

提高醋酸纤维素固体径迹探测器灵敏度的又一新途径——溶胀增敏

朱润生

(中国科学院高能物理研究所)

摘 要

溶胀处理可以提高纤维素及其衍生物在非均相反应中的化学活性。我们由此推想,醋酸纤维素固体径迹探测器可能有溶胀增敏效应。对国内外生产的九种醋酸纤维素进行试验的结果表明,水浸溶胀处理能够大幅度地提高它们的灵敏度,使它们对 α 粒子的灵敏度普遍达到5兆电子伏以上。硝酸纤维素也有同样的增敏效应。

一、引 言

催化氧化增敏的蚀刻条件^[1]可以使一种醋酸纤维素材料内层的灵敏度大为提高(表1,第二行),但是对这种材料的外层和其他来源的材料增敏效果虽然显著,却不如此之高(见表1)。

最初设想这种蚀刻条件是否也可能对某些其他醋酸纤维素材料的内层有较强的增敏作用。因此我们分别对表1中六种材料的灵敏度进行了逐层测定。结果表明,保定代

表1 几种醋酸纤维素材料的规格^[2,3]和灵敏度

材料名称	醋化值(%)	平均聚合度	可以记录 α 粒子的最高能量, E_0 (兆电子伏)	
			在文献[4]的蚀刻条件下	在催化氧化增敏的蚀刻条件下 ^[1]
意大利 Ferrania 片基,原厚136微米	61.33	384.1	2.9 \pm 0.2	4.1 \pm 0.1
同上,蚀刻减厚至100微米	同上	同上	3.5 \pm 0.2	>9.5
东德 ORWO 片基	—	—	2.6 \pm 0.2	4.7 \pm 0.1
日本投影仪书写片	60.44	387.6	—	4.4 \pm 0.1
无锡化工研究所1974年产品	60.22—60.80	335—375.7	1.8 \pm 0.4	4.3 \pm 0.1
同上,1977年产品	60.0 \pm 0.5	300—400	~1	4.0 \pm 0.1
上海1974年产彩正片基	60.0 \pm 0.5	300—400	2.6 \pm 0.2	4.1 \pm 0.1
匈牙利 Forte X 光片片基	—	—	2.5 \pm 0.2	3.7 \pm 0.2
英国 Eastman 片基	—	—	2.5 \pm 0.2	3.5 \pm 0.2
比利时 Agfa 片基	62.17	318.5	~1	3.5 \pm 0.2
保定1976年产代代红片基	59.5—61.0	300—400	~1	~1.5

红、英国 Eastman 和比利时 Agfa 等三种片基表面和内层的灵敏度基本相同。无锡 1977 年产品和匈牙利 Forte X 光片片基内层的灵敏度稍高,但远未达到 Ferrania 片基内层的水平。ORWO 片基在减厚至 100—106 微米左右的灵敏度虽然与 Ferrania 片基内层相近,但是在此厚度范围以外,灵敏度即迅速下降,而且径迹形状也变坏,实用价值不大,测定结果见表 2。

表 2 三种醋酸纤维素材料的灵敏度随剩余厚度的变化

材料名称	剩余厚度(微米)	对 α 粒子的灵敏度 ¹⁾	
		E_0 (兆电子伏)	α_{Pu} 值
东德 ORWO 片基	138 (原厚)	4.7 ± 0.1	—
	117	≥ 5	0.36 ± 0.02
	106	> 5	0.76 ± 0.02
	100	> 5	0.74 ± 0.02
	90	> 5	0.65 ± 0.02
	80	> 5	0.56 ± 0.02
	62	> 5	0.54 ± 0.02
无锡 1977 年产片基	142 (原厚)	4.0 ± 0.1	—
	120	5.0 ± 0.1	—
	98	5.0 ± 0.1	—
	83	5.0 ± 0.1	—
	60	5.0 ± 0.1	—
匈牙利 Forte 片基	210 (原厚)	3.7 ± 0.1	—
	170—177	> 5	0.54 ± 0.02

