

«ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМЕНИ Л.Я. КАРПОВА»

на правах рукописи

Капустин Иван Александрович

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ С ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ДЛЯ АНАЛИЗА АТМОСФЕРЫ

(05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов)

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук профессор
Ю. Н. Филатов

Москва - 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	6
1 Литературный обзор	10
1.1 Основные принципы мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере.....	10
1.2 Недостатки штатных полимерных волокнистых материалов, применяемых в настоящее время для радионуклидного мониторинга атмосферы.....	13
1.3 Выбор полимеров с пониженной температурой деструкции, пригодных для их переработки в полимерные волокнистые материалы для радионуклидного мониторинга атмосферы методом электроформования	16
1.4 Переработка полимеров в волокнистые материалы методом электроформования.....	20
1.4.1 Краткий анализ развития технологии получения полимерных волокнистых материалов методом электроформования в нашей стране и за рубежом.....	21
1.4.1.1 Виды промышленных технологий процесса электроформования в СССР и РФ	24
1.4.1.2. Промышленные технологии процесса электроформования за рубежом.....	28
1.4.2 Анализ зарубежных работ по переработке полистирола и полиметилметакрилата в волокнистые материалы методом электроформования.....	31
1.4.3 Анализ отечественных работ по переработке полистирола и полиметилметакрилата в волокнистые материалы методом электроформования.....	40
1.5 Особенности разработки структуры полимерных волокнистых материалов для низкоуровневого радиоактивного мониторинга атмосферы.	41
2 Объекты и методы исследования.....	50
2.1 Компоненты формовочного раствора	50
2.1.1 Полимеры.....	50
2.1.2 Растворители.....	51
2.1.3 Прочие компоненты формовочных растворов	52
2.2 Методы исследования.....	53
2.2.1 Измерение молекулярной массы и ММР полимеров на ГПХ	53
2.2.2 Измерение характеристической вязкости полимерных растворов	54

2.2.3 Измерение динамической вязкости полимерных растворов	56
2.2.4 Измерение электропроводности полимерных растворов.....	57
2.2.5 Электростатическое формование полимерного волокнистого материала капиллярным методом	57
2.2.6 Измерение аэродинамического сопротивления полимерных волокнистых материалов	59
2.2.7 Измерение оптического диаметра волокон и их распределения по размерам.....	61
2.2.8 Измерение физико-механических свойств полимерных волокнистых материалов	62
2.2.9 Измерение поверхностной плотности полимерного волокнистого материала.....	62
2.2.10 Исследование эффективности фильтрации волокнистых материалов	63
2.2.11 Исследование полимерных волокнистых материалов с помощью термогравиметрии	65
2.2.12 Исследование термодеструкции полимерных фильтрующих материалов с помощью термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС).....	68
2.2.13 Исследование потерь целевых радионуклидов при озолении полимерных волокнистых материалов с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.....	69
2.2.14 Исследования полимерного волокнистого материала в условиях реальной эксплуатации.....	71
3 Исследование влияния основных параметров процесса электроформования на диаметр волокон.....	72
3.1 Исследования вязкостных характеристик формовочных растворов.....	72
3.2 Исследование зависимости диаметра волокна от вязкости полимерного раствора	76
3.3 Оптимизация вязкости и объемного расхода раствора для получения волокон требуемого диаметра	79
3.4 Исследование влияния электропроводности полимерных формовочных растворов на диаметр получаемых волокон	83
Заключение по 3 главе	86
4 Исследование процесса термодеструкции фильтрующих волокнистых материалов	87
4.1 Исследование полимерных волокнистых материалов методом термогравиметрии на воздухе.....	87
4.2 Исследование термической деструкции полимерных фильтрующих материалов методом	

термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) в вакууме.....	92
Заключение по 4 главе	109
5 Исследования потерь целевых радионуклидов при озолении полимерных волокнистых материалов	110
Заключение по 5 главе	116
6 Разработка оптимальной полимерной волокнистой структуры аналитического материала. Исследование фильтрующих и физико-механических свойств	117
6.1 Исследования пылеемкости полимерных волокнистых материалов	117
6.2 Исследование фильтрующих свойств полимерных волокнистых материалов.....	118
6.3 Исследования физико-механических характеристик полимерных волокнистых фильтрующих материалов.....	120
Заключение по 6 главе	122
7 Разработка технологии получения полимерного волокнистого материала на основе полистирола	123
7.1 Разработка технологии получения слоя высокоэффективной фильтрации	125
7.2 Разработка технологии получения слоя предварительной фильтрации	129
Заключение по 7 главе	131
8 Испытания разработанного композиционного материала в условиях реальной эксплуатации	132
8.1 Испытания аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей на базе ФГБУ «НПО «Гайфун»	132
8.2 Испытания аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей на базе ФГБУ «Челябинский ЦГМС»	135
8.3 Испытания аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере на базе ФГБУ «Центрально-Черноземное УГМС».....	137
8.4 Испытания аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере на базе лаборатории внешнего радиационного контроля (ЛВРК) отдела радиационной безопасности (ОРБ) филиала ОАО «Концерн «Росэнергоатом» «Нововоронежская атомная электростанция».....	140
8.5 Испытания аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных	

аэрозолей в атмосфере в институте проблем безопасности АЭС Национальной академии наук Украины (г.Чернобыль).....	143
Заключение по 8 главе	148
Выводы.....	149
Список литературы	149
Приложение 1. Технологический регламент получения полимерного волокнистого фильтрующего материала с пониженной температурой деструкции для анализа атмосферы ...	156
Приложение 2. Акт выпуска опытной партии.....	174
Приложение 3. Акты и протоколы испытаний материалов на объектах атомной промышленности.....	176

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Во многих регионах нашей планеты основой энергетики являются атомные электростанции. Функционирование всех ядерных объектов сопровождается образованием радиоактивных аэрозолей, которые относятся к классу особо опасных веществ. Кроме того, в настоящее время проводится контроль и предотвращение распространения ядерного оружия, поэтому на сегодняшний день существует необходимость мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере.

Во всем мире под эгидой Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) функционируют радионуклидные станции, которые ведут наблюдения за радиационной обстановкой. В Российской Федерации контроль осуществляют Росгидромет, Росатом, Министерство обороны и МЧС.

Важнейшим элементом технических средств контроля являются полимерные волокнистые фильтрующие материалы, на которые производится отбор радиоактивных аэрозольных частиц. Материалы, используемые для целей низкоуровневого радионуклидного мониторинга атмосферы и оценки характеристик источников радиоактивных аэрозолей, должны отвечать ряду требований, к которым, в первую очередь, относятся: низкая температура деструкции полимера в виде ультратонкого волокна; высокая эффективность отбора частиц в широком диапазоне их размеров; малое сопротивление потоку воздуха.

