

医用 X 射线防护材料的研究进展

李 伟^{a,b,c} 魏乐倩^{a,b,c} 王泽宇^{a,b,c} 王莎莎^{a,b,c}
毛吉富^{a,b,c} 王富军^{a,b,c} 王 璐^{a,b,c}

东华大学 a. 纺织学院; b. 上海市现代纺织前沿科学研究基地;
c. 纺织面料技术教育部重点实验室, 上海 201620

摘要:介绍了医用 X 射线与生物系统的相互作用机理及物理防护原理,分析了具有医用 X 射线屏蔽能力的柔性复合材料的研究进展。探讨了铅、铋、钨等防 X 射线功能颗粒及聚合物基材的性能特征,总结了涂层法、溶胶-凝胶法、纺丝法等成型方法的优缺点。研究表明,现有 X 射线防护材料在提升防护效果和使用便捷性方面具有重要意义,但面临性能优化和成本控制方面的挑战。未来研究应聚焦新型功能颗粒的开发、复合材料结构设计的优化及环保高效屏蔽材料的探索等方面,以进一步提升医用 X 射线防护材料的性能,拓宽其应用前景。

关键词: X 射线; 防护材料; 屏蔽效率; 医用; 功能粒子; 成型方法

中图分类号: TB 34

文献标志码: A

文章编号: 1004-7093(2024)06-0011-08

Research progress of medical X-ray protective materials

Li Wei^{a,b,c}, Wei Leqian^{a,b,c}, Wang Zeyu^{a,b,c}, Wang Shasha^{a,b,c}, Mao Jifu^{a,b,c},
Wang Fujun^{a,b,c}, Wang Lu^{a,b,c}

a. College of Textiles; b. Shanghai Modern Textile Frontier Science Research Base; c. Key Laboratory of
Textile Fabric Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China

Abstract: The mechanisms of interaction between medical X-ray and biological systems, and the principles of physical protection, were briefly introduced. The research progress of flexible composite materials with medical X-ray shielding capability was analyzed. The performance characteristics of X-ray radiation-shielding functional particles such as lead, bismuth, and tungsten, along with polymer substrates, were discussed. The advantages and disadvantages of fabrication methods including coating, sol-gel, and spinning techniques were summarized. It was indicated that the existing X-ray protective materials had great significance in enhancing protective effectiveness and usability, but they faced challenges in performance optimization and cost control. Future research should focus on the development of novel functional particles, structural design optimization of composite materials and exploration of environmentally friendly and efficient shielding materials, so as to further improve the performance and broaden application prospects of medical X-ray protective materials.

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2232022A-05); 学科创新引智计划资助项目(BP0719035)

收稿日期: 2024-03-28

作者简介: 李伟, 男, 1997 年生, 在读硕士研究生, 研究方向为辐射屏蔽材料, 18822188086@163.com

通信作者: 毛吉富, 研究员, jifu.mao@dhu.edu.cn

Keywords: X-ray; protective material; shielding efficiency; medical; functional particle; forming method

X 射线是一种电磁波,其波长范围为 0.001 ~ 10 nm,能量可达 10 MeV^[1]。X 射线辐射源于高速电子与目标材料的相互作用,这种作用会导致带电次级粒子的产生,从而引起物质的电离。X 射线辐射既可能来源于宇宙射线,也可能来自人造 X 射线管,其具有穿透材料的能力。近年来,X 射线在人体内部成像方面的应用日益广泛。X 射线照射不仅能够破坏病变区域的细胞,而且在材料结构表征和检测领域发挥着重要作用^[2]。然而,长时间或高剂量的 X 射线暴露可能会对人体健康造成一系列生物学影响,如基因突变、器官功能衰竭等。因此,使用 X 射线过程中,开发和实施有效的防护措施非常有必要。

目前,国际方面对医用 X 射线防护材料的研发和生产予以高度重视,相关的法律、法规和标准也在不断完善。现有 X 射线防护产品主要是采用高原子序数材料阻挡或消耗 X 射线。铅(Pb)、铁及各类混凝土材料等已被广泛用于放射防护,如用于放射照相、X 射线计算机断层扫描和核医学成像等领域。此外,铅、铋(Bi)等金属成分也被用于诊断放射领域。近年来,在聚合物、混凝土中掺杂高原子序数和低质量密度元素制备的复合材料,因具有潜在的屏蔽效应^[3],也被用于制备防护材料。

