

УДК 677.494

Д. В. Прищепенко, Н. Р. Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ НАНОВОЛОКОННЫХ ПОКРЫТИЙ
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФИЛЬТРОВ ИЗ ХИТОЗАНА,
ПОЛИАМИДА-6 И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

В данной работе изучали изделия, получаемые методом электроформования. В качестве полимерной основы использовали хитозан, полиамид-6 и полиакрилонитрил. Отличительной особенностью нановолокон является высокоразвитая поверхность, пористость, что обуславливает их высокую эффективность при использовании в процессах фильтрации. Нановолокна получали по технологии NanoSpider® на установке NS LAB 500 S (ELMARCO, Чехия). Исследовали зависимость эффективности фильтрации нановолоконных покрытий из хитозана, полиамида-6 и полиакрилонитрила от среднего диаметра волокон, поверхностной плотности покрытия для частиц размером до 400 нм, эффективность фильтрации частиц в интервале 300–1000 нм для образцов со средним диаметром 250 нм и поверхностной плотностью 0,5 г/м².

Ключевые слова: электроформование, хитозан, полиакрилонитрил, полиамид-6, фильтры, нановолокно.

D. V. Prishchepenko, N. R. Prokopchuk

Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF PROPERTIES OF NANO-FIBER COATINGS
ON THE EFFECTIVENESS OF FILTERS FROM CHITOSAN,
POLYAMIDE-6 AND POLYACRYLONITRILE**

In this paper we consider the products obtained by the method of electroforming. Chitosan, polyamide-6 and polyacrylonitrile were used as the polymer base. A distinctive feature of nanofibers is a highly developed surface, porosity, which leads to their high efficiency when used in filtration processes. Nanofibers were obtained using the NanoSpider® technology on an NS LAB 500 S installation (ELMARCO, Czech Republic). The dependence of filtration efficiency of nanofibrous coatings from chitosan, polyamide-6 and polyacrylonitrile on the average fiber diameter, surface coating density for particles up to 400 nm in size, the filtration efficiency of particles in the interval 300–1000 nm for samples with an average diameter of 250 nm and surface density of 0.5 g/m².

Key words: electrospinning, chitosan, polyacrylonitrile, polyamide-6, filters, nanofibers.

Введение. Уникальные фильтрующие свойства нетканых материалов, полученных методом электроформования (ЭФ), – решающий фактор, который обеспечивает высокую конкурентную способность среди других волокнистых материалов в сферах защиты окружающей среды, современной техники и медицины [1].

Для изделий, полученных методом ЭФ, фильтрация газов была и остается до настоящего момента главной сферой применения, в которой она по праву занимает ведущие позиции при решении целого ряда практических задач, где требуется высокая эффективность улавливания малых примесей. К таким задачам относятся защита производственного персонала и окружающей среды от радиоактивных, токсичных и бактериальных аэрозолей, а также обеспечение чистоты и стерильности технологических газовых сред и атмосферы рабочих зон в производствах особо чистых веществ, лекарств, продуктов питания, биопрепаратов, материалов и изделий электронной и аэрокосмической тех-

ники. Потребность в высокой чистоте газовых сред и атмосферы специализированных помещений испытывает и современная медицина [2].

С конца XX в. интерес исследователей по всему миру к процессу получения функциональных материалов методом электроформования волокна постоянно возрастает. Разработкой теоретических основ метода ЭФ, формовочных растворов, а также аппаратных реализаций метода занимаются ведущие научно-исследовательские группы в США, Южной Корее, Израиле, Китае, Чехии, Швейцарии, Польше. Функционируют промышленные установки для производства нетканых материалов методом электроформования волокна из растворов, которые выпускают компании Donaldson (США), Finetex Technology (Южная Корея), NanoFiber Group (Турция), Elmarko (Чехия); ОАО «ЭХМЗ» (Россия), ОАО «Заря» (Россия) [3].

