

说明书

一种绿色环保高效阻氡材料及其制备方法

5 技术领域

本发明属于环保材料技术领域，具体地说，涉及一种绿色环保高效阻氡材料及其制备方法。

背景技术

- 10 地下工程由于其安全性和隐蔽性要求，一般修建在具有稳定结构的岩层中，由于这些岩层在早期形成过程中含有部分放射性核素铀及部分钍系核素，这些核素在长期的衰变过程中将释放大量的氡（Rn）。氡无色、无臭、无味，具有放射性。氡是所受天然辐射剂量的主要来源，约占 50% 以上，氡容易吸入人体，氡容易沉积在呼吸道和肺部，放射大量的射线（ α 、 β 、 γ ），
- 15 形成内辐照损伤，长期作用将使细胞发生癌变，导致肺癌。动物实验研究表明，氡的生物学效应主要集中在呼吸道肿瘤、肺纤维化、肺气肿和寿命减少方面。氡是世界卫生组织(WHO)公布的 19 种主要致癌物质之一，是仅次于香烟引起人类肺癌的第二大元凶。国际癌症研究署(IARC)认为氡及其子体是人类的致癌因子，无阈值。氡气贮存在岩层和土壤中，不断地向外释放和
- 20 析出，不同岩层体系的氡气析出量不同，某些矿场中氡水平可以高达 1,000,000 Bq/m³。地下工程由于其特殊性，深地质和稳定的岩层结构，由于通风换气效率低，往往导致其内部较高的氡气含量。

- 随着建筑行业的快速发展，水泥、石材及其他材料的广泛使用，氡污染给普通家庭带来的危害也越来越严重。因此，防止氡污染势在必行，国内有
- 25 对氡也有一定的去除效果的聚酰亚胺中空纤维膜对氡的富集和杂质气体去除性能研究（周国庆.聚酰亚胺中空纤维膜对氡的富集和杂质气体去除性能研究[D]，兰州大学，2016）、防氡效率最低为 98.81% 的高性能防氡涂料的研制与地下工程应用试验（曲瑞雪.高性能防氡涂料的研制与地下工程应用试验[D]，西南科技大学，2012）、采用防辐射金属网的防氡防辐射板的制

备方法（一种防氡防辐射板的制备方法，申请号：201110310650.2，申请日：2011-10-13，公开号：CN103042585B，公开日 2015-07-22）、一种清除甲醛、Tvoc 及苯氡氡的无机纳米复合涂料（申请号：201710116181.8，申请日：2017-02-24，公开号：CN106893430A，公开日 2017-06-27）等的公开资料
5 报道；

国外有使用铝水合物为 3-5wt%防氡材料的复合材料、板材及制成板材的粘合方法及防氡系统及方法等的公开资料报道；但是，国内外未见采用反应釜内原位插层、聚合-复合方法，制备高阻隔、高阻燃聚酰亚胺-无机片层杂化材料及其超细粉体的高效釜内纳米插层复合技术的公开资料报道。

10 现有技术中防氡措施是通风或者涂料类防氡材料，而涂料类防氡材料在潮湿环境下不易凝固，容易因潮湿而粉化，防氡效率低。

发明内容

有鉴于此，本发明针对地下阵地、人防工程、民用建筑中氡浓度超标的问题，提供了一种绿色环保高效阻氡材料及其制备方法。
15

为了解决上述技术问题，本发明公开了一种绿色环保高效阻氡材料，按照质量百分比包括以下组分：聚酰亚胺 60%-65%，三聚磷酸铝 12%-18%，滑石粉 3%-8%，气相二氧化硅 1%-3%，稀土 10%-12%，KT-560 硅烷偶联剂 2%-6%，以上质量百分含量为 100%。

20 可选地，所述的聚酰亚胺为纳米级聚酰亚胺。

本发明还公开了一种绿色环保高效阻氡材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1、按照质量百分比称量以下组分：聚酰亚胺 60%-65%，三聚磷酸铝 12%-18%，滑石粉 3%-8%，气相二氧化硅 1%-3%，稀土 10%-12%，KT-560
25 硅烷偶联剂 2%-6%，以上质量百分含量为 100%；

