

丙烯酸接枝改性聚乙烯醇增强对氧化铈 (模拟铀)气溶胶的固定性能

高雅莉^{1,2} 曹健行^{1,2} 肖梦情^{1,2} 何智宇^{1,2} 李银涛^{1,2}

¹(西南科技大学 材料与化学学院 绵阳 621010)

²(西南科技大学 环境友好能源材料国家重点实验室 绵阳 621010)

摘要 对核应急场景下产生的铀放射性气溶胶进行沉降固定具有重要意义。本研究采用溶液聚合法,以聚乙烯醇(PVA)为基材,通过化学接枝改性引入丙烯酸(AA)单体,制备了PVA/AA质量比为1:0、1:0.25、1:0.5、1:0.75、1:1的接枝聚合物(PVA-g-PAA)。通过傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱、X射线光电子能谱和X射线衍射对PVA-g-PAA的结构进行表征,证明单体AA成功接枝到PVA链段上。通过扫描电镜观察微观形貌的变化,通过热性能、接枝率、接触角、表面张力和黏度测试评估了PVA-g-PAA的性能,最后通过沉降固定实验探究气溶胶固定剂对氧化铈(模拟铀)气溶胶的捕获沉降固定性能。结果表明,PVA-g-PAA具有更致密的多孔网络结构和更好的热稳定性;PVA/AA为1:0.75时接枝率可达18.3%;接枝AA后,聚合物溶液表面张力降低了2.84 mN/m,接触角降低了28.73°,黏度升高了20.7 mPa·s;成膜后断裂伸长率提升了224.91%。沉降固定实验结果表明,PVA-g-PAA接枝聚合物对氧化铈气溶胶具有捕获固定作用,在35 min内沉降固定率可达94.52%,并揭示了气溶胶固定机理,为铀放射性气溶胶的沉降固定提供了技术支撑。

关键词 接枝聚合物,氧化铈气溶胶,接枝率,沉降固定

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0089

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2025-0089

引用该文:

高雅莉,曹健行,肖梦情,等. 丙烯酸接枝改性聚乙烯醇增强对氧化铈(模拟铀)气溶胶的固定性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2026, 44(1): 010203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0089.

GAO Yali, CAO Jianhang, XIAO Mengqing, *et al.* Enhancing the fixation performance of cerium oxide (simulated uranium) aerosol by acrylic acid graft modified polyvinyl alcohol[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2026, 44(1): 010203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0089.



基金资助: 中广核研究院项目基金(22zh0171)资助

第一作者: 高雅莉,女,1998年出生,目前为西南科技大学在读硕士研究生,化学工程与技术专业,

E-mail: 1210866326@qq.com

通信作者: 李银涛,博士,副研究员, E-mail: ytli2002@163.com

收稿日期: 初稿 2025-09-23; 修回 2025-11-07

Supported by China General Nuclear Power Group Research Institute Project Fund (22zh0171)

First author: GAO Yali (female) was born in September 1998. Now she is a graduate student at Southwest University of Science and Technology, majoring in Chemical Engineering and Technology, E-mail: 1210866326@qq.com

Corresponding author: LI Yintao, doctoral degree, associate researcher, E-mail: ytli2002@163.com

Received 23 September 2025; accepted 07 November 2025

Enhancing the fixation performance of cerium oxide (simulated uranium) aerosol by acrylic acid graft modified polyvinyl alcohol

GAO Yali^{1,2} CAO Jianhang^{1,2} XIAO Mengqing^{1,2} HE Zhiyu^{1,2} LI Yintao^{1,2}

¹(School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

²(State Key Laboratory of Environmentally Friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

ABSTRACT Addressing the issue of uranium radioactive aerosol sedimentation during a nuclear emergency is critically important. In this study, polyvinyl alcohol (PVA) was used as the base material, and acrylic acid (AA) monomers were introduced through chemical grafting modification. Graft copolymers (PVA-g-PAA) were synthesized via solution polymerization with PVA to AA mass ratios of 1 : 0, 1 : 0.25, 1 : 0.5, 1 : 0.75, and 1 : 1. The structure of the grafted polymers was characterized using Fourier transform infrared spectroscopy, proton nuclear magnetic resonance, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray diffraction, confirming the successful grafting of AA onto the PVA chains. Scanning electron microscopy (SEM) revealed changes in the microscopic morphology. The grafted polymers were evaluated for thermal properties, grafting efficiency, contact angle, surface tension, and viscosity. Sedimentation fixation experiments were then performed to assess the aerosol capture and fixation performance of the polymers on cerium oxide aerosols, which serve as a uranium aerosol simulant. SEM images of freeze-dried samples showed that the grafted polymer formed a denser and more porous network structure. The grafted polymer also exhibited enhanced thermal stability. At a PVA/AA ratio of 1 : 0.75, the grafting rate reached 18.3%. After grafting AA, the polymer solution's surface tension decreased by 2.84 mN/m, the contact angle dropped by 28.73°, and viscosity increased by 20.7 mPa·s. Additionally, after film formation, the elongation at break improved by 224.91%. Sedimentation fixation tests demonstrated that the PVA-g-PAA graft polymer effectively captured and fixed cerium oxide aerosols, achieving a sedimentation fixation rate of 84.68% within 35 min. The study also clarifies the mechanism behind aerosol fixation, offering technical support for the sedimentation fixation of uranium radioactive aerosols.

KEYWORDS Grafted polymers, Cerium oxide aerosol, Grafting rate, Sedimentation fixation

CLC TL13

核设施运行、铀矿开采、乏燃料处理及核事故等,均可能释放放射性气溶胶,对空气环境造成严重污染,其危害远超普通气溶胶^[1]。放射性气溶胶是由放射性微粒悬浮于空气中形成的稳定胶体体系^[2-3],粒径通常在0.01~100 μm之间,其中,小于0.1 μm的颗粒主要作布朗运动,不易沉降;1~10 μm的颗粒沉降缓慢^[4-7]。这类气溶胶不仅可深入呼吸系统,更因其放射性而长期滞留人体,引起机体病变,引发肿瘤、白血病等疾病^[8-11]。铀作为核能关键元素,在核事故条件下会形成放射性铀气溶胶。其形成过程十分迅速,不仅源项数据最高,可吸入气溶胶率也最高,主要成分为UO₂和U₃O₈^[12-15]。其α放射性和化学毒性以及气溶胶的空气动力学特点,对人体构成内部辐射与肾中毒等伤害^[16-19]。因此,

对放射性铀气溶胶固定剂的研究具有重要意义。

目前,气溶胶净化技术主要包括静电捕集、物理过滤、鼓泡洗涤及雾化固定等^[20-22]。其中雾化固定技术因操作灵活、快速高效、产生废物量少且易处理,在核应急场景中展现出良好的适用性^[23-24]。传统水雾抑尘法虽已广泛应用,但对微米级放射性气溶胶捕获效率低,且存在润湿时间短、粉尘易二次悬浮等问题^[25-26]。为此,研究者开发了多种沉降固定剂。例如,Medeiros等^[27]利用甘油制备黏结型固定剂,但存在易破裂、难降解等缺点;吴慧敏等^[28]通过聚合反应制备出高黏度、具有网状多孔结构的气溶胶压制剂,有效压制标准粉尘PTI-A1模拟的气溶胶颗粒;雷舒畅^[29]通过溶液聚合法制备出一种低黏度的吸水性树脂降尘剂,对含铀的气溶胶粉尘有

很好的抑制效果；肖梦情等^[30]制备了一种低表面张力、低黏度的气溶胶固定剂，能有效捕获固定铈气溶胶。然而，对开放性核应急场景下产生的铀气溶胶的沉降固定研究仍较缺乏。出于实验的安全性、经济性等方面考虑，采用非放射性替代材料进行模拟研究。 CeO_2 因与 UO_2 具有相似的萤石立方结构、高表面能、化学稳定性和润湿性，被广泛用作铀气溶胶的模拟物^[31-33]。虽然密度绝对值不相同，但平均粒径在 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 的 CeO_2 ，满足气溶胶标准，空气动力学行为(如碰撞、反弹、黏附、团聚)与 UO_2 颗粒具有相似性，可以实现有效模拟。

