

树脂纳米铈防辐射复合材料的制备及其性能研究

安 骏 刘吉华 辛寅昌

(山东师范大学化学化工与材料科学学院, 济南 250014)

摘要 利用强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂制备防中低强度的 X 射线辐射的树脂纳米铈复合材料, 用透射电镜观察它的粒度和形貌, 发现铈粒径在 20 nm 左右且分布均匀。利用具有中低强度的 X 射线的 CT 扫描仪对该种树脂纳米铈复合材料扫描, 发现在相同含量的条件下树脂纳米铈复合材料比普通硝酸铈对 X 射线的衰减能力高许多。另外由于纳米铈的小尺寸效应和特殊的轨道特征, 树脂纳米铈复合材料还可作为增感屏使用, 是一种具有多功能的防辐射材料。

关键词 树脂 纳米铈复合材料 CT X 射线 衰减 增感屏

树脂纳米铈是指由树脂包覆的不同含量纳米级分散的铈所组成的树脂复合物, 可以作为一种防中低强度 X 射线辐射的复合材料。一般防辐射材料应用最多的是高原子序数的金属铅(如铅、软铅、有机铅玻璃)和金属钡(如有机钡玻璃)等。已知铅化合物对人体有毒害作用, 而有机钡玻璃也具有表面硬度低、防辐射性能差等缺点。辛寅昌等^[1,2]曾经研究防辐射的树脂纳米硫酸钡、树脂纳米硫酸铅等复合材料, 由于纳米材料的小尺寸效应等, 该种材料具有不同于普通材料的一系列性质, 包括极大增强了对 X 射线衰减的能力。

笔者在此基础上进一步研究制备了树脂纳米铈复合材料, 它在低铈含量时对中低强度(1 MV 以下)的 X 射线有明显的衰减能力, 可以作为一种新型板材应用于中低强度 X 射线的防护。另外稀土元素具有特殊的荧光性, 它还可以作为增感屏使用, 是一种具有多功能的防辐射材料, 应用前景十分广泛。

1 实验部分

1.1 树脂纳米铈复合材料的制备

将强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂(001 ×7)在 10% 的浓盐酸中浸泡 2 h 以上, 用去离子水洗至中性, 再用 10% 的氢氧化钠溶液浸泡约 1 h, 用去离子水洗至中性。测其含水量^[3]。

将一定量处理好的树脂, 加入硝酸铈(工业级)水溶液, 通过调整硝酸铈溶液的含量、交换次数和交换时间分别制备不同质量分数的树脂纳米铈复合材料, 烘干, 称量, 计算交换到树脂上的 Ce^{3+} 占样品的质量分数分别是 1.6%、3.2%、4.7%、5.7% 和 6.1%。

形成树脂纳米铈复合材料的反应过程为:



1.2 仪器及工作原理

(1) 透射电子显微镜(TEM): H-800 型, 日本日立公司。用 TEM 测定铈的颗粒大小和形状, 并通过电子衍射图来确定铈的晶形。

(2) 计算机断层扫描(CT)仪: Senter 16 层型, X 射线的能量是 120 kV, 美国 GE 公司。CT 仪的工作原理是对物体某部一定厚度的层面进行扫描, 由探测器接收透过该层面的 X 射线, 转变为可见光后, 由光电转换器变为电信号, 再经模拟/数字转换器转为数字, 由计算机处理得 CT 值。CT 值实际上是以水的 CT 值为 0 的对 X 射线的相对衰减系数, 用公式可表示为:

$$\text{CT 值} = \frac{\mu_{\text{m}} - \mu_{\text{w}}}{\mu_{\text{w}}} \times 1000 \quad (1)$$

式中: μ_{m} ——所测物质对 X 射线的衰减系数;

μ_{w} ——水对 X 射线的衰减系数。

另外 CT 图像是由一定数目由黑到白不同灰度的像素按矩阵排列所构成。这些像素反映的是相应体素的 X 射线衰减系数^[4]。

1.3 实验方法

(1) 复合材料中铈的粒径的测定: 先把样品粉碎至所需大小, 然后用粘接剂把粉末固定在直径为 3 mm 的双连铜网上, 把铜网置于离子减薄仪中用离子轰击样品表面, 把经以上处理的样品铜网放在样品支架上, 测定铈的粒径。

