



DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220922.005

# 碘化铯/天然皮革复合可穿戴 X 射线屏蔽材料的制备及性能



分享本文

李昊<sup>1,2</sup>, 王亚平<sup>1,2</sup>, 闫林萍<sup>1,2</sup>, 钟睿<sup>3</sup>, 廖学品<sup>\*1,2</sup>, 石碧<sup>1,2</sup>(1. 四川大学 轻工科学与工程学院, 成都 610065; 2. 四川大学 制革清洁技术国家工程研究中心, 成都 610065;  
3. 四川大学 原子能科学研究所, 成都 610065)

**摘要:** 随着核科学与技术的快速发展, X 射线在医学、工业等领域的应用日益广泛, 对屏蔽材料的性能也提出了更高的要求, 开发新型的防护材料以有效降低辐射危害已成为辐射防护领域的重要课题。本文以天然皮革 (NL) 为基材, 以 CsI 为高 Z 元素源 (Z 元素是指高原子序数的元素), 采用“溶液浸渍-溶剂脱除”策略构建了一种新型的对中低能量 X 射线具有优异屏蔽性能的可穿戴 X 射线防护复合材料。结果表明: CsI 能够均匀且稳定地分散在天然皮革的多层级结构中, 4.5 mm 厚的 CsI<sub>2.0</sub>/NL 复合材料对低能量段 (16~48 keV) X 射线的屏蔽效率可达到 95% 以上, 对中能量射线 (65 keV) 的屏蔽效率可达到 85% 以上, 接近或优于 0.25 mm 铅板, 其密度仅为铅板的 8.6%。此外, 复合材料的力学性能和透水汽性不仅满足国家标准中对可穿戴防护服的性能要求而且优于商用铅衣。该复合材料质轻、便捷、屏蔽效率高, 是一种理想的可穿戴 X 射线防护材料。

**关键词:** X 射线; 碘化铯; 天然皮革; 可穿戴; 屏蔽材料

中图分类号: O644.2; TB333 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)07-3852-10

## Preparation and performance of cesium iodide/natural leather wearable X-ray shielding composites

LI Hao<sup>1,2</sup>, WANG Yaping<sup>1,2</sup>, YAN Linping<sup>1,2</sup>, ZHONG Rui<sup>3</sup>, LIAO Xuepin<sup>\*1,2</sup>, SHI Bi<sup>1,2</sup>

(1. College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. National Engineering Research Center of Clean Technology in Leather Industry, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 3. Institute of Atomic Energy Science, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** With the rapid development of nuclear science and technology, there has been an increasing application of high-energy rays in medicine, industry and other fields, which puts forward higher requirements on the performance of shielding materials, and developing new protective materials to effectively reduce radiation harm has thus become an important goal in the field of radiation protection. Here, an advanced wearable protective composites with excellent shielding performance for low- and medium-energy X-rays which using natural leather (NL) as the substrate and CsI as the high Z elements (Z elements refer to the elements with the plateau subral number) source was constructed via “impregnation-desolvation” strategy. The results indicate that the CsI is stably loaded and well dispersed into the hierarchical structure of NL. A 4.5 mm thickness CsI<sub>2.0</sub>/NL displays excellent attenuation efficiency of higher than 95% for the low-energy X-ray (16~48 keV) and higher than 85% for the medium-energy X-ray (65 keV), which is comparative or superior than that of 0.25 mm Pb plate, and its density is only 8.6% of Pb plate. In addition, the mechanical strength and water vapor permeability of the prepared material not only meet the requirements of national standard for protective clothing but also exceed those of the commercial lead apron. This work shows promising potential of CsI<sub>x</sub>/NL to be an ideal wearable X-ray shielding composites which features light

收稿日期: 2022-08-11; 修回日期: 2022-09-05; 录用日期: 2022-09-10; 网络首发时间: 2022-09-23 10:32:30

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220922.005>

基金项目: 国家自然科学基金 (21878191)

National Natural Science Foundation of China (21878191)

通信作者: 廖学品, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为生物质功能材料 E-mail: [xpliao@scu.edu.cn](mailto:xpliao@scu.edu.cn)

引用格式: 李昊, 王亚平, 闫林萍, 等. 碘化铯/天然皮革复合可穿戴 X 射线屏蔽材料的制备及性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(7): 3852-3861.

LI Hao, WANG Yaping, YAN Linping, et al. Preparation and performance of cesium iodide/natural leather wearable X-ray shielding composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(7): 3852-3861(in Chinese).

weight, convenient and high X-rays shielding capabilities.

**Keywords:** X-ray; cesium iodide; natural leather; wearable; shielding composites

近年来, 随着核科学与技术的不断发展, X射线在医学诊断<sup>[1-2]</sup>、工业探测<sup>[3-4]</sup>、科学研究<sup>[5-6]</sup>及航空航天<sup>[7-8]</sup>等领域得到了广泛的应用。然而, 由于X射线光子能量高、穿透能力强<sup>[9]</sup>, 可以使物质发生电离, 不仅损害人体的组织和器官<sup>[10]</sup>而且还会污染环境, 已被世界卫生组织列为I类致瘤物<sup>[11]</sup>。因此, 加强对X射线的有效防护对于保护人体健康及环境安全具有重要意义。

在X射线屏蔽过程中, 材料中的有效成分与X射线光子通过发生光电效应、康普顿散射或电子对效应来衰减能量, 其屏蔽能力取决于材料的密度及所含元素的原子序数<sup>[9]</sup>。因此, X射线防护材料一般应具有高密度和(或)含有高原子序数的元素(简称高Z元素), 如铅及其氧化物。然而, 高密度组分会使屏蔽材料较笨重, 不适用于移动目标的防护, 故通常将高Z元素分散在柔性基材中制成复合材料, 在保证屏蔽效果的同时降低材料质量以改善屏蔽材料的可穿戴性。目前常见的柔性可穿戴屏蔽材料主要为合成高分子基材料<sup>[12]</sup>, 如钡/橡胶复合材料<sup>[13]</sup>、铋/树脂复合材料等<sup>[14]</sup>。与铅板相比, 其质量已经大大降低, 具有良好的可穿戴性。然而, 此类合成高分子材料与填料的界面相容性较差<sup>[15]</sup>, 这一方面将会导致低的层间剪切强度(ILSS), 对复合材料的力学性能有害<sup>[16]</sup>; 另一方面, 含高Z元素的填料难以均匀且稳定地分散在合成高分子材料中<sup>[17]</sup>, 这会对防护材料的X射线屏蔽性能产生不利影响。此外, 大多数合成高分子材料的透水汽性较差, 材料易老化, 长时间使用后力学性能明显降低。总体而言, 现有柔性可穿戴X射线防护材料普遍存在力学性能差、屏蔽性能与其他性能难以兼顾等问题<sup>[18]</sup>, 限制了其进一步的应用。近年来, 开发质轻、便捷、屏蔽性能好且能够兼顾力学性能的新型可穿戴X射线屏蔽材料已经成为了辐射防护领域的重要发展方向。天然皮革是由胶原纤维相互编织而成的一种具有优异力学性能和透水汽性的可穿戴材料。一方面, 胶原纤维的基本结构单元为胶原分子, 含有丰富的活性基团, 如—COOH和—NH<sub>2</sub>等, 可以与高Z元素离子发生配位或静电相互作用, 因此胶原纤维可以作为载体均匀且稳定地负载高Z元素<sup>[19]</sup>; 另一方面, 胶原纤维是由胶原分子通过自组装形成的多层次三维网络结构(图1(a)),

