

中子辐射屏蔽材料 PVA/PEO 水凝胶的制备及其作用研究

李清华¹ 岳凌¹ 杨淑琴¹ 陈美玲¹ 朱南康¹ 李欣年² 杨占山¹

¹ (苏州大学医学部放射医学与公共卫生学院 苏州 215123)

² (上海大学射线应用研究所 上海 201800)

摘要 为研究一种新型中子辐射屏蔽材料水凝胶的制备及其对中子辐射的防护作用,应用物理交联法制备不同厚度的单纯和含有金属离子的 PVA/PEO 水凝胶;利用基于 Monte Carlo 模拟的 SHIELD 程序计算不同组分水凝胶对中子输运的影响,以期在理论上证实 PVA/PEO 水凝胶材料对 2.45 MeV 中子辐射的屏蔽作用;采用 BF₃ 中子辐射探测器测量了 K-400 型高压倍加器发射的 2.45 MeV 中子经过不同水凝胶后的中子通量变化。模拟计算结果显示,随着水凝胶厚度的增加,中子通量和能量逐渐减少;与单纯组比较,相同厚度含金属组中子数和能量减少更明显。BF₃ 探测器测量结果显示,厚度为 6—10 cm 的含金属组的中子通量计数减少的百分率显著高于单纯水凝胶组,辐射屏蔽效率与水凝胶厚度符合线性方程 $y=-4.51x+86.23$, 10 cm 厚的含金属离子水凝胶中子通量计数的百分率可减低 61.3%。结果表明,高分子聚合物 PVA/PEO 水凝胶对快中子辐射具有良好的屏蔽作用,含金属组的中子屏蔽效果明显优于单纯组。

关键词 水凝胶, 金属离子, 中子辐射, 屏蔽作用, SHIELD 程序

中图分类号 R143, R147, R818.03, R827.31

近年来,核科学技术在工业、农业、国防、航天和医学等领域得到日益广泛的应用,给人类的生产、生活带来巨大的裨益。然而,各种辐射特别是中子辐射对人体和环境生物的有害作用也逐渐被人类所认识。因此,国内外对中子辐射防护材料进行了大量研究,有些中子屏蔽材料已用于各种辐射实践。目前主要的中子屏蔽复合材料有含铅混凝土^[1]、利波维茨合金^[1]、Rad-block^[1]、铅硼聚乙烯^[2]、聚乙烯醇-聚乙烯(PVA-PE)^[2]、环氧树脂碳化硼铝(Al-B₄C)^[2]等。但许多中子屏蔽材料都有其各自的不足,难以满足不同领域的辐射防护要求,主要表现为含铅物质容易污染环境^[1,3];利波维茨^[1]合金不仅含有铅并且还在生产制作过程中产生有毒气体;Rad-block^[1]制作工艺复杂并且需要特殊设备;铅硼聚乙烯^[2]、PVA-PE^[2]机械强度差、耐热性和耐持久性均不理想;环氧树脂碳化硼铝(Al-B₄C)^[2]各种性能均较理想,但其中的碳化硼价格十分昂贵。因此,需要寻求一种新的屏蔽材料来满足各种需求。应用物理交联法成功地制备了 PVA/PEO 水凝胶材料^[4-6],在此基础上参入含有重金属离子和稀土元素的化合物,制备新的含金属离子的水凝胶材料。通过 Shield

程序对 2.45 MeV 中子在水凝胶材料中的输运进行 Monte Carlo 模拟计算。并采用 BF₃ 探测器测量屏蔽前后通量的变化,研究单纯水凝胶材料及含有重金属离子的水凝胶材料对 2.45 MeV 快中子的辐射防护作用。

1 材料和方法

1.1 水凝胶制备仪器和试剂

PVA 和 PEO 均为分析纯、恒温干燥箱为重庆实验设备厂产品, -20℃冰箱、座式自动电热压力蒸汽灭菌器为上海申安医疗设备厂生产、氯化镉为上海帝阳化工有限公司提供。氯化锂、氧化硼、氯化钡为上海元吉化工有限公司提供。

