

聚合物的基本辐射效应:辐射向聚合物的能量转移

SEGUCHI Tadao

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 聚合物的辐射交联、降解和接枝改性都是由辐射向聚合物的能量转移引发的。任何一种辐射源的辐射,都可以引发聚合物分子的活化或电离,生成发生化学反应所需的活性粒子。能量转移的主要形式是射线通过电离与聚合物分子发生作用,而碰撞的贡献比较小。X射线或 γ 射线等电磁波的辐射会产生高能二次电子,高能二次电子可以使聚合物分子发生电离。电子束、 γ 射线和离子束作为辐射源,其穿透聚合物材料过程中能量损失方式的宏观机理大相径庭。本文从宏观和微观两方面的机理分别对由电子、 γ 射线、离子和中子引发的单一辐射效应事件进行描述。

关键词 辐射, 聚合物, 能量转移, 电子束, γ 射线, 离子束

中图分类号 O631.3⁺4

1 电子束(EB)

图1给出了能量为100 keV和1 MeV电子束辐照聚合物典型的例子,加速电子束穿入聚合物材料,随着穿入深度的增大,电子损失能量。能量为100 keV的情况下,50%的电子在0.1 mm厚度的聚合物膜中通过散射方式损失,能够穿过0.1 mm厚度的膜的能量只有50 keV,这部分带有50 keV能量的电子不能够再次穿透0.1 mm的膜。能量为1 MeV的情况下,99%的电子穿透了0.4 mm厚度的膜,能量损失仅为90 keV。这些穿透了0.4 mm膜的电子束仍可再次穿透1.0 mm厚度的膜,假如再穿过另一张1.4 mm的膜,仍能保留一半数量的电子束,其能量仍能保持为0.42 MeV。综上,图1描述了电子束能量损失以及穿透几率的宏观机理,相应数据可由试验测得。

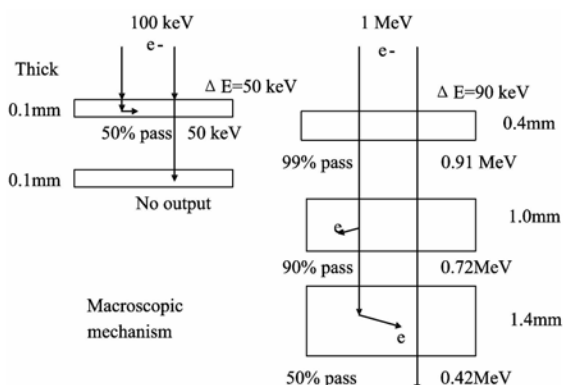


Fig.1 Electron beam penetration into polymer material

电子束沿其径迹单位穿透深度的能量损失(图1)被定义为线性能量转移(LET)。100 keV电子束穿透0.1 mm的能量损失是50 keV,则LET值为50 keV/0.1 mm,即0.5 keV/ μ m。对于1 MeV电子束,在穿过0.4 mm膜时的LET值为90 keV/0.4 mm,即0.225 keV/ μ m。能量损失或LET值取决于电子束的能量,较低能量下LET值较高,且随着电子束能量的增大而降低。在聚合物材料中电子与原子的碰撞导致散射,有时会发射出次级电子。散射的几率在电子束能量较低时较高。电子的数量随着穿入深度的增大而减小。能量较低电子最终停留在聚合物中,若基质为非导体,则其所带电荷亦存留其中。

原则上,电子束的能量损失等于聚合物的能量吸收,即电子束将能量传递给聚合物。能量转移的微观机理如图2所示。电子束中的电子根据量子理论表现出波的行为,其能量向聚合物的转移遵守量子原理。聚合物分子吸收电子束的能量是使其电离或活化的必要条件,此电离或活化的过程需要的能量是10-20 eV,与电子束在穿透径迹的每一点上损失的能量相等。举例说明,若聚乙烯中活性位点(自由基)的G值是8分子/100 eV,则活性点形成所需要的能量为12.5 eV。假设电子束能量为1 MeV,其LET值为20 keV/100 μ m,穿入0.1 mm (100 μ m)厚度的聚乙烯所产生的活性位点的数量为 1.6×10^3 (图2)。电子束径迹中活性位点之间的平均距离是0.07 μ m,在聚乙烯分子尺寸的范围,两个活性点之间大约存在500个CH₂单元。

第一作者: SEGUCHI Tadao(濑口忠男),男,博士,1941年10月出生,1977年获得日本北海道大学博士学位,主要研究方向:高分子材料辐照

收稿日期:初稿 2007-05-10,修回 2007-06-30

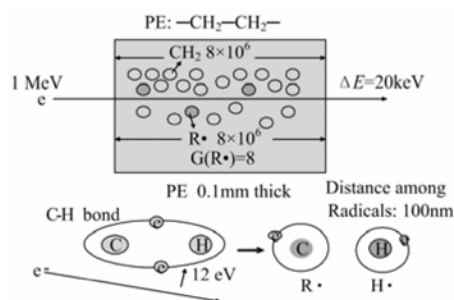


Fig.2 Microscopic mechanism in energy loss of electron

次级电子产生于电子束的碰撞作用。初级电子损失的能量传递给次级电子，其方向发生改变，即发生散射。碰撞发生的几率很小，一个初级电子的两次碰撞位置间的距离为微米级甚至更大。具有足够能量的次级电子在聚合物中的行为与初级电子的机理一致。

