

17. Стечкина И.Б., Фукс Н.А. Там же, 1967, т. 29, № 2, с. 260—265.
18. Кириш А.А., Фукс Н.А. Там же, 1967, т. 29, № 5, с. 682—686.
19. Кириш А.А., Фукс Н.А. Там же, 1968, т. 30, № 6, с. 836—841.
20. Davies C.N. Air Filtration. N.Y.: Academic Press, 1973.
21. Brown R.C. Aerosol Filtration. Oxford: Pergamon Press, 1993, p. 269.
22. Ушакова Е.Н., Козлов В.И., Петрянов И.В. Коллоидный ж., 1973, т. 35, № 1, с. 99—104; № 2, с. 388—391; № 5, с. 993—995.
23. Кириш В.А., Будыка А.К., Кириш А.А. Там же, 2008, т. 70, № 5, с. 620-629.
24. Кириш В.А., Будыка А.К., Кириш А.А. Там же, 2008, т. 70, № 5, с. 630-634.
25. Будыка А.К., Огородников Б.И., Скитович В.И., Петрянов И.В. Докл. АН СССР, 1985, т. 284, № 5, с. 1160—1163.
26. Ушакова Е.Н., Абрамина Е.В., Козлов В.И., Петрянов И.В. Коллоидный ж., 1977, т. 37, № 3, с. 602—605.
27. Попов С.И., Петрянов И.В. Докл. АН СССР, 1975, т. 225, № 4, с. 868—870.
28. Kirsch V.A., Budyka A.K. Proc. 10th World Filtration Congress. April 14—18, 2008, Leipzig, Germany, v. 3, p. 461—465.
29. Кириш В.А. Коллоидный ж., 1996, т. 58, № 6, с. 786—791.

УДК 546.214:542.67

Взаимодействие озона с микроволоконистыми материалами

А.И. Климук, Л.А. Обвинцева, В.Л. Кучаев, А.Д. Шепелёв, Н.В. Садовская, Ю.Я. Томашпольский, Н.В. Козлова, А.К. Аветисов

АЛЕКСАНДРА ИВАНОВНА КЛИМУК — младший научный сотрудник лаборатории химической кинетики ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: взаимодействие озона с различными материалами, химия атмосферы. E-mail alexandra_iv@mail.ru

ЛЮДМИЛА АЛЕКСЕЕВНА ОБВИНЦЕВА — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории химической кинетики ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: полупроводниковые химические сенсоры, химия атмосферы. E-mail obvint@yandex.ru

ВАДИМ ЛЕОНИДОВИЧ КУЧАЕВ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химической кинетики ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: кинетика и механизм гетерогенно-каталитических реакций. E-mail ku4aev@list.ru

АЛЕКСЕЙ ДМИТРИЕВИЧ ШЕПЕЛЁВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории аэрозолей ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: разработка и исследование свойств микроволоконистых фильтрующих материалов. E-mail shepelev_alexey@mail.ru

НАТАЛЬЯ ВЛАДИМИРОВНА САДОВСКАЯ — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физикохимии диагностики пленок ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: физика и химия пленок и поверхности, аналитические инструментальные методы, полупроводники, сверхпроводники, сегнето-, пиро- и пьезоэлектрики, наноструктурированное состояние вещества. E-mail sadovskayanata@mail.ru

ЮРИЙ ЯКОВЛЕВИЧ ТОМАШПОЛЬСКИЙ — доктор физико-математических наук, заместитель генерального директора, заведующий лабораторией физикохимии диагностики пленок ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: физика и химия пленок и поверхности, аналитические инструментальные методы, полупроводники, сверхпроводники, сегнето-, пиро- и пьезоэлектрики, наноструктурированное состояние вещества. E-mail tomash@cc.nifhi.ac.ru.

НИНА ВЛАДИМИРОВНА КОЗЛОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник сектора пиролитической полимеризации на поверхности ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: исследования методами молекулярной спектроскопии химического состава и структурных особенностей различных материалов и веществ. E-mail kozlova@mail.ru

АЛЕКСАНДР КОНСТАНТИНОВИЧ АВETISOV — кандидат химических наук, профессор, заведующий лабораторией химической кинетики ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: теория химической кинетики и оптимизация каталитических процессов. E-mail avetisov@cc.nifhi.ac.ru

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

Введение

В связи с широким применением озона в химической и целлюлозно-бумажной промышленности, в микроэлектронике, в системах водоочистки и в медицине актуальной является разработка методов и средств для связывания (разложения) избыточного озона. Известны гетерогенные каталитические реакции с участием озона, обеспечивающие его разложение. Техническим решением реализации этих реакций на практике может быть использование комбинированных фильтров, содержащих катализаторы [1], сорбенты и волокнистые материалы (стекловолокно, углеродные волокна [2, 3]), полимерные материалы, выполняющие функции как пористых носителей, так и активных озоносвязывающих реагентов [4—7]. В качестве таких материалов применяют полиариленовые эфиры и серосодержащие полимеры [4], тиозфиры [5, 6], ненасыщенные полициклоолефины, норборнен и его высшие гомологи, норборнадие, дициклопентадиен [7], а также полиэтилен и полипропилен [5, 6]. Озонсвязывающий полимер в составе комбинированного фильтра может использоваться в виде порошка, гранул, пленок, покрытий и тонковолокнистых материалов. Преимуществами волокнистых материалов являются их малое гидродинамическое сопротивление, поверхность с развитой системой пор, доступной для молекул озона, работоспособность при комнатной температуре. Особый интерес представляет возможность использования выпускаемых в промышленных масштабах полимерных микроволоконистых материалов — фильтров Петрянова [8—13].

Самостоятельной задачей является поиск стойких к озону фильтрующих материалов. Выяснение механизмов разложения озона на фильтрующих материалах важно как для понимания процессов связывания озона на фильтре, так и в более широком плане, в связи с проблемой воздействия озона на различные материалы, в том числе приводящего к старению полимеров в воздушной среде [14, 15].

