

УДК 620.22+677.494.674:621.319.2

ЗАЩИТА ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ ЧЕЛОВЕКА С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРЕТНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ ФИЛЬТРОЭЛЕМЕНТОВ

А.Г. КРАВЦОВ¹,
С.В. ЗОТОВ²

¹ Гомельский филиал Национальной академии наук Беларуси, г. Гомель, Беларусь

² Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси, г. Гомель, Беларусь

Работа посвящена решению актуальной задачи – создание эффективных средств индивидуальной защиты органов дыхания. Получены новые научные и практические результаты: определена совокупность структурных параметров, при которых полиолефиновые волокнистые фильтроматериалы обладают характеристиками фильтрации, приемлемыми для легких респираторов; оценена роль принудительной электризации в повышении электретного заряда и реализации в волокнистых материалах поляризационных механизмов. Экспериментально доказана возможность получения волокон из ПЭВД с диаметром менее 10 мкм и из ПП – менее 1 мкм, а также возможность сформировать в волокнах электретный заряд с эффективной поверхностной плотностью около 20 нКл/см² за счет заполнения структурных ловушек в окисленном поверхностном слое волокон носителями заряда. Это позволило разработать электретные фильтры, предназначенные для очистки воздуха от мелкодисперсных загрязнений, в том числе в составе легких респираторов.

Ключевые слова: волокнистые фильтроматериалы, аэродинамическое формирование, электретный заряд, защита органов дыхания.

Введение. Необходимость работы при сильной задымленности или запыленности атмосферы обусловлена спецификой многих производственных технологий и последствиями природных или техногенных катастроф. Присутствие в воздухе дисперсных загрязнений (пыль, дым, аэрозоли) создает опасность поражения органов дыхания людей и является причиной многих профессиональных заболеваний. В связи с этим защита органов дыхания – важное условие охраны труда на современном этапе развития общества и производства.

Наиболее практичный способ обеспечения безопасности персонала – применение средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), среди которых важнейшее место занимают легкие респираторы. В легких респираторах одноразового применения обычно отсутствуют дыхательные клапаны и имеется

сравнительно небольшой по размерам фильтрующий слой. Общее требование к респираторам состоит в сочетании ими способности эффективно очищать вдыхаемый воздух от аэрозолей и низкого аэродинамического сопротивления потоку вдыхаемого человеком воздуха, проходящему через респиратор. Фильтроэлемент (ФЭ), удовлетворяющий этому критерию, обычно представляет собой слой из волокнисто-пористого полимерного материала, который одновременно обеспечивает прохождение воздуха через систему сообщающихся пор и захват дисперсных частиц загрязнений переплетенными волокнами микронных размеров [1, 2]. Однако при производстве СИЗОД на основе синтетических волокон (например, распространенных в СССР волокнистых ФЭ Петрянова) существует ряд проблем, решение которых с помощью традиционных технологий и материалов затруднено – низкие экологические показатели, высокая энерго- и материалоемкость производства, применение токсичных ингредиентов, растворителей и др. [2]. Для современной промышленности актуален переход на международные экологические стандарты, касающиеся выпускаемой продукции и технологических процессов. Поэтому в последние годы развитие получили безрастворные технологии формирования полимерных волокон, позволяющие исключить из технологического цикла токсичные и горючие органические растворители, громоздкое оборудование и обеспечить получение волокон из расплавов крупнотоннажно выпускаемых полимеров, в том числе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и полипропилена (ПП).

Работа иллюстрирует возможности электретных волокнистых фильтроматериалов по тонкой очистке многофазных воздушных сред.

Технология аэродинамического формирования волокон из расплавов. Аэродинамическое формирование из расплавов (melt blowing) является одним из наиболее перспективных методов получения волокнистых материалов, хотя его специфические особенности известны в основном узкому кругу специалистов [2, 3]. В Беларуси с 1970-гг. изучен ряд технологических аспектов процесса melt blowing [4, 5, 6]. Процесс аэродинамического формирования (рис. 1) включает операции высокотемпературной пластикации гранулированного термопластичного полимера в экструдере, выдавливания расплава через фильеру, его распыления потоком сжатого газа и формирования волокнисто-пористого слоя на подложке.

