



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114717746 A

(43) 申请公布日 2022.07.08

(21) 申请号 202210381023.6

C08F 220/06 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.12

(71) 申请人 扬州大学

地址 225009 江苏省扬州市大学南路88号

(72) 发明人 裴晨旭 王春宏 彭毅 徐佳  
丁梓玉 殷绍祥 邢文倩 李思威  
王梓屹 张明

(74) 专利代理机构 北京远大卓悦知识产权代理  
有限公司 11369

专利代理师 史霞 靳浩

(51) Int. Cl.

D04H 1/4282 (2012.01)

D04H 1/728 (2012.01)

D01F 6/36 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

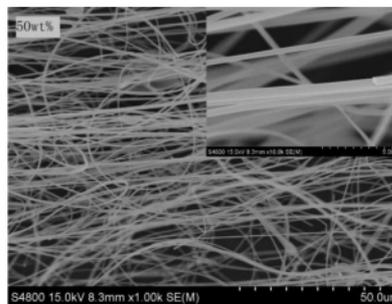
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种含铅防辐射纳米纤维毡的制备方法

(57) 摘要

本案涉及一种含铅防辐射纳米纤维毡的制备方法,采用醋酸甲基丙烯酸铅与甲基丙烯酸甲酯进行溶液聚合,得到的共聚物配制成纺丝溶液,再进行静电纺丝,得到含铅防辐射纳米纤维毡;其中,所述醋酸甲基丙烯酸铅的分子式组成为 $PbAcMAA \cdot 2H_2O$ ,合成为首先将 $PbCl_2$ 溶于乙醇中,得到溶液A;将甲基丙烯酸和醋酸分别分散于乙醇中,然后加入氨水调节溶液pH为中性得到溶液B和溶液C;先溶液A中滴加溶液B,随后滴加溶液C,60℃反应24h;反应完成后过滤,取过滤液蒸发结晶即得。本发明成功制备出含铅防辐射纳米纤维毡,纤维表面光滑,铅元素含量较高、分布均匀,纤维毡也具有一定的拉伸强度;有望应用在X射线辐射服方面。



1. 一种含铅防辐射纳米纤维毡的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1:将醋酸甲基丙烯酸铅和溶剂二甲亚砜加入四口烧瓶中,搅拌溶解后,再加入共聚单体甲基丙烯酸甲酯和偶氮类引发剂进行溶液聚合;反应结束后,将产物沉淀出来,过滤,蒸馏水洗涤两次,放入烘箱中干燥得共聚物;

S2:将共聚物溶解在有机溶剂中,配置成20wt%纺丝溶液,再进行静电纺丝,得到含铅防辐射纳米纤维毡;

其中,所述醋酸甲基丙烯酸铅的分子式组成为 $\text{PbAcMAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,合成方法如下:

1) 将 $\text{PbCl}_2$ 溶于乙醇中,得到溶液A;

2) 将甲基丙烯酸分散于乙醇中,然后加入氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,调节溶液pH为中性,得到溶液B;

3) 将醋酸分散于乙醇中,然后加入氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,调节溶液pH为中性,得到溶液C;

4) 将溶液B逐滴滴加到溶液A中,此时有白色沉淀析出;当溶液B滴加完成后,继续混合物中滴加溶液C,并于 $60^\circ\text{C}$ 进行反应24h;

5) 反应完成后过滤,取过滤液蒸发结晶,得到的晶体烘干后即醋酸甲基丙烯酸铅。

2. 根据权利要求1所述的含铅防辐射纳米纤维毡的制备方法,其特征在于,所述醋酸甲基丙烯酸铅占共聚单体总质量的百分比为10%~60%。

3. 根据权利要求1所述的含铅防辐射纳米纤维毡的制备方法,其特征在于,所述偶氮类引发剂为偶氮二异丁腈或偶氮二异庚腈;反应条件为氮气保护下, $60\sim 70^\circ\text{C}$ 反应5~8h。

4. 根据权利要求1所述的含铅防辐射纳米纤维毡的制备方法,其特征在于,纺丝液的推进速率为0.2mL/min,纺丝距离为15cm,纺丝电压为15KV。

5. 如权利要求1所述的含铅防辐射纳米纤维毡的制备方法,其特征在于,所述 $\text{PbCl}_2$ 、甲基丙烯酸与醋酸的摩尔比为1:1:2。

6. 如权利要求1所述的含铅防辐射纳米纤维毡的制备方法,其特征在于,所述步骤2)和步骤3)中甲基丙烯酸与氨水的比值以及醋酸与氨水的比值均为1:1。

7. 如权利要求1所述的含铅防辐射纳米纤维毡的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为醋酸、二甲亚砜或二甲基甲酰胺。