这种多层次结构可显著提高光子的散射概率和在材料内部的传输距离<sup>[20]</sup>, 使X射线的能量不断衰减, 从而提高材料的屏蔽效率。此外, 胶原纤维具有优异的耐湿热稳定性, 其独特的多层次结构和较大的比表面积能够使材料吸收的热量(辐射能)迅速转移到环境介质中, 从而表现出更高的射线辐照耐受性<sup>[21-22]</sup>。因此, 天然皮革(NL)在射线辐照下具有良好的耐老化性能和使用持久性, 是一种可用于负载高Z元素来构建X射线屏蔽材料的理想基材。此外, 通过查询美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)数据库可知, 铯(Cs, Z=55)及碘(I, Z=53)元素在40~80 keV的X射线能量范围内的质量衰减系数( $\mu_m$ , cm<sup>2</sup>/g)高于铅(Pb, Z=82), 故可以Cs或I为高Z元素源来制备对中低能量的X射线具有较高屏蔽性能的防护复合材料。CsI是一种具有高溶解度的盐, 可以使用“溶液浸渍-溶剂脱除”策略将其稳定并分散在天然皮革中<sup>[17]</sup>; 此外, 与CsNO<sub>3</sub>、KI等单高Z元素盐不同, CsI中同时包含两种高Z元素, 因此, 既可以同时利用两种元素的协同作用高效屏蔽中低能量的X射线又不会引入对X射线屏蔽帮助不大的低Z元素, 故在保持屏蔽材料防护性能的同时可以有效降低复合材料的密度, 这有利于防护材料的轻量化。

基于以上分析, 本文以天然皮革为基材, 采用“溶液浸渍-溶剂脱除”策略将CsI负载到天然皮革的多层次结构中, 制备了碘化铯/天然皮革复合X射线屏蔽材料(CsI<sub>x</sub>/NL, x为CsI在天然皮革中的负载量, 单位为mmol/cm<sup>3</sup>), 并对复合材料的X射线屏蔽性能及其物理力学性能进行了探究。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 原材料

碘化铯(CsI), 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 牛酸皮, 文登森鹿制革有限公司; 丙酮(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O), 成都科隆化学品有限公司。

### 1.2 CsI<sub>x</sub>/NL复合材料的制备

将牛酸皮按照常规的制革工艺进行去酸、脱矿物、脱水预处理, 将预处理后的天然皮革裁剪成10 cm×10 cm×0.15 cm的方形样品, 同时称取适量CsI并溶于15 mL水中得到系列浓度梯度的CsI溶液。如图1(a)~1(c)所示, 将天然皮革浸入上述CsI溶液中, 并在35℃下匀速振荡使溶液被皮革

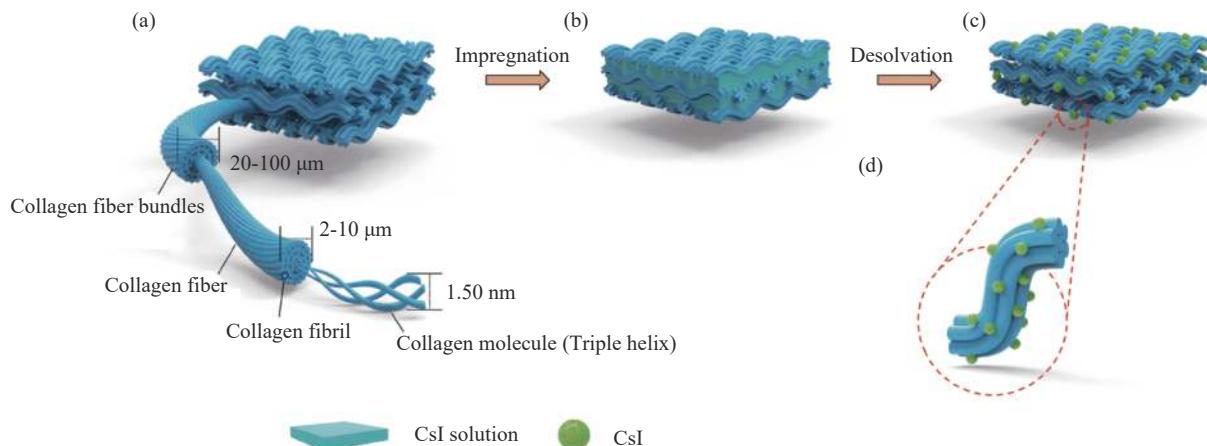


图 1 (a) 天然皮革 (NL) 的多层级结构; (b) 浸渍 CsI 溶液后的天然皮革; (c) CsI/NL 复合材料; (d) CsI/NL 复合材料的纤维结构

Fig. 1 (a) Hierarchical structure of natural leather (NL); (b) NL after impregnation with CsI solution; (c) CsI/NL composites; (d) Fibrous structure of CsI/NL composites

完全吸收并且在皮革中充分渗透。浸渍结束后, 使用有机溶剂快速脱水, 使 CsI 快速析出并分散在天然皮革的纤维中, 自然干燥后即可得到  $\text{CsI}_x/\text{NL}$  复合 X 射线屏蔽材料, 其中  $x$  分别为  $0.5 \text{ mmol}/\text{cm}^3$ 、 $1.0 \text{ mmol}/\text{cm}^3$  和  $2.0 \text{ mmol}/\text{cm}^3$  (表 1)。

表 1  $\text{CsI}_x/\text{NL}$  复合 X 射线屏蔽材料

Table 1 List of prepared  $\text{CsI}_x/\text{NL}$  X-ray shielding composites

Sample label	CsI concentration/( $\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
$\text{CsI}_{0.5}/\text{NL}$	0.5
$\text{CsI}_{1.0}/\text{NL}$	1.0
$\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$	2.0

### 1.3 $\text{CsI}_x/\text{NL}$ 复合材料的表征

取  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  样品于液氮中脆断, 取其纵切面并喷金后使用 Nova NanoSEM450 型场发射扫描电子显微镜 (HESEM, 美国赛默飞公司) 观察复合材料的纤维形貌并分别对胶原纤维及胶原纤维束进行元素 Mapping 分析, 观察 Cs 和 I 元素在皮革胶原纤维的多层级结构中的分散状态。分别使用 ESCALAB Xi+X 型射线光电子能谱仪 (XPS, 美国赛默飞公司) 及 Philips X'Pert X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学) 对  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  进行物性分析, 其中 XRD 使用  $\text{Cu K}\alpha$  射线 ( $\lambda=0.15419 \text{ nm}$ ), 扫描范围为  $20^\circ\text{--}80^\circ(2\theta)$ , 扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ ; XPS 激发源采用  $\text{Al K}\alpha$  射线 ( $h\nu=1486.6 \text{ eV}$ ), 分析室真空度  $8\times 10^{-10} \text{ Pa}$ , 加速电压为  $15 \text{ kV}$ , 电流为  $10 \text{ mA}$ , 全谱的能量扫描范围为  $0\text{--}1000 \text{ eV}$ , 步长为  $1.0 \text{ eV}$ 。

### 1.4 热力学计算

天然皮革与  $\text{Cs}^+$  和  $\text{I}^-$  的相互作用方式使用 Gaussian 09 A.02 软件进行理论计算。 $\text{Cs}^+$  和  $\text{I}^-$  在水

