

Сравнительный анализ сорбционно-активных наполнителей и способов их введения в полимерную матрицу в процессе формования волокнистых композиционных материалов растворным аэродинамическим способом

Comparative analysis of sorption-active fillers and methods of their introduction into a polymer matrix in the process of spinning fibrous composite materials by a solution aerodynamic method

А.В. ГЕНИС, А.В. КУЗНЕЦОВ, Ю.П. НЕКРАСОВ

A.V. GENIS, A.V. KUZNETSOV, YU.P. NEKRASOV

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт синтетического волокна с экспериментальным заводом» (АО «ВНИИСВ»), г. Тверь

Joint-Stock Company «Research Institute of Synthetic Fiber with the Pilot Plant» (JSC "VNIISV"), Tver, the Russian Federation
npo@vniisv.ru

Проведён сравнительный анализ эффективности работы наиболее распространенных типов адсорбентов различной природы в испытательной среде с высокой влажностью для получения наполненных волокнистых сорбционно-активных материалов методом растворного аэродинамического формования.

Изучено влияние способов формования, состава и структуры получаемых сорбционно-активных наполненных волокнистых материалов, природы полимерной матрицы, а также типа органических тест-веществ на защитные свойства материалов.

Ключевые слова: аэродинамическое формование, наполненный полимер, композиционный материал, сорбция, активированный уголь

A comparative analysis of the efficiency of the most common types of adsorbents of various natures in a test environment with high humidity for obtaining filled fibrous sorption-active materials by the method of solution aerodynamic spinning is carried out.

The influence of the spinning methods, the composition and structure of the obtained sorption-active filled fibrous materials, the nature of the polymer matrix, and the type of organic test substances on the protective properties of materials has been studied.

Keywords: aerodynamic spinning, filled polymer, composite material, sorption, activated carbon

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-38-43

Производство волокнистых нетканых материалов (НМ) бурно развивается во всем мире. Основными предпосылками интенсивного роста выпуска НМ являются: прогрессивность технологии, обеспечивающей возможность комплексной механизации и автоматизации производственных процессов; сокращение трудовых и капитальных затрат; возможность переработки всех видов волокон. По своим свойствам НМ успешно конкурируют с тканями и заменяют их, а по некоторым свойствам превосходят традиционные текстильные материалы.

Одновременно с получением массовых видов НМ отмечается явная тенденция, характеризующаяся постоянным освоением новых областей применения высокотехнологичных НМ и появлением инновационных способов их изготовления. Возможности создания композиционных волокнистых материалов, обладающих специальными свойствами, новыми структурами и способами производства, весьма значительны [1].

Особое место среди всех способов получения НМ занимает процесс аэродинамического (фильерного) формования из растворов полимеров. В сравнении с классическими многоступенчатыми способами получения волокнистых материалов данная технология позволяет в одну стадию получать готовый нетканый холст, минуя стадии текстильной переработки [2].

Технология растворного аэродинамического формования дает возможность осуществлять композитную модификацию волокнистого материала двумя способами. В первом случае активный наполнитель вводится непосредственно в прядильный раствор синтетического полимера в форме порошка, после чего полученная

суспензия формуется с получением нетканого холста, в котором наполнитель находится внутри элементарных волокон [3]. Во втором случае наполнитель в форме гранул вводится в полимерную матрицу непосредственно в процессе формования. При этом способе формования частицы наполнителя располагаются в межволоконном пространстве и прочно удерживаются внутри нетканого холста (Рис. 1).



Рис. 1. Микрофотографии наполненных волокнистых материалов (увеличение $\times 40$), полученных аэродинамическим способом формования из раствора полиуретана (ПУ) в диметилформамиде (ДМФ): а – наполнитель (мелкодисперсный активированный уголь 208СР) находится внутри волокон; б – наполнитель (гранулированный активированный уголь «Каусорб») находится в межволоконном пространстве.

Активные наполнители, обладающие высокими сорбционными характеристиками (активированные угли, цеолиты, силикагели, активные оксиды алюминия и т.д.), введенные в полимерную матрицу, позволяют придать волокнистым материалам уникальные

Таблица 1. Свойства наиболее эффективных углеродных и неорганических адсорбентов различных марок.

Тип сорбента	Марка сорбента	Тип сырья	S_n , м ² /г	$V_{ми}$, см ³ /г	I , мг/г
Активированные угли	БАУ-МФ	Древесный уголь	600–900	0,23–0,26	830
	АГ-5	Каменный уголь	800–1000	0,24–0,34	915
	«Каусорб»	Скорлупа кокосового ореха	1200–1500	0,38–0,43	1150
	208СР			0,45–0,50	1288
	СКТ-6	Торф	1150–1350	0,57–0,60	1380
Цеолит	NaX	Синтетический алюмосиликат	900–1030	0,35–0,36	–
Силикагель	КСМГ	Гель кремниевой кислоты	600–750	0,25–0,38	–
Активный оксид алюминия	АОА-1	Оксид алюминия	180–380	–	–

эксплуатационные свойства и в значительной степени расширить область их применения. Полученные материалы будут обладать высокими сорбционными, фильтрующими, гигиеническими и физико-механическими свойствами и могут быть применены в изделиях медицинского назначения, средствах индивидуальной защиты (СИЗ) органов дыхания (СИЗОД) и кожи (СИЗК), системах воздухоочистки, химической промышленности, для защиты от веществ класса А (паров органических веществ).

