

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

**«Получение и свойства нановолокнистого материала на основе
полиакрилонитрила для средств индивидуальной защиты органов
дыхания»**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента IV курса 413 группы

направления 04.03.01 – «Химия»

Института химии

Стенькина Никиты Станиславовича

Научный руководитель

доцент, д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

Научный консультант

доцент, к.ф.-м.н

должность, уч. степень, уч. звание

Зав. кафедрой

профессор, д.х.н.

должность, уч. степень, уч. звание

М.М. Бурашникова

инициалы, фамилия

С.А. Климова

инициалы, фамилия

И.А.Казаринов

инициалы, фамилия

Саратов 2018

Введение

На данный момент полимерные волокнистые материалы можно считать одними из наиболее перспективных для новейших разработок в сфере производства фильтрующих материалов для средств индивидуальной защиты органов дыхания, благодаря большому ряду преимуществ, позволяющих находить им довольно широкое применение как в условиях промышленных производств, так и в условиях, когда аналогичные по назначению продукты, изготовленные из других типов материалов, не выдерживают определенный ряд нагрузок.

К преимуществам волокнистых материалов на основе полимеров можно отнести: термическую и химическую стойкость (инертность), высокую сорбционную емкость, электропроводность, способность сохранять механическую прочность даже после продолжительного пребывания во влажной среде и так же другие механические свойства. Эти материалы инертны к микробиологическому разложению, что в свою очередь является важным параметром при производстве фильтров для органов дыхания.

На данный момент уровень развития технологических производств позволяет использовать полимерные волокна в качестве основы для создания высокопористые материалы с низким аэродинамическим и гидродинамическим сопротивлением, которые можно использовать для очистки газов и жидкостей. Вместе с этим стоит ряд проблем, связанный с эффективностью, надежностью, конструктивными особенностями, а также физиологическими характеристиками человека на момент использования СИЗ (средств индивидуальной защиты).

Самым передовым методом получения волокон с диаметром нитей в диапазоне от десятков нанометров (нм) до нескольких микрон (мкм) является метод электроформования, отличающийся высокой производительностью, хорошо изученным и продуманным к настоящему времени технологическим процессом и простотой оформления аппаратурной части.

Целью работы является получение фильтрующего материала для средств индивидуальной защиты органов дыхания на основе полиакрилонитрила на лабораторной и промышленной установках для электроформования с необходимым набором свойств.

Для достижения поставленной цели были выполнены следующие задачи:

1. Изучение принципа работы на промышленной (NS Production Line NS 16A1600U) и лабораторной (NanospiderNS LAB 200 S) установках для электроформования.
2. Подбор состава и концентрации прядильного раствора для получения нетканого мембранного материала с оптимальным набором свойств на лабораторной установке.
3. Изучение зависимости среднего диаметра волокон фильтрующего нетканого материала от концентрации полимера в прядильном растворе и скорости движения основы в процессе электроформования.
4. Исследование фильтрующей способности нетканого материала, полученного на лабораторной и промышленных установках: измерение воздухопроницаемости, проницаемости по аэрозолю и аэродинамического сопротивления материала.

Основное содержание работы

При выполнении работы по получению нетканых фильтрующих материалов из нановолокон в качестве полимера для приготовления прядильных растворов был выбран полиакрилонитрил (ПАН), т.к. согласно литературным данным именно он наиболее подходит для производства волокнистых фильтрующих материалов, предназначенных для воздушной фильтрации.



Экспериментально и теоретически исследована растворимость ПАН с различной молекулярной массой в диапазоне от $1.3 \cdot 10^5$ до $1.3 \cdot 10^6$ г/моль в органических жидкостях. Установлено, что оптимальным растворителем для ПАН, как с термодинамической, так и с технологической точек зрения, является диметилформамид (ДМФА). На основе данных, полученных ранее в лаборатории электроформования полимеров ОНИ НС и БС был выбран диапазон концентраций ПАН для экспериментов на лабораторной установке, он составил 12-14 мас.%. Для экспериментов на промышленной установке была выбрана концентрация ПАН 12 мас.%.

