【材料科学 / Materials Science】

Er₂O₃-WO₃-水性聚氨酯 X 射线屏蔽材料的制备及性能

李 涌, 吴家堡, 吴正新, 刘国卿

深圳大学物理与光电工程学院, 广东深圳 518060

摘 要: 为制备性能优良的辐射防护材料, 以水性聚氨酯为基底, 以氧化钪 (Er₂O₃)、氧化钨 (WO₃) 为射线屏蔽剂, 制得无铅、环保、高效的 Er₂O₃-WO₃-水性聚氨酯 X 射线屏蔽材料. 用高纯锗探测器测试和分析了材料的屏蔽性能, 用蒙特卡罗程序 MCNP 对光子在材料中的运输过程进行模拟, 用扫描电镜对材料表面进行观察分析. 结果表明, 该复合材料可有效屏蔽 X 射线, 屏蔽剂在材料内部分布均匀. 材料对 59.5 keV (²⁴¹Am) 和 81.0 keV (¹³³Ba) 射线的质量减弱系数分别为 5.5 cm²/g 和 4.2 cm²/g, 优于传统铅屏蔽材料的防护效果 (5.1 cm²/g 和 2.4 cm²/g). 样品质量减弱系数的实验测量值与 MCNP 模拟计算结果相对误差在 5% 以内.

关键词: 金属材料; 辐射防护技术; X 射线屏蔽材料; 质量减弱系数; 水性聚氨酯; 氧化钪; 氧化钨
中图分类号: TG115 **文献标志码:** A **doi:** 10.3724/SP.J.1249.2020.03293

Preparation and properties of Er₂O₃-WO₃-waterborne polyurethane based X-ray shielding material

LI Yong, WU Jiabao, WU Zhengxin, and LIU Guoqing

College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong Province, P. R. China

Abstract: To prepare an excellent radiation protective material with excellent performance, a lead-free environment-friendly efficient X-ray shielding material is prepared by using waterborne polyurethane as the substrate while Er₂O₃ and WO₃ as the radiation shielding agents. The shielding property of the material is tested and analyzed with a HPGe detector. MCNP software is used to simulate the transportation process of photons in the materials. The surface of the material is observed and analyzed by scanning electron microscope (SEM). The results show that the composite material could effectively shield X-rays, and the shielding agents within the material are dispersed evenly. The mass attenuation coefficients of the material at 59.5 keV (²⁴¹Am) and 81.0 keV (¹³³Ba) are 5.5 cm²/g and 4.2 cm²/g, respectively. The shielding ability is better than those of traditional Pb (5.1 cm²/g and 2.4 cm²/g, respectively). The relative errors between the measured values of mass attenuation coefficients and the simulated results of MCNP are within 5%.

Key words: metal material; radiation protection technology; X-ray shielding material; mass attenuation coefficient; waterborne polyurethane; Er₂O₃; WO₃

X 射线作为一种成像工具, 在医学领域得到广泛应用, 全世界每年有超过 30 亿次 X 光照射用于

医疗诊断^[1-2]. 不受控的辐射或长期接触 X 射线可能会对对人体细胞造成伤害, 破坏组织和器官, 甚至

Received: 2019-07-05; Accepted: 2019-12-22

Foundation: Natural Science Foundation of Guangdong Province (2016A030313037); Shenzhen Science and Technology Research and Development Fund (JCYJ20170818100556755)

Corresponding author: Professor LIU Guoqing. E-mail: liugq@szu.edu.cn

Citation: LI Yong, WU Jiabao, WU Zhengxin, et al. Preparation and properties of Er₂O₃-WO₃-waterborne polyurethane based X-ray shielding material [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2020, 37(3): 293-297. (in Chinese)

导致皮肤癌、白血病和白内障等疾病的发生^[3-4]. 因此, X 射线的防护已成为重要的研究课题.

传统的 X 射线屏蔽材料通常选用含铅有机玻璃或铅橡胶制品等^[5-8]. 医用 X 射线的能量一般介于 40 ~ 88 keV, 铅对于该能量区的 X 射线吸收能力相对较弱^[9-10]; 另外, 铅具有毒性, 对人体和环境均有负面影响, 且含铅辐射防护材料比较笨重, 耐用性较差^[11-15]. 2014 年 7 月, 欧盟禁止在欧洲的医疗保健中使用铅^[1,16]. 无铅 X 射线屏蔽材料的开发是当前研究的一个热点.