В связи с указанными задачами в НИФХИ им. Л.Я. Карпова были проведены систематические исследования процессов взаимодействия озона с микроволоконистыми фильтрующими материалами [16—20], в качестве которых использовали промышленные материалы и опытные образцы, полученные в лаборатории аэрозолей НИФХИ. В рамках этих исследований изучены активность в отношении разложения озона микроволоконистыми фильтрующими материалами, изменения структуры и химического состава поверхности микроволоконистых фильтрующих материалов, вызванные воздействием озона, а также химический состав образующихся газообразных продуктов. Результаты этой работы представлены в данной статье.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследованы промышленные фильтрующие материалы (фильтры Петрянова) на основе:

сополимера стирола и акрилонитрила — фильтрующий материал ФПСАН-70-0,5,

диацетата целлюлозы — ФПА-15-2,0,

перхлорвинила (промышленный материал, хлорированный поливинилхлорид с содержанием хлора 67—74%) — ФПП-70-0,5;

опытные материалы на основе:

полистирола — ФПС-15,

полиакрилонитрила — ФПАН-10-3,0,

тетрафторэтилена — ФПФ-42-10-3,0;

а также ультратонкое стекловолокно и углеродные микроволокна.

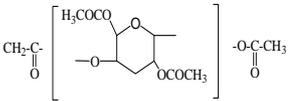
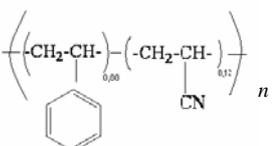
Все образцы фильтрующих материалов, кроме фильтра из стекловолокна, были изготовлены методом электроформования [8, 10, 11]. Углеродные волокнистые материалы получали карбонизацией микроволокон из феноло-формальдегидной смолы [13]. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ по адсорбции криптона с использованием стандартной методики [21]. Характеристики исследованных материалов приведены в таблице.

Процесс разложения озона на микроволоконистых материалах проводили проточным методом на экспериментальной установке [16]. Газ с известным содержанием озона пропускали через трубку с исследуемым материалом. По изменению содержания озона после прохождения газа через трубку определяли количество связанного озона. Исходная масса исследуемых образцов фильтрующих материалов составляла 0,2 г. Материал плотно укладывали в трубку (внутренний диаметр 0,4 см) — получался слой длиной 5—7 см.

Озон генерировали методом электролиза 6 н. раствора NaClO_4 , разработанным в НИФХИ [22]. При токе 510 мА генерируется поток озono-кислородной смеси $2,0 \pm 0,1$ мл/мин с концентрацией озона 30 ± 2 г/м³, или ~1,5% (об.). УФ спектр полученного озона регистрировали на УФ спектрометре «Perkin Elmer» в диапазоне длин волн 2000—4000 Å [16]. В указанном диапазоне спектра присутствует только характеристическая полоса поглощения озона с максимумом 2540 Å [23]. Концентрацию озона определяли методом иодометрического титрования.

Для соединения частей экспериментальной установки использовали трубки из фторопласта. На этом материале потери озона незначительны (коэффициент гетерогенного разложения озона небольшой [1, 24]). Предварительно фторопластовые трубки в течение 1 ч обрабатывали озном для их пассивации.

Исследованные микроволоконистые фильтрующие материалы

Материал	Состав	Средний диаметр волокна, мкм	Плотность упаковки, %	Удельная поверхность, м ² /г
ФПП-70-0,5	См. текст	5—7	2,5	0,7
ФПА-15-2,0		1,4	2,5—3	1,3
ФПАН-10-3,0	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-)_n$	1,0	3—4	Не измерялась
ФПФ42-10-3,0	$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$	1,0	3—4	—”—
Стекловолокно		0,2	5	—”—
ФПСАН-70-0,5		5—7	2—4	0,67
ФПС-15 (опытный образец)	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)_n$	1,5	3	1,83
Углеродные волокна		2,0	4—5	1,56

Структуру поверхности фильтров исследовали методами растровой электронной микроскопии (микроскопы JSM-35 CF и JSM-7401 F в комплекте с энергодисперсионным анализатором JED-2300 фирмы JEOL) [25] и атомно-силовой микроскопии (микроскоп SOLVER-PRO 47 фирмы NT-MDT) [26]. Поскольку объекты исследования, за исключением углеродных волокон, — диэлектрики, то при исследовании с помощью растровой электронной микроскопии на поверхности непроводящих материалов может накапливаться заряд, что приводит к отклонению электронного зонда, появлению всплеск и т.д. Для устранения этого эффекта на образец наносили металлическую пленку либо использовали специальный режим работы (Gentle Beam) микроскопа.

Изменения химического состава и структуры фильтров под воздействием озона исследовали методом ИК спектроскопии поглощения. Для снятия спектра полимерных волоконистых фильтров использовали приставку диффузного отражения, позволяющую собирать инфракрасный свет, рассеянный волокнами. Анализ спектров проводили на фурье-спектрометре АФ-3, разработанном НТЦ Уникального приборостроения АН РФ.

Углеродные волокна оптически не активны в ИК области, поэтому их исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния с помощью лазерного спектрометра фирмы «Jobin-Ivon», модель U-1000. Для возбуждения спектра использовалось излучение твердотельного лазера Ventus-532 (линия $\lambda = 532$ нм).

Газовую фазу (после разложения озона) анализировали на ИК спектрофотометре, модель 580 фирмы «Perkin Elmer». Для этого через кювету спектрофотометра пропускали газовый поток, выходящий из трубки с исследуемым материалом, в течение 2—2,5 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Активность микроволоконистых фильтрующих материалов к озону

В серии опытов изучали активность фильтров; продолжительность каждого опыта — от 4 до 10 ч.

Измеряли изменение концентрации озона во времени при прохождении озono-воздушного потока через слой фильтрующего материала. При работе фильтров ФПСАН-70-0,5 и ФПС-15 в течение 6—7 ч озон на выходе из трубки с фильтром не был обнаружен. При работе фильтров из стекловолокна, ФПФ42-10-3,0 и ФПАН-10-3,0 концентрация озона на выходе из трубки такая же, как при работе с пустой трубкой (~30 г/м³, контрольный опыт). В случае фильтров ФПП-70-0,5, ФПА-15-2,0 и фильтров из карбонизованных волокон на выходе трубки была зарегистрирована значительная концентрация озона, хотя и существенно меньшая, чем при работе с пустой трубкой.

На основании этих данных исследованные материалы можно разделить на три группы: материалы, инертные к озону, на которых конверсия озона в течение всего дня работы менее 10%; активные материалы,

обеспечивающие конверсию озона более 90%; материалы с промежуточной активностью, на которых конверсия озона снижается в течение первых часов работы.

По активности в отношении разложения озона фильтрующие материалы располагаются в порядке:

ФПС-15 > ФПСАН-70-0,5 > углеродные волокна >
 ФПА-15-2,0 > ФПП-70-0,5 > ФПАН-10-3,0 >
 стекловолокно > ФПФ-42-10-3,0.

