

核科学百年讲座

第五讲 辐射化学与辐射加工*

付 滔 许甫荣[†] 郑春开

(北京大学物理学院 北京 100871)

摘 要 介绍辐射化学和辐射加工的发展与应用,以及基本原理,侧重介绍辐射加工在 高分子辐射交联改性、食品的辐照处理和医疗用品消毒等方面的应用。

关键词 辐射化学 辐射加工

Nuclear science in the 20th century ——radiation chemistry and radiation processing

FU Tao XU Fu-Rong[†] ZHENG Chun-Kai

(School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract The application of nuclear science and technology to chemistry has led to two important subjects, radiation chemistry and radiation processing, which are playing important roles in many aspects of science and society. We review the development and major applications of radiation chemistry and radiation processing, including the basic physical and chemical mechanisms involved.

Key words radiation chemistry, radiation processing

辐射化学(radiation chemistry)这个名称是由 Burton M 在 1942 年正式提出的,它是研究电离辐射与物质相互作用所产生的化学效应的化学分支学科。现在已知的辐射诱导化学变化主要有:辐射聚合、辐射合成、辐射分解、辐射降解等。辐射加工(radiation processing),就是利用放射性源(如⁶⁰Co, ¹³⁷Cs)或加速器产生的射线束(如 γ 射线、电子束、离子束)对物体进行加工处理。在此过程中,电离辐射和物质相互作用引起化学、物理和生物效应,使得物质的品性得到改善或者合成新的产品。辐射加工的应用范围十分广泛,目前主要涉及的领域有:辐射制备加工新材料、食品的保藏、医用器具的消毒处理以及工业三废的处理等。

1 辐射化学和辐射加工的发展

1895 年,伦琴发现了 X 射线。1896 年,贝克勒

尔观察到铀的放射性射线引起的照相底片乳胶的化学变化。紧接着玛丽亚·居里和丈夫皮埃尔·居里从沥青铀矿中发现了放射性元素镭和钋,为辐射化学的研究提供了最早的辐射源。后来,随着中子的发现,加速器和反应堆的建成,射线的研究与应用不断地往前推进。早期辐射化学的研究对象主要是气体、水和水溶液,后来才慢慢转向固体和有机化合物的辐射效应,目前的重点是放在高分子材料辐射合成和改性上。

第二次世界大战之后是辐射化学蓬勃发展的时期。在这一阶段中,生产和科学技术迅速发展,为辐射化学的研究创造了极为有利的条件。另外辐射化

* 国家自然科学基金(批准号 10075070)资助项目

2002-11-19 收到初稿 2003-01-14 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: frxu@pku.edu.cn

学本身也渗透到其他学科和技术领域,再加上人们对和平利用原子能的重视,这一切都使辐射化学的研究得以迈开大步向前发展。20世纪50年代初,人们在高分子化学领域中取得突破,发现了辐射交联和辐射接枝。60年代以来,辐射化学逐渐应用在工业上。这个时期是辐射加工兴起的时期,某些成果已经投入了工业生产和商业化。在60年代后期,有几十个国家都建立了从事辐射应用和辐射加工的专门研究机构。70年代,随着高分子辐射化学的发展,一个新兴的工业领域——辐射加工逐渐形成。到80年代末,全世界辐射加工的年产值已经接近国民经济总产值的千分之一左右。1982年,全世界用于辐射加工的电子束装置有300多台,强钴源装置有110多个。

我国辐射化学及其应用的研究,始于20世纪50年代末和60年代初,最初是研究核工艺中的萃取剂和离子交换剂的辐射稳定性。当时辐射化学研究已经有了一定的基础,试制的少量产品,其质量已经超过了其他工艺制备的同类产品。在改革开放以后,辐射化学和辐射加工工艺在我国有较快发展,目前辐射加工产业已经初具规模。

辐射加工技术能得到如此迅速的发展,还在于其自身特有的优点,因此在现代工业社会中深受欢迎。辐射加工工艺的几个独特优点有:(1)节能;(2)可以在常温甚至低温下进行加工;(3)穿透力强;(4)易于控制;(5)产物中没有残毒和废物;(6)加工的速度快、规模大。