На протяжении пятидесяти лет в нашей стране для низкоуровневого радиоактивного мониторинга атмосферы использовались два вида волокнистых фильтрующих материалов, полученных методом электроформования (ЭФВ-процесс):

- фильтрующий материал ФПА-15-2,0 на основе полимерных микроволокон из диацетата целлюлозы;
- фильтрующий материал ФПП-15-1,5 на основе полимерных микроволокон из хлорированного поливинилхлорида

В настоящее время в РФ выпуск материалов ФПА-15-2,0 и ФПП-15-1,5 прекращен из-за отсутствия необходимого сырья.

Кроме того, предыдущее поколение полимерных волокнистых фильтрующих материалов для радиоактивного мониторинга атмосферы обладало существенными недостатками. Данные материалы озолялись при высоких температурах, что приводило к неконтролируемым потерям радионуклидов при подготовке зольных препаратов, а эффективность улавливания аэрозолей используемыми материалами при реальных скоростях фильтрации не превышала 90%. Также данные материалы имели низкую пылеемкость, что приводило к необходимости частой замены

фильтрующего элемента при его использовании.

Таким образом, разработка технологии получения полимерных волокнистых фильтрующих материалов с пониженной температурой деструкции, повышенной эффективностью и пылеемкостью для анализа атмосферы является актуальной научной и практической задачей.

В связи с этим, в 2006 году Министерство обороны РФ заключило с ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» государственный контракт № 5-2/15-06 «Исследование путей создания озоляемого фильтрматериала для отбора атмосферных аэрозолей», а в 2012 году исследования, включающие в себя разработку технологии получения полимерных волокнистых фильтрующих материалов для низкоуровневого радиоактивного мониторинга атмосферы, продолжились по заказу Госкорпорации «Росатом» (государственный контракт № Н.4ф.44.90.12.1187).

Цель диссертационной работы. Целью данной диссертационной работы является разработка научных и технологических основ создания полимерных волокнистых фильтрующих материалов, полученных методом электроформования с пониженной температурой деструкции и повышенной эффективностью фильтрации и пылеемкостью для осуществления низкоуровневого радионуклидного мониторинга атмосферы.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи:

- ✓ На основании анализа литературных данных провести выбор промышленных марок полимеров с пониженной температурой деструкции на воздухе и нулевым коксовым остатком, пригодных для переработки в полимерные волокнистые материалы методом электроформования.
- ✓ Разработать структуру композиционного фильтрующего материала с высокой эффективностью фильтрации и высокой пылеемкостью.
- ✓ Исследовать влияние основных параметров процесса электроформования на диаметр получаемых полимерных волокнистых материалов.
- ✓ Разработать технологию получения высокоэффективных полимерных волокнистых фильтрующих материалов с температурой озоления ниже 400 °С и с высокой пылеемкостью.
- ✓ Провести исследования термодеструкции полученных образцов в сравнении с применяемыми ранее аналогами ФПП-15-1,5 и ФПА-15-2,0.
- ✓ Провести исследования физико-химических характеристик полученных полимерных волокнистых фильтрующих материалов с пониженной температурой деструкции, а также испытания данных материалов в условиях реальной эксплуатации.

Научная новизна работы заключается в получении новых данных о связи свойств полимера, состава формовочного раствора и способе его переработки, расширяющих теоретические представления о получении высокоэффективных волокнистых материалов с невысокой температурой озоления и нулевым коксовым остатком для анализа атмосферных аэрозолей:

- ✓ установлено, что возможность получения методом электроформования из растворов в органическом растворителе N,N'-диметилформамид волокнистого материала с диаметром волокон 150 нм определяется уровнем среднемассовой молекулярной массы полимера и характером молекулярно-массового распределения;
- ✓ показано, что при одинаковой среднемассовой молекулярной массе расширение молекулярно-массового распределения приводит к увеличению диаметра волокон, получаемых методом электроформования;
- ✓ впервые на основании результатов исследования процессов термодеструкции методом термогравиметрии на воздухе полистирола и полиметилметакрилата в виде микроволокон, полученных электроформованием, показано влияние геометрических размеров волокон на температурные зависимости деструкции исследуемых полимерных волокнистых материалов;
- ✓ для волокнистых материалов методом термодесорбционной масс-спектрометрии в вакууме впервые получены количественные характеристики состава продуктов пиролиза и кинетики процесса. Показано, что основными продуктами десорбции при низких температурах являются используемые растворители и электролитические добавки;
- ✓ показано, что при озолении волокнистых материалов из полистирола и полиметилметакрилата при температуре 380 °С не происходит потерь целевых радионуклидов.

Практическая значимость.

Решена научно-техническая задача создания аналитического фильтрующего материала с температурой озоления 380 °С на воздухе и нулевым коксовым остатком, высокой эффективностью фильтрации и пылеемкостью для осуществления мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере.

Разработана опытно-промышленная технология переработки полимеров методом электроформования волокон из раствора, включающая в себя одновременно два способа, – электрокапиллярный и электроцентробежный, что позволило получить композиционный материал, состоящий из высокоэффективного смесового слоя из волокон со средним диаметром

150 нм и 3 мкм в соотношении 10 к 1 по их длине с поверхностной плотностью 20 г/м² и пылеемкого слоя, состоящего из волокон со средним диаметром 12 мкм с поверхностной плотностью 35 г/м².

По разработанному технологическому регламенту в ФГУП «НИФХИ им. Л.Я.Карпова» на пилотной установке выпущена опытная партия композиционного материала в количестве 200 кв. метров. Акт о выпуске опытной партии композиционного материала прилагаются в диссертации.

Проведены испытания в условиях реальной эксплуатации фильтрующего аналитического материала на системах мониторинга атмосферных аэрозолей Росгидромета (ФГБУ «НПО «Тайфун», г. Обнинск; ФГБУ «Челябинский ЦГМС», г. Челябинск), Росатома (Курская АЭС, Отдел радиационной безопасности, Лаборатория внешнего радиационного контроля, г. Курчатов; Нововоронежская АЭС, Отдел радиационной безопасности, Лаборатория внешнего радиационного контроля, г. Нововоронеж) и в Институте проблем безопасности АЭС Национальной академии наук Украины, г. Чернобыль.

Акты и протоколы испытаний прилагаются в диссертации.

Организовано серийное производство фильтрующего аналитического материала и выпущены технические условия ТУ 7031-010-98217725-2013.