溶液中的存在形式使用 Visual MINTEQ 3.1 软件进行模拟计算<sup>[23]</sup>。进行热力学研究时, 分别以封闭 N 端和 C 端的酸性氨基酸 (天冬氨酸 (Asp) 和谷氨酸 (Glu)) 和碱性氨基酸 (赖氨酸 (Lys) 和精氨酸 (Arg)) 作为胶原蛋白侧链羧基和氨基的模拟物<sup>[17,24]</sup>, 并分别与  $\text{Cs}^+$  和  $\text{I}^-$  建立反应物模型。运用密度泛函理论 (DFT) 中的 B3 LYP 泛函优化胶原蛋白模拟物、Cs、I 及其反应物的几何构型, 分析  $\text{Cs}^+$ 、 $\text{I}^-$  与胶原纤维的作用方式, 并根据热力学参数计算反应的吉布斯自由能变化 ( $\Delta G$ ,  $\text{kJ/mol}$ ) 分析体系的热力学稳定性。其中, C、H、O、N 使用 6-31 g(d) 基组, Cs、I 使用赝势基组 LanL2 DZ<sup>[25]</sup>, 最终体系的吉布斯自由能变化使用下式计算:

$$\Delta G = G(A+B) - G(A) - G(B) \quad (1)$$

其中: A+B 为氨基酸与高 Z 元素离子形成的反应物体系; A 为胶原蛋白模拟物; B 为 Cs 或 I。

### 1.5 $\text{CsI}_x/\text{NL}$ 复合材料的屏蔽性能测试

本文探究了  $\text{CsI}_x/\text{NL}$  对不同能量 X 射线的屏蔽性能。CF320 X 型 (Gulmay Ltd., UK) X 射线发生器在  $20\text{--}150 \text{ kV}$  (有效光子能量为  $16\text{--}118 \text{ keV}$ )<sup>[17]</sup> 的管电压下产生 X 射线, 管电流固定为  $6 \text{ mA}$ , 测试时间为  $30 \text{ s}$ , 经屏蔽后剩余的 X 射线剂量采用 UNIDOS E 型电离辐射空气比释动能装置 (PTW, Germany) 测定。测定材料的 X 射线屏蔽性能时, 样品与 X 射线源距离  $80 \text{ cm}$ , X 射线探测器与样品的距离为  $20 \text{ cm}$ <sup>[20]</sup>。防护材料的 X 射线屏蔽性能分别用衰减效率 (AE) 和质量衰减系数 (Mass attenuation coefficient,  $\mu_m$ ,  $\text{cm}^2/\text{g}$ ) 来表示, 并根据下式进行计算:

$$AE = \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad (3)$$

其中： $I$  是穿透剂量； $I_0$  是入射剂量 (mGy/s)； $\mu$  为复合材料的线性衰减系数 ( $\text{cm}^{-1}$ )； $\rho$  为复合材料密度 ( $\text{g/cm}^3$ )。

## 1.6 CsI<sub>x</sub>/NL的物理性能测试

使用 Autopore IV 9500 型压汞仪 (美国麦克公司) 分别测定 NL、 $\text{CsI}_{0.5}/\text{NL}$ 、 $\text{CsI}_{1.0}/\text{NL}$  及  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  的密度。使用 GT-7005-E 型透水汽性测定仪 (高铁检测仪器公司) 测试 NL、 $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  及商用铅衣的透水汽性。材料的抗张强度和撕裂强度分别根据轻工行业标准 QB/T 2710—2018<sup>[26]</sup> 使用 AI-7000S 型撕裂载荷和拉伸试验机 (高铁检测仪器公司) 进行测定，并将上述测试结果与 GB/T 16757—2016

辐射防护服国家标准<sup>[27]</sup>进行对比。

## 2 结果与分析

## 2.1 $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ 物性分析

通过“溶液浸渍-溶剂脱除”策略<sup>[17]</sup>，可将 CsI 快速且均匀地负载到天然皮革纤维上，制得不同负载量的 CsI/NL 复合 X 射线屏蔽材料。

图 2 为 NL 和  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  复合材料的 XRD 图谱和 XPS 图谱。如图 2(a) 所示, 通过对 NL 及  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  复合材料进行 XRD 分析发现, NL 仅在  $2\theta=25^\circ$  左右存在一个较宽的衍射峰, 这是胶原纤维的非晶态聚合物相的特征衍射峰<sup>[28]</sup>; NL 负载了 CsI 后,  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  复合材料的 XRD 衍射峰与 CsI 晶体的衍射峰一致 (JCPDS#06-0311), 计算其平均晶体尺寸为 33 nm, 由于晶体粒径较小, 其衍射峰强度较弱。说明使用有机溶剂梯度脱除的方法能够在 CsI 快速结晶的同时控制其较小的晶体尺寸, 从

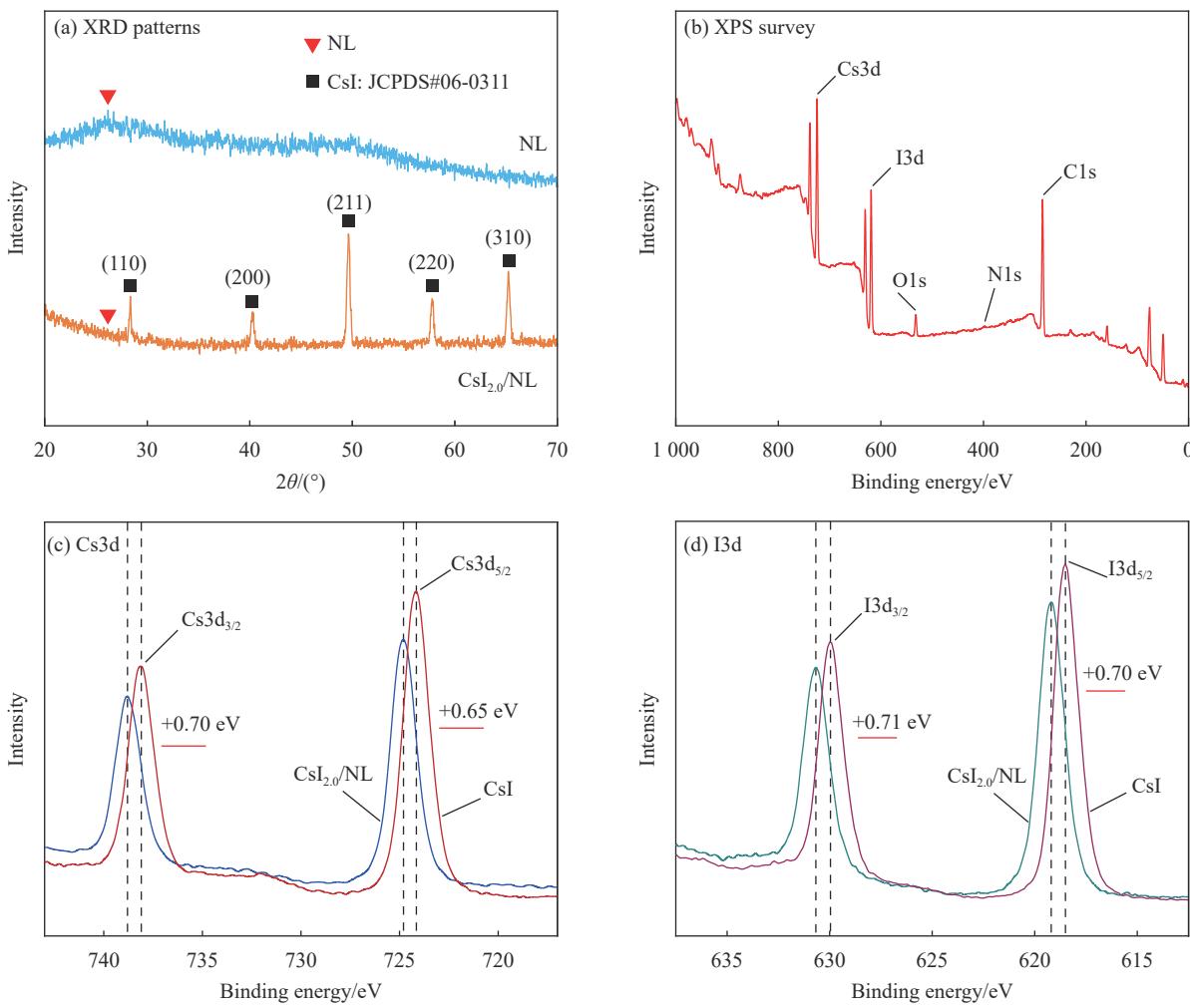


图2 (a) NL 和  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  的XRD图谱; (b)  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  的XPS全谱图; (c)  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  及  $\text{CsI}$  中的Cs3d精细图谱; (d)  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  及  $\text{CsI}$  中的I3d精细图谱