本研究旨在制备一种具有多孔网络结构、高黏度、低表面张力且成膜性良好的气溶胶固定剂，用来高效润湿并固定 CeO_2 气溶胶颗粒。选用聚乙烯醇(PVA)为基材，其分子链富含羟基，可形成强氢键网络并成膜，具备良好的生物降解性与环境相容性。然而，PVA膜脆性高、易开裂，限制了其实际应用。因此，通过接枝丙烯酸(AA)单体，增强膜的韧性，调节表面张力与流变性能，从而促进润湿效果并增强固定剂与气溶胶颗粒之间的结合。此外，接枝后形成多孔结构，在提升材料力学性能的同时，实现对气溶胶颗粒的高效固定。本研究将系统探讨不同PVA/AA质量比对固定剂性能的影响，评估

其对 CeO_2 气溶胶的沉降固定效果。

1 材料与方法

1.1 原料

主要原料为聚乙烯醇(PVA1788,成都市科隆化学品有限公司)、丙烯酸(AA,成都市科隆化学品有限公司)、氢氧化钠(NaOH,天津市大陆化学试剂厂)、过硫酸钾(KPS,成都市科隆化工试剂厂)、无水乙醇(成都市科隆化学品有限公司)、丙酮(成都市科隆化学品有限公司)、去离子水(实验室自制)。

1.2 PVA-g-PAA 接枝聚合物的合成

将一定量的PVA和去离子水加入到500 mL的四颈烧瓶中，溶胀后升温至 $95\ ^\circ\text{C}$ 并搅拌使其完全溶解，得到PVA溶液。待四颈烧瓶内温度为 $70\ ^\circ\text{C}$ 时，使用恒压滴液漏斗向四颈烧瓶中滴加单体含量1%的过硫酸钾溶液，引发一定时间后，再向四颈烧瓶中滴加一定中和度的AA单体， $60\ ^\circ\text{C}$ 反应4 h后得到PVA-g-PAA接枝聚合物溶液。通过调节PVA/AA的质量比，研究人员成功制备出不同接枝率的PVA-g-PAA接枝聚合物样品。

PVA-g-PAA接枝聚合物的制备流程见图1。

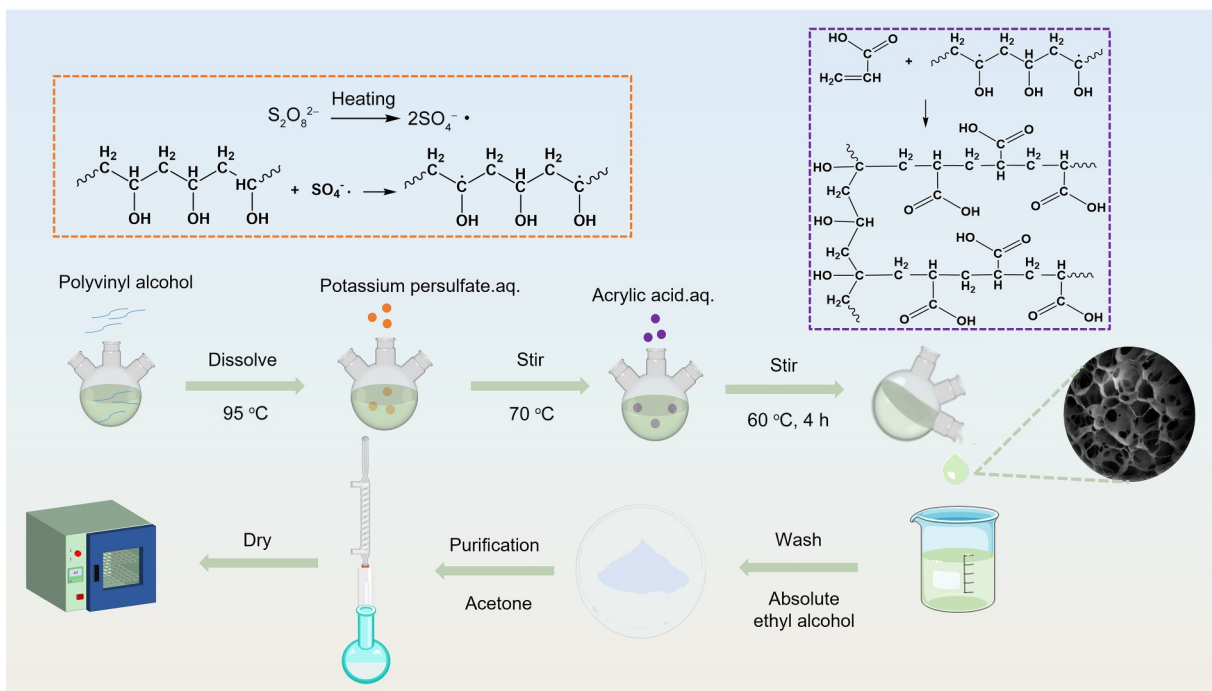


图1 PVA-g-PAA接枝聚合物的制备流程图
Fig.1 Flowchart of the preparation process for PVA-g-PAA graft copolymer

取适量接枝聚合物溶液,倒入一定量的无水乙醇中并搅拌,得到不溶于乙醇的沉淀物,用乙醇洗涤三次,以去除PAA均聚物、KPS和AA,再以丙酮为溶剂,使用索氏提取器抽提沉淀物,深度脱水后得到样品并置于70℃真空烘箱中干燥,将干燥样品研磨成粉进行相关表征测试。

1.3 PVA-g-PAA接枝聚合物膜的制备

称取相同质量的不同PVA/AA质量比的接枝聚合物溶液于干燥洁净的培养皿中,在无尘、水平的试验台上静置1~2 h,待观察到液面平整无气泡后,将所有样品同时置于恒温恒湿箱中,在相同温度((25±2)℃)、相同相对湿度((50±5)%)的条件下干燥相同时间(48 h)。干燥结束后,将薄膜从培养皿中小心揭下并检查,确保其平整均匀、半透明、无裂纹、无气泡,可用于力学性能测试。

1.4 PVA-g-PAA接枝聚合物的表征

采用溴化钾压片法,使用傅里叶变换红外光谱仪(美国Thermo Nicolet公司,Nicolet 5700型)在500~4 000 cm⁻¹扫描范围内进行FTIR测试,对官能团组成进行了分析。使用氘代重水(D₂O)溶解样品,使用超导核磁共振波谱仪(瑞士Bruker公司,AVANCE III600 MHz型)对其进行一维氢谱扫描测试,对分子结构进行分析。使用X射线光电子能谱仪(美国Thermo Scientific公司,ESCALAB Xi+型)对PVA和PVA-g-PAA接枝聚合物进行XPS测试,对官能团组成进行了分析。使用X射线衍射分析仪(荷兰Nalytical公司,X'Pert Pro型)对PVA和PVA-g-PAA接枝聚合物进行XRD测试,分析样品晶体结构信息变化。使用扫描电子显微镜(中国泰思肯有限公司,TESCAN-MAIA3),在3 kV加速电压下测试样品断面,观察材料的结构。使用热重分析仪(德国Netzsch公司,STA 449C型),在N₂气氛下完成测试,记录样品的质量变化,分析材料的热稳定性。使用称量法计算接枝率,取30 mL样品沉淀、提纯、干燥后称重,接枝率(*P*,%)的计算见式(1)。

$$P = ((W_1 - W_0) / W_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中:干燥后的PVA的质量为 W_0 ,g;干燥后的接枝聚合物的质量为 W_1 ,g。

