

防高能辐射的树脂/纳米铅复合材料的制备及研究

安 骏 吴海霞 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 制备了不同铅含量、不同树脂类型的树脂/纳米铅和树脂/纳米硫酸铅防高能辐射复合材料。测得了各样品对高能 X 射线和 β 射线的屏蔽率、样品中纳米铅和纳米硫酸铅颗粒的大小和形状。研究了样品的密度、内部纳米铅或硫酸铅颗粒的大小、形状各因素与高能 X 射线和 β 射线衰减性能之间的关系。结果表明, 对于同样铅质量分数和同种树脂来说, 树脂/纳米铅或纳米硫酸铅比相应树脂/常规铅或常规硫酸铅的屏蔽性能要好; 样品防高能 X 射线和 β 射线的能力不仅取决于树脂的类型和所含铅或硫酸铅的质量分数、样品的密度, 而且也与树脂中纳米铅及纳米硫酸铅颗粒的大小、分布的均匀程度有关。根据试验结果, 初选了一种密度小、铅含量少、对高能 X 射线和 β 射线屏蔽性能好的聚苯乙烯磺酸钠/纳米铅复合材料。

关键词 树脂/纳米铅复合材料 树脂/纳米硫酸铅复合材料 屏蔽率 X 射线 β 射线 吸收

国内外一般使用铅作为防高能辐射的材料, 但是由于铅的密度为 11.3 g/cm^3 , 使用时往往受到限制, 所以人们研制了密度小的铅有机玻璃、铅织物、铅纤维等用作防护材料。不过这些材料只能对低能 X 射线和 β 射线表现出良好的吸收性能, 对高能 X 射线的吸收则不如铅板的效果好。随着 X 射线和 β 射线在原子能工业、石油工业、探伤及医疗和卫生等领域的广泛应用^[1], 人们迫切需要一种低密度、使用方便、廉价的衰减高能 X 射线和 β 射线性能好的防护材料。目前, 国内外对新型高能射线防护材料的研究成果报道还很少。为此, 笔者制得了不同铅含量、不同树脂品种的树脂/纳米铅和树脂/纳米硫酸铅复合材料, 并和等铅含量的树脂/常规铅、树脂/常规硫酸铅复合材料对高能 X 射线及 β 射线的衰减性能作了比较, 同时也研究了纳米铅和纳米硫酸铅的小尺寸效应、颗粒分布、晶形变化、密度与衰减性能的关系。初选了一种低密度、低铅含量的聚苯乙烯磺酸钠树脂/纳米铅复合材料作为对高能 X 射线和 β 射线的防护材料, 以便代替密度高的铅板。

1 实验部分

1.1 复合材料制备^[2,3]

(1) 树脂/纳米铅复合材料

利用带有活性基团 $-\text{SO}_3^-$ 的交联聚苯乙烯磺酸钠阳离子交换树脂作为模板, 树脂中 $-\text{SO}_3^-$ 是均匀分布的。在一定条件下, 把 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液慢慢加入到上述树脂中, 并在一定的容器中熟化处理, 静止一段时间后, 用去离子水洗至流出液中无 Pb^{2+} 为止, 然后放入 110°C 烘箱中烘至恒重。具体制备工艺流程见图 1。

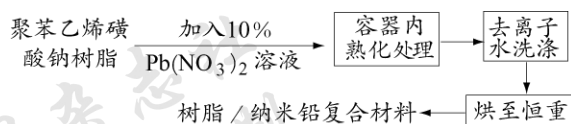


图1 树脂/纳米铅复合材料的制备工艺流程

(2) 树脂/纳米硫酸铅复合材料

分别利用活性基团为 $-\text{SO}_3^-$ 的交联聚苯乙烯磺酸钠阳离子交换树脂、活性基团为 $-\text{COO}^-$ 的交联或交联大孔径聚丙烯酸树脂为模板, 为了便于比较, 把本身为氢型的聚丙烯酸树脂用 10% 的 NaOH 溶液处理成钠型树脂再加入 10% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液进行交换, 然后再用去离子水洗至流出液中无 Pb^{2+} , 接着再慢慢加入 10% Na_2SO_4 溶液, 静止一段时间后再用去离子水洗至流出液中无 SO_4^{2-} , 最后放入 110°C 烘箱中烘至恒重。具体制备工艺流程如图 2 所示。

