

Секция 4. «Новые материалы и технологии (физика лазеров и лазерные технологии, ионно-лучевые и плазменные технологии, формирование структуры и свойства покрытий)»

Председатель:

Рогачев Александр Владимирович, профессор,
член-корреспондент НАН Беларуси

**Е. В. Авдеева¹, Е. Е. Шумская¹, А. М. Михалко²,
М. А. Ярмоленко², Н. В. Дудчик³, А. Д. Олейник³, А. А. Рогачев¹**

¹ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси»,
Минск, Беларусь

²УО «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

³РУП «Научно-практический центр гигиены», Минск, Беларусь

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФИЛЬТРАЦИИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Введение

Анализ тенденций развития фундаментальных работ в области высокомолекулярных соединений и технологии получения фильтрационных материалов показал, что в последние годы ускоренными темпами развивается направление создания новых полимерных материалов путем модификации уже известных полимеров. Среди разнообразных способов модификации полимеров особенно перспективной в практическом аспекте является обработка их поверхности. Изменение структуры поверхностного и переходного слоев позволяет создавать материалы с антибактериальными (противовирусными) свойствами, направленные, прежде всего, на повышение удерживающей способности самого нетканого материала. Существует множество факторов, влияющих на эффективность таких материалов, зависящих, прежде всего, как от самого волокна, его линейной плотности, структуры, толщины, так и самого нетканого материала, который в свою очередь характеризуется поверхностной плотностью, толщиной и другими параметрами.

Общепризнанные представления о фильтрации неткаными материалами базируются на «механическом механизме» фильтрации включающем диффузию, перехват, удар и гравитационное осаждение, которое реализуется между фильтрующим материалом и аэрозолем, например, электростатического, электрокинетического или адсорбционного взаимодействия за счет кулоновских сил, сил Ван-дер-Ваальса и типов взаимодействия между микро- и нанообъектами, которые оказывают ключевое влияние на воздушную фильтрацию. Решающую роль в разработке нового класса антибактериальных (противовирусных) материалов могут сыграть вакуумные плазмохимические и растворные методы обработки полимерных поверхностей, которые оказывают влияние на морфологию полимеров и обеспечивают удобный способ регулирования химического состава поверхностей [1–5].

В работе рассмотрен плазмохимический метод нанесения активных поверхностей из политетрафторэтилена и меди на нетканые полимерные материалы из полипропилена (Акваспан, СпанБел, Беларусь). Эффективность фильтрации определяли с помощью двух показателей: эффективности бактериальной фильтрации (ЭБФ) и эффективности воздушной фильтрации (ЭВФ).

1. Методы проведения исследования

В работе рассмотрены материалы Акваспан поверхностной плотностью 100 г/см^2 и СпанБел – 40 г/см^2 (производства «Светлогорск-Химволокно»).

В качестве материалов мишеней электронно-лучевого диспергирования, выбор которых произведен с учетом функционального назначения, формируемых на их основе покрытий, была использована механическая смесь политетрафторэтилена (PTFE, ГОСТ 10007-80) и ацетата меди (Aldrich).

Диспергирование мишени осуществляли потоком электронов с энергией $800\text{--}1600 \text{ эВ}$ и плотностью тока $0,01\text{--}0,03 \text{ А/см}^2$. Осаждение покрытий осуществляли при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере $\approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$. Среднее расстояние от электронной пушки до мишени составляло, как правило, 150 мм , а от мишени до подложки – 200 мм . Контроль толщины осаждаемых тонкопленочных систем осуществляли с помощью кварцевого измерителя толщины. Таким образом, были подготовлены образцы: Акваспан В100+PTFE; СпанБел40+PTFE [6, 7].

Молекулярную структуру синтезируемых покрытий определяли с помощью ИК-Фурье спектрофотометра Vertex-70 (Bruker, Германия).

Исследование морфологии покрытий осуществляли с использованием электронного микроскопа JEM-6000 (Jeol, Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА, США, FEI Quanta 200 FEG).

Для измерения ЭВФ медицинской маски были созданы образцы в виде различных комбинаций слоев нетканых материалов на основе СпанБела и Акваспана (СпанБел40/ ПТФЕ+ АкваспанВ100/ СпанБел40; СпанБел40+ПТФЕ +Cu/ ПТФЕ+Cu+Акваспан В100/ СпанБел40).