1.2 水凝胶的制作方法

取 500 mL 烧瓶 12 个,将 79.2 g 的 PVA 和 0.8 g 的 PEO 分别放入 12 个烧瓶中,加 400 mL 的去离子水,搅拌使其均匀,放置过夜。将其放入高压灭菌器中 120℃加热 2 h,冷却后取出分别倒入 12 个 16 cm×27 cm 的玻璃皿中,厚度均为 1 cm。将玻璃

国防基础科研项目(A3820060138)、国家自然科学基金项目(30570549)资助

第一作者:李清华,男,1979年8月出生,2007年在山西医科大学获医学学士学位,现为苏州大学硕士研究生,放射医学专业

通讯作者:杨占山, Email: fd@suda.edu.cn

收稿日期:初稿 2009-09-29, 修回 2009-10-28

皿分别放入-20℃的冰箱中8h, 再在室温下放置2h, 如此反复两次, 最后在4℃下保存。这样就制成了12块单纯水凝胶模板。另取500 mL烧瓶12个, 除按相同的量分别加入PVA、PEO及水外, 再加入Dycl₃ 20 g、LiCl 40 g、B₂O₃ 2 g、BaCl₂ 30 g, 使其浓度分别为5%、10%、0.5%、7.5%, 充分混匀, 放置过夜。再按照上述过程制成12块掺入重金属离子的水凝胶模板。

1.3 水凝胶中子屏蔽作用的 Monte Carlo 模拟计算方法 and 条件

基于 Monte Carlo 模拟的 SHIELD 程序是模拟高能粒子和复杂宏观靶事件之间相互作用的一个工具程序。SHIELD 的最初版本是由俄罗斯科学院核物理研究协会的科学家 N.Sobolevsky 在 JINR (Dubna) 于 1970 至 1972 开发出来的。目前, SHIELD 程序的现代版本已经可以用来模拟低能中子、 π 介子、 κ 介子能量高达 1 TeV 的各种粒子的输运。本实验应用 SHIELD 程序, 模拟计算了 2.45 MeV 中子在不同厚度单纯水凝胶和含金属水凝胶时的输

运问题, 跟踪粒子数为 10^5 个。

1.4 中子测量仪器设备及校正

1.4.1 中子测量仪器设备 中子辐照及屏蔽测量在上海大学射线应用研究所进行。实验采用氘—钛靶 ($\Phi 2.8$ cm), K-400 型高压倍加器对氘气电离加速, 获能的氘离子与靶片中的氘通过 (D, D) 核反应, 产生的 2.45 MeV 快中子作为实验的中子源, 中子源强用 BH3105 型中子剂量当量仪测量。为了保证各次测量时中子源强的一致性, 实验采用 BF₃ 探测器 (记为 A 探测器) 测量经过屏蔽材料后的中子通量计数、另一个 BF₃ 探测器 (记为 B 探测器) 用作倍加器出射中子源强的监测。A 计数器的灵敏体积为: $\Phi 3.0$ cm $\times$ 20 cm, 距离中子源的距离为 75.5 cm; B 计数器的灵敏体积为: $\Phi 4.2$ cm $\times$ 25 cm, 距离中子源的距离为 6 cm。将不同厚度的水凝胶材料 (体积为 28 cm $\times$ 17 cm $\times$ 1 cm) 置于距离中子源 1 cm 处, 以屏蔽中子辐射, 测量时间每次为 100 s, 平行测量 6 次。实验装置见图 1。