Суть метода ЭФ состоит в подаче электрического напряжения от единиц до ста киловольт (в большинстве случаев – 10–60 кВ) к раствору

(расплаву) полимера. Высокое напряжение индуцирует в растворе полимера одноименные электрические заряды, которые в результате кулоновского электростатического взаимодействия приводят к вытягиванию раствора полимера в тонкую струю. В процессе электростатического вытягивания полимерной струи она может претерпевать ряд последовательных расщеплений на более тонкие струи при определенном соотношении значений вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов (или напряженности электростатического поля) в волокне. Полученные струи отверждаются за счет испарения растворителя или в результате охлаждения, превращаясь в волокна, и под действием электростатических сил дрейфуют к заземленной подложке, имеющей противоположное значение электрического потенциала [4].

Несмотря на сложность понимания и исследования физических процессов ЭФ, этот метод отличается аппаратурной простотой, высокой энергетической эффективностью производства нановолокон, широкой универсальностью к формуемым материалам и гибкостью в управлении параметрами процесса, масштабируемостью процесса от лабораторной установки до элементов промышленного конвейера. Все это делает процесс ЭФ привлекательным для промышленного производства нановолокон.

Электроформование – современный высокопроизводительный метод получения нановолокон из растворов полимеров. В качестве полимерной основы для формуемых растворов использовались хитозан, полиамид-6 и полиакрилонитрил, растворы которых обладают свойствами, необходимыми для получения из них нановолокон методом электроформования.

Основная часть. Цель данной работы – определение влияния плотности и среднего диаметра нановолоконных покрытий из полиамида-6, полиакрилонитрила и хитозана на их фильтрующую способность. Растворителями для приготовления формовочного раствора служили: для полиамида-6 – смесь муравьиной и уксусной кислот в соотношении 3 : 1, для хитозана – 70%-ная уксусная кислота, для полиакрилонитрила – ДМФА. Концентрация полимеров в формовочных растворах, мас. %: для полиамида-6 – 10,0, для хитозана – 10,0, для полиакрилонитрила – 7,5. Нановолокна получали на установке NS LAB 500 S фирмы ELMARCO (Чехия).

Параметры электроформования варьировались для получения нановолоконного покрытия с заданными параметрами в следующих пределах: напряжение – 60–80 кВ, межэлектродное расстояние – 100–200 нм, скорость вращения волокнообразующего электрода – 4–16 об/мин.

Полученный материал исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV. Средний диаметр нановолоконного покрытия рассчитывали по полученным изображениям поверхности с помощью программы ImageJ. Плотность нановолоконного покрытия измеряли гравиметрическим методом на образцах размером 10×10 см. Эффективность фильтрации оценивали при помощи счетчика аэрозольных частиц ПК.ГТА-0,3-0,002В. Частицы для исследования генерировались из диэтилгексилсебацата посредством сопла Ласкина. Погрешность измерений составляла ±20%.

На рис. 1 представлена зависимость эффективности фильтрации от поверхностной плотности нановолоконного покрытия.

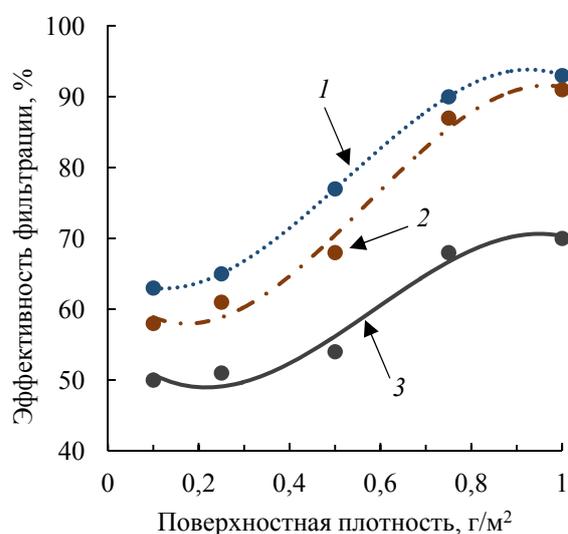


Рис. 1. Зависимость эффективности фильтрации от поверхностной плотности нановолоконного покрытия:

1 – хитозан; 2 – полиамид-6; 3 – полиакрилонитрил

Показано, что эффективность фильтрации увеличивается с повышением плотности нановолоконных покрытий. Эффективность фильтрации для нановолоконного покрытия с плотностью 0,1 г/м² составляет: для хитозана – 63%, для полиамида-6 – 58%, а для полиакрилонитрила – 50%. При поверхностной плотности нановолоконного покрытия 0,25 г/м² эффективность фильтрации частиц возрастает до 65 и 61% для хитозана и полиамида соответственно, а для полиакрилонитрила составляет всего 51%. Дальнейшее повышение плотности до 0,5 г/м² приводит к увеличению эффективности фильтрации до 77% для хитозана и 68% для полиамида-6, для полиакрилонитрила – 54%. При плотности нановолоконного покрытия 0,75 г/м² эффективность фильтрации составила 90 и 87% для хитозана и полиамида-6 соответственно, для полиакрилонитрила – 68%. Наибольшая

эффективность фильтрации наблюдается для образцов при плотности 1 г/м^2 : для хитозана – 93%, для полиамида-6 – 91% и для полиакрилонитрила – 70%. Однако увеличение эффективности фильтрации в диапазоне $0,75\text{--}1,00 \text{ г/м}^2$ является незначительным: для хитозана – 3%, для полиамида-6 – 4% и для полиакрилонитрила – 2%.

На рис. 2 представлена зависимость эффективности фильтрации от среднего диаметра нановолоконного покрытия. Наибольшую эффективность фильтрации показали самые тонкие волокна с толщиной 150 нм: 93 и 86% для хитозана и полиамида-6 соответственно, 75% для полиакрилонитрила.

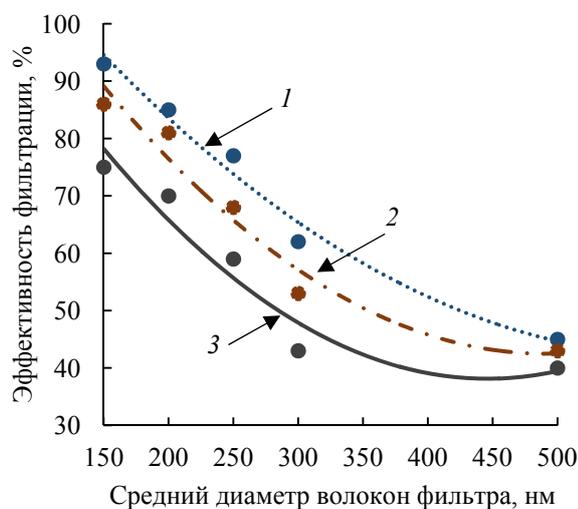


Рис. 2. Зависимость эффективности фильтрации от среднего диаметра нановолоконного покрытия: 1 – хитозан; 2 – полиамид-6; 3 – полиакрилонитрил

Увеличение среднего диаметра волокна до 200 нм приводит к уменьшению эффективности фильтрации частиц размером от 400 нм: до 85 и 81% для хитозана и полиамида-6 соответственно, до 70% для полиакрилонитрила. Дальнейшее увеличение среднего диаметра до 250 нм вызывает примерно одинаковое снижение эффективности фильтрации: 77% для хитозана и полиамида-6, 59% для полиакрилонитрила. Увеличение среднего диаметра до 300 нм приводит к снижению эффективности примерно на 15%: для фильтров из хитозана – до 62%, для полиамида-6 – до 53%, для полиакрилонитрила – до 43%. При среднем диаметре волокна 500 нм фильтры показывают минимальную эффективность относительно частиц размером до 400 нм: для хитозана – 45%, для полиамида-6 – 43%, для полиакрилонитрила – 40%.

Для изучения эффективности фильтрации частиц в зависимости от их размеров были использованы образцы со следующими параметрами: поверхностная плотность – $0,5 \text{ г/м}^2$, средний диаметр – 250 нм.

На рис. 3 представлена зависимость эффективности фильтрации от среднего диаметра фильтруемых частиц для образцов с поверхностной плотностью $0,5 \text{ г/м}^2$ и средним диаметром 250 нм.

