

防辐射材料的研究进展

熊俊¹, 宋涛²

Progress in radiation protection materials

Xiong Jun¹, Song Tao²

Abstract

BACKGROUND: With development of modern science, various high energy rays, which are widely applied for military affairs, communication, medical science, and daily life, directly cause increasing of radiation dose annually. Therefore, image quality and radiation protection attract more and more attention. Radiation protection plays an important role in modern medical science. For protecting human health, protection tools are necessary for shielding varying rays and microwaves.

OBJECTIVE: To summarize mechanism, classification, characteristics, and research status of radiation protection materials.

METHODS: Articles were retrieved from PubMed database (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/PubMed>) and Wanfang database (<http://www.wanfangdata.com.cn>) with the key words of "shielding materials, shielding mechanism, protection, classification" from 1982 to 2010. Inclusion criteria: Articles related to shielding mechanism, classification, characteristics, and research status were included. Duplicated papers were excluded. Among 23 articles, 16 ones were included in the final analysis.

RESULTS AND CONCLUSION: Shielding materials absorbed rays depending on energy absorption and particle absorption. Medical ray protection materials included organic glass, compound protection materials mixed by a certain ratio of lead, wolfram, and barium, and varying radiation protection clothing. With the development of science and technology, adverse effects induced by various radiations should be relieved, so protection materials and techniques need to be further studied for clinical application.

Xiong J, Song T. Progress in radiation protection materials. Zhongguo Zuzhi Gongcheng Yanjiu yu Linchuang Kangfu. 2010;14(12):2209-2212. [<http://www.crter.cn> <http://en.zglckf.com>]

¹Assets Management Bureau, ²Teaching and Research Section of Biochemistry and Molecular Biology, Gannan Medical College, Ganzhou 341000, Jiangxi Province, China

Xiong Jun, Researcher, Assets Management Bureau, Gannan Medical College, Ganzhou 341000, Jiangxi Province, China gnyxyxjun@yahoo.cn

Received: 2010-02-01
Accepted: 2010-02-16

摘要

背景: 随着现代科学的发展, 各种高能射线广泛应用于军事、通讯、医学、日常生活等各个领域, 直接导致了在世界范围内辐射剂量的年集体有效剂量的增加。为此, 影像质量与辐射安全防护问题越来越受到人们的普遍关注, 射线防护已成为现代医学不可缺少的重要组成部分。为了保护各类人群的健康, 需要用防护用品以屏蔽各种射线、微波。

目的: 对防辐射材料的屏蔽机制、分类、特点以及研究现状做一综述。

方法: 由第一作者检索 1982/2010 PubMed 数据库 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/PubMed>) 及万方数据库 (<http://www.wanfangdata.com.cn>), 检索词为“屏蔽材料, 屏蔽机制, 防护, 类型”。纳入所述内容与防辐射材料的屏蔽机制、分类、特点以及研究现状密切相关的文章, 排除重复性研究。计算机初检得到 23 篇文献, 阅读标题和摘要进行初筛, 保留其中的 16 篇归纳总结。

结果与结论: 屏蔽材料以能量吸收和粒子吸收两种方式对射线进行吸收。医用射线防护材料主要有透明的抗辐射的有机玻璃, 以铅、钨、钡按比例混合的复合防护材料及各种类型的辐射防护服。随着科技的高度发展, 为减轻各类型的辐射污染所带来的负面效应, 开发多类型的防护材料和防护技术在临床应用及实际工作生活中有着广阔的应用前景。

关键词: 屏蔽材料; 屏蔽效果; 屏蔽机制; 防护; 类型

doi:10.3969/j.issn.1673-8225.2010.12.030

熊俊, 宋涛. 防辐射材料的研究进展[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2010, 14(12):2209-2212. [<http://www.crter.org> <http://cn.zglckf.com>]

0 引言

随着现代科学技术的飞速发展, 各种高能射线在军事、通讯、医学、工农业等领域和日常生活中得到越来越广泛的应用。但给人们带来方便和享受的同时, 各种射线也在某种程度上也给人类带来了一些危害, 已被公认为继大气污染、水质污染、噪声污染后的第四大公害^[1]。有调查显示, 辐射对人体的影响主要有以下5个方面: 电磁辐射是心血管疾病、糖尿病、癌突变的主要诱因; 对人体生殖系统、神经系统和免疫系统造成