尽管能量转移通常随着电子束能量的降低而增大，聚合物电离和活化的过程却不随电子束能量改变，辐照效应产生的化学反应亦不受电子束能量的影响。所不同的是，高能量电子束可以在聚合物材料中行进较长的距离。

每单位质量聚合物吸收的能量定义为吸收剂量，单位是 Gy，1 Gy=1 J/kg。吸收剂量是一个宏观物理量，剂量分布可以通过薄膜剂量计测得。图 3 给出了典型的吸收剂量分布，与图 1 中的能量损失相对应。吸收剂量等于 LET 值与微小尺度下电子数量的乘积。随着穿入深度的增大，LET 值增大，但电子数量减少。在不同的电子束能量下，吸收剂量分布情况如图 3 所示。

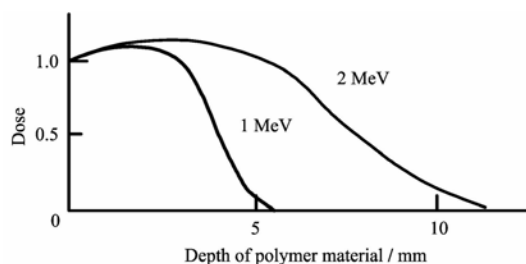


Fig.3 Dose distribution of EB

2 γ 射线

γ 射线是一种常见的辐射源，它的能量高达 1 MeV。其能量向聚合物的转移方式与电子束在宏观上有很大的不同。图 4 给出了聚合物材料吸收 ^{60}Co γ 射线能量的模型， ^{60}Co γ 射线是一种高频波，具有 1.1 MeV 的能量，不带电荷。大部分 γ 射线可以穿透聚合物，而没有能量损失。然而，有时它也与聚合物原子作用，产生大约几个 keV 或者更高(康普顿

效应)能量的电子。 γ 射线通过与原子的相互作用损失能量，频率变低。低能 γ 射线产生电子(光电子效应)后消失。绝大多数 γ 射线吸收可以用以下的光子吸收公式加以解释：

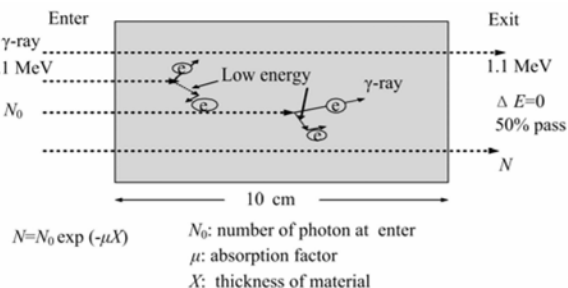


Fig.4 γ -ray energy absorption (Macroscopic mechanism)

$$N = N_0 \exp(-\mu x)$$

其中， N 和 N_0 分别是 γ 射线离开和进入材料时的个数， x 是材料的厚度， μ 是与聚合物原子相互作用的吸收系数。对于聚合物，大约 10 cm 厚的聚合物材料可以吸收能量的一半。由 γ 辐射源为起点，当聚合物材料与辐射源间的距离远大于聚合物材料的厚度时，能量吸收的分布或称吸收剂量分布是一条指数函数衰减曲线，如图 5 所示：

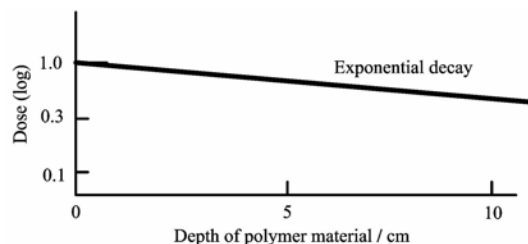


Fig.5 Dose distribution of γ -ray to polymer

由于 γ 射线和电子束辐射生成的电子与聚合物相互作用的方式相同，因此聚合物的辐照效应在微观上也是一样的。然而剂量分布在宏观上不同。

3 离子束

离子束是重粒子，通常带有正电荷。质子(H^+)作为最轻的离子，其质量约为电子的两千倍。由于质量较大，离子与聚合物的原子发生碰撞产生的散射较小，所以离子穿入聚合物材料路径通常是一条直线，如图 6 所示。

离子向聚合物的能量转移主要是通过与电子束类似的电离作用，沿离子路径(LET)能量转移的几率依赖于离子的能量。低能离子的 LET 的值较高，反之则较低。由于散射程度低，穿通过程前后离子的