В качестве наполнителей для получения сорбционно-активных волокнистых материалов потенциально возможно применение большого количества сорбентов различной природы. Для производства высокоэффективных СИЗ требуются волокнистые материалы, наполненные адсорбентами, которые удовлетворяют следующим требованиям:

- высокая удельная площадь поверхности;
- высокая скорость адсорбции;
- химическая инертность по отношению к разделяемым компонентам;
- минимальное взаимодействие сорбента с растворителем;
- устойчивое формирование прядильной композиции.

Основной задачей исследований являлось проведение сравнительного анализа наиболее эффективных углеродных и неорганических адсорбентов с целью их применения в качестве наполнителей в процессе формирования волокнистых материалов растворным аэродинамическим способом, а также изучение влияния способа введения порошковых и гранулированных наполнителей в полимерную матрицу на защитные свойства получаемых материалов.

Поглотительная способность сорбционно-активного наполнителя зависит, прежде всего, от удельной площади его поверхности, а также пористой структуры, то есть от соотношения объемов макро-, мезо- и микропор. Основную роль в процессе адсорбции играют микропоры, радиус которых составляет от 1,5 до 2,0 нм, при этом мезо- и макропоры выполняют роль транспортных каналов, их размеры находятся в диапазоне от 2,0 нм до 0,2 мкм [4].

В таблице 1 перечислены наиболее эффективные углеродные и неорганические адсорбенты различных типов и марок с высоко-развитой внутренней поверхностью, а также приведены свойства их пористой структуры.

На основании анализа справочных данных, активированные угли, получаемые из торфа, кокосовой скорлупы и каменного угля, по сравнению с другими сорбционно-активными пористыми материалами обладают наибольшей удельной площадью поверхности пор (S_n), объемом микропор ($V_{ми}$) и йодным числом (I), характеризующим общую пористость адсорбента, а следовательно, должны обладать высокими сорбционными свойствами [5].

Для оценки фактической эффективности углеродных и неорганических адсорбентов различных марок нами применялся весовой метод определения предельной (равновесной) статической сорбционной ёмкости материалов в заданных условиях по циклогексану (ЦГ), который широко используется для контроля качества адсорбентов [6].

Сорбционная ёмкость (A_0) адсорбента или волокнистого материала по ЦГ – это масса паров ЦГ, поглощенных углём (или материалом) при равновесной концентрации ЦГ $P/P_S = 0,95$, температуре окружающей среды 20–25°C и атмосферном давлении.

Сущность метода состоит в насыщении тест-веществом (адсорбтивом), залитым в эксикатор, навески сорбционно-активного наполнителя или волокнистого материала, помещенного в бюкс. Заданная концентрация тест-вещества в объеме эксикатора обеспечивается насыщенным паром [7]. Образцы адсорбентов предварительно измельчались до порошкообразного состояния на ультра-

центрической мельнице ZM 200 с двухшаговой системой ротор-сито.

Основная область применения сорбционно-активных материалов – это СИЗ и системы воздухоочистки, следовательно, изделия из исследуемых волокнистых материалов будут работать в среде с повышенной влажностью, которая может значительно повлиять на их защитные свойства.

Для определения степени влияния поглощенной исследуемыми образцами влаги на адсорбцию паров ЦГ предельная сорбционная ёмкость (A_0) измерялась у образцов, высушенных до постоянного веса ($W = 0\%$), и у образцов, предварительно увлажнённых ($W = 70\%$). Также для всех адсорбентов определялась величина влагоёмкости (W_m), то есть отношение массы воды, поглощённой образцом адсорбента при полном насыщении, к массе сухого образца.

Из результатов проведенных нами испытаний видно (таблица 2), что все адсорбенты обладают значительной влагоёмкостью, в особенности микропористые активированные угли «Каусорб», 208СР, СКТ-6 и силикагель КСМГ. Важно отметить, что влагоёмкость адсорбентов оказывает значительное влияние на их сорбционные свойства.

Исследования показали, что наиболее эффективными адсорбентами являются торфяной активированный уголь СКТ-6 и кокосовые угли «Каусорб» и 208СР, обладающие наибольшей сорбционной площадью поверхности (S_n) и объемом микропор ($V_{ми}$) (таблица 1), а также активированный уголь АГ-5.

Предельная сорбционная ёмкость по ЦГ увлажнённых образцов адсорбентов значительно снизилась по сравнению с высушенными образцами, но в различной степени для углеродных и неорганических образцов адсорбентов.