使用接触角测量仪(东莞晟顶精密仪器有限公司,SDC-100S型),测定不同PVA/AA质量比的气溶胶固定剂溶液与氧化铈粉末压片的接触角,评估其

润湿性能。使用表面张力测试仪(德国Kruss公司,K100型),采用吊环法测量不同PVA/AA质量比的接枝聚合物溶液的表面张力,从而分析液体表面分子间相互作用力。使用数字黏度计(上海方锐仪器有限公司,NDJ-5S型),测量不同PVA/AA质量比的接枝聚合物溶液的黏度,根据溶液的黏度选择合适的转子,设置合适的转速测试,稳定3 min后读取数据,每个样品测量三次,取其平均值,有效数据需满足张角在15%~85%之间。使用万能试验机(美国INSTRON公司,5900系列),按照GB/T 1040.1—2018标准^[34]制备测试样条,对不同PVA/AA质量比的接枝聚合物膜体进行拉伸测试,评价接枝改性后的聚合物的韧性和强度。

以氧化铈粉末模拟放射性铀气溶胶,在模拟箱中进行沉降固定试验,通过雾化喷嘴装置向模拟箱内喷洒不同PVA/AA质量比的气溶胶固定剂,用空气动力学粒径谱仪(美国TSI公司,APS-3321型)检测模拟箱中气溶胶颗粒数的数目浓度和质量浓度,以浓度变化来评估气溶胶固定剂的沉降固定性能。沉降固定率($R_{\text{sed. fix.}}$,%)的计算见式(2)。

$$R_{\text{sed. fix.}} = [(C_{x0} - C_{x1}) / C_{x1}] \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_{x0} ($x=M$ (质量)或 N (数目))是初始气溶胶颗粒的质量浓度(C_{M0}),mg/m³或数目浓度(C_{N0}),pt/m³; C_{x1} 是最终气溶胶颗粒的质量浓度(C_{M1}),mg/m³或数目浓度(C_{N1}),pt/m³。

2 结果与讨论

2.1 产物化学结构的表征

图2为AA、PVA和PVA-g-PAA的FTIR光谱,通过分析物质对特定频率红外光谱的吸收特性,来鉴定化学物质的官能团和分子结构。对于单体AA,在3 000 cm⁻¹附近的宽峰归属于羧酸中的羟基O-H伸缩振动,在1 716 cm⁻¹附近有较强的峰,归属于羧酸中的羰基C=O伸缩振动。基体PVA和接枝聚合物,在3 439 cm⁻¹附近有宽而强的吸收峰,归属于O-H伸缩振动,在2 925 cm⁻¹和1 450 cm⁻¹附近的吸收峰归属于亚甲基C-H伸缩振动和C-H弯曲振动,1 095 cm⁻¹附近的峰归属于伯醇中的C-O伸缩振动。这些吸收峰证明PVA主链结构在接枝后仍然存在。PVA-g-PAA相较于PVA在1 730 cm⁻¹和1 260 cm⁻¹处出现明显的新峰,1 730 cm⁻¹处归属于C=O伸缩振动,1 260 cm⁻¹处归属于羧酸中的C-O

伸缩振动和O-H面内弯曲振动的耦合,并且与PVA相比,接枝聚合物 $3\,439\text{ cm}^{-1}$ 处的O-H伸缩振动峰变宽,因为接枝的丙烯酸中的羧基与PVA的羟基形成了更强的氢键网络,这些变化表明丙烯酸成功接枝到PVA上。

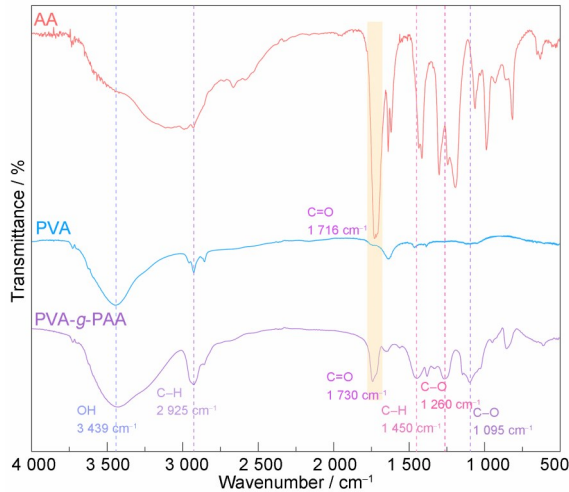


图2 AA、PVA和PVA-g-PAA的FTIR光谱图
Fig.2 FTIR spectra of AA, PVA, and PVA-g-PAA

图3为PVA和PVA-g-PAA的核磁共振氢谱图,在 $\delta=(1.58\sim 1.76)\times 10^{-6}$ 范围内的峰归属于PVA主链上的亚甲基质子($-\text{CH}_2-$),在 $\delta=(3.83\sim 4.03)\times 10^{-6}$ 处的峰归属于与羟基相连的次甲基质子($-\text{CH}(\text{OH})-$),在PVA-g-PAA的核磁共振氢谱图中,这两个特征信号依然存在,表明PVA主链在反应后得以保留。同时,在 $\delta=2.49\times 10^{-6}$ 处出现一个新的特征峰,归属于PAA链段中与羧基相连的次甲基质子($-\text{CH}(\text{COOH})-$),该峰的出现表明单体AA成功接枝到PVA链上。在 $\delta=(3.8\sim 4.2)\times 10^{-6}$ 处的峰呈现出明显的减弱,这表明接枝反应发生在PVA链上仲羟基的 α -碳原子处,即($\bullet\text{C}(\text{OH})-$),该位点接枝上PAA链后,使得与羟基相连的次甲基质子($-\text{CH}(\text{OH})-$)的化学环境发生改变,体现为该处的峰呈现出明显的减弱。

为进一步确定接枝聚合物PVA-g-PAA的结构,我们进行了XPS测试。如图4所示,PVA与PVA-g-PAA的C 1s精细谱分峰拟合结果显示,在图4(a)PVA的C 1s精细谱中,C-(C,H)峰位于 284.8 eV 、C-O峰(主要为C-OH)位于 286.27 eV ,在 289.19 eV 处有O-C=O峰(可能是由PVA中残留的乙酰基引起的);在图4(b)PVA-g-PAA的C 1s精细谱中,各个特征峰结合能位置未发生显著偏移,但相对峰面积比例变化了,PVA主链羟基的C-O峰相对面积比例下降,由 48.90% 降至 45.91% ,并且归属于接枝引入的PAA链段所含的羧基的O-C=O峰相对面积比例

上升,由 5.01% 增至 6.30% 。这可能是由于PAA链段的成功引入,其中的C-(C,H)和O-C=O增加,进而PVA链段中的C-O相对比例降低,导致C-O信号相对减弱,O-C=O信号相对增强,这些变化表明单体AA成功接枝到PVA上。