Fig. 2 (a) Typical XRD patterns of NL and  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ ; (b) XPS survey of  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ ; (c) Cs3d high resolution XPS spectra of CsI and  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ ; (d) I3d high resolution XPS spectra of CsI and  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$

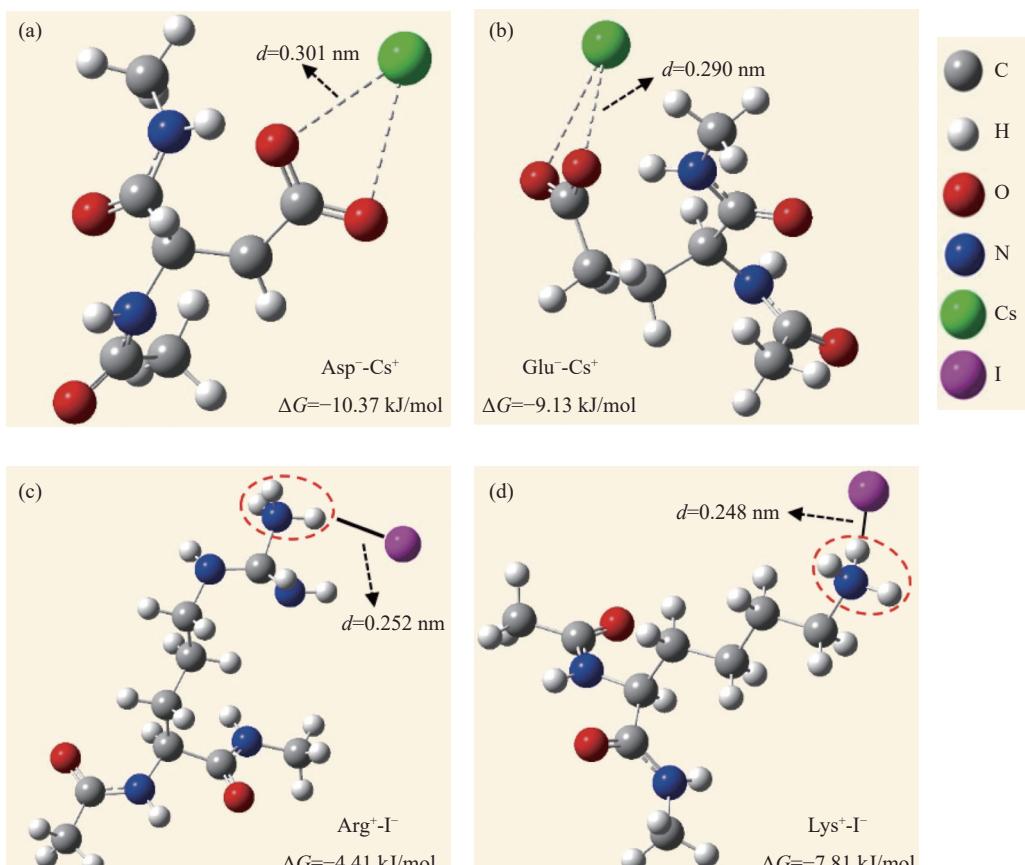
而有利于使其更加均匀地分散在 NL 的纤维表面。此外, 通过 XPS 能谱对  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  的元素组成进行分析, 复合材料的 XPS 全谱图如图 2(b) 所示, 可以看到除了天然皮革基材中的 C、N、O 元素显示出较强的峰以外, 复合材料中还存在  $\text{Cs3d}$  和  $\text{I3d}$  峰, 进一步说明了  $\text{CsI}$  被成功地负载到了天然皮革中。为了证明  $\text{CsI}$  能够在皮革的胶原纤维上稳定存在, 对复合材料中  $\text{Cs3d}$  和  $\text{I3d}$  的高分辨能谱图进行分析并与  $\text{CsI}$  进行对比, 可以看到, 复合材料中的 I 和 Cs 分别检测到了双峰, 其中  $\text{I3d}_{3/2}$  和  $\text{I3d}_{5/2}$  的结合能分别为 630.7 eV 和 619.2 eV, Cs 元素的  $\text{Cs3d}_{3/2}$  和  $\text{Cs3d}_{5/2}$  双峰的结合能分别为 738.8 eV 和 724.8 eV。与  $\text{CsI}$  相比,  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  复合材料中  $\text{Cs3d}$  及  $\text{I3d}$  的结合能均发生了偏移, 说明 Cs 和 I 分别与胶原纤维上的活性基团发生了结合, 从而被稳定在天然皮革内部。

## 2.2 热力学计算

为了探究  $\text{Cs}^+$  及  $\text{I}^-$  与胶原蛋白氨基酸侧链上活

性基团的相互作用方式, 以封闭 C 端和 N 端的胶原蛋白中的天冬氨酸 (Asp)、谷氨酸 (Glu) 两种酸性氨基酸及精氨酸 (Arg)、赖氨酸 (Lys) 两种碱性氨基酸作为模拟物, 分别对 4 种氨基酸模拟物、 $\text{Cs}^+$  和  $\text{I}^-$  及其产物使用 Gaussian 09 A.02 软件进行几何构型优化, 确定胶原蛋白的活性基团与高 Z 元素离子的作用方式, 并根据热力学参数计算反应的  $\Delta G$ , 探究反应体系的热力学稳定性。

通过 Visual MINTEQ 3.1 软件分别计算了  $\text{Cs}^+$  及  $\text{I}^-$  在  $\text{pH}=3.8\sim 4.2$  范围内的存在形态, 如图 3 所示。结果表明, 在  $\text{CsI}$  溶液中,  $\text{Cs}^+$  及  $\text{I}^-$  均没有水合离子形态, 而仅以  $\text{Cs}^+$  及  $\text{I}^-$  形式存在, 故直接将其用于后续热力学计算。图 3(a) 和图 3(b) 分别为经过优化的  $\text{Asp}^-$ - $\text{Cs}^+$  及  $\text{Glu}^-$ - $\text{Cs}^+$  体系的几何构型及其吉布斯自由能的变化, 通过计算, 从图中可以看到,  $\Delta G_{\text{Asp}^--\text{Cs}^+}$  与  $\Delta G_{\text{Glu}^--\text{Cs}^+}$  均小于 0, 说明  $\text{Cs}^+$  可以自发的与天冬氨酸和谷氨酸侧链的羧基发生静电相互作用, 从而导致反应体系的能量降低, 因



$d$ —Bond length (nm);  $\Delta G$ —Gibbs free energy change (kJ/mol)

图 3 (a) 天冬氨酸 (Asp) 与  $\text{Cs}^+$  的相互作用; (b) 谷氨酸 (Glu) 与  $\text{Cs}^+$  的相互作用; (c) 精氨酸 (Arg) 与  $\text{I}^-$  的相互作用; (d) 赖氨酸 (Lys) 与  $\text{I}^-$  的相互作用

Fig. 3 (a) Interactions between aspartic acid ( $\text{Asp}^-$ ) and  $\text{Cs}^+$ ; (b) Interactions between glutamic acid ( $\text{Glu}^-$ ) and  $\text{Cs}^+$ ; (c) Interactions between arginine ( $\text{Arg}^+$ ) and  $\text{I}^-$ ; (d) Interactions between lysine ( $\text{Lys}^+$ ) and  $\text{I}^-$