По результатам работы получен патент РФ № 2349369.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: международной конференции «6-е Петряновские чтения» (Москва, 2007), международной конференции «7-е Петряновские чтения» (Москва 2009), всероссийской научной школе для молодежи «Актуальные проблемы современной физической химии» (Москва, 2009), всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (Москва, 2010), международной конференции «8-е Петряновские чтения» (Москва 2011), научно-практическом семинаре «Проблемы и перспективы применения фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей и радиоактивного йода в атомной промышленности» (Москва, 2012), международной молодёжной научной школе «Функциональные наноконпозиционные материалы и их применение в атомной отрасли» (Москва, 2012) – лауреат 2 степени, международной конференции «9-е Петряновские чтения» (Москва 2013).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов научных работ, глава монографии, патент РФ.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Основные принципы мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере

Под эгидой Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) во всем мире функционируют радионуклидные станции, которые ведут постоянные наблюдения за радиационной обстановкой. В нашей стране контроль осуществляет Росгидромет, Росатом, Министерство обороны и МЧС.

Основой радиационного мониторинга атмосферы является фильтрация воздуха через специальные материалы с последующим анализом осевших на них аэрозолей. В зависимости от характера решаемых задач, процедуры отбора, подготовки проб и их анализа могут быть в различной степени разнесены во времени и пространстве, а также обеспечиваться аппаратурой различной сложности.

Важнейшим элементом технических средств радионуклидного мониторинга являются фильтрующие нетканые материалы [1], на которые производится отбор атмосферных радиоактивных аэрозольных частиц, с дальнейшим озолением материалов. Материалы, используемые для целей низкоуровневого радионуклидного мониторинга атмосферы и оценки характеристик источников радиоактивных аэрозолей, должны отвечать ряду требований, к которым в первую очередь относятся: низкая температура деструкции полимера; высокая эффективность отбора частиц в широком диапазоне их размеров; малое сопротивление потоку воздуха [2].

На протяжении более 50-ти лет в СССР и РФ для низкоуровневого радиоактивного мониторинга атмосферы используются два вида волокнистых фильтрующих материалов, полученных методом электроформования (в России эти материалы известны под маркой «ФП» - фильтры Петрянова) [3]:

- фильтрующий материал ФПА-15-2,0 на основе полимерных микроволокон из диацетата целлюлозы
- фильтрующий материал ФПП-15-1,5 на основе хлорированного поливинилхлорида

Исторически первыми широко распространенными пробоотборными средствами были марлевые конуса и вертикальные планшеты, в которых процесс фильтрации происходит под воздействием скоростного напора ветра. Отбор проб выпадений осуществлялся с использованием горизонтальных планшетов. Ввиду небольших и, главное, практически не контролируемых объемов профильтрованного воздуха, область их применения ограничена вопросами санитарно-экологического контроля. Для решения задач низкоуровневого

мониторинга радиоактивности атмосферы и определения технических характеристик источников радионуклидов пригодны только высокопроизводительные фильтровентиляционные установки (ФВУ).

В наземных и корабельных ФВУ пробоотбор осуществляется путем принудительной продувки воздуха через фильтрующий материал, на котором оседают содержащиеся в этом воздухе аэрозоли. Как правило, ФВУ состоят из фильтродержателя, центробежного вентилятора высокого давления, электродвигателя и измерителя расходомера (или объема) профильтрованного воздуха.

Фильтродержатели представляют собой изготовленные с применением металлической сетки конструкции различной формы:

- плоские (ФВУ станции ISAR01, «Snow White»)
- цилиндрические с забором воздуха через боковые или торцевые поверхности
- сегментные (ФВУ «Тайфун» - рисунок 1, САП «Вьюга» - рисунок 2) и др.

Наибольшую рабочую поверхность (около 1 м²) имеют фильтродержатели ФВУ «Тайфун» и «Вьюга» отечественного производства.



Рисунок 1 - Внешний вид ФВУ «Тайфун» [4]

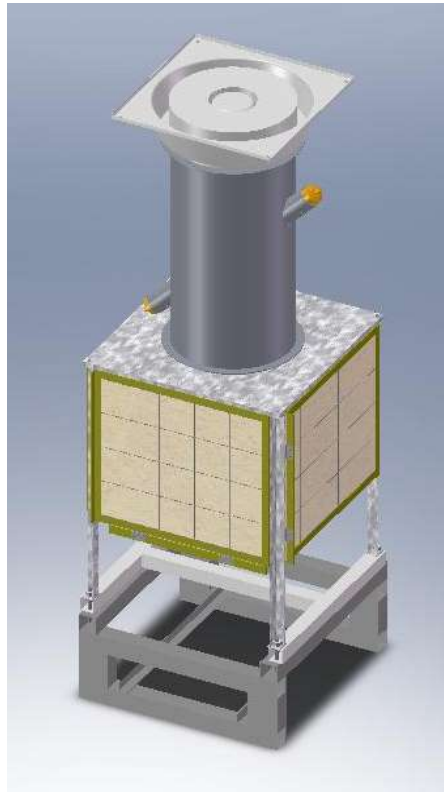


Рисунок 2 - Внешний вид фильтродержателя Стационарного автоматизированного поста «Вьюга» [5]

Для предохранения от попадания на фильтры осадков и крупной (оседающей) фракции пыли, фильтродержатели, как правило, располагают в закрытых (или частично закрытых) помещениях. При этом часто применяют дополнительные меры защиты фильтров, например, завешивание сеткой окон, трубы для подачи воздуха в помещение и т.п. Наиболее удачным решением представляются использованные в конструкции ФВУ «Тайфун» специальные жалюзи (так называемые пылеотбойники), расположенные по всему периметру строения ФВУ, через которые наружный атмосферный воздух попадает к фильтру. Негативный пример практически незащищенного фильтра представляет собой фильтродержатель ФВУ станции ISAR01, прикрытый только козырьком и небольшими боковыми стенками. Вследствие такой конструкции временами имеет место значительное снижение расхода фильтруемого воздуха, особенно из-за снегопада, дождя, тумана или сильного ветра, несущего крупную фракцию атмосферной пыли.

Объемная скорость фильтрации является важнейшей характеристикой ФВУ и зависит от целого ряда факторов, главными из которых являются: мощность вентилятора, тип используемого фильтрующего материала, а также загрязненность фильтра, обусловленная

атмосферными осадками и продолжительностью работы ФВУ. Последнее обстоятельство влияет на сопротивление фильтра по мере накопления на нем пыли и влаги, причем, у разных ФВУ динамика данного процесса существенно различна.

