

气溶胶固定剂 PAM-*b*-PVTES 的合成及表征

卢彦志¹, 刘峰², 詹杰², 苏兴东², 李家文², 李银涛^{1*}

(1. 西南科技大学 环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621000; 2. 中广核研究院有限公司, 广东 深圳 518000)

摘要: 以 *S,S*-二苄基三硫代碳酸酯 (DBTTC) 为链转移剂, 丙烯酰胺 (AM) 为第一单体, 乙烯基三乙氧基硅烷 (VTES) 为第二单体, 通过可逆加成-断裂链转移聚合 (RAFT) 制备了一系列两亲嵌段共聚物 (PAM-*b*-PVTES)。通过 FTIR、¹HNMR、DSC、GPC 对样品进行了表征。考察共聚物水溶液作为气溶胶固定剂对 PTI-A2 实验粉尘作为模拟气溶胶的去除性能。结果表明, VTES 的引入有效地降低了共聚物水溶液的表面张力, 表面张力降低至 40.44 mN/m, 共聚物水溶液与 PTI-A2 实验粉尘的接触角降低至 11.9°。随着链转移剂用量的减少, 共聚物相对分子质量逐渐增加, 共聚物水溶液的黏度也逐渐增加, 黏度从 3.7 mPa·s 逐渐升高到 8.1 mPa·s。气溶胶沉降固定实验表明, PAM-*b*-PVTES 对 PTI-A2 实验粉尘的沉降固定效率为 91.04%。

关键词: 气溶胶; 可逆加成-断裂链转移; 两亲嵌段共聚物; 表面张力; 黏度; 气溶胶固定剂; 环境保护
中图分类号: X513; TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 04-0806-07

Synthesis and characterization of aerosol fixative PAM-*b*-PVTES

LU Yanzhi¹, LIU Feng², ZHAN Jie², SU Xingdong², LI Jiawen², LI Yintao^{1*}

(1. State Key Laboratory of Environmentally-Friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, Sichuan, China; 2. CGN Research Institute Co., Ltd., Shenzhen 518000, Guangdong, China)

Abstract: A series of amphiphilic block copolymers (PAM-*b*-PVTES) were synthesized using *S,S*-dibenzyl trithiocarbonate (DBTTC) as chain transfer agent, acrylamide (AM) as the first monomer and vinyltriethoxysilane (VTES) as the second monomer by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. The samples were characterized by FTIR, ¹HNMR, DSC and GPC. The removal performance of the aqueous solution of copolymer as aerosol fixative on PTI-A2 experimental dust as simulated aerosol was investigated. The results showed that the introduction of VTES effectively reduced the surface tension of copolymer aqueous solution to 40.44 mN/m, and the contact angle between copolymer aqueous solution and PTI-A2 experimental dust was reduced to 11.9°. With the decrease of the amount of chain transfer agent, the relative molecular mass of copolymer gradually increased, and the viscosity of copolymer aqueous solution gradually increased from 3.7 mPa·s to 8.1 mPa·s. The experimental results of aerosol settling and fixation indicated that the settling and fixing efficiency of PTI-A2 experimental dust was 91.04%.

Key words: aerosol; reversible addition-fragmentation chain transfer; amphiphilic block copolymer; surface tension; viscosity; aerosol fixative; environmental protection

近年来, 随着人们对大气污染的重视, 气溶胶已持续成为研究热点^[1]。大气气溶胶是大气污染的主要污染物^[2]。气溶胶粉尘对人体的健康有着重要的影响, 其化学组成、颗粒粒径、密度、溶解度、

电荷性、放射性等决定了对人体的危害程度^[3]。特别是在核设施退役以及核事故应急中, 会产生大量的放射性气溶胶, 放射性气溶胶是指含有放射性核素的固体或液体小颗粒悬浮在空气中, 形成的具有

收稿日期: 2021-09-30; 定用日期: 2021-12-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210997

基金项目: 国家自然科学基金 (11zg2119)

作者简介: 卢彦志 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: yan1349053794@qq.com。联系人: 李银涛 (1981—), 男, 副研究员, E-mail: liyintao@swust.edu.cn。

一定程度放射性的分散体系^[4]。放射性气溶胶粉尘颗粒不管是悬浮在空气中还是沉落到物体表面, 人体长期处于这样的环境中都会受到危害, 引发各种疾病^[5]。因此, 对于气溶胶颗粒在空气中的控制和去除对人体健康和环境保护具有非常重要的意义。