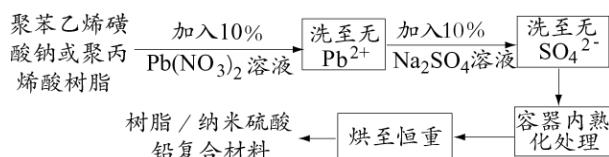


图2 树脂/纳米硫酸铅复合材料的制备工艺流程

(3) 树脂/常规铅、树脂/常规硫酸铅复合材料

树脂/常规铅、树脂/常规硫酸铅两种复合材料采用将树脂分别与常规的铅、硫酸铅共混的方法制备。

1.2 仪器

透射电子显微镜 (TEM): H-800 型, 日本日立公司;

电子加速器:SL18 型, 荷兰 Philips 公司。

1.3 测试方法

用 TEM 测试纳米铅和纳米硫酸铅粒径, 首先把样品粉化处理成 0.1 μm 以下的粉末, 然后用粘接剂把处理后的粉末固定在直径 3 mm 的双连铜网上, 再把载有样品的铜网置于离子减薄仪中用离子轰击样品表面。把经过以上处理后的样品铜网放在样品支持架上, 测试 Pb、PbSO₄ 颗粒的粒径和形状, 并通过它们的电子衍射图确定其晶型^[4]。

用电子加速器分别测试树脂/纳米铅、树脂/纳米硫酸铅及树脂/常规铅、树脂/常规硫酸铅的试样(尺寸为 2.8 cm ×5 cm 或 2.8 cm ×4 cm)对高能 X 射线或 β 射线的吸收性能。

2 结果与讨论

2.1 复合材料性能

笔者制备了 4 种树脂/纳米铅、树脂/纳米硫酸铅复合材料, 其性能见表 1。

表 1 树脂/纳米铅、树脂/纳米硫酸铅复合材料的性能

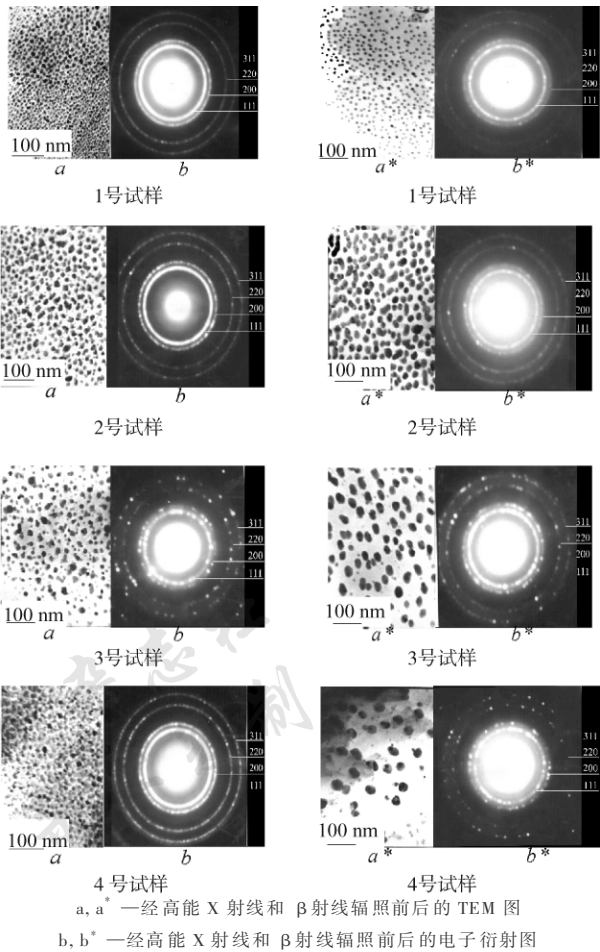
试样编号	树脂	Pb 或 PbSO ₄ 含量 / %	密度 / g · cm ⁻³	厚度 / cm	相当于铅板厚度 / mm	颜色	形状
1	聚苯乙烯磺酸钠	34.2 (Pb)	1.39	5	2.1	棕黄色透明	固体球状颗粒
2	聚苯乙烯磺酸钠	26.3 (PbSO ₄)	1.25	5	1.0	棕黄色透明	固体球状颗粒
3	聚丙烯酸	45.1 (PbSO ₄)	1.73	5	2.4	白色透明	固体球状颗粒
4	大孔聚丙烯酸	37.1 (PbSO ₄)	1.09	5	1.2	白色不透明	固体球状颗粒