Наиболее активны в отношении разложения озона материалы, содержащие полистирол: ФПС-15 и ФПСАН-70-0,5.

На рис. 1 представлены результаты изучения зависимости активности материалов с высокой и промежуточной активностью от продолжительности их контакта с озоном. (Активность материала характеризуется конверсией озона — отношением количества связанного озона к количеству поданного озона.) Всего было выполнено семь последовательных опытов, каждый опыт продолжительностью 4—10 ч проводили в течение рабочего дня. На протяжении первых трех опытов фильтр ФПС-15 связывал весь подаваемый на него озон, конверсия 100% (рис. 1а). Концентрация озона на выходе из трубки была обнаружена в конце 4-го опыта. В 5-м опыте в течение 4 ч конверсия озона составляла 100%, но к концу опыта снизилась до 80%. Похожая картина наблюдалась и в последующих опытах. В конце 7-го опы-

та конверсия снизилась до 50%. Аналогичные результаты были получены для фильтра ФПСАН-70-0,5, но в отличие от фильтра ФПС-15 активность его снижалась значительно быстрее, что может быть связано с меньшей удельной поверхностью ФПСАН-70-0,5, а также с наличием в его составе инертного к озону акрилонитрила.

Полученные результаты показывают, что происходит как необратимое, так и обратимое уменьшение активности (отравление) полимера в отношении разложения озона. Необратимое отравление вызвано взаимодействием между полимером и озоном с разрывом химической связи в полимере [15, 19]. Обратимость отравления может быть обусловлена образованием поверхностных промежуточных кислородсодержащих соединений, препятствующих адсорбции озона.

Что касается фильтрующего материала ФПА-15-2,0 (рис. 1б), то в опыте № 1 наблюдалось постепенное снижение активности фильтра, и конверсия озона составила 45%; в последующих опытах это стационарное значение конверсии озона сохранялось. Подобная картина наблюдалась и с фильтром ФПП-70-0,5 (рис. 1в). Но стационарное значение конверсии озона составляло 15%. Таким образом, активность этих фильтров снижается до некоторого стационарного значения.

Изменение активности углеродных микроволокон во времени имеет более сложный характер. В 1-м и во 2-м опытах наблюдали снижение конверсии от 100 до 30%

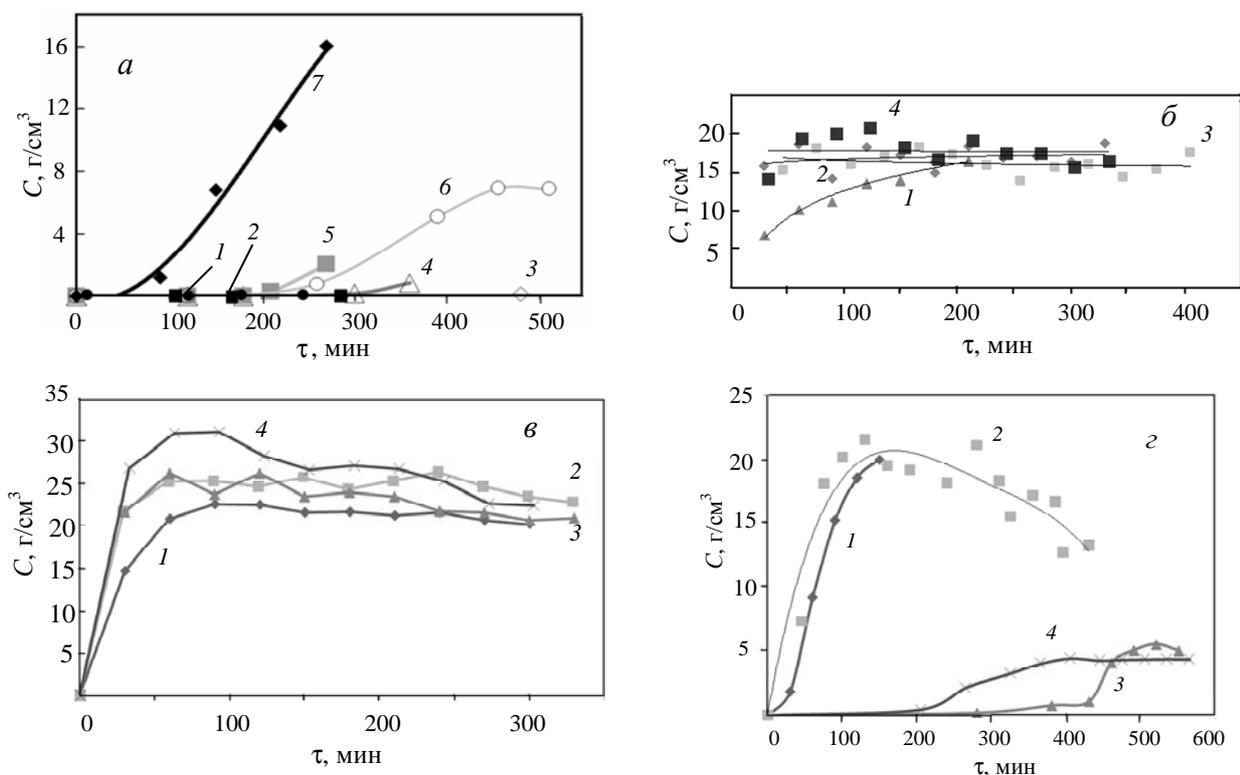


Рис. 1. Изменение во времени активности фильтрующих материалов по мере протекания через них озono-воздушного потока.

C — концентрация озона в потоке на выходе из слоя фильтрующего материала (0,2 г). Номера кривых соответствуют номерам опытов. Фильтры: а — ФПС-15; б — ФПА-15-2,0; в — ФПП-70-0,5; г — углеродные волокна

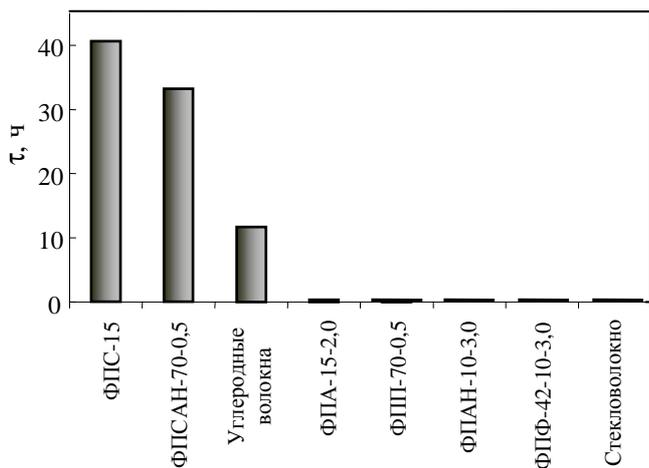


Рис. 2. Продолжительность работы фильтров при конверсии озона более 90%

за два часа работы фильтра, но во 2-м опыте в последующие 4 ч конверсия постепенно увеличилась до 50%. На протяжении 3-го опыта активность фильтра сильно возрастала, так что в течение 7 ч конверсия озона была близка к 100%, а затем снизилась до 80%. Таким образом, озон сначала дезактивирует фильтр, а затем проис-

ходит активация материала фильтра по отношению к озону. Возможно, активация связана частично с разрыхлением карбонизованного фильтра под действием озона и увеличением удельной поверхности фильтра.