2 基本原理

2.1 辐射的种类

高能射线的种类有很多,主要分为四种类型:(1)重带电粒子;(2)快速电子;(3)高能光子;(4)中子。高能射线因性质不同而拥有各自的应用领域。重带电粒子的穿透能力不强,而且难以廉价地大量获得,所以目前不适合于辐射加工。中子容易引起核反应,产生的放射性元素会使加工的产品受到放射性感染,这样显然达不到一般辐射加工的要求。目前辐射加工中用到的主要是放射性核素源放出的 γ 辐射和电子加速器引出的电子束流,这两种辐射通常合称为核辐射或者致电离辐射。它们的能量范围在几十keV至10MeV之间,高出10MeV会产生核反应,使产品受到放射性污染,而过低则不会诱发明显的辐射效应。

2.2 辐射与物质的相互作用

γ 射线是放射性同位素蜕变时放射出来的一种波长极短的电磁波,它和物质的作用类型主要有三种^[1]:(1)光电效应;(2)康普顿-吴有训效应;(3)电子对产生效应。

2.2.1 光电效应

光电效应最早是赫兹在1887年发现的。当光束照射在金属表面上时,有电子从金属表面跑出来,这就是通常所说的光电效应。1905年爱因斯坦用量子理论解释了光电效应。光具有波动和粒子二重性,所以可称为光子。当光照射到金属表面时,光子会与金属中的电子发生碰撞,电子可以吸收一个光子,获得光子的能量,运动动能增加,从而可以逃逸出金属表面,并具有一定的逸出速度,实验可以测量到逃逸出来的电子。

2.2.2 康普顿-吴有训效应

1922年,康普顿等人在X射线实验中,将单色X射线投射到石墨上,发现沿不同方向散射的X射线都包含有两种不同波长的成分:一种波长与入射X射线的波长相同;另一种波长则比入射X射线的波长更长,并且波长的改变量与散射角度有关。康普顿等人用光子论解释了这种现象。在轻原子中,电子与原子核结合不很强,相对于能量较高的光子(如能量大于0.2MeV)来说,可以看成是自由的。光子射入物质时,与电子发生碰撞(或称散射),把一部分能量转移给电子,使电子运动动能增加,而光子损失部分能量,从而观测到波长变长的散射X射线。康普顿-吴有训效应是能量在0.2—2MeV的光子通过物质时能量损失的主要方式之一。当光子的能量较低时,通过物质时能量损失主要为电离吸收。

2.2.3 电子对产生效应

当能量较高的 γ 光子掠过原子核附近,在原子核的库仑场作用下, γ 光子会转换为正、负电子对,满足电荷守恒。这一过程称为电子对产生过程^[1]。 γ 光子的电子对效应满足能量守恒,光子能量的一部分转化为正负电子对的静止质量,一部分转化为核或电子的反冲能量,其余部分转化为正负电子的动能。在电子对产生的过程中,原子核一方面提供强烈的库仑场,一方面吸收光子的动量,从而使整个过程动量守恒。

⁶⁰Co源的 γ 射线的平均能量为1.25MeV,水和有机物组成元素的原子序数比较低,所以⁶⁰Co的 γ 射线和低原子序数物质相互作用时,主要发生的是康普顿-吴有训效应。在这个过程中,具有中等能量

的 γ 光子与原子外层电子发生弹性碰撞,形成反冲电子和散射光子。反冲电子以很高的速度在物质中运动,并且通过电离和激发作用把能量传递给介质,诱发辐射化学过程。电离辐射和物质相互作用首先产生激发分子和离子,它们再经过所谓的次级过程进行吸收能的再分配,最终形成自由基或稳定产物。

3 辐射源

辐射源作为提供电离辐射的基本设备,按照产生辐射的方式可以大致分为三种类型:放射性核素 γ 辐射源、加速器、反应堆和中子源。目前在辐射加工领域应用最为广泛的是前两种辐射源。