Оценка фактического объема профильтрованного воздуха осуществляется, исходя из продолжительности пробоотбора и средней производительности системы в течение этого времени. Для ФВУ устаревших конструкций измерение скорости потока воздуха производят с использованием ручного анемометра, размещаемого у выходного патрубка установки, в начале, середине и конце экспозиции фильтра. В современных ФВУ имеются встроенные расходомеры двух типов: дифференциальные, показывающие скорость потока в каждый конкретный момент времени (используется в установке «Тайфун»), и интегральные (газовые счетчики) показывающие суммарный объем воздуха, прошедшего через фильтр (ФВУ станции ISAR01 или «Snow White»), что более корректно, так как производительность пробоотбора со временем меняется нелинейно.

В отличие от наземных ФВУ, в самолетных установках фильтрация происходит под действием скоростного напора набегающего потока воздуха. Соответственно, профильтрованный объем определяется не только продолжительностью пробоотбора, но и режимами полета, особенно его высотой, а также скоростью летательного аппарата. Производительность самолетной фильтроустановки выше, чем у наземной ФВУ примерно на порядок, вследствие не только увеличения давления на фильтр, но и значительно большей (до 3 м²) его площади, для чего в СФУ используют сетчатые фильтродержатели специальной конструкции в виде двух вложенных конусов.

При необходимости отбора нескольких последовательно разделенных во времени аэрозольных проб в течение одного полета используют специальные фильтровальные установки, каждая из которых позволяет производить независимый отбор четырех проб. За рубежом для этих же целей применяют подвесные кассетные воздухозаборники.

1.2 Недостатки штатных полимерных волокнистых материалов, применяемых в настоящее время для радионуклидного мониторинга атмосферы

Наиболее широкое применение для низкоуровневого радионуклидного мониторинга атмосферы получили полимерные волокнистые фильтрующие материалы ФПП-15-1,5 на основе хлорированного поливинилхлорида с диаметром волокон 1,5 мкм, полученные методом электроформования.

Фильтрующие материалы ФПП-15-1,5 обладают существенными недостатками. Они

озоляются при температурах выше 500°C и имеют высокий коксовый остаток, что приводит к неконтролируемым потерям радионуклидов при подготовке зольных препаратов и понижению чувствительности метода анализа.

Перечисленные выше недостатки полимерных волокнистых материалов ФПП-15-1,5 для низкоуровневого радионуклидного мониторинга связаны с природой полимера, из которого они выполнены.

Поливинилхлорид и его производные относятся к трудногораемым веществам. Пониженная горючесть данного полимера обусловлена либо обильным выделением при деструкции негорючих летучих продуктов в газовую фазу, либо ускоренным протеканием коксования. При этом в твердой фазе протекают процессы отщепления, сшивания, циклизации и другие, способствующие структурированию материала. С увеличением содержания галогена в полимере термостойкость последнего снижается за счет легкости разрушения связей С-Х, а горючесть снижается из-за уменьшения концентрации горючих летучих продуктов в газовой фазе. Поливинилхлорид и его производные горят только в пламени горелки с выделением СО, СО₂ и НСl. При горении образуется плотный дым. Уже на первых стадиях горения ПВХ теряет практически весь хлор, первоначальное содержание которого нередко превышает 40%. Температура начала разложения на воздухе соответствует 150 - 170°C. Температура воспламенения колеблется в пределах 300 - 400°C, температура самовоспламенения находится выше 500°C и коксовый остаток составляет 22%. При горении ПВХ процессам дегидрохлорирования сопутствуют экзотермические реакции окисления [6]. Вместе с тем выделение большого количества хлористого водорода нередко приводит к коррозии металлических частей муфельных печей и вентиляционных систем, используемых при озолении фильтрующих материалов.

Для ряда трудногорючих полимеров при пиролизе не наблюдается выделения мономерных осколков. Это касается полимеров, у которых отщепление боковых групп преобладает над деполимеризацией. К ним относится и поливинилхлорид, который разрушается с выделением хлористого водорода. Реакции отщепления в указанных полимерах протекают при сравнительно низких температурах (200 - 300°C). Например, поливинилхлорид теряет весь хлористый водород при температуре 220 °C [7]. Обычно на первой стадии нагрева и «активации» поверхности материала окислению сопутствует отщепление, т. е. образование радикальных и ионных центров. В частности, реакция дегидрохлорирования поливинилхлорида (ПВХ) протекает быстрее в присутствии кислорода, чем в азоте. Отмечают [7], что дегидрохлорирование ПВХ в азоте при 200 °C за 6 ч протекает на 10%, при 250 °C за 20 мин - на 40 - 50%, в то время как в присутствии кислорода степень превращения при тех же

температурах и временных, условиях достигает 75 и почти 90%.

Поливинилхлорид теряет в условиях пиролиза практически весь хлор при температурах ниже 300°C [8]. На воздухе дегидрохлорирование происходит быстрее. Ему сопутствует термоокисление, термический гидролиз и структурирование. Указанные процессы протекают на первых стадиях горения в зоне пиролиза и в поверхностных слоях полимера.

Другим фильтрующим материалом, нашедшим применение для низкоуровневого радионуклидного мониторинга атмосферы, является полимерный волокнистый материал ФПА-15-1,5 на основе диацетата целлюлозы с диаметром волокон 1,5 мкм, получаемый методом электроформования. Главным недостатком материала ФПА-15-1,5 является то, что он гидрофилен. Материалы для низкоуровневого радионуклидного мониторинга атмосферы используются во всех климатических зонах с различной влажностью воздуха и с большой времени экспозиции, что приводит к поглощению влаги из воздуха. Хотя, целлюлоза и ее производные являются сгораемыми, большинство из них - легковоспламеняемые вещества. В зависимости от строения целлюлозных материалов их пиролиз начинается с выделения ощутимых количеств летучих продуктов при температурах свыше 250 °С. Окисленная целлюлоза начинает разлагаться в атмосфере азота при 180°C, а температура начала пиролиза хлопковой целлюлозы составляет около 250 °С [9]. В составе продуктов пиролиза целлюлозных материалов были найдены H₂O, CO, CO₂, обнаружены некоторые альдегиды, кетоны, кислоты и более сложные продукты деструкции. Считают, что при 250 - 300°C левоглюкозан является основным продуктом распада целлюлозы (с выходом 70%). В присутствии кислорода температура начала разложения целлюлозных материалов сдвигается в низкотемпературную область. Температура разложения хлопкового волокна на воздухе колеблется в пределах 150 - 160°C, этот показатель для льняного волокна равен 150 °С. Нитроцеллюлоза начинает разлагаться на воздухе уже при 80 - 100 °С. Температуры воспламенения таких материалов на ее основе как целлулоид составляют соответственно 100 и 130°C. Температуры самовоспламенения этих материалов близки между собой и составляют 141 и 130°C. Теплоты сгорания в зависимости от марок материалов колеблются в пределах 16300 - 20500 кДж/кг [9].

