

应用高能辐照法制备新型高吸附聚丙烯功能纤维

裴玉起¹ 齐智^{1,2} 刘牧¹ 金倬伊²

(1. 中国石油安全环保技术研究院; 2. 中国石油大学(北京)化学工程学院)

摘 要 文章通过高能辐照诱导接枝的方法,在聚丙烯(PP)纤维基体表面引入对苯乙烯磺酸钠(SS)单体,制备一种新型的高性能吸附材料,进而对油气田水环境中的微溶毒性有机物进行有效吸附。利用扫描电子显微镜(SEM)和静态接触角(CA)对接枝改性前后聚丙烯纤维基体表面的形态结构及疏水性能进行了表征。实验结果证明:功能纤维的接枝率可以通过改变接枝条件得到有效控制。此外,文章还以丙烯酰胺为被吸附有机物考察了纤维改性前后的吸附性能。当改性聚丙烯纤维的接枝率为 15.35% 时,其对水中丙烯酰胺的去除率从原纤维的 25.4% 提高到 87.4%,极大提高了对油气田水环境中的丙烯酰胺等有机物的处理能力。

关键词 丙烯酰胺; 聚丙烯纤维; 高能诱导; 接枝率; 苯乙烯磺酸钠

中图分类号: TE39

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2013)06-0010-04

0 引 言

丙烯酰胺是合成聚丙烯酰胺的原料,多用做油田中的钻井液以及水处理剂使用。长期接触该类有机物会对人体的心、肝、肾等器官造成不可逆转的损害。丙烯酰胺类有机物微溶于水,其半衰期长达 20 a 左右,目前我国对水中丙烯酰胺类有毒有害有机物还没有彻底、经济、有效的清除方法。聚丙烯纤维具有疏水亲油的特性,密度比水小,可悬浮在水面上,是目前使用最广泛的化学合成吸附材料。本文通过高能辐照诱导接枝的方法,在聚丙烯(PP)纤维基体表面引入对苯乙烯磺酸钠单体,在改善纤维基体表面亲油性的同时,也加强了纤维对水中丙烯酰胺类微溶有机物的回收性能^[1-4],从而提高油田对丙烯酰胺等有机物泄漏时的应急处置能力。

1 实 验

1.1 主要试剂和仪器

原料及试剂包括:聚丙烯(PP)纤维,工业级,河北省张家口化工厂提供;苯乙烯磺酸钠(SS),化学纯,天津市科锐思精细化工有限公司生产;丙烯酰胺,化学纯,天津市天骄化工有限公司生产;硫酸亚铁铵,分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;乙醇,分析纯,天津市国药集团化学试剂有限公司生产。

实验仪器:VECTOR22 型红外光谱仪,德国 BRUKER 公司生产;S-3500N 型 LLY-06 型扫描

电子显微镜,美国 HITACHI 公司生产;YH-168A 型光学角仪,上海精天电子仪器有限公司生产。

1.2 接枝改性聚丙烯纤维的制备

首先,应用无水乙醇对聚丙烯纤维进行反复漂洗以去除纤维中的杂质。称取 (0.30 ± 0.01) g 烘干至恒重的纤维置于适当尺寸的聚乙烯袋中。依次加入精确称量后的阻聚剂(硫酸亚铁铵),随后加入单体苯乙烯磺酸钠和适当比例的乙醇/蒸馏水混合溶液,在氮气保护下经能量为 700 keV,电流 0.5 mA 的高能电子束射线辐照一定时间后取出,清洗彻底后再次在真空烘箱中 80℃ 烘干至恒重,并计算改性聚丙烯纤维的接枝率 W ,由式(1)计算:

$$W(\%) = [(W_g - W_0) / W_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_0 和 W_g 分别为聚丙烯纤维改性前后的质量,g。