直接伤害; 电磁辐射是造成孕妇流产、不育、畸胎等病变的诱发因素; 过量的电磁辐射直接影儿童组织发育、骨骼发育、视力下降, 肝脏造血功能下降, 严重者可导致视网膜脱落; 电磁辐射可使内分泌紊乱^[2]。因此, 如何减少各种辐射强度, 防止辐射污染, 有效保护环境, 保护人体健康, 已经迫切地提到议事日程。这同时引起了人们对防辐射材料研究的重视。

防辐射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^[3]。由于造成人体伤害的辐射源是多种多样的(包括电离辐射和非电离辐射), 它们产生射线的能级也各不相同,

赣南医学院, ¹资产管理处, ²生物化学与分子生物学教研室, 江西省赣州市 341000

熊俊, 男, 1974年生, 江西省赣州市人, 2006年江西理工大学毕业, 实验员, 主要从事生物材料、实验材料、设备保养维护等方面的研究。gnyxyxjun@yahoo.cn

中图分类号: R318
文献标识码: A
文章编号: 1673-8225 (2010)12-02209-04

收稿日期: 2010-02-01
修回日期: 2010-02-16
(20100308004/G-H)

因而抵抗这些射线辐射的材料也不尽相同,由此而制成的各种辐射防护产品也各具特色。防辐射材料的研制是一项重要的高功能材料的科研课题,受到世界各发达国家的普遍重视,它的研制对国防和民用都有十分重要的意义。

目前主要的防辐射材料有防辐射铅玻璃、铅板、防护门及各种防护涂料等。根据使用的场合不同,有透明材料和不透明材料;按屏蔽的射线不同,又可分为防紫外线、防微波、防X射线及防中子的辐射服。本文对防辐射材料的屏蔽机制、分类、特点以及研究现状做一综述。

1 资料和方法

资料来源:由第一作者检索1982/2010 PubMed数据库(<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/PubMed>)及万方数据库(<http://www.wanfangdata.com.cn>),检索词为“屏蔽材料,屏蔽机制,防护,类型”。检索文献量总计23篇。

纳入标准:①文章所述内容需与防辐射材料的屏蔽机制、分类、特点以及研究现状密切相关。②同一领域选择近期发表或在权威杂志上发表的文章。

排除标准:重复性研究。

数据的提取:计算机初检得到23篇文献,阅读标题和摘要进行初筛,排除研究目的与本文无关及内容重复的研究7篇,共保留其中的16篇归纳总结。

质量评估:符合纳入标准的16篇文献中,文献[1-3]探讨了防辐射材料的研究背景,文献[4-5]探讨了防辐射材料的屏蔽机制,文献[6-13]探讨了有机透明防辐射材料的研究进展,文献[14]探讨了辐射防护服的研究进展,文献[15-16]探讨了复合防辐射材料的研究进展。

2 结果

2.1 防辐射材料的屏蔽机制 屏蔽材料对电离辐射的屏蔽作用是通过材料中所含吸收物质对电离辐射的吸收完成的。物质对射线的吸收大体以下述两种方式进行,即能量吸收和粒子吸收。能量吸收以射线与物质粒子发生弹性和非弹性散射方式进行,如康普顿散射。

能量吸收的大小与吸收物质原子序数的4次方呈正比。“康普顿散射”以射线粒子与吸收物质的原子或原子核发生碰撞方式进行,粒子失去部分能量,同时改变行进方向(发生散射)。此过程反复进行,最终射线粒子的能量被耗尽,即被吸收。当射线能量较高时,如高能X射线或者Y射线,“康普顿散射”是吸收射线能量的主要方式。但在射线能量较低的情况下,譬如诊断用X射线,此种吸收在整个能量吸收中仅占较少份额(约10%)。