目前, 喷淋湿法压制去污具有灵活机动的特性, 此方法常用于放射性气溶胶粉尘颗粒的控制和去除。中国辐射防护研究院进行了超声雾化法捕集与固定气溶胶的实验研究, 建立了一套模拟气溶胶雾化捕集与固定的实验装置, 主要采用水性溶剂进行雾化后通入密闭实验区域, 经过一定沉降时间后, 可明显降低实验区域的气溶胶浓度^[6]。赵颜红等^[7]通过水性聚氨酯水溶液进行了雾化捕集气溶胶实验, 与自然凝并和水雾化相比, 水性聚氨酯水溶液雾化后, 模拟气溶胶颗粒浓度的半值时间可缩短 1/3 以上, 表明水性聚氨酯雾化后对室内气溶胶颗粒物具有加速凝并的作用。张慧艳等^[8]采用接枝改性, 以聚乙烯醇为基材, 丙烯酰胺 (AM) 为改性功能单体, 加入表面活性剂、明胶等对其进行改性, 制备出一种高黏度的具有交联网状结构的压制剂, 用于喷淋压制空气中的气溶胶, 最后固化成膜, 方便回收。吴慧敏等^[9]采用自由基聚合机制, 以 AM 和丙烯酸 (AA) 为聚合单体, 制备出一种高黏度, 具有多孔结构的气溶胶压制剂, 对粉尘颗粒具有很好的压制效果。张世锋等^[10]以 AA 和 AM 为聚合单体, 苯乙烯为功能单体, 采用微乳液聚合法, 制备了一种低表面张力、高黏度的气溶胶压制剂, 对粉尘具有很好的压制效果, 并且最后能固化成膜, 便于回收。上述工作制备的低表面张力、高黏度的气溶胶压制剂虽然对气溶胶粉尘颗粒具有较好的压制效果, 但是这类压制剂仍有一定的不足。因其具有较高的黏度, 这类气溶胶压制剂难以雾化或雾化后压制剂液滴较大。针对一些气溶胶浓度较低的场所, 由于压制剂雾化后的液滴较大, 很大一部分压制剂液滴并没有与气溶胶结合就已经发生了沉降, 造成压制剂整体利用效率大大降低。此类高黏度气溶胶压制剂的开发初衷主要是用于核应急下在开放或半开放场所针对弥漫性放射性气溶胶的快速压制固定 (时效性), 同时高黏度液体成膜后可避免二次污染, 此类高黏度压制剂并不太适用于密闭空间内气溶胶的雾化沉降去除 (不要求时效)。低表面张力、低黏度的气溶胶固定剂能更好地雾化成小液滴, 提高固定剂的利用效率。气溶胶固定剂若具有较低的表面张力, 则能充分润湿高表面张力的气溶胶粉尘颗粒; 而固定剂的低黏度能够使其更易雾化, 雾化后颗粒更小, 比表面积增大, 固定剂与气溶胶粉尘颗粒结合几率增大。

本文拟以 AM 为主要单体, 乙烯基三乙氧基硅烷 (VTES) 为改性单体, 通过可逆加成-断裂链转移聚合法 (RAFT) 来制备低表面张力、低黏度的双亲性嵌段共聚物 PAM-*b*-PVTS。通过 FTIR、¹HNMR、GPC、TG、DSC、表面张力、黏度、接触角对共聚物进行了结构和性能表征。旨在提供一种便于控制和去除低浓度放射性气溶胶粉尘颗粒的有效手段。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二硫化碳 (CS₂)、氯化苄、四丁基溴化铵、NaOH、AM、VTES、偶氮二异丁腈 (AIBN)、无水乙醇、正己烷, 分析纯, 成都市科隆化工试剂厂; PTI-A2 实验粉尘, 美国 Arizona 公司。

Nicolet-5700 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; Avance III 600 MHz 超导核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; SDT Q160 同步热分析仪, 美国 TA 仪器公司; Rid-20A 凝胶渗透色谱仪, 日本岛津公司; K100 型表面张力测定仪、DSA 30 接触角测量仪, 德国克吕士公司; DNJ-5S 型数显黏度计, 上海方瑞仪器有限公司; 封闭空间、雾化装置, 自制; TSI 3400A 流化床气溶胶发生器、APS-3321 空气动力学粒径谱仪, 美国 TSI 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 RAFT 试剂的合成

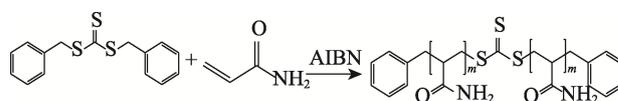
S,S'-二苄基三硫代碳酸酯 (DBTTC) 合成路线如下所示:



在 250 mL 烧瓶中加入 100 mL CS₂ 和质量分数为 33% 的 NaOH 水溶液 100 mL, 搅拌 20 min, 然后加入 10 mL 氯化苄和 1.15 g 四丁基溴化铵, 剧烈搅拌反应 36 h, 整个反应过程中控制反应温度在 25 °C。反应结束后, 用 50 mL CS₂ 萃取 3 次, 然后用少量去离子水洗涤至溶液呈中性, 减压蒸馏得到暗红色油状液体, 经色谱柱纯化 (正己烷为淋洗剂), 最后得到淡黄色油状液体, 产率 72%^[11]。

1.2.2 大分子链转移剂 PAM-CTA 的制备

PAM-CTA 合成路线如下所示:

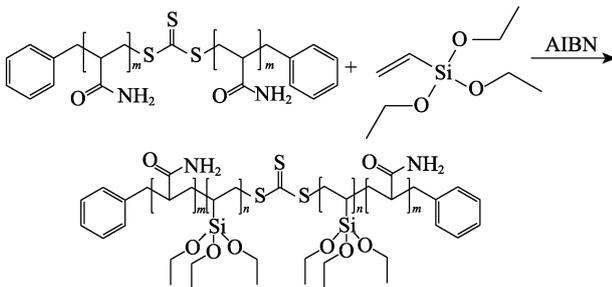


在 500 mL 四口烧瓶中加入 200 g 无水乙醇、10 g (0.14 mol) AM 和一定量 DBTTC [其中, $n(\text{AM}) : n(\text{DBTTC}) = 100 : 1, 200 : 1, 300 : 1, 500 : 1, 700 :$

1、1000 : 1], 超声混合均匀后再加入 0.0231 g (0.14 mmol) AIBN, 然后在 70 °C 下反应 8 h。反应结束后, 趁热出料, 过滤。在超声条件下, 用正己烷洗涤沉淀, 过滤, 重复数次, 除去未反应完全的反应物, 在 45 °C 下真空干燥 24 h, 得到淡黄色的 PAM-CTA 固体粉末。将上述不同 $n(\text{AM}) : n(\text{DBTTC})$ 制得的产物依次命名为 PAM-CTA-1、PAM-CTA-2、PAM-CTA-3、PAM-CTA-4、PAM-CTA-5、PAM-CTA-6。

1.2.3 双亲性嵌段共聚物 PAM-*b*-PVTS 的合成

PAM-*b*-PVTES 合成路线如下所示:



在 500 mL 四口烧瓶中加入 300 g 无水乙醇、0.0231 g (0.14 mmol) AIBN 和 10.0816 g (0.28 mmol) PAM-CTA-4, 用超声波将 PAM-CTA-4 混合均匀分散, 再加入 VTES [其中, $n(\text{VTES}) : n(\text{AM}) = 5 : 100$ 、 $10 : 100$ 、 $15 : 100$ 、 $20 : 100$], 在 70 °C 下反应 8 h。反应结束后趁热出料, 过滤。在超声条件下, 用正己烷洗涤沉淀, 过滤, 重复数次, 在 45 °C 真空干燥 24 h, 得到 PAM-*b*-PVTES 固体粉末。将上述不同 $n(\text{VTES}) : n(\text{AM})$ 制得的产物依次命名为 PAM-*b*-PVTES-1、PAM-*b*-PVTES-2、PAM-*b*-PVTES-3、PAM-*b*-PVTES-4。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征

FTIR 测试: 采用溴化钾压片法进行 FTIR 测试。

¹HNMR 测试: DBTTC 采用氘代丙酮作溶剂, PAM-CTA-4 和 PAM-*b*-PVTES-2 采用重水作为溶剂。

1.3.2 性能测试

DSC 测试: 测试温度在 0~220 °C 之间, 升温速率为 20 °C/min, 测试气氛为 N₂, 第一次升温到 220 °C 后, 为了消除样品的热历史, 按照 20 °C/min 速率降温到 -20 °C, 随后对样品进行第二次升温, 升温速率 20 °C/min, N₂ 气氛。GPC 测试: 以水为流动相, 聚苯乙烯 (PS) 为标准样品, 测试共聚物的相对分子质量及其分布。黏度测试: 配制固含量为 20% 的共聚物水溶液, 在恒温 (25 °C) 下测定其黏度, 结果为 6 次测试的平均值。表面张力测试: 配制固含量为 20% 的共聚物水溶液, 在恒温 (25 °C) 下测定其共聚物水溶液的表面张力, 结果为 6 次测试的平均值。接触角测试: 由于放射性气溶胶不易控制和采集, 因此, 选用 PTI-A2 实验粉尘来模拟放射性