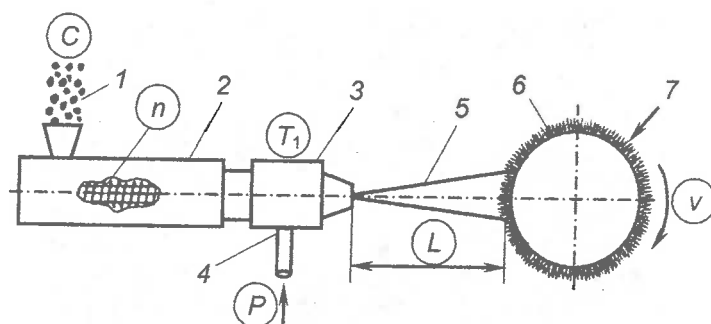


Рисунок 1 – Схема процесса аэродинамического формирования волокон из расплава: 1 – гранулы композиции; 2 – червячный экструдер; 3 – распылительная головка; 4 – патрубок подачи сжатого воздуха; 5 – газополимерный поток; 6 – вращающееся формообразующее устройство; 7 – волокнистый материал

Качество волокнистого материала определяется выбором оптимальных режимов воздействия на расплав. Материалы образованы волокнами, которые имеют диаметр от единиц до сотен микрометров и скреплены между собой в точках контакта (рис. 2).

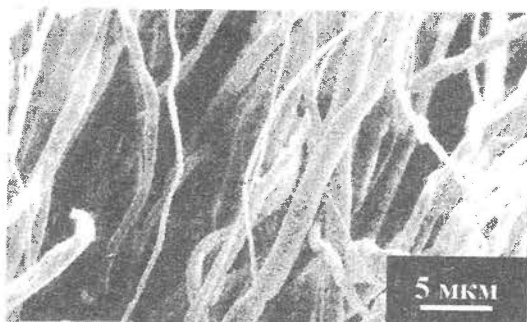


Рисунок 2 – Типичная структура волокнистого материала из ПЭВД, сформированного из расплава

Установлены возможности варьирования диаметра волокон из полиолефинов путем изменения параметров процесса. Впервые удалось получить волокна из ПЭВД диаметром менее 10 мкм и из ПП диаметром менее 1 мкм (рис. 3). Определение значения относительного удлинения при разрыве оказалось технически возможным только для образцов ФЭ со средним диаметром волокон не менее 2 мкм. Для них получены значения ϵ в области 35–43 %, что приемлемо для использования таких материалов в составе СИЗОД.

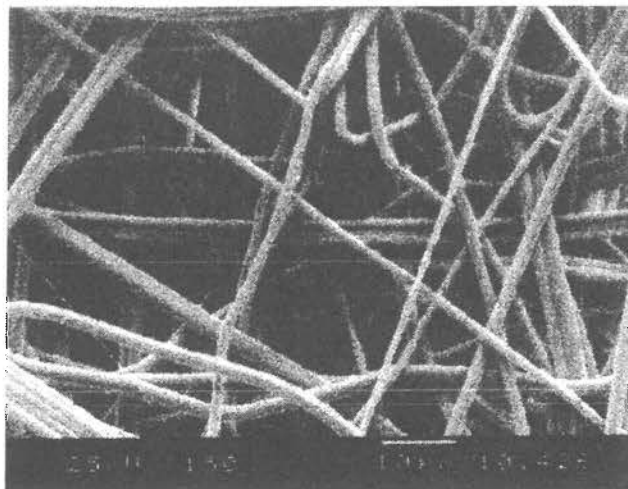


Рисунок 3 – Электронно-микроскопический снимок среза волокнистого материала из ПП

Электретный эффект как фактор, способствующий фильтрованию воздуха.

Наличие на волокнах электретного заряда является положительным фактором при низкоскоростной очистке газовых сред, поскольку за счет действия электростатических сил реализуются дополнительные механизмы захвата частиц загрязнений. В электретных ФЭ, имеющих большую удельную площадь поверхности, реализуется механизм захвата, связанный с индуцированием заряда на нейтральной частице при воздействии на нее электрического поля. Электретный ФЭ, предназначенный для улавливания микронных частиц, может обладать высокой пористостью, состоять из волокон сравнительно большого диаметра (десятки микрон) и иметь малое сопротивление потоку воздуха.