3.1 放射性核素 γ 辐射源

常用的 γ 辐射源有⁶⁰Co 和¹³⁷Cs。目前在工业上应用最广的还是⁶⁰Co 源。在⁶⁰Co 核衰变时产生能量为 1.17MeV 和 1.33MeV 的两种 γ 射线,半衰期是 5.25 年,每月放射性下降 10% 左右,这使得辐射源需要经常补充、更新。¹³⁷Cs 发出的 γ 射线能量为 0.6MeV,半衰期为 30.2 年,因此不必像⁶⁰Co 源那样经常更换。由于¹³⁷Cs 源存在着射线利用率低和易引起放射性污染等缺陷,因而它在工业上的应用不如⁶⁰Co 源普及。

γ 辐射源可靠性高,制造简单, γ 射线的穿透能力强,这些都是它的优点所在。现在大规模 γ 源用于工业化处理的地位已经确立。

3.2 加速器

加速器是一种利用电磁场加速带电粒子获得高能射线的装置。比起 γ 辐射源来,它具有自己的优点,例如产率高、能量利用率高和可控制好。不过加速器产生的带电粒子束穿透能力比 γ 射线要弱。但是从长远发展来看,加速器作为主要辐射源是今后发展的趋势,目前大多是因为其价格高昂而限制了在工业上的应用。

4 辐射加工的主要应用

4.1 高分子辐射交联改性

4.1.1 概况

辐射技术在高分子材料改性方面有着很高的应用价值^[1],从 20 世纪 50 年代开始就在某些领域里形成产业,其中应用最为普遍、经济和社会效益最为明显的要属高分子交联产品。

辐射交联是两个高分子链上邻近自由基之间的

二聚反应。经过交联以后,线性结构的高分子化合物会形成网状立体型结构,会具有很多优良的特性。以聚氯乙烯为例,它是一种用途广泛的通用塑料,应用于建筑、轻工、化工、电器、电线及电缆等领域。它的主要缺点是耐温性和耐磨性比较差,这些缺点限制了聚氯乙烯的适用范围。不过经过交联以后,上述缺点将得到有效的克服,耐温等级会显著提高,耐老化性、耐磨性和耐化学性也将同步提高。

交联的方法主要有两种:一种是传统的化学交联法,另一种则是新型的辐射交联法。与化学交联相比,辐射交联工艺简单、能耗低、产率高和无污染,具有更广阔的工业应用前景。

4.1.2 基本原理

辐射交联的机制是自由基反应。经过辐射以后,聚合物的 C—C (碳—碳)键断裂,形成了自由基活性中心。多官能团不饱和单体在辐射引发下优先生成自由基并自聚,同时接枝到聚合物长链的自由基上,形成交联网络,交联程度不断增加,并导致形成凝胶。这是一种不溶于任何溶剂也不能熔融的网状结构。聚乙烯和聚氯乙烯都是交联型的聚合物。

影响辐射交联的因素包括:

(1)辐射温度:温度升高有利于分子链的活动能力,高分子链自由基的复合会加强,有利于交联反应。

(2)反应气氛:氧是交联反应的抑制剂,能够猝灭自由基,氧的存在可以减少聚乙烯辐射交联的凝胶含量。

(3)辐射剂量:在聚氯乙烯的辐射处理中,要想得到足够的凝胶含量,30—40kGy (Gy 是吸收计量单位,称做“戈瑞”,1Gy = 1J/kg)的量比较合适,如果剂量大于 75kGy,已经交联的聚氯乙烯会发生降解。

(4)高分子结构:一般来说,柔顺的高分子链易于进行辐射交联,而刚性的高分子结构更易于辐射降解。

4.1.3 辐射处理电线、电缆

以聚乙烯、聚氯乙烯为材料制成的电线、电缆,经过辐射处理以后,耐热、耐油、耐裂、绝缘、抗化学腐蚀和机械强度等方面的性能都有显著提高。辐射交联加工的电线、电缆应用范围非常广泛,在电机、电子计算机、汽车和飞机等产品中都有使用。美国通信电线有 90% 是经过辐射处理的。美国国内还有明文规定:飞机用电缆必须百分之百使用辐射交联产品。