Таким образом, возникла необходимость замены штатных полимерных волокнистых материалов, применяемых в настоящее время для радионуклидного мониторинга атмосферы, на полимерные волокнистые материалы с пониженной температурой деструкции для улучшения чувствительности анализа и уменьшения неконтролируемых потерь радионуклидов при подготовке зольных препаратов.

1.3 Выбор полимеров с пониженной температурой деструкции, пригодных для их переработки в полимерные волокнистые материалы для радионуклидного мониторинга атмосферы методом электроформования

Скорость деструкции зависит от многих причин, например от числа слабых связей, наличия веществ, которые могут служить катализаторами или ингибиторами процесса деструкции, и т.д. Химические процессы при деструкции полимера обычно делят на первичные и вторичные. К первичным процессам можно отнести реакции отщепления и окисления. Вторичными являются процессы, происходящие под действием образовавшихся при деструкции активных химических частиц, а также процессы циклизации, конденсации, сшивания и др. В зоне пиролиза многие полимеры разрушаются за счет реакций отщепления — деполимеризации, дегидратации, дегидрогалогенирования и др. Следует отметить, что с изменением температуры соотношение между скоростями этих реакций меняется, меняется и механизм деполимеризации.

Между теплотами сгорания, теплотами образования и энергиями связи существует функциональная зависимость [11]. Была проведена оценка горючести различных веществ по «энтальпии горючести» [12]. Теплоты сгорания, кислородные индексы и показатели возгораемости взаимосвязаны, причем в некоторых случаях возможно симбатное изменение удельных теплот сгорания и показателей возгораемости или обратных значений кислородных индексов.

Зависимость воспламеняемости и горючести от строения и состава можно представить следующим образом [13]:

- Полимеры с длинными алифатическими цепями - легковоспламеняемые полимеры, содержащие простые и сложные эфирные группировки.
- Полимеры с разветвленными цепями - трудновоспламеняемые полимеры, содержащие циклические группировки, сетчатые и трехмерные полимеры.
- Полимеры с неорганическими цепями - трудновоспламеняемые или трудносгораемые полимеры, содержащие галогены, азот или фосфор.

Такое деление не всегда оправдывается. Например, некоторые полимеры с разветвленными цепями или содержащие циклические группировки относят к сгораемым, также, к сгораемым относят некоторые сетчатые и трехмерные полимеры (полиизобутилен, полипропилен, полиизопрен, полистирол, эпоксидные смолы, трехмерные полиэферы и т. д.). Правда, среди указанных полимеров есть такие, которые коксуются на воздухе. [6]

Некоторые авторы считают [14], что горение полимеров начинается эндотермической

стадией деструкции с образованием остатка и горючих газов, затем происходит экзотермическое сгорание этих газов. Выделяющееся тепло частично уносится, но в основном расходуется на термическую деструкцию новой порции полимера. При таком взгляде на горение полимеров ясно видна связь между термическим разложением и горением, термостабильностью и огнестойкостью. Например, было установлено [15], что в ходе высокотемпературного пиролиза макрокинетика процесса хорошо описывается изотермической кинетикой разложения при 290 - 370°C. Вследствие того, что горючесть полимеров и полимерных материалов обуславливается не только природой полимера или материала, но и составом образующегося газа, а также наличием негорючих продуктов в газовой фазе, линейная зависимость между горючестью и термостойкостью возможна только для полимера близкого строения [16, 17].

Для полного представления о процессах горения и деструкции применяют дифференциальный термический и термогравиметрический анализ. На основании этих методов определяют температуры, при которых начинаются первичные химические процессы, исследуют тепловые эффекты наиболее существенных при деструкции процессов, их кинетические параметры, а также изменение строения и состава полимера. Метод дериватографии заключается в измерении потерь массы образцом в зависимости от величины и (или) скорости изменения температуры.

Для регистрации изменения массы используют высокочувствительные дериватографы, главными элементами которых являются прецизионные весы с точностью измерения 0,01 мг и высокоточное нагревательное устройство с программным регулятором температуры.

Термогравиметрию полимеров можно проводить в статическом режиме при заданной постоянной температуре и в режиме динамическом, когда температура изменяется с заданной скоростью.

Статический метод применяют, как правило, для оценки химических превращений в полимере во времени. Динамический метод используют значительно чаще, поскольку он позволяет оценить как структурные, так и химические изменения в полимере (переход из одного физического или фазового состояния в другое, деполимеризация, окисление), так и определить температуру начала и темп развития процессов деструкции [18]. Термогравиметрический анализ состоит в непрерывном фиксировании изменения массы нагреваемого образца и состояния его теплосодержания. При оценке термостойкости сравнивают температуры начала потери массы (T_0), потери массы в количестве 5% (T_5); 10% (T_{10}); 20% (T_{20}); 50% (T_{50}). При сопоставлении сведений по термостойкости полимеров необходимо учитывать значение потери массы, при котором выполнено то или иное

определение данного параметра. При обработке дериватограмм используют методы максимальной точки, метод Фримана-Кэрала, метод коэффициентов [19]. Согласно литературным данным [19] метод коэффициентов является более надежным.

Поскольку горение материалов существенно зависит от количества и состава газовой фазы, образовавшейся при термическом разложении материала, представляет интерес изучение кинетики газовой выделения с использованием волюмометрии, а также исследование состава газообразных и жидких продуктов деструкции с помощью газожидкостной хроматографии. Кривые газовой выделения, полученные в изотермическом режиме, сравнивают между собой, причем при сопоставлении вида кривых с данными, полученными из термограмм, хроматограмм, спектрограмм, можно предположить механизм деструкции полимеров [20]. Для изучения состава летучих продуктов, образующихся в процессе деструкции материалов при высоких температурах (600 - 850 °С), используют пиролитические ячейки, включенные в систему хроматографов или совмещенного хроматографа и масс-спектрометра, что позволяет все летучие продукты разложения направлять в хроматографическую колонку. Состав летучих продуктов деструкции и горения полимеров представляет сложную смесь различных соединений, поэтому их анализ проводят при различных режимах разделения на хроматографе.

