

聚合物基射线防护材料的研究进展

王 静 汪剑辉 郑 力 李 坚 崔 灿

(工程兵科研三所, 洛阳 471023)

摘 要 简要介绍了 γ 射线和 X 射线的屏蔽防护机理及其聚合物基防护材料的设计思路, 从屏蔽功能组分和聚合物基体材料的选择、功能组分的分散工艺、防护材料的优化设计等方面综述了聚合物基射线防护材料的研究现状, 展望了聚合物基射线防护材料未来几个可能的发展方向。

关键词 γ 射线和 X 射线, 屏蔽机理, 聚合物基射线防护复合材料

Progress on polymer-based radiation shielding composite

Wang Jing Wang Jianhui Zheng Li Li Jian Cui Can

(The Third Engineer Scientific Research Institute of Engineer Corps, Luoyang 471023)

Abstract The shielding mechanism of gamma-ray and X-ray, the design of shielding material for protecting gamma-ray and X-ray were introduced. Selection of the protective function component and the polymeric matrix, the dispersive technique between function component and matrix, and the optimization of polymer-based radiation shielding composite were reviewed. The several possible developments of polymer-based radiation shielding composite were reviewed as well.

Key words gamma-ray and X-ray, shielding mechanism, polymer-based radiation shielding composite

随着核科学技术的发展, 核能被广泛应用于国防、能源、医学、科研等各领域。人们在享受核能带来的巨大利益的同时, 也不可避免的遭受着高能射线的威胁。此外, 载人航天工程的蓬勃发展也使得航天员和空间飞行器面临着各种宇宙射线的照射威胁^[1-2]。因此, 射线防护材料的研究也随着核科学技术的发展日渐深入, 从早期传统的混凝土以及铅、铁等金属单质逐步发展到以具有屏蔽功能的金属或稀土金属化合物为功能粒子, 以高分子聚合物为基体的先进复合材料^[3-6]。笔者阐述了射线防护材料的屏蔽机理及设计思路, 并着重从屏蔽功能组分和聚合物基体材料的选择、功能组分的分散工艺、防护材料的优化设计等方面对聚合物基射线防护材料的研究现状进行梳理、总结。

1 射线防护材料的屏蔽机理及其设计

1.1 射线与物质间的作用

本研究所指的射线指的是 γ 射线和 X 射线, 它们本质相同, 都是电磁辐射波, 只是能量大小不同而已。 γ 射线和 X 射线与物质间的相互作用主要有光

电效应、康普顿效应和电子对效应^[7]。射线防护材料主要通过上述 3 种吸收效应来吸收射线能量从而起到屏蔽作用。光电效应、康普顿效应总是同时存在的, 当射线能量不小于 1.02 MeV 时电子对效应也会起作用。3 种吸收效应均与射线的能量、物质的原子序数有关。图 1 给出了 3 种效应与射线能量和物质原子序数的关系。由图可知, 当光子能量较低、原子序数较高时, 较易发生光电效应; 当光子能量较高、原子序数较高时, 较易发生电子对效应; 当光子能量中等、原子序数较低时, 较易发生康普顿效应。

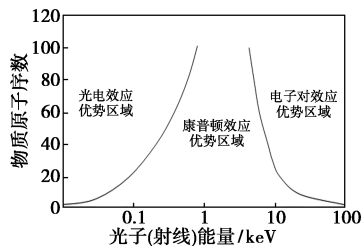


图 1 射线与物质间三种相互作用优势区域划分示意图^[7]

1.2 聚合物基射线防护材料的设计思路

射线防护材料已经从传统的单一材料发展到先进的复合材料阶段,相比于传统材料的一大优势就是丰富的可设计性。根据特定应用场景的射线种类及其能量分布、放射性活度等,有针对性的设计出效果优异的复合防护材料,其设计思路主要以下几点。

(1)提高材料整体的电子密度。防护材料对光子的屏蔽作用,很大一部分是靠核外电子与光子相互碰撞来实现,如果能提高材料整体的电子密度,必将增大射线的衰减几率,提高防护材料的屏蔽效果。例如 Demeo 等^[8]采用稀有金属钽改性聚氯乙烯(PVC)和聚乙烯(PE),使它们的电子云密度和重金属的电子云分布类似,从而利用电子共振效应来吸收射线能量,其屏蔽效果好于传统屏蔽材料。