1.3 接枝改性聚丙烯纤维对水中微溶有机物去除效果的测试

准确量取 0.5 g 丙烯酰胺溶液置于 500 mL 容量瓶中,随后用 10 mL 无水乙醇和适量蒸馏水将其稀释,即得到浓度为 1 mg/L 的丙烯酰胺标准水溶液。随后通过对标准溶液做进一步稀释得到不同浓度的标准溶液,应用紫外分光光度法在波长 $\lambda = 224.0$ nm (通过扫描得出丙烯酰胺标准水溶液的最大吸收波长为 $\lambda = 224.0$ nm) 下测各浓度的吸光度值 A ,并根据所得数据绘制标准曲线。

称取 0.5 g 接枝改性后的聚丙烯纤维置于布氏漏斗中,并取 100 mL 浓度为 1 mg/L 的丙烯酰胺标准水溶液倒入漏斗,在 10~180 s 范围内每 10 s 取漏斗过滤后丙烯酸胺溶液试样 5 mL。最后用紫外分光光度法测定其吸光度值,并计算不同时间下改性聚丙烯纤维对丙烯酰胺的去除率。

2 结果与讨论

2.1 接枝改性聚丙烯纤维的制备

单体浓度对接枝率的影响见图 1。

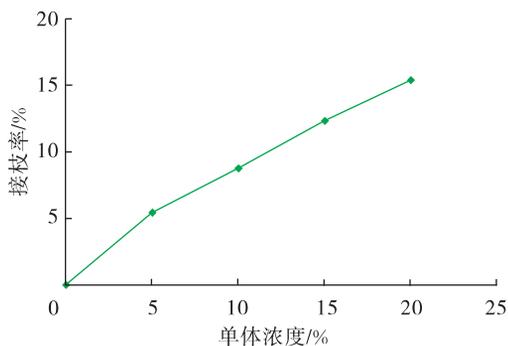


图 1 单体浓度对接枝率的影响

图 1 为辐照剂量 30 kGy,阻聚剂浓度 2.5‰条件下,苯乙烯磺酸钠单体浓度对聚丙烯纤维接枝率的影响曲线。由于接枝率不仅与单体捕捉自由基的能力有关,还与单体向聚合物基体扩散的状况有关。当单体浓度过小时,含自由基的单体向聚丙烯纤维基体的扩散速度也相对缓慢,接枝率因而受到影响。随着反应溶液中苯乙烯磺酸钠单体浓度的不断升高,单体与溶液中自由基的碰撞几率不断增加,聚丙烯纤维的接枝率也随之不断增大^[5-8]。当反应溶液中苯乙烯磺酸钠单体浓度为 20%时,聚丙烯纤维的接枝率达到最大值 15.35%。

辐照剂量对接枝率的影响见图 2。

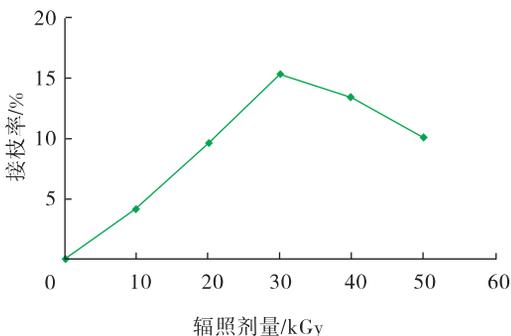


图 2 辐照剂量对接枝率的影响

图 2 为单体浓度 20%,阻聚剂浓度 2.5‰条件

下,辐照剂量对聚丙烯纤维接枝率的影响曲线。如图 2 所示,随着辐照剂量的增大,纤维基体表面产生的活性自由基增多,提高了单体与基体自由基接触的几率,故接枝率随着辐照剂量的增加而增大,当辐照剂量增加到 30 kGy 时,接枝率增大到 15.35%。然而,随着辐照剂量的进一步增加,反应体系黏度也随之增大,导致纤维均聚反应程度增大,苯乙烯磺酸钠单体向纤维基体表面的移动受到抑制,聚丙烯纤维的接枝率反而随之下降^[9-10]。