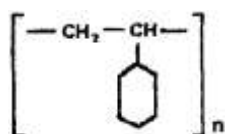
Таким образом, для разработки технологии получения полимерных волокнистых материалов, полученных методом электроформования для низкоуровневого радиоактивного мониторинга атмосферы необходимо выбрать полимеры по следующим критериям:

- низкая температура озоления (Метод сухого озоления основан на нагревании полимеров до высокой температуры при доступе воздуха. Сухое озоление производят в фарфоровых, кварцевых или платиновых тиглях. Температура озоления – это то значение, при котором происходит полная потеря массы исследуемого полимера, т.е. его полная деструкция)
- низкий коксовый остаток
- гидрофобность
- низкая стоимость полимера

По всем этим критериям подходят полистирол и полиметилметакрилат.

Полистирол.

Полистирол – продукт полимеризации стирола (винилбензола), термопластичный полимер линейной структуры (1):



(1)

$MM = 5 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^6$, $\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$, $T_p = 70^\circ\text{C}$, $T_d = 220^\circ\text{C}$. Растворяется в толуоле, пиридине, хлороформе, метиленхлориде, дихлорэтане, ацетоне и сложных эфирах. Стоек к щелочам, менее стоек к кислотам, особенно к серной. Гидрофобен [21, 22]. Полистирол является легкосгораемым веществом. Коксовое число равно нулю. На первой стадии горения полистирол плавится ($T_{пл} = 100-120^\circ\text{C}$), температура воспламенения колеблется в пределах $210 - 343^\circ\text{C}$, температура самовоспламенения — от 400 до 500°C . Полистирол горит коптящим желтым пламенем.

Полиметилметакрилат.

Полиметилметакрилат – карбоцепной полимер с боковыми полярными эфирными группами (2):



$MM = 10^5 - 10^6$, $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$, $T_p = 120^\circ\text{C}$, $T_d=250^\circ\text{C}$. Растворяется в хлорированных и ароматических углеводородах, ацетоне и прочих кетонах, сложных эфирах. Стоек к разбавленным кислотам и щелочам. Гидрофобен [21, 23]. Полиметилметакрилат— легкосгораемый материал, легко воспламеняется, горит ярким пламенем с выделением CO , CO_2 и с образованием мономера. При пиролизе полиметакрилата, вплоть до 300°C основным продуктом является мономер. Воспламеняемость полимера обусловлена главным образом горючестью мономера.

Немаловажным фактором является низкая стоимость промышленных полимеров. Стоимость промышленных полимеров приведена в таблице 1.

Таблица 1 - Стоимостные показатели полимеров [24]

Полимер	Средняя цена полимера, руб./кг
Полистирол	90
Полиметилметакрилат	115

Таким образом, для разработки технологии получения полимерных волокнистых материалов для отбора атмосферных радиоактивных аэрозолей, выбраны формовочные растворы на основе полистирола и полиметилметакрилата промышленных марок:

- Полистирол ПСМ-118 и ПСМ-115 (производство — украинский концерн «Стирол»)
- Полиметилметакрилат Дакрил-61(производство — ОАО «Дзержинское оргстекло»)

Для разработки промышленной технологии получения полимерных волокнистых материалов методом электроформования необходимо характеризовать полимеры по молекулярной массе и молекулярно-массовому распределению. Для определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения промышленных марок полистирола и полиметилакрилата был использован метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Образцы ПСМ-118, ПСМ-115, Дакрил-61 были приготовлены на основе тетрагидрофурана. Результаты ГПХ анализа представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты ГПХ анализа ПСМ-118, ПСМ-115 и Дакрил-61.

Марка ПС	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
ПСМ-118	224	105	2,12
ПСМ-115	251	48,6	5,15
Дакрил-61	96	49	1,96

1.4 Переработка полимеров в волокнистые материалы методом электроформования

Среди лабораторных и промышленных методов получения полимерных волокон и волокнистых структур на их основе процесс электроформования (ЭФВ-процесс, зарубежная терминология: electrospinning, electrospun) занимает особое место, отличаясь аппаратурной простотой и гибкостью технологического процесса.

По своему характеру и аппаратурному оформлению ЭФВ-процесс относится к «сухому» методу формования химических волокон, в котором деформация исходного полимерного раствора и последующий перенос отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого слоя осуществляется исключительно электрическими силами [25, 26].

Полимерный раствор поступает через капилляр и под действием электростатического поля капля раствора растягивается с образованием непрерывной струи. Внешний вид жидкой струи на выходе из капилляра представлен на рисунке 3, а принципиальная схема установки электроформования на рисунке 4.

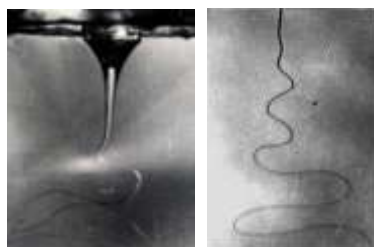


Рисунок 3 - Внешний вид жидкой струи на выходе из капилляра

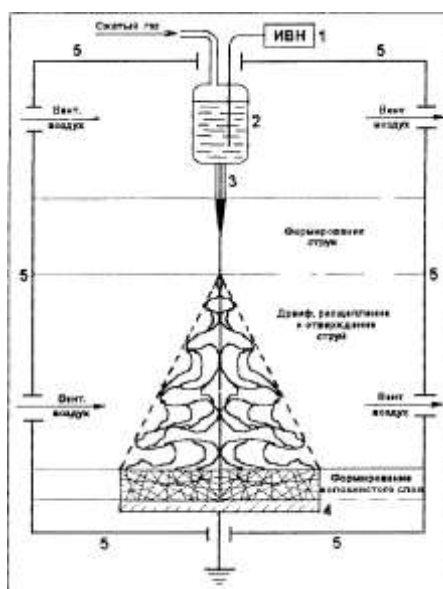


Рисунок 4 - Принципиальная схема установки ЭФВ-процесса

В процессе движения струи к противоположному электроду происходит испарение растворителя, в результате чего на коллектор попадает уже отвержденное волокно, в виде материала со стохастическим распределением волокон с диаметром получаемых волокон от нескольких нанометров до десятков микрометров.

1.4.1 Краткий анализ развития технологии получения полимерных волокнистых материалов методом электроформования в нашей стране и за рубежом

Практическая реализация ЭФВ-процесса была достигнута в 1938 году в СССР. В Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова в лаборатории аэрозолей, руководимой Н.А.Фуксом, Н.Д.Розенблюм и И.В.Петряновым-Соколовым, при попытке получить моодисперсные аэрозольные частицы из раствора нитроцеллюлозы в ацетоне неожиданно ученые натолкнулись на конкурирующий режим – генерация волокон, в котором истекающая из сопла жидкая струя вместо ожидаемого распада на капли успевала отверждаться, образуя непрерывное волокно с диаметром порядка несколько микрон и менее. Осаждаясь на заземленный электрод, непрерывное микроволокно образовывало достаточно прочный слой волокнистого материала с его объемной плотностью упаковки 2 – 5%.