(2)优化材料的复合结构。聚合物基射线防护复合材料中起主要作用的是屏蔽功能粒子,这些功能粒子在聚合物基体中的分散均匀性、分布特点都能影响到复合材料最终的屏蔽效果:在含量相同的条件下功能粒子分散的越均匀,材料的防护缺陷就越小,材料的屏蔽性能越好;功能粒子的粒径越小,其比表面积就会越大,同样也会增加与射线相互作用的几率,从而提高屏蔽效果。Aghaz 等^[9]研究了 WO_3/PVC 复合材料中 WO_3 粒径对其屏蔽性能的影响,分别采用粒径为 $20\sim 100\text{nm}$ 和 $20\mu\text{m}$ 的 WO_3 来制备纳米- WO_3/PVC 和微米- WO_3/PVC 屏蔽复合材料,结果表明纳米- WO_3/PVC 的屏蔽性能优于微米- WO_3/PVC 。

(3)合理利用吸收边设计多组分复合材料。光子的入射能量恰好等于材料的内壳层电子结合能时,光子能量会被电子完全吸收,这一能量值称为物质的吸收边,如 K、L、M 吸收边,光子在屏蔽元素的吸收边发生光电效应的几率会大大增加。大量研究表明通过具有不同 K 吸收边(铅、锡、钨、钼、铋、铈)的元素组合能提升屏蔽材料的性能^[5,10-12],例如 Dong 等^[12]制备的 WO_3/CeO_2 /环氧层状聚合物基复合材料即是充分利用两种 K 吸收边互补的功能性粒子来有效地提高聚合物基射线防护材料的屏蔽性能。在材料设计中,甚至可以通过源项分析,根据特定场合待防护射线的能量谱,设计出具有与该射线能量相匹配的吸收边的防护材料。

(4)根据应用要求设计。不同的辐射防护场合,对材料的屏蔽性能有不同的要求:有的仅需要考虑屏蔽性能指标;有的不太强调过高的屏蔽性能,而对材料的力学性能、加工工艺性等具有较为严格的要

求;还有的要求材料在满足屏蔽性能的同时具有较低的质量或体积。这就需要材料设计者针对不同的应用要求,选择性的设计材料的组成、结构、工艺,以期达到该应用环境下的防护目的。

2 聚合物基射线防护材料研究进展

聚合物基射线防护复合材料是指以高分子聚合物为基体,以具有射线屏蔽功能的物质为功能填料,经一定的工艺成型,且具有射线防护功能的复合材料。其中,功能填料是主要屏蔽组分,赋予材料射线防护功能;聚合物基体则赋予材料一定的加工工艺性、力学强度等其他性能。根据聚合物基射线防护材料的设计理念,屏蔽组分、基体材料的选型,屏蔽组分的分散工艺等方面都会对最终复合材料的性能产生影响;此外,先进的材料设计方法也会对复合材料的研究工作产生积极的作用。

2.1 聚合物基射线防护材料的研究现状

能够对射线进行屏蔽的功能粒子主要是高原子序数元素,如铅、钨等重金属元素。早期的 X 射线防护服的原料就是将铅等重金属通过一定的手段(如熔融共混、接枝共聚等)接枝到纤维上得到防辐射纤维。例如前苏联研究人员就曾利用接枝共聚的方法制备出含铅纤维织物并制成射线防护服,天津工业大学功能纤维研究所也通过熔融共混手段制备出类似的防护纤维^[13],这可以看作一维层面的聚合物基射线防护材料。将铅、钨、铁、钼等具有射线防护功能的金属及其化合物微粉通过物理共混的方式弥散到聚合物基体中制备出的射线防护材料则属于颗粒强化复合材料^[14-15]。有很多类似的产品和专利报道,例如 Tomita^[14]报道的一种专利产品是将钨粉和聚酰胺树脂的混合物熔融后通过模塑成型得到一种辐射屏蔽材料,其中钨粉的质量分数最高可达 90%以上;Dong 等^[15]将 WO_3 通过超声分散的方式加入到环氧树脂基体中,制备出 WO_3 /环氧复合屏蔽材料。然而,通过物理共混方式制备的射线防护复合材料有一个问题,那就是如何确保功能颗粒能够均匀地分散到基体中。不管是早期的机械搅拌、超声分散还是近年来的功能粒子纳米化,都不能很好地解决均匀性分散问题,这就不能确保防护材料具有均匀、可靠的射线屏蔽性能。