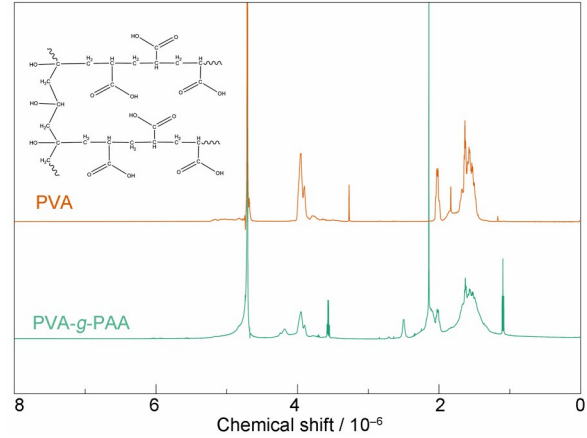


图3 PVA和PVA-g-PAA的¹H-NMR图
Fig.3 ¹H-NMR spectra of PVA and PVA-g-PAA

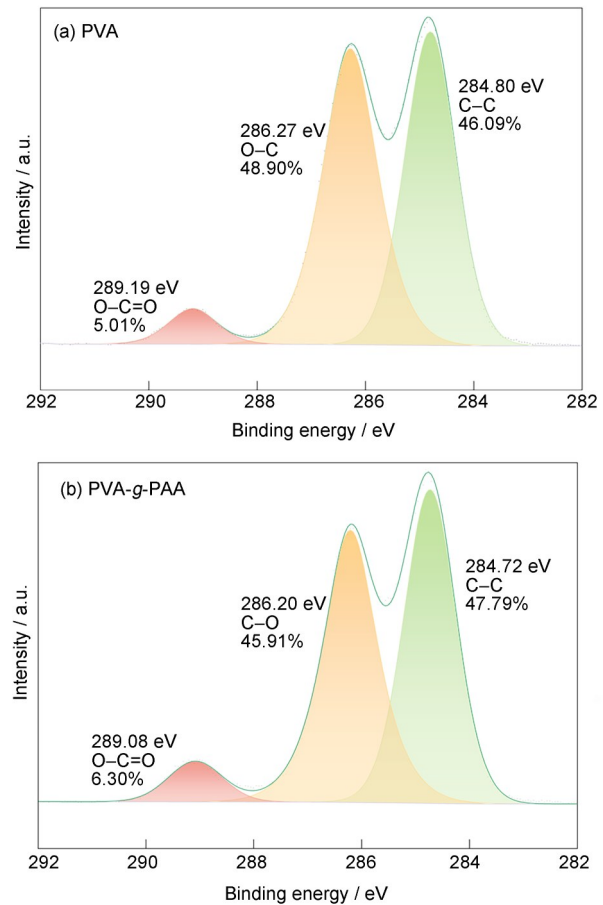


图4 XPS谱图:(a)PVA的C 1s精细谱;(b)PVA-g-PAA的C 1s精细谱
Fig.4 XPS spectra: (a) C 1s fine spectrum of PVA; (b) C 1s fine spectrum of PVA-g-PAA

通过X射线衍射(XRD)分析产物的晶体结构,见图5。在 20° 和 40° 附近是PVA的结晶特征峰。与之相比,PVA-g-PAA在 20° 处的特征峰强度降低且峰形变宽,同时 40° 附近的特征峰基本消失。这变化可能是由于PVA成功接枝AA后破坏了PVA原有的晶体结构,材料结晶度降低,形成非晶主导的结构,这可能会使得亲水性增强,柔软度提高。

为评估接枝反应对产物热稳定性的影响,我们采用热重分析对比接枝前后样品的热分解行为,如图6所示。PVA和PVA-g-PAA的热分解过程均呈现三个阶段的失重。初始脱水阶段,PVA约在 72°C 达到最大脱水速率,失重约4%,而聚合物约在 92°C 达到最大脱水速率,失重约10%。这一阶段的失重主要由样品中吸附水的脱除引起,PVA-g-PAA具有更高的失重率和更高的最大脱水温度,这是由于成功接枝丙烯酸后引入了亲水基团(-COOH),显著增强了聚合物的亲水性,吸附了更多水分。第二阶段为主链分解阶段,在 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 之间,结合DTG图可以看出,PVA在 330°C 附近出现一个强峰,快速失重,失重高达75%,这一部分的失重对应着PVA主链的剧烈分解(羟基的脱水以及C-C/C-O键的断裂)。而PVA-g-PAA在 220°C 附近先出现一个峰,

可能对应丙烯酸侧链上羧基的分解,随后在 360°C 附近出现主要的失重峰,对应C-C键的断裂,失重约38%。PVA-g-PAA相较于PVA有更高的主链分解温度,并且此阶段失重远低于PVA,这能表明,接枝丙烯酸显著提升了聚合物的高温稳定性。最终高温炭化阶段的快速失重约在 445°C ,PVA最终残炭率仅4%,几乎完全分解为挥发性物质,而PVA-g-PAA最终残炭率高达31%,相比之下,接枝丙烯酸的聚合物热稳定性提高。

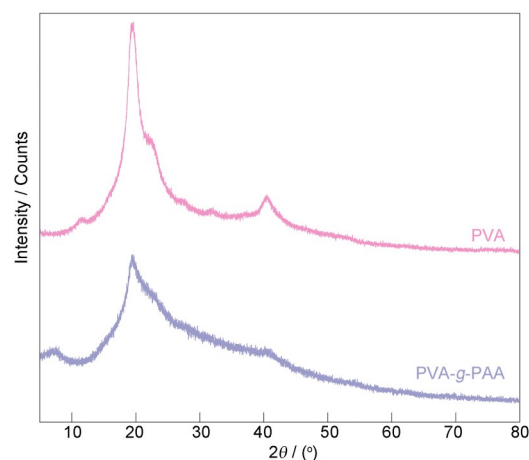


图5 PVA和PVA-g-PAA的XRD图
Fig.5 XRD patterns of PVA and PVA-g-PAA

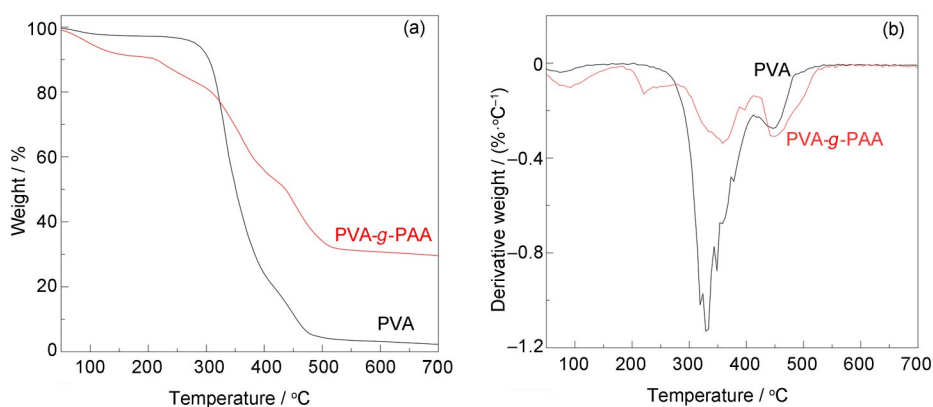


图6 PVA和PVA-g-PAA的热性能曲线:(a)TG;(b)DTG
Fig.6 Thermal performance curves of PVA and PVA-g-PAA: (a) TG; (b) DTG

2.2 PVA/AA质量比对产物物理化学性质与形貌的影响

2.2.1 接枝率分析

通过称量法测得不同PVA/AA质量比的PVA-g-PAA接枝聚合物的接枝率,结果如图7(a)所示,随着接枝单体AA含量的增加,接枝聚合物的接枝率呈现先升高后降低的趋势。AA浓度较低时,