1) E_0 值系材料所能记录 α 粒子的最高能量, α_{Pu} 值系 ^{239}Pu α 粒子蚀刻曲线的斜率(见文献 [1])。表中所列均为材料较灵敏的一面的数值。对于 $E_0 > 5$ 兆电子伏者则给出 α_{Pu} 值; 它们另一面的 E_0 值都在 4 兆电子伏以下。

为了使不同来源的材料,特别是国产材料的灵敏度都能大幅度地提高,以便为今后的应用提供可靠的材料来源,我们作了进一步的研究。

某些作者认为,纤维素酯类固体径迹探测器的灵敏度主要取决于原材料的酯化值、平均聚合度以及添加剂(增塑剂、抗老化剂、染料、微量杂质及剩余溶剂等)的种类和含量等组分参量^[5-7]。有人曾使硝酸纤维素的组分参量作大幅度的变化^[8],但所制得的硝酸纤维素塑料对 α 粒子的灵敏度却始终未能达到 5 兆电子伏^[5]。另一方面由表 1 可见,不同来源的一些醋酸纤维素材料,它们的组分参量虽然相近,但是灵敏度相差竟达几倍。因此我们认为,纤维素酯类材料的组分参量虽然对灵敏度有影响,但并不是决定灵敏度的主要因素。

纤维素酯类材料具有一般高分子材料的多分散性,即其聚合度、酯化值等并非单一值,而是分布在一定的数值范围内。平均聚合度和平均酯化值都相同,而来源不同的材料,相应数值的分散范围可以甚为不同^[8,9]。但是前面已经指出,即使让硝酸纤维素塑料组分参量的变化幅度超出一般材料组分参量的分散范围,所引起灵敏度的变化也十分有

1) E. V. Benton 曾使硝酸纤维素的粘度从 0.5 秒变化到 1500—2000 秒,氮含量从 10.9—11.2% 变化到 11.8—12.2%,添加剂作 16 种配方变化,以制备各种不同规格的硝酸纤维素塑料,并测定它们的灵敏度^[5]。

限^[5]。所以我们认为,材料的多分散性也不是决定它们的灵敏度的主要因素。

由于纤维素工业的蓬勃发展,对纤维素及其衍生物进行了广泛的研究^[6]。我们深信,注意利用这方面的成果,将会对纤维素酯类固体径迹探测器的研究有不少帮助。许多实验事实表明,纤维素及其衍生物在非均相化学反应中如果始终处于固相,那么它们的化学活性就主要取决于它们的可及度,即纤维素分子长链上的官能团被试剂分子接近的难易程度。可及度则又取决于链式分子排列的有序度。高度有序分子之间容易生成氢键,更由于存在范德瓦尔斯力,造成链式分子排列紧密,使试剂分子很难接近链式分子上的官能团,可及度较低。无序分子群的情况则与此相反,可及度较高。纤维素类材料的植物原料、加工史、受热史等均可影响材料内有序区的范围、数量、分布及指向,从而使不同来源的纤维素类材料的醚化和酯化等反应速度的差别高达十几倍甚至几十倍。因此在对纤维素类材料进行化学加工前,常先作活化处理。活化处理的方法是使材料溶胀,增大分子间距,以提高其可及度^[2,10]。

固体径迹探测器的蚀刻过程是一种非均相反应过程,探测器材料始终处于固相。因此我们认为,不同来源的纤维素酯类材料的灵敏度很可能也与它们的可及度有关,在蚀刻前作溶胀处理,有可能提高它们的灵敏度。

二、实验方法和实验结果

1. 材料的溶胀处理和蚀刻性能的测定

对于纤维素类材料来说,水是一种常用的溶胀剂,其他可用的溶胀剂多达几十种^[6]。我们选择溶胀能力较强的几种进行了测试。测试方法如下:

(i) 在真空中用 ^{239}Pu 源准直照射待测材料,然后在一定的温度下用溶胀剂浸泡一定时间。如系用除水以外的其它溶胀剂,则在浸泡后须用水冲洗干净,再用滤纸吸干材料表面附着的水分,立即进行蚀刻,测定 ^{239}Pu α 粒子径迹的蚀刻曲线。