在我国,辐射交联电线、电缆的研究开发也正在

蓬勃发展^[2]。目前我国投入电线、电缆生产的加速器已有近 30 台,总功率达到近 1500kW,1995 年产值已达 10 个亿。

在辐射交联法之前,人们还使用化学交联的方法对电线、电缆进行加工处理。这种化学法叫做“CV 法”,也称为连续硫化法^[3],是把与过氧化物混合过的聚乙烯在过氧化物的分解温度下涂在电缆的金属导线上,然后将其送入蒸汽硫化管中,在过氧化物的分解温度以上进行交联。化学方法一般只限于低密度聚乙烯和橡胶,产品规格比较固定,并且能耗高,运转费用也比较高,而辐射法基材种类多,能耗少,运转费用比较低,交联速度快,产品性能优良,但是由于加速器的价钱比较昂贵,使得它的资金投入较大。

4.1.4 热收缩材料

聚乙烯等结晶型高分子材料经辐射交联后还会产生“记忆效应”。将经过辐射交联的聚乙烯加热到它的熔点以上,这时会呈现一种高弹态,晶体虽然熔化了,但是并不会流动,而是具有像橡胶一样的弹性。此时加上外力扩张,冷却定型后会保持这种扩张状态。倘若除去外力,再把这种扩张过的辐射交联聚乙烯加热,达到结晶熔化温度后,这种材料可以将扩张前的状态“记忆”起来,重新收缩恢复原状,径向收缩率可达 50%,收缩力达到几十 kg/cm^2 。

美国的 Raychem 公司在 1959 年就申请了第一个聚乙烯热收缩管的专利权。1984 年,该公司年产值为 6.3 亿美元,净收入 3700 万美元。公司产品主要用于油田、电力、通信和国防军工等方面。

我国在 60 年代就开始热收缩材料的研制。中国科学院长春应用化学研究所、上海科技大学、吉林市辐射化学研究所通力合作,研制成功我国第一代热收缩管,并应用于我国第一颗人造卫星上。现在热收缩管已经广泛应用于飞机、海底电缆、动力电缆及电话电缆等领域。

4.2 食品辐照保藏

4.2.1 概况

传统的食物保藏多采用冷藏、高温灭菌及药剂熏蒸等方法,而辐射处理则是利用 γ 射线、X 射线或者电子束对食物进行照射,引起食物中的一系列化学和生物反应,达到抑制生芽、杀虫灭菌及推迟成熟等效果。

食品辐射兴起得较早,在 70 年代以后进入较快的发展阶段。现在全世界已经有 42 个国家批准了 140 多种食物品种用于辐照,年处理食品量达 50 万

吨。我国已经有 200 多种食品处于研究之中,其中 100 多种经过了鉴定。我国在 1984—1994 年一共批准了 18 种辐照食物,1996 年又正式颁布了“辐照食品卫生管理办法”,1997 年公布了“辐照食品类型卫生标准”,进一步鼓励食品辐射。目前还有 50 多种辐照食品已被批准或者正待批准。

由于长期以来人们对核的恐惧和顾虑,使得食品辐照的发展多少受到一些影响。其实,经过辐照处理的食物在营养质量、微生物学和毒理学方面是完全符合卫生要求的,不会带有放射性,也不会对人体健康造成伤害。辐射法处理食物和传统的加热或者冷冻处理一样,是很安全的一种加工手段。1980 年 11 月,由联合国国际粮农组织(FAO)、世界卫生组织(WHO)和国际原子能机构(IAEA)共同组成的关于辐照食品健康问题的联合专家委员会,发表了一个全球性的标准:任何食物的辐照,直到总体平均剂量的 10kGy,都不会有毒理危害,也不会引起特殊的营养学或微生物学问题^[3]。因而,这一类辐照食品不必再进行毒理学试验。这为辐照食品的实用性和民间商业化铺平了道路。