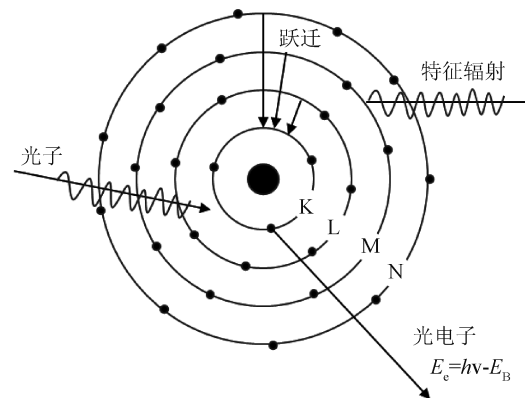
本文概述医用 X 射线防护材料的防护原理,介绍材料的两大核心组成部分——防辐射功能颗粒和聚合物^[4]基材,并对防护纺织品的成型方法及其研究进展进行梳理。研究旨在为相关领域的研究和应用提供有价值的参考。

1 X 射线的产生及其防护

X 射线的产生需具备自由电子源、高速电子流和阳极靶的撞击 3 个条件。然而,X 射线属于高能射线,照射到人体引起生物学变化,从而导致疾病发生。因此,在使用 X 射线时,必须加强防护,以屏蔽对人体有害的辐射。

X 射线与物质相互作用主要发生光电效应^[5],其作用机理如图 1 所示。其中,X 射线光子将全部能量传递给物质的原子壳层电子并被其吸收。这一

过程导致特征辐射及光电子、正离子^[6]的产生。光电效应的发生依赖于 2 个主要条件:光电子能量略高于电子结合能;原子内电子紧密结合。



E_c —光电子能量; $h\nu$ —入射光子的能量;
 E_B —电子结合能。

图 1 X 射线与物质发生光电效应的机理
Fig. 1 Mechanism of the photoelectric effect between X-rays and Matter

光电衰减程度与物质的原子序数(Z)成四次方正比关系,同时与物质的密度(ρ)正相关。因此,通常采用高原子序数(如铅)或高密度(如氧化铋)物质实现有效的 X 射线屏蔽。

常见的评估 X 射线防护材料性能的指标如下所述。

(1) 防护效率^[7]:指在既定条件下,防护材料阻挡的 X 射线剂量与原始入射剂量之比。

(2) 半值层(half value layer, HVL):指使 X 射线强度减半所需的材料厚度,HVL 是评估材料防护效能的直观指标^[8]。

(3) 铅当量:依据 GB 16757—2016《防护服装 X 射线防护服》,铅当量是指在相同照射条件下,具有与被测防护材料等同屏蔽能力的铅层厚度。

(4) 衰减系数(attenuation coefficient):通过测量 X 射线穿透材料前后的强度变化,计算材料对 X 射线的衰减系数,评估其防护能力。

2 用于 X 射线屏蔽的聚合物纳米复合材料

聚合物与纳米功能颗粒或纳米结构复合制备的聚合物纳米复合材料在辐射屏蔽方面表现出很大的

潜力。聚合物纳米复合材料属于一种混合固体,通过将纳米材料嵌入/分散在聚合物基体中,实现了在有效防护 X 射线的同时,赋予材料优异的加工性和力学强度。合适的功能颗粒组分、基体材料及分散技术对提升材料的性能极为关键。

2.1 功能颗粒

多数复合材料的屏蔽效能与功能颗粒的有效原子序数和密度密切相关。有效原子序数随光子能量的变化而变化。对于 X 射线,理想的屏蔽材料是具有较高原子序数和密度的材料,因为这类材料与 X 射线的相互作用概率较高,从而能够吸收更多的辐射能量。高原子序数的材料主要有铅^[9]、铋、钨(W)及其金属氧化物和盐类等,这些材料主要通过光电效应实现 X 射线屏蔽。

2.1.1 铅

铅(20 ℃时 $Z=82, \rho=11.34 \text{ g/cm}^3$)及其氧化物和盐类是最常见的传统 X 射线辐射屏蔽材料^[10]。铅用于辐射屏蔽多以铅板、铅块等形式出现,用在与诊断成像、放射治疗、核和其他工业应用相关的有屏蔽需求的领域。铅的原子序数高、密度大,因此可以有效衰减 X 射线。

Kumar 等^[11]通过熔体淬火技术制备的氧化铅玻璃,对 X 射线具有良好的屏蔽效果,可作为传统混凝土和其他屏蔽玻璃的有效替代品。该研究为提升屏蔽材料的性能和应用范围提供了新的思路。Mahmoud 等^[12]通过将再生高密度聚乙烯(r-HDPE)与氧化铅纳米颗粒和散装粉末混合,开发出具有更高 γ 射线屏蔽效率的复合材料。所得复合材料不仅具有良好的屏蔽性能,还在技术上实现了纳米颗粒与基体更好的界面相互作用,优化了材料性能。并且研究结果显示,高填充比例下,这种复合材料具有良好的屏蔽效果,尤其适用于对低能 γ 射线等的屏蔽,其为辐射防护领域提供了创新的技术解决方案。