(ii) 用 1 兆电子伏的 α 粒子照射经过溶胀处理的材料以测定其总体蚀刻速度 g 。如果材料对 α 粒子的灵敏度低于 5 兆电子伏,则用相应的 g_a/g_F 比值,以迭代法对测得的总体蚀刻速度进行改正^[1]。

(iii) 由 ^{239}Pu α 粒子径迹的蚀刻曲线和材料的总体蚀刻速度求出所能记录的 α 粒子能量的上限 E_0 , 或 α_{Pu} 值^[1]。

2. 某些溶胀剂对几种醋酸纤维素材料蚀刻性能的影响

我们对 Ferrania、ORWO 及保定 1976 年产醋酸纤维素片基(分别代表灵敏度较高、中等和较低的醋酸纤维素材料)进行测试,所得结果见表 3。

由表 3 可见,在室温下用水作溶胀处理,可以使 ORWO 片基的灵敏度提高到与 Ferrania 片基内层相近的水平; Ferrania 片基的灵敏度保持不变,保定片基则未见有增敏作用。70% ZnCl_2 溶液对 ORWO 片基有增敏作用,但所得 ^{239}Pu α 粒子径迹直径大小甚不一致,而且材料表面变模糊。其他溶胀剂大多能使材料的总体蚀刻速度增大,但是都没有增敏作用,或者反而使之减敏。

3. 水浸对材料蚀刻性能的影响

表 3 某些溶剂对几种醋酸纤维素材料蚀刻性能的影响

溶胀剂	溶胀处理条件	测 定 结 果					
		Ferrania 片基 (100 微米)		ORWO 片基		保 定 片 基	
		g (微米/小时)	α_{Pu}	g (微米/小时)	E_0 (兆电子伏)	g (微米/小时)	E_0 (兆电子伏)
—	—	0.091±0.006	0.75±0.02	0.066±0.004	4.7±0.1	0.064±0.004	~1.5
H ₂ O	室温下浸泡 4.5 天	0.099±0.006	0.76±0.02	0.066±0.04	$\alpha_{Pu} = 0.74 \pm 0.02$	0.15±0.01	未见增敏
	室温下浸泡 1 天, 冰冻 10 小时, 水冲化	—	—	—	—	0.083±0.005	未见增敏
	室温下浸泡 1 天, 冰冻 1 天, 再水浸 1 天	—	—	—	—	0.30±0.02	未见增敏
	50°C 下浸泡 24 小时	—	—	—	—	0.078±0.005	未见增敏
H ₂ O ₂	15% 溶液, 室温下浸泡 2 天	0.34±0.02	显著减敏 $E_0 < 5$ 兆电子伏	~0.2	减敏	~0.3	未见增敏
	30% 溶液, 室温下浸泡 2 天	甚大	显著减敏	~0.4	减敏	~0.35	未见增敏
NaOH	3N 水溶液, 0~5°C 浸泡 24 小时	—	—	—	—	0.074±0.005	未见增敏
	先在室温下水浸 3 天, 再用 NaOH 溶液处理同上	—	—	—	—	≥0.5	未见增敏
ZnCl ₂	70% 水溶液, 35°C 下浸泡 1 小时	0.12±0.01	0.42±0.02	0.093±0.006	未见增敏	0.12±0.01	未见增敏
	70% 水溶液, 室温下浸泡 4 小时, 水浸 4 小时	—	—	0.067±0.004	$\alpha_{Pu} = 0.62 \pm 0.02$ 未底甚高	0.13±0.01	未见增敏
	室温下水浸 3 天, 70% ZnCl ₂ 溶液浸 24 小时, 水浸 24 小时	—	—	—	—	~0.1	未见增敏
乙二胺	60% 水溶液, 室温下浸泡 24 小时	—	—	(片基卷曲不可用)	—	甚大	未见增敏
	60% 水溶液, 35°C 下浸泡 1 小时	甚大	显著减敏	甚大	减敏	~0.3	未见增敏
铜氨溶液	~70% 水溶液, 室温下浸泡 24 小时	(片基溶解)					
	溶液含铜 0.01 克/毫升, 室温下浸 16~48 小时	0.13±0.01	0.64±0.02	0.10±0.01	未见增敏	0.076±0.005	未见增敏
FeCl ₃ Na	溶液含铁 0.1 毫克/毫升, 30°C 下浸泡 1 小时	0.094±0.006	0.63±0.02	0.079±0.005	未见增敏	0.080±0.005	未见增敏