反应动力学控制为主,增加AA能提高PVA链上的自由基与AA的碰撞频率和反应概率,从而有效促进接枝链的引发和增长,导致接枝率升高,在PVA/AA质量比为1:0.75时达到最大值。然而,当AA进一步增加,AA受到聚合物分子链空间位阻的影响,未能接近活性位点,导致接枝反应困难,同时链转移反应加剧,均聚反应竞争强烈,正在增长的PVA-

g-PAA 链的自由基转移给 AA, 大量活性位点和 AA 被消耗于生成 PAA 均聚物, 而不是接枝反应, 导致支链缩短, 接枝率降低。

2.2.2 表面与界面性质

通过测量 PVA 和不同 PVA/AA 质量比的接枝聚合物溶液在氧化铈粉末压片上的接触角, 评估其作为气溶胶固定剂对氧化铈粉末表面的初始润湿能力。接触角小于 90° , 表明润湿性良好, 气溶胶固定剂倾向于在氧化铈表面铺展。从图 7(b) 中可以观察到, 与 PVA 溶液相比, 接枝 AA 后的聚合物溶液在氧化铈粉末压片上的接触角降低, 这表明引入 AA 单体有效增强了溶液对氧化铈粉末表面的润湿能力。随着 PVA/AA 质量比的增加, 接触角呈现出先减小后增大的趋势, 在 PVA/AA 质量比为 1:0.75 时达到最小值 56.6° 。接触角先减小可能是由于 PVA 主链上接枝的 AA 单体引入了大量强极性的羧基基团, 降低了溶液表面张力, 也能与氧化铈表面的羟基形成强氢键, 与 Ce^{4+} 发生配位作用, 改善聚合物溶液与氧化铈表面的界面相互作用, 促进了液滴的铺展, 导致接触角减小。然而, 当 AA 含量进一步增加, 接触角反而增大, 这主要可能是由于接枝率显著降低, 聚合物分子链上羧基基团减少, 降低了界面相互作用。尽管此时溶液的表面张力和黏度都下降, 但其对铺展的促进作用不足以抵消因接枝率下降导致的界面相互作用减弱的消极影响, 最终导致聚合物溶液在氧化铈粉末上的接触角增大, 润湿能力下降。

图 7(c) 显示了 PVA 和不同 PVA/AA 质量比的 PVA-g-PAA 接枝聚合物溶液的表面张力的变化情况。可以看出, 接枝 AA 后聚合物溶液的表面张力低于 PVA 溶液, 这说明 AA 已成功接枝到 PVA 分子链上, PAA 链段中的疏水碳氢链段改变了聚合物的界面性质, 增强了其润湿性能。表面张力是评价气溶胶固定剂性能的主要指标之一, 较低的表面张力利于液滴铺展在气溶胶颗粒表面, 形成更大的接触面, 从而有效润湿气溶胶颗粒表面, 并通过范德华力形成更强的吸附, 提升对气溶胶颗粒的捕获能力。再结合黏度特性, 较高的黏度和较低的表面张力共同作用, 促进气溶胶颗粒凝并成较大颗粒, 最

终受重力作用加速沉降, 有助于提升固定效率。

2.2.3 流变性质

图 7(d) 显示了 PVA 和不同 PVA/AA 质量比的 PVA-g-PAA 接枝聚合物溶液的黏度变化。可以看出, 接枝 AA 后, 聚合物溶液的黏度升高。随着 AA 含量的增加, 溶液黏度呈现先升高后降低的趋势, 这主要是因为 AA 成功接枝到 PVA 分子链上, 伴随部分单体在接枝过程中发生自聚形成支链结构, 增加了支链长度和分子链的缠结程度, 从而提高了交联程度, 宏观表现为溶液黏度升高。然而, 当 AA 含量进一步增加, 由于单体 AA 的竞聚率较高, 更容易发生自聚生成均聚物, 而不是接枝到 PVA 链段上, 导致接枝率降低, 分子链的缠结程度减弱, 溶液黏度降低。黏度的变化趋势与接枝率的变化趋势一致, 说明较高的 AA 含量会抑制接枝反应, 促进均聚物的生成, 从而降低黏度。此外, 较高的溶液黏度更具有应用意义, 聚合物溶液的黏度高, 颗粒与液滴发生碰撞后更难以分离, 更容易保持聚集状态, 因此黏度较高的聚合物有望更有效地捕获固定气溶胶颗粒。

2.2.4 产物形貌分析

图 8 的扫描电子显微镜 (SEM) 图显示了冷冻干燥后的 PVA 和不同 PVA/AA 质量比的 PVA-g-PAA 的截面图像。其中接枝聚合物 P₁、P₃、P₄ 分别对应 PVA/AA 质量比为 1:0.25、1:0.75 和 1:1。通过观察可以看到, 纯 PVA 未能形成明显的多孔网络结构, 而不同 PVA/AA 质量比的接枝聚合物均呈现出由薄膜状连接带连接的不规则网络孔隙结构, 证明 AA 成功接枝到 PVA 主链上, 改变了材料的微观形貌。随着 AA 含量增加, 网络中羧基基团带来的内聚离子浓度上升, 聚合物链段均相舒展和亲水性增强, 促使在 PVA/AA 质量比为 1:0.75 时, 呈现出类似蜂窝状的多孔有序结构, 孔隙尺寸相对均匀, 通过相对较细的薄膜状连接带连接, 显示出最为规整的结构。这一形貌特征与接枝率变化一致, 接枝率越高, 聚合物的支链排列越紧凑, 长度越均匀, 有利于形成有序的交联网络, 孔隙越均匀致密。不同大小的网络孔隙结构有望更有效地捕获固定不同粒径的粉末。

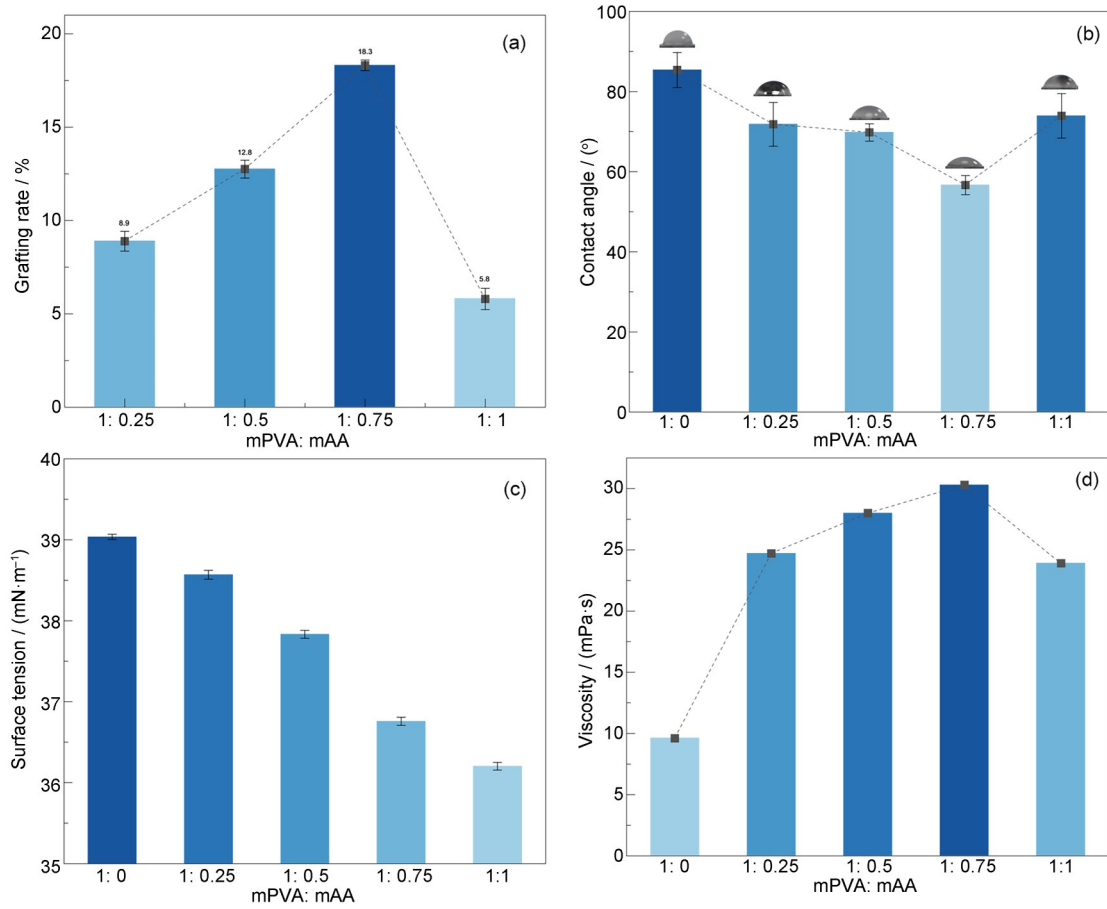


图7 不同PVA/AA质量比的PVA-g-PAA接枝率(a),PVA-g-PAA溶液与氧化铈粉末的接触角(b),PVA-g-PAA溶液的表面张力(c),以及PVA-g-PAA溶液的黏度(d)