В ходе работы на лабораторной установке изготовлено 6 экспериментальных образцов нетканого материала методом электроформования, который проводился в динамическом режиме, т.е. при наматывании получаемого материала на вальцы с контролем толщины материала путем регулирования скорости движения подложки (Таблица 1). Скорость вращения электрода, находящегося в ванне, практически не оказывает влияние на диаметр получаемого материала. Получение нетканого материала на основе ПАН проводилось на установке Nanospider NS 200 Lab (Чехия).

Таблица 1 – Условия получения нетканого материала из растворов ПАН в ДМФА на лабораторной установке.

№ образца	Концентрация ПАН в ДМФА	Скорость вращения электрода (м/мин)	Скорость движения подложки (м/мин)	Напряжение между электродами U (kV)	Сила тока I (mA)	Влажность	Температура T (°C)
1	12%	7,34	0,13	69,8	0,04	20%	23
2	12%	7,34	0,26	69,7	0,03	21%	23
3	13%	7,34	0,13	70,1	0,02	20%	24
4	13%	7,34	0,26	69,8	0,03	18%	23
5	14%	7,34	0,13	70,1	0,02	21%	22
6	14%	7,34	0,26	70,0	0,03	19%	28

В результате были получены СЭМ-изображения поверхности шести образцов нетканого материала с увеличением в 500 и 10 000 раз (рис. 1-2), согласно нумерации образцов таблицы 1.