阻聚剂浓度对接枝率的影响见图 3。

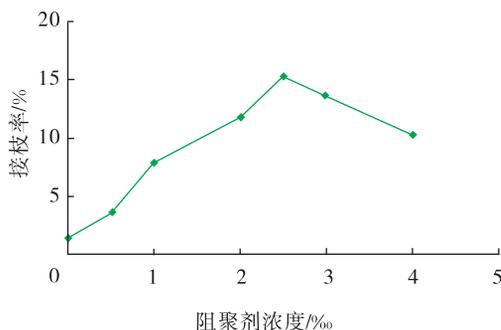


图 3 阻聚剂浓度对接枝率的影响

图 3 为单体浓度 20%,辐照剂量 30 kGy 条件下,阻聚剂浓度对聚丙烯纤维接枝率的影响曲线。随着反应体系中阻聚剂浓度的不断增加,溶液中苯乙烯磺酸钠单体的均聚现象得到明显的抑制,纤维的接枝率也随之不断增加。当反应溶液中阻聚剂浓度为 2.5‰时,聚丙烯纤维的接枝率达到最大值 15.35%。由于阻聚剂不仅具有阻止溶液中苯乙烯磺酸钠单体自聚的作用,而且能够抑制正常的接枝反应,因此随着体系中阻聚剂浓度的进一步增大,接枝反应受到抑制,聚丙烯纤维的接枝率随阻聚剂浓度的增加而不断下降^[11]。

2.2 表面形态分析

接枝改性前后的聚丙烯纤维的 SEM 照片见图 4。

如图 4 所示,接枝改性后的聚丙烯纤维基体表面发生了明显的变化,接枝后的聚丙烯纤维表面相比于接枝改性前变的十分粗糙,结合红外谱图,再次验证了苯乙烯磺酸钠单体接枝到了聚丙烯纤维上。