基于物理分散方法的缺陷,研究人员又提出以化学分散的方式来制备聚合物基射线防护材料。所谓化学分散,即将具有防护功能的元素以化学反应的方式分散于聚合物基体中,从而在分子层面达到

均匀混合的目的。Li 等^[16]采用接枝聚合的方法制备了丙烯酸钐/环氧树脂辐射防护材料,并与采用物理分散法制备的氧化钐/环氧树脂进行比较,结果表明接枝聚合制备的丙烯酸钐/环氧树脂中 Sm 元素的分布更加均匀。Liu 等^[17]制备了丙烯酸钐/天然橡胶屏蔽复合材料,利用丙烯酸钐的双键在橡胶硫化过程中的原位反应来促进 Sm 元素在天然橡胶基质中的分散。Zhang 等^[18]采用 γ 辐射接枝聚合法制备了纳米聚丙烯酸铅/环氧树脂辐射防护材料,材料中聚丙烯酸铅以约为 5nm 的结晶微球形式分散于环氧树脂基体中,材料对 γ 射线的质量吸收系数高于铅,是一种轻质辐射屏蔽复合材料。

除了改进功能粒子的引入方法及分散手段,研究人员还从功能组分、基体材料的选择等方面对聚合物基射线防护材料进行优化与改进。早期作为主要辐射屏蔽材料的铅具有毒性,且对能量介于 40~88keV 的射线存在弱吸收区,因此无铅射线防护材料逐渐成为研究热点。研究人员选取 K 吸收边位于 40~88keV 之间的稀土金属元素来取代铅制备辐射防护材料,其对低、中能射线的吸收能力优于铅元素^[16-17]。上述 Demeo 等^[8]采用稀有金属钽改性 PVC 和 PE,这些特殊的聚合物基体因电子共振效应而具有类似于重金属的电子云分布,这为制造无铅防护材料提供了新的思路。

此外,除了可以对功能组分进行改进,人们还对聚合物基体材料进行筛选、改进,以期制备出性能更加优异的射线防护基体材料。为了提升聚合物基体的抗辐射能力,可以选用一些含苯环或者氮杂环结构的聚合物,如环氧树脂、聚酰亚胺等基体,与传统的 PE 基体相比具有更好的耐辐照能力。张亚丽等^[19]利用芳香族聚酰亚胺(PI)作为基体制备出的硝酸铅/PI 辐射防护材料就具有较好的耐辐射性能,当照射剂量达到 1000kGy 时,材料的相对拉伸强度仍保持在 90%左右。

2.2 聚合物基射线防护材料的优化设计

近年来,遗传算法、蒙特卡洛模拟等先进的材料设计工具逐步被引入辐射防护领域,这对聚合物基射线防护复合材料的设计研究也产生了积极的影响。通过遗传算法、蒙特卡洛模拟等手段,可以有效避免一般核实验项目耗时耗资的缺陷,同时也能避免放射性物质对实验人员和环境的危害。因此,通过遗传算法对射线防护材料的组成、结构等进行优化设计,或者利用蒙特卡洛模拟软件对不同组成和配比的射线防护材料的屏蔽效果进行模拟计算正成