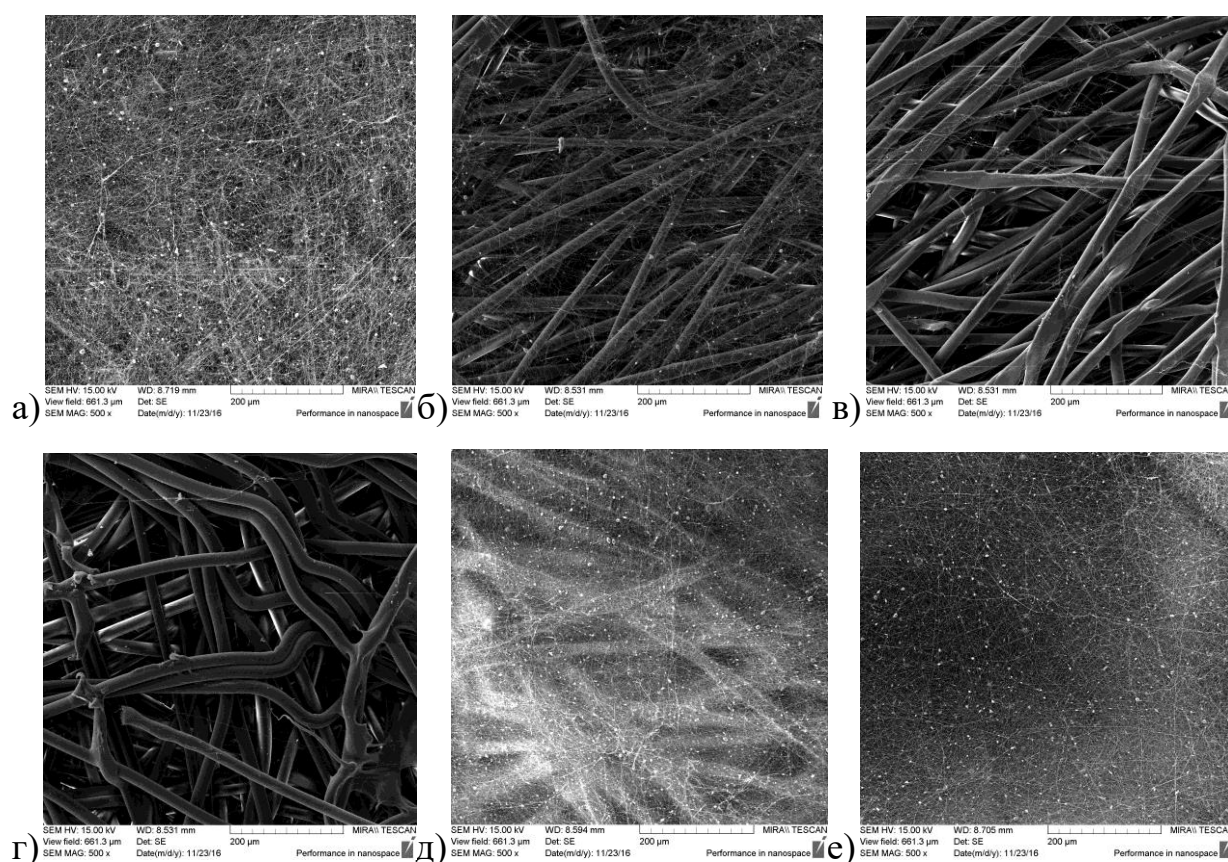


Рисунок 1 – СЭМ-изображение поверхности нетканого материала во вторичных электронах при увеличении в 500 раз а) образец №1; б) образец №2; в) образец №3; г) образец №4; д) образец №5; е) образец №6