## 一种含铅防辐射纳米纤维毡的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及防辐射纳米纤维领域,具体涉及一种含铅防辐射纳米纤维毡的制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着放射医学的快速发展,X射线在医疗领域的应用越来越多。X射线是电磁波辐射当中的一种,当人体受到大剂量的X射线辐射后会诱导基因组不稳定、染色体畸变、细胞周期阻滞,肠胃和雄性性腺也会严重受损,极易导致过早死亡。因此X射线防护服对于保障医疗领域内医患人员的安全显得尤为重要。

[0003] 铅元素是原子序数最大的非放射性元素,核外电子数很多,可以与X射线、 $\gamma$ 射线等电离辐射发生光电效应。因此,铅元素是屏蔽X射线和 $\gamma$ 射线最佳的元素之一。目前,在医疗领域内,医患人员通常选择穿戴以铅橡胶为主要材料的X射线防护服对X射线进行防护。但铅橡胶存在质量大,不透气等缺点,导致穿戴的舒适性很差。因此,采用防辐射纤维制成X射线防护服是提升其穿戴舒适性的有效途径之一。

[0004] 通过静电纺丝技术可以将聚合物纺成微米到纳米级别的纤维。此法操作工序简单,设备价格低廉,也是探索聚合物是否具备可纺性的一个最简单的方法。PMMA具有良好的耐候性、介电性、耐溶剂性,可以作为成纤原料,且成本较低。然而,目前关于有机铅化合物的静电纺丝来制备防辐射纳米纤维毡的相关研究还未见有报道。原因在于,目前开发出来的不饱和羧酸铅如甲基丙烯酸铅 $\text{Pb}(\text{MAA})_2$ /丙烯酸铅 $\text{Pb}(\text{AA})_2$ 含有两分子 $\text{C}=\text{C}$ 双键,聚合过程中易产生交联反应,难以溶解在有机溶剂中,进而无法进行静电纺丝;限制了其应用。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术中的不足之处,本发明将甲基丙烯酸甲酯(MMA)与含铅有机单体(醋酸甲基丙烯酸铅 $\text{PbAcMAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )进行共聚,并通过静电纺丝技术可以获得含铅防辐射纳米纤维毡,纤维毡表面光滑,铅元素分布均匀。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0007] 一种含铅防辐射纳米纤维毡的制备方法,包括如下步骤:

[0008] S1:将醋酸甲基丙烯酸铅和溶剂二甲亚砜加入四口烧瓶中,搅拌溶解后,再加入共聚单体甲基丙烯酸甲酯和引发剂进行溶液聚合;反应结束后,将产物沉淀出来,过滤,蒸馏水洗涤两次,放入烘箱中干燥得共聚物;

[0009] S2:将共聚物溶解在有机溶剂中,配置成纺丝溶液,再进行静电纺丝,得到含铅防辐射纳米纤维毡;

[0010] 其中,所述醋酸甲基丙烯酸铅的分子式组成为 $\text{PbAcMAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,合成方法如下:

[0011] 1) 将 $\text{PbCl}_2$ 溶于乙醇中,加热将其溶解,得到溶液A;

[0012] 2) 将甲基丙烯酸分散于乙醇中,然后加入氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,调节溶液pH为中性,得到溶液B;

- [0013] 3) 将醋酸分散于乙醇中, 然后加入氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 调节溶液pH为中性, 得到溶液C;
- [0014] 4) 将溶液B逐滴滴加到溶液A中, 此时有白色沉淀析出; 当溶液B滴加完成后, 继续混合物中滴加溶液C, 并于 $60^\circ\text{C}$ 进行反应24h;
- [0015] 5) 反应完成后过滤, 取过滤液蒸发结晶, 得到的晶体烘干后即具有聚合活性的含铅有机单体。
- [0016] 进一步地, 所述醋酸甲基丙烯酸铅占共聚单体总质量的百分比为10%~60%。
- [0017] 进一步地, 所述偶氮类引发剂优选为偶氮二异丁腈(AIBN)或偶氮二异庚腈(AVBN); 反应条件为氮气保护下,  $60\sim 70^\circ\text{C}$ 反应5~8h。
- [0018] 进一步地, 所述纺丝液的推进速率为 $0.2\text{mL}/\text{min}$ , 纺丝距离为15cm, 纺丝电压为15KV。
- [0019] 进一步地, 所述 $\text{PbCl}_2$ 、甲基丙烯酸与醋酸的摩尔比为1:1:2。
- [0020] 进一步地, 所述有机溶剂为醋酸、二甲亚砷或二甲基甲酰胺。
- [0021] 与现有技术相比, 本发明的有益效果是: 本发明以自制的 $\text{PbAcMAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为与甲基丙烯酸甲酯的共聚单体, 能够成功制备出含铅有机高分子共聚物, 该共聚物能够溶于一般有机溶剂, 将其溶解在醋酸中后可进行静电纺丝, 从而获得表面光滑的纳米纤维毡; 且铅元素含量高、分布均匀, 纤维毡也具有一定的拉伸强度, 有望应用在防X射线辐射服方面。

