

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  
НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ  
ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕМ**

**STUDY OF FILTRATION CAPACITY OF NANOFIBRAL MATERIALS  
OBTAINED BY ELECTROSPINNING**

*М.М. СМИРНОВ<sup>1</sup>, А.Р. КОРАБЕЛЬНИКОВ<sup>2</sup>, А.В. ПЕРЕПЕЛКИН<sup>2</sup>*

*М.М. SMIRNOV<sup>1</sup>, А.Р. KORABELNIKOV<sup>2</sup>, А.В. PEREPELKIN<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ООО "Фрактал", г. Кострома,  
<sup>2</sup>Костромской государственной университет)

(<sup>1</sup>Fractal LLC, Kostroma,  
<sup>2</sup>Kostroma State University)

E-mail: a\_korabelnikov@ksu.edu.ru; tmm@ksu.edu.ru

*Работа посвящена исследованиям фильтрационной способности материалов, полученных электроформованием с использованием ультразвуковой подготовки раствора и добавкой в прядильный раствор углеродных нанотрубок. Испытания проводились с применением оригинального метода сравнительной оценки фильтрационных свойств. В ходе испытаний установлено, что использование ультразвуковой обработки раствора, а также добавление углеродных нанотрубок в раствор позволяет увеличить фильтрационные свойства новых, предлагаемых авторами материалов. Выдвинута гипотеза о том, что добавление углеродных нанотрубок в прядильный раствор приводит к увеличению остаточного заряда на волокнах фильтровального материала, что улучшает электростатическую очистку воздуха.*

*The work is devoted to the study of the filtration capacity of materials obtained by electrospinning using ultrasonic preparation of the solution and the addition of carbon nanotubes to the spinning solution. The tests were carried out using an original method for comparative evaluation of filtration properties. During the tests, it was found that the use of ultrasonic treatment of the solution improves the filtration properties of the materials, and the addition of carbon nanotubes to the solution allows for an even greater increase in the filtration properties of the new materials proposed by the authors. A hypothesis is put forward that the addition of carbon nanotubes to the spinning solution leads to an increase in the residual charge on the fibers of the filter material, which improves electrostatic air purification..*

**Ключевые слова:** электроформование, нановолокнистые фильтры, углеродные нанотрубки, фильтрационные свойства.

**Keywords:** electrospinning, nanofibrous filters, carbon nanotubes, filtration properties.

Способ электроформования широко известен и применяется для получения наноструктурных материалов различного назначения [1...5]. Он был впервые промышленно применен для получения фильтровальных материалов [1]. На основе фильтровальных материалов выпускались фильтры Петрянова, которые нашли применение в производствах с высоким содержанием мелкодисперсных частиц, производствах с повышенной опасностью [6, 7, 8].

Существующие сегодня материалы, как правило, состоят из волокон, полученных из полимера, и не содержат дополнительных добавок. Однако известно [9...14], что добавки различных компонентов в прядильный раствор позволяют менять различные свойства получаемых материалов. Поэтому изучение фильтрационных свойств материалов из различных композиций полимеров и добавок является актуальной задачей.

#### *Методы и материалы*

В работе [9, 10] нами описывались волокнистые нано- и микроструктурные материалы, содержащие нанотрубки, которые мы получали методом электроформования. Для этого использовались оригинальные

конструкции устройств для электроформования и разработанные нами методы исследований и анализа результатов [15, 16, 17]. Вопросы формирования наноструктурных материалов с функциональными наноприсадками рассматривались в работах [17...20], однако влияние наноприсадок на свойства получаемых материалов в этих работах раскрыто не во всех аспектах. В частности, не раскрыт вопрос влияния наночастиц на изменение фильтрационных свойств. В работе [10] приведены сведения об испытаниях фильтрационной способности различных материалов, но в ходе исследований, приведенных нами в той работе, были сделаны некоторые допущения, которые требуют уточнения и дополнительного анализа. Задачей настоящего исследования являлся анализ способности разработанных нами волокнистых материалов на основе нано- и микроволокон с нанодобавками к фильтрации воздуха от аэрозолей (взвешенных твердых и жидких частиц).