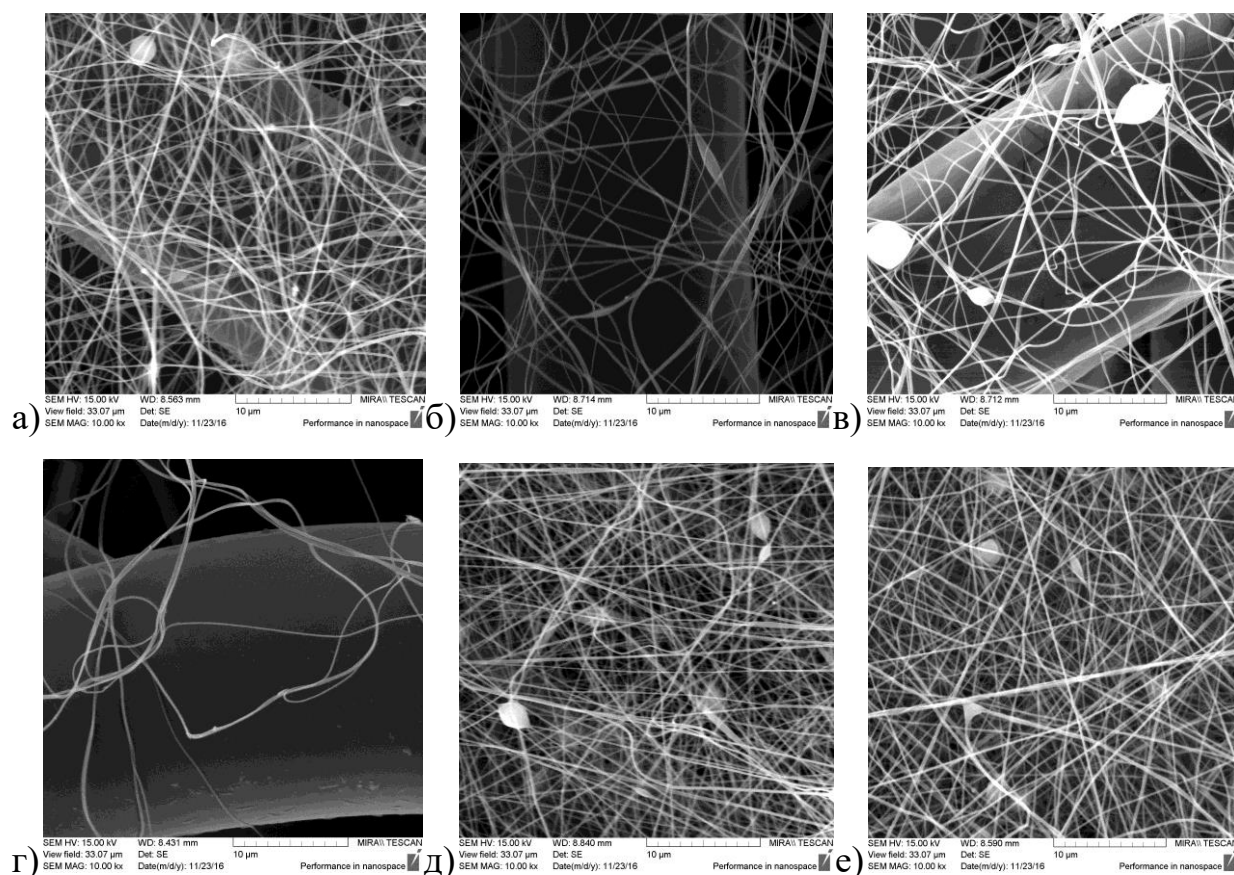


Рисунок 2 – СЭМ-изображение поверхности нетканого материала во вторичных электронах при увеличении в 10000 раз а) образец №1; б) образец №2; в) образец №3; г) образец №4; д) образец №5; е) образец №6

С помощью программного обеспечения Tescan был подсчитан средний диаметр волокон нетканого материала в зависимости от концентрации исходного полимера в прядильном растворе и скорости движения подложки с плотным материалом (таблица 2). Из расчета среднего диаметра волокон следует, что при увеличении концентрации полимера растет диаметр волокон. Это можно объяснить тем, что чем выше концентрация полимера, тем выше вязкость, тем больше диаметр струй. При высыхании струи, т.е. отверждении струи с образованием волокон, происходит увеличение размера этих волокон.

Таблица 2 – Результаты измерения значения среднего диаметра волокон нетканого материала в зависимости от концентрации исходного полимера в прядильном растворе и скорости движения подложки с полотном материала

№ образца	Концентрация ПАН в ДМФА	Скорость движения полотна (м/мин)	d ₁ , мкм	d ₂ , мкм	d ₃ , мкм	d ₄ , мкм	d ₅ , мкм	d ₆ , мкм	d _{сред.} , мкм	Станд. арт. отклонение	Толщина материала, мкм
1	12%	0,13	0,17	0,18	0,18	0,18	0,18	0,21	0,18	0,01	16
2	12%	0,26	0,12	0,13	0,13	0,13	0,15	0,15	0,14	0,01	12
3	13%	0,13	0,17	0,2	0,2	0,23	0,23	0,26	0,22	0,03	20
4	13%	0,26	0,16	0,18	0,18	0,18	0,20	0,20	0,18	0,02	14
5	14%	0,13	0,26	0,28	0,28	0,28	0,29	0,32	0,29	0,02	27
6	14%	0,26	0,2	0,22	0,22	0,24	0,24	0,24	0,23	0,02	16

Самый большой диаметр волокон был в образце №6, концентрация ПАН в котором составляла 14%, а скорость пропускания полотна была 0,13 м/мин. Самый маленький диаметр волокна был у образца №2, с концентрацией ПАН 12%, а скорость пропускания полотна, при получении данного материала, составила 0,26 м/мин.

Полученные образцы нетканого материала прошли проверку на фильтрующую способность по отношению к аэрозолю диоктилфталата с размером частиц 400 нм, скоростью потока 38 л/мин. Измерения проводили на тестере фильтров TSI 3160 (США). Измеряемая область образца составила 100 см² при комнатной температуре в 21°C и нормальном давлении. Данное измерение проводилось до и после термообработки нетканого материала ПАН. Длительность термообработки составила 24 часа при температуре 200 °C. Полученные результаты были сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Результаты расчета коэффициента фильтрации до и после термообработки

До термообработки

№ образца	Концентрация ПАН в ДМФА	Скорость пропускания полотна (м/мин)	Сопротивление [мм вод.ст.]	Сопротивление воздушному потоку [Па]	Проницаемость [%]	Эффективность фильтрации [%]
1	12%	0,13	26	260	0.07	99,93
2	12%	0,26	15	150	0.46	99,54
3	13%	0,13	22	220	0.10	99,90
4	13%	0,26	17	170	0.25	99,75
5	14%	0,13	10	100	5.09	94,91
6	14%	0,26	6	60	5.25	94,75
После термообработки (t=200 °C)						
№ образца	Концентрация ПАН в ДМФА	Скорость пропускания полотна (м/мин)	Сопротивление [мм вод.ст.]	Сопротивление воздушному потоку [Па]	Проницаемость [%]	Эффективность фильтрации [%]
1	12%	0,13	27	270	0.03	99,98
2	12%	0,26	15	150	0.45	98,55
3	13%	0,13	22	220	0.14	99,86
4	13%	0,26	17	170	0.33	99,67
5	14%	0,13	9	90	7.68	90,32
6	14%	0,26	6	60	7.75	92,25