为一种较为常用的射线防护材料优化设计方法。常用的计算机模拟软件有 MCNP 程序(一种常用的利用蒙特卡罗方法解决核粒子输运问题的程序)、Electron-Gamma Shower (EGS, 一种利用蒙特卡洛方法模拟电子-光子簇射过程的通用程序包)^[20-22]。廖伶俐等^[21]利用遗传算法对衰减公式进行优化计算后得出材料各组分含量的最佳配比,并用 MCNP 程序对几种组分配比的材料进行 X 射线屏蔽模拟,结果表明利用遗传算法优化出来的配比材料屏蔽效果最好;张亚丽^[22]利用 EGS 软件对氧化铅/环氧树脂复合材料的屏蔽性能进行模拟研究,通过模拟分析铅含量、射线能量等因素与材料屏蔽性能的关系,指出对于一些低能射线(1MeV 以下)的防护没有必要刻意追求材料中过大的铅含量,而是可以根据实际需求,合理的解决铅含量和材料其他性能(比如力学性能)的矛盾,从而达到最佳的防护效果。

3 展望

(1)在材料选型研究方面,射线屏蔽组分的选取有着从单一元素防护到多元素防护的发展趋势,从传统重金属元素向稀土金属元素发展的趋势,甚至将非金属元素的电子云分布重金属化的趋势。对于聚合物基体组分的选取则以提高聚合物成型材料的耐辐射性能(如尽可能含芳香环、氮杂环、环氧等官能团)为主,同时考虑满足防护复合材料的成型工艺及其他理化性能(如力学性能、密度等)。

(2)在聚合物基体中屏蔽组分的均匀分散研究方面(即屏蔽元素的引入量及引入均匀性问题),有着从物理共混引入到化学反应引入的发展趋势,从物质混合到分子层面引入的趋势。此外,屏蔽材料纳米化也是一个重要的发展趋势,纳米材料的小尺寸效应、表面与界面效应和量子尺寸效应在提高防护材料的屏蔽效果和其他性能上的潜力也给聚合物基射线防护材料的发展指引了重要方向。

(3)在聚合物基射线防护材料的优化设计研究方面,遗传算法、蒙特卡洛模拟等理论计算方法对材料的优化研究起到了事半功倍的效果,将之与上述发展方向有效结合起来,将有利于设计出更加高性能的聚合物基射线防护材料。

参考文献

- [1] 刘洪涛.人类生存发展与核科学[M].北京:北京大学出版社, 2001,1-5.
- [2] Wilson J W, Cucinotta F A, Miller J, et al. Approach and is-