Из таблицы 2 следует, что сорбционная ёмкость кокосовых углей «Каусорб» и 208СР уменьшилась приблизительно на 40%, активированных углей БАУ-МФ и СКТ-6 – на 30%. Сорбционная способность неорганических адсорбентов (NaX, КСМГ, АОА-1) по ЦГ уменьшилась в 3–4 раза, из чего можно сделать вывод, что вышеперечисленные неорганические адсорбенты практически полностью теряют свою сорбционную эффективность по отношению к ЦГ во влажной среде.

Таблица 2. Влияние влажности (W) паровоздушной смеси на сорбционную ёмкость различных марок адсорбентов (A_0) и динамическую сорбционную активность наполненных ими волокнистых материалов (A_d) по ЦГ.

№ п/п	Марка адсорбента	W_m , %	A_0 , мг/г		A_d^* , мг/г	
			$W = 0\%$	$W = 70\%$	$W = 0\%$	$W = 70\%$
1	БАУ-МФ	21,3	200,6	145,2	69,3	27,8
2	АГ-5	22,5	346,8	339,8	41,5	24,4
4	«Каусорб»	35,9	309,8	183,3	128,8	38,1
3	208СР	42,4	387,9	243,7	155,2	43,0
5	СКТ-6	41,1	489,2	376,1	171,6	52,2
6	NaX	22,4	147,3	29,6	58,2	5,6
7	КСМГ	72,2	261,3	14,0	71,0	3,0
8	АОА-1	31,1	184,7	54,4	50,1	4,9

* Величину A_d определяют по уравнению (1).

Значительная разница в сорбционной емкости паров ЦГ между углеродными и неорганическими адсорбентами во влажном состоянии объясняется тем, что активные угли относятся к гидрофобным соединениям, поэтому они будут адсорбировать прежде всего гидрофобные вещества, к числу которых относится большинство органических веществ. В данном случае имеет место конкурентная адсорбция паров ЦГ и воды, в результате которой значительная

часть поглощенной воды замещается неполярными молекулами ЦГ, что позволяет сохранять относительно высокую сорбционную активность активированных углей во влажном состоянии.

Процессы воздухоочистки могут осуществляться не только в статических, но и в динамических условиях работы, например процесс адсорбции газов и паров в пылегазозащитных респираторах и противогазах.

Динамика адсорбционных процессов рассматривает пространственно-временные распределения компонентов между фазами системы (одна из которых – твердая), возникающие при перемещении этих фаз относительно друг друга [7]. На динамику адсорбции в первую очередь влияет скорость адсорбции, определяемая тангенсом угла наклона касательной к интегральной кинетической кривой адсорбции к оси абсцисс (рис. 2), а также значение относительной влажности парогазовой смеси.

Из кинетических кривых адсорбции паров ЦГ видно, что скорость адсорбции растёт с увеличением площади поверхности и объёма микропор у образцов активированных углей (таблица 1). Скорость адсорбции паров воды значительно меньше, чем скорость адсорбции ЦГ (рис. 2), однако при высоком проценте влажности её влияние на динамику адсорбции тест-вещества может быть значительным.

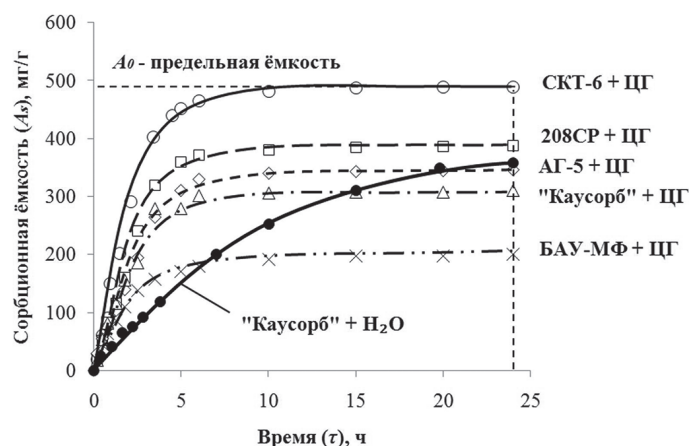


Рис. 2. Интегральные кинетические кривые адсорбции паров циклогексана (ЦГ) и воды различными марками активированных углей (концентрация тест-вещества $P/P_s = 0,95$).

Для оценки эффективности исследуемых адсорбентов в качестве сорбционно-активных наполнителей методом растворного аэродинамического формования были сформованы образцы нетканых волоконистых материалов из сополимера полиакрилонитрила и метилакрилата (СПАН). Адсорбенты в форме порошка вводились в раствор СПАН в ДМФ, после чего полученная прядильная композиция (суспензия) формовалась на лабораторной установке [3].

Эффективность полученных образцов волоконистых материалов в динамических условиях оценивалась по величине динамической сорбционной активности по ЦГ, которая определялась на специально созданном стенде. Разработка стенда проводилась с учетом уже известных установок для определения времени защитного действия (ВЗД) активных углей и противогазных коробок [8, 9].

Принцип работы стенда заключается в пропускании через испытуемый образец волоконистого наполненного материала паро-

воздушной смеси с заданной относительной влажностью, концентрацией тест-вещества и его расходом. Момент превышения тест-веществом предельно допустимой концентрации (ПДК) за пробой (проскок) регистрируется с помощью газоанализатора. Время защитного действия (ВЗД) волоконистого материала (или время проскока) фиксируется по показаниям секундомера, считая от момента пуска паровоздушной смеси через испытуемый материал до начала показаний газового анализатора, превышающих ПДК.