辐射加工食物有一些比较显著的优点:(1)安全、无污染;(2)不会对食物的品质造成损伤,可以保持其原有的色、香、味和外观品质;(3)因为受过辐射的食物可以在常温下进行保存,所以辐射法比较节约能源;(4)食品辐照工艺成熟简单,操作方便,能实现机械化、自动化及连续化作业;(5)射线穿透力强,可以处理多种形态的食物。

4.2.2 应用范围

(1)抑制发芽。很多球茎和块茎,如马铃薯、大蒜以及洋葱等,在储存过程中容易生芽。在其休眠期内利用辐射进行处理,能阻止分裂组织中蓄积的脱氧核糖核酸,抑制细胞分裂,从而有效抑制生芽。抑制发芽所需要的最大辐射剂量因品种不同而有所区别,马铃薯为 0.2kGy,洋葱为 0.15kGy,大蒜为 0.1kGy。日本每年用于辐射处理的马铃薯有 3000 多吨,每 kg 辐射成本仅仅 1 日元左右。在日本土幌的辐射中心有一个食品辐照工厂,每个月可以处理 1000 吨马铃薯^[4]。

(2)杀虫。用辐射方法杀虫有两种方式:一是直接照射引起害虫死亡;另外一种叫做昆虫不育防治技术,就是把大量的雄性昆虫进行辐射处理,使它们丧失生育能力,当这些雄性昆虫与野生的雌性昆虫交配后,会扰乱这类昆虫的繁殖,从而达到根除害虫的目的。

传统的化学药剂法中使用剂量通常都会有一个阈值,超过这个阈值才会使害虫有明显的死亡现象。而辐射法则不存在这个阈值,照射量越大,效应就越高。用高剂量率辐照的话,可以缩短处理时间,提高效率。辐射法不会对受处理的粮棉造成污染。

棉铃虫是造成棉花减产的一大祸源。1992年我国发生了大面积棉铃虫害,造成棉花减产40%,损失高达1000亿人民币。利用这种昆虫不育防治技术,能大大减少棉铃虫的危害,同时不会引起污染。目前我国在这方面的研究已经取得了较好的成果。

(3)推迟成熟。对于一些新鲜的蔬菜水果来说,它们的货架期一般都比较短,考虑到运输存储需要花费时间,所以推迟它们的成熟期是十分必要的。利用辐射对果实进行处理,可以有效地抑制呼吸,将果实的新陈代谢保持在一个较低的水平,从而推迟果实的成熟期。但是有一点需要特别注意,就是辐射剂量一定要适当,否则有可能适得其反。

用0.3—0.45kGy的剂量可以在常温下使香蕉的成熟期推迟5—10天。1kGy的剂量对芒果进行辐射处理,可以使芒果的成熟期推迟12天左右。对番茄用4kGy的剂量进行辐射处理,可以把成熟期推迟8天。要改善菠萝的性能,剂量应该控制在0.3—0.6kGy之间。

(4)灭菌。在食品的保藏期内,蔬果和肉类很容易因为细菌和霉菌的作用而很快腐败。高能射线能破坏微生物细胞核内的DNA,生成的活性粒子也会对细菌造成杀伤,所以辐射法可以有效地对这类食品进行灭菌处理,延长它们的保存期。

辐射灭菌可以分为两大类:一种叫辐射消毒灭菌,另一种叫做辐射完全灭菌。前者的剂量一般控制在1—10kGy范围内,后者的剂量范围则是25—50kGy。

辐射消毒灭菌,大致可以分为两类:一是选择性辐射灭菌;二是针对性辐射灭菌。选择性辐射灭菌的剂量一般在1kGy或是5kGy以下,主要用于水产品的运输和存储。经过辐射处理,能有效抑制致病性微生物的生长和繁殖,增加冷冻存储的期限。辐射灭菌的剂量是在1—10kGy之间。这种剂量的主要处理对象是鲜肉和水产品,杀灭的对象主要是沙门氏菌。沙门氏菌对辐射的敏感程度远大于它对热的敏感程度,因此用辐射法是十分有效的。用8kGy的剂量对冻鸡进行处理,可以使其在-30℃的温度下保存两年,而且色香味方面不会发生很明显的变化。