## 附图说明

[0022] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案, 下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍, 显而易见地, 下面描述中的附图是本发明的一些实施方式, 对于本领域普通技术人员来讲, 在不付出创造性劳动的前提下, 还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0023] 图1为本发明实例1-6得到的聚(甲基丙烯酸甲酯-co-醋酸甲基丙烯酸铅)共聚物的红外光谱图。

[0024] 图2为本发明实例1-6得到的聚(甲基丙烯酸甲酯-co-醋酸甲基丙烯酸铅)共聚物的拉曼图谱图。

[0025] 图3为本发明实例5得到的含铅防辐射纳米纤维毡的SEM图。

[0026] 图4为本发明实例5得到的含铅防辐射纳米纤维毡的TEM图。

[0027] 图5为本发明实例1-6得到的含铅防辐射纳米纤维毡的最大断裂强度的变化曲线图。

## 具体实施方式

[0028] 下面将结合附图对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述, 显然, 所描述的实施例是本发明一部分实施例, 而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例, 本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例, 都属于本发明保护的范围。

[0029] 此外, 下面所描述的本发明不同实施方式中所涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互结合。

[0030] 本发明提供一种含铅防辐射纳米纤维毡及其制备方法, 包括如下步骤:

[0031] S1: 将醋酸甲基丙烯酸铅和溶剂二甲亚砷加入四口烧瓶中, 搅拌溶解后, 再加入共

聚单体甲基丙烯酸甲酯和AIBN进行溶液聚合;氮气保护下,于60℃反应6h。反应结束后,将产物沉淀出来,过滤,蒸馏水洗涤两次,放入烘箱中干燥得共聚物;

[0032] S2:将共聚物溶解在有机溶剂中,配置成纺丝溶液,再进行静电纺丝,得到含铅防辐射纳米纤维毡;

[0033] 本发明所采用的所有原料的规格,如果对其没有特殊说明,均为化学合成领域常用的规格,进一步需要说明的是,本发明实施例采用的所有原料除醋酸甲基丙烯酸铅,对其来源没有特殊的限制,在市场上购得或自制均可。其中,所述醋酸甲基丙烯酸铅的分子式组成为 $\text{PbAcMAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,合成方法如下:

[0034] 将1.5g  $\text{PbCl}_2$ 溶于10ml乙醇中,形成 $\text{PbCl}_2$ 的乙醇溶液,并加热将其溶解,得到溶液A;

[0035] 将0.4642g甲基丙烯酸(MAA)分散于20ml乙醇中,形成甲基丙烯酸的乙醇溶液,向甲基丙烯酸的乙醇溶液中加入0.3667g氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,调节溶液pH为中性,得到溶液B;

[0036] 将溶液B滴加到溶液A中,此时有白色沉淀析出;将0.3279g醋酸分散于20ml乙醇中,形成醋酸的乙醇溶液,向醋酸的乙醇溶液中加入0.3667g氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,调节溶液pH为中性,得到溶液C;

[0037] 将所述溶液C滴加到所述 $\text{PbCl}_2$ 与甲基丙烯酸的混合溶液中,白色沉淀越来越多;升温至60℃进行反应,反应24小时后,将白色固体过滤,得到含铅有机单体滤液,将含铅有机单体滤液溶液进行蒸发结晶,然后过滤,干燥,得到1.4g含铅有机单体 $\text{PbAcMAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

[0038] 实施例1:

[0039] 用电子天平称取1.010g  $\text{PbAcMAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和40.300g DMSO,溶解于四口烧瓶中。水浴升温至70℃后加入共聚单体甲基丙烯酸甲酯9.022g和引发剂AIBN 0.102g( $\text{PbAcMAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 占总共聚单体的10%)。调节搅拌速率200rpm,在 $\text{N}_2$ 保护下反应6h。取原液用水作为不良溶剂,将产物沉淀出来,在磁力搅拌仪上面将产物颗粒搅细,用蒸馏水洗涤两次,放入烘箱中干燥,得到产物聚(甲基丙烯酸甲酯-co-醋酸甲基丙烯酸铅)共聚物( $\text{poly}-(\text{MMA-co-PbAcMAA})$ );