#### *Материалы и оборудование*

Материалы, которые мы использовали для проведения исследований, и информация о них приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Обозначение материала	Информация о материале
1. ПММА5	Нано- и микроволокнистый материал, полученный из 5-процентного раствора полиметилметакрилата (ПММА) в смеси ацетона и дихлорэтана методом электроформования [9, 10]
2. ПММА5У3	Нано- и микроволокнистый материал, полученный из 5-процентного раствора полиметилметакрилата (ПММА) в смеси ацетона и дихлорэтана методом электроформования. Раствор прошел обработку ультразвуком перед электроформованием [9, 10]
3. ПММА5У3УНТ025	Нано- и микроволокнистый материал, полученный из 5-процентного раствора полиметилметакрилата (ПММА) в смеси ацетона и дихлорэтана методом электроформования. Раствор прошел обработку ультразвуком перед электроформованием. В раствор добавлено 0,025 % (массовых) УНТ «Таунит» (углеродных нанотрубок) [9, 10]
4. ПММА5У3УНТ05	Нано- и микроволокнистый материал, полученный из 5-процентного раствора полиметилметакрилата (ПММА) в смеси ацетона и дихлорэтана методом электроформования. Раствор прошел обработку ультразвуком перед электроформованием. В раствор добавлено 0,05 % (массовых) УНТ «Таунит» (углеродных нанотрубок) [9, 10]
5. UNIXAir FFP2	Материал, из которого изготовлен респиратор UNIXAir 112 FFP2 R D (производство «Зелинский групп»). Применяется для защиты органов дыхания от вредных аэрозолей в виде пыли, дыма и тумана до 12 ПДК. Электростатический способ фильтрации аэрозолей

Существуют методы анализа эффективности фильтровальных материалов, используемых для фильтрации воздуха. Однако

эти методы применяются к фильтрам как готовому продукту и используются для контроля эффективности фильтров ЕРА,

HEPA и других (ГОСТ Р ЕН серии 1822 2010-2015 гг. «Высокоэффективные фильтры очистки воздуха ЕРА, HEPA и ULPA»). На стадии разработки волокнистых фильтровальных материалов важно иметь возможность оперативной сравнительной оценки эффективности тех или иных фильтровальных материалов. Поэтому для наших исследований использовалось оригинальное устройство, описанное в работе [10], которое мы модернизировали. Модернизация заключалась в изменении конструкции кассеты для закрепления материала, в применении обратного клапана на выходе воздуха из измерительной камеры и в конструкции генератора дыма.

Принципиальная схема установки для оценки фильтрующей способности материала приведена на рис. 1.

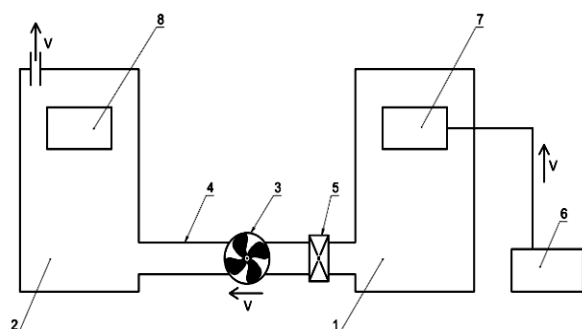


Рис. 1

Устройство имеет две сообщающиеся камеры 1 и 2, в соединительном трубопроводе 4 между ними устанавливается кассета с фильтровальным материалом 5. В одной из камер устанавливается генератор аэрозолей или дыма (свободнодисперсный аэрозоль) 7, в другой – счетчик аэрозольных частиц 8. В соединительном трубопроводе установлен вентилятор 3, обеспечивающий непрерывный поток воздуха из камеры в камеру с заданным расходом. Для предотвращения смешивания воздуха в измерительной камере с наружным воздухом установлен клапан. В нашем случае использовался генератор дыма, для поддержания работы которого в камеру аэрозолей компрессором 6 подавался воздух с расходом, соответствующим расходу вентилятора.