此增加了体系的热力学稳定性。**图3(c)**和**图3(d)**分别经过 Gaussian 09 A.02 软件优化的  $\text{Arg}^+ \text{I}^-$  和  $\text{Lys}^+ \text{I}^-$  体系的几何构型及其吉布斯自由能的变化, 可以看到,  $|\Delta G_{\text{Arg}^+ \text{I}^-}|$  与  $|\Delta G_{\text{Lys}^+ \text{I}^-}|$  均小于 0 且二者的  $|\Delta G|$  小于  $|\Delta G_{\text{Asp}^- \text{Cs}^+}|$  与  $|\Delta G_{\text{Glu}^- \text{Cs}^+}|$ , 因此, 带正电荷的 Arg 和 Lys 上的侧链氨基也可以自发的与 I<sup>-</sup> 通过静电吸引而结合, 尽管其  $|\Delta G|$  较低, 但是仍然可以稳定 I<sup>-</sup>, 使体系的稳定性提高。因此, 与合成高分子材料不同的是, 高 Z 元素与胶原纤维不存在由于界面相容性差而产生的负载不稳定的问题, 相反, 天然皮革可以通过其胶原分子侧链上的活性官能团与铯离子和碘离子结合, 从而将碘化铯稳定地负载到胶原纤维上。

### 2.3 $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ 的微观形貌及元素分布

研究表明, 高 Z 元素在材料中的分散状态对

于屏蔽材料的防护性能具有重要影响<sup>[17]</sup>。因此, 使用 SEM 及元素 Mapping 分析了 Cs 及 I 在 NL 的多层级结构的分布情况。**图4(a)** 为  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  复合材料纵截面 SEM 及 Cs、I 元素 Mapping 图, 可以看到 Cs 和 I 元素均匀分布在天然皮革中。进一步对 Cs 和 I 元素在纤维束及纤维上的分布状态进行分析, 如**图4(b)** 及**图4(c)** 所示, 负载 CsI 后, 胶原纤维及胶原纤维束的形貌没有发生明显的变化, 且 Cs 及 I 元素信号均沿着胶原纤维(束)呈轴向且较均匀的分布, 说明 Cs 和 I 元素在纤维束及纤维上良好的分散状态, 这种高度均匀的分散将增加 X 射线在材料中的漫反射<sup>[29]</sup>, 增加 X 射线与高 Z 元素的碰撞次数和几率, 从而提高了复合材料对 X 射线光子能量的衰减和吸收, 增强了复合材料的 X 射线屏蔽性能。此外, 得益于较小的晶体尺

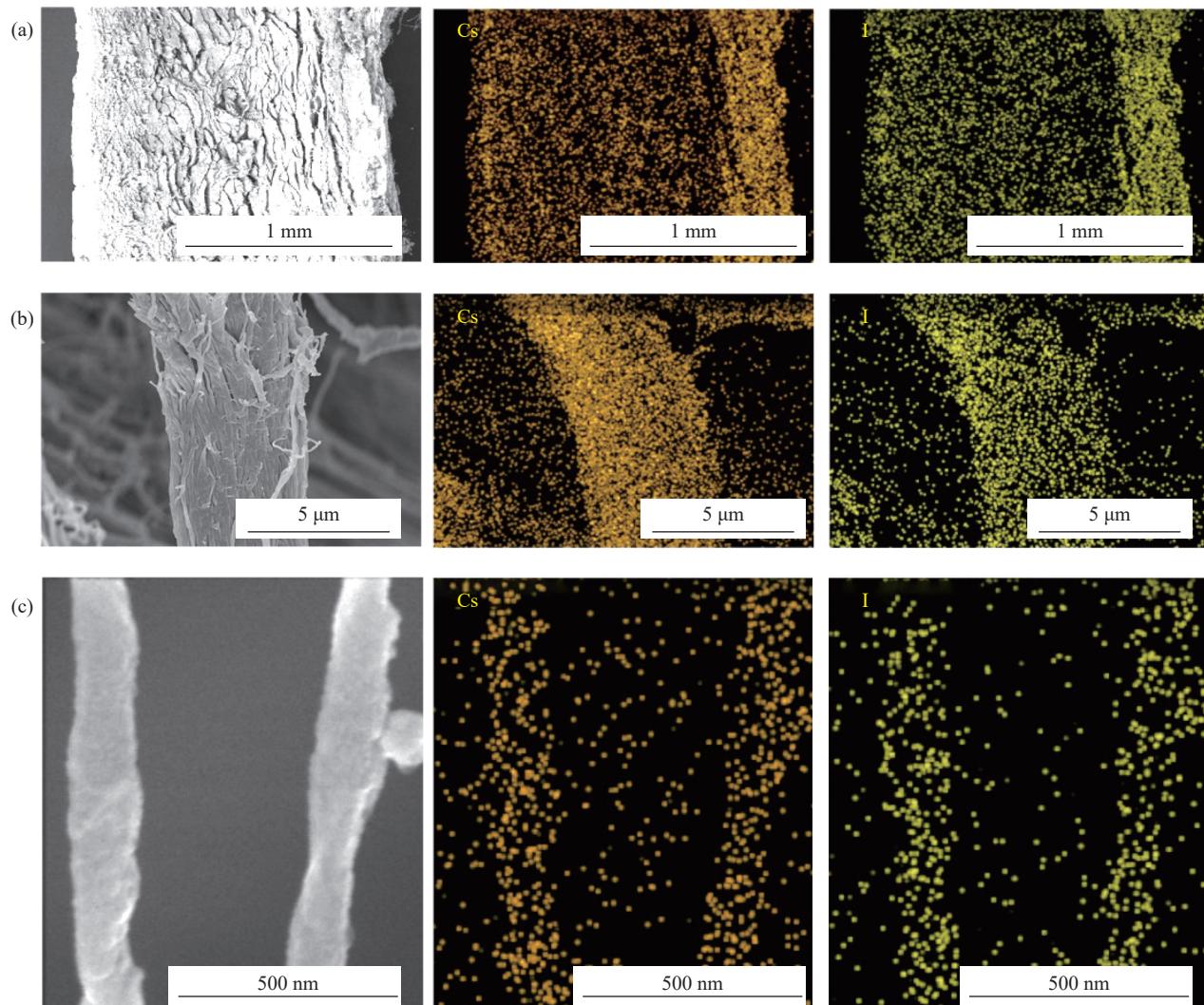


图 4 (a)  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  纵截面 SEM 及 Mapping 图; (b)  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  纤维束 SEM 及 Mapping 图; (c)  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  纤维 SEM 及 Mapping 图

Fig. 4 (a) Longitudinal section SEM and Mapping images of  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ ; (b) SEM and Mapping images of  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  fiber bundles;  
(c) SEM and Mapping images of  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  collagen fibrils

寸，在复合材料纤维的各层级结构中，均未发现有明显的CsI晶体的堆积现象，进一步说明了CsI能够在天然皮革中均匀的分散。

#### 2.4 $\text{CsI}_x/\text{NL}$ 的 X 射线屏蔽性能

根据国家标准 GB/T 16757—2016<sup>[27]</sup>，如果防护材料的射线屏蔽效果能够达到 0.25 mm 铅板 (54.7 mmol Pb/cm<sup>3</sup>) 的屏蔽效率，则该材料可以作为一种有潜力的 X 射线防护材料。因此，采用 0.25 mm 铅板作为对比对  $\text{CsI}_x/\text{NL}$  复合材料的 X 射线屏蔽性能进行评价，如图 5 所示。首先考察了不同 CsI 负载量的复合材料在光子能量为 16~118 keV 之间的屏蔽效率，结果如图 5(a) 所示，可以看到，未负载 CsI 的天然皮革即使在 16 keV 的光子能量下，其屏蔽效率仍低于 20%，当光子能量大于 33 keV 时，屏蔽效率几乎为 0，这是由于天然皮革本身不含高 Z 元素且其密度比较低，而