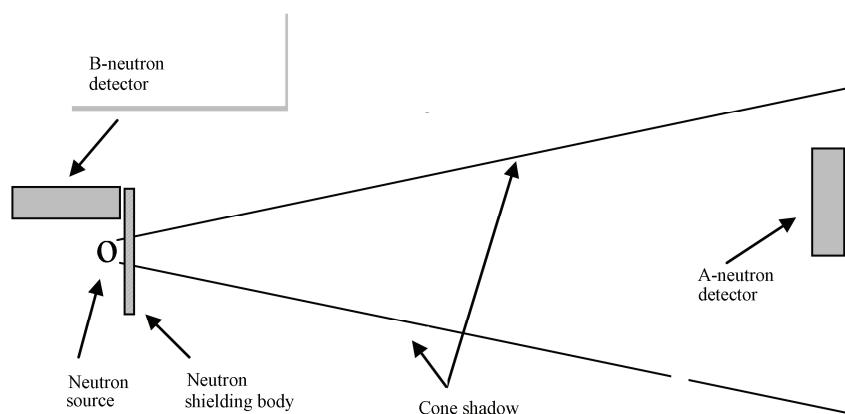


Fig.1 Diagram of neutron radiation shielding system

1.4.2 中子屏蔽效率的计算^[7] $\overline{Na0}$ 和 $\overline{Nb0}$ 分别为无屏蔽层时 A 计数器和 B 计数器的 6 次测量计数的均数。设 $f = \overline{Na0} / \overline{Nb0}$, 为 A, B 两计数器的校正系数。 N_{ax} 和 N_{bx} 分别为 Xcm 厚度屏蔽层时 A, B 计数管的计数测量值, Xcm 屏蔽层时 A 计数管的空白校正值应为:

$$N_{ax}^0 = \overline{Na0} / \overline{Nb0} \times N_{bx}$$

A 计数管在 Xcm 屏蔽层时测量值与空白校正之差值表示了该厚度屏蔽层的屏蔽效果, $\Delta N_{ax} = N_{ax}^0 - N_{ax}$ 2 Xcm 厚度的水凝胶屏蔽后, 中子通量计数的减少的百分率即可表示为中子屏蔽效率 F_x :

$$F_x = \Delta N_{ax} / N_{ax}^0 = (\overline{Na0} / \overline{Nb0}) - N_{ax} / N_{bx} \\ / (\overline{Na0} / \overline{Nb0}) = 1 - (N_{ax} / N_{bx}) / f$$

2 实验结果

2.1 Shield 程序模拟计算结果

模拟计算了 2.45 MeV 中子在 2、4、6、8、10、12 cm 单纯水凝胶和含金属水凝胶中的中子能量分布, 计算出出射中子数百分率和能量小于 1.4 MeV 的中子数百分率, 计算结果还给出了中子与屏蔽体的靶原子发生弹性碰撞次数及其能量损失。

2.1.1 2.45 MeV 中子在不同水凝胶中输运后的总

中子数百分率和能量 <1.4 MeV 的中子数百分率模拟计算 结果显示: 单纯水凝胶材料厚度变化对屏蔽后总的出射中子数百分率没有明显影响(见表 1), 但却使能量小于 1.4 MeV 的出射中子数百分率明显增多(见表 2), 表明厚度在 2—2 cm 的单纯水凝胶材料对 2.45 MeV 中子的慢化作用明显, 但无屏蔽作用。含金属水凝胶材料厚度变化对屏蔽后总的出射中子数百分率有明显影响(见表 1), 又使能量小于 1.4 MeV 的出射中子数百分率明显增多(见表 2), 表明厚度在 2—12 cm 的含金属水凝胶对 2.45 MeV 中子具有屏蔽和慢化作用, 并且其作用随厚度增加而增强。

Table 1 The percentage change of neutron flux through different types and thickness of hydrogels with 2.45 MeV neutron

Type of hydrogel	Type of hydrogel	
	Simple hydrogel / %	Hydrogel containing metal ions / %
2	100.0	99.0
4	99.6	92.5
6	99.8	80.7
8	97.3	67.3
10	94.2	55.9
12	90.5	46.1

Table 2 The percentage change of less than 1.4MeV 's neutron flux through different types and thickness of hydrogels with 2.45 MeV neutron

Type of hydrogel	Type of hydrogel	
	Simple hydrogel / %	Hydrogel containing metal ions / %
2	15.4	22.2
4	31.2	38.9
6	44.2	17.8
8	54.6	54.6
10	62.3	59.5
12	67.8	63

2.1.2 不同厚度屏蔽层中的中子能量分布 模拟计算结果表明, 2.45 MeV 中子通过厚度 2—12 cm 的屏蔽体, 无论屏蔽体是单纯水凝胶(见图 2)还是含金