Из таблицы 3 следует, что термообработка материала не привела к значительным изменениям параметров фильтрации, что свидетельствует (косвенно) о практически полном удалении растворителя после электроформования. Кроме того, показано, что аэродинамическое сопротивление падает при увеличении проницаемости полотна. С ростом концентрации сопротивление воздушному потоку при вдохе падает за счет увеличения размера волокон и межволоконного расстояния.

По данным аэродинамического сопротивления и проницаемости можно определить класс фильтрующего материала, согласно требованиям ГОСТа 12.4.294-2015 (EN 149:2001+A1:2009) ССБТ образцы с 12% и 13%

концентрацией полимера прядильного раствора относятся к классу с высокой фильтрующей эффективностью FFP3, так как проницаемость составляет $< 1\%$, а сопротивление – более 100 Па. Образцы с 14% концентрацией полимера относятся к классу средней фильтрующей эффективности FFP2, так как проницаемость составляет $> 1\%$ и сопротивление – менее 100 Па. Причем образец 6 с концентрацией полимера 14% и скоростью пропускания 0,26 м/мин относится больше к классу с низкой фильтрующей эффективностью FFP1 из-за большой проницаемости в 5,25% и малого сопротивления в 60 Па, особенно после термообработки.

Следующим этапом было измерение воздухопроницаемости полученного нетканого материала. Коэффициент воздухопроницаемости материала показывает количество воздуха, проходящего через 1 мм² ткани или нетканого материала за 1 сек при определенной разности давления по обе стороны материала. Сравнение воздухопроницаемости производится при определенной разнице давления, так как величина коэффициента воздухопроницаемости зависит от разности давлений с одной и другой стороны материала. Данное исследование проводилось с помощью установки “Air Permeability Tester FX 3300 LabAir IV” (Швейцария), с установленным перепадом давления в 200 Па. Таблица 4 – Результаты расчета коэффициента воздухопроницаемости образцов нетканого материала полученного на лабораторной установке

№ образца	Концентрация ПАН в ДМФА	Скорость пропускания полотна (м/мин)	Величина воздухопроницаемости (мм/сек)
1	12%	0,13	65
2	12%	0,26	120
3	13%	0,13	73
4	13%	0,26	104
5	14%	0,13	140
6	14%	0,26	218

Из таблицы 4 следует, что чем больше концентрация полимера в растворе и скорость пропускания полотна, тем больше диаметр волокна, и тем больше воздухопроницаемость. Чем больше скорость движения основы нетканого полотна, тем менее плотный получается материал, тем выше воздухопроницаемость.

Самой большой воздухопроницаемостью обладает образец материала №6, коэффициент воздухопроницаемости которого составил 218 мм/сек. Коэффициент воздухопроницаемости для образца №1 минимален и составил 65 мм/сек. Таким образом, повышение концентрации полимерного раствора позволяет получить волокна, как с малым, так и с большим коэффициентом воздухопроницаемости.

В ходе работы на промышленной установке изготовлено 7 экспериментальных образцов нетканого материала методом электроформования (Таблица 5). Получение нетканого материала на основе ПАН проводилось на установке NS Production Line NS 16A1600U.

Таблица 5 – Получение нетканого материала на основе ПАН в ДМФА на промышленной установке.

Скорость вращения электрода	Скорость движения спанбода	Толщина спанбода	Характер процесса
17	4	3.2	Нет устойчивого электроформования
17	4	3	Устойчивое электроформование
	2		Устойчивое электроформование
	1		Устойчивое электроформование
12	6		Устойчивое электроформование
	3		Устойчивое электроформование
	5		Устойчивое электроформование

	2.5		Устойчивое электроформование
--	-----	--	---------------------------------

Образцы, полученные на промышленной установке, прошли проверку на фильтрующую способность по отношению к аэрозолю диоктилфталата с размером частиц 400 нм, скоростью потока 38 л/мин при комнатной температуре в 25°C и нормальном давлении.