步骤 2、在高效釜内采用纳米插层复合技术将称量好的各组分合成热熔性粉末；

步骤 3、将热熔性粉末静电喷涂到金属薄板上；

步骤4、将带粉末的金属薄板放到热固化炉内进行高温固化，使其在金属表面形成隔离膜，制备得到绿色环保高效阻氩材料。

可选地，所述的聚酰亚胺为纳米级聚酰亚胺。

5 可选地，步骤2中在高效釜内纳米插层复合技术将称量好的各组分合成热熔性粉末具体为：在高效釜内将称量好的三聚磷酸铝、滑石粉、气相二氧化硅、稀土和KT-560硅烷偶联剂进行机械研磨粉碎制成片层结构状态，然后将称量好的聚酰亚胺混合搅拌能够直接插入片层使其剥离，此时片层以纳米级分散到聚酰亚胺基体中，制备得到热熔性粉末。

可选地，步骤2中的片层结构状态的厚度为5纳米，宽度为6纳米。

10 可选地，所述步骤3中的静电喷涂涂层厚度控制在30-100 μm之间。

可选地，所述高温固化温度为300°C-350°C。

与现有技术相比，本发明可以获得包括以下技术效果：

15 本发明采用合成改性聚酰亚胺粉末静电喷涂到金属板材表面，然后高温固化在金属板材表面形成隔离保护膜，附着力高，耐湿热、耐盐雾、抗老化、抗辐射、低毒、耐霉菌、阻燃、寿命长，阻氩效率达到99.99%。

当然，实施本发明的任一产品并不一定需要同时达到以上所述的所有技术效果。

附图说明

20 此处所说明的附图用来提供对本发明的进一步理解，构成本发明的一部分，本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明，并不构成对本发明的不当限定。在附图中：

图1是本发明阻氩效率测量测试装置示意图；

图2是本发明降氩效率测量测试装置示意图。

25

具体实施方式

以下将配合实施例来详细说明本发明的实施方式，藉此对本发明如何应用技术手段来解决技术问题并达成技术功效的实现过程能充分理解并据以

实施。

本发明公开了一种绿色环保高效阻氮材料，按照质量份包括以下组分：聚酰亚胺 60%-65%，三聚磷酸铝 12%-18%，滑石粉 3%-8%，气相二氧化硅 1%-3%，稀土 10%-12%，KT-560 硅烷偶联剂 2%-6%，以上质量百分含量为 100%。

可选地，所述的聚酰亚胺为纳米级聚酰亚胺。

本发明的绿色环保高效阻氮材料是一种有机-无机原位插层复合制备高阻隔、高阻燃有机-无机杂化复合材料及其超细粉体的，以及其与支撑基板（金属薄板）复合制成的超薄刚性型材复合阻氮材料。

本发明还公开了一种绿色环保高效阻氮材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1、按照质量份称量以下组分：聚酰亚胺 60%-65%，三聚磷酸铝 12%-18%，滑石粉 3%-8%，气相二氧化硅 1%-3%，稀土 10%-12%，KT-560 硅烷偶联剂 2%-6%，以上质量百分含量为 100%；

步骤 2、在高效釜内采用纳米插层复合技术将称量好的各组分合成热熔性粉末；具体方法是在高效釜内将称量好的三聚磷酸铝，滑石粉，气相二氧化硅，稀土，KT-560 硅烷偶联剂进行机械研磨粉碎达到厚 5 纳米，宽 6 纳米的片层结构状态，然后将纳米级聚酰亚胺混合搅拌能够直接插入片层使其剥离，此时片层以纳米级分散到聚酰亚胺基体中，大大增强了有机与无机之间的界面面积，并且形成强的化学键，从而使复合材料综合性能得到很大改善，制备得到热熔性粉末；