Наличие спонтанного (т.е. не вызванного внешним электрическим воздействием) электретного заряда является одним из характерных свойств полимерных волокнистых материалов, получаемых методом аэродинамического формования из расплава. При варьировании технологических режимов параметры электретного заряда изменяются. Нами установлено, что существует возможность добиться инъекции в полиолефины дополнительных носителей заряда, что достигается без существенного усложнения технологической схемы и ведет к увеличению эффективной поверхностной плотности заряда до $\sigma_{эф} = 20 \text{ нКл/см}^2$ (табл. 1) [7, 8]. Это превышает показатели электретных свойств, характерные для традиционно используемых в СИЗОД фильтроматериалов.

Таблица 1– Результаты принудительной электризации вязко-текучих волокон из ПП

Расстояние от фильеры до зоны электризации, мм	Напряженность поля коронного разряда отрицательной полярности, кВ/см	Эффективная поверхностная плотность заряда $\sigma_{эф}$, нКл/см ²
50	12	20,1
70	12	20,0
100	12	19,3
120	12	17,6
50	5	13,2
70	5	10,2
100	5	8,5
120	5	7,0

Фильтрационные свойства. Экспериментальное изучение фильтрования с помощью разработанных ФЭ воздушной среды, содержащей тестовый аэрозольный загрязнитель, проиллюстрировало высокую эффективность электризованного волокнистого фильтра: он демонстрирует высокую работоспособность, технический ресурс, стабильно низкое значение коэффициента проникания K и малое аэродинамическое сопротивление R .

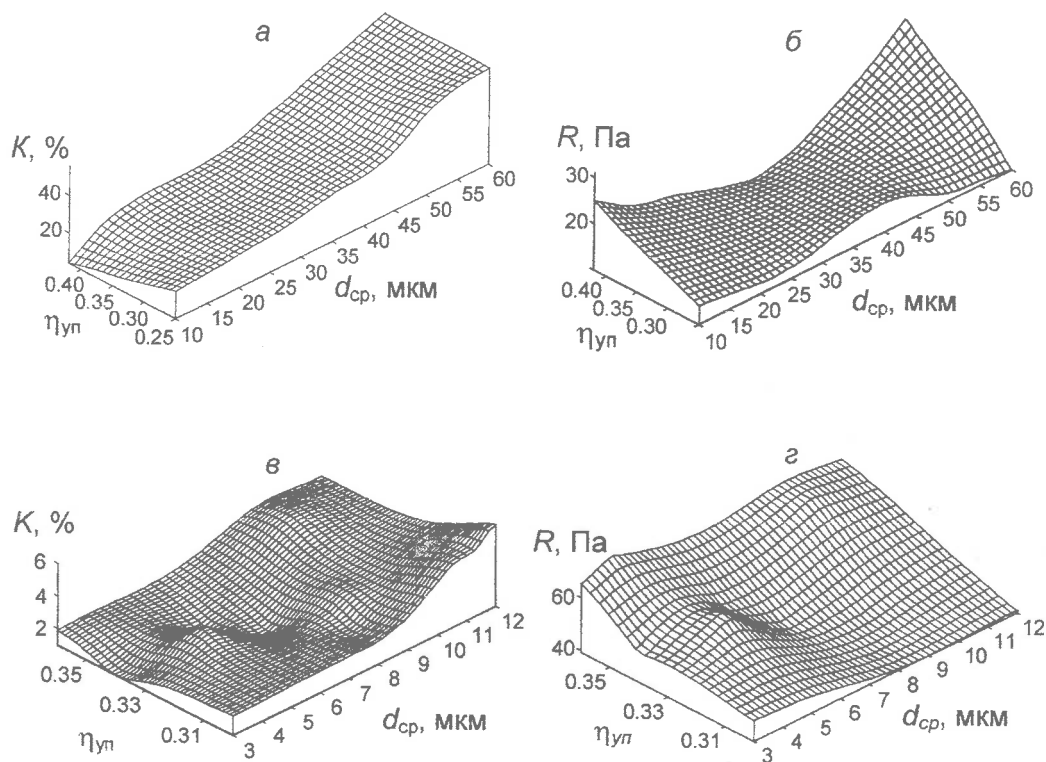


Рисунок 4 – Зависимость фильтрационных характеристик K и R ФЭ из ПЭВД от среднего диаметра волокон d_{cp} и плотности упаковки $\eta_{уп}$: а, б – $\sigma_{эф} = 0,12$ нКл/см², в, г – вторично переработанный волокнистый материал, $\sigma_{эф} = 0,4$ нКл/см²