На рис. 2 представлена гистограмма, показывающая продолжительность работы фильтров при конверсии озона более 90%. При использовании фильтров ФПАН-10-3,0, ФПФ-42-10-3,0 и стекловолокна 90%-ная конверсия озона не достигается.

Образец ФПС-15 обеспечивает конверсию озона на уровне 90% в течение 41 ч работы. ПДК озона в воздухе составляет 100 мкг/м^3 , что на 5 порядков ниже концентрации озона в потоке в наших опытах (30 г/м^3). В указанных условиях фильтр будет обеспечивать высокую конверсию озона практически неограниченное время. Сказанное относится также к фильтрам ФПСАН-70-0,5 и углеродным микроволокнам.

Влияние озона на структуру волокнистых фильтрующих материалов

Внешне исходные фильтрующие материалы ФПС-15 и ФПСАН-70-0,5, содержащие в своем составе полистирол, представляют собой достаточно рыхлые однородные волокнистые белые слои. Снимки, представленные на рис. 3, демонстрируют структуру поверхности

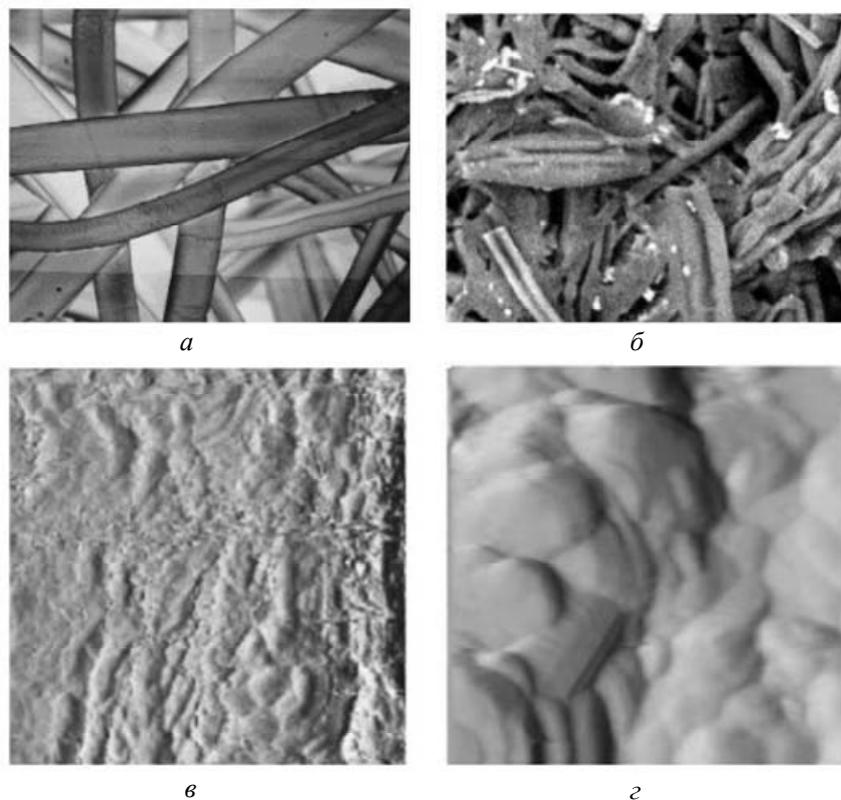


Рис. 3. Структура поверхности фильтрующих материалов ФПСАН-70-0,5 и ФПС-15:

а — РЭМ-изображение поверхности исходного образца ФПСАН-70-0,5 ($25 \times 20 \text{ мкм}$); *б* — РЭМ-изображение поверхности ФПС-15 после воздействия озона в течение 20 ч ($125 \times 87 \text{ мкм}$); *в*, *г* — АСМ-изображения поверхности ФПСАН-70-0,5 после воздействия озона в течение 40 ч ($65 \times 70 \text{ мкм}$ — *в*, $2,5 \times 2,5 \text{ мкм}$ — *г*)

фильтров ФПСАН-70-0,5 и ФПС-15, зафиксированную методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). РЭМ-изображения (рис. 3а) исходных образцов указанных фильтрующих материалов, отображающие структуру на микрометровом уровне, показывают, что эти материалы состоят из волокон различной формы — от цилиндрической до ленточной. Некоторые волокна соединены в двойные и более жгуты. Поперечный размер волокон составляет от 1,5 до 4 мкм. Поверхность волокон достаточно гладкая, имеются небольшие канавки длиной до 1 мкм неправильной формы.

В результате длительной обработки озоном (в течение 3-х опытов общей продолжительностью 20 ч) образцы ФПСАН-70-0,5 и ФПС-15 уплотняются и меняют окраску — желтеют. Их структура на микрометровом и нанометровом уровнях заметно меняется. Средний диаметр волокон уменьшается до 0,2—1 мкм, появляется много коротких волокон и мелких частиц на поверхности размерами порядка микрометра. Дальнейшая обработка озоном приводит к тому, что волокнистая структура образцов ФПСАН-70-0,5 и ФПС-15 трансформируется в сильно неоднородную зернистую структуру с размерами зерен менее 1 мкм. При этом образцы теряют активность. По-видимому, отдельные мелкие частицы (см. рис. 3б) служат зародышами сплошной зернистой структуры (см. рис. 3 в, г).

Таким образом, взаимодействие озона с полистиролом затрагивает весь объем волокна. Этим объясняется высокая активность таких материалов по отношению к озону, сохраняющаяся в течение длительного времени.