Динамическая сорбционная активность A_d , мг/г, защитного материала рассчитывалась по формуле [3]:

$$A_d = \frac{m}{M} = \frac{\tau_{\text{пр}} q C_0}{T_x S}, \quad (1)$$

где m – масса адсорбата, мг;

M – масса образца волоконистого материала, г;

$\tau_{\text{пр}}$ (или ВЗД) – время, при котором концентрация адсорбтива достигает значения ПДК (для циклогексана ПДК_{р.з.} = 80 мг/м³), мин;

q – расход паровоздушной смеси, м³/мин;

C_0 – концентрация адсорбтива в паровоздушной смеси, мг/м³;

T_x – поверхностная плотность волоконистого материала, г/м²;

S – площадь образца волоконистого материала, м².

Результаты испытаний образцов углеродных и неорганических адсорбентов в статических условиях по ЦГ согласуются с результатами испытаний образцов волоконистых материалов, наполненных данными адсорбентами, в динамических условиях, за исключением активированного угля АГ-5 (таблица 2).

Активированные угли при высокой влажности паровоздушной смеси в значительной степени сохраняют сорбционную активность в динамических условиях, а цеолит, силикагель и активный оксид алюминия, характеризующиеся значительной сорбционной способностью по отношению к парам воды, в условиях высокой влажности практически полностью теряют сорбционную способность по отношению парам ЦГ.

Любопытен тот факт, что активированный уголь АГ-5 при давлении паров ЦГ, близком к насыщенному, обладает очень высокой сорбционной ёмкостью, однако динамическая сорбционная активность волоконистого материала, наполненного активированным углем АГ-5, является самой низкой из всех рассмотренных образцов углей (таблица 2).

Кроме того, анализируя данные по десорбции ЦГ для различных марок активированных углей, можно отметить, что остаточная величина сорбции (A_k), характеризующая так называемую удерживающую способность адсорбента и зависящая от структуры его пор [10], для всех образцов активированных углей составляет 20–25% от их статической сорбционной ёмкости (A_0). Исключение представляет уголь марки АГ-5, у которого величина остаточной сорбции (A_k) значительно меньше, чем у СКТ-6 или 208СР, и сопоставима с углем БАУ-МФ (рис. 3). Особенность поведения угля АГ-5 объясняется его мезопористой структурой.

Высокую сорбционную ёмкость активированного угля АГ-5 при давлении паров ЦГ, близком к насыщенному, можно объяснить тем, что взаимодействие тест-вещества с адсорбентом осложняется процессом капиллярной конденсации, характерным для мезопористых сорбентов, к которым относится уголь АГ-5.

При малых концентрациях ЦГ в газовой смеси (до 5 ПДК) процесс капиллярной конденсации не протекает, а волоконистый

Таблица 3. Время защитного действия (ВЗД) образцов сорбционно-активных волоконистых материалов различного состава и структуры.

Образец	Состав материала, % масс.	Поверхностная плотность (T_x), г/м ²	Размер частиц (D), мкм	Площадь поверхности частиц (S_v), м ² /г	Тест-вещество	ВЗД, мин
<i>Наполнитель находится внутри волокон</i>						
1	СПАН – 50, 208СР – 50	298,0	менее 100	2,69	ЦГ	29,2
2	СПАН – 50, СКТ-6 – 50	280,1	менее 100	2,55	ЦГ	41,2
3	СПАН – 50, «Каусорб» – 50	247,3	менее 100	2,37	ЦГ	27,6
4	СПАН – 50, 208СР – 50	298,0	менее 100	2,69	Бензол	18,6
5	ПУ – 50, 208СР – 50	240,5	менее 100	2,69	ЦГ	1,1
<i>Наполнитель находится в межволоконном пространстве</i>						
6	ПУ – 30, «Каусорб» – 70	389,8	200 – 400	0,58	ЦГ	31,6
7	ПУ – 30, «Каусорб» – 70	383,1	200 – 600	0,13	ЦГ	25,0
8	ПУ – 30, «Каусорб» – 70	391,0	400 – 600	0,03	ЦГ	15,6

материал, наполненный углем АГ-5, демонстрирует самую низкую из рассмотренных активированных углей сорбционную активность в динамических условиях испытания.

