

聚酰亚胺/硝酸铅辐射防护材料的制备和性能研究

张亚丽 沈孝洪

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京 210016)

摘要 以自制的聚酰亚胺(PI)为基体、硝酸铅为添加剂制备了PI/硝酸铅辐射防护材料,重点利用高纯锗 γ 谱仪对该材料的辐射屏蔽性能进行测试分析,研究了硝酸铅含量对材料屏蔽性能的影响,并对热性能和耐辐射性能进行了测试。结果表明,该材料具有较好的耐辐射性能和屏蔽性能,可广泛地应用于多种领域。

关键词 聚酰亚胺 硝酸铅 辐射防护材料 屏蔽性能

随着各种射线日益广泛的应用,人们对其危害性的认识也越来越深刻,同时对辐射防护材料的研究也越来越深入。辐射防护材料是指能够吸收或消散辐射能,对人体或仪器起保护作用的材料。这类材料的研制已经受到世界各发达国家的普遍重视,在国防和民用方面都有十分重要的意义。相对于重金属、混凝土等常用的传统屏蔽材料,聚合物/金属屏蔽复合材料在轻便性、柔韧性、可加工性等方面更为优越。近年来国内外相继开展了此类材料的研究,并且一些研究成果已经被应用到各类射线的辐射防护中^[1-6],主要包括含铅有机玻璃、铅硼聚乙烯、铅钨钡等元素填充橡胶等。

一般说来,以乙烯基为基体的塑料的使用寿命受限于乙烯基较差的耐辐射性能,含苯环结构的聚合物则具有较好的耐辐射性能,尤其是芳香族聚酰亚胺(PI)材料^[7]。有关PI中添加金属元素及其相关应用的报道相当多^[8-13],但到目前为止,国内外对这类复合材料用于辐射屏蔽方面的研究还相当少。高纯锗 γ 谱探测器主要用来测定 γ 射线能谱,其能量分辨率高,相对效率好,且在0.1~10 MeV能量范围内线性良好,在核物理和核工程技术中有相当广泛的应用^[14-16]。为此,笔者制备了PI/硝酸铅辐射防护材料,然后运用高纯锗 γ 谱仪对其耐辐射性能和屏蔽性能进行了测试与分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、均苯四酸二酐(PMDA):化学纯,北京益利精细化学品有限公司;

N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc):化学纯,国药集团;

硝酸铅:分析纯,国药集团。

1.2 主要设备、仪器

材料万能试验机:CMT 5105型,深圳市新三思

材料检测有限公司;

热失重(TG)仪:CDR 21型,上海分析仪器厂;

单端同轴高纯锗 γ 谱探测器:GEM30P4型,探头直径59.0 mm、长度58.3 mm,外面包裹层厚3 mm铝壳,灵敏区吸收层为1.27 mm铝+0.7 mm锗,工作电压2900 V,美国ORTEC公司;

屏蔽室:低本底铅室,由外向里为1 cm铁+10 cm铅+0.5 cm铜+0.5 cm有机玻璃,双丰仪器厂。

1.3 试样制备

采用两步法合成PI/硝酸铅辐射防护材料:(1)向溶剂DMAc中加入硝酸铅,搅拌并超声分散处理后,按物质的量比1:1.02先后加入ODA和PMDA,20℃下搅拌反应1 h,形成含硝酸铅的聚酰胺酸溶液;(2)脱溶剂热环化,即聚酰胺酸溶液先在70℃下脱溶剂20 h,干燥至固态后,在200℃真空下热环化成PI。然后制备成直径为6 cm、厚度为1 cm的试样,同法制备纯PI试样。

1.4 性能测试

(1) 热性能测试

采用TG测试试样在质量损失率为10%时的热分解温度。升温速率10℃/min,参比物 α -Al₂O₃,空气气氛,气流速度40 mL/min,测试温度范围20~700℃。

(2) 耐辐射性能测试

将所制备的试样放入40万居里⁶⁰Co γ 射线辐照中心进行大剂量照射,然后对其力学性能的变化情况进行测试分析,考察试样对 γ 射线辐照的耐受能力。

(3) 辐射屏蔽性能测试

图1为屏蔽性能测试装置,其射线源为⁶⁰Co源,微居级。

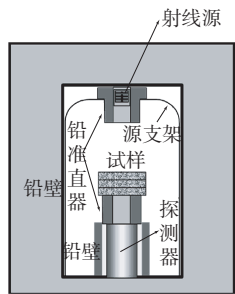


图1 屏蔽性能测试装置示意图

测试分析方法: γ 光子与探测器中物质相互作用后产生电子,探测器通过测量电子的能量来产生相应的脉冲信号计数。从能谱图上记数的具体变化来计算分析PI/硝酸铅辐射防护材料对 γ 射线的屏蔽效果。屏蔽率 f 定义为:

$$f = \frac{n_0 - n}{n_0} \tag{1}$$

式中: n_0 ——增加屏蔽材料前在该能量范围内的 γ 光子计数;
 n ——增加屏蔽材料后在该能量范围内的 γ 光子计数。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