В измерительной камере был установлен лазерный счетчик аэрозолей Plantower PMS3003. Счетчик позволяет определять концентрацию аэрозолей в воздухе, проходящем через него, по диапазонам от PM1 до PM10 (диапазон PM10 включает в себя частицы диаметром 10 мкм и меньше, диапазон PM2.5 – частицы диаметром 2,5 мкм и меньше, диапазон PM1 – частицы диаметром 1 мкм и меньше). Счетчик способен регистрировать частицы размером от 0,3 мкм до 10 мкм. Предельная концентрация аэрозолей, которая может определяться счетчиком, равна 3300 мкг/м<sup>3</sup>, минимальный шаг изменения концентрации 1 мкг/м<sup>3</sup>.

#### *Методы исследований*

Перед началом испытаний образцы закреплялись в цилиндрической кассете диаметром 50 мм по окружности. Все образцы имели определенную массу (близкую к 4,4 г), соответствующую массе образцов из материала UNIXAir FFP2. Образец UNIXAir FFP2 представляет собой готовый пакет фильтрующих и несущих слоев, вырезался из готового респиратора и фиксировался в кассете без нарушения положения слоев друг относительно друга. Материалы ПММА представляют собой основу из сетки поверхностной плотностью 26 г/м<sup>2</sup> с 100 ячейками на 1 см<sup>2</sup>, на которую нанесен слой неориентированных нано- и микроволокон из полимеров различного состава. Эти материалы укладывались в кассету в несколько слоев (слой на слой), общая масса слоев одного материала в кассете была близка к 4,4 г. После укладки многослойный материал фиксировался в кассете. Микрофотографии таких материалов различного состава приведены в работах [9, 10].

Фильтры перед использованием продувались чистым сжатым воздухом, а измерительные камеры продувались чистым воздухом при помощи установленного вентилятора. После установки фильтра в соединительный трубопровод в камере с генератором дыма создавалась концентрация аэрозоля более 3300 мкг/м<sup>3</sup>. После этого включался вентилятор, который прогонял воздух через фильтр в измерительную камеру. Показания счетчика частиц снима-

лись каждые 30 с, общее время эксперимента составляло 1200 с на каждый фильтр. Для испытаний использовалось по пять фильтров каждого типа.

*Анализ результатов*

Результаты испытаний приведены на рис. 2 (содержание аэрозольных частиц диапазона PM10 в воздухе после фильтрации через различные фильтры), рис. 3

(содержание аэрозольных частиц диапазона PM2,5 в воздухе после фильтрации через различные фильтры), рис. 4 (содержание аэрозольных частиц диапазона PM1 в воздухе после фильтрации через различные фильтры), рис. 5 (содержание аэрозольных частиц диапазона PM1 в воздухе после фильтрации через различные фильтры без результатов испытаний материала ПММА5).