然而,铅的一些特性使其用作辐射屏蔽材料时存在一定的局限性。如,铅的熔点较低,其在高温环境下的应用受到限制。铅的抗拉强度相对较小,不适用于承受结构性负荷的场景。与其他辐射屏蔽材料相比,铅的抗蠕变性能也较差。此外,铅的密度高、加工难度大并且易开裂,这些缺陷进一步限制了其在辐射防护领域的应用。另外,铅的毒性大,化学稳定性也相对较差,长期或累积的铅暴露可能会对

接触者造成严重的健康威胁^[13]。因此,研究人员将目光转向毒性小、环保、效能高且具有同等或更优辐射屏蔽性能的替代材料。

2.1.2 铋

铋(20 ℃时 $Z=83, \rho=9.78 \text{ g/cm}^3$)也可用于辐射防护。氧化铋(Bi_2O_3)作为一种无害、环保的化合物,近年来被研究者用来替代有毒的氧化铅(PbO),生产价格低廉、无毒的无铅屏蔽材料。铋具有较长的平均自由程,其屏蔽特性与铅几乎相同。

Dincer 等^[14]将由液态金属衍生的铋锡(BiSn)核壳颗粒嵌入热塑性聚氨酯(TPU)基体中,制成一种新型柔性、轻质和抗菌的 X 射线屏蔽复合材料。与传统的铅基屏蔽材料相比,这种复合材料表现出卓越的柔韧性和优异的 X 射线衰减性能。他们还详细探讨了 BiSn 核壳颗粒在 TPU 基体中的结构和力学性能,并发现这种复合材料在 20~30 kVp 能量范围内的 X 射线衰减系数超过 99%,适用于乳腺 X 射线诊断。此外,增加颗粒加载量可以提高材料在 40~90 kVp 能量范围内的屏蔽效率。研究还表明,这种复合材料具有接触抗菌活性,适合于多种医疗卫生领域的应用。BiSn 核壳颗粒的氧化壳层与 TPU 基体的良好界面相互作用,显著增强了复合材料的力学强度和耐久性,展示出其在实际应用中的巨大潜力。

2.1.3 钨

钨(20 ℃时 $Z=74, \rho=19.25 \text{ g/cm}^3$)可以作为铅的优良替代品用作屏蔽材料,尽管它的质量衰减系数略低于铅。钨材料的高密度使得其在相似的厚度下能够实现与铅相同的衰减。此外,与其他屏蔽材料相比,钨是一种环境友好且毒性较小的材料^[15],其熔点高(3 422 ℃)。目前,钨复合材料因其高密度和良好的力学性能而被广泛用于 X 射线和 γ 射线屏蔽。

Li 等^[16]在乙烯-辛烯共聚物基体中添加钨和铋微粒,制备出一种新型柔韧、无铅的多层聚合物复合材料用于 X 射线屏蔽。这种复合材料与传统的聚合物共混物相比,表现出更好的光子衰减性能。他们还系统探讨了 X 射线入射方向、层数和层厚比对材料屏蔽效率的影响。结果显示,当 6 层复合材料的层厚比为 3:7 时,材料能够达到最佳的 X 射线屏蔽效果。材料优异的屏蔽性能归因于多层界面的相互作用及结构内的协同吸收效应,表明层间界面及

多层结构设计对增强 X 射线屏蔽能力至关重要。此外,该研究还探讨了层数和层厚比对 X 射线屏蔽效率的影响,这为后续更高效、灵活且无铅的 X 射线屏蔽材料的开发提供了重要的参考。

2.1.4 其他金属元素

镧系稀土元素^[17-18]无毒,其因独特的电子结构表现出优异的辐射屏蔽能力。镧系元素的 K 层能量吸收边界范围从镧的 38.9 keV 延伸至镱的 63.3 keV,这一特性有效解决了铅在某些能区吸收不足^[19]的问题。基于此,稀土元素基防辐射材料的设计与制备成为辐射防护材料研究领域的热点之一。

Jayakumar 等^[20]将粒径分别为 30 nm 和 56 nm、质量分数分别为 25%和 2.5%的 Gd₂O₃ 纳米颗粒包埋在硅树脂基体中。研究发现,Gd₂O₃ 纳米颗粒的

粒径为 56 nm 时,所得纳米复合材料表现出更好的 X 射线衰减性能,这归因于大颗粒(56 nm)Gd₂O₃ 与基体间产生了更好的界面相互作用。粒径为 30 nm 的纳米颗粒与基体之间的界面相互作用较弱,导致纳米颗粒容易脱落,在基体中形成空隙,进而降低了材料整体的 X 射线衰减性能。