经辐射完全灭菌处理的食品能够在常温下保存

两年以上,并且食品的质量不会有明显变化。肉类变质的原因主要是腐败和致病微生物以及自体分解酶的作用。经辐照后,肉类会出现一些比较明显的变化,颜色变得更鲜,肉质变得更嫩。

4.3 医疗用品的辐射消毒

医疗用品的消毒是辐射加工的又一个应用领域。各种医疗用品在使用之前都必须进行消毒处理,采用方法主要是加热消毒法、化学消毒法和辐射消毒法。

加热消毒法是最为古老和简易的方法。如今的医疗用品一般都是由塑料以及乳胶等热敏材料制成,加热法会使器件的外形发生变化,造成损坏。加之加热消毒法还存在消毒不彻底、耗费能源、易造成污染以及不能批量处理等缺陷,所以它被后来的化学消毒法和辐射消毒法渐渐取代。

化学消毒法也称为EtO法。将封装好的医疗用品先进行预湿润,然后放入密封的加工间里,抽除空气以后通入一定浓度的环氧乙烷气体,在指定的温度和湿度下进行消毒处理。化学消毒法也存在一些缺点:因环氧乙烷是一种诱变剂,消毒处理后很可能残留在消过毒的器具上,会对人体造成伤害,此外排到室外也会造成环境污染。

新兴的辐射消毒法则避免了以上的这些问题。相比而言,辐射消毒法有着明显的优势,可以在室温下进行处理,节约能源,无污染,可以大批量处理,并且易于控制。早在1900年,Strebel就提出了辐射杀菌的思想。50年代,辐射消毒法作为射线应用的一个方面,已经进入了实用阶段。到1990年为止,全世界至少有120座辐射消毒装置,消毒的医疗用品种类达几十种,有注射器、橡胶手套、针头及导管等等。1979年我国研制成功了第一台用于辐射加工、辐射消毒的电子加速器BF-5。中国科学院长春应用化学研究所和白求恩医科大学进行了⁶⁰Co源γ射线的灭菌研究,得到了比较系统的数据。吉林省已经采用辐射消毒法对自制的J-8型塑料人工肺进行处理。在我国现阶段,辐射消毒法已经基本不存在技术上的问题,应该有很好的发展前景。

辐射消毒其实就是灭菌的过程,微生物受到射线的照射以后,会因为射线的生物效应而致死。微生物经射线作用受到损伤的程度与辐射的剂量大小有直接的关系。有研究结果显示,微生物的存活率与辐射的剂量有一个正比关系,也就是说,辐射的剂量越大,灭菌的程度就越高。这里介绍一个 D_{10} 值。 D_{10} 的定义是这样的:样品中细菌数减少到原来数量的

1/10 所需要的剂量。 D_{10} 的值越小,就表示细菌对射线越敏感,也就越容易被杀死。

辐射消毒法采用的射线源主要有两种: ^{60}Co γ 辐射源和电子加速器。哪一种源在辐射消毒法中更为适用,主要考虑被照射物的尺寸大小、量的多少及经济核算等多方面因素。由于 γ 射线的穿透力很强, ^{60}Co γ 辐射源比较适用于处理大尺寸包装的物体。在辐照过程中还常常采用“双面辐照”的办法,也就是使被照物体两面交替面向辐射源,这样能够增大射线的作用深度。现在电子加速器有了很大的进展,电子束辐射的成本已经大幅度降低,这使得用加速器进行消毒处理的费用要比 γ 辐射源便宜。另外,电子加速器的加工效率比较高,同 ^{60}Co γ 辐射源相比,电子加速器的速度是它的千百倍。用电子束消毒存在着一个问题,就是电子束的穿透能力相对来说要弱一些,适合处理形体较小的物体。这一点不会限制电子加速器在辐射消毒领域的发展,因为多数被照物的密度都比较低,大概在 $0.15\text{—}0.2\text{g/cm}^3$ 之间,能量在 $5\text{—}10\text{MeV}$ 的电子束可以处理这类消毒器件。