Авторы этого "неудачного" эксперимента предположили и убедились в том, что полученный ими волокнистый слой представляет собой высокоэффективный противодымный фильтр. Изменив цель исследований, и, оптимизировав режим получения волокон, структуру и механические свойства волокнистого слоя, было разработано оборудование для промышленного метода получения волокнистых материалов. Из-за важности областей

применения волокнистых материалов, получаемых методом электроформования, процесс был засекречен в СССР почти на 60 лет. В 1939 году в г. Калининград (Тверь) создается первая промышленная установка для получения методом ЭФВ волокнистых фильтрующих материалов для армейского противогаза. Этот материал под названием БФ (боевой фильтр). С началом войны с Германией это производство перебазировали вглубь страны в Пермь. Фильтрующий материал ФП начали применять не только в индивидуальных противогазах, но и в системах и средствах коллективной химической и бактериологической защиты стационарных объектов и транспортных средств [27].

В 1968 году впервые в открытой печати были опубликованы сведения о материалах ФП [3]. В этой работе представлены основные сведения об выпускаемых промышленностью отечественных фильтрующих материалах ФП. С началом гонки ядерных вооружений материал ФП стал основой для средств защиты персонала атомных предприятий, армии и гражданского населения СССР от радиоактивных аэрозолей. Изначально материалы ФП стали использоваться в качестве высокоэффективных фильтрующих материалов для очистки воздуха и газов от аэрозолей.

На основе фильтрующих материалов ФП стали выпускаться фильтры тонкой очистки технологических газов, приточного воздуха и вентиляционных выбросов от радиоактивных аэрозолей, микроорганизмов и других взвешенных частиц; аналитические фильтры и фильтрующие ленты для аэрозольного мониторинга; сепарационные перегородки для никель-кадмиевых, серебряно-цинковых аккумуляторов; теплоизоляция в криогенных установках; звукозащита и т.д.

С расширением областей применения, соответственно расширяется ассортимент материалов ФП. В качестве волокнообразующих полимеров начали использовать фторопласт Ф-42, сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом, полиакрилонитрил, полисульфон, полиарилат, политрифторстирол, полиарилид и т.д.

После распада СССР некоторые заводы, использующие процесс электроформования, оказались на территории иностранных государств. Так, наиболее современное производство по этому процессу оказалось в г. Силламяэ (Эстония), а АО «Фильтр» оказалось в г. Серебрянск (Казахстан). Сразу после отделения Эстонии на производстве в г. Силламяэ оказались представители мировой корпорации "Donaldson Company" США, которые пробыли там около года. Следует отметить, что на протяжении более 20 лет производство в г. Силламяэ являлась главной экспериментальной базой НИФХИ им. Л.Я.Карпова. Там существовал экспериментальный конвеер (№6), на котором обрабатывались все новые изделия. Кроме того, на производстве в г. Силламяэ находились секретные диссертации, отчеты НИФХИ

им.Л.Я. Карпова. Важную роль играло то, что на производстве работали профессионалы в этой области. На производстве АО «Фильтр» г. Серебрянск (Казахстан) появились представители Японии, которые изучили процесс, обещая инвестиции. В 1996 году было принято решение о рассекречивании процесса электроформования в РФ.

Долгое время за рубежом научные исследования по методу электроформования относились к «экзотическим» методам и не находили промышленной реализации. С середины 90 гг. (после рассекречивания метода в РФ) в мире наблюдается экспоненциальный рост публикаций по электроформованию, как одному из эффективных методов получения материалов в области создания высокоэффективных фильтров. Работы в этом направлении ведут университеты, венчурные фирмы, корпорации в США, Южной Корее, Израиле, Китае, Чехии, Швейцарии, Турции и т.д. Применение таких материалов признано перспективным в микроэлектронике, фармацевтике, биотехнологии, в создании топливных элементов и т.д. По данным национального университета Сингапура в настоящее время работы в этом направлении ведут 143 университета, 55 исследовательских институтов. Результаты исследований по электроформованию публикуется в 670 научных изданий (43% – США, 15% – Южная Корея, 10% – Китай, 5% – Япония)[28]. Темпы роста публикаций по проблеме электроформования по годам (постер Seeram Ramakrishna «Global Challenges & Nanofibers» National University of Singapore) представлены на рисунке 5.

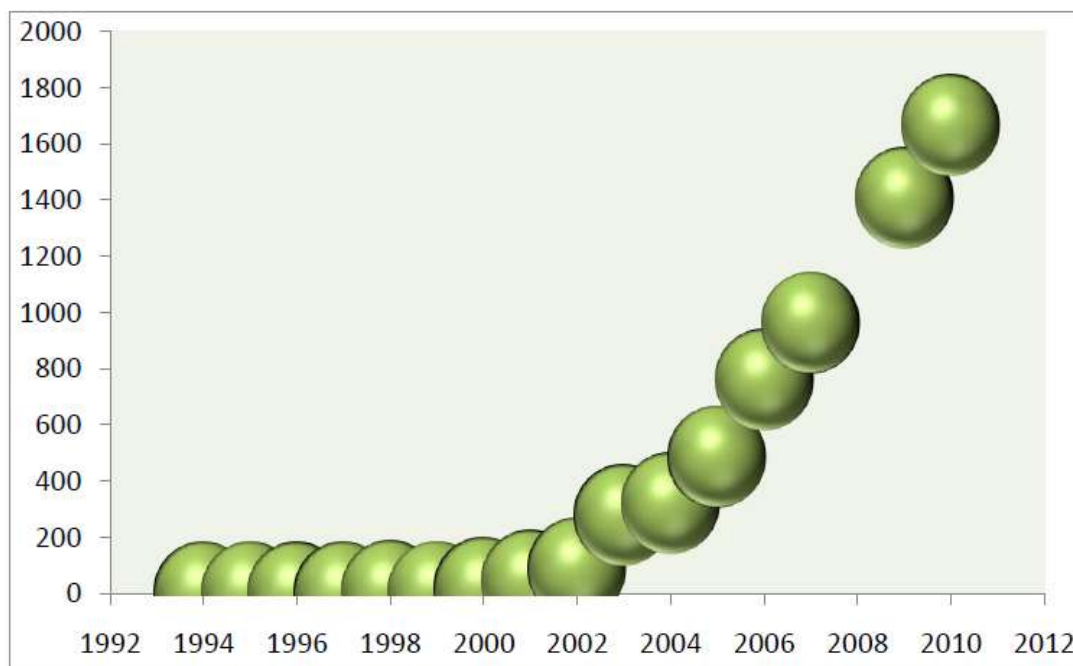


Рисунок 5 - Темпы роста публикаций по проблеме электроформования в мире

В настоящее время метод электроформования стал в мире одним из важнейших способов получения различных объектов для нанотехнологий. В 2007 году научно-исследовательское управление ВМС США (Office of Naval Research, IDA) и институт аэрокосмической промышленности и обороны США (Institute for Defense Analyses) подготовили глобальный анализ перспективных разработок в области нанотехнологий [29]. Под кластером № 71 отчета ADA461930 работы в области «electrospinning» признаны перспективными в области нанотехнологий.