当入射光子的能量较低时, 其与物质的相互作用以光电效应为主. K 层边界吸收是指入射光子能量稍高于电子结合能时, 该壳层电子发生光电效应的截面急剧增大的现象^[17]. 在选择替代铅的 X 射线屏蔽材料时, K 层边界吸收效应对于提高材料的屏蔽性能具有重要意义. 金属铒和钨的 K 层吸收边分别为 57.5 keV 和 69.5 keV, 对医用 X 射线的屏蔽效果优于铅. 水性聚氨酯 (waterborne polyurethane, WPU) 是一种不含有机溶剂的绿色涂料, 具有机械性能优良、相容性好和易于改性等特点, 广泛应用于汽车涂料和皮革装饰等领域^[18-20]. 本研究以水性聚氨酯为基体, 以氧化铒 (erbium oxide, Er_2O_3) 和氧化钨 (tungsten trioxide, WO_3) 作为功能粒子, 充分利用 Er 和 W 的边界吸收效应, 制备了一种无铅、环保、高效的 X 射线屏蔽材料.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 水性聚氨酯防水涂料, 由衡阳瑞康建筑防水工程有限公司生产; 硅烷偶联剂 KH-560, 由鼎海塑胶化工有限公司生产; 聚羧酸钠盐型分散剂, 由广州市润宏化工有限公司生产; 有机硅消泡剂, 由广州市润宏化工有限公司生产; 微米氧化铒, 纯度 99%, 由上海水田材料科技有限公司生产; 微米氧化钨, 纯度 99%, 由美国姆雷达科技公司生产; 凡士林, 自备.

仪器: GEM5970 型高纯锗探测器; Quanta450 FEG 型场发射扫描电子显微镜.

1.2 复合材料的制备

1) 分别称取质量比为 4:1、3:2、1:1、2:3 和 1:4 的 Er_2O_3 和 WO_3 粉末, 倒入容器中, 搅拌 10 min, 使两种金属氧化物混合均匀; 再加入质量分数为 1% 的硅烷偶联剂, 搅拌 10 min, 使屏蔽剂表

面润湿、活化.

2) 在经上述表面处理后的 Er_2O_3 - WO_3 体系中加入质量分数为 47% 的 WPU, 搅拌分散 15 min, 使屏蔽剂功能性粒子与 WPU 均匀混合; 依次加入质量分数为 1% 的分散剂和质量分数为 1% 的消泡剂, 持续搅拌分散 10 min.

3) 在聚四氟乙烯专用模具 (直径 8 cm, 高 0.5 cm) 表面涂上凡士林, 将上述第 2) 步制得的混合液倒入模具中, 在通风柜下放置 48 h, 使其自然晾干固化. 脱模即得到 Er_2O_3 - WO_3 -水性聚氨酯基 X 射线屏蔽材料, 外观如图 1.

图 1 样品外观

Fig. 1 The sample appearance

1.3 屏蔽性能测试

以 ^{241}Am 和 ^{133}Ba 作为放射源, 用高纯锗探测器测试材料的屏蔽性能. 具体方法如图 2 所示, 将放射源置于探头上方 10 cm 处, 将样品置于放射源与探头中间, 设置时间 30 min, 分别测试射线通过样品后 59.5 keV 和 81.0 keV 两个全能峰处的净计数 N 及无样品时的净计数 N_0 . 通过式 (1) 计算样品的质量减弱系数 μ_m :

$$\mu_m = \frac{\ln(N_0/N)}{d\rho} \quad (1)$$

图 2 屏蔽性能测试装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of shielding capability test equipment

其中, d 为样品厚度; ρ 为样品密度. 各样品均设 3 组平行样, 取其质量减弱系数平均值.

1.4 屏蔽性能模拟计算

本研究在模拟过程中通过蒙特卡罗程序 (Monte Carlo N particle transport code, MCNP) 中的 F2 计数卡, 计算样品在 59.5 keV 和 81.0 keV 处的质量减弱系数. 整个模型处在空气环境中, 假设放射源为点源, 单向垂直入射屏蔽材料, 设置的粒子数为 108. 模拟计算时采用光子与电子的联合运输方式, 包含了光电效应和康普顿散射等光子与物质相互作用过程.