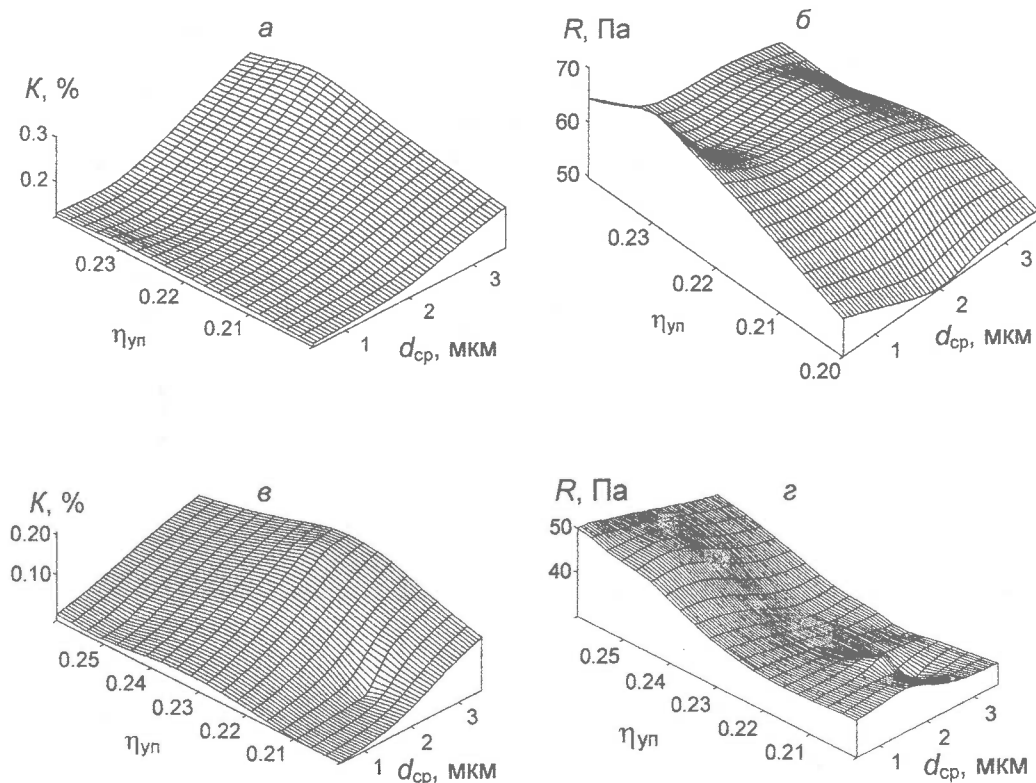


Рисунок 5 – Зависимость фильтрационных характеристик K и R ФЭ из ПП от среднего диаметра волокон d_{cp} и плотности упаковки $\eta_{уп}$: $a, б$ – $\sigma_{эф} = 0,1$ нКл/см², $в, г$ – электризованный материал, $\sigma_{эф} = 15$ нКл/см²

Из данных рис. 4–5 можно определить технические возможности разработанных фильтров. ФЭ на основе ПЭВД с диаметром волокон 10 мкм и выше при плотности упаковки 0,25–0,40 характеризуются достаточно высоким коэффициентом проскока ($K = 10$ –57 %) и не подходят для субмикронной очистки воздуха. Однако благодаря низкому аэродинамическому сопротивлению R их целесообразно использовать для предварительной очистки воздуха – например, как префильтры, защищающие электретенный ФЭ. Фильтрационные характеристики ФЭ из вторично переработанных волокон ПЭВД с диаметром волокон 3–4 мкм и плотностью упаковки 0,33–0,34 заметно выше, и такие материалы пригодны для субмикронной очистки воздуха. После принудительной электризации волокон ПП с ростом диаметра волокон снижается R , а параметр K хотя и увеличивается, но остается в 5–10 раз ниже по сравнению с незаряженными материалами. Наилучшими параметрами ($K = 0,01$ %, $R \approx 40$ Па) обладают материалы из ПП с $d_{cp} = 0,5$ –1,5 мкм и $\eta_{уп} = 0,20$ –0,23, заряженные в поле отрицательного коронного разряда до величин $\sigma_{эф} = 15$ нКл/см². Это позволяет успешно использовать их в качестве основного фильтрующего слоя в легких респираторах [7, 8].