综合考虑,不论是在经济、安全还是使用范围方面,加速器都有着一定的优势,今后加速器在辐射消毒法上的应用将会有很好的前景。

5 其他应用领域

5.1 三废处理

在各种净化技术中,辐射技术所取得的三废净化成果尤为显著。工厂中燃炉排放的废气是大气污染的主要来源,其中的二氧化硫和氮的氧化物是有毒的化合物。研究发现,用电子加速器产生的高能电子束照射废气,可以在极短的时间内除去其中绝大部分的二氧化硫和氮的氧化物。1986年,德国的卡尔斯鲁厄建立了一座实验性工厂,每小时可以处理烟道气 20000m^3 。我国四川电子束脱硫工厂用于处理 100MW 煤电厂的烟气道,处理量为 $30 \times 10^4\text{m}^3/\text{h}$,吸收剂量为 3kGy ,可除去 80% 的二氧化硫和 20% 的氮的氧化物^[5]。

用辐射法治理废水,可以除去用其他方法不能除去的污染物质,比如有毒的氰化物、烷基磺酸钠洗涤剂、难褪色的染料和有机汞等等。辐射处理废水的原理是使污染物质发生分解,从而达到去除的目的。

在塑料废料中,聚四氟乙烯废料是热固性塑料,最难处理,化学和生物方法对它都不适用,燃烧时还会产生有毒的含氟气体。辐射法可以使它发生降解,同时还能得到一种新产品——聚四氟乙烯蜡。

5.2 涂料固化

涂料经过辐射聚合与交联而固化,称为涂层辐射固化。金属、纸张、陶瓷及木制品等许多产品都可以采用辐射法进行表面加工处理。

辐射固化一般是利用紫外线或是电子束作为能源,对特定配制的百分之百活性成分组成的液态涂料进行辐照,使其迅速固化成膜。所谓百分之百活性组分,是指由主要成分为不饱和低聚物的涂料与乙烯基单体溶液组成,由辐射源引起聚合反应^[6]。

与传统的热固化方法相比,辐射固化节约能源,产率高,产品质量高并能减少环境污染。这些优点都是热固化方法所不能比拟的。但它自身还存在一些不足之处,例如成本高、使用范围有限等等。不过目前辐射固化的研究工作十分活跃,它的发展前景是比较乐观的。

5.3 半导体

半导体器件的制造是辐射加工的一个新的应用领域。与传统的扩金工艺相比,辐射法有不少突出的优点。电子加速器辐照硅器件,可控性高,工艺简便,器件性能稳定,产率高,成本低和漏电小。上海化工研究院、上海整流厂和北京辐照中心等单位在辐射加工半导体方面做了卓有成效的研究工作。上海化工研究院还对某些产品的可靠性进行了研究,得出不少重要的结论。

6 总结和展望

辐射加工技术走过了几十年的发展历程,已经具有了一定的规模。辐射加工技术在工业、农业、医学和环境等领域都已经有了广泛的应用,显示出独特的优势。相信随着辐射加工技术的不断发展,它必将在国民经济中起着越来越重要的作用,创造更为显著的经济效益和社会效益。

致 谢 感谢中国科学院上海原子核研究所沈文庆院士和中国原子能科学研究院张焕乔院士的热忱指导。

参 考 文 献

- [1] 杨福家等. 应用核物理. 长沙: 湖南教育出版社, 1994[Yang F J *et al.* Applied Nuclear Physics. Changsha: Hunan Education Press, 1994(in Chinese)]
- [2] 吴季兰 戚生初编. 辐射化学. 北京: 原子能出版社, 1993 [Wu J L, Qi S C ed. Radiation Chemistry. Beijing: Atomic Energy Press, 1993(in Chinese)]
- [3] 马瑞德等. 辐射加工技术. 成都: 四川科学技术出版社, 1984[Ma R D *et al.* Radiation Processing Technique. Chengdu: Sichuan Scientific Press, 1984(in Chinese)]
- [4] 中国科学技术情报研究所重庆分社. 辐射应用. 重庆: 科学技术文献出版社重庆分社, 1981[Chong-qiang Institute of Scientific information of China ed. Radiation Application. Chongqing: Chongqing Branch of Scientific Information Press, 1981(in Chinese)]
- [5] 陈其勋主编. 中国食品辐照进展. 北京: 原子能出版社, 1998 [Chen Q X ed. Development of Food Radiation in China. Beijing: Atomic Energy Press, 1998(in Chinese)]
- [6] 刘洪涛等. 人类生存发展与核科学. 北京: 北京大学出版社, 2001[Liu H T *et al.* Nuclear Science and its impact on the world. Beijing: Peking University Press, 2001(in Chinese)]