步骤 3、将热熔性粉末静电喷涂到金属薄板上；静电喷涂涂层厚度控制在 30-100 μm 之间，可以使附着层与金属板更好的保持紧密度；

步骤 4、将带粉末的金属薄板放到热固化炉内进行 300°C-350°C 高温固化，使其在金属表面形成隔离膜，制备得到绿色环保高效阻氮材料，简称为 JDPI-05a 型绿色环保高效阻氮材料。

实施例 1

一种绿色环保高效阻氮材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1、按照质量份称量以下组分：聚酰亚胺 63%，三聚磷酸铝 15%，

滑石粉 5%，气相二氧化硅 2%，稀土 11%，KT-560 硅烷偶联剂 4%，以上质量百分含量为 100%；

5 步骤 2、在高效釜内采用纳米插层复合技术将称量好的各组分合成热熔性粉末；具体为：在高效釜内将称量好的三聚磷酸铝，滑石粉，气相二氧化硅，稀土，KT-560 硅烷偶联剂进行机械研磨粉碎达到厚 5 纳米，宽 6 纳米的片层结构状态，然后将纳米级聚酰亚胺混合搅拌能够直接插入片层使其剥离，此时片层以纳米级分散到聚酰亚胺基体中，制备得到热熔性粉末；

步骤 3、将热熔性粉末静电喷涂到金属薄板上；静电喷涂涂层厚度控制在 65 μm ；

10 步骤 4、将带粉末的金属薄板放到热固化炉内进行 325°C 高温固化，使其在金属表面形成隔离膜，制备得到绿色环保高效阻氩材料。

实施例 2

一种绿色环保高效阻氩材料的制备方法，包括以下步骤：

15 步骤 1、按照质量份称量以下组分：聚酰亚胺 60%，三聚磷酸铝 18%，滑石粉 3%，气相二氧化硅 3%，稀土 10%，KT-560 硅烷偶联剂 6%，以上质量百分含量为 100%；

20 步骤 2、在高效釜内采用纳米插层复合技术将称量好的各组分合成热熔性粉末；具体为：在高效釜内将称量好的三聚磷酸铝，滑石粉，气相二氧化硅，稀土，KT-560 硅烷偶联剂进行机械研磨粉碎达到厚 5 纳米，宽 6 纳米的片层结构状态，然后将纳米级聚酰亚胺混合搅拌能够直接插入片层使其剥离，此时片层以纳米级分散到聚酰亚胺基体中，制备得到热熔性粉末；

步骤 3、将热熔性粉末静电喷涂到金属薄板上；静电喷涂涂层厚度控制在 30 μm ；

25 步骤 4、将带粉末的金属薄板放到热固化炉内进行 300°C 高温固化，使其在金属表面形成隔离膜，制备得到绿色环保高效阻氩材料。

实施例 3

一种绿色环保高效阻氩材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1、按照质量份称量以下组分：聚酰亚胺 65%，三聚磷酸铝 12%，滑石粉 8%，气相二氧化硅 1%，稀土 12%，KT-560 硅烷偶联剂 2%，以上

质量百分含量为 100%；

步骤 2、在高效釜内采用纳米插层复合技术将称量好的各组分合成热熔性粉末；具体为：在高效釜内将称量好的三聚磷酸铝，滑石粉，气相二氧化硅，稀土，KT-560 硅烷偶联剂进行机械研磨粉碎达到厚 5 纳米，宽 6 纳米的片层结构状态，然后将纳米级聚酰亚胺混合搅拌能够直接插入片层使其剥离，此时片层以纳米级分散到聚酰亚胺基体中，制备得到热熔性粉末；

步骤 3、将热熔性粉末静电喷涂到金属薄板上；静电喷涂涂层厚度控制在 100 μm；

步骤 4、将带粉末的金属薄板放到热固化炉内进行 350℃高温固化，使其在金属表面形成隔离膜，制备得到绿色环保高效阻氧材料。

下面结合具体的实验数据进行说明本发明的技术效果：

一、阻氧、降氧性能及氧析出率的测定：

1、阻氧效率测试：

制作一个边长略小于板材边长的单面开口充氧箱，内部放置稳定氧源，箱体顶部设置有活性炭盒，箱体一侧设有两个开口，开口处安装通气管，通气管连接有连续测氧仪，以便对内部氧浓度进行监测。使用实验材料密封开口面，待氧析出率达到稳定后，对材料表面氧析出率 J 进行测量，实验示意图如图 1。