Таблица 6 – Фильтрующая способность материала на основе ПАН, полученного на промышленной установке

№ образца	Концентрация ПАН в ДМФА	Скорость пропускания полотна (м/мин)	Сопротивление [мм вод.ст.]	Сопротивление [Па]	Проницаемость [%]	Эффективность фильтрации [%]
1	12%	4	32	70	5.72	94,28
2	12%	2	22	140	0.83	99,02
3	12%	1	15	260	0.62	99,38
4	12%	6	41	30	8.17	91,83
5	12%	3	29	90	3.01	96,99
6	12%	5	36	50	7.04	94,96
7	12%	2,5	27	80	1,98	98,01

Согласно требованиям ГОСТа 12.4.294-2015 (EN 149:2001+A1:2009) ССБТ образцы 2 и 3 следует отнести к классу с высокой фильтрующей эффективностью FFP3, так как проницаемость составляет < 1%, а сопротивление – более 100 Па. Образцы 1, 5 и 7 можно отнести к классу со средней фильтрующей эффективностью FFP2, так как проницаемость составляет > 1% и сопротивление – менее 100 Па. Образцы 4 и 6 стоит отнести к классу с низкой фильтрующей эффективностью FFP1 из-за большой проницаемости > 6% и малого сопротивления в 30 и 50 Па.

Далее было проведено исследование воздухопроницаемости для образцов, полученных на промышленной установке. В результате был вычислен коэффициент воздухопроницаемости для всех образцов нетканого материала (таблица 7).

Таблица 7 – Результаты расчета коэффициента воздухопроницаемости образцов нетканого материала полученного на промышленной установке

№ образца	Концентрация ПАН в ДМФА	Скорость пропускания полотна (м/мин)	Величина воздухопроницаемости (мм/сек)
1	12%	4	235
2	12%	2	65
3	12%	1	59
4	12%	6	250
5	12%	3	130
6	12%	5	177
7	12%	2,5	90

Самой большой воздухопроницаемостью обладает образец материала №4, коэффициент воздухопроницаемости которого составил 250 мм/сек. Коэффициент воздухопроницаемости для образца №3 минимален и составил 59 мм/сек. Таким образом, регулировка скорости пропускания полотна позволяет получить волокна, как с малым, так и с большим коэффициентом воздухопроницаемости.

Заключение

1. В результате работы был получен нановолокнистый материал на основе полиакрилонитрила в процессе электроформования прядильного раствора на лабораторной и промышленных установках.

2. Показано, что концентрация прядильного раствора влияет на физические свойства получаемого волокна. При этом была обнаружена зависимость между увеличением концентрации раствора и увеличением диаметра волокон. Что в свою очередь влияет на фильтрующую способность и воздухопроницаемость материалов.

3. Показано, что термическая обработка образцов значительно не повлияла на фильтрующую способность материала.

4. На лабораторной установке было получено 2 материала которые можно отнести к классу с высокой фильтрующей эффективностью FFP3: образцы с 12% и 13% концентрацией полимера в прядильном растворе со скоростью пропускания полотна 0,13 м/мин. Самым большим значением коэффициента воздухопроницаемости обладает образец материала с концентрацией 14% при скорости движения полотна 0,26 м/мин, значение которого составило 218 мм/сек. Коэффициент воздухопроницаемости для образца с концентрацией 12% и скоростью движения подложки 0,13 м/мин минимален и составил 65 мм/сек.

5. На промышленной установке было получено 2 материала которые можно отнести к классу с высокой фильтрующей эффективностью: это материалы с 12% концентрацией полимера в прядильном растворе со скоростью пропускания полотна 1 и 2 м/мин. Самым большим значением коэффициента воздухопроницаемости обладает образец материала с концентрацией 12% и параметром скорости движения полотна 6 м/мин, значение которого составило 250 мм/сек. Коэффициент воздухопроницаемости для образца с концентрацией 12% с параметром скорости движения полотна 1 м/мин минимален и составил 59 мм/сек.