Наличие на трехмерных диаграммах экстремумов, по-видимому, отражает специфику образования структуры волокнистых материалов в условиях технологической и принудительной электризации в процессе аэродинамического формирования. Можно представить, что механизм структурообразования волокнистых материалов, построенных из волокон диаметром менее 10 мкм, предполагает участие электрических сил: электростатическое притяжение разнополярно заряженных участков волокон оказывает влияние на их ориентацию в пространстве, контактирование и формирование межволоконного объема, что, наряду с естественной извилистостью волокон, градиентом их диаметра и неравномерностью размеров пор, вносит вклад в анизотропию структуры волокнистых ФЭ.

Новые ФЭ для СИЗОД. Комплекс проведенных исследований позволил разработать на основе полиолефинов совокупность электретных волокнистых ФЭ, предназначенных для комплектации СИЗОД. Схема получения электретных волокнистых ФЭ реализована в лабораторных и в промышленных условиях [9]. Утверждена техническая документация ((ТУ № 25.6820-001-57427422-04 «Фильтрующий материал ЭТФМ-1(-2,-3)», ТУ № 25.6820-002-57427422-04 «Респиратор Л-200», рис. 6).

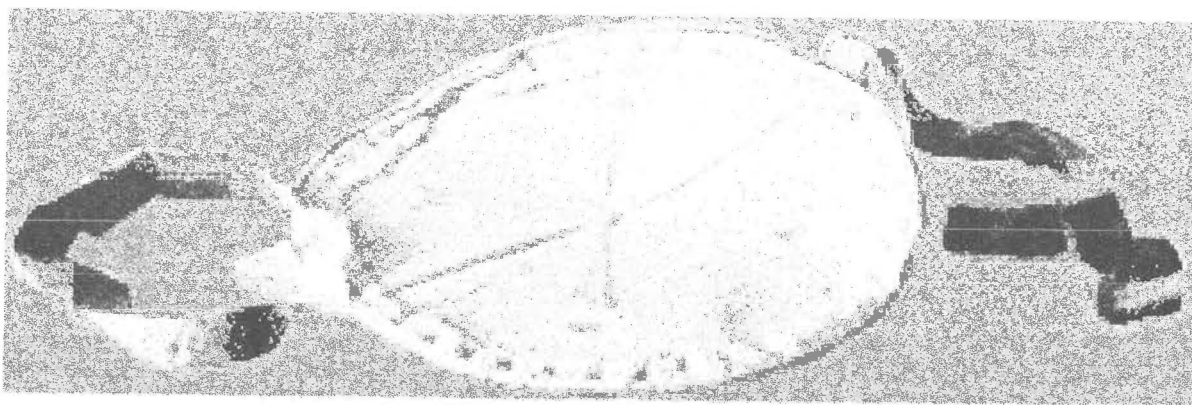


Рисунок 6 – Легкий респиратор «Л-200»

Новый респиратор «Л-200» является фильтрующим респиратором одноразового использования (фильтрующей полумаской), предназначенным для защиты органов дыхания от мелкодисперсных аэрозолей, дыма и пыли. Спад электретного заряда ФЭ, которым снабжен респиратор, при плотности заряда 15 нКл/см² составляет 4–5 % в год. Государственной санитарно-эпидемиологической службой РФ выданы Санитарно-эпидемиологические заключения на ФЭ и

респиратор, Госстандартом России – Сертификат соответствия № 6081353 на новое изделие.