不同金属元素的辐射吸收材料性能对比如表 1 所示。可见,各金属元素辐射吸收材料在屏蔽效率、环境与健康风险、制备复杂性方面各具优缺点。总体而言,铅基材料屏蔽性能优异但存在健康和环境风险;铋基材料环保易制备,但缺乏长期稳定性方面的评估;钨基材料屏蔽效果好但制备成本和技术要求高;钆基材料能够有效衰减 X 射线,但需评估成本效益和环境影响。

表 1 不同金属元素的辐射吸收材料性能比较

Tab. 1 Comparison of the performance of radiation absorbing materials with different metal elements

金属元素	辐射吸收材料	优点	缺点	文献来源
铅	PbO-Li ₂ O-B ₂ O ₃	优于传统混凝土的屏蔽性能,可以通过调节 PbO 和 Li ₂ O 的比例优化材料性能	铅含量高,可能对环境 and 健康构成风险	[12]
	PbO	较好的屏蔽性能	加工工艺复杂,且铅及其化合物的毒性需进一步评估	[13]
铋	Bi	制备过程简便,且使用的是较为环保的材料;在 X 射线屏蔽方面表现出色	未讨论这类复合材料的长期稳定性和耐用性,这可能影响其性能持久性	[15]
		制备方法简单、高效,具有潜在的规模化生产优势	材料的稳定性和再生能力未提及,这可能影响其长期使用性和实际应用的可行性	[16]
钨	W	材料屏蔽效果好,并且柔软、轻便,适用于对灵活性和舒适性有较高要求的应用场景	生产过程相对复杂,制备成本和技术要求高,对材料稳定性和耐久性的讨论不足	[18]
钆(镧系元素)	Gd ₂ O ₃	能够实现对 X 射线的有效衰减,为传统铅基材料的替代提供了更多可能	缺乏对成本效益和环境影响的评估	[22]

综上,X 射线防护材料的开发已取得显著的进展。采用高原子序数的元素如铋和钨,以及环保性更强的镧系稀土元素,不仅能够获得高效辐射防护性能,还能够提升材料的环保性能。而纳米技术的应用,如在硅树脂基体中包埋不同尺寸的 Gd₂O₃ 纳米颗粒,展示了纳米复合材料在 X 射线衰减方面的应用潜力。然而,尽管这些研究取得了显著成果,但仍存在不足之处需要改进。如,材料的长期稳定性和使用寿命有待进一步验证,生产工艺的可行性和成本效益也需要优化。未来的研究应重点关注这方面,以进一步提升材料的综合性能,为环境保护和人体健康提供更有效的支持。

2.2 聚合物材料

聚合物在 X 射线防护材料中主要用作承载防辐射功能颗粒的基体。功能颗粒的主要作用是屏蔽 X 射线,而通过不同的聚合物组合和结构设计,能够进一步增强屏蔽效果并满足服用性能要求。

聚合物材料主要包括天然高分子材料和合成高分子材料。其中,合成高分子材料又包括塑料、合成橡胶和合成纤维等。这些聚合物材料具有不同的特性和适用性,因此需根据具体需求进行选择。

塑料又称合成树脂,聚苯乙烯和聚酰亚胺等材料本身具有抗辐射性,能有效防止辐射穿透,减轻对人体的危害。塑料能在极端条件如高温、低温、酸碱

环境下保持性能稳定。谷春燕等^[21]将纳米级稀土与聚丙烯(PP)混合,通过熔融纺丝工艺制备纤维。结果表明,随着稀土含量的增加,稀土/PP 复合纤维的 X 射线屏蔽效率提高。该研究证实了稀土/PP 复合纤维作为一种轻质、高效的 X 射线防护材料的潜力。

硅橡胶是一种以二甲基聚硅氧烷为主链的特殊合成橡胶^[22],其因独特的化学结构而在高温、高压及强酸碱等环境中表现出卓越的稳定性。这种稳定性结合其化学和物理特性,赋予硅橡胶优良的辐射防护能力,其能有效减少辐射对人体的影响。Gouda 等^[23]通过将纳米氧化锡与硅橡胶均匀混合并倒入模具中,制备防护用品。研究发现,随着纳米氧化锡质量分数的增大,防护用品对 X 射线的屏蔽效率增加,表明纳米氧化锡质量分数对辐射防护效果有重要影响。