粒子吸收以射线粒子与物质的原子或原子核发生相互作用方式进行,如光电效应。利用“光电效应”吸收X射线的原理与前者不同,它是以X射线光子与核外电

子相互作用为基础进行的。射线粒子打在核外电子上,其能量全部转移给电子,射线粒子被吸收。与此同时获得能量的电子摆脱原子核的束缚,成为自由电子。然而自由电子不稳定,它们将回到基态(稳定态),回复过程中其富裕能量或以热能形式,或通过能级跃迁发出次级射线的形式释放。热能对机体无害,次级射线也因其能量远比原始的X射线低,从而达到防护射线的目的。当X射线能量较低时,光电吸收起主要作用(约占90%)。

决定物质粒子吸收能力的主要因素为该物质原子的K层吸收边(K absorption edge)位置,即取决于物质的K层吸收是否覆盖射线的能量或能谱。对低能X射线,物质的L层吸收也起一定作用。当物质与中能和低能X射线作用时,粒子吸收占有重要地位。

传统的医用屏蔽材料为铅,铅的原子序数为82,具有良好的能量吸收特性,是一种用以屏蔽高能电离辐射的理想材料。从粒子吸收特性看,铅对能量高于88 keV和介于13~40 keV的电离辐射有良好的吸收能力,但对能量介于40~88 keV之间的电离辐射存在一个粒子吸收能力薄弱区域(即铅的“弱吸收区”),因此将铅作为惟一吸收物质所制成的防辐射材料,其缺陷是显而易见的^[4]。近年来,有关研究人员开始尝试添加钡、钨、锡、镉系等金属元素,以弥补铅的这一缺陷^[5]。他们采用混合镉系元素作为弥补铅弱吸收区的吸收物质,具有射线吸收性能好、质量轻、价格低、化学性能稳定等优点。

2.2 防辐射材料的分类及特征 医用射线防护材料按使用场合分为透明材料和不透明材料。其中透明射线防护材料主要以防辐射有机玻璃为主。防辐射有机玻璃多用于放射线室的观察窗、牙科放射线的屏蔽室、心血管造影床旁的防护挡板及屏风等。不透明射线防护材料一般为铅屏蔽材料,但由于铅板重量较重,且质地软、具有蠕变性和较大的毒性,近年来国内外相继开展了复合屏蔽材料的研究,如用于X射线防护室的玻璃钢类复合防辐射材料、制作X射线防护服的防辐射纤维等。

有机透明防辐射材料:放射线室的观察窗、牙科放射线的屏蔽室、心血管造影床旁的防护挡板及屏风等多采用有机透明防辐射材料制成。在进行心血管造影诊断和介入治疗时,正确使用射线防护装置,可以使射线对人体身体的辐射伤害降到最低。有机透明防辐射材料以防辐射有机玻璃为主。普通有机玻璃对各类射线几乎没有防护作用,而文献报道较多的高分子防辐射材料是由聚合物和金属填料组成,其中金属填料对防辐射起着十分重要的作用,它能吸收和消散辐射能量,其中最为常见的是金属,这种材料对X、γ等射线均有一定的吸收能力,也有用Ba等重金属制备防辐射有机玻璃材料的报道^[6-8],钡盐可改善含铅有机玻璃硬度低、抗划痕能力差的缺点,但对聚合工艺条件及性能的研究还不够充分。

防辐射有机玻璃主要采用甲基丙烯酸甲酯与铅、

钡、锌、镉等金属氧化物反应制备甲基丙烯酸金属盐,再将该有机金属盐与甲基丙烯酸甲酯聚合制成防辐射有机玻璃^[9-11]。目前使用较多的防辐射有机玻璃主要是含铅有机玻璃。美国、德国、日本等国家防辐射有机玻璃的研究工作开展较早,国内此类产品主要从上述国家进口。

透明防中子辐射材料是近年来研究开发起来的防中子辐射材料又一新品种。它是含硼、锂元素的有机玻璃,是一种均一的交联(或非交联)非晶化合物,可加工成各种透明视镜和观察窗,使人眼部免受中子辐射损伤^[12]。这类材料的研制成功是防中子辐射材料研究史上的一大突破。张兴祥等^[13]系统研究了含铅有机玻璃、含钡有机玻璃、含硼有机玻璃和普通有机玻璃的X、 γ 射线和中子射线防护性能及其耐⁶⁰Co γ 射线辐照稳定性。结果表明,含铅有机玻璃板材具有良好的X射线、反应堆热柱 γ 射线屏蔽性能;含硼有机玻璃板材具有良好的热中子屏蔽性能;含钡有机玻璃板材的退化裂变谱中子辐射屏蔽性能良好;含钡有机玻璃和普通有机玻璃可耐 $10^5\sim 10^6$ Gy的⁶⁰Co γ 射线辐照;含铅有机玻璃板材耐⁶⁰Co γ 射线照射能力小于 10^5 Gy。