根据公式 (1) 得到封闭空间体积为 V，表面积和为 s 的密闭空间内的平衡氧浓度理论计算值 C_{max} ：

$$C_{max} = (J * S) / \lambda V \quad (1)$$

式中 λ 为氧的衰变常数 $2.1 * 10^{-6} s^{-1}$ 。若周围介质中的潜势氧浓度为 C_0 ，则通过公式 (2) 计算材料阻氧效率 $\eta_{阻氧}$ ：

$$\eta_{阻氧} = (C_0 - C_{max}) / C_0 \quad (2)$$

$\eta_{阻氧}$ 的大小可对材料的阻氧效果进行评价。

2、降氧效率测试：

使用实验板材制作一个密闭腔体，在腔体一侧设有两个开口，用于对腔体

内部氡浓度的测量。将腔体放置在一个氡浓度可进行调节的小型氡室中，腔体内部与一台连续测氡仪连接，待小氡室内氡浓度以及温湿度达到稳定后，对腔体内部的氡浓度进行连续测量，实验示意图如图 2。当腔体内部氡浓度稳定后，可以得到在某条件下腔体内的平衡氡浓度 $C_{\text{测}}$ ，在氡室内氡浓度为

5 C_0 的条件下，可通过式 (3) 得到降氡效率 $\eta_{\text{降氡}}$ ：

$$\eta_{\text{降氡}} = (C_0 - C_{\text{测}}) / C_0 \quad (3)$$

对 JDPI-05a 型防氡板材的降氡效果进行评价，具体在 $2.25 \times 10^6 (\text{Bq/m}^3)$ 氡浓度条件下进行测试。

3、扩散系数计算

10 在已知 $C_{\text{测}}$ ， C_0 ，腔体表面积 S ，体积 V ，材料厚度 H ，而将氡在材料中的溶解系数看为 1 时，可通过式 (4) 得到扩散系数 D ：

$$\frac{C_{\text{测}}}{C_0} = \frac{SD}{\lambda HV} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \times \frac{1}{1 + n^2 \pi^2 D / \lambda H^2} \right] \quad (4)$$

当 $D / \lambda H^2$ 足够大时，式 (4) 可以简化为式 (5)：

$$\frac{C_{\text{测}}}{C_0} = \frac{SD}{\lambda HV} \quad (5)$$

15 代入实验数据即可得到实验材料的扩散系数 D 。

由于 JDPI-05a 型防氡板材为一种复合材料，氡在材料中的扩散并不是在某一种介质中扩散的过程，所以在求解扩散系数是没有意义的。

4、测试结论

20 通过实验对 JDPI-05a 型防氡板材的防氡能力进行了定量评价，在实验条件下的氡析出率以及在 $3\text{m} \times 4\text{m} \times 5\text{m}$ 的室内封闭环境中两种测试材料的性能如下表 1：

表 1 本发明的绿色环保高效阻氡材料 (JDPI-05a 型) 测试材料防氡性能

材料种类	实施例 1	实施例 2	实施例 3
阻氡效率 (%)	99.99	99.99	99.99
降氡效率 (%)	99.99	99.99	99.99
氡析出率 mBq/(s*m ²)	0.75	0.76	0.74