气溶胶粉尘。配制固含量为 20% 的共聚物水溶液, 将 3 g PTI-A2 实验粉尘压制成小圆片, 测定不同单体比例的共聚物水溶液与 PTI-A2 实验粉尘的接触角。

1.3.3 气溶胶沉降固定实验

用流化床气溶胶发生器将 4 g PTI-A2 实验粉尘均匀地分散到自制 8 m³ 密闭空间中, 随后雾化喷淋 1 L 压制剂或固定剂, 雾化喷淋结束后, 在无扰动情况下采用空气动力学粒径谱仪检测气溶胶在 20 min 内单位体积内颗粒数的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 和 ¹HNMR 分析

选用 PAM-CTA-4 和 PAM-*b*-PVTES-2 样品进行 FTIR 和 ¹HNMR 表征。

图 1 为聚合物的 FTIR 谱图。由图 1 可知, 对于 PAM-CTA-4, 3202 cm⁻¹ 处为 -NH₂ 的伸缩振动吸收峰, 1620 cm⁻¹ 处为 C=O 键的伸缩振动吸收峰, 1192 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C-S 键的伸缩振动, 1049 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C=S 键的伸缩振动, 1415 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于苯环骨架的伸缩振动, 639 cm⁻¹ 处的吸收峰为苯环上单取代的特征峰, 表明聚合物 PAM-CTA-4 已经成功制备。在 PAM-*b*-PVTES-2 的 FTIR 谱图中, 879 cm⁻¹ 处为 Si-C 键的伸缩振动吸收峰, 1087 cm⁻¹ 处为 Si-O 键的伸缩振动吸收峰, 表明聚合物已成功制备。

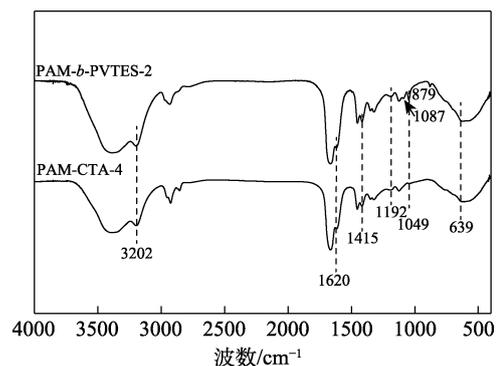


图 1 PAM-CTA-4 和 PAM-*b*-PVTES-2 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of PAM-CTA-4 and PAM-*b*-PVTES-2

图 2 为 DBTTC、PAM-CTA-4 和 PAM-*b*-PVTES-2 的 ¹HNMR 谱图。如图 2 所示, DBTTC 的 ¹HNMR 谱图曲线中 $\delta = 1.92$ (a) 为氘代丙酮的质子峰, $\delta = 7.13 \sim 7.31$ (b) 是苯环上的质子峰; $\delta = 4.56$ (c) 的峰为亚甲基 (-CH₂-) 的质子峰; $\delta = 2.62$ (i) 为 DBTTC 样品中含有的极少量 H₂O 的质子峰, 可以确定成功合成了 RAFT 试剂 DBTTC。PAM-CTA-4 和 PAM-*b*-PVTES-2 的 ¹HNMR 谱图曲线中, $\delta = 4.80$

(j) 为重水 (D₂O) 的质子峰; $\delta=7.27\sim 7.48$ (b) 是苯环上的质子峰; $\delta=4.82$ (d) 为酰胺基 (—NH₂) 的质子峰^[12]; $\delta=1.95\sim 2.24$ (e) 是主链上的次甲基 (—CH—) 的质子峰; $\delta=1.31\sim 1.66$ (f) 是主链上的亚甲基 (—CH₂—) 的质子峰。在 PAM-CTA-4 曲线中, $\delta=3.78\sim 3.82$ (c) 为与苯环相连亚甲基的质子峰。PAM-*b*-PVTES-2 曲线中 $\delta=3.39\sim 3.43$ (c+h) 为与苯环相连和乙烯基中的亚甲基 (—CH₂—) 质子峰; $\delta=0.93\sim 0.95$ (g) 为有机硅中甲基 (—CH₃) 的质子峰。通过 FTIR 谱图和 ¹HNMR 谱图可以确定合成了 PAM-CTA-4 和 PAM-*b*-PVTES-2。