· 物理新闻与动态 ·

量子霍尔效应曲线的分形特征

继冯·克利青(von Klitzing)1980年发现整数量子霍尔效应之后,美籍华裔科学家崔琦于1982年发现了分数量子霍尔效应——受限于平面的二维电子气,在强外场 B 垂直于平面的条件下,其霍尔电压 V_H 作为 B 的函数表现出一连串的平台;与每一平台相对应的霍尔电阻 V_H/IK (I 是沿平面的纵向电流)恰好等于物理常数 h/e^2 除以一个分数 ν ($\nu=2/3, 3/5, 2/5, 1/3, \dots$).当外场 B 较低时,发生整数量子霍尔效应,此时,与上述 ν 相对应的是克里青整数 i ($i=1, 2, 3, \dots$) i 的物理意义是每一根量子磁通所分摊到的电子数.在外场的作用下,每一个电子绕其所属的量子磁通作圆周运动,圆周越大,能量越高,轨道运动的圆频率 $h\omega_c$ 是量子化的.每一量子化朗道能级只能容纳1个电子. $i=1, 2, 3, \dots$ 相应于第一、第二、第三……朗道能级被依次占据.保持外场不变,稍稍增加电子浓度,多出的电子被阻止挤入到已经被占据的低能轨道,因此说:二维电子气是不可压缩的,这是整数量子霍尔效应的精髓.

随着外磁场的增加 $i=4, 3, 2, 1$ 的 V_H 平台依次出现.之后如果再增加 B ,则可能出现1个电子分摊到2根量子磁通的情况.1个电子加2根磁通,三者所构成的复合费米子同样遵循泡利不相容原理,它们在空间上相互回避,在垂直于磁场的平面内作圆周运动,因此可以被视为第二代无相互作用准粒子.与电子准粒子不同,第二代准粒子所感受到的外场,仅仅是被自身反向量子磁通抵消之后的剩余部分(有效场).当外场增至每一个电子分摊到3根量子磁通时,便恢复到了类似于 $i=1$ 整数量子霍尔效应的情况:1根量子磁通分摊到1个复合费米子,于是发生复合费米子的整数量子霍尔效应,但在实验中表现为 $\nu=1/3$ 的分数量子霍尔效应.显然,分数量子霍尔效应不能用朗道的单电子理论作出解释:一个朗道能级被 $1/3$ 个电子填充,整数量子霍尔效应的“不可压缩性”将无从说起.

最近, Pan W等在实验中(Phys. Rev. Lett., 2003, 90, 016801)观察到了一系列已往未曾分辨的 V_H 平台,这些平台位于崔琦平台 $\nu=2/5$ 和 $\nu=1/3$ 之间.从克利青、崔琦和Pan所获得的 V_H-B 曲线的几何图样看,后一代作为精细结构具有与前一代的自相似性,即所谓“分形(fractal)”.按照第三代准粒子(一个电子加4根磁通)的理论预言,在 $\nu=2/5$ 和 $1/3$ 之间,应有 $\nu=5/13, 8/21, 11/29, 10/27, 7/19$ 和 $4/11$ 等平台出现.可以预计,随着样品质量的提高,并在更低的温度下进行实验,未来将有更多的平台被辨认,霍尔曲线的分形特征也将被确认.对此类分形现象的研究还将促进准粒子概念的发展

(中国科学院理化技术研究所 戴闻 编译自 Nature, 2003, 422, 391)