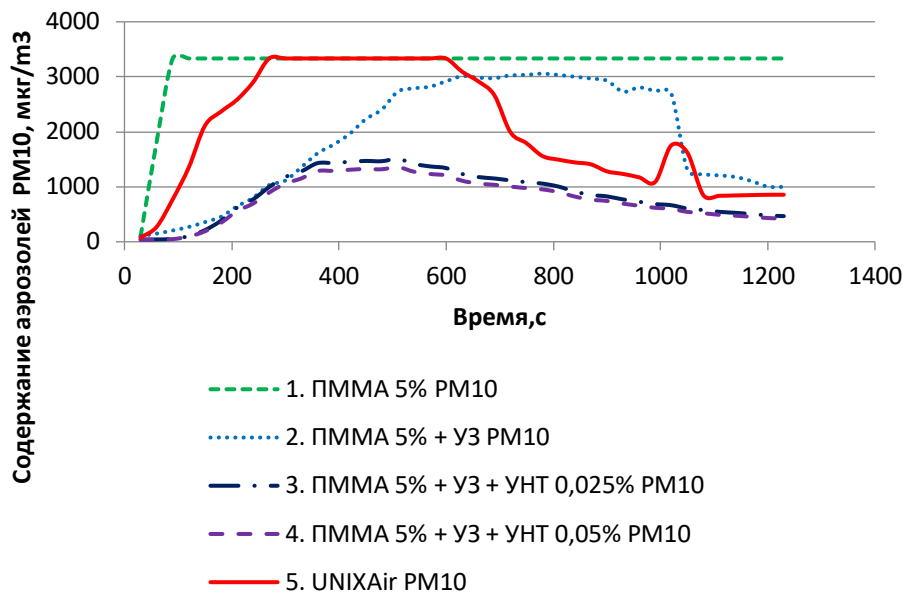


Рис. 2

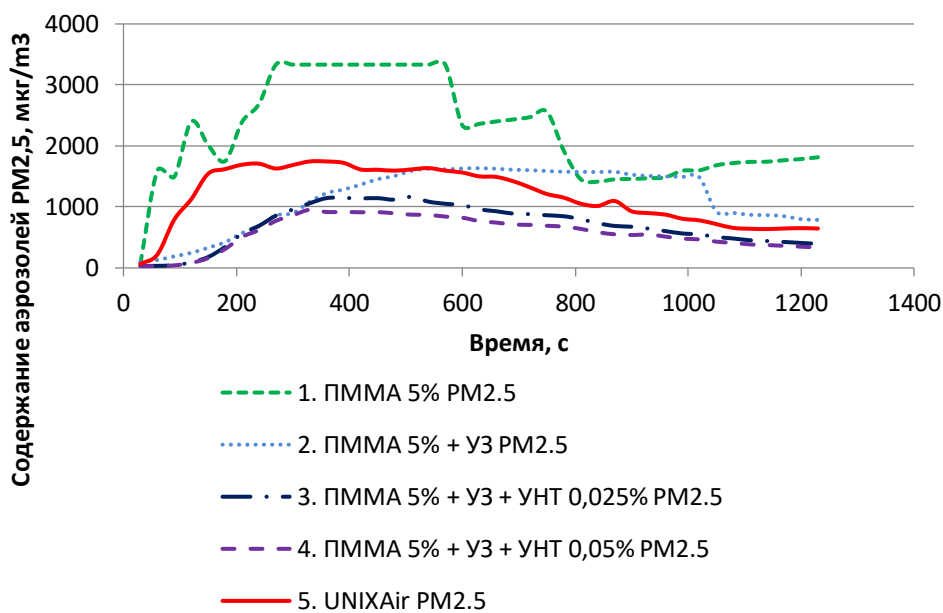


Рис. 3

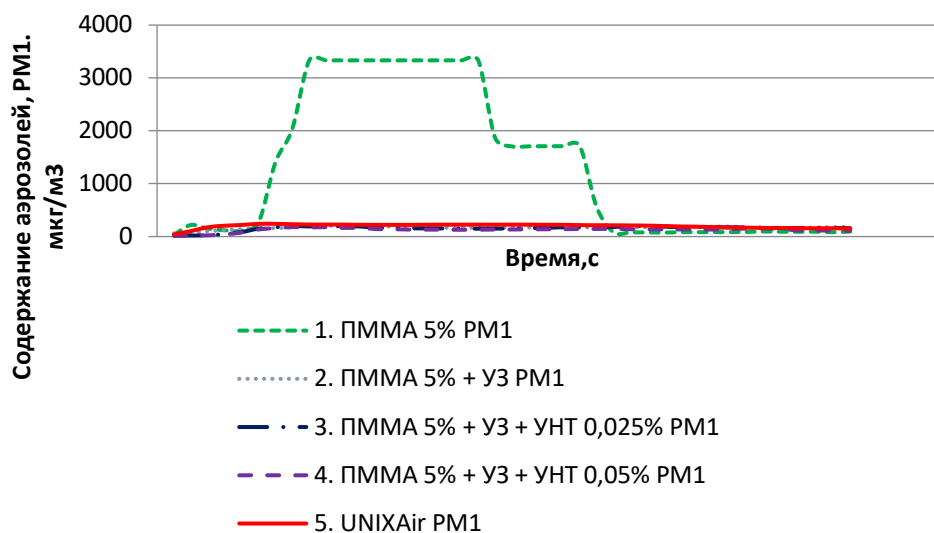


Рис. 4

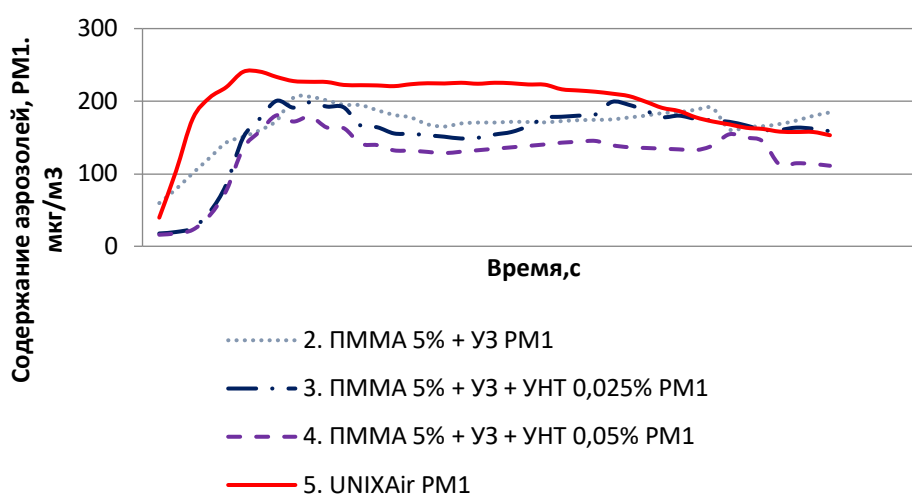


Рис. 5

Рис. 5 приведен для того, чтобы проанализировать графики изменения содержания частиц диапазона PM10 в другом масштабе. В дальнейшем анализе не рассматривается материал ПММА5, так как он показал наихудшие показатели фильтрации, что, очевидно, связано с наибольшим поперечным сечением волокон в этом материале и наибольшим размером пор [2].

Анализируя результаты, можно сказать, что содержание аэрозольных частиц в воздухе измерительной камеры падает с течением времени испытаний, что можно объяснить недостатками конструкции испытательного стенда и методики проведения экспериментов. В первой фазе испытаний концентрация аэрозоля в камере с дымогенератором велика, а затем она падает, так

как генератор не успевает производить нужное количество дыма, следствием этого и является общее уменьшение количества частиц в измерительной камере.

Содержание частиц диапазона PM10 существенно превышает содержание частиц диапазонов PM2,5 и PM1. Это можно объяснить тем, что диапазон PM10 включает в себя и более мелкие аэрозольные частицы, входящие в другие диапазоны, а также параметрами счетчика частиц, который не позволяет фиксировать частицы менее 0,3 мкм с достоверной точностью. Можно отметить, что все испытанные фильтровальные материалы позволяют проскок частиц всех диапазонов. Это можно объяснить тем, что все исследуемые материалы имеют нерегулярную сетку пор между волокнами

фильтрующих слоев, через которые возможен проскок как более крупных частиц, так и более мелких.