(i) 水温和水浸时间对材料蚀刻性能的影响:

在 25—55°C 之间的不同温度下对 ORWO 片基作不同时间的水浸处理, 然后测定其蚀刻性能。所得结果见图 1、表 4 及表 5。

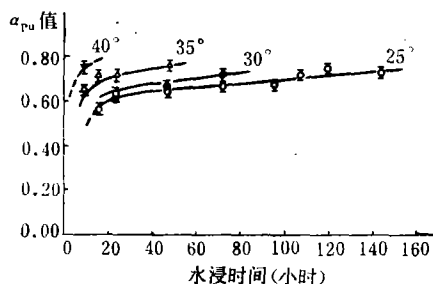


图 1 不同温度下水浸对 ORWO 片基(正面)灵敏度的影响

表 4 水浸对 ORWO 片基灵敏度的影响

水 温 (°C)	浸泡时间(小时)	α_{Pu} 值	
		正 面 ¹⁾ ($E_0=4.7$ 兆电子伏)	反 面 ($E_0=4.5$ 兆电子伏)
未经水浸	—		
25	8	未见增敏	未见增敏
	16	0.57 ± 0.02	0.51 ± 0.02
	24	0.64 ± 0.02	0.61 ± 0.02
	48	0.64 ± 0.02	0.63 ± 0.02
	72	0.67 ± 0.02	0.65 ± 0.02
	72 ²⁾	0.70 ± 0.02	0.63 ± 0.02
	96	0.67 ± 0.02	0.63 ± 0.02
	108	0.72 ± 0.02	0.62 ± 0.02
	144	0.75 ± 0.02	0.65 ± 0.02
30	24	0.62 ± 0.02	0.66 ± 0.02
	48	0.66 ± 0.02	0.62 ± 0.02
	72	0.73 ± 0.02	0.69 ± 0.02
	96	—	0.72 ± 0.02
35	10	0.66 ± 0.02	0.66 ± 0.02
	16	0.71 ± 0.02	0.59 ± 0.02
	24	0.73 ± 0.02	0.76 ± 0.02
	48	0.76 ± 0.02	0.75 ± 0.02
40	10	0.76 ± 0.02	0.68 ± 0.02
	24	—	0.72 ± 0.02
	48	—	0.75 ± 0.02

1) 正面指片基非涂胶面。

2) 先用水浸泡, 再用 ^{239}Pu 源照射。

由图 1 及表 4、5 可见, 在一定温度下水浸足够长的时间, 能使 ORWO 片基两面的 α_{Pu} 值都达到 0.75 左右, 但是水浸时间过长将引起潜影衰退。水温越高, α_{Pu} 值增长越快, 潜

表5 不同温度下水浸引起 ORWO 片基中 1 兆电子伏 α 粒子径迹潜影衰退的时间

水温 ($^{\circ}\text{C}$)	25 $^{\circ}$	30 $^{\circ}$	35 $^{\circ}$	40 $^{\circ}$	55 $^{\circ}$
引起潜影衰退的水浸时间	> 6 天	> 3 天	> 2 天	1 天	< 16 小时

影衰退越早。当水温 $\geq 40^{\circ}\text{C}$ 时,材料表面将变模糊,不利于观测。此外,材料先经过水浸,再用 α 放射源照射,测得的增敏效果与照射后水浸者相同(比较表 4, 25 $^{\circ}\text{C}$ 下水浸 72 小时的两组数据)。

在水浸前后称量结果表明,水浸处理并未使材料失厚;但是材料在用 α 放射源照射后再经过水浸,测得的 α 粒子径迹蚀刻曲线与纵轴的交点常大于零,一般相交在 0.6 ± 0.2 微米处。在计算径迹直径增大的速率时须加以注意。图 2 以 35 $^{\circ}\text{C}$ 下水浸 24 小时的 ORWO 片基中 α 粒子径迹蚀刻曲线为例,示出这一特点。这一现象我们将在下面进行讨论。