防护材料的衰减系数与其密度及所含元素原子序数的 3 次方成正比<sup>[30]</sup>，因此，未负载 CsI 的天然皮革基本不具备 X 射线屏蔽能力。而负载 CsI 后，天然皮革被赋予了 X 射线屏蔽功能，且随着 CsI 负载量的增加，复合材料的屏蔽性能提高，这是由于 X 射线光子与高 Z 元素的碰撞次数和碰撞概率增加，提高了对光子能量的衰减能力。对于  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  复合材料，当其厚度为 1.5 mm 时，对低能量段 X 射线 (16~48 keV) 的屏蔽效率高于 80%，对中能量 X 射线 (65 keV) 的屏蔽效率仍达到 60% 以上。此外，在所测试的光子能量范围内，复合材料的屏蔽效率随着光子能量的增加而降低，这是由于高 Z 元素对射线的衰减能力主要与其核外 K 层电子的结合能 (K 吸收边) 有关，当入射光子能量越接近其 K 吸收边时，其质量衰减系数越大，光电效应发生概率最大，而随着光子能量的增加，

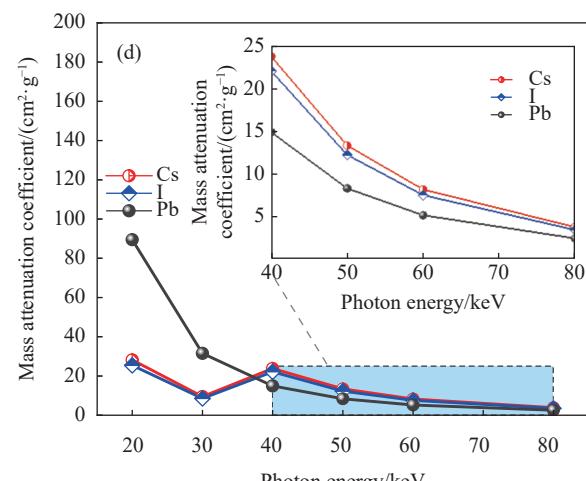
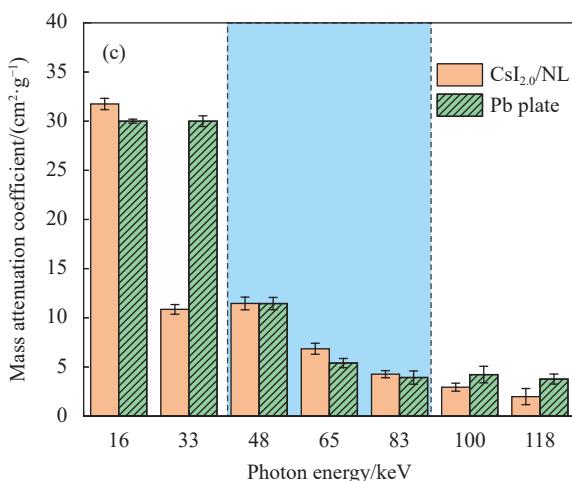
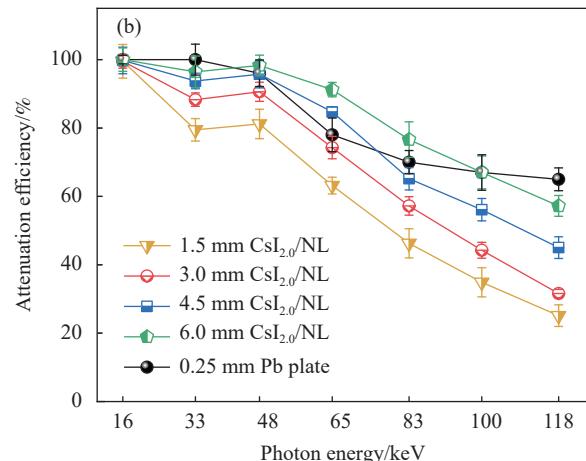
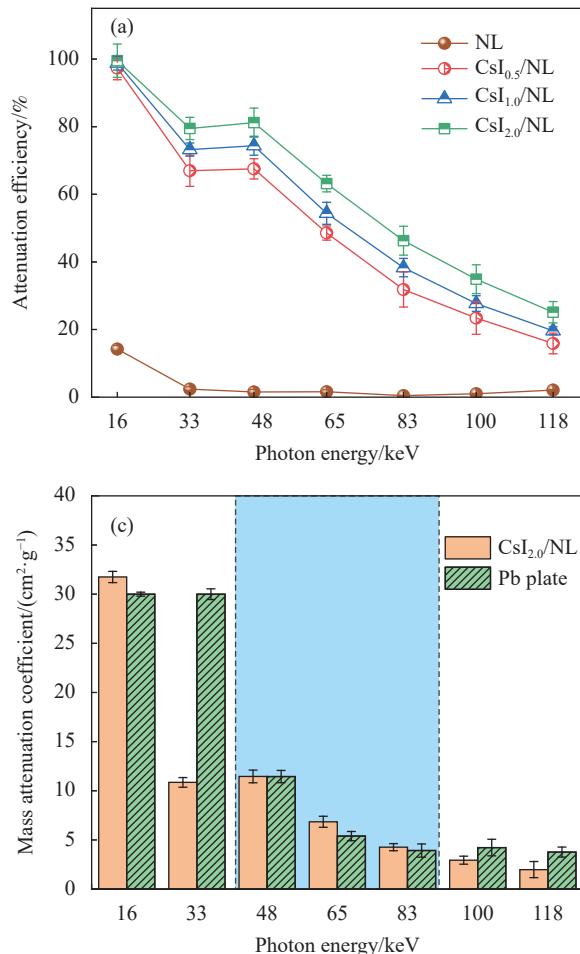


图 5 (a) 不同 CsI 负载量的  $\text{CsI}_x/\text{NL}$  复合材料的屏蔽效率；(b) 不同厚度的  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  复合材料的屏蔽效率；(c)  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  的质量衰减系数；(d) NIST 数据库中 Cs、I 和 Pb 的质量衰减系数

Fig. 5 (a) Attenuation efficiency of  $\text{CsI}_x/\text{NL}$  contained different CsI concentrations; (b) Attenuation efficiency of  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  with different thickness; (c) Mass attenuation coefficient of  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ ; (d) Mass attenuation coefficient of Cs, I and Pb from NIST database

由于远离了高Z元素的K吸收边, 光电效应发生概率迅速减少<sup>[20]</sup>, 因此, 随着入射X射线能量的增大, 复合材料的屏蔽效率下降。此外, 研究了 $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ 复合材料的厚度对其屏蔽性能的影响(图5(b)), 可以看到, 随着材料厚度的增加, 复合材料的屏蔽效率增加, 这是由于增加材料厚度使在光子的传输路径中高Z元素的有效原子数量增加<sup>[31]</sup>, 光子与高Z元素的碰撞次数增加, 产生了更多的射线衰减和吸收。当 $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ 厚度由1.5 mm增加至4.5 mm时, 其对低能量段X射线(16~48 keV)的屏蔽效率达到95%以上, 对中能量X射线(65 keV)的屏蔽效率达到85%以上且优于铅板。此外, 6.0 mm  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ 复合材料对高能量段(83~118 keV)X射线的屏蔽效率仍可达到60%以上, 在中能量段内(48~83 keV)的屏蔽效率已经超过0.25 mm的铅板。