В табл. 2 приведены сравнения результатов испытаний материалов 2, 3, 5 с материалом 4, показавшим самые лучшие результаты. Среднее значение относительной разницы концентрации аэрозоля для различных диапазонов размеров частиц определялось по формуле:

$$\Delta_{cp} = \frac{\sum_1^n \left( \frac{C_j - C_4}{C_4} \right) * 100 \%}{n},$$

где число измерений  $n=40$ ;  $C_j$  – содержание аэрозольных частиц соответствующего размера в воздухе измерительной камеры после фильтра, выполненного из определенного материала;  $j$  – порядковый номер материала в табл. 1.

Следует отметить, что все материалы сочетают механический способ очистки воздуха с электростатической очисткой, которая обеспечивается остаточным зарядом в волокнах, полученных методом электроформования.

Т а б л и ц а 2

Диапазоны размеров частиц аэрозоля	Среднее значение относительной разницы концентрации аэрозоля (%) для различных диапазонов размеров частиц		
	UNIXAir FFP2 и ПММА5УЗУНТ05, %	ПММА5УЗУНТ025 и ПММА5УЗУНТ05, %	ПММА5УЗ и ПММА5УЗУНТ05, %
PM1	87	21	54
PM2,5	199	19	122
PM10	246	11	158

Сравнение результатов испытаний материалов ПММА5УЗ и ПММА5УЗУНТ05 позволяет сделать вывод о том, что добавление УНТ в раствор полимера приводит к улучшению фильтрационных свойств материала для всех размерных диапазонов аэрозольных частиц. Это можно объяснить увеличением электропроводности волокон и остаточного заряда на них.

Сравнение результатов испытаний материалов ПММА5УЗУНТ025 и ПММА5УЗУНТ05 позволяет сделать вывод о том, что изменение содержания УНТ в волокнах в 2 раза (с 0,025 % (массовая доля от массы прядильного раствора) до 0,05 %) улучшает фильтрационные свойства материалов на 20 %, что подтверждает гипотезу о повышении остаточного заряда в волокнах.

Содержание аэрозоля в воздухе измерительной камеры, прошедшем через действующий фильтр UNIXAir FFP2, больше, чем такой же показатель для разработанных нами материалов для всех размеров частиц. Концентрация аэрозоля в воздухе после этого фильтра превышает показатели материала ПММА5УЗУНТ05 по частицам менее 1 мкм (PM1) на 87 %, PM2,5 на 199 %, PM10 на 246 %.

## В Ы В О Д Ы

1. Предложены новые фильтрационные материалы на основе волокнистых слоев, содержащих УНТ.
2. Сравнительные исследования фильтрационной способности фильтров, содержащих УНТ, действующих фильтров и фильтров, не содержащих УНТ, показал, что фильтры с УНТ имеют лучшие фильтрационные свойства.
3. Выдвинута гипотеза о том, что добавление УНТ в прядильный раствор позволяет увеличить остаточный заряд на волокнах, полученных электроформованием, и тем самым повысить способность материала к электростатической очистке воздуха.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / под ред. В.Н. Кириченко. М.: Нефть и газ, 1997. 298 с.
2. Ji D., Lin Y., Guo X. et al. Electrospinning of nanofibres. Nat Rev Methods Primers 4, 1 (2024). – <https://doi.org/10.1038/s43586-023-00278-z>
3. Keirouz A., Wang Z., Reddy V.S. etc. (2023) The History of Electrospinning: Past, Present, and Future Developments. Adv. Mater. Technol., 8: 2201723. – <https://doi.org/10.1002/admt.202201723>

4. *Rahmati M., Mills D.K., Urbanska A.M. et al.* Electrospinning for tissue engineering applications, *Progress in Materials Science*, Vol. 117, 2021, 100721, ISSN 0079-6425. – <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100721>.

5. *Li Y. et al.* Developments of advanced electrospinning techniques: A critical review // *Advanced Materials Technologies*. 2021. Т. 6, №. 11. С. 2100410.