合成纤维不仅化学稳定性强,力学强度高^[24],而且能通过多种织制方式如针织、机织及非织造等制成织物,赋予防护用品极高的舒适度和优异的使用性能。闫林萍等^[25]通过将稀土元素与植物单宁结合,并负载于超细纤维上,开发出具有优良 X 射线屏蔽能力的超细纤维基材料,同时保留了纤维的高力学性能,该纤维在 X 射线防护领域表现出良好的应用潜力。Wang 等^[26]通过将质量分数高达 65% 的 Bi_2O_3 、 WO_3 、 W_2C 和 Ta_2O_5 颗粒与 PP 熔融共混纺制成纤维,创新性地开发出三维复合针刺屏蔽织物,试验结果显示,所得材料在 30~100 keV 能量范围内的 X 射线衰减效率为 73%~100%。该研究为轻质舒适无铅屏蔽织物的开发提供了新方法。

目前,X 射线防护材料的研究已取得显著进展,尤其是在纳米材料的应用和复合材料技术的发展方面。材料的防护效能和力学性能都有了显著提高。尽管这些研究在材料创新和性能改进方面取得进展,但在更广泛的应用测试、长期稳定性评估,以及环境影响等方面还存在不足。基于此,未来的研究可更多地聚焦于材料在实际应用环境中的表现,以及它们的环境友好性及人体长期穿着的舒适性。

3 X 射线防护材料的制备方法

X 射线防护材料主要分为含铅防护材料和无铅

防护材料^[27]。含铅防护材料的制备方法主要为使用铅板、钨板等原料,通过特定的工艺处理,如混合、热压等成型工艺,制备所需的防护材料。这类材料通常具有较高的密度和硬度,能够有效吸收和阻挡 X 射线,减少对人体的伤害。无铅防护材料则主要通过涂层法、溶胶-凝胶法和纺丝法等工艺,将基体聚合物成型为纤维或纤维膜等,这类材料不仅能屏蔽 X 射线,而且能提供优异的透气性等服用性能。

3.1 含铅防护材料

现有的防护 X 射线的材料主要为含铅防护服(多数为微铅防护服)。含铅防护服能够实现高效的屏蔽,并可以设计成多种款式,因此在市场上占据主导地位。这些防护服主要由铅板制成,铅板被集成在纺织材料中。其后,逐渐开发出含铅玻璃等制品,可用于加工防辐射手套、防辐射头盔等各种防护装备。

李书林等^[28]采用本体聚合的方法将铅/钷功能颗粒引入有机玻璃中制成复合材料,再对其透光率和辐射防护性能进行测试与分析。结果表明,所得复合材料具有较高的透光率,能够有效屏蔽低能和高能辐射,在保持透明度的同时具有辐射防护应用的潜力。

含铅防护材料虽能够有效屏蔽 X 射线,但材料笨重,不适合长时间佩戴,并且缺乏灵活性、透气性和舒适性,而且由于其在 40~88 keV 能量范围内的吸收能力弱,随着时间的推移,防护效果会下降。此外,其毒性易导致环境和健康风险,尤其是在受到破坏时,可能导致有毒物质泄漏。

鉴于含铅防护材料的缺点,Mirzaei 等^[29]采用熔融纺丝的方法将铅、锡颗粒添加至 PP 单丝纱线中,编织成织物,并对纱线和织物的力学性能及 X 射线衰减性能进行评价。该研究成功制备出一种具有优良服用性能和屏蔽性能的含铅织物。Hashemi 等^[30]采用改进的化学氧化方法结合多阶段制备工艺,合成出不同原料质量比的 Pb_3O_4 修饰氧化石墨烯($\text{GO-Pb}_3\text{O}_4$),结果显示,以 $\text{GO-Pb}_3\text{O}_4$ 为增强材料制成的环氧基复合材料对 X 射线的整体衰减率显著提高。

3.2 无铅防护材料

无铅防护材料主要采用铋、钨、镧系稀土元素代替铅,通过涂层法^[31]、溶胶-凝胶法和纺丝法^[32]等方法加工基体聚合物,再成型为纤维或纤维膜等制

成。不同无铅防护材料的制备方法各有特点,应根据实际需求选择合适的制备方法。

3.2.1 涂层法

涂层技术是一种先进的表面处理方法,在医疗辐射防护领域被广泛应用于基底材料(如纤维和织物)的处理。通过在基底材料表面涂覆单层或多层含防辐射颗粒的材料,可以增强材料的 X 射线屏蔽性能。此外,涂层技术还包括对基底材料进行额外的物理或化学处理,提升材料的力学特性或提高穿戴舒适性。

Li 等^[33]将 La_2O_3 和 Bi_2O_3 纳米颗粒共同浸渍在天然皮革(NL)中,并在皮革底面附加 Bi_2O_3 涂层,制备了一种高屏蔽、低二次辐射、轻便、柔韧、可穿戴的 X 射线防护材料。试验证明,表面涂层在反射和偏转入射 X 射线光子方面发挥了关键作用,增强了 X 射线衰减并减少了散射产生的二次辐射。这种轻质、可穿戴的高性能防护材料可以提高医疗保健行业从业人员的安全性和舒适性。