(2) 不同铈含量树脂纳米铈复合材料和硝酸铈对 X 射线衰减能力的测定: 把所测样品放在 CT 仪的实验腔中, 测得各种不同铈含量下材料的 CT 值,

然后据公式(1) 计算衰减系数。

2 结果与讨论

2.1 树脂纳米铈复合材料的粒度及形貌

图1 是利用TEM 测试不同铈含量的树脂中包覆的纳米铈颗粒的大小和形状图, 图2 是树脂纳米铈复合材料的衍射图。

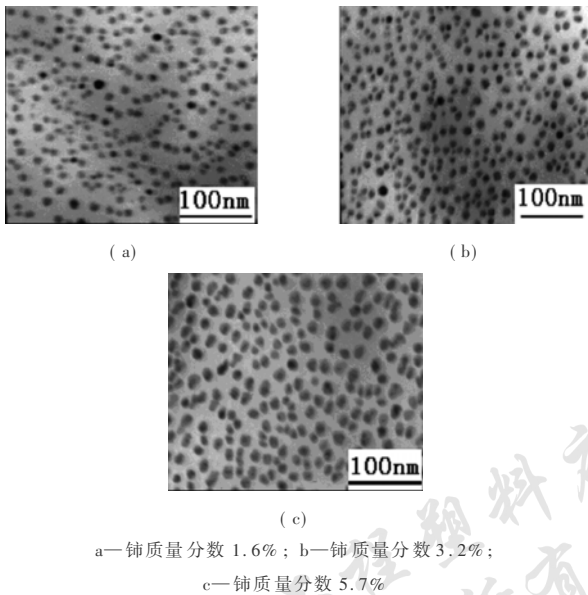


图1 树脂包覆的纳米铈颗粒的TEM 照片

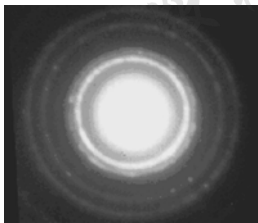


图2 树脂纳米铈复合材料的衍射图

从图1 可以看出, 纳米铈颗粒在树脂中的分布均匀, 粒径随着纳米铈含量的增大有所增加, 但是纳米铈颗粒的粒径基本上都在20 nm 以下。根据图2 计算出树脂中纳米铈的结晶晶型属于单斜晶型结构。

2.2 不同含量硝酸铈和树脂纳米铈复合材料的CT 扫描结果

将树脂纳米铈复合材料对X 射线的衰减能力仅与硝酸铈进行比较, 因为稀土铈单质在自然界中不能稳定存在, 与其比较没有意义。

表1、表2 分别是不同含量硝酸铈和树脂纳米铈复合材料的CT 值和衰减系数 μ 值(空白树脂的CT 值已扣除, 每个样品均取上、中、下三点的CT 值, 取平均值)。

表1 不同含量的硝酸铈的CT 值与 μ 值

Ce(NO ₃) ₃ 质量分数 / %	5	10	15	20	25
CT 值	685.2	1201.1	1729.6	2553.9	2831.5
μ 值	0.353	0.462	0.573	0.746	0.805

表2 不同铈含量的树脂纳米铈复合材料的CT 值与 μ 值

Ce ³⁺ 的质量分数 / %	1.6	3.2	4.7	5.7	6.1
CT 值	532.0	1016.6	1472.3	1765.6	1977.9
μ 值	0.322	0.424	0.519	0.581	0.625