属水凝胶(见图 3), 随着厚度的增加高能量范围内出射的中子数百分率逐渐减少。表明厚度 2—12 cm 的单纯和含金属水凝胶对 2.45 MeV 中子有一定的慢化作用。

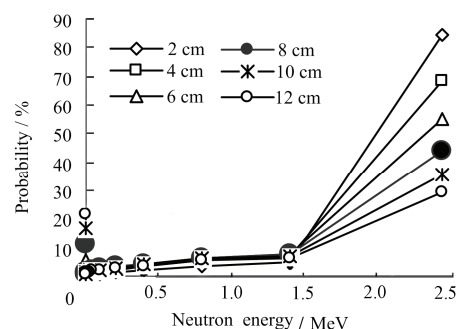


Fig.2 The change of the energy distribution of neutron through different thickness of simple hydrogels produced with 2.45 MeV neutron

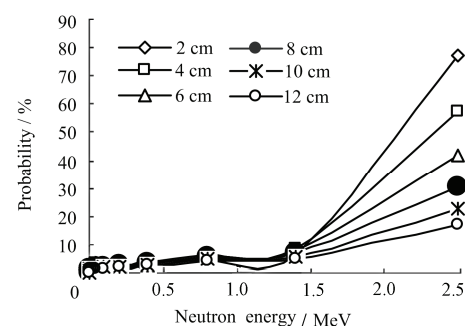


Fig.3 The change of the energy distribution of neutron through different thickness of hydrogels containing metal ions with 2.45 MeV neutron

2.1.3 中子通过各种水凝胶弹性碰撞次数 2.45 MeV 中子在各种水凝胶中输运时与其发生弹性碰撞次数情况示于图 4 和图 5。随着水凝胶厚度的增加, 发生弹性碰撞的次数增多, 其中弹性碰撞次数的高峰发生在不同厚度的各种水凝胶的 2—6 cm 之间的部位, 不同厚度的单纯水凝胶的弹性碰撞次数大于含金属水凝胶, 与其水的相对含量较多有关。

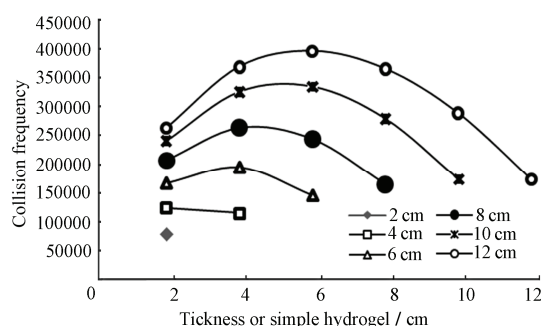


Fig.4 The change of collision frequency of neutron through different thickness of simple hydrogels with 2.45 MeV neutron

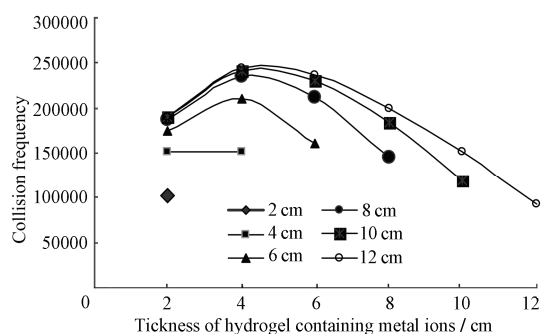


Fig.5 The change of collision frequency of neutron through different thickness of hydrogels containing metal ions with 2.45 MeV neutron