Yan 等^[34]制备了一种具有高抗氧化性的 MXene@天然多酚(MXene@GA)分散体,该分散体是通过没食子酸(GA)与 MXene 的杂化形成的。随后,他们通过金属离子(Fe^{3+})的相互作用将该分散体共价接枝到棉织物上,制备 X 射线屏蔽材料。由于 Fe^{3+} 的交联作用和 GA 的显著抗氧化活性,涂料能够牢固地黏附在棉织物表面,耐常规洗涤性能好,具有良好的使用稳定性。

涂层技术在提高医用材料辐射屏蔽性能方面具有显著优势,但在实际应用中仍面临一些挑战。首先,涂层的耐久性不足,其在使用过程中容易脱落,进而降低防护效果;其次,防辐射颗粒在涂料中的分散性不佳,尤其是微纳米颗粒,容易聚集,这影响涂层的均匀性和材料的整体防护性能;最后,由涂层法制备的纺织品通常透气性不佳,这对于需长时间穿戴防护服的医护人员而言,可能会引起穿着不适,影响工作效率和舒适度。

3.2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法多用于制备多孔固体材料,溶液中的前驱体经水解和缩合反应后形成凝胶,再去除凝胶中的溶剂,可得到气凝胶。纤维气凝胶是一种轻质的辐射屏蔽材料,具有可调的导电性和孔隙率,可使射线在其内部散射,从而增强对射线的衰减。因

此,纤维气凝胶具有优异的 X 射线辐射屏蔽性能。

Xu 等^[35]受叶片结构启发,设计了具有 X 射线纳米阱阵列的超轻超弹性 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 纳米纤维气凝胶(BGAs),该气凝胶采用纳米阱阵列的分层结构增强对 X 射线光子的吸收和散射,优化大能量范围内 X 射线的衰减。这种创新的方法通过提供更轻质、灵活、环保的替代方案,解决了传统铅基 X 射线屏蔽材料的局限性问题。

相较于其他成型方法,溶胶-凝胶法制备的纤维气凝胶能够实现化学组成的可控,低温下复杂氧化物的制备,以及微观结构的灵活可调整,在 X 射线屏蔽领域具有潜在的应用前景。但是,其可能面临干燥过程中的体积收缩与裂纹形成等技术挑战,以及制备条件严苛,生产成本高等亟待解决的问题。

3.2.3 纺丝法

纺丝法是生产含防辐射功能颗粒的复合纤维材料的关键方法。纺丝法能够使防辐射颗粒均匀分散在纺丝液中,形成高屏蔽性能的纤维。颗粒直径对液体黏度和纤维的屏蔽效果有重要影响,因此,选择适当大小的微纳米颗粒或添加剂至关重要。

3.2.3.1 静电纺丝

静电纺丝是一种利用高压静电场技术将高分子溶液转变成纤维膜的纺丝方法。静电纺丝过程中,纺丝液必须具备一定的黏度,以产生充足的电荷,确保纤维形态的稳定性。纺丝液的黏度过低,则纤维在形成过程中易出现断裂或变形的情况,从而影响最终产品的质量和应用性能^[36]。

Jamil 等^[37]在聚乙烯醇(PVA)纺丝溶液中添加 Bi_2O_3 或 WO_3 功能颗粒,通过静电纺丝工艺制备 X 射线屏蔽纤维。研究表明,添加 15% (质量分数) PVA 和 35% (质量分数) Bi_2O_3 颗粒制备的 X 射线屏蔽纤维具有更好的 X 射线衰减效率,这是由于此时 Bi_2O_3 颗粒能够在 PVA 中更好地分散,减少了颗粒物的团聚。该研究仅探究了单独使用含铋氧化物或含钨氧化物制得的材料对 X 射线的屏蔽作用。不同原子序数的金属元素存在不同的弱吸收区间,基于此,Xu 等^[38]采用静电纺丝和梯度煅烧工艺,引入 Janus 双自增强结构,用于 X 射线屏蔽材料的制备。这种创新的方法制得的纤维膜具有很高的 X 射线衰减效率(91%~100%),并且界面附着力大,灵活性和透气性好。研究证实了 Janus 结构在改良

X 射线屏蔽性能和提高材料力学性能方面具有独特的优势。

3.2.3.2 溶液纺丝

溶液纺丝技术通过将成纤高分子溶解在特定溶剂中形成适宜黏度的溶液,再经细孔挤出并在凝固浴或热气体中固化后制得纤维。溶液纺丝法又分为湿法和干法纺丝。该工艺要求精确控制纺丝液的黏度以免影响纤维连续性和质量。湿法纺丝尤其需要注意溶剂与凝固浴的优化匹配、温度调控,以及纤维拉伸和流量的精细调整。此外,湿法纺丝还支持壳核结构纤维设计,以满足材料特殊性能需求。