辐射防护服: 目前辐射防护服主要有4类,包括紫外线防护服、微波防护服、X射线防护服、中子辐射防护服^[14]。

紫外线防护服: 适量的紫外线照射可使人体体内交感神经系统保持适当的紧张度,增强体内非特异免疫水平,防止佝偻病和软骨病。但过量的紫外线照射将诱发晒斑和皮肤癌,使皮肤老化、干痛、表皮皱缩。此外,过量的紫外线可抑制免疫细胞,引起免疫系统功能低下,作用于眼引起急性角膜结膜炎,严重者可导致白内障。

目前,紫外线防护服对紫外线的衰减几乎全部由织物中的抗紫外线纤维来实现。抗紫外线纤维是用紫外线吸收剂或紫外线屏蔽剂等与成纤高聚物共混纺丝制得。抗紫外线纤维主要分为两类,即紫外线吸收纤维和紫外线屏蔽纤维。抗紫外线纤维经纺织加工后,不仅可制作紫外线防护服,还可用于制作衬衫、运动服、制服、袜子、帽子、窗帘及遮阳伞等。

微波防护服: 微波是指频率为300 MHz~300 GHz,相应波长为1 mm~1 m的电磁波。微波辐射对人体的伤害作用主要是其生物效应,包括热效应和非热效应。微波辐射对中枢神经系统和心血管系统危害较大,易使人出现疲乏、头昏、失眠、脱发、记忆力衰退等非特异性的神经衰弱综合征,使血流动力学发生改变,血管通透性和张力降低,心电图和脑血流图发生异常。此外,微波辐射可使内分泌系统功能紊乱,妇女表现为月经周期紊乱,男子表现为性功能低下;高强度微波辐射可引起微波性白内障。微波辐射还会影响消化系统、免疫系统,损害骨髓引起肺、肝、肾等脏器的组织损伤使人的嗅觉迟钝和听觉灵敏度下降,痛阈提高以及致癌等。

对于低功率微波,可以采用微波辐射个体防护装备加以防护。微波辐射个体防护装备已有成品问世,如微波防护服、微波防护帽、防护围裙与面罩及微波防护眼镜等。国内于20世纪60年代开始研究微波辐射防护服,70年代正式生产铜丝与榨蚕丝混纺布制成的防护服,推向市场。上世纪80年代研制成功了不锈钢软化纤维屏蔽织物与服装、特殊工艺镀膜屏蔽织物与服装,并已装备雷达、微波加热、微波理疗、卫星地面站、微波通讯等系统的人员防护,效果较好。

目前这些防护服装主要由两大类织物制成掺有防微波辐射纤维的织物和涂层织物。前者是制作微波防护服装的主要面料,采用金属纤维与普通纤维按一定比例混纺,经特殊工艺使之充分均匀混合而制成的金属纤维混纺纱织物。按生产方法的不同可分为金属纤维如不锈钢纤维、金属镀层纤维在金属纤维表面涂一层塑料后制成的纤维、涂覆金属纤维如镀铝、镀锌、镀铜、镀镍、镀银的聚酯纤维、玻璃纤维等。此种织物具有防微波辐射性能好、质轻、柔韧性好、耐环境性能好、耐洗涤等优点,是一种比较理想的微波防护面料,具有25~35 dB的衰减值。以这类织物作为屏蔽层,衣服外层为具有一定介电绝缘性能的涤棉布,内层为真丝薄绸衬里而制成的微波防护服,具有镀层不易脱落、比较柔软舒适、重量轻等特点,是目前较新、效果较好的一种微波防护服。涂层织物主要是在织物的表面涂覆导电材料来使其具有防微波辐射的功能。目前已有在轻质织物——涤纶绸表面镀铝的微波防护服产品,增加了穿着的舒适性,在10 MHz~3 GHz范围内对电磁波的衰减可达34.5 dB,屏蔽率达99.6%,但耐环境性能和洗涤性能还有待进一步提高。