- sues relating to shield material design to protect astronauts from space radiation[J]. Materials and Design, 2001, 22(7): 541-554.
- [3] Fan G H, Geng L, Wang G S, et al. A novel radiation protection material: BaPbO₃/Al composite[J]. Materials & Design, 2009, 30(3): 862-866.
- [4] Abdo E S, El-Sarraf M A, Gaber F A. Utilization of ilmenite/epoxy composite for neutrons and gamma rays attenuation[J]. Annals of Nuclear Energy, 2003, 30(2): 175-187.
- [5] Yaffe M J, Mawdsley G E, Lilley M, et al. Composite materials for X-ray protection[J]. Health Physics, 1991, 60(5): 661-664.
- [6] Xu S, Bourham M, Rabiei A. A novel ultra-light structure for radiation shielding[J]. Materials & Design, 2010, 31(4): 2140-2146.
- [7] 王汝贍, 卓韵裳. 核辐射测量与防护[M]. 北京: 原子能出版社, 1990, 7-19.
- [8] Demeo R, Benedetto M. Lightweight radiation protective garments; US, 6281515[P]. 2001-08-28.
- [9] Aghaz A, Faghihi R, Mortazavi S, et al. Radiation attenuation properties of shielding materials containing micro and nano-sized WO₃ in diagnostic X-ray energy range[J]. Iranian Journal of Radiation Research, 2016, 14(2): 127-131.
- [10] Takano Y, Okazaki K, Ono K, et al. Experimental and theoretical studies on radiation protective effect of a lighter non-lead protective apron[J]. Jpn J Radiol Technol, 2005, 61(7): 1027-1032.
- [11] Christodoulou E G, Goodsitt M M, Larson S C, et al. Evaluation of the transmitted exposure through lead equivalent aprons used in a radiology department, including the contribution from backscatter[J]. Medical Physics, 2003, 30(6): 1033-1038.
- [12] Dong Y, Dai Y, Chang S, et al. Preparation of WO₃/CeO₂/epoxy resin based multilayer radiation shielding material and its property research[J]. Materials Review, 2012, 26(z1): 184-186.
- [13] 齐鲁, 段谨源, 王学晨, 等. 防 X 射线纤维的力学性能及屏蔽效果[J]. 纺织学报, 1995, 16(2): 87-89.
- [14] Tomita H. Molded resin for radiation shielding; US, 20040022358[P]. 2004-02-05.
- [15] Dong Y, Chang S, Zhang H, et al. Effects of WO₃ particle size in WO₃/epoxy resin radiation shielding material[J]. Chin Phys Lett, 2012, 29(10): 108102-108105.
- [16] Li J, Zhang Y, Sun H, et al. Preparation, microstructure and capability of Sm₂O₃/epoxy resin composite and polyacrylic acid samarium/epoxy resin composite[J]. Acta Material Composite Sinica, 2011, 28(1): 43-49.
- [17] Liu L, He L, Zhang W, et al. Influence of reaction-induced phase decomposition to dispersion of samarium acrylic acid in rubber and shielding property of Sm(AA)₃/NR composites[J]. Journal of Rare Earths, 2004, 22: 85-90.
- [18] Zhang Y, Dai Y, Li J, et al. Preparation of nano-poly(lead acrylate) epoxy resin based radiation-protection material and its properties[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010, 58(4): 681-692.
- [19] 张亚丽, 沈孝洪. 聚酰亚胺/硝酸铅辐射防护材料的制备和性能研究[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(2): 20-22.
- [20] Archambault J P, Mainegraing E. Comparison between EGSnrc, Geant 4, MCNP 5 and penelope for mono-energetic electron beams[J]. Physics in Medicine & Biology, 2015, 60(13): 4951-4962.
- [21] 廖传元, 邱小平. 屏蔽材料组分的优化设计[J]. 核电子学与探测技术, 2010, 30(1): 118-120.
- [22] 张亚丽. 环氧树脂基辐射防护材料的制备及性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010.

收稿日期: 2016-10-20

石墨烯纳米带首次可控稳定发光——有望极大促进新型光源发展

意大利和法国研究团队首次通过实验观察到 7 个原子宽的石墨烯纳米带的高强度发光现象, 强度与碳纳米管制成的发光器件相当, 并且可以通过调节电压来改变颜色。这一重大发现有望极大地促进石墨烯光源的发展。相关成果发表在最近一期的《纳米快报》杂志上。

这项新研究由意大利 CNR 纳米科学研究所和法国斯特拉斯堡大学的研究团队共同完成。研究人员介绍, 一般来说, 分子尺度器件构成的基本系统非常有趣, 但相当不稳定, 产生的信号量有限。但此项研究证明了单条石墨烯纳米带可被用作强烈的、稳定的和可控的光源, 这是实现纳米有机体系应用于光电子真实世界的决定性步骤。

尽管石墨烯的优良电子性质被广泛研究, 但科学家对其光学性质知之甚少。将石墨烯作为发光器件的缺点

之一, 是石墨烯不具有光学带隙。但最新研究表明, 当石墨烯被切成几个原子宽的薄带后, 就获得了相当大的光学带隙, 带来了发光的可能性。

实验结果预示着, 石墨烯纳米带具有尚待开发的巨大潜力。测试表明, 单条石墨烯纳米带展现出高达每秒 1000 万个光子的强烈光学发射, 强度比单分子光电子器件的发射高 100 倍, 可与碳纳米管制成的发光器件媲美。

此外, 研究人员还发现, 电能转换随着电压变化而变化, 为调节光的颜色提供了可能。这些观察结果为进一步发掘石墨烯纳米带发光的潜在机制, 做了很好的铺垫。

未来, 研究人员还会探讨石墨烯纳米带的宽度对发光颜色的影响, 因为有望利用这种宽度调节来控制带隙大小。当然, 最重要的是关注如何将石墨烯纳米带器件集成到更大的电路中。

(新型)