Определение ЭВФ нетканых материалов было проведено в РУП «Научно-практический центр гигиены» в соответствии с ГОСТ Р 58396-2019 и EN 14683:2019+AC:2019III. В качестве тест-штамма был использован *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. Рабочая концентрация составила $5 \cdot 10^5$ КОЕ/мл. Расход рабочей суспензии составил 5 мкл (2500 КОЕ/тест). Были исследованы фрагменты образцов размером 10×10 см, которые были обращены промаркированной стороной в направлении провокационного аэрозоля.

2. Обсуждение результатов

Изучение эффективности воздушной фильтрации проводилось на опытном лабораторном стенде (ИХНМ НАН Беларуси) по методике оценки аэрозолей с размером частиц от 0,3 мкм до 10 мкм (рисунок 1).

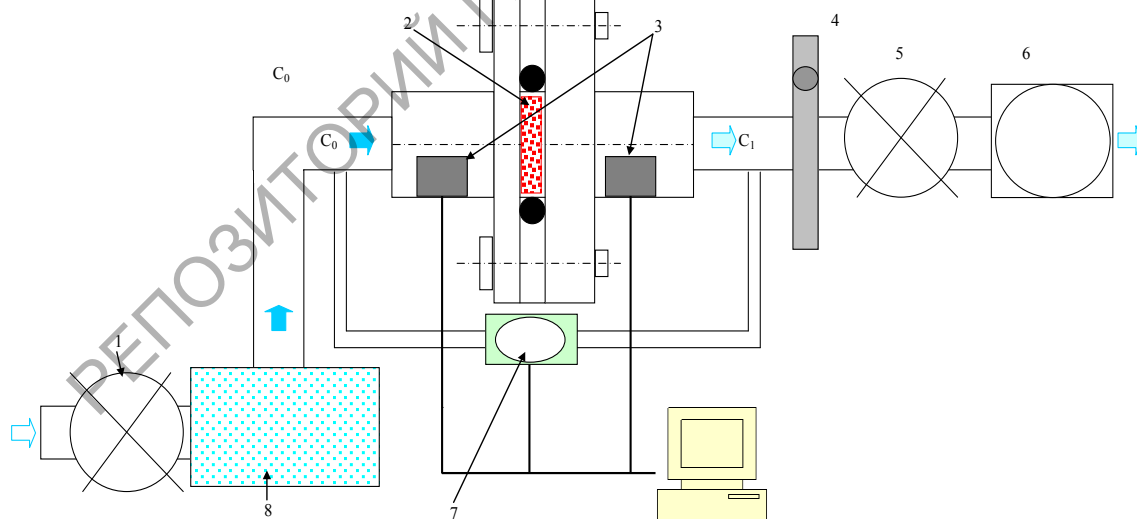


Рисунок 1 – Схема лабораторного стенда для измерения эффективности воздушной фильтрации: 1, 5 – клапаны, 2 – испытуемый образец, 3 – оптические датчики концентрации частиц, 4 – расходомер, 6 – насос, 7 – дифференциальный манометр, 8 – генератор пара

Принцип работы устройства заключается в следующем: ультразвуковой генератор пара (8) создает туман, поступающий в измерительную ячейку, которая имеет оптические датчики (3), установленные до и после исследуемого образца (2), кроме того, здесь же установлен дифференциальный манометр (7). Таким образом, производится учет как концентрации частиц до и после исследуемого фильтра, а также измеряется разность давлений им создаваемая. Для регулирования потока воздуха используются клапаны (1, 5) и насос (6), для его оценки применяется поплавковый расходомер (4). Расчет эффективности воздушной фильтрации производится по следующей формуле (1):

$$EF = \frac{C_0 - C_1}{C_0}, \quad (1)$$

где C_0 – концентрация частиц до фильтра; C_1 – концентрация частиц после фильтра.

