 α 粒子动能及质量， m_0 是电子静止质量。例如 5.3MeV 的 α 粒子，一次碰撞传递给一个电子的最大能量为 2.7KeV。在绝大多数情况下，一次作用传递的能量远远小于这个最大值。通常， α 粒子要经过 10^5 次作用才会损失掉全部动能。

当 α 粒子能量很低、速度很小时，它可能俘获一个电子，成为一价氦离子；再俘获一个电子成氦原子。 α 粒子的电荷是在能量损失的末期被中和掉的。能量损失完了， α 粒子也变成氦原子了，最终停留在吸收物质中。注意，无论在何种实际情况下， α 粒子数与吸收物质原子数相比，是微不足道的。

2. 阻止本领

某种吸收物质对 α 粒子的线性阻止本领 S 定义为

$$S = - \frac{dE}{dx} \quad (1.2)$$

式中 dE 是 α 粒子穿行距离 dx 时由于与电子碰撞而损失的能量，单位是焦耳每米 (J/m)。(1.2) 也就是 α 粒子的电离损失，有的书上称为比能损失。

图1.1是测量 α 粒子在空气中不同路径处的能量损失的装置。 α 源发射的 α 粒子经过两个准直孔后成为一束，并进入探测器。探测器收集到的电荷数目，正比于 α 粒子在该处单位路径上产生的离子对数目。实验测得 ^{210}Po 的5.3MeV的 α 粒子在路径上各点的电离密度 n 随路程长度 x 的关系曲线，如图1.2所示。这条曲线叫Bragg曲线。所谓电离密度，是单位路程上产生的离子对数目，图1.2中 n 的单位是：离子对每厘米。

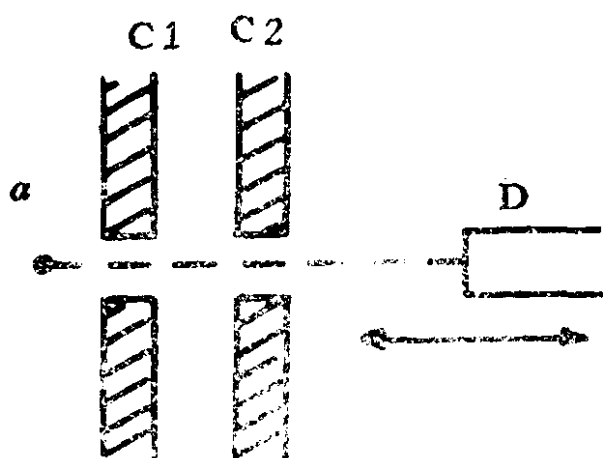


图1.1 测量 α 粒子在空气中的能量损失的装置

α : α 源 c_1, c_2 : 准直孔 D: 探测器

从图1.2可见，起初 α 粒子能量最大，产生的离子对最少；到行程末端，能量很小，产生的离子对最多；最后，能量不足以引起电离， α 粒子也易于俘获电子而成为氢原子，曲线很快下降到零。

假定在吸收物质内 α 粒子损失的总能量为 E ，产生的离子对总数为 n_0 ，那么产生一对离子平均耗能则为

$$W = E/n_0 \quad (1.3)$$

对于空气、 CO_2 和Ar，这个平均能量 W 分别为33.7，34.5和26.4eV。后两种物质的电离电位 I 分别是13.7和15.8eV。可见 $W > I$ ，因为 α 粒子损失的能量有一部分用于使原子激发。

根据电离损失的定义(1.2)式，显然

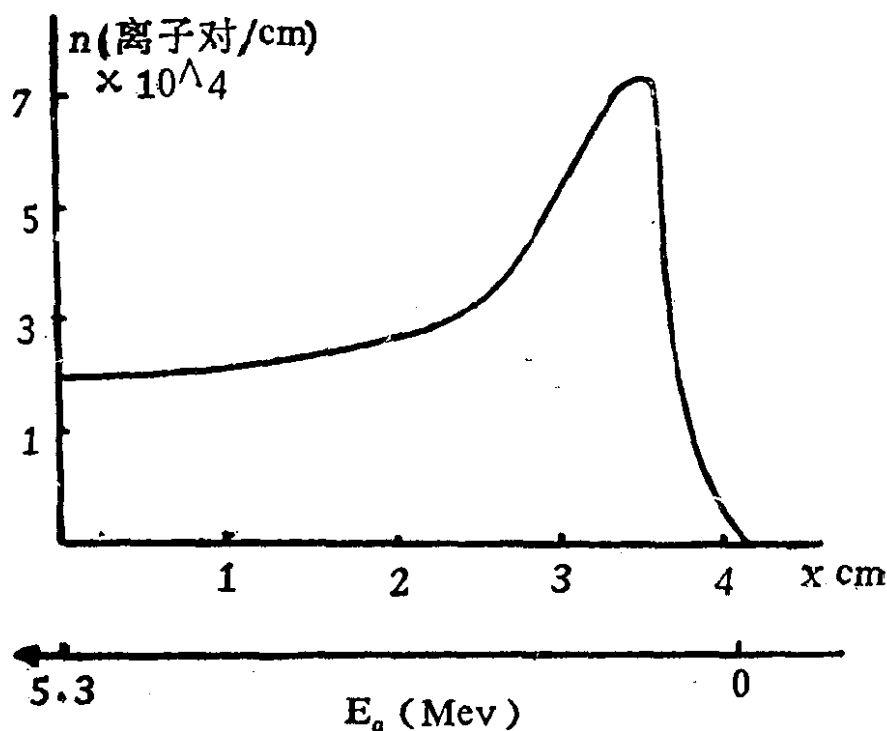


图1.2 Bragg曲线

$$-\frac{dE}{dx} = nW \quad (1.4)$$

式中 n 是电离密度。可以在实验上精确测定 α 粒子穿过极薄的吸收膜 Δx 后的能量改变 ΔE ，来求出 dE/dx ；当已知 W 时，测定电离密度 n 也可求得 dE/dx 。