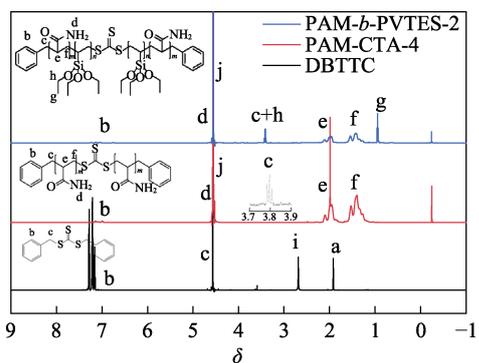


图 2 DBTTC、PAM-CTA-4 和 PAM-*b*-PVTES-2 的 ¹HNMR 谱图

Fig. 2 ¹HNMR spectra of DBTTC, PAM-CTA-4 and PAM-*b*-PVTES-2

2.2 DSC 分析

图 3 为 PAM-CTA-4、PAM-*b*-PVTES-2 的 DSC 曲线。

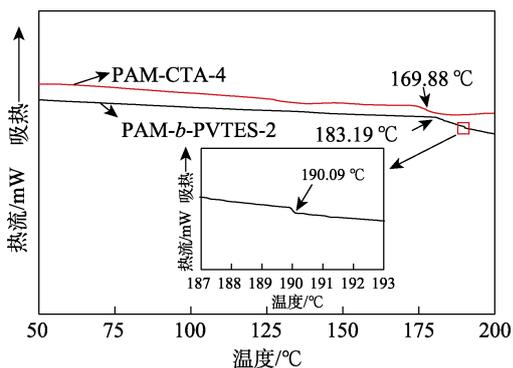


图 3 PAM-CTA-4、PAM-*b*-PVTES-2 的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curves of PAM-CTA-4 and PAM-*b*-PVTES-2

从图 3 可以看出, PAM-CTA-4 只有一个玻璃化转变温度 (T_g), 为 169.88 °C, 但是 PAM-*b*-PVTES-2 有两个 T_g , 分别为 183.19 和 190.09 °C, 分别对应了聚丙烯酰胺 (PAM) 和聚乙烯基三乙氧基硅烷 (PVTES) 的 T_g 。PAM 和 PVTES 链段间存在一定的相互作用, 这些相互作用导致嵌段共聚物中两相的 T_g 与各自均聚物的 T_g 不同, 两相的相互作用 (融

合) 导致 T_g 向两者之间移动^[13]。由此可知, 合成的聚合物具有两相结构, 属于嵌段共聚物。

2.3 GPC 分析

相对分子质量的大小是影响聚合物黏度的一个重要因素, 相对分子质量越大, 分子链段越长, 聚合物分子链段缠绕作用越强, 聚合物的黏度越高, 因此, 适当地控制聚合物的相对分子质量能有效地控制聚合物溶液的黏度^[14]。图 4 为不同 $n(\text{AM}) : n(\text{DBTTC})$ 下合成的 PAM-CTA 样品的 GPC 谱图, 具体数据列于表 1。

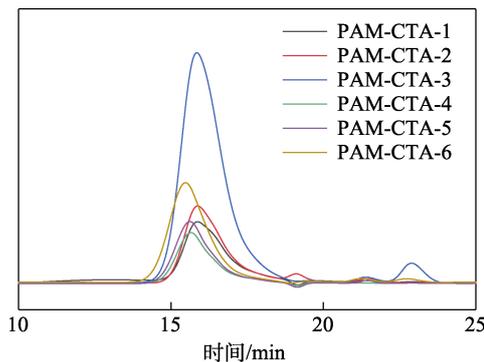


图 4 PAM-CTA 样品的 GPC 谱图
Fig. 4 GPC spectra of PAM-CTA samples

表 1 PAM-CTA 样品的相对分子质量及其分布
Table 1 Relative molecular mass and their distribution of PAM-CTA samples

样品	$n(\text{AM}) : n(\text{DBTTC})$	M_w	M_n	M_w/M_n
PAM-CTA-1	100 : 1	5755	2304	2.50
PAM-CTA-2	200 : 1	6800	2795	2.43
PAM-CTA-3	300 : 1	7115	2478	2.87
PAM-CTA-4	500 : 1	9058	3983	2.27
PAM-CTA-5	700 : 1	9713	3820	2.54
PAM-CTA-6	1000 : 1	10505	4366	2.41

从表 1 可知, 随着 DBTTC 用量的降低, 共聚物相对分子质量逐渐增加, 重均相对分子质量 (M_w) 由 5755 增加到 10505。这是因为, 随着链转移剂 DBTTC 用量的增加, 反应体系中 DBTTC 的浓度增加, 链增长自由基与链转移剂 DBTTC 反应生成休眠中间体, 链增长停止, PAM-CTA 的相对分子质量随着链转移剂用量的增加而降低, 实现对 PAM-CTA 相对分子质量的可控合成。由于 PAM-CTA-4 的分子量分布最窄, 因此, 选择 PAM-CTA-4 进行下一步反应。