1.5 材料结构表征

用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 对材料表面进行分析, 观察 Er_2O_3 和 WO_3 颗粒在样品中的分布均匀性.

2 结果讨论

2.1 屏蔽性能分析

2.1.1 Er_2O_3 、 WO_3 对比对屏蔽性能的影响

表 1 为通过式 (1) 计算得出的不同 Er_2O_3 和 WO_3 质量比样品的质量减弱系数, P 为空白样品. 由表 1 可见, 填充 Er_2O_3 和 WO_3 的样品对能量为 59.5 keV 和 81.0 keV 射线的质量减弱系数均很高, 具有很好的屏蔽效果. 随着 Er_2O_3 质量的减少, WO_3 质量的增加, 样品在 59.5 keV 处的质量减弱系数明显减小, 81.0 keV 处的质量减弱系数增加.

表 1 不同 Er_2O_3 、 WO_3 质量比的样品质量减弱系数

Table 1 Mass attenuation coefficients of samples with different mass ratios of Er_2O_3 and WO_3

$m(\text{Er}_2\text{O}_3)/m(\text{WO}_3)$	$\mu_m/(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	
	59.5 keV	81.0 keV
P	0.45	0.30
4:1	5.90	3.19
3:2	4.76	3.21
1:1	4.27	3.23
2:3	3.71	3.26
1:4	2.80	3.38

铒和钨的 K 层吸收边分别为 57.5 keV 和 69.5 keV. 样品中 Er_2O_3 的相对含量越高, 对能量稍高于 57.5 keV 的 X 射线的屏蔽效果越好; WO_3 相对含量越高, 对能量高于 69.5 keV 射线的屏蔽效果

越好. 结合表 1 中各样品的质量减弱系数, 综合考虑能量介于 40 ~ 88 keV 区间的 X 射线, 本研究选用 $m(\text{Er}_2\text{O}_3):m(\text{WO}_3) = 1:1$ 制备屏蔽材料.

2.1.2 金属氧化物重量比例对屏蔽性能的影响

将样品中的金属氧化物质量分数由 50% 分别增加至 60%、70%, 在相同条件下制备样品并测试其屏蔽性能, 结果如表 2. 由表 2 可见, 随着金属氧化物质量分数的增加, 样品对 59.5 keV 和 81.0 keV 射线的质量减弱系数均明显增大.

考虑到金属氧化物质量分数高于 80% 时, 复合材料的力学性能影响显著, 样品变得易脆, 实际制样时, 选择金属氧化物质量分数为 70%, $m(\text{Er}_2\text{O}_3):m(\text{WO}_3) = 1:1$, 制得 X 射线屏蔽材料.

表 2 不同金属氧化物质量分数的样品质量减弱系数

Table 2 Mass attenuation coefficients of samples with different metal oxide weight ratios

$\varphi(\text{金属氧化物})/\%$	$\mu_m/(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	
	59.5 keV	81.0 keV
0	0.45	0.30
50	4.27	3.23
60	4.76	3.53
70	5.49	4.15

2.2 屏蔽性能模拟计算

表 3 为通过 MCNP 模拟计算所得各样品的质量减弱系数. 对比表 1 和表 2 中的测量值可见, 实验测得样品的质量减弱系数与模拟计算结果基本吻合, 相对误差在 5% 以内. 模拟计算结果稍高于实验测量值, 主要是由于模拟的屏蔽材料处于绝对均匀分布的理想状态, 这在实验中是较难实现的^[21-23].

表 3 MCNP 模拟计算的质量减弱系数

Table 3 Mass reduction coefficients of simulated computation by MCNP

$\varphi(\text{金属氧化物})/\%$	$m(\text{Er}_2\text{O}_3)/m(\text{WO}_3)$	$\mu_m/(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	
		59.5 keV	81.0 keV
50	4:1	6.10	3.32
50	3:2	4.96	3.34
50	1:1	4.38	3.33
50	2:3	3.84	3.36
50	1:4	2.89	3.45
60	1:1	4.82	3.63
70	1:1	5.59	4.25

2.3 材料结构表征

图 3 为样品表面的 SEM 图. 可以看出, Er_2O_3 和 WO_3 颗粒在复合材料中分布较为均匀, 没有出现明显团聚现象, 说明硅烷偶联剂的加入对金属氧化物起到了较好的修饰作用, 分散剂的加入也使屏蔽剂功能粒子在复合材料中分散较为均匀.