К показателям, которые используются для характеристики РМ относятся массовые концентрации частиц диаметром менее 10 мкм (PM_{10}) и менее 2,5 мкм ($PM_{2,5}$). В Республике Беларусь пока должным образом не налажена система мониторинга и инвентаризация взвешенных частиц PM_{10} и $PM_{2,5}$. По последним научным данным, не существует минимального порога загрязненности, который не оказывал бы влияние на здоровье. Частицы PM_{10} и $PM_{2,5}$ составляют 40–70% от объема всех взвешенных частиц и являются наиболее опасными, поскольку способны проникать глубоко в легкие и оседать там. ЭВФ определялся по показателю $PM_{2,5}$ на примерах частиц мелкодисперсного пара (рисунок 2 и таблица 1).

Электронно-лучевое нанесение микро- и нанокпозиционных слоев на основе PTFE и меди позволяет значительно повысить ЭВФ с 64,8% (для исходного СпанБела) и 78,3% (для исходного Акваспана) до 72,6% и 83,35% соответственно. Это связано с проявлением электростатического взаимодействия аэрозоля с полученным электретным покрытием из PTFE [2, 8].

На СЭМ-изображениях приведены участки волокон Акваспана 100 и СпанБела 40. Стоит отметить, что исходный полимерный нетканый материал состоит из волокон, которые имеют равномерную гладкую поверхность, диаметром 19 ± 2 мкм.

После модифицирования политетрафторэтиленом (PTFE), произведенное методом электронно-лучевого диспергирования, происходит

изменение морфологии поверхности волокон (рисунок 3), наблюдаются утолщение с характерными вкраплениями наноразмерных частиц (рисунок 3 а, б).

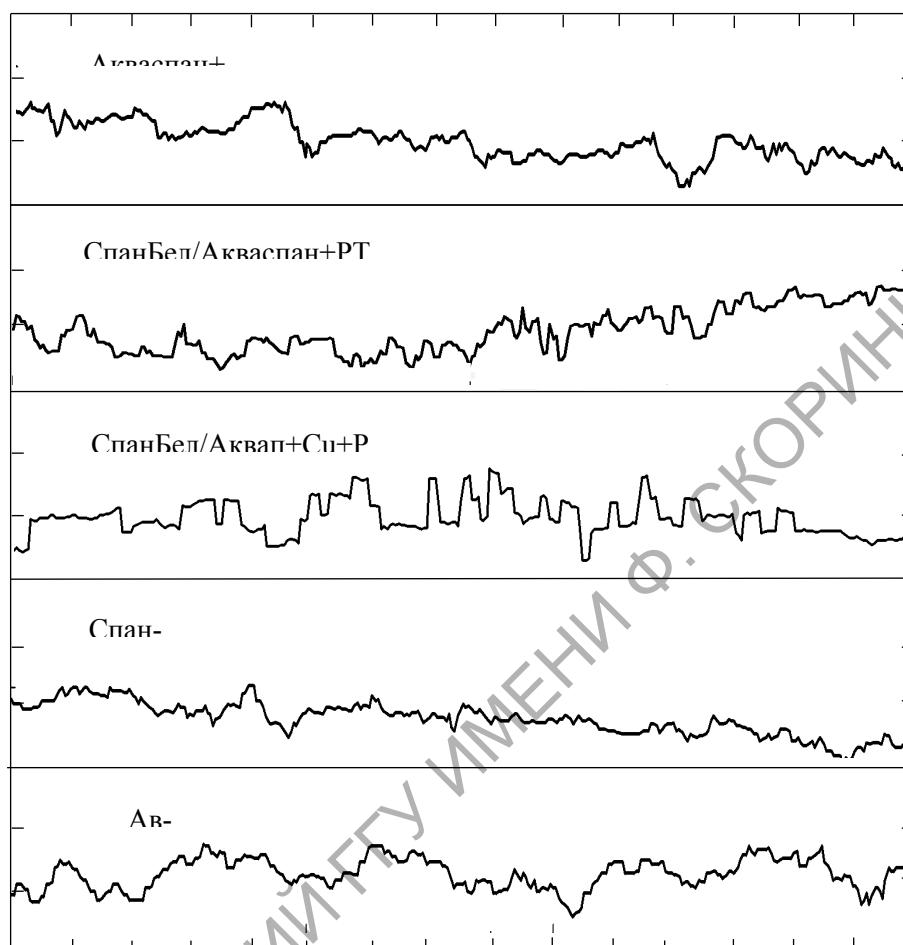


Рисунок 2 – Эффективность воздушной фильтрации нетканых полимерных материалов по $PM_{2,5}$