X射线防护服: X射线常用于医疗器械,以检查人体内脏的某些疾病或用于工业产品的质量检测。有关工作人员长期接触射线,会对人体的性腺、乳腺、红骨髓等产生伤害,若超过一定的剂量还会造成白血病、骨肿瘤等疾病,给生命带来严重威胁。X射线防护服主要由防射线纤维制成。防射线纤维是指对射线具有防护功能的纤维。防射线的材料一般是含铅的玻璃、有机玻璃及橡胶等制品。采用这些防护产品,因其笨重而使得医学放射学工作者背部、腰部肌肉十分劳累,甚至受到损伤,而且其中的铅氧化物还有一定毒性,会对环境产生一定程度的污染。有相关研究人员开始尝试添加镧系等金属元素,以弥补这一缺陷。他们采用混合镧系元素或它们的化合物的细颗粒,通过将上述细粒与载体材料(塑料或橡胶)均匀揉合在一起,并采用塑料或橡胶加工方法将其热压成型,制成一定厚度的软板,以便进一步制作成防护服等防护用品。

目前新开发研制的X射线防护服由防X射线纤维制成。防X射线纤维是指对X射线具有防护功能的纤维,是利用聚丙烯和固体X射线屏蔽材料复合制成的。其成品

纤维的线密度在2.2 dtex以上, 纤维的断裂强度可达20~30 CN/tex左右, 断裂伸长率约为25%~45%。由防射线纤维制成的具有一定厚度的非织造布, 对射线的屏蔽率随着射线仪上管电压的增加而有所下降, 又随非织造布平方米质量的增加而有一定程度的上升。由聚丙烯为基础制成的防射线纤维做成的非织造布, 对中、低能量的射线具有较好的屏蔽效果。当用于防护服的非织造布的定重在600 g/m²以上时, 对中、低能射线的屏蔽率可达到70%以上。可以通过调节织物的厚度或增加层数来提高防护服的屏蔽率。介入放射治疗的医务工作者穿上X射线防护服可以减少X射线对身体器官(如性腺、乳腺、红骨髓等)产生的伤害。

中子辐射防护服: 中子虽不带电荷, 但具有很强的穿透力, 它在空气和其他物质中, 可以传播更远的距离, 对人体产生的危害比相同剂量的射线更为严重。中子辐射防护服主要由防中子辐射纤维制成。防中子辐射纤维是指对中子流具有突出抗辐射性能的特种合成纤维, 在高中能辐射下它仍能保持较好的机械性能和电气性能, 并同时具有良好的耐高温和抗燃性能。由防中子辐射纤维制成的防护服, 其作用就是要将快速中子减速并将慢速热中子吸收。通常的中子辐射防护服装只能对中、低能中子防护有效。日本将锂和硼的化合物粉末与聚乙烯树脂共聚后, 采用熔融皮芯复合纺丝工艺研制了防中子辐射纤维材料, 纤维的强度可达一, 断裂伸长为21%~32%。由于纤维中锂或硼化合物的含量高达纤维重量的30%, 因而具有较好的防护中子辐射效果, 可加工成机织物和非织造布, 定重为430 g/m²的机织物的热中子屏蔽率可达40%, 常用于医院放疗室内医生与患者的防护。国内采用硼化合物、重金属化合物与聚丙烯等共混后熔纺制成了皮芯型防中子、防射线纤维。纤维中的碳化硼含量可达35%, 纤维强度可达23~27 CN/tex, 断裂伸长达20%~40%, 可加工成针织物、机织物和非织造布, 用在原子能反应堆周围, 可使中子辐射防护屏蔽率达到44%以上。

复合防辐射材料: 传统的X射线防护室、防护屏多由铅板制成, 由于铅板质地软、具有蠕动性和较大的毒性, 给防护器材的加工和使用带来诸多不便。复合防护材料是以铅、钨、钡的化合物按一定的比例配合而成的化合物, 另加耐辐射、抗老化的不饱和聚酯树脂作为成型材料, 以粗纱和玻璃纤维布作为增强材料, 在常温下固化成型^[15]。这种材料与传统的铅板制品相比较, 其衰减曲线好、造价低、成型性好、散射小, 可广泛用于临床诊断X射线的防护^[16]。

