

## 知识介绍

# 高分子材料在防氚渗透领域的应用

周元林,付万发,杨文彬,宋开平,付万贵

(西南科技大学材料科学与工程学院,四川 绵阳 621010)

**摘要:**高分子材料在氚工艺和氚防护中有重要应用。介绍了氚的危害和防氚渗透高分子材料的研究情况,阐述了氚环境下高分子材料的选择、应用和测试。最后对高分子防氚渗透材料的发展提出了一些建议。

**关键词:**氚;渗透;高分子材料

**中图分类号:**TQ31

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2008)01-0087-04

## Application of polymeric materials in prevention of tritium penetration

ZHOU Yuan-lin, FU Wan-fa, YANG Wen-bin, SONG Kai-ping, FU Wan-gui

(School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** Polymeric materials are important both in tritium technic and personal defence against it. The harm of tritium and the research of polymeric materials for preventing tritium penetration are introduced in this paper, and the selection, application and testing of polymeric materials are expounded. Some advice about the development of polymer materials of preventing tritium permeation is also put forward.

**Key words:** tritium; penetration; polymeric materials

氚( $^3\text{H}$ 或T)是在核武器、聚变能源、氚靶、氚灯、放射性示踪等方面有重要应用。虽然氚放射毒性较低,但氚(氚气、氚水)具备极强的渗透能力,很容易从包容材料中渗透出来,乃至渗入人体内造成伤害。使用适宜的防氚渗透材料,如金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料,将氚阻隔在一定的空间内是必不可少的防氚措施。有机高分子材料具有密度小、柔韧性好、成本低、拆卸更换灵活、使用方便的特点,在某些氚防护场合扮演着不可代替的角色。防氚渗透高分子材料是指应用在氚工艺中直接或间接起到氚包容、氚阻隔、氚防护的一类高分子材料的统称。

## 1 氚的危害及防氚渗透高分子材料的研究目标

氚是具有放射性的昂贵氢同位素,它的渗透不但会造成氚的流失,而且会严重影响材料的使用性能:如造成金属材料的氢脆、肿胀,氚衰变产生氦又会导致材料的氦脆;在氚的 $\beta$ 射线作用下,高分子材料可能发生交联或降解。氚衰变后产生的 $\beta$ 粒子的能量较低,易被皮肤阻挡和吸收,所以氚的外照

射对人体的危害不大;氚对人体的伤害主要体现在氚进入人体后的内照射上,目前对氚的生物危害性研究主要有致癌、遗传、生殖、致畸效应、生长发育和相对生物效能等。氚的氧化物(HTO、DTO或 $\text{T}_2\text{O}$ )的生物危害性比氚气(HT、DT或 $\text{T}_2$ )更大。另外,氚气易燃易爆,氚的大量泄漏可能导致火灾隐患。

氚防护高分子材料的研制一般需要解决以下问题:减缓氚在材料中的渗透;增强材料的抗 $\beta$ 粒子辐射性能( $\beta$ 粒子平均动能为5.7 keV,高于破坏化学键所需能量约1 000倍);降低辐照和氚与材料作用后产生的化学腐蚀;降低氢同位素交换的可能性。实际上,不同的氚环境侧重点有所不同,而且很难找到一种各种性能都非常好的高分子材料。在低氚浓度场合中,可认为“外照射剂量接近于零”,则防氚渗透高分子材料的研究重点应是减缓氚的渗透;在高氚浓度场合中,则需考虑高分子材料的耐辐射性。

## 2 防氚渗透高分子材料的选择和应用

### 2.1 防氚渗透高分子材料的选择依据

氚在分子材料中的渗透是以分子状态通过吸附、溶解、扩散、解吸等过程来完成的,高分子防氚渗

收稿日期:2007-09-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10647143);四川省教育厅自然科学基金(2005C014)资助项目

作者简介:周元林(1963-),男,硕士,硕士生导师,副教授,主要从事辐射防护材料研究,0816-2419570, zhouyuanlin@163.com。

透材料的开发就是要通过适当的措施来减缓这些过程。一些具有气密性、水密性的高分子材料也可以考虑使用到防氙渗透场合中,如 EPR 和 IIR 的渗水性和透气性都较低,耐老化性能也比真空橡胶好,是较好的密封材料<sup>[1]</sup>。实现氙工艺和保证氙安全是高分子材料在氙工艺中的应用目的,以下几类高分子材料可以考虑用作防氙材料:

(1)易结晶型高分子材料。分子链含有极性基团或大分子间易于紧密堆积,常温下有结晶趋向,防氙气体渗透性较好,防氙水渗透性相对较差,如丁腈橡胶、氯丁橡胶、聚氯乙烯、HDPE、PVDC、PVA、EVOH 等。

(2)密集态高分子材料。分子链排列紧密、含有密集侧基团的高聚物阻气、阻水性能较好,如丁基橡胶、异丁橡胶等。

(3)耐辐射高分子材料。分子链中含有苯类基团或双键的高分子聚合物的耐辐射性能较好,如聚酰亚胺、聚氨酯、丁苯橡胶、聚苯乙烯、环氧树脂、聚氨酯等。

(4)低表面能高分子材料。典型的如聚四氟乙烯。如曲治华等测定了 8 种非金属材料,表明聚四氟乙烯吸附、转化、转移氙的能力最低<sup>[2]</sup>。

以上几种类型中的部分材料具有交叉功能,是选用的重点。另外,高分子材料的阻氙气、阻氙水、耐辐射性能与其加工成型过程和所用的添加剂有很大关系,实际应用时还需要进行测试。随着新型材料的出现,一些曾用于氙防护的高分子材料将被摒弃。

## 2.2 高分子材料在氙工艺中的应用

目前针对氙的安全措施有多级材料包容阻隔、通风换气、负压与高空排放、氙的净化、氙浓度监测、个人安全措施等。在氙工艺中一般采用三重包容措施<sup>[3]</sup>:初级包容为直接与放射性介质接触的设备 and 管道系统;次级包容为手套箱及氙包容处理系统;三级包装为建筑物。高分子材料在这些氙防护措施中有重要应用,目前已在氙工艺中有应用的高分子材料有:氯丁橡胶、丁基橡胶、聚酰胺、聚酰亚胺、氟橡胶、硅橡胶、有机玻璃、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚乙烯等。在各种防氙渗透材料中,有机高分子材料的耐辐射、防氙渗透性能是最差的,它的适用温度范围小,而且不易作为结构材料使用,因此高分子材料在氙防护中主要用于配套和辅助材料,可制成防护衣具、防护手套、维修帐篷,或者作为氙装置的次级包装材料以及密封配件(如法兰垫圈、粘接材料等),在

核废料的处理中也使用聚合物材料作为包容系统。按高分子材料在氙技术中与氙接触程度(如氙浓度)和使用目的的不同,可以粗略地分为 3 级:①一级材料:与氙直接接触的高分子材料,如正在研究中的 ICF 聚合物靶丸、氙输送路线中的法兰垫、绝缘材料、密封润滑油、泵油等,一级材料首先要具备一定的耐辐射性能,并且受辐射作用后产生的杂质和腐蚀物要少,其次是满足使用要求,如法兰垫圈要求密封性好;②二级材料:阻隔从储存容器泄漏出来的氙,如氙手套箱的高分子材料配件(如橡胶手套)、防护气衣、设备敷面材料(防氙渗入和损伤)等,二级材料首先要具备较好的阻氙气、阻氙水(气)功能,其次要具备良好的使用性能,如手套和防护衣要柔软、轻便、耐折揉等;③三级材料:其他应用于氙技术中的高分子材料都可以归为三级材料,如护罩、辅助阻隔材料、氙废物处理和包容材料、含氙废气处理的聚合物基疏水催化剂、含氙废水处理的氙交换去除树脂、粘接材料等。

下面是几个应用实例。

### (1)手套箱防氙手套

氙手套箱在氙技术中被广泛使用,是全密封氙操作的典型设备。氙手套箱一般使用由合成橡胶或弹性体树脂制成的长臂手套。武可迁以丁基橡胶、硅橡胶为主体材料,添加防渗透剂,并外覆金属薄膜,研制了 5 层材质复合结构防氙手套,具有较好的防氙效果<sup>[4]</sup>。Mound 实验室采用多层橡胶手套(丁醛橡胶、氯丁橡胶),效果良好<sup>[5]</sup>。

### (2)氙防护气衣

氙防护衣具(气衣、头罩、呼吸器、手套、鞋)可以构成全封闭式个人防护系统。采用高分子材料制成的防氙气衣,要求防氙水、氙气渗透能力强,不易腐蚀和燃烧,并要耐折耐磨,柔软轻便。PE、PVC 和 CR 一般是气衣常用材料。目前也出现了用新工艺、新材料生产的高分子组合材料防护气衣,防氙效果有很大提高。