2.3 静态接触角分析

接枝改性后聚丙烯纤维基体表面静态接触角变化见图 5。

如图 5 所示,随着聚丙烯纤维接枝率的不断增加,纤维基体表面引入了大量的苯乙烯磺酸钠基团,纤维基体的疏水性得到明显的改善,纤维基体的静

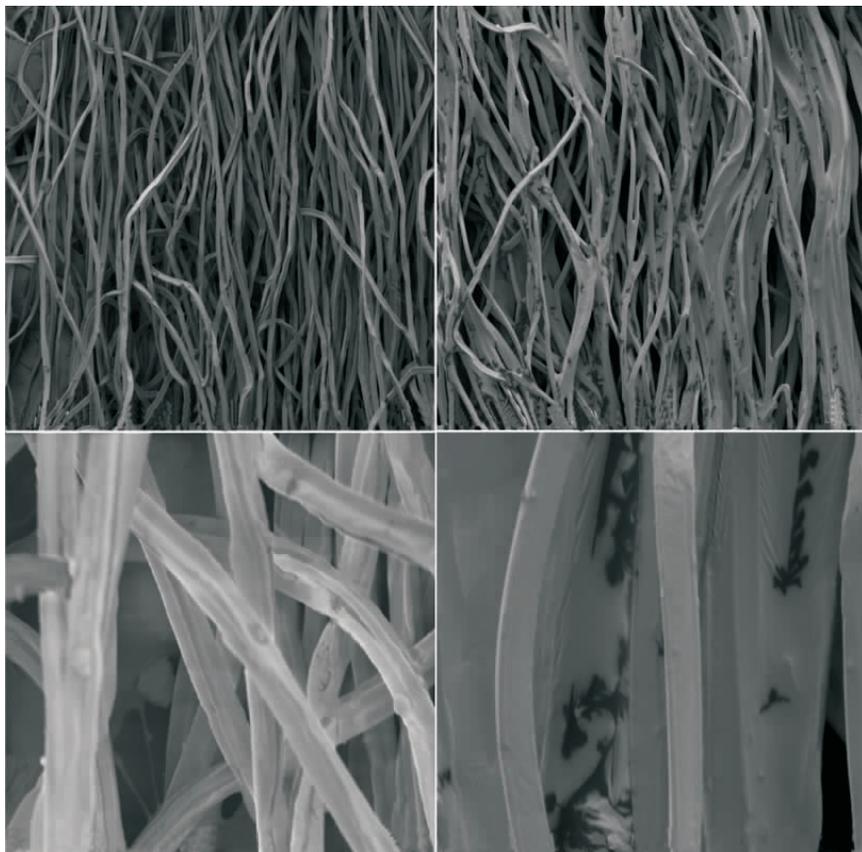


图4 接枝改性前后的聚丙烯纤维的 SEM 照片

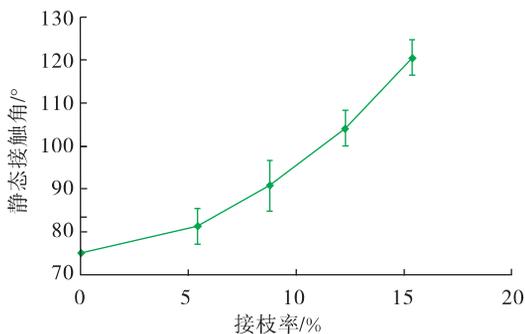


图5 接枝改性后聚丙烯纤维基体表面静态接触角变化

态接触角也随接枝率的增加不断增大。当改性聚丙烯纤维的接枝率为 15.35% 时,接触角达到最大值 120.5°。

2.4 接枝改性聚丙烯纤维吸附性能研究

改性聚丙烯纤维对痕量丙烯酰胺的去除效果见图 6。

如图 6 所示,接枝改性后的聚丙烯纤维(接枝率 15.35%)在 60 s 时达到饱和吸附,其饱和吸附时间仅为改性处理前聚丙烯纤维的 50%,此时改性聚丙烯纤维对痕量丙烯酰胺的去除率也达到了最大值,从原纤维的 25.4% 提高到 87.4%。因此,通过高能辐

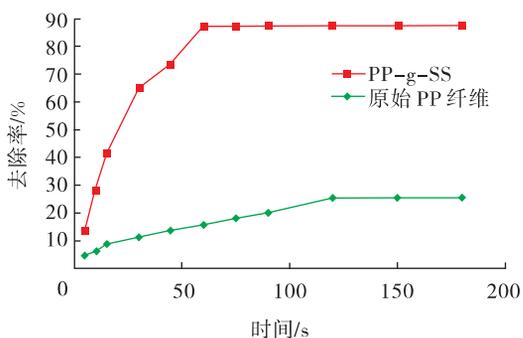


图6 改性聚丙烯纤维对痕量丙烯酰胺的去除效果

照接枝在基体表面引入苯乙烯磺酸钠单体的聚丙烯纤维对水中的痕量丙烯酰胺具有良好的吸附效果。

3 结 论

本文以聚丙烯(PP)纤维为基体,应用高能辐照诱导接枝的方法,在聚丙烯纤维基体表面引入亲油性单体苯乙烯磺酸钠(SS)单体,制备了一种吸附速率快、吸附效果好的新型吸附材料 PP-g-SS。当接枝率为 15.35% 时,改性聚丙烯纤维对水中痕量丙烯酰胺的去除率达到最大值 87.4%。该接枝率的制备条件为:单体浓度为 20%;辐照剂量为 30 kGy;阻聚剂浓