由表1 和表2 数据分别作出硝酸铈和复合材料中纳米铈含量与衰减系数 μ 的关系曲线, 见图3。

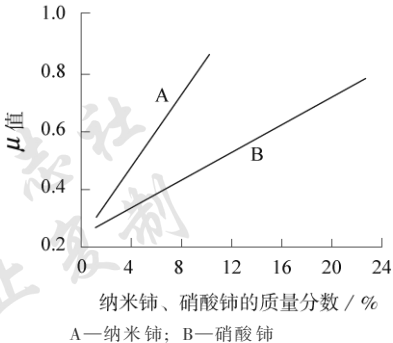


图3 复合材料中纳米铈及硝酸铈含量与 μ 值的关系曲线

由表1、表2 和图3 可见, 无论是普通尺寸的硝酸铈还是树脂纳米铈复合材料, 其 μ 值都随着质量分数的增大而增大, 即对X 射线的衰减能力增强。还可以看出, 在同等含量下树脂纳米铈复合材料比硝酸铈的 μ 值要高。这说明铈化合物颗粒大小对X 射线的衰减有相当大程度的影响。因为在X 射线与物质相互作用的过程中, X 射线只能对物质表面的原子产生作用, 硝酸铈颗粒的粒径大、表面积小, 其表层颗粒少; 而对于纳米铈颗粒而言, 由于其具有小尺寸效应和表面效应, 使之对X 射线的光电吸收大大增强^[5]。但是随着含量的增加, 无论普通尺寸硝酸铈还是纳米尺寸的纳米铈对X 射线的衰减都有了很大程度地提高, 这与铈元素本身的电子结构有很大的关系。

在Ce³⁺ 离子中, 4f 电子可以激发到能量较低的5d 态, 也可以激发到能量相当高的6s 态或电荷转移态。当电子从4f 态激发到5d 态又回到4f 态时就会发光。一般来说, Ce³⁺ 离子的发射带可以从紫外光一直到可见光区, 其覆盖范围大于20000cm⁻¹。这样如此宽的变动范围是其它三价稀土离子所不及的。由于Ce³⁺ 离子的发光是属于5d-4f 跃迁的带状发射, 所以它总的发射强度比其它三价稀土离子的

f-f 跃迁的线状发射要强^[6]。

这就说明在 X 射线存在时,无论是普通的硝酸铈还是纳米铈都能够吸收相当多能量的 X 射线发生跃迁,即大大的提高了含铈材料对 X 射线的光电吸收,同时有一部分 X 射线转变成了波长较长的光,使之对人体的伤害消除。

2.3 不同铈含量的树脂纳米铈复合材料的 CT 扫描图像

图 4 是不同铈含量的树脂纳米铈复合材料的 CT 扫描的图像,图 4 中 Ce^{3+} 的质量分数从右到左依次是 1.6%、3.2%、4.7%、5.7%、6.1%。

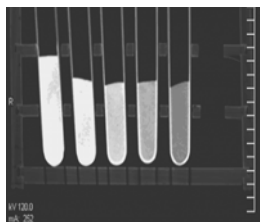


图 4 树脂纳米铈复合材料的 CT 图像

CT 图像能够以不同灰度显示样品的密度或 CT 值,即对 X 射线的衰减系数的高低,所以可以从图 4 直观的看出,随着纳米铈含量的增大,其树脂纳米铈复合材料的图像逐渐增白,即 CT 值逐渐增大,对 X 射线的衰减能力逐渐增强。

2.4 树脂纳米铈复合材料板材

笔者所采用的树脂为苯乙烯阳离子交换树脂,按照相似相溶原理,它容易与油溶性的有机材料混溶,所以笔者将制备的树脂纳米铈复合材料粉末与环氧树脂混合,再加入固化剂做成复合材料板材,它可以作为一种新型板材用于中低强度 X 射线的防护。将树脂纳米铈复合材料粉末与环氧树脂混合也可以制成涂料、模板等材料,其强度和稳定性能良好,应用范围更加广泛。