### (3)ICF(惯性约束核聚变)聚合物激光靶丸

高分子材料在惯性约束聚变(ICF)靶中应用很多,如空心靶丸、靶装配胶、泡沫材料、膜层材料等。ICF 聚合物微球靶丸与玻璃微球靶丸相比具有很大的优越性,是 ICF 研究的热点之一。如中国工程物理研究院核物理与化学研究所从 20 世纪 90 年代初开始 ICF 聚合物微球空心靶丸的研制工作,已经利用微封装技术制备出 PS 空心微球<sup>[6]</sup>。廖其龙等制备了磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PS 磁性复合材料作为靶丸材料<sup>[7]</sup>。

目前也有学者研究的氘、氚取代的聚苯乙烯<sup>[8-9]</sup>,这是一种很有发展前途的靶丸材料。Los Alamos 国家实验室研究了高分子绝缘材料(考察电阻的变化)和 20 种可能用作聚变靶丸材料的高分子材料在氘氚混合物气体中受作后的性能变化<sup>[10]</sup>。

现在典型的 ICF 聚合物靶丸都具有 3 层结构<sup>[11]</sup>,按 PS-PVA-CH 顺序构成组合材料,内部包容着 D、T 等的混合物。PS 层机械强度高,耐辐射性好,起着微球骨架作用。中间是 PVA 层,防止靶丸内的氢同位素向外渗透。最外层是碳氢激光烧蚀层,并起到保护 PVA 层的作用,防止 PVA 吸水潮解和充气时的辐射损伤。

#### (4) 氚废物处理高分子材料

含氚废物处理的思路之一是将其转变为难以扩散的物质,用渗透率低的材料封装储存,利用氚自身的放射衰变逐渐降低其毒性。高分子材料也应用于氚废物处理中,以降低废物中氚浓度或对氚进行阻隔,直接或间接减少氚通过阻隔材料向环境的渗透释放。

含有氚气的空气需经过处理才能向环境中排放,废气脱氚的方法之一是将含氚气体催化氧化成 HTO,用干燥剂吸收、固定。但贵萍等<sup>[12]</sup>研究了使用在制备激光靶手套箱的氚净化系统中的一种大粒径疏水催化剂 Pt-ST/DVB 替代亲水性催化剂 Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的可行性,发现它们的催化效能接近,而 Pt-ST/DVB 比 Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 更具有应用价值。杨勇等<sup>[13]</sup>研究了 Pt-SDB(聚苯乙烯-二乙烯基苯)、Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 种催化剂,利用 4A 分子筛吸附生成的含氚水。杜阳等<sup>[14]</sup>研制了 Pt-PTFE 疏水催化剂,并通过实验研究了其催化效果,表明其具有一定的应用价值。针对低水平氚化水的排放问题,20 世纪 50 年代开始研究利用高聚物官能团上的氢原子与废水中氚的同位素交换进行含氚废水处理技术。潘社奇等<sup>[15]</sup>用国产强酸性苯乙烯阳离子交换树脂与含氚废水进行了氚的同位素交换反应试验,用氚水进行的静态实验模拟,表明交换性能良好,等温交换过程符合 Langmuir 经验式。

核废料的长久安全处置是当前核技术的突出问题之一。氚废物经过前期净化处理后,还需用封装储存。用水泥固化氚化水是长期储存氚废物的一种重要的方法。目前水泥固化法研究的重点是如何提高水泥固化材料的抗氚渗出性能。典型的处理方法是在水泥氚固化体外表面覆盖高分子材料。熊义富等研究对比了裸水泥、沥青涂覆水泥、苯乙烯单体聚

合物浸渍水泥 3 种水泥固化体的物理性能和浸出性能,结果表明,在固化体的抗压性能、抗浸泡性能、抗冻融性能上,苯乙烯单体聚合物浸渍水泥固化体具有明显的优势<sup>[16]</sup>。