Qu 等^[39]利用湿法纺丝技术将亚微米级硫酸钡颗粒掺入黏胶纺丝溶液中,制备复合纤维,再将其制成织物。所得织物具有良好的力学性能,经过多次洗涤后仍能保持结构完整性和 X 射线屏蔽效果。但高 BaSO₄ 用量下,材料力学性能和颗粒分布均匀性受到限制。基于这一问题, Kim 等^[40]通过湿法纺丝工艺制备壳聚糖/BaSO₄ 复合纤维,他们利用壳聚糖基体中 BaSO₄ 的原位沉淀,实现了 BaSO₄ 颗粒的均匀分散。该研究制备出不同 BaSO₄ 含量的纤维,所得纤维具有适宜的柔韧性和力学强度,能够克服高用量下颗粒物的聚集和分散带来的挑战,满足医疗应用。

3.2.3.3 熔融纺丝

熔融纺丝是一种将聚合物材料加热至熔点以上温度,并通过细孔挤出形成纤维的技术。熔融纺丝工艺涉及加热、挤出、冷却和固化阶段。该工艺要求聚合物具有适当的黏度和热稳定性,以防流动性不稳定和喷丝孔阻塞,这可能影响纤维质量和生产连续性。因此,选择适宜的聚合物材料是确保高品质纤维生产的关键。

Mirzaei 等^[29]将铅和锡颗粒掺入不同直径的 PP 单丝中,再编织成织物,并测试与评价其形态、X 射线衰减能力及拉伸、弯曲等性能。研究结果显示,用这种 PP 单丝编织的织物能够有效屏蔽 X 射线,且通过调整金属颗粒含量、原子序数、密度及单丝直径,能够改变织物的 X 射线衰减能力。但所得织物对 X 射线的衰减能力仍较低。基于此, Wang 等^[26]提出一种新的无铅、舒适的 3D 复合纤维针刺织物的制备方法。他们将质量分数高达 65% 的氧化铋、氧化钨、二碳化钨和氧化钽颗粒与 PP 混合,通过熔

融纺丝技术制备复合纤维,然后采用针刺工艺制备 3D 织物。所得织物具有优异的 X 射线衰减效率(在 30~100 keV 能量范围内的衰减效率为 73%~100%),同时透气性和透水性好,舒适性显著提高,解决了材料在透气性和耐磨性方面的不足。

综上,得益于织物中防辐射功能颗粒的作用,采用上述各种技术制备的屏蔽织物均具有较好的屏蔽效率(超过 60%)。功能颗粒在 X 射线屏蔽过程中发挥关键作用,而基质材料则起着支撑和负载功能颗粒的作用。不同的制备技术,防辐射功能颗粒的负载方式不同,制备的织物形态也不尽相同。涂层技术将颗粒涂覆在织物或纤维表面,这种方法可能面临涂层破裂的问题。纺丝法将颗粒添加至纺丝溶液中,通过挤压形成纤维,但这要考虑溶液黏度对可纺性的影响。因此,在选择制备技术时,应综合考虑屏蔽效率、应用场景及织物性能等多方面因素,以使屏蔽材料与基底材料有效结合,制备合适的防护织物。

4 总结与展望

当前,医用 X 射线防护用品主要为采用铅制成的铅衣。鉴于铅的毒性和笨重不便等特性,研究人员开始探索无铅防护材料的开发应用。通过纺丝法、涂层法等制备技术,将无铅防辐射功能颗粒与聚合物结合,能够制备出具有良好 X 射线屏蔽效果的材料,克服传统铅衣的不足。无铅防护材料研发过程中,需重点关注无铅防辐射功能颗粒的选择,同时优化基体聚合物的性能、结构及无铅防辐射功能颗粒的分布。随着新型防辐射材料和成型技术的出现,尤其是纳米材料、复合材料等高防护性能材料的出现,无铅防护材料在医用 X 射线防护领域的应用有望进一步扩展。此外,随着人们对环保、可持续发展的重视,可回收、可降解的 X 射线防护材料成为研究热点。与此同时,相关法规和标准的完善将有助于进一步保障医用 X 射线防护材料的质量与安全性。