2.5 增感屏的初步研究

当 X 射线光子流穿过物体时,形成一个 X 射线潜像,通过荧光屏或增感屏上的荧光粉转变成光学图像。这个图像可用眼直接观察,也可用胶片照相,或用探测器接收处理。随着对医学发射图像和 CT 图像质量要求的逐渐提高,高效增感屏的研制就显得尤为重要。其中稀土增感屏的优点是使乳胶感光增强,胶片图像清晰,病人的辐照剂量可减少很多。稀土元素由于原子序数大,其化合物密度高,对 X 射线吸收和转换成可见光的效率高;稀土纳米粒子发射光谱分布在从近紫外光到可见光谱很宽范围

内;其荧光寿命有利于提高胶片和探测器的感光速度和响应速度;X 射线停止激发后的荧光(余辉)短,这种好的滞后现象有利于消除“鬼影”,提高图像清晰度^[7]。

鉴于以上原因,在前面研究的基础上笔者进行了初步的增感屏研究。将树脂纳米铈复合材料研细后,用约 106 μm 的筛子过筛,将所得的粉末加入环氧树脂中,搅拌均匀,加入二乙烯三胺固化剂,继续搅拌均匀,浇在两块 20 cm $\times$ 15 cm 的干净玻璃之间压紧,使之形成极薄无气泡的薄层,然后在 35 $^{\circ}\text{C}$ 固化 0.5 h 制得增感屏。图 5、图 6 是笔者扫描的 CT 图像。



图 5 空白板上鸡爪子的 CT 图像



图 6 纳米铈增感屏上鸡爪子的 CT 图像

由图 5、图 6 看出,树脂纳米铈增感屏上的图像要明显的比空白板上的图像清晰,分辨率好。如果采用层次感较好的骨骼材料,其效果会更加明显。

3 结论

(1) 利用离子交换树脂的方法制备的树脂纳米铈复合材料性质稳定,其中的纳米铈粒径小、分布均匀。由于纳米材料的小尺寸效应,在同等含量下树脂纳米铈复合材料对 X 射线的衰减能力比普通硝酸铈强,所以用其制成的新型板材可应用于对中低强度 X 射线的防护。

(2) 树脂纳米铈复合材料在增感屏方面还有一定的效果,扩大了它的用途。

参考文献

- 1 辛寅昌,周同娜,安骏. 衰减 X 射线的树脂纳米硫酸钡的研究. 精细与专用化学品, 2004, 12(20): 14
- 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. 工程塑料应用, 2004, 32(12): 14
- 3 王广珠,汪德良,崔焕芳. 离子交换树脂使用及诊断技术. 北京: 化学工业出版社, 2005.

4 罗时葆. CT 技术. 南京: 江苏科学技术出版社, 1983.

5 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001.

6 张若桦. 稀土元素化学. 天津: 科学技术出版社, 1987.

7 左志和. X 射线增感屏. 感光材料, 2000(3): 22

PREPARATION OF RESIN NANO-CERIUM SHIELDING RADIATION COMPOSITE AND ITS PROPERTIES RESEARCHING

An Jun, Liu Jihua, Xin Yinchang

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Material Science, Shan Dong Normal University, Jinan 250014, China)

ABSTRACT Resin nano-cerium composite was prepared with a styrene sulfonic acid sodium cation exchange resin, which was used to shield middle and low energy X-ray radiation. The transmission electroscope test results showed that the nano-cerium was evenly distributed in the composite and its diameter was about 20 nm. The attenuation to X-ray was measured by X-ray CT scanning machine. It was found that the property of attenuation to X-ray of nano-cerium was much better than that of typic cerium nitrate. Otherwise, it was a multinomial properties shielding radiation composite, which could be used as intensifying screen because of its small size affect and special tracks.