Известно, что очищаемый воздух содержит дисперсные частицы различной природы и размеров. На волокнах электретного фильтра, обладающего высокой электрической активностью по отношению к загрязнениям, достаточно быстро растет количество осевших частиц. При определенных условиях это может привести к «забиванию» пор в материале и, как следствие, к значительному уменьшению пропускной способности ФЭ, что усугубляется экранированием электретного заряда. Для решения этой проблемы разработан [10] двухслойный ФЭ, содержащий электретный слой в виде волокнистого полотна толщиной 1 мм из волокон ПП с $d_{ср} = 0,5-1,5$ мкм, $\eta_{уп} = 0,20-0,30$, электретным зарядом с $\sigma_{эф} = 17-20$ нКл/см² и дополнительно содержащий слой неэлектризованного волокнистого полотна толщиной 1 мм из волокон ПП с $d_{ср} = 10-20$ мкм и $\eta_{уп} = 0,25-0,30$, размещенный со стороны, непосредственно соприкасающейся с очищаемым воздушным потоком. Слои скреплены между собой точечной сваркой. Сущность предложенного решения состоит в том, что два слоя обеспечивают отдельную, но взаимодополняющую реализацию механической и электростатической фильтрации (рис. 7).

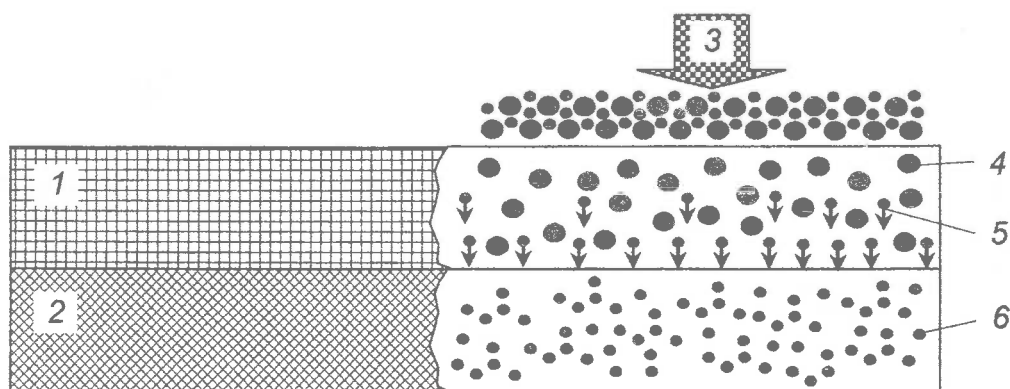


Рисунок 7 – Схема фильтрации потока воздуха слоистым ФЭ: 1 – крупнопористый материал предфильтра; 2 – мелкопористый (тонковолокнистый) материал электретного слоя; 3 – движение потока воздуха, содержащего крупные и мелкие частицы загрязнения; 4 – крупные частицы загрязнения, осевшие в объеме предфильтра; 5 – мелкие частицы загрязнения, проникающие сквозь предфильтр; 6 – мелкие частицы загрязнения, захваченные электретным слоем

Неэлектризованный слой, размещенный со стороны, соприкасающейся с очищаемым воздушным потоком, состоит из сравнительно толстых волокон и, имея крупные поры, механически захватывает из воздушного потока крупные частицы загрязнителей, не позволяя им проникать глубже. Тем самым снимается избыточная

нагрузка на электретный фильтрующий слой. Последний задерживает прошедшие через внешний слой более мелкие частицы, что не приводит к быстрому росту концентрации осевших на волокнах загрязнителей, забиванию пор и экранированию электретного заряда. Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что слоистый ФЭ характеризуется высокой эффективностью очистки воздушного потока и способен длительно сохранять основные свойства при эксплуатации, за счет чего превосходит однослойный ФЭ. Установлено, что электретный заряд электризованного слоя характеризуется достаточно высокой стабильностью во времени: при хранении ФЭ в течение 120 сут при температуре 20 °С и относительной влажности 80 % зафиксировано снижение электретного заряда на 0,8 % (для прототипа – на 1,5 %).