对 α 粒子来说， dE/dx 是电离损失；对吸收物质来说， dE/dx 是阻止本领。根据经典力学的碰撞理论，可以推导出 dE/dx 的数学表达式

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_0 V^2} N Z_2 \cdot \ln \left[\frac{2m_0 V^2}{I_i} \right]^{1/2} \quad (1.5)$$

式中 Z_1 ， V 分别为重带电粒子（这里是 α 粒子）的电荷数和速度， m_0 为电子静质量， e 为基本电荷； N 为吸收物质单位体积内的原子数， Z_2 是物质原子序数， I_i 是物质原子的平均电离电位（也叫脱出功、功函数）。当粒子速度 V 接近于光速 C 时，必须

考虑相对论效应，此时公式改为

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_0 V^2} N Z_2 \left[\ln \frac{2m_0 V^2}{I_i} - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 \right] \quad (1.6)$$

式中 $\beta = V/C$

公式(1.5)与实验符合得很好。从(1.5)式我们认识到以下四点：

(1) 电离损失 $(-dE/dx)$ 与入射粒子质量 M 无关。只要粒子电荷 $Z_1 e$ 和速度 V 相同，则电离损失相同，即物质对它的阻止本领相同。

(2) $(-dE/dx) \sim 1/V^2$ 。速度愈小则电离损失愈大。这与图1.2一致。解释的理由是：速度小，走过单位路程的时间长，电子获得的动量大，因而入射粒子损失能量多，产生的离子对数目多。

(3) $(-dE/dx) \sim Z_1^2$ 。如果两种粒子速度相同，那么 Z_1 的粒子电离损失大。 α 粒子 ($Z_1 = 2$) 的电离损失是质子 ($Z_1 = 1$) 的 4 倍；换言之，同一物质对相同速度的 α 粒子和质子的阻止本领， α 粒子是质子的 4 倍。（注意，当速度相同时，质子能量仅为 α 粒子的 1/4）。

(4) $(-dE/dx) \sim N Z_2$ 。 $N Z_2$ 刚好就是吸收物质单位体积中的电子数。因此，重元素材料对带电粒子的阻止本领大于轻元素材料。所以常用铅罐、铅砖来作辐射防护。

3. 射程

对于电子而言， α 粒子实在太重（7300 倍）。 α 粒子与电子作用就好象“大球碰小球”， α 粒子几乎不改变运动方向。所以 α 粒子的路径是直线。这样就可以用射程来表征带电粒子在吸收物质中的作用。

为了说明射程的确切定义，需要借助于一个概念性实验。前面图1.1中，经准直后的 α 粒子束，在穿过不同厚度 t 的吸收物质后，由探测器 D 记录 α 粒子（图中未画出吸收物质）。实验的测量结果画在图1.3中。图中 I_0 是没有吸收体时的 α 粒子数， I 是穿过厚度为 t 的吸收体后的 α 粒子数。当厚度 t 很小时， α 粒子穿过吸收体的能量损失是唯一的影响。由于穿过吸收体的径迹是直的，所以到达探测器的 α 粒子总数保持不变。当厚度 t 增大到接

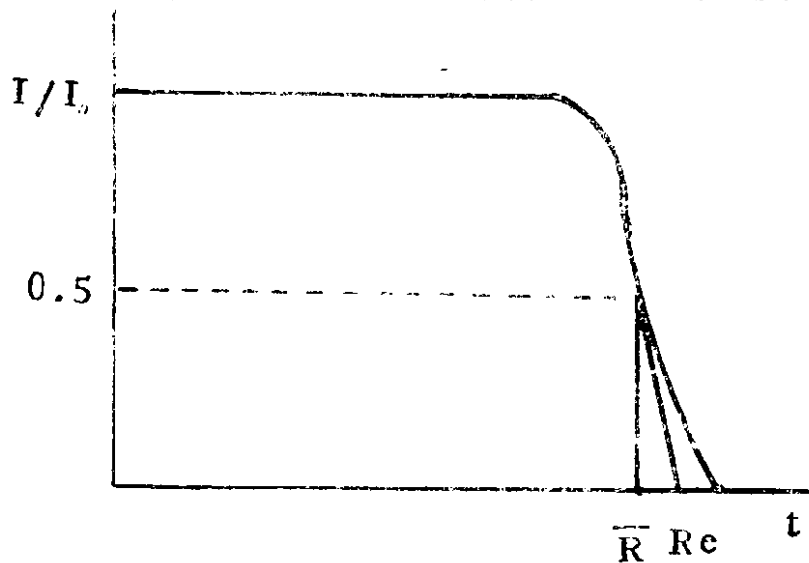


图1.3 α 粒子透射实验的计数曲线

近于 α 粒子在该物质中的最短径迹长度时， α 粒子数才开始减少，曲线开始下降。 t 增大则会阻止更多的 α 粒子，于是探测到的 α 粒子数越来越少，曲线迅速下降到零。

定义平均射程 $\bar{R}$ 为 α 粒子计数 I 为 I_0 一半时的吸收体厚度。通常的射程数据表中给出的射程 R 值，就是平均射程。外推射程 R_c ，是透射曲线末端直线部份外推至 $I = 0$ 时的 t 值。可见，一定能量的 α 粒子和其它重带电粒子，在某吸收物质中的射程 R 是一个完全确定的量。

根据(1.5)式，射程 R 可以表示为

$$R = x = \int_0^R dx = \int_0^E \frac{dE}{-dE/dx} \quad (1.7)$$