2.2 中子屏蔽的实验测量结果

不同组分、不同厚度水凝胶中子通量计数减少百分率测量结果。分别测量不同组分、不同厚度单纯水凝胶中子通量计数,计算中子通量减少百分率,

结果列于表3。

由表3可见,不同厚度的单纯水凝胶材料屏蔽2.45 MeV中子的效率不同($p<0.05$),中子辐射的屏蔽作用随着水凝胶厚度的增加而增强。不同厚度的含金属水凝胶材料屏蔽2.45 MeV中子的效率与单纯水凝胶材料具有相同的变化趋势。与单纯水凝胶材料比较,厚度为6 cm—10 cm的含金属水凝胶材料中子通量减少百分率明显增加,具有显著性统计学差异($p<0.05$ 或 $p<0.01$)。单纯水凝胶组屏蔽符合线性方程 $y_1=-4.3769x+86.981$;含金属水凝胶组屏蔽符合线性方程为 $y_2=-4.5103x+86.229$ 。其中10 cm厚的含金属水凝胶屏蔽效果比较理想,耗材料较少,是水凝胶屏蔽中子比较理想的组分和厚度。

Table 3 The percent change of the neutron flux through different shields with 2.45 MeV neutron ($\bar{x} \pm s, n=6$)

Thickness of hydrogel / cm	Type of hydrogel	
	The neutron flux after shielding from simple hydrogel / %	The neutron flux after shielding from hydrogel containing metal ions / %
2	16.1±0.9	17.5±1.3
4	33.9±0.7 ⁽³⁾	32.8±0.6 ⁽¹⁾⁽⁴⁾
6	42.8±0.8 ⁽³⁾	46.2±0.8 ⁽¹⁾⁽⁴⁾
8	49.4±1.1 ⁽³⁾	51.9±0.6 ⁽¹⁾⁽⁴⁾
10	58.6±0.8 ⁽³⁾	61.3±1.1 ⁽²⁾⁽⁴⁾
12	61.2±0.7 ⁽³⁾	62.4±0.9

Note: Compared with simple hydrogel group, ⁽¹⁾ $p<0.05$, ⁽²⁾ $p<0.01$; Compared with themselves of simple hydrogel groups, ⁽³⁾ $p<0.05$; Compared with themselves of the hydrogel groups containing metal ions, ⁽⁴⁾ $p<0.05$

3 讨论

中子与物质发生的相互作用包括^[8]:弹性散射、去弹性散射、非弹性散射、俘获、散裂。快中子(10—10 MeV)以弹性散射和非弹性散射为主,其中在>1 MeV的快中子,主要是和反应截面高重金属离子发生相互作用,而<1 MeV的快中子主要和含质子比较多的H发生作用而被其屏蔽;中能中子(1—10 KeV)慢中子(0.5—1 KeV)和物质作用主要以弹性散射为主;热中子(0.025—0.5 KeV)以辐射俘获为主。慢中子的吸收剂为含硼、锂、钆元素化合物中的至少一种;快中子慢化剂为石墨或含镉元素原子的化合物中的至少一种及含氢多的物质; γ 射线的屏蔽材料为含铅、铋、钨等重金属元素原子的单质或化合物的至少一种^[9]。

本项目研究应用物理交联技术,成功地制备了

含有四种金属离子的新型PVA/PEO水凝胶中子辐射屏蔽材料。与其它中子屏蔽复合材料相比该水凝胶辐射屏蔽材料制备方法简易、不需要特殊设备及工艺、不污染环境、不产生有毒气体、价格较低能满足较大规模生产、并且具有良好的理化性能(经8 h冷冻形成的水凝胶材料的凝胶分数高达94.9%、溶胀度高达919.1%,具有良好的0.2 MPa抗张强度和526.7%断裂伸长率^[10])。该水凝胶辐射屏蔽材料以含量较多H元素作为屏蔽体的主要材料(其中C、H、O的原子个数比为10:67:23),在此基础上掺入可屏蔽和慢化中子的可溶性氯化镉、氯化钡、氯化锂和氧化硼等金属离子。通过Monte Carlo模拟计算和实验测量证实,该水凝胶辐射屏蔽材料对2.45 MeV快中子辐射具有显著的慢化和屏蔽作用,随着水凝胶厚度的增加中子屏蔽慢化作用增强,并

且含金属水凝胶材料中子屏蔽效果好于单纯水凝胶组。其中 10 cm 厚度的含金属离子水凝胶材料对源距只有 1 cm 的 2.45 MeV 快中子的通量计数可减少高达 61.3%。