图 5 为不同 $n(\text{VTES}) : n(\text{AM})$ 合成的 PAM-*b*-PVTES 样品的 GPC 谱图, 结果列于表 2。PAM-*b*-PVTES 样品的相对分子质量分布相较于 PAM-CTA-4 的相对分子质量分布变大, 且随着 VTES 用量的增加, 聚合物链段增长, PAM-*b*-PVTES

的 M_w 从 9058 增加到 10707。

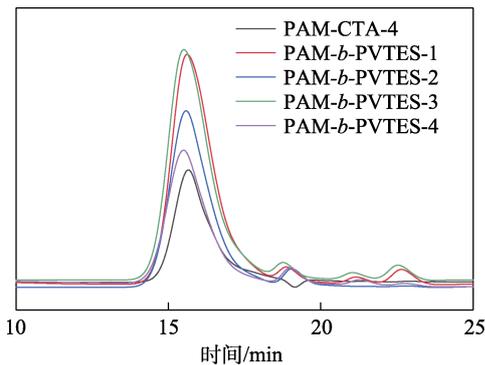


图 5 PAM-CTA-4 和 PAM-*b*-PVTES 样品的 GPC 谱图
Fig. 5 GPC spectra of PAM-CTA-4 and PAM-*b*-PVTES samples

表 2 PAM-CTA-4 和 PAM-*b*-PVTES 样品的相对分子质量及其分布
Table 2 Relative molecular mass and their distribution of PAM-CTA-4 and PAM-*b*-PVTES samples

共聚物	$n(\text{VTES}) : n(\text{AM})$	M_w	M_n	M_w/M_n
PAM-CTA-4	0	9058	3983	2.27
PAM- <i>b</i> -PVTES-1	5 : 100	9514	3269	2.91
PAM- <i>b</i> -PVTES-2	10 : 100	9880	3245	3.04
PAM- <i>b</i> -PVTES-3	15 : 100	10447	3591	2.91
PAM- <i>b</i> -PVTES-4	20 : 100	10707	3694	2.90

2.4 黏度分析

气溶胶固定剂的黏度是影响固定剂雾化后液滴直径的因素之一，气溶胶固定剂溶液的黏度越小，越有利于气溶胶固定剂与气溶胶粉尘的黏附。一方面是因为气溶胶固定剂黏度越小，雾化后液滴的直径越小，液滴的比表面积增大，也就是说单位体积内的固定剂雾化液滴密度越大，固定剂雾化液滴与气溶胶粉尘颗粒的碰撞、结合频率增大；另一方面雾化后液滴直径越小，受到的重力作用越小，液滴在空气中悬浮时间越长，液滴与气溶胶粉尘颗粒结合几率更大，利于提高气溶胶固定剂的利用率。图 6 为 20% 固含量，不同的 RAFT 试剂用量对 PAM-CTA 共聚物水溶液黏度的影响。

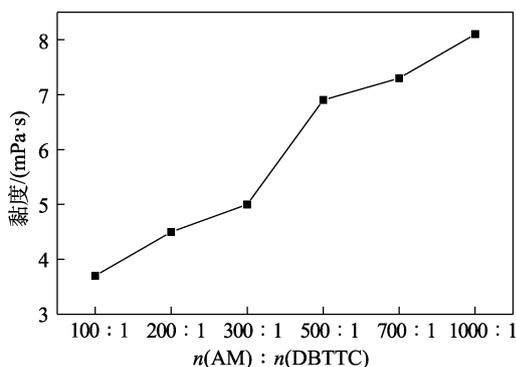


图 6 PAM-CTA 共聚物水溶液的黏度
Fig. 6 Viscosity of PAM-CTA wpolymer aqueous solutions

由图 6 可知，随着 DBTTC 用量的减少，共聚物水溶液黏度缓慢提升，由 3.7 mPa·s 逐渐升高到 8.1 mPa·s，这是因为，随着 RAFT 试剂用量的减少，共聚物相对分子质量增加，共聚物链段增长，共聚物链段之间的缠绕作用增强，共聚物水溶液黏度升高。适当地调节 RAFT 试剂的用量可以达到控制共聚物水溶液黏度的目的。