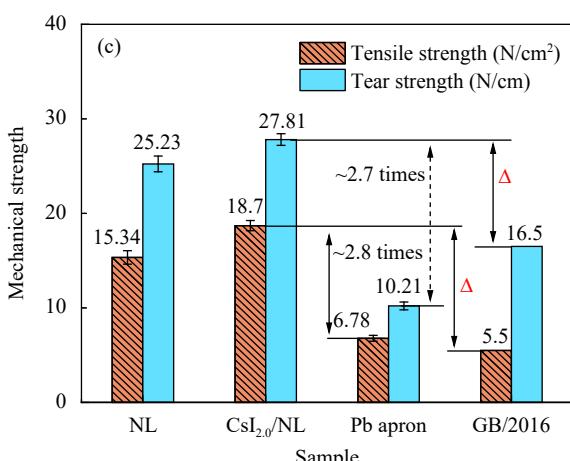
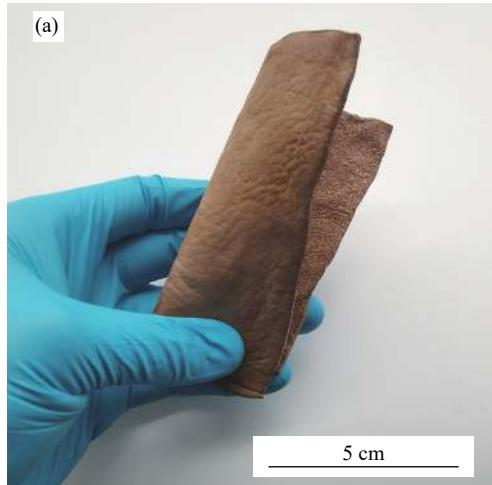


图6 (a)  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ 复合材料的数码照片; (b) NL、 $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ 、铅衣及铅板的密度; (c) NL、 $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ 、铅衣及铅衣的复合材料的力学强度; (d) NL、 $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ 及铅衣的透水汽性

计算 $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ 复合材料的质量衰减系数(图5(c))发现, 在光子能量为33 keV时, 铅板的质量衰减系数高于 $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ , 通过NIST数据库可知, 在20~35 keV的光子能量范围内, Pb的质量衰减系数高于Cs及I元素(图5(d))。而由于Pb的K吸收边为88 keV, 在中能量段X射线范围内(48~83 keV)存在弱吸收区<sup>[32]</sup>, 在此范围内Cs及I的质量衰减系数均高于Pb, 因此, 复合材料的质量衰减系数高于铅板, 这与屏蔽效率测试结果一致。

上述结果表明,  $\text{CsI}_x/\text{NL}$ 复合材料对于中低能量的X射线具有优异的屏蔽性能, 通过适当增加天然皮革中高Z元素负载量及复合材料的厚度, 可以获得性能优于0.25 mm铅板的理想防护材料。

## 2.5 $\text{CsI}_x/\text{NL}$ 的物理性能

本文进一步测试了 $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ 的力学性能和透水汽性, 如图6所示。图6(a)为通过“溶液浸渍-

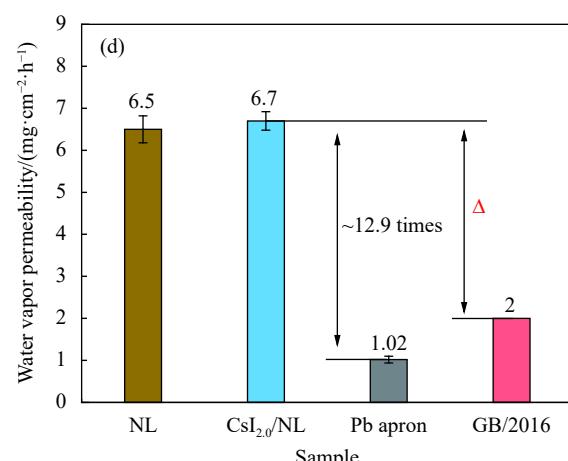
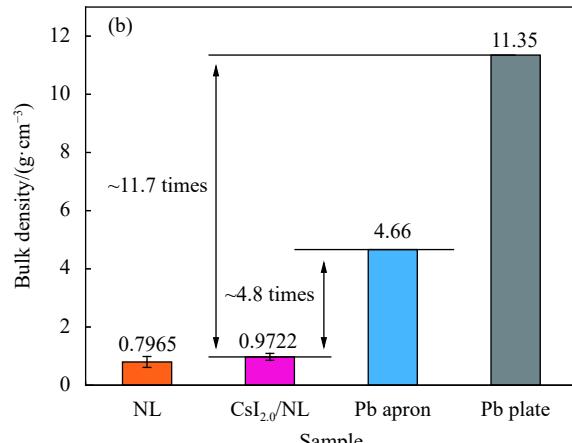


Fig. 6 (a) Digital photograph of the  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  compound; (b) Bulk density of NL,  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ , Pb apron and Pb plate; (c) Mechanical strength of NL,  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ , Pb apron and GB/2016; (d) Water vapor permeability of NL,  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ , Pb apron and GB/2016

溶剂脱除”策略制备的  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  复合 X 射线屏蔽材料, 可以看到复合材料较好地保持了天然皮革优异的柔软度, 可以随意弯曲或折叠, 具有优异的可穿戴性。图 6(b) 为  $\text{NL}$ 、 $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$ 、商用铅衣和铅板的密度。与  $\text{NL}$  相比, 负载  $\text{CsI}$  后, 复合材料的密度稍有增加, 但是仍保持较低的密度, 仅为铅衣密度的 20.9% 及铅板密度的 8.6%, 这表明天然皮革基射线屏蔽材料具有质轻的优势。此外, 考察了  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  复合材料的力学性能和透水汽性。如图 6(c) 所示,  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  的抗张强度及撕裂强度分别是商用铅衣的 2.8 倍和 2.7 倍, 且均优于国家标准中对 X 射线防护服的力学性能的要求。如图 6(d) 所示,  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  复合材料仍然保持了天然皮革优异的透水汽性, 约是商用铅衣的 12.9 倍, 同时高于国家标准中对可穿戴防护服透水汽性能的要求。此外, 由于  $\text{CsI}$  易吸潮, 后续可使用聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 对复合材料进行防水处理, 以保证其长期使用性能。

上述研究结果表明, 以天然皮革为基材构建的 X 射线防护材料, 不仅具有柔软、质轻、便捷的优势, 负载高 Z 元素后, 仍能保持天然皮革优异的力学性能和透水汽性能, 均高于商用铅服并且符合国家标准中对防护服各项性能的要求。

### 3 结论

(1) 复合材料的物性分析表明,  $\text{Cs}$  及  $\text{I}$  被成功引入到胶原纤维的多层级结构中并通过与其活性基团发生静电相互作用而在天然皮革 ( $\text{NL}$ ) 内部实现了均匀且稳定的分散和负载。

(2) X 射线防护性能研究表明,  $\text{CsI}_x/\text{NL}$  复合材料对于中低能量的 X 射线具有良好的屏蔽性能, 4.5 mm 的  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  复合材料对低能量段 X 射线的屏蔽效率达到 95% 以上, 对中能量 X 射线的屏蔽效率仍可达到 85% 以上, 接近甚至优于铅板。

(3) 复合材料具有优异的物理性能和可穿戴性,  $\text{CsI}_{2.0}/\text{NL}$  的密度仅为铅板的 8.6%, 其力学性能和透水汽性均满足国家标准对 X 射线防护服的性能参数要求, 并且优于商用铅衣。

(4) 该复合材料质轻、便捷且能够较好的兼顾射线防护性能和力学性能。此外, 复合材料具有成本低的优势, 是一种具有潜在工程应用前景的可穿戴 X 射线防护复合材料。

### 参考文献:

[1] LU L, SUN M, LU Q, et al. High energy X-ray radiation

sensitive scintillating materials for medical imaging, cancer diagnosis and therapy[J]. *Nano Energy*, 2021, 79: 105437.