6. *Kadam V.V., Wang L., Padhye R.* Electrospun nanofibre materials to filter air pollutants – A review. *Journal of Industrial Textiles*. 2018;47(8):2253-2280. – doi:10.1177/1528083716676812

7. *Mamun A., Blachowicz T., Sabantina L.* Electrospun Nanofiber Mats for Filtering Applications–Technology, Structure and Materials. *Polymers*. 2021; 13(9):1368. – <https://doi.org/10.3390/polym13091368>

8. *Tao Lu, Jiaxin Cui et al.* Multistructured Electrospun Nanofibers for Air Filtration: A Review, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2021 13 (20), 23293-23313. – DOI: 10.1021/acsami.1c06520

9. *Смирнов М.М., Корабельников А.Р.* Получение композиционных волоконистых материалов методом электроформования из растворов полиметилметакрилата с добавлением углеродных нанотрубок // *Технологии и качество*. 2021. №. 2. С. 56...61.

10. *Смирнов М.М.* Разработка способа получения микроволоконистых композиционных нетканых материалов методом электроформования: дис. ... канд. техн. наук. Кострома: КГУ, 2022.

11. *Жданок С.А., Житенева Д.А., Янченко С.С. и др.* Получение полиакрилонитрильных волокон, наполненных углеродными нанотрубками // *Известия вузов. Технология легкой промышленности*. 2011. № 2. С. 25...30.

12. *Prabu G.T.V., Dhurai B.* A Novel Profiled Multi-Pin Electrospinning System for Nanofiber Production and Encapsulation of Nanoparticles into Nanofibers. *Sci Rep* 10, 4302 (2020). – <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60752-6>

13. *Житенева Д.А., Асташкина О.В., Фридман Л.И.* Полиакрилонитрильные волокна, наполненные углеродными нанотрубками. Получение и свойства // *Химические волокна*. 2015. № 2. С. 25...27.

14. *Михалчан А.А., Лысенко В.А., Мурадова Н.Ш. и др.* Углеродные нанотрубки: морфология и свойства // *Химические волокна*. 2010. № 5. С. 18...22.

15. *Корабельников А.Р., Шутова А.Г., Потехин В.М.* Исследования влияния формы электрода на процесс получения нановолокон в устройстве для электроформования // *Вестник Костромского государственного технологического университета*. 2013. №. 1. С. 52...54.

16. *Корабельников А.Р., Шутова А.Г., Смирнов М.М., Семенова К.А.* Влияние концентрации раствора полимера на размер и морфологию волокон, получаемых методом электроформования // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. 2015. № 5(358). С. 109...112.

17. *Корабельников А.Р., Шутова А.Г., Смирнов М.М. и др.* Полимерные нановолоконистые материалы с функциональными присадками, полученные электроформованием // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. 2017. № 3(369). С. 264...269.

18. *Zhang C.L., Yu S.H.* Nanoparticles meet electrospinning: recent advances and future prospects // *Chemical Society Reviews*. 2014. Т. 43, №. 13. С. 4423...4448.

19. *Teo W.E., Ramakrishna S.* A review on electrospinning design and nanofibre assemblies // *Nanotechnology*. 2006. Т. 17, №. 14. С. R89.

20. *Farah Ejaz Ahmed, Boor Singh Lalia, Raed Hashaikheh.* A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications, *Desalination*, Volume 356, 2015, Pages 15-30, ISSN 0011-9164. – <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.033>.

## REFERENCES

1. *Filatov Yu.N.* Electroforming of fibrous materials (EFV process) / edited by V.N. Kirichenko. М.: Oil and Gas, 1997. 298 p.

2. *Ji D., Lin Y., Guo X. et al.* Electrospinning of nanofibers. *Nat Rev Methods Primers* 4, 1 (2024). – <https://doi.org/10.1038/s43586-023-00278-z>

3. *Keirouz A., Wang Z., Reddy V.S. et al.* (2023), The History of Electrospinning: Past, Present, and Future Developments. *Adv. Mater. Technol.*, 8: 2201723. – <https://doi.org/10.1002/admt.202201723>

4. *Rahmati M., Mills D.K., Urbanska A.M. et al.* Electrospinning for tissue engineering applications, *Progress in Materials Science*, Volume 117, 2021, 100721, ISSN 0079-6425. – <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100721>.