Фильтр ФПАН-10-3,0 (диаметр волокон 0,1—0,5 мкм), изготовленный из полиакрилонитрила, в отношении разложения озона — неактивный материал.

При обработке озоном поверхность волокон не изменяется вплоть до нанометрового уровня.

Фильтр ФПП-70-0,5 из перхлорвинила обладает промежуточной, довольно низкой активностью. Исходный образец белый, рыхлый, диаметр волокон 1—

7 мкм, у отдельных волокон до 10 мкм, длина достигает сотни микрометров. Обработка озоном в течение 5-ти опытов общей продолжительностью 20 ч практически не повлияла на внешний вид образца. Растровая электронная микроскопия не выявила изменения структуры волокон под действием озона, но исследования с помощью атомно-силового микроскопа показали структурные изменения: теряется гладкость, появляются образования в виде зерен размерами в доли микрометров. Таким образом, обработка фильтра ФПП-70-0,5 озоном вызывает слабовыраженные изменения нанометровой структуры полимера. По-видимому, взаимодействие с озоном происходит на поверхности перхлорвиниловых волокон, не затрагивая волокна в объеме. Снижение активности при взаимодействии с озоном может быть связано с пассивацией поверхности фильтра.

Фильтрующий материал ФПА-15-2,0 из диацетата целлюлозы проявляет промежуточную, достаточно высокую активность в отношении разложения озона. Материал белый и рыхлый, после обработки озоном внешний вид его не изменяется. По данным растровой электронной микроскопии диаметр исходных волокон составляет 1—3 мкм, длина волокон — сотни микрометров. При обработке озоном волокнистая структура образца сохраняется, но наряду с длинными волокнами появляются фрагменты волокон длиной от одного до нескольких микрометров.

Углеродные волокна по активности в отношении разложения озона следуют за материалами, содержащими полистирол, причем обработка озоном приводит к повышению активности углеродного фильтра. Исходный фильтр представляет собой равномерный волокнистый слой черного цвета. После продолжительного воздействия озона (в течение 6 опытов общей продолжительностью 40 ч) внешний вид и состояние образца существенно изменились — он становится похожим на черный порошок и сильно возрастает его хрупкость.

На рис. 4 представлены РЭМ-изображения микроstructures поверхности углеродного фильтра до и после

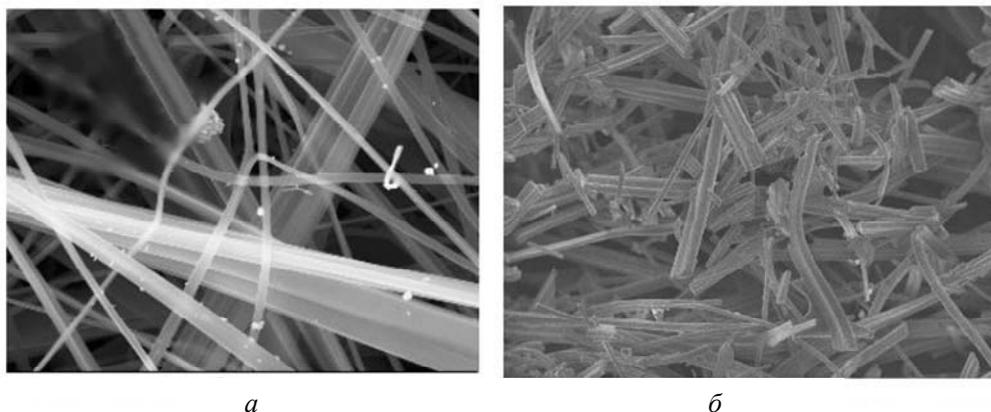


Рис. 4. Микроструктура поверхности углеродных микроволокон:

а — РЭМ-изображение поверхности исходного образца (75×57 мкм) по оси X — 75 мкм, по оси Y — 57 мкм; б — РЭМ-изображение поверхности образца после воздействия озона (80×66 мкм)

обработки озоном. На изображении волокна до обработки озоном видны отдельные волокна и волокна, скрученные в жгуты. Минимальный диаметр волокон 0,5—0,7 мкм, максимальный — несколько микрометров, диаметр жгутов — до 10 мкм. Видимая непрерывная длина волокон составляет сотни микрометров. Поверхность волокон достаточно гладкая, в отдельных частях волокон на поверхности наблюдаются инородные частицы. Обработанные озоном углеродные фильтры имеют микронную структуру, радикально отличающуюся от исходной. Волокна расщепляются на отрезки от 5 до 100 мкм, увеличивается число инородных частиц размером до 1 мкм в промежутках волокон. Этим объясняется порошкообразный вид образца. Дисперсия диаметра волокон в целом сохраняется. Можно предположить, что увеличение хрупкости и разрыв волокон происходят в результате проникновения атомарного кислорода, образующегося при разложении озона, в глубь волокна. Наблюдаемое повышение активности углеродного фильтра можно объяснить увеличением удельной поверхности образца и возрастанием количества активных дефектов.

В целом полученные результаты исследования изменения структуры микроволокнистых материалов после

обработки их озоном согласуются с данными по их активности в отношении озона.

Изменение химического состава фильтрующих материалов под воздействием озона

Характер воздействия озона на состав волокнистых фильтрующих материалов выясняли на основе анализа их ИК спектров поглощения, полученных до и после обработки полимерных материалов озоном, и спектров исходных полимеров и сопоставления с литературными данными по взаимодействию озона с полимерами, из которых изготовлены волокнистые материалы. Поскольку литературные данные относятся к порошкам, пленкам и массивным образцам, важно было сопоставить эти данные с результатами, полученными на микроволокнистых фильтрах.

На рис. 5 приведены ИК спектры волокнистых фильтрующих материалов ФПС-15, ФПАН-10-3,0, ФПА-15-2,0 и ФПП-70-0,5. Сразу отметим, что все зарегистрированные нами ИК спектры исходных материалов, из которых были изготовлены фильтры, совпадают с литературными данными [27—29].