图 3 样品表面 SEM 图

Fig. 3 SEM image of the sample surface

结 语

以水性聚氨酯为基底, 以氧化铪 (Er_2O_3) 和氧化钨 (WO_3) 为射线屏蔽剂制备了一种无铅、环保、高效的 X 射线屏蔽材料. 当 Er_2O_3 和 WO_3 质量比为 1:1、金属氧化物的质量分数为 70% 时, 该复合材料对能量为 59.5 keV 和 81.0 keV 的射线质量减弱系数可达 $5.5 \text{ cm}^2/\text{g}$ 和 $4.2 \text{ cm}^2/\text{g}$, 实验测量的质量减弱系数与 MCNP 模拟结果基本吻合, 相对误差在 5% 以内. Er_2O_3 和 WO_3 颗粒在样品内部分散均匀, 未见明显团聚现象. 该材料制备工艺简单, 可广泛应用于涉核人员的 X 射线防护.

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (2016A030313037); 深圳市科技研发资助项目 (JCYJ20170818100556755)

作者简介: 李 涌 (1996—), 深圳大学硕士研究生, 研究方向: 粒子物理与原子核物理. E-mail: 1800211007 @ email.szu.edu.cn

引 文: 李 涌, 吴家堡, 吴正新, 等. Er_2O_3 - WO_3 -水性聚氨酯 X 射线屏蔽材料的制备及性能 [J]. 深圳大学学报理工版, 2020, 37(3): 293-297.

参考文献 / References:

[1] MAGHRABI H A, VIJAYAN A, DEB P, et al. Bismuth oxide-coated fabrics for X-ray shielding [J]. Textile

Research Journal, 2016, 86(6): 649-658.

[2] AZMAN N Z N, SIDDIQUI S A, LOW I M. Characterisation of micro-sized and nano-sized tungsten oxide-epoxy composites for radiation shielding of diagnostic X-rays [J]. Materials Science and Engineering C, 2013, 33(8): 4952-4957.

[3] MIRZAEI M, ZARREBINI M, SHIRANI A, et al. X-ray shielding behavior of garment woven with melt-spun polypropylene monofilament [J]. Powder Technology, 2019, 345: 15-25.

[4] HONG J W, KIM D H, KIM S W, et al. Effectiveness evaluation of self-produced micro- and nano-sized tungsten materials for radiation shielding with diagnostic X-ray imaging system [J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2018, 172: 760-765.

[5] 彭清涛, 张康征. 辐射防护服 [J]. 中国个体防护装备, 2003, 2(14): 27-29.

PENG Qingtao, ZHANG Kangzheng. Radiation protective clothing [J]. China Personal Protection Equipment, 2003, 2(14): 27-29. (in Chinese)

[6] 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 [J]. 中国科学安全学报, 1997, 7(4): 1-6.

ZHANG Xingxiang, WANG Xuechen, NIU Jianjin, et al. Shielding and resistant properties of radiation-proof methacrylate sheets [J]. China Safety Science Journal, 1997, 7(4): 1-6. (in Chinese)

[7] MANJUNATHA H C, SEENAPPA L, Chandrika B M, et al. Gamma, X-ray and neutron shielding parameters for the Al-based glassy alloys [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2018, 139: 187-194.

[8] KAEWJAENG S, KOTHAN S, CHANTHIMA N. Gamma radiation shielding materials of lanthanum calcium silicoborate glasses [J]. Materials Today: Proceedings, 5(7): 14901-14906.

[9] 董 宇, 戴耀东, 常树全, 等. WO_3/CeO_2 /环氧树脂基辐射防护材料的制备及性能研究 [J]. 材料导报, 2012, 26(20): 184-186.

DONG Yu, DAI Yaodong, CHANG Shuquna, et al. Preparation of WO_3/CeO_2 /Epoxy resin based multilayer radiation shielding material and its property research [J]. Materials Reports, 2012, 26(20): 184-186. (in Chinese)

[10] WANG G H, HE M L, CHAI F C, et al. Enhancement of flame retardancy and radiation shielding properties of ethylene vinyl acetate based radiation shielding composites by EB irradiation [J]. Progress in Nuclear Energy, 2018, 112: 225-232.