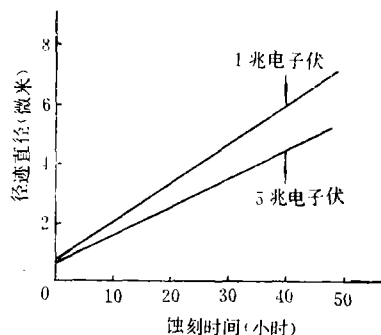


图 2 典型的溶胀处理后的蚀刻曲线

(ii) 照射后及水浸后放置时间对增敏效应的影响:

前已述及,测定水浸处理的增敏效应的步骤是:

a) 用 α 放射源照射待测样品, b) 水浸溶胀处理, c) 蚀刻及测定。为了研究照射后及水浸后在实验室空气中放置的时间对增敏效应的影响,我们在表 6 所列各实验条件下对 ORWO 片基进行了测定。

表 6 照射后及水浸后放置时间对 ORWO 片基 α_{Pu} 值的影响

实 验 条 件			α_{Pu} 值 测 定 结 果	
照射后放置时间	水浸时间及温度	水浸后放置时间 ¹⁾	非涂胶面	原涂胶面
立即水浸	25 $^{\circ}\text{C}$, 3 天	立即蚀刻	0.67 ± 0.02	0.65 ± 0.02
放置一个月后再水浸	同上	同上	0.69	0.63
立即水浸	同上	放置 15 小时	0.67	0.66
立即水浸	同上	放置 24 小时	0.67	0.60
立即水浸	同上	放置 4 天	0.63	0.57

1) 35 $^{\circ}\text{C}$ 水浸三天。

由表 6 可见,照射后放置一个月再水浸,仍可达到同样的 α_{Pu} 值,但是水浸后放置 15 小时以上, α_{Pu} 值即将逐渐降低。既然在照射前或照射后水浸的增敏效果相同(见前),所以为了便于控制条件,保持增敏效应起见,在实际应用时宜于照射后再作水浸处理,水浸后立即进行蚀刻。

(iii) 水浸对各种醋酸纤维素和硝酸纤维素材料蚀刻性能的影响:

将待测材料用 α 放射源照射后,在不同温度下水浸处理,并将其中某些材料蚀刻至不同余厚后,再作同样的处理。分别测定它们对 α 粒子的灵敏度和总体蚀刻速度。测定结果见表 7。