度为 2.5‰。通过这种接枝改性的方法,可以为提升油田应对丙烯酰胺等有机物泄漏时的应急处理能力提供技术参考。

参考文献

- [1] Ma Z, Gao C, Yuan J, et al. Surface Modification of Poly-L-lactide by Photografting of Hydrophilic Polymers towards Improving its Hydrophilicity [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002(85): 2163-2171.
- [2] Yamada K, Kimra J, Hirata M. Autohesive Properties of Polyolefins Photografted with Hydrophilic Monomers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003(87): 2244-2252.
- [3] Yu H, Cao Y, Kang G, et al. Enhancing Antifouling Property of Polysulfone Ultrafiltration Membrane by Grafting Zwitterionic Copolymer via UV-initiated Polymerization [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 342(1):6-13.
- [4] Li B, Chen W, Liu X, et al. Preparation of Temperature-sensitive Polymer Films by Surface Photografting Techniques [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2002(13):239-241.
- [5] 李绍宁,魏俊富,赵孔银,等.聚丙烯接枝丙烯酸丁酯吸油纤维的制备和表征 [J]. 功能材料, 2011, 42(增刊 3): 559-561.
- [6] Yang W, Ranby B. Bulk Surface Photografting Process and its Applications. II. Principal Factors Affecting

Surface Photografting [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62(3):545-555.

- [7] Kubota H, Ogiwara Y. Effect of Water in Vapor-Phase Photografting of Vinyl Monomers on Polymer Films [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 43 (5): 1001-1005.
- [8] Yamada K, Takeda S, Hirata M. Improvement of Autohesive and Adhesive Properties of Polyethylene Plates by Photografting with Glycidyl Methacrylate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007(103):493-500.
- [9] Deng J, Wang L, Liu L, et al. Developments and New Applications of UV-induced Surface Graft Polymerizations [J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(2):156-193.
- [10] He D, Suston H, Ulbricht M. Photo-irradiation for Preparation, Modification and Stimulation of Polymeric Membranes [J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34 (1):62-98.
- [11] Xing C M, Deng J P, Yang W T. Synthesis of Antibacterial Polypropylene Film with Surface Immobilized Polyvinylpyrrolidone - iodine Complex [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005 (97): 2026-2031.

(收稿日期 2013-04-10)

(编辑 李娟)

(上接第 6 页)

在污水处理、富气排放以及单井工艺节能减排、降压增效等方面取得了可观的经济效益和社会效益。

从 2001 年污水处理工艺建成投用至今,气田共回注污水 25 775 t。若进行拉运处理,污水拉运费用和处理费用为 273.215 万元,除去新建污水回注处理工艺费用 86.22 万元,以及建设至今各种措施费用和管理费约 90 万,相应节约费用约 97 万元。此外,在拉运污水过程中,存在许多不安全因素,比如车辆事故,罐泄漏等,而且不易控制。通过污水工艺改造,气田产生污水进罐后直接储存,经污水回主泵回注到地下,只需要加强对泵的保养和管线的检测,便于控制,降低了风险。

富气回收工艺改造前,每天放空燃烧富气约 1 000 m³,同时产生大量二氧化碳和少量氮氧化合物和烟尘,不仅造成能源浪费,还污染环境。通过工艺优化改造,熄灭了火炬,实现了富气的完全回收利用。根据当前市场天然气价格 1.00 元/m³ 计算,每年创造经济效益 36.00 万元,而且避免大气污染,取得了良

好的社会效益。

单井工艺改造前,一台水浴炉耗气约 550 m³/d, 4 口单井一年停炉天数平均在 300 d 以上,截至 2013 年 4 月 30 日,呼气田单井节约用气约 396 万 m³,按 0.51 元/m³ 计算,增加天然气收入约 201.96 万元。根据生产经验,天然气经过水浴炉盘管和二级节流过程中,存在很大的压力损失,改造后节省了 0.3 MPa 的压力损失。同时,经过单井工艺改造增加了单井工艺系统运行的安全性、稳定性和长期性,为同类气田的开采提供了有价值的参考。

参考文献

- [1] 柳海,桂来疆,刘先荣,等.气田富气回收工艺技术应用 [J]. 油气田环境保护, 2010, 20(增刊 1):4-8.
- [2] 林存瑛. 天然气矿场集输 [M]. 北京:石油工业出版社, 1997.

(收稿日期 2012-09-06)

(编辑 张爽)