Таблица 2 – Фильтрационные свойства двухслойного ФЭ

Образцы	$\sigma_{эф}$ электри- зован- ного слоя, нКл/см ²	Коэффициент проникания масляного аэрозоля, %, спустя время, мин					Аэродинамическое сопротивление, Па, спустя время, мин				
		2	20	40	60	80	2	20	40	60	80
слоистый	20,1	0,13	0,1	0,08	0,07	0,06	42	48	50	56	60
слоистый	20,0	0,15	0,16	0,14	0,14	0,14	40	49	52	56	58
слоистый	19,3	0,18	0,17	0,14	0,12	0,12	42	45	54	57	60
слоистый	17,6	0,2	0,18	0,17	0,14	0,13	44	46	48	50	59
однослой- ный электризо- ванный	20,1	0,2	0,17	0,16	0,15	0,14	40	47	52	56	60

Иллюстрацией возможностей электретных волокон по фильтрованию воздуха от дисперсных загрязнений может служить разработанный нами волокнистый электретный материал для фильтрования сигаретного дыма [11]. Электретный ФЭ из волокон нетоксичных полиолефинов, не содержащий добавок, может успешно заменить изготавливаемые по «растворным» технологиям и широко используемые в настоящее время ацетатные сигаретные фильтры. Тестирование экспериментальных образцов нового электретного фильтра на основе волокон ПП проводили в соответствии с нормативной документацией на табачные изделия и методы их испытаний [12–17]. В результате испытаний на стандартной курительной машине (таблица 3) установлено, что по основным показателям, применяемым при оценке

качества сигарет, новый электретный фильтр не уступает и иногда превосходит ацетатный фильтр. Для ФЭ из полиолефинов электретный заряд оказывается ключевым фактором, определяющим его абсорбционную активность.

Таблица 3 – Результаты сравнительных испытаний сигарет марок «L@M» с ацетатным фильтром и «модельных» сигарет, снабженных электретным ФЭ из волокон ПП

Тестируемый объект	Показатели				
	Содержание никотина, мг/сигарета		Содержание смол, мг/сигарета		Сопротивление затяжке, Па
	Заявлено	Установлено	Заявлено	Установлено	
«L@M»	0,9	0,94	12	12,8	101
«L@M Lights»	0,6	0,63	8	8,7	111
«L@M Super Lights»	0,4	0,44	4	4,8	130
«Модельная» с электретным фильтром (5,4 нКл/см ²)	–	0,61	–	7,2	102
«Модельная» с электретным фильтром (10,3 нКл/см ²)	–	0,43	–	6,2	100
«Модельная» с электретным фильтром (12,0 нКл/см ²)	–	0,40	–	4,4	96

Заключение. Электретные волокнистые ФЭ из полиолефинов, полученные по технологии аэродинамического формования волокон из расплава, являются техническими источниками постоянного электрического поля. Это делает их эффективным средством очистки воздушных многофазных сред от мелкодисперсных загрязнений, представляющих значительную опасность для здоровья человека. Легкие респираторы, снабженные такими фильтроматериалами, обеспечивают высокую степень защиты при малом сопротивлении дыханию человека. Можно предположить, что новые электретные ФЭ, изготавливаемые малоэнергоемкими методами на основе отечественного сырья, в будущем станут основой для производства СИЗОД в Республике Беларусь.

Литература

1. Петрянов, И.В. Волокнистые фильтрующие материалы ФП / И.В. Петрянов [и др.]. – М.: Знание, 1968. – 78 с.