Fig.7 Grafting rate of PVA-g-PAA (a), contact angle of PVA-g-PAA solutions on ceria powder (b), surface tension of PVA-g-PAA solutions (c), and viscosity of PVA-g-PAA solutions (d) at different PVA/AA mass ratios

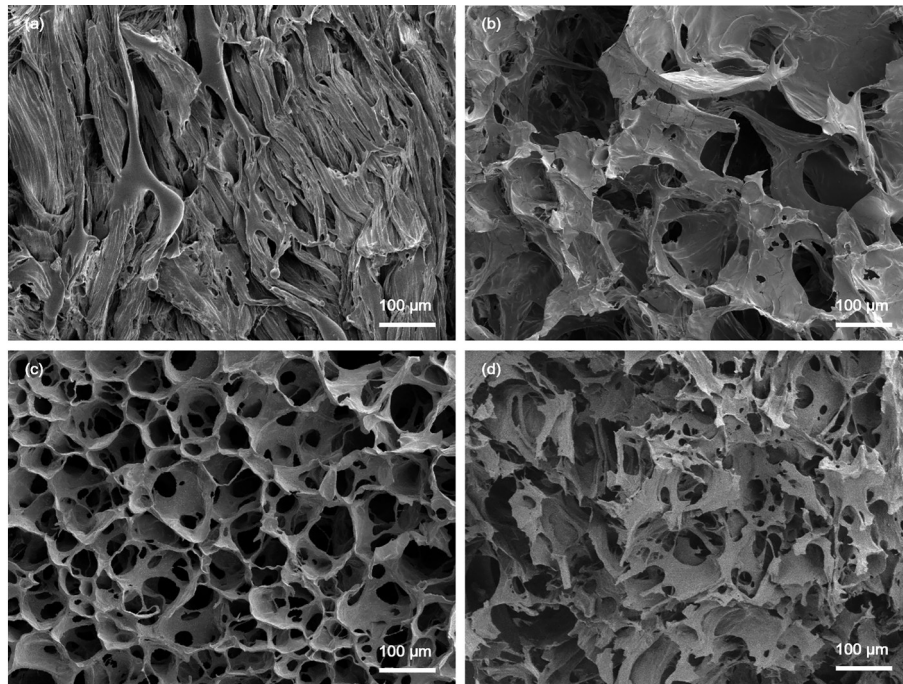


图8 SEM图:(a)PVA;(b)P₁;(c)P₃;(d)P₄
Fig.8 SEM images: (a) PVA; (b) P₁; (c) P₃; (d) P₄

2.3 PVA/AA 质量比对产物力学性能的影响

本研究对不同 PVA/AA 质量比的 PVA-g-PAA 接枝聚合物膜体材料进行了拉伸测试,结果如图 9 所示。

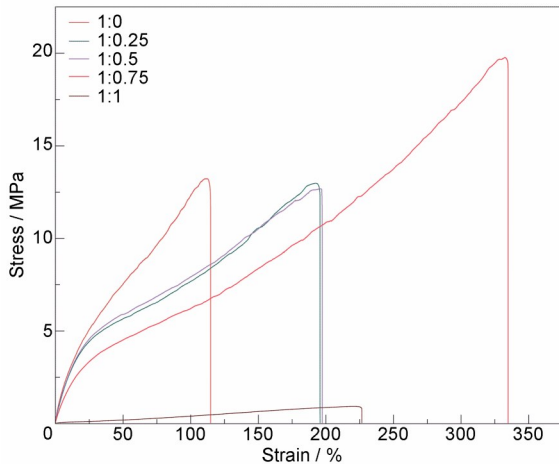


图9 不同PVA/AA质量比的PVA-g-PAA的应力应变曲线(彩色见网络版)

Fig.9 Stress-strain curves of PVA-g-PAA with different PVA/AA mass ratios (color online)

相较于PVA,接枝AA后的PVA-g-PAA的断裂伸长率上升,显著改善了纯PVA膜的力学性能。PVA膜因分子间较强的氢键作用而表现为高强度、高脆性,断裂伸长率较低。接枝AA后,其断裂伸长

率显著提升,且随着PVA/AA质量比升高呈现先升后降的趋势,在PVA/AA质量比为1:0.75时达到最大值335%。这可能是由于接枝AA后,引入了亲水的羧基基团,水分子增塑作用强,增强了分子链运动能力,并且在PVA主链上形成的PAA支链使分子链缠结点增多,在拉伸测试时通过链段的滑移和重排,有效地传递和分散应力,吸收更多能量,表现出韧性、延展性,在较大形变时才会断裂。这表明气溶胶固定剂连续致密的膜受到一些外力冲击时,能持久地起到固定效果,防止气溶胶颗粒再悬浮。

2.4 沉降固定性能测试

为了系统评估接枝聚合物溶液的沉降固定性能,我们进行一系列测试实验,并按照公式(2)计算沉降固定率。作为模拟铀气溶胶颗粒的 CeO_2 颗粒粒径在 $1\sim 5\ \mu\text{m}$,满足气溶胶颗粒的粒径要求。微米级的颗粒受自身重力的影响,部分能自然沉降,沉降率为63.26%。为探究接枝聚合物的沉降固定性能,通过雾化喷嘴装置向模拟箱内喷淋PVA和不同PVA/AA质量比的气溶胶固定剂,记录氧化铈气溶胶颗粒浓度随时间的变化情况,如图10所示,沉降固定率结果如表1和表2所示,气溶胶固定机理如图11所示。其中 P_1 、 P_2 、 P_3 、 P_4 分别对应PVA/AA质量比为1:0.25、1:0.5、1:0.75和1:1。

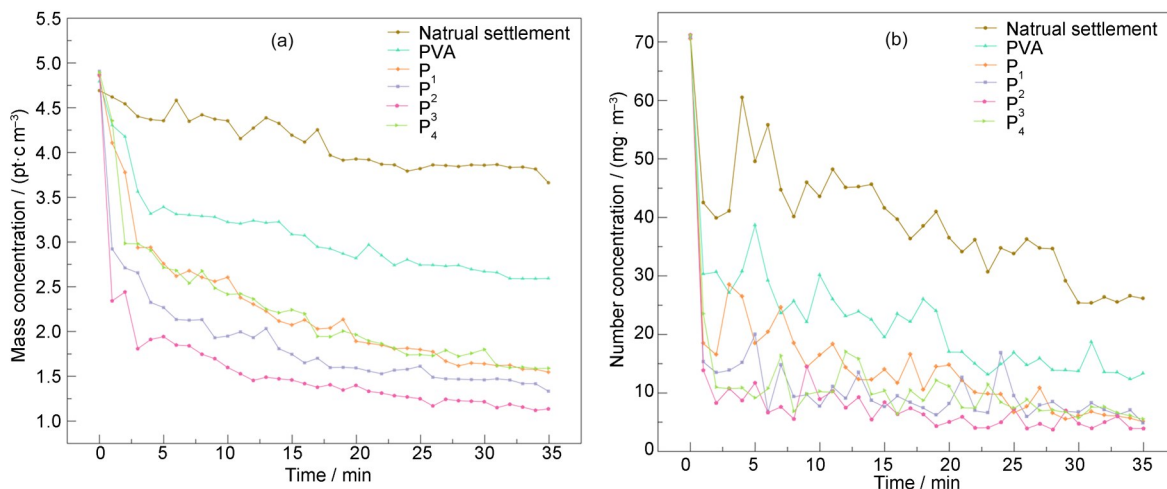


图10 喷淋不同气溶胶固定剂时气溶胶颗粒浓度变化曲线:(a)质量浓度;(b)数目浓度(彩色见网络版)