5. *Li Y. et al.* Developments of advanced electrospinning techniques: A critical review // *Advanced Materials Technologies*. 2021. Т. 6, №. 11. С. 2100410.

6. *Kadam V.V., Wang L., Padhye R.* Electrospun nanofibre materials to filter air pollutants – A review. *Journal of Industrial Textiles*. 2018;47(8):2253-2280. – doi:10.1177/1528083716676812.

7. *Mamun A., Blachowicz T., Sabantina L.* Electrospun Nanofiber Mats for Filtering Applications–Technology, Structure and Materials. *Polymers*. 2021; 13(9):1368. – <https://doi.org/10.3390/polym13091368>.

8. *Tao Lu, Jiaxin Cui, et al.* Multistructured Electrospun Nanofibers for Air Filtration: A Review, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2021 13 (20), 23293-23313. – DOI: 10.1021/acsami.1c06520.

9. *Smirnov M.M., Korabelnikov A.R.* Obtaining composite fibrous materials by electroforming from polymethylmethacrylate solutions with the addition of carbon nanotubes // *Tekhnologii i kachestvo*. 2021. №. 2. Pp. 56...61.

10. *Smirnov M.M.* Development of a method for producing microfibre composite nonwovens by electroforming: dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences. Kostroma: Kostroma State University, 2022.

11. *Zhdanok S.A., Zhiteneva D.A., Yanchenko S.S. etc.* The production of polyacrylonitrile fibers filled with carbon nanotubes // *Izvestiya vuzov. Tekhnologiya legkoj promyshlennosti.* 2011. No. 2. pp. 25...30.
12. *Prabu G.T.V., Dhurai B.* A Novel Profiled Multi-Pin Electrospinning System for Nanofiber Production and Encapsulation of Nanoparticles into Nanofibers. *Sci Rep* 10, 4302 (2020). – <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60752-6>
13. *Zhiteneva D.A., Astashkina O.V., Fridman L.I.* Poliakrilonitril'nye volokna, napolnennye uglerodnymi nanotrubkami. Poluchenie i svoystva // *Himicheskie volokna.* 2015. № 2. S. 25...27.
14. *Mihalchan A.A., Lysenko V.A., Muradova N.Sh. etc.* Uglerodnye nanotrubki: morfologiya i svoystva // *Himicheskie volokna.* 2010. № 5. S. 18...22.
15. *Korabelnikov A.R., Shutova A.G.* The field of application and prospects for the development of nanofiber materials // *Vestnik Kostromskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta.* 2014. No. 1(32). pp. 48...51.
16. *Korabelnikov A.R., Shutova A.G., Smirnov M.M., Semenova K.A.* Influence of concentration of polymer solution in fiber size and morphology, obtained by electroforming // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti.* 2015. № 5(358). С. 109...112.
17. *Korabelnikov A.R., Shutova A.G., Smirnov M.M. etc.* Polymer nano-fiber materials with functional additives, obtained by electrospinning // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti.* 2017. No. 3(369). С. 264...269.
18. *Zhang C.L., Yu S.H.* Nanoparticles meet electrospinning: recent advances and future prospects // *Chemical Society Reviews.* 2014. T. 43, №. 13. С. 4423-4448.
19. *Teo W.E., Ramakrishna S.* A review on electrospinning design and nanofibre assemblies // *Nanotechnology.* 2006. T. 17, №. 14. С. R89.
20. *Farah Ejaz Ahmed, Boor Singh Lalia, Raed Hashaikh,* A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications, *Desalination, Volume 356,* 2015, Pages 15-30, ISSN 0011-9164. – <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.033>.

Рекомендована кафедрой теории механизмов и машин, деталей машин и проектирования технологических машин КГУ. Поступила 18.11.24.