表 7 水浸对某些材料蚀刻性能的影响

材料名称	厚度(微米)	水浸条件		测定结果			
		温度(°C)	时间	正 面 ¹⁾		反 面 ²⁾	
				g (微米/小时)	α_{Pu}	g (微米/小时)	α_{Pu}
无锡 1977 年 产片基	145(原厚)	—	—	0.085 ± 0.006	$E_0 < 4$ 兆电子伏	0.089 ± 0.006	$E_0 = 4.3$ 兆电子伏
	同上	25°	4.5 天	0.142	未见增敏	0.117	未见增敏
	60—120	—	—	0.94	未见增敏	0.100	未见增敏
	118—120	25°	3 天	0.120	0.56	0.119	0.52
	同上	35°	24 小时	0.120	0.62	0.119	0.72
保定 1976 年 产片基	130(原厚)	—	—	0.067 ± 0.006	$E_0 \sim 1$ 兆电子伏	0.071 ± 0.006	$E_0 \sim 1.5$ 兆电子伏
	同上	25°	3.5 天	0.117	未见增敏	0.136	未见增敏
	87—90	—	—	0.067	未见增敏	0.071	未见增敏
	同上	25°	3 天	0.104	未见增敏	0.121	0.26
	同上	35°	24 小时	0.151	未见增敏	0.159	0.48
上海 1974 年 产片基	137(原厚)	—	—	0.065 ± 0.006	$E_0 = 4.1$ 兆电子伏	0.071 ± 0.006	$E_0 < 4$ 兆电子伏
	同上	25°	5.5 天	0.071	未见增敏	0.107	未见增敏
	110	35°	24 小时	0.072	0.76	0.101	未见增敏
比利时 Agfa 片基	140(原厚)	—	—	0.067 ± 0.006	$E_0 = 3.5$ 兆电子伏	~ 0.058	$E_0 < 3.5$ 兆电子伏
	同上	25°	5.5 天	0.131	未见增敏	0.122	未见增敏
	94—95	25°	3 天	0.093	0.51	0.098	未见增敏
	同上	35°	24 小时	0.093	0.69	0.104	未见增敏
英国 Eastman 片基	137(原厚)	—	—	0.090 ± 0.006	$E_0 = 3.5$ 兆电子伏	~ 0.058	$E_0 < 3.5$ 兆电子伏
	同上	25°	5.5 天	0.088	0.59	—	—
	同上	35°	24 小时	0.080	0.61	0.101	0.60
意大利 Ferrania 片基	136(原厚)	—	—	0.074 ± 0.006	$E_0 = 4.6$ 兆电子伏	0.087 ± 0.006	$E_0 < 3$ 兆电子伏
	同上	25°	4.5 天	0.074	0.44	0.098	0.69
	100	—	—	0.091	0.75	0.094	$E_0 = 4.4$ 兆电子伏
	同上	35°	24 小时	0.091	0.76	0.094	0.63
匈牙利 Forte 片基	210(原厚)	—	—	0.077 ± 0.006	$E_0 = 4.1$ 兆电子伏	0.099 ± 0.006	$E_0 = 2.1$ 兆电子伏
	同上	25°	3 天	0.077	未见增敏	0.094	未见增敏
	178—180	—	—	—	未见增敏	—	未见增敏
	同上	25°	3 天	0.074	0.62	0.097	0.63
	同上	35°	24 小时	0.074	0.74	0.097	0.64
日本醋酸纤维 素薄膜	100(原厚)	—	—	0.038 ± 0.004	$E_0 < 3.5$ 兆电子伏	0.036 ± 0.004	$E_0 = 4.4$ 兆电子伏
	同上	25°	3 天	0.055	未见增敏	0.056	未见增敏
	56—62	—	—	—	—	0.041	$E_0 = 5$ 兆电子伏
	同上	25°	3 天	—	—	0.048	0.53
	同上	35°	24 小时	0.068	0.45	0.049	0.93
日本富士硝酸 纤维素片基	124(原厚)	—	—	0.091 ± 0.006	0.53	0.193 ± 0.006	0.59
	同上	25°	2 天	0.175	0.68	0.151	0.61

1,2) 以材料的非涂胶面,或指定其中一面为正面。

由表7可见,所列各种材料在适当的条件下水浸处理后,它们的一面或两面对 α 粒子的灵敏度都可以提高到5兆电子伏以上。

我们在静电加速器上用连续谱质子(最高能量为500千电子伏)照射上海1974年产品(减厚至110微米)、英国Eastman片基、匈牙利X光片片基(减厚至180微米)及东德ORWO片基,再在35°C下水浸24小时,然后进行蚀刻。证实它们都已对低能质子灵敏。

三、讨 论

1. 我们在溶胀增敏的假设下,对不同来源的多种材料作水浸处理,使得它们都大幅度地增敏。所得结果归纳如表7。表7中“-”号表示材料对 α 粒子的灵敏度低于5兆电子伏,“+”号表示灵敏度接近5兆电子伏,对于灵敏度超过5兆电子伏的则给出在所测试的各种条件下达到的最高的 α_{Pu} 值。

文献报道,最灵敏的硝酸纤维素可以记录的 α 粒子的最高能量为9.5兆电子伏^[6],相应的 α_{Pu} 值为0.67^[1]。由表8可见,各种不同来源的材料在经过适当的处理后,它们的 α_{Pu} 值大多接近或超过0.67,预期它们所能记录的 α 粒子的最高能量亦应接近或超过9.5兆电子伏。实验证明其中几种已对低能质子灵敏。