[0040] (2)用电子天平称取2.501g( $\text{poly}-(\text{MMA-co-PbAcMAA})$ )和10.005g HAc置于锥形瓶中,磁力搅拌下溶解,配制成质量分数20%的纺丝液。在静电纺丝接收板上贴一块铝箔,设定电压为15KV,推进速率为0.2ml/min,纺丝距离为15cm。将纺丝液注入针筒中,安装在注射泵上,高压电正极接注射器针头,负极接接收板。开启注射泵,进行静电纺丝实验,得到含铅防辐射纳米纤维毡。

[0041] 实施例2:

[0042] 改变 $\text{PbAcMAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 占总共聚单体的占比为20%,其余条件同实施例1。

[0043] 实施例3:

[0044] 改变 $\text{PbAcMAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 占总共聚单体的占比为30%,其余条件同实施例1。

[0045] 实施例4:

[0046] 改变 $\text{PbAcMAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 占总共聚单体的占比为40%,其余条件同实施例1。

[0047] 实施例5:

[0048] 改变 $\text{PbAcMAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 占总共聚单体的占比为50%,其余条件同实施例1。

[0049] 实施例6:

[0050] 改变PbAcMAA · 2H<sub>2</sub>O占总共聚单体的占比为60%，其余条件同实施例1。

[0051] 性能测试：

[0052] 如图1和2为实施例1-6制得的不同含量PbAcMAA · 2H<sub>2</sub>O的聚(甲基丙烯酸甲酯-co-醋酸甲基丙烯酸铅)共聚物的红外光谱图和拉曼光谱图，从图中可以看出共聚物中成功接枝了甲基丙烯酸甲酯和醋酸甲基丙烯酸铅。

[0053] 如图3和4为实施例5制得的铅防辐射纳米纤维毡的SEM图和TEM图，从图中可以看出纤维表面光滑。

[0054] 如图是对实施例1-6制得的铅防辐射纳米纤维毡进行拉伸强度测试的数据图，从图中可以看到随着PbAcMAA · 2H<sub>2</sub>O含量的增多，纤维的拉伸强度得到提升，铅含量越多，则防辐射性能也越好。

[0055] 为了进行对比，本案还采用常规不饱和羧酸铅(Pb(MAA)<sub>2</sub>)与甲基丙烯酸进行聚合，然而由于分子内交联反应，导致聚合物无法在有机溶剂中溶解，无法进行后续的纺丝操作。

[0056] 综上，本案利用PbAcMAA · 2H<sub>2</sub>O与甲基丙烯酸共聚，成功通过静电纺丝技术获得了含铅辐射的纳米纤维毡，纤维毡表面光滑，铅元素分布均匀。

[0057] 尽管本发明的实施方案已公开如上，但其并不仅仅限于说明书和实施方式中所列运用，它完全可以被适用于各种适合本发明的领域，对于熟悉本领域的人员而言，可容易地实现另外的修改，因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下，本发明并不限于特定的细节和这里示出与描述的图例。