与表 1 中 4 种纳米复合材料分别对应的树脂/常规铅、树脂/常规硫酸铅的编号为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#], 测试屏蔽性能时, 试样 1 与 1[#]、2 与 2[#]、3 与 3[#]、4 与 4[#] 的铅或硫酸铅含量、密度、厚度分别相同。

2.2 纳米颗粒大小、形貌、晶型与稳定性

笔者用树脂作模板制得的纳米颗粒不但稳定、不团聚而且不降低其特性。各样品经 X 射线和 β 射线照射前后经 TEM 测得的纳米铅、纳米硫酸铅的形貌、粒径及电子衍射图如图 3 所示。

由图 3 看出, 试样中纳米颗粒的直径一般在几纳米到几十纳米, 最大也不超过 60 nm, 而且这些纳米颗粒在样品中分布均匀。1 号试样的纳米颗粒粒径为 10 ~15 nm。由图 3 的电子衍射图可知, 这些纳米颗粒都以面心立方晶型稳定存在。经高能 X 射线和 β 射线照射后, 颗粒的大小和晶型都没有发生变化^[5], 只是形貌变成了更规则的圆形。这也进一步说明了纳米颗粒是稳定存在的, 而纳米颗粒的



a, a* 一经高能 X 射线和 β 射线辐照前后的 TEM 图
b, b* 一经高能 X 射线和 β 射线辐照前后的电子衍射图

图 3 TEM 及电子衍射图

小尺寸效应和光学性能^[6]没有降低, 这在对 X 射线和 β 射线的屏蔽性能测试结果中也得到充分证明。

各个试样中的纳米颗粒经高能射线照射后都变成了更规则的圆形, 这主要是因为高能射线作为一种外加能量使纳米铅和纳米硫酸铅与树脂中正负离子之间的结合力减小, 晶体和树脂中的正负离子间的距离变大或脱离树脂中正负离子静电引力的束缚, 而以低能的、更稳定的、规则的圆形独立存在, 但这种外加能量不足以破坏纳米颗粒内部的晶格能^[7], 只是破坏了纳米颗粒和树脂中正负离子的结合力。

2.3 对高能 X 射线屏蔽性能测试结果

由于 X 射线在物质中的衰减有一个最高峰, 越过最高峰之后的衰减结果才是有意义的^[8]。因此, 在测试对高能 X 射线的吸收性能时, 在试样的上方都放置了 3.6 mm 厚的铅板, 其目的也就是为了越过 X 射线吸收的最高峰。各试样的厚度相同, 都为 5.0 cm。未放置任何物质时, 即初始射线的强度记为 I₀, 经过试样后的射线强度记为 I, 通过式 (1) 计

算屏蔽率 n :

$$n = \frac{I_0 - I}{I_0} \tag{1}$$

某一试样对 X 射线的屏蔽率越高, 则其对 X 射线的吸收性能越好。测试中所选择的高能 X 射线为 6 MeV 和 15 MeV 两个能量。

各个试样对 6 MeV 和 15 MeV X 射线的屏蔽率分别如表 2、表 3 所示; 各试样分别对 6 MeV 和 15 MeV X 射线的屏蔽率对它们相当于铅板厚度作图, 如图 4 所示。

表 2 对 6 MeV X 射线的屏蔽性能

试样编号	试样厚度 / cm	屏蔽率 / %
1	5	21.61
1 [#]		16.79
2	5	20.71
2 [#]		17.68
3	5	27.68
3 [#]		24.64
4	5	20.18
4 [#]		19.29

表 3 对 15 MeV X 射线的屏蔽性能

试样编号	试样厚度 / cm	屏蔽率 / %
1	5	24.10
1 [#]		20.38
2	5	23.46
2 [#]		20.51
3	5	29.49
3 [#]		26.92
4	5	23.08
4 [#]		22.18