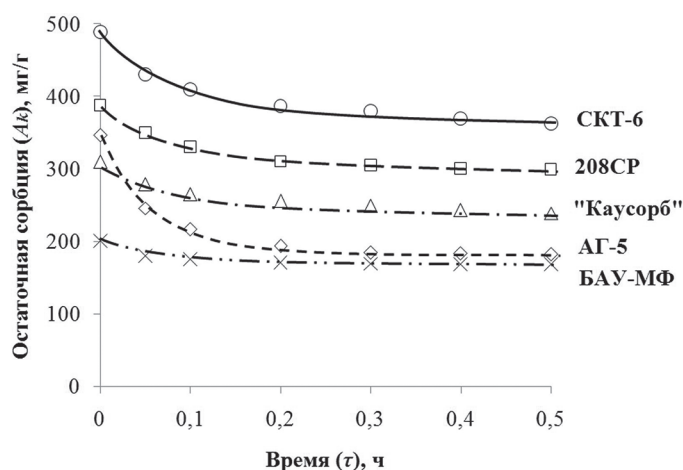


Рис. 3. Интегральные кинетические кривые десорбции ЦГ из активированных углей различных марок после их насыщения.

Таким образом, можно сделать вывод, что наиболее эффективными сорбционно-активными наполнителями для поглощения газов и паров класса А будут активированные угли марок СКТ-6, 208СР, «Каусорб».

Данные марки активированных углей обладают высокой сорбционной ёмкостью и динамической сорбционной активностью, что позволяет им сохранять достаточную эффективность даже при высокой относительной влажности воздуха, в отличие от рассмотренных неорганических сорбентов.

Как было отмечено ранее, технология растворного аэродинамического формования позволяет вводить сорбционно-активный наполнитель в прядильный раствор синтетического полимера в форме порошка (размер частиц не более 100 мкм), при этом наполнитель будет находиться внутри волокон нетканого холста, либо вводить наполнитель в виде гранул в процессе формования (размер частиц от 200 до 600 мкм), при этом наполнитель будет находиться в межволоконном пространстве.

Для сравнительной оценки эффективности каждого из представленных способов введения наполнителя, а также для исследования влияния структуры полученных волокнистых материалов на защитные свойства была получена серия образцов нетканых наполненных материалов различного состава и структуры. В качестве сорбционно-активных наполнителей применялись отобранные наиболее эффективные марки активированных углей, таких как СКТ-6, 208СР, «Каусорб».

Защитные свойства полученных образцов оценивались по величине времени защитного действия (ВЗД). Методика определения ВЗД наполненных волокнистых материалов аналогична методу испытания образцов для определения динамической сорбционной активности. Условия испытания согласуются с ГОСТ Р 22.9.14-2014, в соответствии с требованиями которого ВЗД волокнистого материала по ЦГ при 70%-ной относительной влажности паровоздушной смеси не должно быть меньше 20 минут [9].

Как видно из таблицы 3, ВЗД полученных образцов меняется в широком диапазоне в зависимости от дисперсности наполнителя, способа наполнения, состава материала и используемого тест-вещества.

Для образцов 1–3, наполненных углями в форме порошка, ВЗД согласуется с результатами испытаний активированных углей различных марок в статических и динамических условиях. Наилучшие защитные свойства у образца с углём СКТ-6, у кокосовых активированных углей «Каусорб» и 208СР приблизительно равные показатели.

Чтобы оценить влияние дисперсности сорбционно-активных наполнителей на ВЗД, вводимых в волокнистый материал, определялся дисперсный состав образцов активированных углей для вычисления их удельной поверхности по следующей формуле [11]:

$$S_y = \frac{K}{\rho} \cdot \left(\sum \frac{dW}{\bar{X}_m} \right), \quad (2)$$

где S_y – внешняя удельная площадь поверхности частиц активированного угля, м²/г;

K – коэффициент пропорциональности, учитывающий форму частиц (для сфер $K = 6$, для призматических частиц $K = 12$, для пластин и чешуек $K = 18–30$);

dW – массовая доля фракции активированного угля;

$\bar{X}_m$ – среднее значение размера частиц активированного угля соответствующей фракции, мкм;

ρ – насыпная плотность активированного угля, г/см³.

Параметры dW и $\bar{X}_m$ для порошковых углей определялись методом лазерной дифракции на анализаторе «Микросайзер 201А», а для гранулированных углей – методом ситового анализа на вибрационном сите Fritsch Analysette. Результаты расчётов площадей удельной поверхности для частиц активированного угля различной дисперсности представлены в таблице 3.

Общеизвестно, что увеличение внешней площади поверхности адсорбента (S_y), то есть площади поверхности частиц угля, за счёт снижения размеров частиц (D) путём их измельчения практически не меняет предельную ёмкость адсорбента (A_0), так как внешняя поверхность гранулированного адсорбента или тем более порошка (S_y) на два или три порядка меньше внутренней поверхности адсорбента, образуемой макро-, мезо- и микропорами (таблицы 1 и 3).

Однако дисперсность адсорбента в значительной степени оказывает влияние на кинетику адсорбции за счёт увеличения поверхности, доступной для адсорбтива, позволяя тем самым повысить ВЗД адсорбента в разы [12].

Для образцов 6–8 (таблица 3), наполненных гранулированным активированным углём «Каусорб» различной дисперсности (D), площадь внешней удельной поверхности частиц (S_y) коррелирует с ВЗД. Чем больше S_y – тем выше ВЗД.