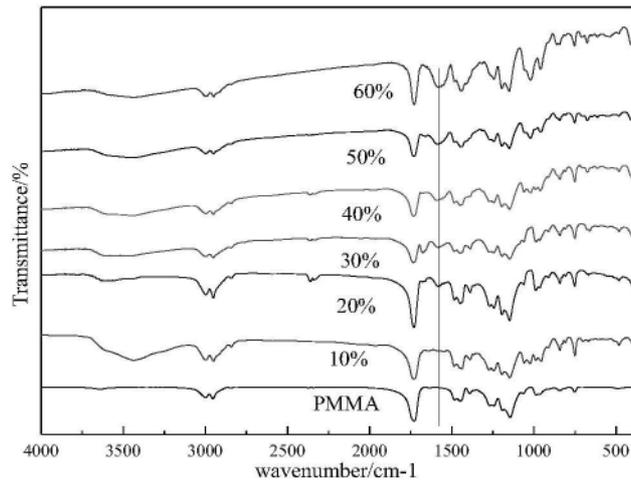


图1

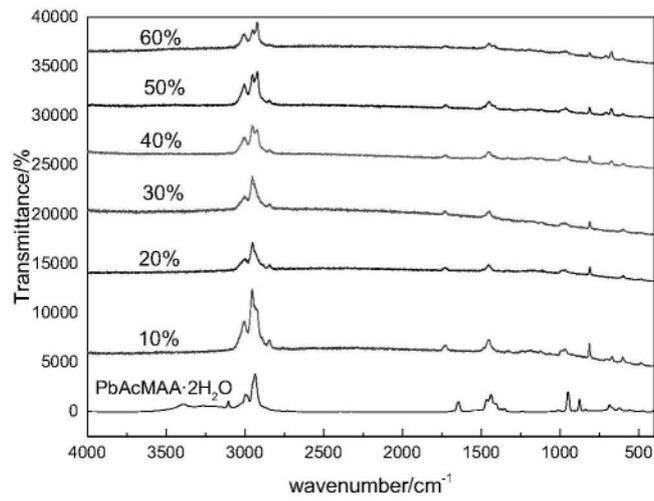


图2

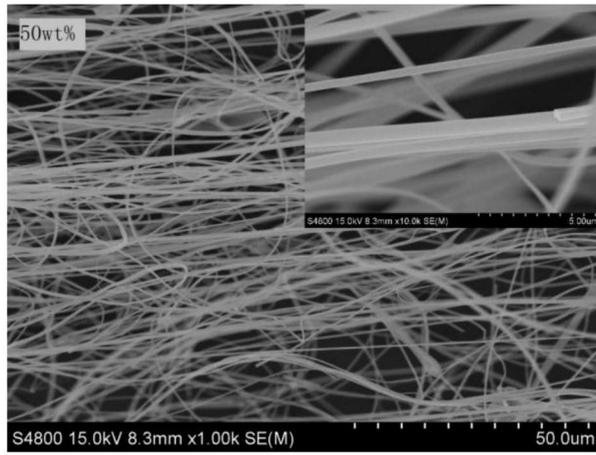


图3

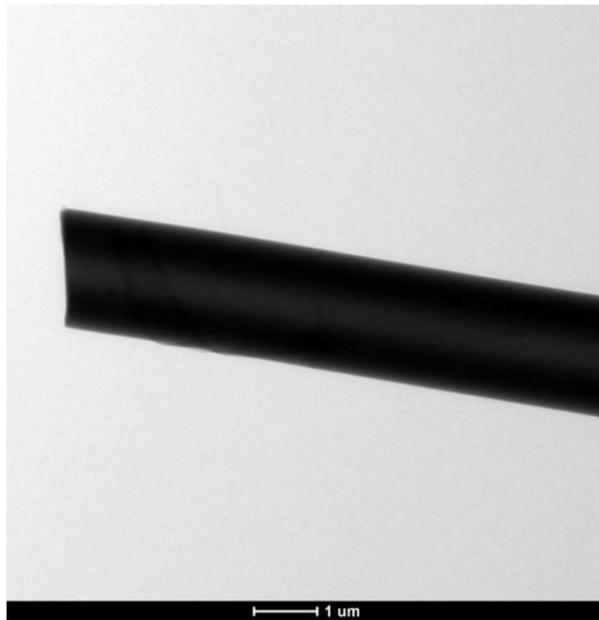


图4

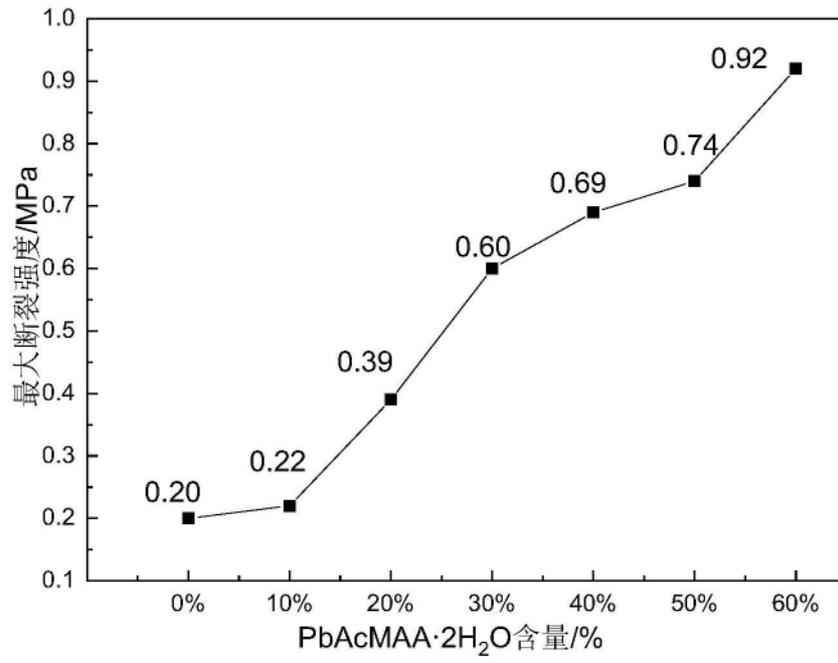


图5