2.5 表面张力分析

气溶胶固定剂固定气溶胶粉尘颗粒的过程是指雾化后的固定剂小液滴与气溶胶颗粒在布朗运动或气流的作用条件下发生碰撞，固定剂对气溶胶颗粒进行粘附、捕捉，将其凝并后最终沉降。因此，固定剂对粉尘的固定性能与其对气溶胶粉尘的润湿性能和与气溶胶粉尘的碰撞频率有关。

气溶胶粉尘颗粒普遍具有较高的表面张力，因此气溶胶固定剂表面张力越小越易与气溶胶颗粒粘附。固含量为 20% 的 PAM-*b*-PVTES 共聚物水溶液的表面张力如图 7 所示。

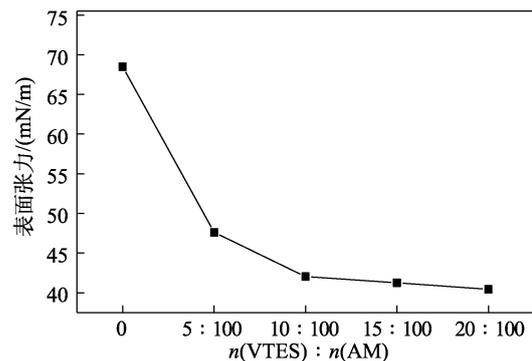


图 7 PAM-CTA-4 和 PAM-*b*-PVTES 共聚物水溶液的表面张力
Fig. 7 Surface tension of PAM-CTA-4 and PAM-*b*-PVTES wpolymer aqueous solutions

从图 7 可以看出，随着 VTES 用量的增大，共聚物水溶液的表面张力逐渐降低， $n(\text{VTES}) : n(\text{AM})$ 由 0 增加到 10 : 100 时，共聚物水溶液表面张力从 68.49 mN/m 降低到 40.44 mN/m，继续增大 VTES 用量，共聚物水溶液表面张力逐渐趋于稳定。这说明 VTES 和 AM 共聚后赋予了共聚物水溶液更低的表面能，降低了共聚物水溶液的表面张力。

2.6 接触角分析

固定剂与粉尘的接触角能非常直观地体现固定剂对粉尘的润湿能力，测定不同单体比例的共聚物水溶液与 PTI-A2 粉尘的接触角，结果如图 8 所示。由图 8 可知，共聚物水溶液与 PTI-A2 粉尘的接触角均 $< 90^\circ$ ，随着 VTES 用量的增大，固定剂与 PTI-A2 粉尘片的接触角逐渐减小。当 $n(\text{VTES}) : n(\text{AM})$ 由 0 增加到 20 : 100 时，接触角从 24.8° 降低至 11.9° ，

主要是因为 VTES 用量的增加赋予了共聚物水溶液更低的表面张力, 而 PTI-A2 粉尘具有较高的表面张力, 因而接触角越来越小。固定剂与粉尘片的接触角越小, 表明固定剂能更好地润湿气溶胶粉尘颗粒, 在空气中固定剂与气溶胶粉尘颗粒能更好地粘附。

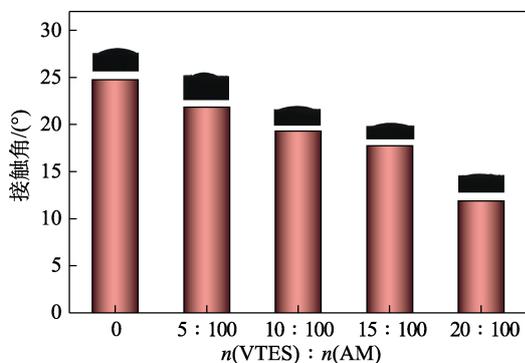
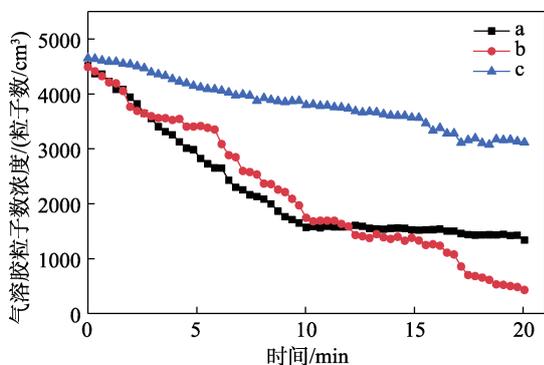