Ожидаемо у образца 3, наполненного порошкообразным активированным углём «Каусорб» и имеющего на порядок большее значение S_y по сравнению с гранулированными углями, ВЗД должно быть в разы выше, чем у образцов 6–8. Однако значительной разницы между данными образцами не наблюдается вследствие различных механизмов адсорбции.

ВЗД волокнистых материалов, наполненных порошкообразными активированными углями, на 30–40% больше (рис. 4, кривая 2), чем у материалов, наполненных гранулированными углями, причём эта разница может быть минимизирована за счёт повышения поверхностной плотности холста (T_x) (примерно в 1,3–1,5 раза), либо за счёт увеличения массовой доли наполнителя (рис. 4, кривая 1 и 3).

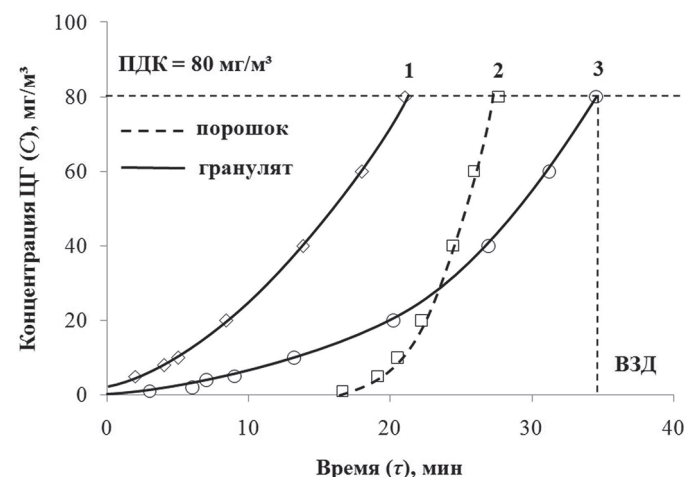


Рис. 4. Графики изменения концентрации ЦГ от момента проскока до ПДК для образцов нетканых материалов из СПАН, наполненных активированным углём «Каусорб»: 1 – гранулированный уголь ($D = 200–400$ мкм, $T_x = 273,9$ г/м²); 2 – порошковый уголь ($D < 100$ мкм, $T_x = 247,3$ г/м²); 3 – гранулированный уголь ($D = 200–400$ мкм, $T_x = 398,2$ г/м²).

Основное отличие между волокнистыми материалами с наполнителями различной дисперсности в том, что мелкодисперсный (порошковый) активированный уголь после формования оказывается внутри полимерной матрицы, то есть вся поверхность частиц наполнителя окружена (экранирована) полимером (рис. 1а). По этой причине лимитирующей стадией, определяющей скорость

Таблица 4. Сорбционная ёмкость по парам неполярных растворителей (A_0) и остаточная величина сорбции (A_k) волокнистых наполненных материалов различного состава.

№ п/п	Состав материала, % масс.	Циклогексан		Бензол		Четыреххлористый углерод	
		A_0 , мг/г	A_k , мг/г	A_0 , мг/г	A_k , мг/г	A_0 , мг/г	A_k , мг/г
Волокнистый материал без наполнителя							
1	СПАН – 100	36,3	18,2	53,6	17,9	111,2	5,2
2	ПУ – 100	30,9	10,3	419,4	10,8	367,3	10,2
Наполнитель находится внутри волокон							
3	СПАН – 50, 208СР – 50	302,3	104,7	255,6	111,1	593,4	197,8
4	ПУ – 50, 208СР – 50	123,6	101,1	260,9	118,6	438,8	193,9
Наполнитель находится в межволоконном пространстве							
5	СПАН – 30, «Каусорб» – 70	187,1	148,4	240,0	166,7	422,1	305,2
6	ПУ – 30, «Каусорб» – 70	189,3	147,9	354,3	186,3	494,2	314,0

адсорбции, а значит и ВЗД, будет процесс диффузии через полимер паров ЦГ с последующей их адсорбцией наполнителем. Частицы крупнодисперсного наполнителя находятся в межволоконном пространстве нетканого холста, а поверхность частиц оказывается практически полностью свободна от полимера (рис. 16).

Согласно современным представлениям, проницаемость полимера включает сорбцию газа или пара (объёмное растворение его в полимере) и диффузию газа или пара через полимер. Если полимер обладает высокой сорбционной способностью по отношению к диффундирующему веществу, то последнее может накапливаться в полимере (в данном случае в волокне). Такая проницаемость носит селективный характер и особенно характерна для полимеров, взаимодействующих с парами органических веществ [13].

Как было установлено в предыдущей работе [3], помимо проницаемости полимерной матрицы волокнистого наполненного материала значительное влияние на скорость адсорбции будет оказывать толщина полимерного слоя, иными словами – диаметр элементарных волокон нетканого холста. Чем меньше диаметр волокон, тем выше динамическая сорбционная активность и ВЗД наполненного материала.

Проницаемость зависит от структурных особенностей полимера, то есть от гибкости цепи, фазового и физического состояния полимеров, плотности упаковки макромолекул. Наибольшей проницаемостью обладают аморфные полимеры с очень гибкими цепями, находящимися в высокоэластическом состоянии. Кристаллические полимеры обладают значительно меньшей газопроницаемостью. Очень малой проницаемостью обладают высокомолекулярные стеклообразные полимеры с жесткими цепями. По мере уменьшения гибкости цепи проницаемость закономерно уменьшается [14].