从结果可以看出，测试材料在实验条件下阻氡效果和降氡效果优良，符合室内降氡要求。

本实验结果由兵器工业包装质量监督检测中心检测。

5 二、本发明绿色环保高效阻氡材料（JDPI-05a 型）毒性检测：

检测依据：

1、中华人民共和国国家军用标准《舰船用非金属材料毒性评价规程》(GJB 3881-1999)；

10 2、中华人民共和国国家军用标准《潜艇舱室空气 45 种组分检测方法》(GJB 533.1-533.30-88)；

3、中华人民共和国国家军用标准《潜艇舱室空气组分检测方法》(GJB 533.31~533.35—91)；

4、中华人民共和国国家军用标准《核潜艇舱室空气组分容许浓度》(GJB 11B-2012)；

15 5、中华人民共和国国家职业卫生标准《工作场所有害因素职业接触限值 化学有害因素》(GBZ2.1-2007)；

实施例 1、2、3 制备得到的绿色环保高效阻氡材料（JDPI-05a 型）。

1、常温释放物定性分析结果：

常温释放物有：一氧化碳、二氧化碳、总烃。

20 2、高温热解物定性分析结果：

绿色环保高效阻氡材料（JDPI-05a 型）在 700~1000℃时高温热解物有：

无机物(2 种)：一氧化碳、二氧化碳；

脂肪烃(8 种)：戊烷、庚烷、2-丁烯、1, 3-环戊二烯、1, 3-环己二烯、4, 7-桥亚甲基-1H-八氢茚、3-甲基三环[5.2.1.0(2.6)]癸烷、五环[7.5.0.0(2,

7).0(3, 5).0(4, 8)]十四-10, 12-二烯;

芳香轻(9 种): 苯、甲苯、乙苯、苯乙烯、丙烯苯、烯丙苯、1-甲基乙稀基苯、(1-环己烯基)-1-甲基苯、1,2,3,4,4a9,9a, 10-八氢蒎;

含氧物(22 种): 乙醇、丁醇、癸醇、2-甲基十六醇、2-甲基-2-丙烯醛、
5 丁醛、己醛、辛醛、苯甲醛、己酸、2-乙基己酸、1-异丁基-4-异丙基-3-异丙基-2,2-二甲基琥珀酸、乙酸丁酯、2-己内酯、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、十六酸乙酯、9-十八烯酸乙酯、2-甲基呋喃、2-戊基呋喃、3,4-二氢-2H-吡喃;

含氯物(1 种): 2-氯辛烷;

10 含氮物(2 种): 2-八氢-1(2H)-亚甲基萘基丙二腈、地孟汀;

其他(1 种): 邻苯二甲酰亚胺。

3、常温释放物定量分析结果:

表 2 本发明绿色环保高效阻氮材料 (JDPI-05a 型) 常温释放物浓度

名 称	密 封 期 浓 度 (*%； mg/m³)											
	5d	10d	15d	20d	30d	40d	50d	60d	70d	80d	90d	
二氧化碳*	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	
一氧化碳	1.6	1.5	1.6	1.6	1.0	1.0	1.0	0.9	0.6	0.6	0.6	
氮											/	
总 烃	0.8	0.8	1.0	1.0	1.2	1.0	1.2	1.2	1.3	1.2	1.4	
苯	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
甲 苯	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
乙 苯	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
二甲 苯	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
苯乙 烯	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
三氯甲烷	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
四氯化碳	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
二硫化碳	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
甲 醇	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
乙 醇	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
甲 醛											/	
乙 醛	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
丙 酮	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	

注: 表中 “/” 为低于仪器检测灵敏度; “ ” 为未测定。

本发明绿色环保高效阻氦材料（JDPI-05a 型）在 45℃时常温释放物主要有一氧化碳、二氧化碳、总烃；在 90 天密封期间其常温释放物最高浓度均未超过《核潜艇舱室空气组分容许浓度》（GJB11B-2012）和《工作场所有害因素职业接触限值化学有害因素》（GBZ2.1-2007）规定的限值；其在 700

在与本试验条件一致情况下, 该材料可以在核潜艇舱室中使用。

1 试验条件:

10 恒定温度 $29.8^{\circ}\text{C}\sim 30.2^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $94.8\%\sim 95.4\%$ 。

黑曲霉 (*Aspergillusniger*) 菌种编号: AS3.3928;