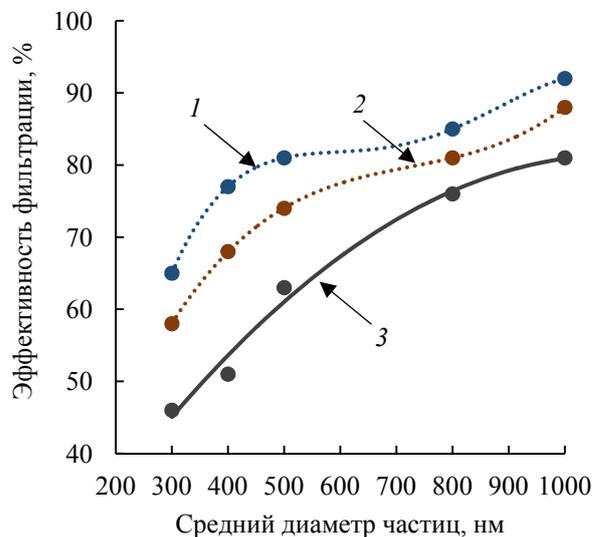


Рис. 3. Зависимость эффективности фильтрации от среднего диаметра фильтруемых частиц для образцов с поверхностной плотностью $0,5 \text{ г/м}^2$ и средним диаметром 250 нм: 1 – хитозан; 2 – полиамид-6; 3 – полиакрилонитрил

Минимальная эффективность фильтрации наблюдается в отношении частиц с минимальным размером 300 нм, который детектор счетчика частиц обнаруживает: 65 и 58% для хитозана и полиамида-6 соответственно, 46% для полиакрилонитрила. С ростом размера частиц до 1000 нм происходит увеличение эффективности фильтрации: до 92% для хитозана, до 88% для полиамида-6, до 81% для полиакрилонитрила.

Заключение. Результаты полученных исследований показывают, что фильтры с наименьшим средним диаметром волокна и наибольшей плотностью имеют наибольшую эффективность фильтрации. Однако целесообразно использовать их только для тонкой очистки, так как они будут быстро забиты частицами больших размеров. Увеличение среднего диаметра волокон до 500 нм приводит к значительному снижению эффективности фильтрации частиц размером до 400 нм: 45 и 43% для хитозана и полиамида-6 соответственно, 40% для полиакрилонитрила. Уменьшение плотности до $0,1 \text{ г/м}^2$ вызывает снижение эффективности фильтрации до 63% для хитозана, до 58% для полиамида-6, до 50% для полиакрилонитрила. В этом случае целесообразно уменьшить средний диаметр и плотность нановолокна для получения наиболее эффективного фильтра.

Литература

1. Филатов Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). М.: Нефть и Газ, 1997. 297 с.
2. Матвеев А. Т., Афанасов И. М. Получение нановолокон методом электроформования. М.: Химия, 2010. 83 с.
3. Ramakrishna S., Fujihara K., Zuwei M. An introduction to Electrospinning and nanofibers. Singapor: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005. 382 p.
4. Шутов А. А. Формирование и зарядка струй, капель и пленок слабопроводящих жидкостей в электрическом поле: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 02.00.04. М., 2008. 46 с.

References

1. Filatov Yu. N. *Elektroformovaniye voloknistykh materialov (EFV-protsess)* [Electrospinning of fibrous materials]. Moscow, Neft' i Gaz Publ., 1997. 297 p.
2. Matveev A. T., Afanasov I. M. *Polucheniye nanovolokon metodom elektroformovaniya* [Preparation of nanofibers by electrospinning]. Moscow, Khimiya Publ., 2010. 83 p.
3. Ramakrishna S., Fujihara K., Zuwei M. An introduction to Electrospinning and nanofibers. Singapor, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005. 382 p.
4. Shutov A. A. *Formirovaniye i zaryadka struy, kapel' i plenok slaboprovodyashchikh zhidkostey v elektricheskoy pole. Avtoref. dis. dokt. fiz.-mat. nauk* [The formation of jets and charging, drops and low conductive films in electric field fluids. Abstract of thesis doct. of phis. and math. sci.]. Moscow, 2008. 46 p.

Информация об авторах

Прищепенко Дмитрий Викторович – ассистент кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bdv91@list.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Information about the authors

Prishchepenko Dmitriy Viktorovich – assistant lecturer, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bdv91@list.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Поступила 19.11.2018