Кроме того, механизм проницаемости сорбционно-активных волокнистых материалов усложняется наличием пор и мелкодисперсного наполнителя. В зависимости от объёмного содержания, полноты смачивания полимером поверхности частиц, а также от их формы, размера и расположения, наполнитель может либо увеличивать проницаемость волокнистого материала, либо её снижать.

На основании общепринятых представлений о механизмах проницаемости полимеров можно предположить, что ВЗД наполненных волокнистых материалов будет зависеть от химического состава и структуры полимера, природы органических тест-веществ, дисперсности и способа введения сорбционно-активного наполнителя.

В таблице 4 представлены результаты испытаний образцов волокнистых материалов различного состава по показателю предельной сорбционной ёмкости (A_0) с органическими неполярными растворителями, наиболее часто применяемыми в качестве тест-веществ для изучения сорбционных свойств активированных углей и защитных материалов.

Образцы нетканых материалов формовались из растворов волокнообразующих полимеров двух видов – сополимер полиакрилонитрила и метилакрилата (СПАН) и сложноэфирный полиуретан (ПУ). По своей структуре СПАН представляет собой аморфный жёсткоцепный стеклообразный полимер, а ПУ обладает высокоэластическими свойствами, относящими его к эластомерам.

Волокнистые материалы, сформованные из СПАН и ПУ без введения наполнителя, имеют различную сорбционную ёмкость (A_0) в зависимости от типа применяемого в качестве тест-вещества органического растворителя.

Из-за наличия сильно полярных нитрильных групп СПАН относится к жёсткоцепным полимерам, вследствие чего волокнистый материал, сформованный из этого полимера, ожидаемо обладает низкой сорбционной ёмкостью (A_0), то есть проницаемостью относительно всех трёх растворителей (таблица 4, п. 1), несмотря на высокую пористость волокон.

Материал из ПУ обладает высокой проницаемостью по бензолу и четырёххлористому углероду, за исключением ЦГ, что объясняется высокой гибкостью полимерных цепей ПУ и согласуется с теоретическими представлениями о механизмах проницаемости полимеров (таблица 4, п. 2).

Низкую сорбционную ёмкость волокнистых материалов из ПУ по ЦГ можно объяснить тем, что в отличие от материалов из СПАН они представляют собой плотный резиноподобный материал, волокна которого совсем не обладают пористостью, что в значительной степени снижает проницаемость полимера.

Таким образом, можно утверждать, что величина сорбции паров органических веществ полимером носит селективный характер и в сумме будет зависеть от его состава, структуры, а также свойств сорбтива (молекулярная масса, полярность, растворимость в воде).

Остаточная величина сорбции (A_k) для образцов волокнистых материалов из СПАН и ПУ без наполнителей (таблица 4 п. 1 и 2) имеет очень низкие значения, что говорит о малой удерживающей способности СПАН и ПУ по отношению к рассмотренным органическим растворителям. Сразу после испытания происходит активное выделение паров растворителя из волокнистого материала до практически его полного испарения, что объясняется низким сродством СПАН и ПУ к рассмотренным растворителям.

Как видно из таблицы 4 (п. 3 и 4), наличие порошкового активированного угля в полимерной матрице (внутри волокон) значительно повышает величину проницаемости материала (A_0). В соответствии с общими представлениями о механизмах проницаемости наполненных полимерных материалов, её увеличение наблюдается в случае, если наполнитель плохо смачивается полимером и не взаимодействует с ним, что приводит к образованию неплотной упаковки частиц наполнителя и появлению более развитой внутренней поверхности полимера. В этом случае уже не гибкость полимерных цепей, а именно неплотность упаковки определяет проницаемость, а следовательно, и сорбционную активность наполненных волокнистых материалов.

Статическая сорбционная ёмкость (A_0) коксовых активированных углей 208СР и «Каусорб» увеличивается в ряду циклогексан – бензол – четырёххлористый углерод. Как следует из таблицы 4 (п. 3 и 4), величина остаточной сорбции (A_k) для образцов волокнистых материалов, в которых наполнитель (порошковый уголь 208СР) находится внутри полимерной матрицы, меняется в соответствии с этим рядом и практически не зависит от типа полимера, поэтому можно предположить, что величина A_k характеризует удерживающую способность преимущественно сорбционно-активного наполнителя.

Сравнивая значения A_0 и A_k для образцов волокнистых наполненных материалов, можно ориентировочно оценить, какое количество паров растворителя было поглощено полимером, а какое адсорбировано непосредственно активированным углём. Поглотительная способность полимера, то есть количество паров растворителя, сорбированного полимером, очень сильно влияет на динамику адсорбции наполнителем паров и ВЗД волокнистого материала.