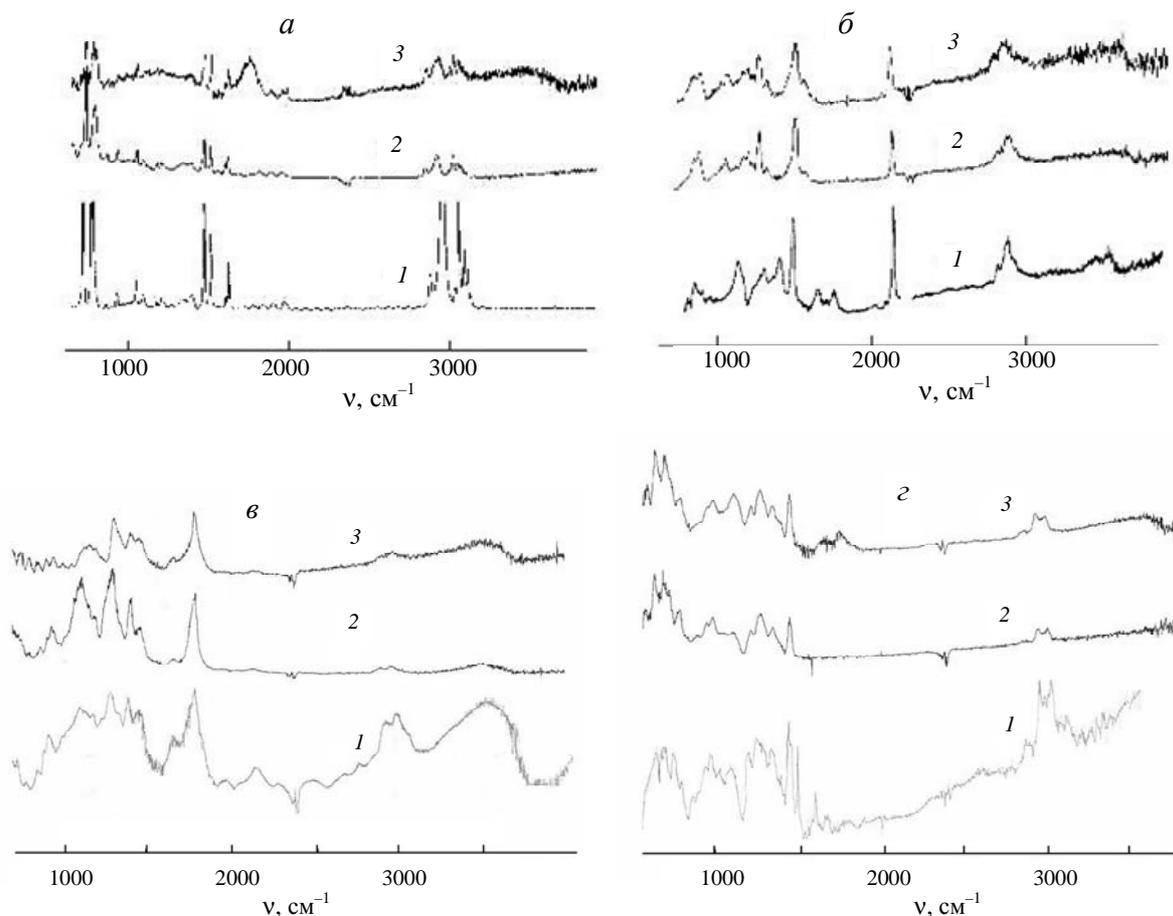


Рис. 5. ИК спектры поглощения исходных полимеров (1) и фильтрующих материалов на их основе до контакта с озоном (2) и после воздействия озона (3):

а — ФПС-15; б — ФПАН-10-3,0; в — ФПА-15-2,0; г — ФПП-70-0,5

Соотношение полос в ИК спектре фильтрующего материала ФПС-15 на основе полистирола такое же, что и в исходном полимере. Характеристическим полосам 1452 см^{-1} , 1493 см^{-1} , 1602 см^{-1} отвечают колебания ароматических колец, а полосам 2849 см^{-1} , 2923 см^{-1} , 3060 см^{-1} , 3083 см^{-1} — валентные колебания алифатических и ароматических СН-групп (рис. 5а) [27—31]. В ИК спектре обработанного озоном образца появляется новая широкая полоса (1742 см^{-1}) в области поглощения карбоксильных групп, контур которой позволяет предположить образование целого набора звеньев, содержащих группы C(O)H , C(O)OR , C(O)OH , C(O)R . По мере увеличения длительности воздействия озона на фильтр ФПС-15 интенсивность полосы 1742 см^{-1} возрастает, а интенсивности полос, отвечающих колебаниям молекул полистирола, в том числе ароматических колец, заметно снижаются. На основании этих данных можно сделать вывод, что при взаимодействии озона с полистиролом происходит окисление полимера с образованием набора продуктов окисления.

В спектре фильтрующего материала ФПАН-10-3,0 на основе полиакрилонитрила (рис. 5б) наблюдаются характеристические полосы акрилонитрила 1310 см^{-1} , 1447 см^{-1} , 2870 см^{-1} , 2940 см^{-1} , которые отвечают углеродным связям, и полоса 2237 см^{-1} ($\text{—C}\equiv\text{N}$). Они сохраняются в ИК спектрах этого фильтрующего материала и после обработки фильтра озоном. Таким образом, данные ИК спектроскопии подтверждают инертность полиакрилонитрила к озону. В промышленный фильтр ФПСАН-70-0,5 акрилонитрил добавляют для придания волокнам прочности (полистирол достаточно хрупкий, неэластичный материал).

В ИК спектре материала ФПСАН-70-0,5 присутствуют полосы, характеристические для полистирола, как и в спектре ФПС-15, и полоса 2234 см^{-1} акрилонитрила, обусловленная наличием тройной связи $\text{—C}\equiv\text{N}$. После длительной обработки образца ФПСАН-70-0,5 озоном (в течение 37 ч) в ИК спектре появляется широкая полоса $\sim 1750\text{ см}^{-1}$, отвечающая колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$, что позволяет предположить образование карбонилсодержащих групп. ИК спектр фильтрующего материала ФПСАН-70-0,5 изменяется аналогично изменению спектра для ФПС-15. Характерная для акрилонитрила полоса 2234 см^{-1} сохраняется, значит деструкции подвержен полистирол — другая составляющая этого фильтра. Полученные результаты подтверждают данные других методов, что активным компонентом ФПСАН-70-0,5 является полистирол.