- [2] LI J, ZHAO G, TAO Y, et al. Multi-task contrastive learning for automatic CT and X-ray diagnosis of COVID-19[J]. *Pattern Recognition*, 2021, 114: 107848.
- [3] 张钦, 汪明主, 秦思, 等. 基于 X 射线的异形烟烟包缺支检测系统[J]. *包装与食品机械*, 2021, 39(5): 84-88.
- ZHANG Qin, WANG Mingzhu, QIN Si, et al. Detection system of the shortage of cigarettes of special-shaped packets based on X-ray[J]. *Packaging and Food Machinery*, 2021, 39(5): 84-88(in Chinese).
- [4] WEI H, HUANG J. Halide lead perovskites for ionizing radiation detection[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1066.
- [5] DANKAR I, HADDARAH A, OMAR F E, et al. Characterization of food additive-potato starch complexes by FTIR and X-ray diffraction[J]. *Food Chemistry*, 2018, 260: 7-12.
- [6] AKHILA P P, SUNOOJ K V, AALIYA B, et al. Application of electromagnetic radiations for decontamination of fungi and mycotoxins in food products: A comprehensive review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 114: 399-409.
- [7] 盛立志, 郑伟, 苏桐, 等. “天枢II号” X 射线脉冲星导航动态模拟系统及实验验证[J]. *航空学报*, 2022, 43(X): 526656.
- SHENG Lizhi, ZHENG Wei, SU Tong, et al. Ground test bench for X-ray pulsar navigation dynamic simulation[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2022, 43(X): 526656(in Chinese).
- [8] 印俊秋, 刘云鹏, 汤晓斌. 基于仿脉冲星 X 射线信标的航天器定位方法研究[J]. *航空学报*, 2023, 44(3): 526596.
- YIN Junqiu, LIU Yunpeng, TANG Xiaobin. Spacecraft positioning method based on pulsar-like X-ray beacon[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2023, 44(3): 526596(in Chinese).
- [9] LEE N, CHOI S H, HYEON T. Nano-sized CT contrast agents[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(19): 2641-2660.
- [10] SINGH V K, SEED T M. A review of radiation countermeasures focusing on injury-specific medicinals and regulatory approval status: Part I. Radiation sub-syndromes, animal models and FDA-approved countermeasures[J]. *International Journal of Radiation Biology*, 2017, 93(9): 851-869.
- [11] International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans[M]. Lyon: WHO Press, 2012: 100D.
- [12] 刘波, 李运波. 聚合物基 X 射线屏蔽复合材料研究进展[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(7): 21-23.
- LIU Bo, LI Yunbo. Research advance of X-ray radiation shielding polymer composite[J]. *New Chemical Materials*, 2011, 39(7): 21-23(in Chinese).
- [13] KALKORNSURAPRANEE E, KOTHAN S, INTOM S, et al.

- Wearable and flexible radiation shielding natural rubber composites: Effect of different radiation shielding fillers[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2021, 179: 109261.
- [14] YU L, YAP P L, SANYOS A, et al. Lightweight bismuth titanate ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) nanoparticle-epoxy composite for advanced lead-free X-ray radiation shielding[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(7): 7471-7478.
- [15] 黄云刚, 黄维龙, 洪浩群, 等. 界面改性对聚丙烯-玻璃纤维复合材料力学性能影响[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(7): 3157-3166.
- HUANG Yungang, HUANG Weilong, HONG Haoqun, et al. Effect of interface modification on mechanical properties of polypropylene-glass fiber composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(7): 3157-3166(in Chinese).
- [16] 肖何, 陈藩, 刘寒松, 等. 国产ZT7 H碳纤维表面状态及其复合材料界面性能[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(8): 2554-2567.
- XIAO He, CHEN Fan, LIU Hansong, et al. Surface state of domestic ZT7 H carbon fiber and interface property of composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(8): 2554-2567(in Chinese).
- [17] WANG Y P, DING P P, XU H, et al. Advanced X-ray shielding materials enabled by the coordination of well-dispersed high atomic number elements in natural leather[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(17): 19916-19926.
- [18] 何建洪, 孙勇, 段永华, 等. 射线与中子辐射屏蔽材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2011, 25(18): 347-351.
- HE Jianhong, SUN Yong, DUAN Yonghua, et al. Research progress of ray and neutron radiation shielding materials[J]. *Materials Reports*, 2011, 25(18): 347-351(in Chinese).
- [19] LIAO X P, SHI B. Adsorption of fluoride on Zi impregnated collagen fiber[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39: 4628-4632.
- [20] 李倩, 丁平平, 廖学品, 等. 稀土-天然皮革可穿戴X射线防护材料的合成及性能[J]. *物理化学学报*, 2021, 37(10): 2001046.
- LI Qian, DING Pingping, LIAO Xuepin, et al. Preparation of a rare earth natural leather X-ray protection material and its properties[J]. *Acta Physico-Chemica Sinica*, 2021, 37(10): 2001046(in Chinese).
- [21] CARSOTE C, SENDREA C, MICU M C, et al. Micro-DSC, FTIR-ATR and NMR MOUSE study of the dose-dependent effects of gamma irradiation on vegetable-tanned leather: The influence of leather thermal stability[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2021, 189: 109712.
- [22] TANG Y, ZHOU J, GUO J, et al. Irradiation-stable hydrous titanium oxide-immobilized collagen fibers for uranium removal from radioactive wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 283: 112001.
- [23] 韩威妹, 王力, 张文华, 等. Visual Minteq软件模拟研究硫酸铝鞣液中铝形态[J]. *皮革科学与工程*, 2015, 25(2): 5-8.
- HAN Weimo, WANG Li, ZHANG Wenhua, et al. Visual minteq modeling research on aluminum sulfate tanning liquors[J]. *Leather Science and Engineering*, 2015, 25(2): 5-8(in Chinese).
- [24] PU S Z, WANG Y N, HE Q, et al. Molecular level understanding of the role of aldehyde in vegetable-aldehyde-collagen cross-linking reaction[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2012, 112(16): 2832-2839.
- [25] ZHANG X, ZHANG P, WENG Y G, et al. Intracation and interanion-cation charge-transfer properties of tetrathiafulvalene-bismuth-halide hybrids[J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(17): 11113-11122.
- [26] 中国轻工业联合会. 皮革 物理和机械试验 抗张强度和伸长率的测定: QB/T 2710—2018[S]. 北京: 中国轻工业出版社, 2018.
- China National Light Industry Council. Leather—Physical and mechanical tests—Determination of tensile strength and percentage extension: QB/T 2710—2018[S]. Beijing: China Light Industry Press, 2018(in Chinese).
- [27] 中国国家标准化管理委员会. 防护服装 X射线防护服: GB/T 16757—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Protective clothing X-ray protective clothing: GB/T 16757—2016[S]. Beijing: China Standards Press, 2016(in Chinese).
- [28] WU H, ZHUO L, HE Q, et al. Heterogeneous hydrogenation of nitrobenzenes over recyclable Pd(0) nanoparticle catalysts stabilized by polyphenol-grafted collagen fibers[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 366(1): 44-56.
- [29] LIU C, HUANG X, ZHOU J, et al. Lightweight and high-performance electromagnetic radiation shielding composites based on a surface coating of Cu@Ag nanoflakes on a leather matrix[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(5): 914-920.
- [30] LUSIC H, GRINSTAFF M W. X-ray computed tomography contrast agents[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 113(3): 1641-1666.
- [31] KIM Y, PARK S, SEO Y. Enhanced X-ray shielding ability of polymer-nonleaded metal composites by multilayer structuring[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(22): 5968-5973.
- [32] SHEN Y, LIAO X P, SHI B, et al. Research on the high performance of Gamma-ray shielding materials based on natural leather[J]. *Journal of Leather Science and Engineering*, 2022, 4(1): 15.