Fig.10 Aerosol particle concentration variation curves during spraying of different aerosol fixatives: (a) mass concentration; (b) number concentration (color online)

从图10(a)中看出,氧化铈气溶胶颗粒的质量浓度在初始时刻均迅速下降,主要是因为氧化铈的密度较大且易团聚,受自身重力作用快速沉降。喷淋气溶胶固定剂时下降幅度更大且迅速趋于平缓,

与自然沉降相比波动较小。结合表1可看出,PVA/AA质量比为1:0.75时有最高的沉降固定率94.52%,相较于自然沉降提升了31.26%,相较于基体PVA溶液提升了13.2%。从图10(b)中看出,氧

化铈气溶胶颗粒自然沉降时数量浓度下降缓慢,雾化喷淋PVA溶液时沉降固定率提升,雾化喷淋不同PVA/AA质量比的气溶胶固定剂时沉降固定率提升幅度更大,在前5 min气溶胶颗粒数量浓度迅速下

降,随后缓慢下降并伴有小幅度波动。结合表2可看出,PVA/AA质量比为1:0.75时有最高的沉降固定率76.8%,相较于自然沉降提升了54.81%,相较于基体PVA溶液提升了30.85%。

表1 喷淋不同气溶胶固定剂时气溶胶颗粒质量浓度及沉降固定率

Table 1 Aerosol particle mass concentration and sedimentation fixation rate when spraying different aerosol fixatives

编号 No.	初始质量浓度 C_{M0} / (mg·m ⁻³) Initial mass concentration	最终质量浓度 C_{M1} / (mg·m ⁻³) Final mass concentration	沉降固定率 / % Fixation rate
自然沉降 Natural settlement	71.130 6	26.131 8	63.26
PVA	70.805 3	13.229 4	81.24
P ₁	70.517 1	5.061 05	92.82
P ₂	70.805 3	4.800 12	93.22
P ₃	71.187 0	3.903 43	94.52
P ₄	71.171 5	5.459 12	92.33

表2 喷淋不同气溶胶固定剂时气溶胶颗粒数目浓度及沉降固定率

Table 2 Aerosol particle number concentration and sedimentation fixation rate when spraying different aerosol fixatives

编号 No.	初始数目浓度 C_{N0} / (pt·cm ⁻³) Initial number concentration	最终数目浓度 C_{N1} / (pt·cm ⁻³) Final number concentration	沉降固定率 / % Fixation rate
自然沉降 Natural settlement	4 690.71	3 659.36	21.99
PVA	4 793.34	2 590.60	45.95
P ₁	4 855.03	1 542.22	68.23
P ₂	4 906.59	1 327.74	72.94
P ₃	4 867.21	1 129.12	76.80
P ₄	4 892.06	1 585.08	67.60

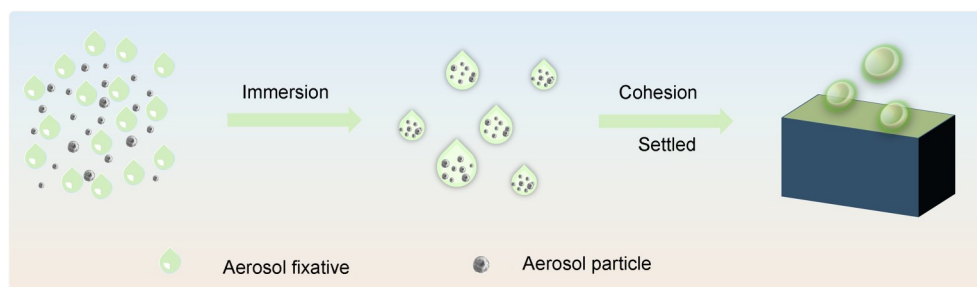


图11 气溶胶固定机理示意图
Fig.11 Schematic diagram of aerosol fixation mechanism

结合不同PVA/AA质量比接枝聚合物的接枝率可看出,接枝率对气溶胶的沉降固定效果有影响。接枝AA后PAA支链的增加破坏了PVA的规整性,提高了膜的韧性,降低了气溶胶固定剂的表面张力以及与氧化铈粉末的接触角,促进气溶胶固定剂雾化成小液滴,在气流的影响下做布朗运动,与气溶胶颗粒发生碰撞,在气溶胶颗粒表面迅速铺展开对其进行润湿,随后通过氢键和范德华力等作用捕获气溶胶颗粒。黏度的提升可更好地预防气溶胶颗粒与小液滴碰撞时被弹开,碰撞不断发生,更多的

气溶胶颗粒被润湿、黏附。聚丙烯酸链段上丰富的-COOH是对金属离子具有极强螯合能力的官能团,可以与CeO₂表面的-Ce-OH形成强氢键,电离的-COO⁻会与表面带正电的CeO₂产生强烈的静电吸附,固定剂液滴迅速且牢固地吸附在颗粒表面,显著降低固液界面能,促进润湿以及固定剂和气溶胶颗粒的结合。结合SEM图,图6(c)显示出蜂窝状的多孔有序结构,更完善的孔洞增加比表面积,更易于捕获固定氧化铈气溶胶颗粒,当气溶胶固定剂与气溶胶颗粒发生凝并,聚集成粒径较大的团聚

体,随后受自身重力作用从空气介质中分离沉降下来防止其再悬浮,使得气溶胶浓度迅速降低,达到净化空气的目的。

3 结论

本研究采用溶液聚合法,以PVA为基体,接枝AA单体制备出PVA-g-PAA气溶胶固定剂,提升对氧化铈(模拟铀)气溶胶的捕获固定性能。通过FTIR、¹H-NMR、XPS、XRD表征证实了AA单体成功接枝到PVA链段上,TG分析表明,接枝改性显著提升了产物的热稳定性。系统考察了PVA/AA质量比对产物物理化学性质与形貌的影响:当PVA/AA质量比为1:0.75时,接枝率达到18.3%,与氧化铈粉末压片的接触角降至56.6°,且SEM显示该比例下形成了利于捕获颗粒的致密多孔网络结构。与此同时,接枝改性有效改善了PVA膜的韧性,断裂伸长率提升至335%。最终沉降固定性能测试证明,该气溶胶固定剂对氧化铈(模拟铀)气溶胶展现出卓越的固定性能,在35 min内固定率高达94.52%,凸显了其实际应用价值。

作者贡献声明 高雅莉负责文章的研究思路、实验方案和撰写文章;肖梦情和曹健行在表征测试上提供了帮助;李银涛和何智宇负责监督与检验。所有作者均已对稿件的最终版本给予了认可。