期刊采编平台



中国知网下载

参考文献

- [1] 朱荣桂. 受检者用 X 射线防护服设计 [D]. 天津:天津工业大学,2017.
- [2] 王大义, 孙家孝, 蒋昊巍, 等. X 射线成像技术在组合电器中的应用研究 [J]. 四川水力发电, 2020, 39(6): 122-125.
- [3] SPECHT A J, WEISSKOPF M, NIE L H. Childhood lead biokinetics and associations with age among a group of lead-poisoned children in China [J]. Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology, 2018, 29(3): 416-423.
- [4] 王静, 汪剑辉, 郑力, 等. 聚合物基射线防护材料的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2018, 46(2): 226-229.
- [5] 廖益传. 基于组合填料的射线防护柔性复合材料的制备和性能研究 [D]. 绵阳:中国工程物理研究院,2018.
- [6] 周育范. 离子束在表面光学波导制备和固液界面分析的应用研究 [D]. 济南:山东大学,2016.
- [7] UMEH C D, AGWU K K, OKOYE C M I, et al. Characterization of the radiation shielding properties of fired lead sample for X-ray shielding applications [J]. Progress in Nuclear Energy, 2021, 137:103765.
- [8] SAENBOONRUANG K, POLTABTIM W, THUMWONG A, et al. Rare-earth oxides as alternative high-energy photon protective fillers in hdpe composites: theoretical aspects [J]. Polymers, 2021, 13(12):1930.
- [9] LI H, YAN L, ZHOU J, et al. Flexible and wearable functional materials for ionizing radiation Protection: a perspective review [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 487:150583.
- [10] BUKHVALOVA S Y, ASMOLOVA N F, LOPATINA T I, et al. Bismuth and thorium fluorides as efficient X-ray radiation shielding materials [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2021, 182:109388.
- [11] KUMAR A. Gamma ray shielding properties of PbO-Li₂O-B₂O₃ glasses [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2017, 136: 50-53.
- [12] MAHMOUD M E, EL-KHATIB A M, BADAWI M S, et al. Recycled high-density polyethylene plastics added with lead oxide nanoparticles as sustainable radiation shielding materials [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 176: 276-287.
- [13] 乔增运, 李昌泽, 周正, 等. 铅毒性危害及其治疗药物应用的研究进展 [J]. 毒理学杂志, 2020, 34(5): 416-420.
- [14] DINCER O, SEYDA D, AKCA G, et al. Lightweight, flexible, and antimicrobial X-ray shielding composites with liquid metal-derived bismuth-tin core-shell particles [J]. Applied Materials Today, 2024, 38:102254.
- [15] SUN J, ZHAO J, HUANG Z, et al. A review on binderless tungsten carbide: development and application [J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12(1):162-198.
- [16] LI Z, ZHOU W, ZHANG X, et al. High-efficiency, flexibility and lead-free X-ray shielding multilayered polymer composites: layered structure design and shielding mechanism [J]. Scientific Reports, 2021, 11(1):4384.
- [17] 欧向明, 范瑶华. 辐射防护服衰减性能检测研究 [J]. 中国医学装备, 2020, 17(7): 48-51.
- [18] 张苏江, 张立伟, 张彦文, 等. 国内外稀土矿产资源及其分布概述 [J]. 无机盐工业, 2020, 52(1): 9-16.
- [19] 陈利尧, 赵晓明. 柔性 X 射线防护材料的研究现状及展望 [J]. 材料导报, 2021, 35(15): 15088-15093.
- [20] JAYAKUMAR S, SARAVANAN T, PHILIP J. Preparation, characterization and X-ray attenuation property of Gd₂O₃-based nanocomposites [J]. Applied Nanoscience, 2017, 7(8): 919-931.
- [21] 谷春燕, 孙宽, 张玉芳, 等. 防 X 射线稀土/聚丙烯复合纤维的制备及性能研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(9): 2633-2638.
- [22] 李彬, 王海燕, 张印民, 等. 硅橡胶的共混改性与应用研究进展 [J]. 山东化工, 2023, 52(22): 117-120.
- [23] GOUDA M M, ABBAS M I, HAMMOURY S I, et al. Nano tin oxide/dimethyl polysiloxane reinforced composite as a flexible radiation protecting material [J]. Scientific Reports, 2023, 13(1):210.
- [24] 陈雨龙, 赵立环, 王玉稳, 等. 生物可降解合成纤维研究进展 [J]. 棉纺织技术, 2024, 52(6): 96-104.
- [25] 闫林萍, 沈悦, 李昊, 等. 超细纤维-稀土元素复合 X 射线防护材料的制备及性能 [J]. 材料工程, 2023, 51(4): 167-176.
- [26] WANG W, LIU Y, LI S, et al. Lead-free and wearing comfort 3D composite fiber-needled fabric for highly efficient X-ray shielding [J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2023, 6(2):76.
- [27] 李世雄, 侯琳, 蔡普宁, 等. 纺织用 X 射线防护材料的研究进展 [J]. 棉纺织技术, 2024, 52(3): 89-94.

(下转第 31 页)