2. Гольдаде, В.А. Полимерные волокнистые melt-blown материалы / В.А. Гольдаде [и др.]. – Гомель: ИММС НАНБ, 2000. – 260 с.
3. Melt blowing. Equipment, technology, and polymer fibrous materials / Pinchuk L.S. [et al.] – Springer-Verlag, Belrin–Heidelberg, 2002. – 212 p
4. Шустов, В.П. Разработка и исследование новых методов получения машиностроительных материалов и покрытий из полимеров: автореф. ... дис. канд. техн. наук: 05.02.01 / В.П. Шустов; БТИ. – Минск, 1975. – 22 с.
5. Ставрова, Т.В. Разработка и исследование волокнисто-пористых материалов, получаемых распылением полимерных расплавов: автореф. ... дис. канд. техн. наук: 05.02.01 / Т.В. Ставрова; БТИ. – Минск, 1983. – 21 с.
6. Кравцов, А.Г. Полимерные электретные фильтроматериалы для защиты органов дыхания / А.Г. Кравцов, В.А. Гольдаде, С.В. Зотов; под науч. ред. Л.С. Пинчука. – Гомель, ИММС НАНБ, 2003. – 204 с.
7. Зотов, С.В. Волокнистые электретные фильтроматериалы на основе полиолефинов для средств индивидуальной защиты органов дыхания: автореф. ... дис. канд. техн. наук: 05.02.01 / С.В. Зотов; БГТУ. – Минск, 2006. – 21 с.
8. Кравцов, А.Г. Электрические и магнитные поля в полимерных волокнистых фильтроматериалах для тонкой очистки многофазных сред: автореф. ... дис. д-ра техн. наук: 01.04.07 / А.Г. Кравцов; ИММС. – Гомель, 2007. – 44 с.
9. Способ получения электретного тонковолокнистого фильтрующего материала для респираторов: пат. 2198718 РФ, МКИ7 В 01 D 39/16, А 62 В 23/02 / А.Г. Кравцов, А.В. Воробьев, Л.С. Пинчук, В.А. Гольдаде, Ю.В. Громыко; заявитель ИММС НАН Беларуси. – № 201126627; заявл. 01.10.01; опубл. 20.02.03 // Официальный бюллетень «Изобретения». / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам РФ. – 2003. – № 5.
10. Слоистый полимерный волокнистый фильтрующий материал для очистки потока воздуха: пат. 2262376 РФ, МПК7 В 01 D 39/16. / А.Г. Кравцов, С.В. Зотов; заявитель ИММС НАН Беларуси. – № 2004127597; заявл. 14.09.04; опубл. 20.10.05 // Официальный бюллетень «Изобретения». / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам РФ. – 2005. – № 29.
11. Фильтр для сигарет: пат. 2235488 РФ, МПК7 А 24 D 3/06 / А.Г. Кравцов, С.В. Зотов; заявитель ИММС НАН Беларуси. – № 2003132177; заявл. 03.11.03;

опубл. 10.09.04 // Официальный бюллетень «Изобретения». / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам РФ. – 2004. – № 25.

12. ГОСТ 3935-2000 (межгосударственный стандарт). Сигареты. Общие технические условия.

13. ГОСТ ИСО 3308-97 (межгосударственный стандарт). Машина обычная лабораторная для прокуривания сигарет (курительная машина). Определения и стандартные условия.

14. ГОСТ 30570-98 (межгосударственный стандарт). Сигареты. Определение содержания никотина в конденсате дыма. Метод газовой хроматографии.

15. ГОСТ 30622.1-98. Сигареты. Определение содержания воды в конденсате дыма. Метод газовой хроматографии.

16. ГОСТ 30571-98 (межгосударственный стандарт). Сигареты. Определение содержания влажного и не содержащего никотин сухого конденсата (смола) в дыме сигарет с помощью лабораторной курительной машины.

17. ГОСТ ИСО 6565-97 (межгосударственный стандарт). Табак и табачные изделия. Сопротивление затяжке сигарет и фильтров. Термины, стандартные условия и основные определения.

Поступила в редакцию 14.02.2008.

A.G. Kravtsov, S.V. Zotov

HUMAN RESPIRATORY TRACT PROTECTION WITH THE HELP OF ELECTRET FIBER FILTERS.

The work deals with solving actual problem in materials science, i.e. the creation of new generation of filtering materials for the individual means of protection breathing organs – the electret polyolefine fibrous materials, produced by a solute-free melt blowing technology. A combination of parameters has been determined, under which polyolefine fibrous materials acquire characteristics for filtration of aerosols, acceptable for light respirators. The role of forced electrization in arising of electret charge in fibrous materials has been estimated. The possibility of production fibers less than 10 μm in diameter from low-density polyethylene and less than 1 μm – from polypropylene have been experimentally proved. Also, the possibility of forming electret charge in the fibers with the effective surface density 20 nC/cm^2 has been proved. The penetration coefficient 0.01 % and aerodynamic resistance 40 Pa have been achieved for the electret fibrous filtering materials from polypropylene (fiber diameter 0.5 μm , packing density 0.20–0.23, electret charge density about 15 nC/cm^2). Results of work have been realized in production of electret polyolefine filtering materials for light respirators.