参考文献

- Salbu B. Release of radioactive particles to the environment[J]. *Radiation Research*, 2024, **202**(2): 260-272. DOI: 10.1667/RADE-24-00016.1.
- Diehl J F. Handbook of radioactivity analysis. 2nd edition. edited by Michael F. L'Annunziata[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, **43**(13): 1619. DOI: 10.1002/anie.200385104.
- Salbu B, Lind O C. Analytical techniques for charactering radioactive particles deposited in the environment[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2020, **211**: 106078. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2019.106078.
- Chae N, Lee M H, Choi S, *et al.* Aerodynamic diameter and radioactivity distributions of radioactive aerosols from activated metals cutting for nuclear power plant decommissioning[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **369**: 727-745. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.093.
- Chen J Y, Gao P Z, Gu H F, *et al.* Experimental study of the natural deposition of submicron aerosols on the surface of a vertical circular tube with non-condensable gases[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2024, **417**: 112863. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2023.112863.
- Huang C, Tang D W, Yang C, *et al.* Study on natural deposition mechanisms of aerosols in confined spaces during nuclear accidents[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2025, **433**: 113887. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2025.113887.
- Khalaf H N, Mostafa M Y A, Vasyanovich M, *et al.* Comparison of radioactive aerosol size distributions (Activity, number, mass, and surface area) [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2019, **145**: 95-100. DOI: 10.1016/j.apradiso.2018.12.022.
- 彭威, 王竞弘, 王晓钟, 等. 核反应堆中气溶胶颗粒再悬浮行为研究进展[J]. *原子能科学技术*, 2023, **57**(11): 2049-2066. DOI: 10.7538/yzk.2023.youxian.0713. PENG Wei, WANG Jinghong, WANG Xiaozhong, *et al.* Progress on particle resuspension in nuclear reactors[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2023, **57**(11): 2049-2066. DOI: 10.7538/yzk.2023.youxian.0713.
- Maglas N N M, Najar M, Qiang Z, *et al.* Comparative radiological impact of LOCA and RDD scenarios: an AI-enhanced assessment using HotSpot code[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2025, **432**: 113808. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2024.113808.
- Zhou F, Chen X T, Liu H S, *et al.* Characteristics of radioactive aerosols during the pre-decommission phase of the experimental shielding reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, **476**: 135120. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.135120.
- Williams D. Cancer after nuclear fallout: lessons from the Chernobyl accident[J]. *Nature Reviews Cancer*, 2002, **2** (7): 543-549. DOI: 10.1038/nrc845.
- 刘志勇, 王金涛, 何彬, 等. 爆炸载荷作用下铀气溶胶形成机理研究[J]. *爆炸与冲击*, 2021, **41**(5): 15-26. DOI: 10.11883/bzycj-2021-0075. LIU Zhiyong, WANG Jintao, HE Bin, *et al.* Study on the formation mechanism of uranium aerosol under explosion load [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2021, **41** (5): 15-26. DOI: 10.11883/bzycj-2021-0075.
- Salbu B, Janssens K, Lind O C, *et al.* Oxidation states of uranium in depleted uranium particles from Kuwait[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2005, **78**(2): 125-135. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2004.04.001.
- Zhu M, Guo M, Wang Y J, *et al.* Characteristics of metallic uranium aerosols generated under fire conditions

- [J]. Nuclear Engineering and Design, 2025, **437**: 114021. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2025.114021.
- 15 Zhu M, Mao H Y, Du L, *et al.* Simulation of particle size distribution and source term for uranium aerosols based on zinc generated under fire conditions[J]. AIP Advances, 2022, **12**(1): 015020. DOI: 10.1063/5.0075705.
- 16 朱敏, 毛汉源, 杜良, 等. 高温条件下铀气溶胶生成规律研究综述[J]. 兵器装备工程学报, 2021, **42**(6): 1-5. DOI: 10.11809/bqzbgcxb2021.06.001.
- ZHU Min, MAO Hanyuan, DU Liang, *et al.* Review of studies on generation of uranium aerosols under high temperature[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2021, **42**(6): 1-5. DOI: 10.11809/bqzbgcxb2021.06.001.
- 17 Gudkov S V, Chernikov A V, Bruskov V I. Chemical and radiological toxicity of uranium compounds[J]. Russian Journal of General Chemistry, 2016, **86**(6): 1531-1538. DOI: 10.1134/S1070363216060517.
- 18 Petrina L S. Chemical and radiation danger of uranium aerosols[J]. Atomic Energy, 2008, **105**(1): 65-70. DOI: 10.1007/s10512-008-9064-3.
- 19 Roszell L E, Hahn F F, Lee R B, *et al.* Assessing the renal toxicity of Capstone depleted uranium oxides and other uranium compounds[J]. Health Physics, 2009, **96**(3): 343-351. DOI: 10.1097/01.HP.0000338421.07312.ed.
- 20 Ahmed Z, Kumar R, Sharma A K, *et al.* Effect of wettability and particle size on aerosol removal efficiency in charged and neutral water spray systems[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, **13**(2): 115822. DOI: 10.1016/j.jece.2025.115822.
- 21 del Corno A, Morandi S, Parozzi F, *et al.* Experiments on aerosol removal by high-pressure water spray[J]. Nuclear Engineering and Design, 2017, **311**: 28-34. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2016.06.043.
- 22 Sharma A K, Xu R C, Ahmed Z, *et al.* Scavenging of laser-generated aerosols with electrostatic-charged spray droplets[J]. Journal of Aerosol Science, 2023, **174**: 106254. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2023.106254.
- 23 Hu P Z, Tong L L, Cao X W. Investigation on aerosol removal by spray droplets under severe accident conditions[J]. Progress in Nuclear Energy, 2025, **180**: 105549. DOI: 10.1016/j.pnucene.2024.105549.
- 24 郭丽潇, 武明亮, 张文俊, 等. 松散污染物雾化固定模拟试验研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2014, **32**(4): 62-66.
- GUO Lixiao, WU Mingliang, ZHANG Wenjun, *et al.* Experimental study on encapsulating the loose contamination by atomizing process [J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2014, **32**(4): 62-66.
- 25 Wang Q G, Wang D M, Han F W, *et al.* Study and application on foam-water mist integrated dust control technology in fully mechanized excavation face[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, **133**: 41-50. DOI: 10.1016/j.psep.2019.11.008.
- 26 Zhang Q, Fan L, Wang H T, *et al.* A review of physical and chemical methods to improve the performance of water for dust reduction[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, **166**: 86-98. DOI: 10.1016/j.psep.2022.07.065.
- 27 Medeiros M A, Leite C M M, Lago R M. Use of glycerol by-product of biodiesel to produce an efficient dust suppressant[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **180**: 364-369. DOI: 10.1016/j.cej.2011.11.056.
- 28 吴慧敏, 李银涛, 张慧艳, 等. P(AM-co-AA)放射性气溶胶压制剂的制备及表征[J]. 精细化工, 2017, **34**(1): 115-120. DOI: 10.13550/j.jxhg.2017.01.019.
- WU Huimin, LI Yintao, ZHANG Huiyan, *et al.* Preparation and characterization of P(AM-co-AA) for capturing and encapsulating radioactive aerosols[J]. Fine Chemicals, 2017, **34**(1): 115-120. DOI: 10.13550/j.jxhg.2017.01.019.
- 29 雷舒畅. 生物质基沉降剂对模拟放射性气溶胶沉降特性和机理研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2022. DOI: 10.27415/d.cnki.gxngc.2022.001060.
- LEI Shuchang. Study on the sedimentation characteristics and mechanism of biomass-based sedimentation agent for simulated radioactive aerosols[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2022. DOI: 10.27415/d.cnki.gxngc.2022.001060.
- 30 肖梦情, 詹杰, 李家文, 等. 聚丙烯酰胺基气溶胶固定剂合成及其对碲气溶胶固定效果[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(2): 020204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0070.
- XIAO Mengqing, ZHAN Jie, LI Jiawen, *et al.* Synthesis of polyacrylamide-based aerosol fixative and its fixation effect on tellurium aerosol[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(2): 020204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0070.
- 31 Di Lemma F G, Colle J Y, Rasmussen G, *et al.* Fission product partitioning in aerosol release from simulated

- spent nuclear fuel[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, **465**: 127-134. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.06.002.
- 32 Miao Y B, Aidhy D, Chen W Y, *et al.* The evolution mechanism of the dislocation loops in irradiated lanthanum doped cerium oxide[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, **445**(1/2/3): 209-217. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.11.015.
- 33 Sonoda T, Kinoshita M, Chimi Y, *et al.* Electronic excitation effects in CeO₂ under irradiations with high-energy ions of typical fission products[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2006, **250** (1/2): 254-258. DOI: 10.1016/j.nimb.2006.04.120.
- 34 国家市场监督管理总局. 塑料拉伸性能的测定 第1部分: 总则: GB/T 1040.1—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- State Administration for Market Regulation. Plastics-determination of tensile properties—Part 1: General principles: GB/T 1040.1—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019.