Таблица 1 – Результаты испытаний эффективности воздушной фильтрации нетканых материалов

Пояснение	ЭВФ, %
Акваспан В100	78,3
СпанБел40	64,8
Акваспан В100+PTFE	83,35
СпанБел40+PTFE	72,6
Акваспан В100+PTFE+Cu	88,0
СпанБел40/PTFE+Акваспан В100/ СпанБел40	89,4
СпанБел40+PTFE +Cu/ PTFE+Cu+ Акваспан В100/ СпанБел40	96,9

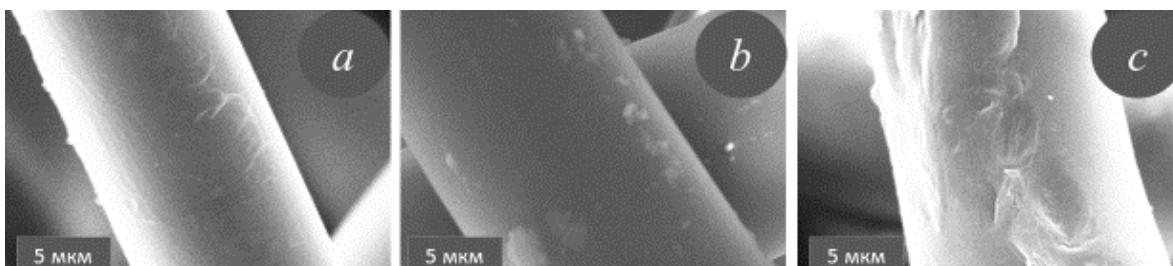


Рисунок 3 – СЭМ-изображения полимерных нетканых материалов при 5 мкм: Акваспан 100+ PTFE (a), СпанБел 40+ PTFE (b), Акваспан 100+ PTFE+Cu (c)

При допировании PTFE с медью (рисунок 3 c) на поверхности волокон можно наблюдать металлические частицы размером не более 2 мкм. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ поверхности образца показал наличие наночастиц меди на волокнах до 1%.

ИК-спектры модифицированных волокнистых полимерных нетканых материалов на основе полипропилена представлены на рисунке 4. Модификация проводилась политетрафторэтиленом (PTFE) с/ без допирования медью.

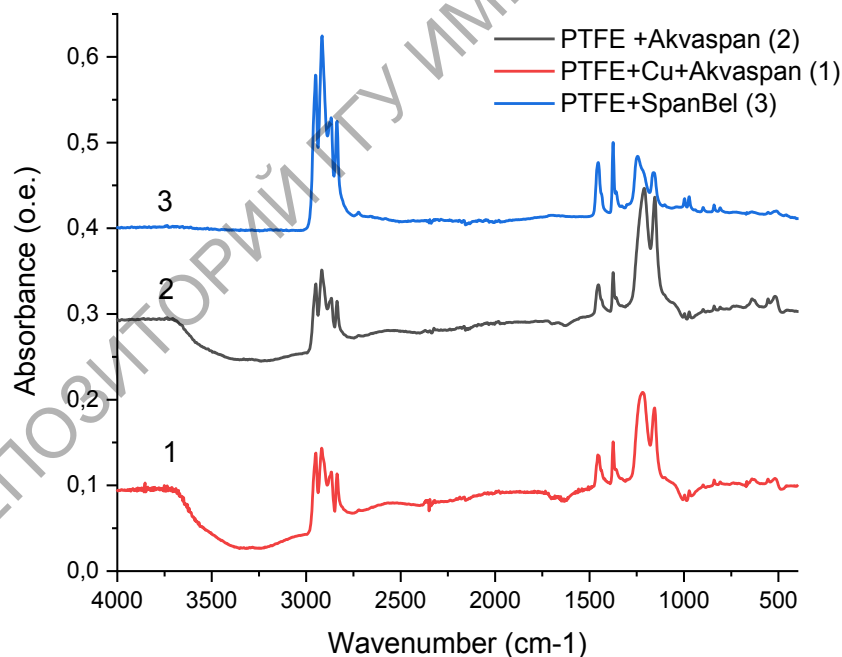


Рисунок 4 – ИК-спектры модифицированных полимерных нетканых материалов Акваспан 100 и СпанБел 40 (ОАО «СветлогорскХимволокно»)

На ИК-спектре нетканых полимерных материалов были зарегистрированы следующие полосы поглощения: (3050–2720 cm^{-1}) и (1490–1330 cm^{-1}), характерные для полипропилена. Для материалов,

модифицированных PTFE, наблюдаются пики в диапазоне (1300–1000 см⁻¹), характерные для валентных колебаний C-C и CF₂.