数量几乎不变,吸收剂量随着穿入深度的增大而变大,达到一个最大值后在离子终止的位置附近降到零,这是离子停留在聚合物材料中的情况(见图6)。离子束的LET值与电子束相比非常高,并且离子所带的电荷数越多,离子质量数越大,LET值都会显著增大。

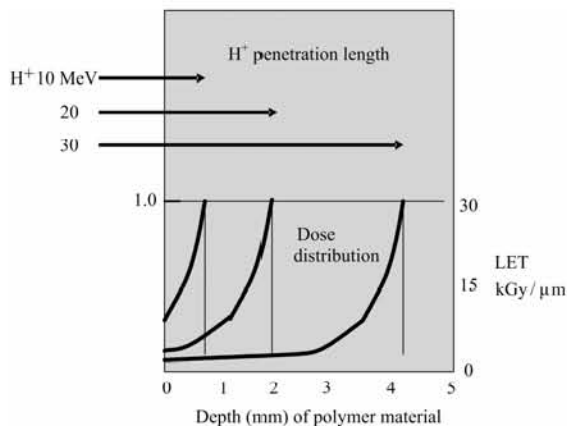


Fig.6 Ion beam irradiation effect to polymer macroscopic mechanism

剂量分布是一个宏观数值,它是由实验测得,且计算程序是通过参数拟合调整试验数据。LET值是剂量分布的另一种描述,离子束的剂量分布与电子束和 γ 射线有很大区别,高能离子束在材料内部有很高的吸收剂量。目前离子束成功地应用于癌症治疗,通过改变粒子束能量和截面,可以使癌变组织区域被选择性地辐照。

离子束辐射效应的微观机理还有待深入研究,图7给出了一种公认的离子径迹结构模型,它通过高密度电离子导致径迹中高密度化学反应。如果径迹尺寸小至纳米级,可计算出吸收剂量即高达MGy数量级,此时高密度化学反应将沿着离子径迹发生,纳米尺寸的棒状有机硅聚合物在离子束径迹中形成了高度交联支持了该模型。

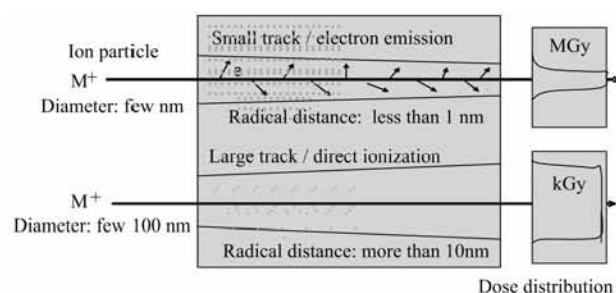


Fig.7 Microscopic mechanism of ion beam

当径迹直径达到几百纳米时,其能量吸收部分分布在距离离子束的路径一个长距离范围内,这种情况下吸收剂量并不那么高,因此化学反应的密度也不那么高。聚合物的离子束辐射效应,其机械性质的变化、凝胶含量、气体逸出分析都与电子束辐射接近,从而支持了这一模型。

4 中子束

中子束不带电荷,所以与聚合物的主要作用形式是与氢原子的碰撞。碰撞的几率可以通过截面测量描述。目前实际的截面可由不同中子能量的计算机代码求得。碰撞作用,或者截面随着中子能量的增大而降低。

通过与聚合物中的氢原子发生碰撞,质子逸出,且引发与质子束辐照类似的电离作用。中子辐射的微观机理与图4所示相同,将逸出电子换成质子即可。

中子束的吸收剂量分布与 γ 射线辐照类似(图5)。

参考文献

- 1 S Seki, M Sugimoto, S Tagawa, *et.al.* Japanese Society of Radiation Chemistry, 2007, **83**:10-20
- 2 T Seguchi, H Kudoh, M Sugimoto, *et.al.* Nucl Inst Method Phys Res, B, 1999, **151**:154-160

Fundamental radiation effect on polymers energy transfer from radiation to polymer

SEGUCHI Tadao

(Shanghai Institute of Applied Physics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT Polymer modification such as cross-link, chain scission, and graft-polymerization by radiation is initiated by the quantum energy transferred from radiation to polymers. The active species for chemical reactions are produced through ionization or activation of polymer molecules for any radiation source. The energy transfer occurs mainly by ionic interaction between radiation and polymer molecule, and the contribution from the collision interaction is minor. The radiation of electromagnetic wave as X-ray or γ -ray generates the energetic electron which induces ionic interaction with polymer molecule. The energy loss profile along the penetration to polymer material is much different among the radiation sources of EB, γ -ray, and ion beams in the macroscopic mechanism. In this article, the behavior of single event, that is, the event induced by one electron, γ -ray, ion, and neutron is described by the macroscopic mechanism and by the microscopic mechanism.

KEYWORDS Radiation, Polymer, Energy transfer, Electron beam, γ -ray, Ion beam

CLC O631.3⁺ 4