表8 水浸处理对各种材料的增敏作用

灵敏度 条 件 材 料		原 厚				蚀刻减厚后			
		未经水浸		经过水浸		未经水浸		经过水浸	
		正面	反面	正面	反面	正面	反面	正面	反面
醋 酸 纤 维 素	无锡1977年产片基	-	-	-	-	-	+	0.62	0.72
	保定1976年产片基	-	-	-	-	-	-	+	0.48
	上海1974年产片基	-	-	-	-	-	-	0.76	-
	比利时 Agfa 片基	-	-	-	-	-	-	0.69	-
	英国 Eastman 片基	-	-	0.61	0.60	-	-	-	-
	意大利 Ferrania 片基	-	-	0.44	0.69	0.75	-	0.76	0.63
	匈牙利 Forte 片基	-	-	-	-	+	-	0.74	0.64
	日本薄膜	-	-	-	-	+	-	0.73	0.65
	东德 ORWO 片基	-	-	0.75	0.75	0.75	-	0.75	0.75
日本富士硝酸纤维素片基		0.53	0.59	0.68	0.61	-	-	-	-

2. 无论是在照射前或照射后,在适当的条件下作水浸处理,都可以使所处理材料达到同样的增敏效果。说明照射时材料的湿度对灵敏度的影响很小,特别是照射后再进行水浸的增敏作用显然只能用湿度以外的原因来解释。我们的解释是溶胀增敏。水的溶胀作用使醋酸纤维素分子间距增大,可及度提高,从而使反应活性提高。这一效应在带电粒子造成足够大的辐射损伤处尤为强烈,所以材料的灵敏度增高。乙二胺等溶胀剂使材料的总体蚀刻速度过度增大,所以不能使之增敏,或者反而使之减敏。

3. 水浸处理使醋酸纤维素材料增敏的机制如果确是溶胀增敏,那么也应当能使其他纤维素酯类材料增敏。我们对一种硝酸纤维素材料进行了试验,确实也能提高它的灵敏

度,支持了我们有关溶胀增敏的假设。

4. 我们认为,可及度是决定纤维素酯类材料灵敏度的一个主要因素,但不是唯一的因素,材料的组分参量和多分散性等也对灵敏度有一定的影响。水浸溶胀处理后,不同来源的醋酸纤维素材料的灵敏度虽然都大幅度地提高,但并不完全一致,除了与各种材料溶胀效应的不同有关以外,也应与上述诸因素有关。

5. 醋酸纤维素塑料一般是用流涎法制膜的,成品的结构多不均匀。在成型过程中,其上表面与干燥热空气接触,弛豫过程进行得最充分,分子排列最紧密;下表面附着在流涎带的镜面上,受到平行于表面的张力,分子排列较上表面为疏松;处于两表面之间的内层分子排列的紧密程度则取决于制膜的工艺条件(溶剂的蒸发速度、成型时的温度、材料的化学组分等)。例如,成型时挥发性组分蒸发的速度越大,结构的不均匀程度也越大,即材料自外至内分子排列紧密程度的差别越大。分子排列较紧密者较难溶胀^[11,12]。这就可以解释为什么一般醋酸纤维素薄膜两面的蚀刻性能多不相同,有的材料内层较表面为灵敏(例如 Fewania、ORWO、无锡产片基以及 Forte 等醋酸纤维素片基);以及各种材料的两面和内、外层对水浸溶胀处理的响应不同:某些材料两面都增敏,某些材料仅一面增敏,不少材料须经蚀刻减厚暴露出内层后,再作水浸处理才有溶胀作用。这些现象都很难用材料的组分参量或多分散性的差别作出解释。例如 Fewania 片基,其一面的灵敏度较另一面为高,而内层的灵敏度又高于外层。很难设想在醋酸纤维素塑料薄膜成型的瞬间(流涎带线速为1—3米/分,塑料固化时间<10分钟^[13]),在粘稠的流涎溶液中得以完成不同酯化值和聚合度的醋酸纤维素大分子某种程度的分离,从而导致各层灵敏度的不同。