图8 固定剂/粉尘的接触角

Fig. 8 Contact angle of fixants/dust

2.7 气溶胶沉降固定性能分析

将张世锋等^[10]制备的高黏度气溶胶压制剂(黏度 2502 mPa·s)和本文制备的低黏度气溶胶固定剂(选取 PAM-*b*-PVTE-2 配制成 20% 固含量, 黏度 7.2 mPa·s)进行雾化喷淋实验, 并对粒径范围在 0.5~20 μm 的气溶胶颗粒进行检测, 结果如图 9 所示。



a—雾化喷淋张世锋等^[10]制备的高黏度气溶胶压制剂; b—雾化喷淋本文制备的低黏度气溶胶固定剂; c—自然沉降

图9 气溶胶粒子数浓度随时间的变化

Fig. 9 Change of aerosol particle number concentration with time

由图 9 可知, 在自然沉降过程中, 气溶胶沉降速度较慢, 自然沉降 20 min 时, 气溶胶粒子数浓度从 4647.08 粒子数/cm³ 降至 3113.01 粒子数/cm³, 自然沉降率 33.01%; 雾化喷淋张世锋等^[10]制备的气溶胶压制剂后, 气溶胶粒子数浓度在前 10 min 内急剧降低, 从 4508.5 粒子数/cm³ 降低到了 1566.2 粒子数/cm³, 10 min 以后气溶胶粒子数浓度下降趋势逐渐平缓, 20 min 时降低到 1338.31 粒子数/cm³, 沉降固定效率为 70.32%; 雾化喷淋本文制备的气溶胶固定

剂后, 气溶胶粒子数浓度在前 2 min 内快速降低, 在 2~18 min 内气溶胶粒子数浓度呈现先缓慢后快速的交替下降趋势, 这是由于气溶胶压制剂黏度较低, 雾化喷淋后的液滴颗粒较小, 雾化喷淋后先有一部分颗粒较大的液滴快速沉降, 并在沉降过程中对气溶胶粉尘颗粒进行粘附、捕捉, 因此在雾化喷淋初始时, 气溶胶粒子数浓度先急剧降低; 而颗粒较小的液滴仍然悬浮在空气中, 发生布朗运动, 液滴逐渐与粉尘结合, 发生沉降, 一部分液滴与粉尘结合的液滴相互结合, 由于重力作用迅速沉降, 剩余液滴仍然悬浮在空气中, 继续发生布朗运动, 直至发生沉降。雾化喷淋气溶胶压制剂 20 min 时, 气溶胶粒子数浓度从最初的 4787.44 粒子数/cm³ 降至 428.81 粒子数/cm³, 沉降固定效率为 91.04%。预期可用作涉核环境下放射性气溶胶沉降固定剂。

3 结论

用 RAFT 法制备了 PAM-*b*-PVTEs 两亲性嵌段共聚物, 通过 FTIR、¹HNMR、GPC、DSC 对共聚物的结构进行了表征。结果表明, 该共聚物是嵌段结构。共聚物水溶液表面张力测试表明, VTES 的引入能有效地降低共聚物水溶液的表面张力, 从 68.49 mN/m 降低到 40.44 mN/m, 表面张力越小越易与气溶胶粉尘颗粒粘附; 随着链转移剂用量的减少, 共聚物相对分子质量增加, 共聚物水溶液的黏度也逐渐增加, 从 3.7 mPa·s 升高到 8.1 mPa·s。因此, 通过控制链转移剂的用量能达到控制共聚物水溶液黏度的目的; 通过接触角测试可知, 接触角均 < 90°, 最低可达到 11.9°, 共聚物水溶液对粉尘具有较好的润湿作用; 气溶胶沉降固定实验表明, 雾化喷淋低黏度气溶胶固定剂对气溶胶具有较好的压制沉降性能, 20 min 时沉降固定效率为 91.04%。使用 RAFT 法可制备得到低黏度、低表面张力的共聚物水溶液, 其为便捷地控制和去除低浓度放射性气溶胶粉尘颗粒提供了一种有效的手段。

参考文献:

- [1] ZHAO R Y (赵茹仪). Types and sources of atmospheric biological aerosols[J]. Science, Technology and Economy Guide (科技经济导刊), 2019, 27(9): 133.
- [2] LU Z Y (卢正永). Introduction to aerosol science[M]. Beijing: Atomic Energy Press (原子能出版社), 2000.
- [3] DING J (丁珏), LIU Y (刘义), LI J H (李家骅), et al. Dynamic characteristics of aerosol particles during the transformation from fog to haze[J]. Journal of Meteorology and Environment (气象与环境学报), 2012, 28(2): 91-96.
- [4] LIN L J (林莉君), CHEN H Y (陈海焱), LIN L Y (林龙沅), et al. Purification of radioactive aerosol[J]. Industrial Safety and Environmental Protection (工业安全与环保), 2009, 35(2): 1-3.

(下转第 836 页)