图2示出硝酸铅含量对PI/硝酸铅辐射防护材料热分解温度的影响。

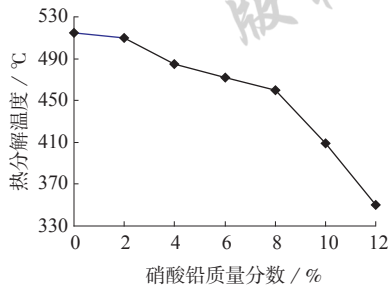


图2 硝酸铅含量对辐射防护材料热分解温度的影响

从图2可以看出,硝酸铅含量越高,辐射防护材料的热分解温度越低,并且下降速率随硝酸铅含量的增加而增大。这说明硝酸铅晶体结构的存在会影响PI分子链的稳定性,从而降低辐射防护材料的热稳定性能,但是当硝酸铅质量分数不超过10%时,辐射防护材料的热分解温度仍在400℃以上,可以满足大多数应用场合的要求。

2.2 耐辐射性能

图3为PI/硝酸铅辐射防护材料(硝酸铅质量分数为10%)在 ^{60}Co γ 射线照射不同剂量后,其相对拉伸强度的变化情况。从图3可以看出,经大剂量 γ 射线照射后,PI/硝酸铅辐射防护材料的拉伸

强度呈下降趋势,但下降幅度较小。当照射剂量达到1000 kGy时,其相对拉伸强度仍保持在90%左右。这充分说明,辐射防护材料具有良好的耐辐射性能,具备在较高剂量辐射环境中应用的潜力。

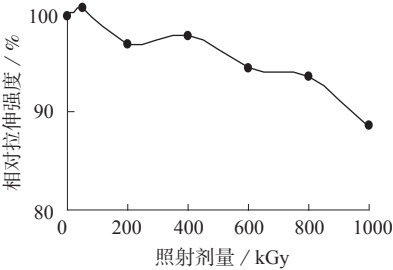


图3 辐射防护材料的相对拉伸强度随辐射剂量的变化情况

图4示出不同硝酸铅含量对PI/硝酸铅辐射防护材料在500 kGy γ 射线照射后相对拉伸强度的影响。从图4可以看出,在相同剂量 γ 射线照射后,随着硝酸铅含量的增加,辐射防护材料的拉伸强度略有提高,保持在95%以上。这说明,硝酸铅含量变化对材料的耐辐射性能影响不大。

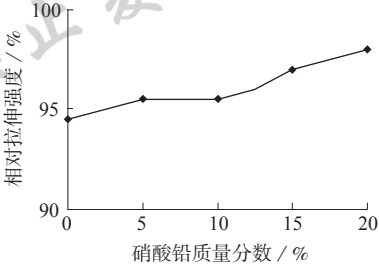


图4 硝酸铅含量对辐射防护材料耐辐射性能的影响

2.3 辐射屏蔽性能

表1示出硝酸铅含量对PI/硝酸铅辐射防护材料密度及辐射屏蔽性能的影响(试样厚度为1 cm)。

表1 硝酸铅含量对辐射防护材料密度和屏蔽性能的影响

硝酸铅质量分数 / %	密度 / g · cm ⁻³	屏蔽率 / %
0	1.14	2.46
5	1.23	4.01
8	1.25	4.77
10	1.29	5.56
20	1.45	10.10

从表1可以看出,铅元素的掺入大大提高了材料的 γ 射线辐射屏蔽效果,屏蔽性能的提高与材料中硝酸铅的含量基本成正比关系。密度也随着硝酸铅含量的增加而提高,当硝酸铅质量分数为10%时,材料的密度变化幅度较小,屏蔽率是纯PI的2倍多,具有较好的综合性能。

3 结论

笔者制备的PI/硝酸铅辐射防护材料具有良好的辐射屏蔽性能和优异的耐辐射性能,可以作为铅

板、混凝土等传统 γ 射线辐射防护材料的替代品,应用于X射线检查及放疗设备、 γ 射线无损检测等方面的射线防护。另外,该辐射防护材料还具备聚合物的一些通用性质,如密度小、易加工等,而这些特性恰恰是传统无机辐射防护材料所不具备的,因此其又可以在一些对材料密度要求比较苛刻的航空航天等领域得以应用。