杂色曲霉 (*Aspergillusversicolor*) 菌种编号: AS3.3885;

球毛壳霉 (*Chaetomium globosum*) 菌种编号: AS3.4254;

1.4 对照样品:纯棉布条 3 件

20 表 3 霉菌试验 7 天时对照样品的检查结果

经过 7 天的试验, 试验中所设 3 件对照样品的长霉面积均超过 90%, 结果表明试验过程一切正常有效。

试样名称	试样编号	生长程度	霉菌生长情况	等级
实施例 1	1-1	无	材料表面无霉菌生长	0
	1-2	无	材料表面无霉菌生长	0
	1-3	无	材料表面无霉菌生长	0
实施例 2	2-1	无	材料表面无霉菌生长	0
	2-2	无	材料表面无霉菌生长	0
	2-3	无	材料表面无霉菌生长	0
实施例 3	3-1	无	材料表面无霉菌生长	0
	3-2	无	材料表面无霉菌生长	0
	3-3	无	材料表面无霉菌生长	0

四、本发明绿色环保高效阻氩材料（JDPI-05a 型）耐湿热老化、耐盐雾老化、耐候老化检测：

表 5 本发明绿色环保高效阻氩材料（JDPI-05a 型）耐湿热老化、耐盐雾老化、耐候老化检测结果

测试项目	检测结果	检测依据
耐湿热老化	涂层无开裂，脱落，气泡。	-30℃老化 4h，80℃95%±3%RH 老化 4h 为一个周期，共老化 45 个周期。
耐盐雾老化	涂层无开裂，脱落，气泡；无腐蚀点。	盐雾 35℃老化 4h, 湿热环境 80℃老化 7d 为一个周期，共老化 4 个周期。
耐候老化	涂层无开裂，脱落，气泡，无色差变化。	GJB150.7-2009 程序 2 进行，24h 为一个周期，每个循环包括 4h 无辐照期，共老化 10 个周期。

附着力, 级	老化前	1	GB/T9286-1998
	老化后	1	

五、本发明的绿色环保高效阻氦材料（JDPI-05a 型）测试材料的其他性能见表 6。

表 6 本发明的绿色环保高效阻氦材料（JDPI-05a 型）测试材料的性能参数

测试项目		检测结果	检测依据
氧指数, %		60.7	GB/T2406.1-2008
阻燃性		离火自熄, 余焰时间 0S	GB/T2406.2-2009
烟密度		21.7	GB/T8627-2007
表面可燃性		不燃, 无熔滴	2010FTP 规则
拉伸强度 MPa		72	GB/T1040.2-2006
涂层附着力 MPa		25	GB/T5210-2006
硬度 (铅笔法)	擦伤	5H	GB/T6739-2006
	刮破	9H	
耐冲击性 cm		摆锤 5cm 冲击涂层无裂纹、脱落现象	GB/T1732-1993
柔韧性 mm		15mm 直径轴缠绕 180° 涂层无裂纹、脱落现象	GB/T1731-1993

5 本发明防氦材料是一种聚酰亚胺热熔粉末与金属薄板复合制成的复合阻氦材料，防氦材料是一种高效率阻氦材料，其低毒性材料满足核潜艇舱室使用标准，阻燃性、燃烧性符合船级标准；耐霉菌级别达到 0 级标准，无任何霉菌存活；使用寿命大于 20 年，具有耐湿热、耐盐雾、抗老化、抗辐射的性能。本发明的阻氦效率达到 99.99%，金属板与热熔粉末结合的复合材料可机加工性能强，可以任意改变形状适应现场需求；安装方便快捷，节约

10 能耗、提高效率。

上述说明示出并描述了发明的若干优选实施例，但如前所述，应当理解发明并非局限于本文所披露的形式，不应看作是对其他实施例的排除，而可

用于各种其他组合、修改和环境，并能够在本文所述发明构想范围内，通过上述教导或相关领域的技术或知识进行改动。而本领域人员所进行的改动和变化不脱离发明的精神和范围，则都应在发明所附权利要求的保护范围内。