[11] JUNIOR T A A, NOGUEIRA M S, VIVOLO V, et al.

- Mass attenuation coefficients of X-rays in different barite concrete used in radiation protection as shielding against ionizing radiation [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2017, 140: 349-354.
- [12] JAMIL M, HAZLAN M H, Ramli R M, et al. Study of electrospun PVA-based concentrations nanofibre filled with Bi_2O_3 or WO_3 as potential X-ray shielding material [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2019, 156: 272-282.
- [13] ABUALROOS N J, AMIN N A B, ZAINON R. Conventional and new lead-free radiation shielding materials for radiation protection in nuclear medicine; a review [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, 165: 108439.
- [14] HALIMAH M K, AZURAIDA A, ISHAK M, et al. Influence of bismuth oxide on gamma radiation shielding properties of borotellurite glass [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, 512: 140-147.
- [15] ÖZDEMİR T, GÜNGÖR A, AKBAY I K, et al. Nano lead oxide and epdm composite for development of polymer based radiation shielding material: Gamma irradiation and attenuation tests [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, 144: 248-255.
- [16] MAGHRABI H A, VIJAYAN A, MOHADDES F, et al. Evaluation of X-ray radiation shielding performance of barium sulphate-coated fabrics [J]. *Fibers and Polymers*, 2016, 17(12): 2047-2054.
- [17] 原小路. 新型稀土热塑性 X 射线屏蔽材料的制备与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学材料科学与工程学院, 2010.
- YUAN Xiaolu. Studies on the preparation and properties of X-ray shielding thermoplastic polyurethane composites [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010. (in Chinese)
- [18] 张心亚, 魏 霞, 陈焕钦, 等. 水性涂料的最新研究进展[J]. *涂料工业*, 2009, 39(12): 17-23.
- ZHANG Xinya, WEI Xia, CHEN Huanqin, et al. The latest research progress in waterborne coatings [J]. *Paint and Coatings industry*, 2009, 39(12): 17-23. (in Chinese)
- [19] 葛炳辉. 纳米 Fe_3O_4 协同增强石墨烯/水性聚氨酯复合膜的电磁屏蔽性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学轻工科学与工程学院, 2016.
- GE Binghui. The study on electromagnetic shielding performance of Fe_3O_4 nano-particle synergistically enhanced graphene/waterborne polyurethane composite films [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2016. (in Chinese)
- [20] 李晓明, 张义新, 冯辉霞, 等. 聚氨酯涂料研究现状及发展[J]. *应用化工*, 2010, 39(7): 1091-1095.
- LI Xiaoming, ZHANG Yixin, FENG Huixia, et al. Research current situation and development of polyurethane coatings [J]. *Applied Chemical Industry*, 2010, 39(7): 1091-1095. (in Chinese)
- [21] 张 瑜, 戴耀东, 常树全, 等. 聚丙烯酸铅辐射防护材料的制备及性能研究[J]. *物理学报*, 2009, 58(9): 6604-6608.
- ZHANG Yu, DAI Yaodong, CHANG Shuquan, et al. The synthesis of polyacrylic acid lead as radiation-protection composite materials and its radiation shielding properties [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(9): 6604-6608. (in Chinese)
- [22] 李江苏, 戴耀东, 张 瑜, 等. 氧化铟/环氧树脂辐射防护材料的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2010, 38(5): 48-52.
- LI Jiangsu, DAI Yaodong, ZHANG Yu, et al. Preparation of Er_2O_3 /epoxy resin composite material for radiation-protection and its property research [J]. *New Chemical Materials*, 2010, 38(5): 48-52. (in Chinese)
- [23] 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: 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 2010.
- ZHANG Yali. Preparation and study of epoxy resin based radiation shielding materials [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2010. (in Chinese)
- [24] 代旭之, 肖德涛. $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$ /环氧树脂基辐射防护材料的制备及性能研究[J]. *南华大学学报 (自然科学版)*, 2016, 30(3): 40-43.
- DAI Xuzhi, XIAO Detao. Preparation of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$ /epoxy resin based multilayer radiation shielding material and its property research [J]. *Journal of University of South China (Science and Technology)*, 2016, 30(3): 40-43. (in Chinese)

【中文责编: 坪 梓; 英文责编: 远 鹏】