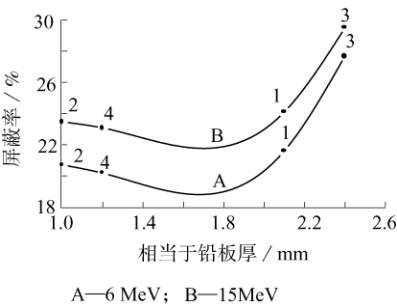


图 4 各试样的屏蔽率对它们相当于铅板厚度的曲线图

2.4 对高能 X 射线的屏蔽性能的影响因素

(1) 树脂类型、铅或硫酸铅的含量、密度

一般来说, 物质对高能辐射的吸收取决于它的质量分数和密度, 不同树脂的组成和密度相差不大, 所以不含铅的纯树脂对同一能量高能 X 射线的吸收基本是相同的。由表 1 ~ 表 3 看出, 试样中铅或硫酸铅含量不同, 试样的密度也不同, 从而使试样的质量衰减系数不同。总体来说, 铅或硫酸铅的含量越高, 试样的密度越大, 则对高能 X 射线的吸收性

能越好。

(2) 铅和硫酸铅的颗粒大小和分布

由表 2、表 3 可知, 在试样 1 与 1[#]、2 与 2[#]、3 与 3[#]、4 与 4[#] 的铅或硫酸铅含量、密度、厚度分别相同的条件下, 树脂纳米级试样都比相应的树脂常规试样对高能 X 射线的吸收能力强。其中, 试样 1 要比 1[#] 对高能 X 射线的屏蔽率提高 20% ~ 30%。这主要是因为试样 1 中纳米颗粒的粒径大都为 10 ~ 15 nm, 粒径最小, 分布最均匀^[9]。同种树脂的纳米级材料比常规材料对同一能量的 X 射线的吸收能力强是由于纳米颗粒的表面效应和量子尺寸效应对它的光学特性的影响所致。

(3) X 射线的能量

图 4 说明对于同一试样来说, 衰减 6 MeV X 射线的的能力不如衰减 15 MeV X 射线的能力强。这是因为在 X 射线大于 5 MeV 时, 物质对 X 射线的线衰减系数随能量的增加而增大, 也即对高能 X 射线的衰减能力要比对低能 X 射线的衰减能力强^[10]。

2.5 对高能 β 射线的屏蔽性能

由于 β 射线穿透能力较弱, 在物质中的衰减较快, 如果经过的物质厚度太大或含铅量过高, 就可能被物质完全吸收, 所以选择了铅含量较低的 1、1[#] 和 2、2[#] 试样, 厚度都减为 4.0 cm 进行试验。同样原因测试时也未在试样上面放置铅板。为了使记录结果较明显, 也没有用屏蔽率来表示吸收性能, 而使用了经过试样后的照射量 D 来表示。因入射时的照射量 $D_0 = 0.56$ Gy, 是相同的, 则剩余的 D 越小, 该试样对 β 射线的屏蔽性越好。

6 MeV 和 15 MeV β 射线穿过试样后剩余的照射量 D 分别如表 4、表 5 所示。

表 4 对 6 MeV β 射线的屏蔽性能

试样编号	试样厚度 / cm	相当于铅板厚度 / mm	D / Gy
1	4	1.6	0.01
1 [#]			0.006
2	4	0.8	0.039
2 [#]			0.037

表 5 对 15 MeV β 射线的屏蔽性能

试样编号	试样厚度 / cm	相当于铅板厚度 / mm	D / Gy
1	4	1.6	0.072
1 [#]			0.114
2	4	0.8	0.051
2 [#]			0.068

从表 4、表 5 可以看出, 尽管试样的含铅量较低、厚度较小, 但所选择的试样对 6 MeV β 射线几乎完全吸收。而试样衰减 15 MeV β 射线后, 还剩余

较小的能量^[11],而且表5说明纳米级试样比常规试样对15 MeV β 射线衰减能力强,具体原因也是纳米颗粒的小尺寸效应和光学特性所致。

从表4、表5还可看出,同种试样对低能 β 射线的衰减能力要比对高能 β 射线衰减能力强。这主要是因为 β 射线在物质中的衰减不象X射线和物质的相互作用过程那么复杂。 β 射线即电子流,带负电,质量很小,因此在运行中容易被其它电子所偏转,其径迹曲折,其实际穿透深度小于其径迹长度。其衰减遵循式(2):

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (2)$$

式中: I ——通过试样后的 β 射线强度;

I_0 ——初始 β 射线强度;

e ——自然对数;