### 3 高分子材料的防氚性能测试

#### 3.1 高分子材料的防氚渗透测试

与其他防氚渗透材料类似,高分子材料的氚渗透测试需要测试的数据有溶解系数( $S$ )、扩散系数( $D$ )、渗透率( $\Phi$ ),它们的关系为: $\Phi = D \cdot S$ 。可用于高分子材料的氚渗透测试方法很多,如静态法、动态法;放射法、非放射法;压力测量法、吸附-解吸法、四极质谱法、电离室测量法等。氚含量的测定常用液体闪烁计算法。由于氚具有放射性,易对测试人员造成伤害,故在不同材料的渗透性能对比中,氚渗透测试有时用氢(H)、氘(D)来代替。在 高分子材料中,一般  $\Phi(\text{H}_2) > \Phi(\text{T}_2)$ 。虽然由于氢同位素效应而导致渗透性存在差异,但还是可以为氚在材料中的渗透提供有价值的参照。

山常起等<sup>[17-18]</sup>利用电离室动态放射法测量了含氚气体在一些高分子材料中的渗透率,结果表明丁基橡胶和聚乙烯膜片的氚渗透率相对较小。并总结出:温度升高,渗透率变大;氚在橡胶中的扩散系数大于塑料,而溶解系数相反;同一种高分子材料的氚渗透率与材料厚度无关;不同氢同位素的渗透率存在差异;湿度对氚的渗透影响显著。Sandia 国家实验室设计了一种高灵敏度、利用低含量氚水测量水气在弹性体材料中渗透性的测试设备,并对干燥箱用手套材料的渗透性进行了测试<sup>[19]</sup>。一些学者采用了比较简便的氚渗透放射性测量方法<sup>[5,20]</sup>。

近些年来人们测定了多种高分子材料的防氚渗透性能,取得了很多有价值的的数据,这为氚工艺中高分子材料的选择提供了依据。如张立功等<sup>[20]</sup>测定了几种复合材料的防氚渗透性能,都强于氯丁橡胶。王尚义等测定了氚在 10 多种橡胶材料中的渗透行为,结果表明天然橡胶的氚渗透系数较大,而 74# 氯丁橡胶最小;Littenberg 测定了几种橡胶的渗透系数,结果表明丁基橡胶的阻氚气、氚水性能超过天然橡胶和氯丁橡胶<sup>[5]</sup>。溴化改性 NBR-41 膜片具有较好的防渗透和耐辐射性能<sup>[21]</sup>。也有学者利用氚作为放射性示踪物来测量氢在 高分子材料的渗透性<sup>[22]</sup>。文献<sup>[23]</sup>在室温下测定了氢同位素、甲烷、惰性气体在 TFE 中的渗透率。

### 3.2 高分子材料的耐辐射性能测试

人们一直在寻找耐辐射的防氚渗透高分子材料,并对一些材料进行了测试。聚酰亚胺的抗氚辐照性能较好,在含氚尾气中储存 1 年后其力学性能变化较小;但氘(D)有可能与聚酰亚胺发生了同位素交换反应<sup>[24]</sup>。聚酰亚胺也被研究作用靶丸材料<sup>[25]</sup>。PTFE 常用作氚系统的密封材料,但耐辐射性不好,而且由于含有 F 元素,受辐射作用后可能会产生具有腐蚀性的 HF。黄玮等<sup>[26]</sup>采用低能电子束辐射研究了操作氚系统用密封材料(聚四氟乙烯)的辐射效应,表明 PTFE 受辐射后性能明显变劣。陈桂明等<sup>[27]</sup>研究了一种采用辐射交联加工的新型核辐射防护聚合物基复合材料,其防护性能、机械性能较好。傅依备<sup>[28]</sup>对环氧树脂、聚氨酯泡沫、硅橡胶泡沫、氟橡胶胶黏剂的核辐射效应( $\gamma$  射线或电子束)进行了深入的理论和实验研究。

## 4 展望

防氚渗透材料在核科学技术中尚属新兴概念,为了便于同行业者的交流,建立统一的标准测试方法是十分必要的。同时也应扩大测试范围,完善测试体系,建立一套高分子材料防氚性能档案。为了更好地满足氚防护的要求,需要对现有高分子材料进行氚环境模拟测试和开发新型的防氚高分子材料。鉴于氚环境的复杂性,防氚渗透高分子材料的研究应向复合材料、层合材料、表面改性材料方向发展。