ИК спектры фильтра ФПА-15-2,0 на основе диацетата целлюлозы и исходного полимера почти идентичны (рис. 5в), т.е. состав материала фильтра при его изготовлении не изменяется. Положение спектральных полос фильтрующего материала, обработанного озоном, почти не меняется, однако значительно изменяется их относительная интенсивность. Широкий контур полосы $1000\text{—}1200\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре необработанного материала ФПА-15-2,0 отвечает колебаниям эфирных групп двух типов — линейных (1076 см^{-1}) и циклических (1120 см^{-1}). После обработки образца озоном в его ИК спектре на-

блюдается значительное изменение этого контура, а именно, интенсивность полосы 1076 см^{-1} значительно снижается относительно интенсивности полосы 1120 см^{-1} , что можно объяснить разрывом части линейных эфирных связей под воздействием озона. Кроме того, на фоне широкой полосы 3500 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям молекул воды и наблюдающейся в ИК спектре исходного материала, после воздействия озона появляется широкая полоса 3300 см^{-1} . Она относится к валентным колебаниям связанных водородной связью ОН-групп, образующихся на концах разорванных по эфирным связям цепей. Об уменьшении числа ацетильных групп свидетельствует понижение интенсивности полос колебаний сложноэфирных групп 1753 и 1280 см^{-1} относительно полосы 1420 см^{-1} (колебания СН). Поскольку в ИК спектре ФПА-15-2,0 изначально присутствуют полосы, соответствующие группам $\text{—C}=\text{O}$, на их фоне сложно судить об окислении озоном фильтрующего материала. Косвенный анализ говорит о том, что имеет место более глубокое окисление (после обработки озоном фильтрующий материал приобретает запах уксусной кислоты). Это может стать препятствием для практического использования фильтра.

На рис. 5г представлены ИК спектры исходного полимера перхлорвинила, изготовленного из него фильтра ФПП-70-0,5 и обработанного озоном образца. ИК спектр фильтрующего материала ФПП-70-0,5 несколько отличается от спектра исходного полимера, а именно, изменяется соотношение интенсивностей полос хлоруглеродных связей, что можно связать с выделением из полимера хлороводорода или хлоруглеродов в процессе формования волокна. После обработки ФПП-70-0,5 озоном в ИК спектре появляется новая полоса 1731 см^{-1} , отвечающая карбонилсодержащим соединениям. Кроме того, увеличивается интенсивность полосы 1086 см^{-1} и широкой размытой асимметричной полосы 3500 см^{-1} . Последняя может быть отнесена к молекулам воды (в совокупности с появившейся полосой 1650 см^{-1}) и к спиртовым группам.

Таким образом, очевидно, что перхлорвинил в составе материала ФПП-70-0,5 при озонировании окисляется с образованием карбонильных и спиртовых групп.

В спектре комбинационного рассеяния углеродного волокна наблюдаются две очень широкие полосы: одна с максимумом при 1605 см^{-1} относится к плоскостным колебаниям графитовой структуры, вторая с максимумом при 1354 см^{-1} отражает разупорядочение в плоскости слоев графита (образец состоит из множества беспорядочно ориентированных кристаллитов) [32]. Ширина наблюдаемых полос ($\sim 100\text{ см}^{-1}$) свидетельствует об очень небольших размерах кристаллитов ($< 200\text{ \AA}$), что очевидно связано с методом получения углеродных нитей из органических смол. После обработки озоном никаких изменений в спектре фильтра из углеродной ткани не наблюдалось, следовательно, химический состав образца не изменяется.

Таким образом, под влиянием озона химический состав всего волокна изменяется у наиболее активных

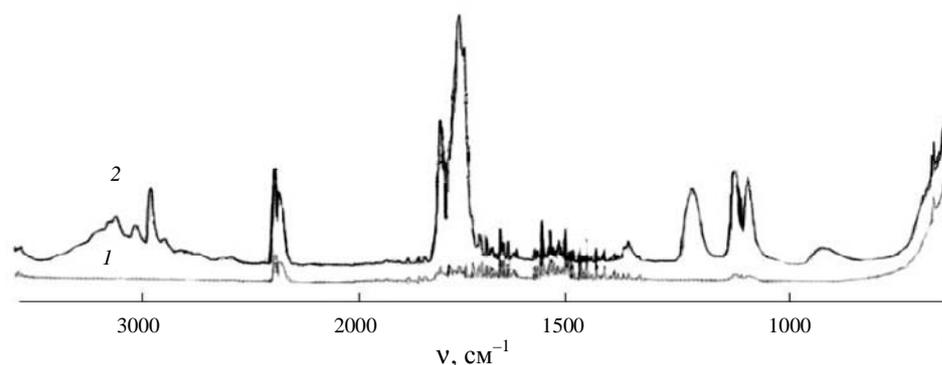


Рис. 6. ИК спектр газовой фазы после взаимодействия озono-кислородной смеси с ФПС-15 в течение 24 ч:

1 — спектр фона; 2 — спектр газовой фазы

фильтров ФПС-15 и ФПСАН-70-0,5 (по данным ИК-Фурье спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния). Этим объясняется потеря активности этих фильтров по отношению к озону и изменение их структуры вплоть до разрушения. На волокнах фильтра с промежуточной активностью ФПП-70-0,5 под влиянием озона изменяется химический состав только приповерхностного слоя, что препятствует проникновению озона в глубь волокна, так что волокна этого фильтра не разрушаются. Состав углеродных волокон под влиянием озона не изменяется. Разрушение структуры этих материалов обусловлено образованием структурных дефектов. Изменений химического состава и структуры инертных к озону фильтров ФПАН-10-3,0, из стекловолокна и ФПФ-42-10-3,0 не обнаружено.

Анализ газовой фазы над образцами фильтров, обработанных озонem

В спектре ИК поглощения газовой фазы, образующейся при воздействии озона на фильтр из полистирола в течение 20 ч, заметных изменений не обнаружено. Через 24 ч работы фильтра в спектре появляется ряд полос (рис. 6), которые можно отнести к CO_2 , O_3 , фенилацетату, метилформиату и винилацетату [17]. Широкая полоса в области $2500\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии в продуктах окисления карбоновых кислот.

Токсичность газообразных продуктов взаимодействия озона с полистиролом существенно ниже, чем озона. ПДК в воздухе рабочей зоны для метилформиата $0,2\text{ мг/м}^3$, винилацетата 10 мг/м^3 , ЛД₅₀ фенилацетата $16,3\text{ мг/м}^3$ [33]; для сравнения: ПДК озона в воздухе рабочей зоны составляет $0,16\text{ мг/м}^3$ [34]. Полуколичественная оценка, выполненная по спектру в предположении, что основным в газовой фазе продуктом является самый токсичный из перечисленных компонентов — метилформиат, показала, что его концентрация составляет 0,1% при исходной концентрации озона 1,51%.

По спектрам ИК поглощения газовой фазы, получаемой при пропускании озона через фильтры ФПП-70-0,5,

ФПА-15-2,0 и углеродные волокна, зарегистрированы только CO и CO_2 .