Например, сорбционная ёмкость (A_0) по ЦГ волокнистого материала из СПАН, наполненного порошковым углём 208СР, составляет 302,3 мг/г, а остаточная сорбция (A_k) равна 104,7 мг/г. Поглотительная способность СПАН, определяемая как разница между A_0 и A_k , равна 194,6 мг/г, а его ВЗД по ЦГ составляет 29,2 минуты (образец 1, таблица 3), что соответствует требованиям ГОСТ [9].

При испытании материала из ПУ по ЦГ поглотительная способность полимера составляет всего 22,5 мг/г, а его ВЗД по ЦГ имеет неприемлемо низкое значение – 1,1 минуты (образец 5, таблица 3).

Необходимо отметить, что у образцов волокнистого материала из ПУ, наполненных гранулированным углём (таблица 4 п. 5 и 6), поглотительная способность полимера по ЦГ низкая, однако ВЗД по ЦГ имеет высокие значения и варьируется от 15,6 до 31,6 минут, в зависимости от дисперсности наполнителя (образцы 6–8, таблица 3), что подтверждает незначительность влияния полимерной матрицы на защитные свойства волокнистого материала при условии нахождения гранулированного активированного угля в межволоконном пространстве.

Из результатов испытаний образцов наполненных волокнистых материалов различного состава и структуры (таблица 4) следует, что чем больше поглотительная способность полимерной матрицы в наполненном волокнистом материале, тем выше будет скорость адсорбции материала в динамических условиях, а значит и ВЗД. Данное утверждение относится только к волокнистым материалам с порошковым сорбционно-активным наполнителем, находящимся внутри полимерной матрицы.

У материалов с гранулированным наполнителем, находящимся в межволоконном пространстве, проницаемость полимера влияет на ВЗД в гораздо меньшей степени. Для адсорбции паров органического растворителя гранулами активированного угля такому материалу не требуется стадии сорбции и диффузии тест-вещества через слой полимера, так как частицы наполнителя будут экранированы полимером только частично. На скорость адсорбции и ВЗД преимущественно будет влиять природа и свойства непосредственно сорбционно-активного наполнителя, а тип и структура полимера окажут влияние в гораздо меньшей степени.

Таким образом, проведённые исследования показали, что наиболее эффективными сорбционно-активными наполнителями в испытательной среде с высокой влажностью являются кокосовые активированные угли «Каусорб» и 208СР, а также торфяной уголь СКТ-6, однако с учетом высокой цены угля марки СКТ-6, вдвое превышающей аналогичный показатель углей «Каусорб» и 208СР, окончательный выбор сделан в пользу последних.

Благодаря технологии растворного аэродинамического формования, волокнистые сорбционно-активные материалы, наполненные порошковыми и гранулированными активированными углями, показали свою высокую эффективность в качестве защитных материалов для СИЗ. Введенный в структуру нетканого композиционного материала наполнитель оказывается прочно закреплён внутри холста, благодаря чему не высыпается и не вымывается в процессе эксплуатации.

По результатам проведенных испытаний было установлено, что образцы волокнистых материалов, наполненные гранулированным активированным углём, обладают лучшими физико-механическими свойствами, особенно образцы из ПУ [3]. Введение гранулированного активированного угля в полимерную матрицу волокнистого материала непосредственно в процессе формования позволяет увеличить содержание наполнителя для СПАН на 20% масс., для ПУ – на 40% масс. Защитные свойства материалов, полученных таким способом, практически не зависят от структуры нетканого холста, природы используемого тест-вещества и типа полимера, в отличие от образцов, наполненных порошковым углём.

Литература

1. Сергеев А.П. // Полимерные материалы. – 2015. – №8. – С. 26–31.
2. Кузнецов А.В., Генис А.В. и др. // Химические волокна. – 2015. – №1. – С. 34–39.
3. Генис А.В., Кузнецов А.В. // Пластические массы. – 2016. – №11–12. – С. 27–32.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. Карнаухова А.П. – М.: Мир, 1984. – 312 с.
5. Поконова Ю.В., Страхов В.И. Новый справочник химика и технолога: Сырьё и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. I. – С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2002. – 988 с.
6. МИ 003-73408097-2005 Методика определения статической сорбционной ёмкости материалов. – С.-Пб.: ЗАО «Севзаппромэнерго», 2005. – 4 с.
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
8. ГОСТ 17218-71 Угли активные. Метод определения времени защитного действия по бензолу. – М.: Государственных комитет СССР по стандартам, 1973. – 10 с.
9. ГОСТ Р 22.9.14-2014 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Средства индивидуальной защиты органов дыхания в чрезвычайных ситуациях. Респираторы газопылезащитные. Общие технические требования. – М.: Стандартинформ, 2014. – 11 с.
10. Лукин В.Д., Новосельский А.В. Циклические адсорбционные процессы: Теория и расчет. – Л.: Химия, 1989. – 256 с.
11. Кац Г., Милевски В. Наполнители для полимерных композиционных материалов (Справочное пособие): Пер. с англ. Бухарова С.В. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
12. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение: Пер. с немецкого Сергеевой Т.Б. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
13. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1968. – 536 с.
14. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. – М.: Химия, 1974. – 272 с.