μ ——物质对 β 射线的吸收系数;

d ——试样厚度。

但同一种物质对 β 射线的吸收系数 μ 随 β 射线能量的增加而减小,所以试样对高能 β 射线的衰减能力不如对低能 β 射线的衰减能力强。

3 结论

(1) 复合材料中的铅和硫酸铅的纳米颗粒经高能X射线和 β 射线照射后趋于更稳定的状态,且纳米颗粒的小尺寸效应等特性没有降低。

(2) 在铅或硫酸铅的质量分数、试样厚度相同的条件下,铅或硫酸铅颗粒越小、分布越均匀,对高

能X射线的屏蔽性能越好。

(3) 在铅或硫酸铅颗粒大小、分布均匀程度相同的条件下,试样中铅或硫酸铅的质量分数越大(即密度越高),对高能X射线的屏蔽性能越好。

(4) 综合各种因素对高能X射线和 β 射线屏蔽能力的影响,初选了一种密度小、铅含量少、而对高能X射线和 β 射线屏蔽能力强的材料,即聚苯乙烯磺酸钠/纳米铅复合材料。

参考文献

- 1 张兴祥,王学晨,牛建津,等.防辐射有机玻璃板材的抗辐射性能.中国安全科学学报,1997,7(4):1
- 2 Ronald F Z, Webster N Y. Method of preparing a stable colloid of sub-micron particles. USP 5578245, 1996-09-26
- 3 Gan L M, Zhang L H, Chan H S O. Preparation of conducting polyaniline-coated barium sulfate nanoparticles in inverse micromulsions. Materials Chemistry and Physics, 1995, 40: 94
- 4 黄惠忠.纳米材料分析.北京:化学工业出版社,2003.
- 5 唐有祺.结晶化学.北京:高等教育出版社,1997.
- 6 张立德,牟季美.纳米材料和纳米结构.北京:科学出版社,2001.
- 7 曹锡章.无机物热力学-无机物动力学.北京:科学出版社,1997.
- 8 徐燮渊,俞受程,曾述闻,等.现代肿瘤放射治疗学.北京:人民军医出版社,2002.
- 9 弗拉基米尔.伊万诺维奇.特卡琴科,瓦列里.阿纳托利耶维奇.伊万诺夫,瓦列里.伊万诺维奇.佩琴金.X射线吸收材料及改型. CN 1375105 A. 2002-10-06
- 10 强永刚,张林.医学影像辐射防护学.广州:广东世界图书出版公司,2001.
- 11 世界卫生组织.癌症的放射治疗.北京:人民卫生出版社,1997.

PREPARATION AND RESEARCH OF RESIN/NANO-LEAD COMPOSITE FOR HIGH-ENERGY RADIATION PROTECTION

An Jun, Wu Haixia, Xin Yinchang

(College of Chemical Engineering and Material Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

ABSTRACT High-energy radiation protection composites were prepared, which contained different quantity of lead and different category of resin. The shielding rate of high-energy X-and β -radiation, the size of nanometer lead or nanometer lead sulphate in the samples, were measured. The relations between density, the size and shape of inner particles and high-energy X-and β -radiation attenuation property were researched. The results indicated that at the same terms of resin and consist of equal lead element, the samples including nano-lead or nano-lead sulphate had better high-energy radiation protection ability than those added general lead or normal lead sulphate, moreover, the ability of radiation protection was not only decided by the density, category of resin, mass fraction of lead or lead sulphate but also related with the size and distributing degree of nano-lead or nano-lead sulphate. According to the experimental results, the material with low density, little quantity of lead element, but with better high-energy X-and β -radiation protection ability was found.

KEYWORDS resin/nano-lead composite, resin/nano-lead sulphate composite, shielding rate, X-ray, β -ray, absorption

国产塑机产品抽查合格率仅四成

近期,国家塑料机械产品质量监督检验中心对我国塑料机械产品的质量进行了监督抽查。共抽查了21家塑料机械生产企业的29种产品。经检测,21家企业中合格企业为5

家,企业合格率为23.8%;29个产品中12个合格,产品合格率为41.4%。抽查中发现两个主要问题:一是塑机安全防护设计中存在着许多问题;二是存在主要质量参数如塑化能力、注射速率、注塑压力低于标准的现象。(蔡忠仁)