Заключение

Совокупность использованных в работе экспериментальных методов позволила определить активность микроволокнистых фильтрующих материалов в отношении связывания озона и выявить причины различия в активности фильтров.

Наиболее активны в отношении разложения озона и сохраняющие активность в течение длительного времени фильтры, имеющие в своем составе полистирол. Для использования в средствах индивидуальной и коллективной защиты от озона наиболее перспективен промышленный фильтр ФПСАН-70-0,5 на основе сополимера стирола с акрилонитрилом.

Фильтры ФПФ-42-10-3,0, из стекловолокна и ФПАН-10-3,0 не взаимодействуют с озонem. Они могут использоваться для очистки от пыли воздуха с повышенным содержанием озона без разрушения волокон и изменения их фильтрующей способности под влиянием озона.

* * *

Авторы выражают благодарность доктору химических наук Э.М. Касаткину и кандидату химических наук Н.Ф. Потаповой за предоставленную методику получения и титрования озона и подробные консультации при выполнении работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (грант № 3288).

ЛИТЕРАТУРА

1. Луин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд. МГУ им. М.В. Ломоносова, 1998, 480 с.
2. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: ТИП ВИНТИ, 2005, 467 с.
3. Патент США 5 262 129 US, US Cl. 422/122; 422/120; 423/219; 423/581; 428/116; 502/324; 55/524; 55/527, 1993.
4. Патент США 5 837 036 US, US Cl. 95/138; 95/144; 95/146; 96/132; 96/135, 1998.

5. Патент США 5 593 594 US, US Cl. 210/660; 210/679, 1997.
6. Патент США 5 853 457 US, US Cl. 95/138; 210/266; 210/660; 210/767; 210/807; 210/96.1; 96/108; 96/111, 1998.
7. Патент США 5 976 471 US, US Cl. 422/122; 422/168; 422/171; 428/113; 428/131; 55/527; 55/5, 1999.
8. Петрянов-Соколов И.В. Избранные труды: к 100-летию со дня рождения. Отв. ред. А.К. Будыка, Б.И. Огородников. М.: Наука, 2007, 453 с.
9. *Петрянов И.В., Козлов В.И., Басманов П.И., Огородников Б.И.* Волокнистые фильтрующие материалы ФП. М.: Знание, 1968, 79 с.
10. *Филатов Ю.Н.* Электроформование волокнистых материалов (ЭВФ-процесс). М.: Нефть и газ, 1997, 297 с.
11. *Filatov Yu.* Electrospinning of micro- and nanofibers: fundamentals and applications in separation and filtration processes. Eds A. Budyka, V. Kirichenko, New York: Begell House Inc publ., 2007, 404 p.
12. *Басманов П.И., Кириченко В.Н., Филатов Ю.Н., Юров Ф.Л.* Высокоэффективная очистка газов от аэрозолей фильтрами Петрянова. М.: Наука, 2003, 271 с.
13. *Кошечев А.П., Сержантов А.Е., Шепелев А.Д.* Третьи Петряновские чтения, 19—21 июня 2001 г. Труды. М.: РИЦ МГИУ, с. 148—154.
14. *Будыка А.К., Полевова В.Н., Шепелев А.Д.* В сб. тез. докл. междунар. науч.-практ. конф. Обнинск, 24—28 октября 2005 г. Обнинск: ФГОУ «ГЦИПК», 2005, 332 с.
15. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм). М.: Наука, 1974, 322 с.
16. *Климук А.И., Обвинцева Л.А., Шепелев А.Д., Кучаев В.Л., Дмитриева М.П., Ушакова Е.Н., Аветисов А.К.* Ж. прикл. химии, 2008, т. 81, № 4, с. 593-597
17. *Садовская Н.В., Томашпольский Ю.Я., Климук А.И., Обвинцева Л.А., Кучаев В.Л., Шепелев А.Д., Аветисов А.К.* Там же, 2008, в печати.
18. *Климук А.И., Козлова Н.В., Обвинцева Л.А., Кучаев В.Л., Шепелев А.Д., Дмитриева М.П., Сухарева И.П., Аветисов А.К.* Там же, 2008, в печати.
19. *Обвинцева Л.А., Климук А.И., Кучаев В.Л., Каминский В.А., Аветисов А.К.* Озон и другие экологически чистые окислители. Матер. 30 всерос. семинара. Москва, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. Под ред. В.В. Лунина, В.Г. Самойловича, С.Н. Ткаченко. М.: МАКС Пресс, 2008, с. 178-183.
20. *Климук А.И., Обвинцева Л.А., Шепелев А.Д., Томашпольский Ю.Я., Козлова Н.В., Садовская Н.В., Кучаев В.Л., Аветисов А.К.* В сб. тр. VI Петряновских чтений. М. 2008, в печати.
21. *Брауде Г.Е., Семенова Т.А., Маркина М.И.* Химия и технология азотных удобрений. Вып. 12. М.: Госхимиздат, 1961, с. 67—75.
22. *Потапова Ф., Раков А.А.* Электрохимия, 1971, т. 7, № 4, с. 537—540.
23. *Окабе Х.* Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981, 500 с.
24. *Obvintseva L.A., Chibirova F.Ch., Kazakov S.A. e. a.* Sensors, 2003, v. 3, p. 504.
25. *Голдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д. и др.* Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Кн. 1. Пер с англ. М.: Мир, 1984, 303с.
26. *Миронов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний Новгород: Институт физики микроструктур РАН. 2004, 110 с.
27. Аналитическая химия полимеров. Под ред. Г. Клайна. Т.2. М.: Мир, 1965, 472 с.
28. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Под ред. И. Деханта. Пер. с нем. М.: Химия, 1976, 472 с.
29. *Купцов А.Х., Жижин Г.Н.* Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. М.: Физматлит, 2001, 656 с.
30. *Кросс А.* Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. Пер. с англ. М.: Издательский центр «Издательство «ИЛ», 1961, 111 с.
31. Химическая энциклопедия. Т. 2. Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др. -М.: Сов. Энцикл., 1990, 671 с.
32. Рассеяние света в твердых телах. Под ред. М. Кардоны и Г. Гюнтеродта. Вып. III. М.: Мир, 1985, 20 с.
33. Гигиенические нормативы 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Минздрав России, Москва, 2003.
34. Гигиенические нормативы 2.1.6.695-98 (с изм. 1999, 2000) Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Минздрав России, Москва, 1998.