随着辐射技术的不断进步, X射线介入诊断和治疗将为广大患者带来更大福音, 医用防辐射屏蔽材料将成为今后新材料开发研究的一个重要领域。

3 讨论

屏蔽材料以能量吸收和粒子吸收两种方式对射线进行吸收。医用射线防护材料主要有透明抗辐射的有机玻璃, 以铅、钨、钡按比例混合的复合防护材料以及各种类型的辐射防护服。随着科技的高度发展, 为减轻各种类型的辐射污染所带来的负面效应, 开发多类型的防护材料和防护技术在临床应用及实际工作生活中有着广阔的前景。

4 参考文献

- [1] 汪彪, 杨尽. 矿物材料在电磁屏蔽中的应用研究[J]. 广东微量元素科学, 2009, 16(4): 27-31.
- [2] 杨士元. 电磁屏蔽理论与实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003: 10-70.
- [3] 蒋平, 沈风雷, 杨春玲, 等. 防辐射有机玻璃研究现状及发展趋势[J]. 工程塑料应用, 1999, 27(1): 35-37.
- [4] 张启馨. 用于适用x射线防护的含混合钨元素复合屏蔽材料. 中国专利CH1153389A, 1997.
- [5] 用于医用X射线防护的含钨系元素复合屏蔽材料[P]. 中国: 专利号, 96 1 06434. X, 2001-10月授权.
- [6] 饶柏华, 汪文学. 防X射线有机玻璃的研制[J]. 塑料工业, 1989, 17(6): 5.
- [7] 张兴祥, 段谨源, 于俊林, 等. 有机钡玻璃的研制与性能[J]. 塑料工业, 1994, 22(2): 62-64.
- [8] 徐文英, 崔景荣, 汪月生. 有机钡高分子材料的研制[J]. 工程塑料应用, 1988, 16(1): 1.
- [9] 蒋平, 沈风雷. 防辐射含铅有机玻璃的制备与性能[J]. 塑料工业, 2000, 28(4): 17-18.
- [10] 周永来, 顾云智. 防放射线有机玻璃的研制[J]. 化学世界, 1982, 35(8): 231-233.
- [11] 张兴祥, 于俊林. 有机钡玻璃的研制与性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(4): 138-142.
- [12] 梁威, 杨青芳, 马爱洁, 等. 防辐射纤维及材料的研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2005, 32(5): 51-55.
- [13] 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.
- [14] 邢声远. 大有发展前途的防辐射纤维[J]. 化工之友, 2003, 23(9): 38.
- [15] 孟斌, 冯涛, 赵兰才, 等. 玻璃钢类复合防辐射材料的防护性能及评价[J]. 中国辐射卫生, 1994, 3(1): 46-47.
- [16] Yaffe MJ, Mawdsley GE, Lilley M, et al. Composite materials for x-ray protection. Health Phys. 1991;60(5):661-664.

关于作者: 第一作者构思并设计本综述, 分析并能解析数据, 经3次修改及审校, 第一作者对本文负责。

利益冲突: 无利益冲突。

伦理批准: 不涉及伦理冲突的内容。

此问题的已知信息: 随着现代科学的发展, 各种高能射线广泛应用于军事、通讯、医学、日常生活等各个领域, 直接导致了在世界范围内辐射剂量的年集体有效剂量的增加。为此, 影像质量与辐射安全防护问题越来越受到人们的普遍关注, 为了保护各类人群的健康, 需要用防护用品以屏蔽各种射线、微波。

本综述增加的新信息: 屏蔽材料以能量吸收和粒子吸收两种方式对射线进行吸收。医用射线防护材料主要有透明抗辐射的有机玻璃, 以铅、钨、钡按比例混合的复合防护材料以及各种类型的辐射防护服。

临床应用的意义: 随着科技的高度发展, 为减轻各种类型的辐射污染所带来的负面效应, 开发多类型的防护材料和防护技术在临床应用及实际工作生活中有着广阔的前景。