KEYWORDS resin, nano-cerium composite, CT, X-ray, attenuation, intensifying screen

新型建材产品 2010 年需求预测

预计到 2010 年, 全国塑料异型材需求量为 50 万 ~60 万 t, 可组成塑料门窗 2500 万 ~3000 万 m²。全国塑料地板需求量将达到 1.5 亿 ~2 亿 m²。届时, 各种塑料地板(包括弹性卷材地板)和各种功能地板(抗静电、防腐蚀、防火、保健)的品种、档次将有显著的提高, 可基本满足不同层次的需求。全国塑料管道需求量将达到 100 万 t, 其品种包括塑料给水管、电线导管、冷热水管、燃气管等。(塑加中心)

扬子新型塑料研究所最新研发环保阻燃母粒

随着国际环保形势的迫切需求, 扬子新型塑料研究所通过多次实验研制出了环保阻燃母粒, 该产品符合国际要求的欧盟 SGS 环保标准。这一产品的诞生, 给塑料产品走向国际市场发放了阻燃环保通行证。

该产品通过了 SGS 几十项检测, 联苯、醚含量及重金属含量都小于标准范围(添加 20% 时阻燃效果达 ULV0 标准)。产品成颗粒状, 使用方便, 颇受广大用户欢迎, 目前已出口某些国家。(中国塑料行业网)

高技术含量注塑机前景看好

这几年注塑机推陈出新发展较快, 一般规格的注塑机已供大于求, 但一些技术含量高的注塑机的市场需求却逐渐增长。

一是全自动、全液压精密类注塑机。这类产品主打市场是电子通讯、音像、家电、汽车等, 加工条件要求较高, 对注塑机的精密度要求也较高, 这些产业均为朝阳产业, 有很大的发展空间。

二是中空注塑机。用多种橡塑材料结合加上中空注塑技术, 可有效改善塑料零件在振动状态下的应力破坏问题。

三是带有空气辅助、水辅助装置的新型注塑机。该注塑机有很大的市场, 特别是对外观要求较高、使用寿命较长的产品, 如家电、汽车、建筑等更有吸引力。(中塑机网)

宝理盯上中国聚甲醛市场

目前我国市场 POM 容量已经超过日本, 达到 15 万 t/a,

预计今后还将保持两位数的增长速率。

宝理塑料是亚洲第一大 POM 生产商, 拥有合计 16 万 t/a 的 POM 生产能力。宝理塑料公司于 2000 年开始进入中国市场。2001 年宝理塑料与三菱瓦斯公司、韩国工程塑料公司和泰科纳公司在中国江苏南通经济技术开发区合资组建了宝泰菱工程塑料(南通)有限公司, 主要生产、加工和销售 POM 及其它工程塑料, 建设的设计能力为 6 万 t/a 的 POM 装置已于 2005 年 10 月投运。(钱伯章)

日本手机外壳用上增强 PLA

日本市场上的手机外壳现已开始采用由谷物衍生的聚合物复合材料, 其中 NEC 的 FomaN701Ieco 款手机外壳由 kenaf 纤维增强的聚乳酸(PLA)树脂替代了传统石油基塑料制作。据称, 这种手机的外壳约 90% 用生物塑料来制造, 由 NEC 电子公司和纺织/塑料集团 Unitika 公司共同研发。NEC 称, 添加 kenaf 纤维可提高 Unitika 公司品牌为 Terramac 的 PLA 强度和耐热性能, 使 PLA 耐热温度提高 200℃ 以上。这种外壳还通过添加生物基质增塑剂和填充剂改善了冲击性能。(塑机中心)

全球 2010 年需乙烯 1.4 亿 t

日本住友化学官员日前称, 全球乙烯需求将增至 2010 年的 1.4 亿 t/a。他认为全球乙烯需求预计将受到下游聚乙烯生产商需求上扬的推动, 石化贸易的日益全球化, 使得成本因素成为生产商竞争能力的关键。

Ishitobi 是在日前召开的亚洲石化工业研讨会上做主题演讲时发表上述观点的。Ishitobi 称, 2005 ~2010 年间, 全球聚乙烯需求预计将增长 4.8%, 同期聚丙烯需求可能增长 5.5%。乙烷将成为石化行业发展的主要原料。由于用于电力供应的液化天然气需求增加, 乙烷产量也随之增加。

据悉, 住友化学和沙特阿美公司正在后者的拉比格炼油厂建造一座一体化的炼油和石化总厂, 该厂计划于 2008 年下半年投产, 包括一套 130 万 t/a 乙烯和 90 万 t/a 丙烯的乙烷裂解装置。(疆料网)