与传统高密度无机材料相比,该辐射防护材料包含很多对 neutron 辐射有良好屏蔽吸收性能的碳氢等轻元素,既可以对 γ 射线进行防护,又可以对 neutron 辐射起到一定的防护效果,可以应用于反应堆等中子和 γ 射线同时存在的复杂辐射环境。在具备优异辐射屏蔽性能的同时,该材料还具有良好的耐辐射性能,可以应用于核工业、反应堆、加速器、大型同位素辐照装置等高能辐射、大剂量照射场合下的防护屏及仪器、仪表的封装材料等领域。

参考文献

- [1] 容超凡. 电离辐射计量[M]. 北京: 原子能出版社, 2002: 104 - 115.
- [2] 安骏, 吴海霞, 辛寅昌. 防高能辐射的树脂/纳米铅复合材料的制备及研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(12): 14 - 17.
- [3] 张兴祥, 陈常茂. 防辐射有机玻璃板材的抗辐射性能[J]. 中国安全科学学报, 1997, 7(4): 1 - 6.
- [4] Hussain R. A study of the shielding properties of poly ethylene glycol-lead oxide composite[J]. Journal of Islamic Academy of Sciences, 1997, 10(3): 81 - 84.
- [5] Hu Huasi, Xu Hu, Zhang Guoguang, et al. Optimized design of shielding materials for nuclear radiation[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2005, 39(4): 363 - 366.
- [6] Gwaily S E, Madani M, Hassan H H. Lead-natural rubber composites as gamma radiation shielding II: High concentration[J]. Polymer Composites, 2002, 23(4): 495 - 499.
- [7] Lee Sang-jin, Kwon Soon-ki, Cho Won-jei. Properties and radiation resistance of aromatic polymer-based polyblends[J]. Journal of Polymer Science, 1999, 73(9): 1697 - 1705.
- [8] Southward R E, Thompson D S, Thompson D W. Fabrication of highly reflective composite polyimide films via in situ reduction of matrix constrained silver(I) [J]. Chemistry Material, 1997, 9(7): 1691 - 1699.
- [9] Ellison M M, Taylor L T. Modifier and polymer interactions in metal-modified polyimide composites[J]. Chemistry Material, 1994, 6(7): 990 - 998.
- [10] Bergmeister J J, Taylor L T. Synthetic strategies in the formation of iron-modified polyimide films[J]. Chemistry Material, 1992, 4(3): 729 - 737.
- [11] Boggess R K, Taylor L T. Characterization of cobalt-modified polyimides[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1987, 25(3/4): 685 - 702.
- [12] Troger L, Hunnefeld H, Nunes S, et al. Structural characterization of catalytically active metal nanoclusters in poly (amide imide) films with high metal loading[J]. Journal of Physics Chemistry B, 1997, 101(8): 1279 - 1291.
- [13] Fritsch D, Peinemann K V. Catalysis with homogeneous membranes loaded with nanoscale metallic clusters and their preparation[J]. Catalysis Today, 1995, 25: 277 - 283.
- [14] Awadallah M I, Imran M M A. Experimental investigation of γ -ray attenuation in Jordanian building materials using HPGe-spectrometer[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2007, 94(3): 129 - 136.
- [15] Cannizzaro F, Greco G, Raneli M, et al. Study of background characteristics of a low-level HPGe spectrometer with passive shielding in various configurations[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1997, 390(1/2): 167 - 174.
- [16] Parekh P, Bari A, Harris P. Rapid radiochemical analysis of ^{131}I in environmental samples using a well-type Ge-detector[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2003, 256(2): 225 - 230.

SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION OF POLYIMIDE/PLUMBUM SHIELDING MATERIALS

Zhang Yali, Shen Xiaohong

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

ABSTRACT Polyimide (PI) prepared by self as matrix and lead nitrate as additives, PI/lead nitrate radiation shielding material was prepared. The radiation shielding property of the material was tested and analyzed especially by HPGe coaxial detector system and the influence of content of lead nitrate on the radiation shielding property was studied. The thermal property and radiation resistance of the material were also investigated. The results indicated that the radiation shielding material had better radiation resistance and radiation shielding property and could be widely used in various fields.

KEYWORDS polyimide, lead nitrate, radiation shielding material, shielding ability