6. 在不同的温度下对醋酸纤维素作水浸溶胀处理,随着处理时间的延长, α_{p_0} 值逐渐趋近于一共同的最高值(约为0.75左右,参见图1)。温度较高时, α_{p_0} 值上升较快。另一方面,在一定温度下,当水浸时间不够长时,增敏效应也较小,甚至不显示增敏效应(例如在25℃下水浸8小时或更短时间,参见表4)。由此可见,溶胀过程不能瞬时完成,它在温度较高时进行得较快,温度较低时进行得较慢^[10]。根据前面的实验结果,我们认为在35℃下对材料作24小时水浸溶胀增敏处理是比较适宜的。

7. 某些作者在研究了水对纤维素酯类材料蚀刻性能的影响以后认为,用水作前处理对灵敏度的影响很小;湿空气已足以使材料饱和水分,用水处理并不能使效应加强^[14,15]。我们认为这正是由于他们只考虑了材料的湿度对灵敏度的影响;而材料在与水作短时间的接触后虽然提高了湿度,但还来不及溶胀,所以未能显示出较强的增敏作用。

8. 某些作者在研究前蚀刻对硝酸纤维素材料蚀刻性能的影响时,也曾观察到蚀刻曲线与纵轴的交点大于零,即径迹在正常表面开始蚀去时即已开始被蚀刻的现象。所作的解释是: α 粒子与硝酸纤维素分子链作用促进了蚀刻;其与正常表面开始被蚀刻之间的时差依变于 α 粒子造成的初级辐射损伤密度^[16]。我们认为这也可以用来解释材料经过水浸溶胀处理后, α 粒子径迹蚀刻曲线的类似现象。

何泽慧先生、杨承宗先生和叶铭汉同志对本工作进行了热情的指导和帮助。静电加速器上的质子照射是我所高之纬组同志协助进行的。谨向他们致以衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] 朱润生, 高能物理与核物理, **4**(1980), 356.
- [2] «二氯甲烷均相法三醋酸纤维素中间试验报告», 无锡化工研究所(1974), 11月.
- [3] 中国科学院情报研究所资料, W. 684.
- [4] G. Somogyi, M. Várnagy and G. Petö. *Nucl. Instr. and Meth.*, **59**(1968). 299.
- [5] E. V. Benton. USNRDL-TR-68-14 (1968).
- [6] M. B. Lück. *Nucl. Instr. and Meth.*, **114**(1974). 139.
- [7] Я. М. Бехнк et al., *ПТЭ* no. **4**(1970), 51.
- [8] 李之工译《纤维素物理化学》, 1964年.
- [9] «硝化纤维素»讲义, 北京工业学院六二教研室编, 1974年7月.
- [10] N. M. Bikales and L. Segal ed. "Cellulose and Cellulose Derivatives". Vol. IV, V, New York, Wiley-Interscience. 1971.
- [11] Б. Н. Коростилев. и П. В. Козлов, *Ж. Физ. Хим.*, **31** (1957), 653.
- [12] П. В. Козлов, "Физико-Химия Эфирцеллюлозных Пленок", Госкиноздат, 1948.
- [13] «感光材料生产基本知识»天津感光胶片厂资料室编译, 1975.
- [14] K. Becker, *Radi. Res.*, **36**(1968), 107.
- [15] W. Enge, R. Beaujean and H. P. Hicken. Proc. 7th Intern. Conf. on Corp. Photo. and Visual Solid Detectors, Barcelona, July, 1970.
- [16] H. B. Lück. *Nucl. Instr. and Meth.*, **131**(1975). 105.

ANOTHER NEW WAY FOR SENSITIZING CELLULOSE ACETATE SOLID STATE TRACK DETECTOR — SENSITIZING BY SWELLING

ZHU RUN-SHENG

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Swelling treatment can increase the chemical activity of cellulose and its derivatives in heterogenous reactions. Hence we consider it possible to activate cellulose acetate solid state track detector by swelling. After testing nine sorts of cellulose acetate detector materials, we found that swelling with water could effectively increase their sensitivity, so that they could record α particles more than 5 MeV in energy. We also found that cellulose nitrate had a similar sensitization effect.