### 参考文献

- [1] 黄远红,胡文军,孰静,等.橡胶密封材料的渗水性和透气性研究[J].橡胶工业,2004,51:176-178.
- [2] 曲治华,王朝清.氚处理设备敷面材料的选择[J].辐射防护,1987,7(6):407-412.
- [3] 董其良,聂兰强,靳巍巍.减少氚内照射的方法[C]//全国职业照射个人剂量监测与评价学术研讨会论文集汇编,太原,2004:165-167.
- [4] 武可迁.氚防护手套的研制与应用[J].橡胶工业,1990,37:610.
- [5] 王尚义,杨述义.氚在橡胶中的渗透[J].辐射防护,1990,10(1):23-29.
- [6] 张林,崔保顺,周兰,等.ICF 靶用单层聚合物空心微球的研究[J].强激光与离子束,1995,7(1):151.
- [7] 廖其龙,卢忠远.惯性约束聚变靶丸材料磁性聚苯乙烯的制备[J].原子能科学技术,2005,39(6):555-558.
- [8] 张继成,王红艳,唐永建,等.氚、氘代聚苯乙烯单体 ab initio 研究[J].物理学报,2002,51(6):1221-1225.
- [9] 张林,游丹,高党忠,等.ICF 氘代固体靶的研制[J].强激光与粒子束,1999,11(5):605-607.
- [10] Ebey P S, Dole J M, Nobile A, et al. Exposure of NIF relevant polymeric samples to deuterium-tritium gas at elevated temperature and pressure [J]. Fusion Science and Technology, 2006, 49(4): 859-864.
- [11] 游丹,李波,林波,等.界面缩聚法 PS-PVA 双层聚合物空心微球的研制[J].强激光与粒子束,2000,12(4):463.
- [12] 但贵萍,曾俊辉,邱咏梅,等. Pt-ST/DVB 疏水催化剂在激光靶制备工艺中的应用研究[J].原子能科学技术,2002,36(4/5):469-471.
- [13] 杨勇,但贵萍,常瑞敏,等.含氚废气处理研究[C]//第七届全国核化学与放射化学学术讨论会论文摘要集,珠海:中国核学会,2005:139.
- [14] 杜阳,但贵萍,杨勇,等. Pt-PTFE 疏水催化剂净化含氚空气中的氚[J].中国工程物理研究院科技年报,2005:286-287.
- [15] 潘希奇,张灏,王东文.低水平氟化水去氚技术.中国工程物理研究院科技年报:科技年报 2003 论文集[M].绵阳:中国工程物理研究院,2003:340-341.
- [16] 熊义富,敬文勇.几种水泥固化体中 HTO 浸出性研究[J].辐射防护,2003,23(2):102-105.
- [17] 山常起,吕延晓.氚及防氚渗透材料[J].北京:原子能出版社,2005:188-189.
- [18] 山常起,林少非,陈庆旺,等.氚在一些弹性材料和聚合材料中渗透率的测量[J].原子能科学技术,1986:227-230.
- [19] Doughty D H. The measurement of water vapor permeability of glove materials using dilute tritiated water [J]. Journal of Nuclear Materials, 1981, 104: 1595-1599.
- [20] 张立功,杨述义.复合防氚材料阻氚性能的测定[J].辐射防护,1989,9(3):208-212.
- [21] Nakagawa T, Yoshida M, Kidokoro K. Development of rubbery materials with excellent barrier properties to H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, and T<sub>2</sub> [J]. Journal of Membrane Science, 1990, 52(3): 263-274.
- [22] Stodilka D O, Kherani N P, Shmayda W T, et al. A tritium tracer technique for the measurement of hydrogen permeation in polymeric materials [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2000, 25 (11): 1129-1136.
- [23] Matsuyama M, Miyake H, Ashida K, et al. Permeation, diffusion and dissolution of hydrogen isotopes, methane and inert gases through/in a tetrafluoroethylene film [J]. Journal of Nuclear Materials, 1982, 110(2/3): 296-300.
- [24] 熊义富,敬文勇,邱志聪.聚酰亚胺的抗氚辐照性能研究[C]//第七届全国核化学与放射化学学术讨论会论文摘要集,珠海:中国核学会,2005:177-178.
- [25] Knight A K, Tsai F-Y, Bonino M J, et al. Suitability of different polyimide capsule materials for use as ICF targets [J]. Fusion Science and Technology, 2004, 45(2): 187-196.
- [26] 黄玮,韩军,许云书,等.聚四氟乙烯密封材料的电子束辐射效应研究[J].原子核物理评论,2006,23(2):180-183.
- [27] 陈桂明,阳能军,董振旗,等.一种新型核辐射防护材料的设计与应用研究[J].核技术,2003,26(10):783-788.
- [28] 傅依备.几种高分子材料的核辐射效应研究[J].材料导报,2003,17(2):4-7. ■