Отметим, что ЭБФ материалов без модифицирующего слоя, как правило, составляла менее 90 %, а для масок типа I эта величина должна быть более 95%.

Таблица 2 – Результаты испытаний эффективности бактериальной фильтрации нетканых материалов

Образцы	ЭБФ, %
СпанБел40/PTFE+Акваспан В100/ СпанБел40	90,3–91,6
СпанБел40+PTFE +Cu/ PTFE+Cu+Акваспан В100/ Спан-Бел40	96,4–97,2

ЭБФ данные модифицированные материалы показали значение 96,4–97,2 %. Таким образом, с помощью плазмохимического модифицирования поверхности нетканых материалов было достигнуто значительное увеличение фильтрационных свойств нетканых материалов, а наличие микро- и наночастиц меди может значительно повысить их антибактериальные (противовирусные) свойства.

Заключение

Модификация поверхности полимерных нетканых материалов на основе полипропилена электронно-лучевым диспергированием в активной газовой фазы, образованной мишеней из PTFE, позволяет повысить ЭВФ (PM_{2,5}) и ЭБФ в соответствии с ГОСТ Р 58396-2019. Повышение эффективности фильтрации для обоих показателей связано с физико-химическими изменениями поверхности модифицированных материалов и реализацией в них «не механических» механизмов между фильтрующим материалом и аэрозолем за счет формирования заряженного слоя на основе PTFE, содержащего микро- и наночастицы меди.

Литература

1. A review of antimicrobial fabric containing nanostructures metal-based compound / L. Y. Tan [et al.] // J. Vinyl Addit. Technol. – 2019. – Vol. 25. – P. E3–E27, doi: 10.1002/vnl.21606.
2. Effectiveness of Common Fabrics to Block Aqueous Aerosols of Virus-like Nanoparticles / S. R. Lustig [et al.] // ACS Nano. – 2020. – Vol. 14, № 6. – P. 7651–7658, doi: 10.1021/acsnano.0c03972.
3. An overview of filtration efficiency through the masks: Mechanisms

of the aerosols penetration / A. Tcharkhtchi [et al.] // *Bioact. Mater.* – 2021. – Vol. 6, № 1. – P. 106–122, doi: 10.1016/j.bioactmat.2020.08.002.

4. Hill, W. C. Testing of Commercial Masks and Respirators and Cotton Mask Insert Materials using SARS-CoV-2 Virion-Sized Particulates: Comparison of Ideal Aerosol Filtration Efficiency versus Fitted Filtration Efficiency / W. C. Hill, M. S. Hull, R. I. MacCuspie // *Nano Lett.* – 2020. – Vol. 20, № 10. – P. 7642–7647, doi: 10.1021/acs.nanolett.0c03182.

5. Electrostatic interaction between SARS-CoV-2 virus and charged electret fibre / L. Javidpour, A. Božič, A. Naji, R. Podgornik. – 2020, arXiv, doi: 10.1039/d1sm00232e.

6. Applied Surface Science Molecular structure and optical properties of PTFE-based nanocomposite polymer – metal coatings / A. V. Rahachou [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – Vol. 258, № 6. – P 1976–1980, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.05.084.

7. Applied Surface Science Structure and electrical properties of polyaniline-based copper chloride or copper bromide coatings deposited via low-energy electron beam Wavenumber cm / A. A. Rogachev [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – Vol. 483, – P. 19–25, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.159.

8. Face masks and respirators in the fight against the COVID-19 pandemic: A review of current materials, advances and future perspectives / K. O'Dowd [et al.] // *Materials (Basel)*. – 2020. – Vol. 13, № 15, doi: 10.3390/ma13153363.