本研究制备的水凝胶可作为金属离子等屏蔽物质在中子辐射防护中的载体,为进一步研究中子慢化屏蔽复合材料提供了新的实验依据。新型 PVA/PEO 含金属水凝胶中子辐射屏蔽材料为高 LET 的中子辐射提供了一种简易有效的防护屏蔽材料,对于中子弹等核战争、核辐射事故以及核突发事件受照人群和生物的防护,减少人员伤亡、提高部队战斗力具有重要应用价值。

参考文献

- 1 Tajiri M, Sunaoka M, Fukumura A, *et al.* J Mesical Physics, 2004, **31**(11): 3022-3023
- 2 Okuno, Koichi J. Radiation Protection Dosimetry, 2005, **115**(1-4): 258-61
- 3 Klein R C, Weilandics C J. American Industrial Hygiene Association Journal.1996, **57**(12): 1124-1126
- 4 岳凌, 杨占山, 杨淑琴, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2005, **23**(6): 355-358
- 5 YUE Ling, YANG Zhanshan, YANG Shuqin, *et al.* J Radiat Res Rasiat Process, 2005, **23**(6): 355-358
- 6 Hennink W E, van Nostrum C F J. Advanced Drug Delivery Reviews, 2002, **17**, **54**(1): 13 -36
- 7 CZQ, Xiao J M, Zhang X G. J Bio-medical Materials and Engineering (in china), 1998, **8**(1): 75-77
- 8 Calibration of area and personal dosimeters and determination of their response as a function of neutron energy and angle of incidence [A]. Iso Reference neutron radiation-part3[C], 1998: 8529-3
- 9 李士俊. 电离辐射计量学基础. 苏州: 苏州大学出版社, 2008. 19-20
- 10 LI Shjun. The basis of lionizing radiation metrology. Suzhou: Soochow University Press, 2008. 19-20
- 11 陈桂明, 阳能军, 董振旗, 等. 核技术, 2003, **26**(10): 783-788
- 12 CHENG Guiming, YANG Neng Jun, DONG Zhengqi, *et al.* Nucl Tech, 2003, **26**(10): 783-788
- 13 岳凌, 杨占山, 杨淑琴, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2009, **27**(5): 312-316
- 14 YUE Ling, YANG Zhanshan, YANG Shuqin, *et al.* J Radiat Res Rasiat Process. 2009, **27**(5): 312-316

Study on preparation and neutron radiation shielding effect of PVA/PEO hydrogel

LI Qinghua¹ YUE Ling¹ YANG Shuqin¹ CHEN Meiling¹
ZHU Nankang¹ LI Xinnian² YANG Zhanshan¹

¹(School of Radiation medicine and public Health, Medical college of Soochow University, Jiangsu, Suzhou 215123, China)

²(Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

ABSTRACT The effects of neutron radiation shielding were studied by use of a new hydrogel. A simple PVA / PEO hydrogel and the hydrogel containing metal ions were prepared by physical cross-linking method. The effects of hydrogels to 2.45 MeV neutron radiation shielding were theoretically analyzed by SHIELD procedure which is based on Monte Carlo simulation to calculate the neutron transport situation in different hydrogels. The flux counts of 2.45 MeV neutron through different thicknesses of hydrogels were measured by a BF₃ neutron detector using a K-400 type high-voltage multiplier. The Monte Carlo simulation results show that neutron flux and energy decrease gradually with increment of hydrogel thickness. Compared with simple group, the neutron flux and energy through the same thickness of group containing metal ions decrease more obviously. The results measured by BF₃ neutron detector show that the percentage change of neutron flux count through 6—10 cm thickness of hydrogel containing metal ions to 2.45 MeV neutron increase significantly compared to simple hydrogel, and it comes to 61.3% at 10 cm thickness of the hydrogel, and its radiation shielding linear equation is $y = -4.5103x + 86.229$. It can be concluded that PVA / PEO hydrogel has a better neutron irradiation shielding effect, especially for the PVA / PEO hydrogel containing metal ions.

KEYWORDS Hydrogel, Metal ions, Neutron radiation, Shielding effect, SHIELD procedure

CLC R143, R147, R818.03, R827.31