1.4.1.1 Виды промышленных технологий процесса электроформования в СССР и РФ

В СССР и Российской Федерации существуют различные способы исполнения промышленных установок для электроформования.

В настоящее время существуют три разновидности промышленной технологии получения волокнистых материалов методом электроформования, различающихся способом подачи раствора в электрическое поле высокого напряжения [30]:

- Электрокапиллярный метод: полимерный раствор поступает через капилляр и под действием электростатического поля капля раствора растягивается с образованием непрерывной струи, в результате чего на осадительный электрод попадает уже отвержденное волокно.
- Электроаэродинамический метод: дополнительной силой к электростатическому полю для растяжения жидкой струи используется поток сжатого воздуха.
- Электроформование с поверхности электрода: процесс электроформования осуществляется подачей раствора полимера на вращающийся диск, который при срыве с краев диска в электростатическом поле образует струи раствора, переходящие в полимерные волокна.

На территории Российской Федерации, работают предприятия по производству материалов из микроволокон методом электроформования, основанные на этих трех разновидностях технологического оформления процесса:

- Электрокапиллярный метод - ОАО «Электростальский химико-механический завод», г. Электросталь [31].
- Электроаэродинамический метод - ОАО «Сорбент», г. Пермь [32].
- Электроформование с поверхности электрода – ОАО «Электростальский

химико-механический завод» и ОАО ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь [31, 33].

Электрокапиллярный метод.

Особенностью промышленного оформления электрокапиллярного метода была обдувка капилляров воздухом, насыщенным парами растворителя [34]. Это эффективное средство, предотвращающее засыхание полимерного раствора, затягиваемого силами поверхностного натяжения на боковую поверхность капилляра, что существенно повышает надежность и стабильность работы. Однако это заметно усложняет устройство капилляров, конструкцию капиллярного коллектора и технологическую схему процесса, а главное – существенно увеличивает расход растворителя и пожаро- и взрывоопасность процесса. В настоящее время наблюдается тенденция перехода на безобдувочные процессы за счет использования высококипящих растворителей и различных полимерных добавок в полимерный формовочный раствор. На рисунке 6 изображена конструкция единичного капилляра для промышленного получения волокнистых материалов электрокапиллярным методом [35]. Ее главным элементом является сменная конусная головка 1 с кольцевым выступом и двумя круглыми отверстиями на боковой поверхности с впаянным капилляром 2. Снизу уступ головки вставлен в полиэтиленовую трубку 3, соединенную с коллектором формовочного раствора 4, а верхний конец - в полиэтиленовую трубку 5, соединенную с коллектором паровоздушной смеси 6. Трубка 3 имеет боковое отверстие, позволяющее вытягивать трубку 5 наружу за кольцевой выступ головки для ее замены.

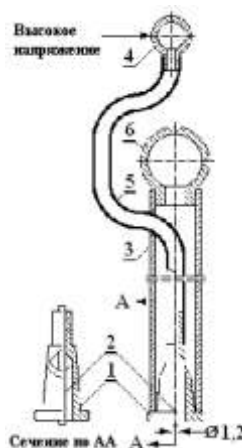


Рисунок 6 – Одноструйный полиэтиленовый капилляр со сменной конусной головкой

- 1 - конусная головка, 2 - капилляр, 5 - полиэтиленовая трубка для подачи раствора,
4 – растворный коллектор, 3 - полиэтиленовая трубка для подачи паровоздушной смеси,
6 - коллектор паровоздушной смеси

При параллельном подключении множества таких одноструйных капилляров (1 000 и более штук) к коллекторам формовочного раствора и паровоздушной образуется общий капиллярный коллектор. Производительность единичного капилляра электрокапиллярного метода составляет от 0,03 до 1 см³/мин [28].

Основные технологические функции осадительных электродов, на которых формируется полимерный волокнистый слой, заключаются в том, что они должны обеспечивать возможность безопасного съема готовой продукции без остановки процесса электроформования и возможность непрерывного двумерного перемещения относительно капилляров формовочного раствора. Выбор способа перемещения существенно влияет на конструкцию осадительного электрода. Одним из конструктивных решений являются барабанные осадительные электроды, которые совершают одновременно вращательные и поступательные движения. На рисунке 7 показано принципиальное устройство этих электродов и кинематическая схема такого перемещения.

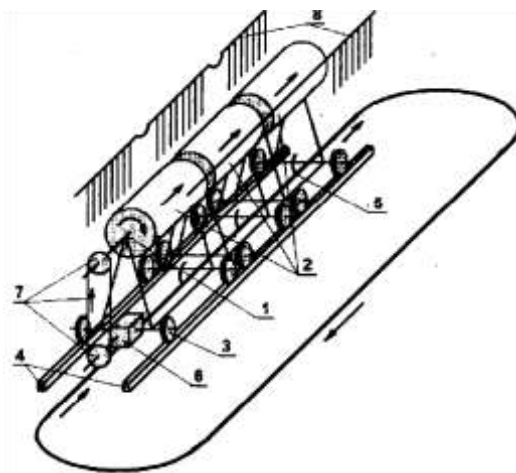


Рисунок 7 – Схема перемещения барабанных осадительных электродов относительно неподвижных капилляров

1 – вращающаяся опора, 2 – осадительный электрод, 3 – колесо тележки, 4 – направляющие, 5 – цепной транспортер с захватами тележек, 6 – редуктор, 7 – передача, 8 – капиллярные коллекторы

Барабанный осадительный электрод обладает двумя существенными преимуществами. Во-первых, получаемый на нем волокнистый слой имеет отклонения толщины и заданных функциональных и эксплуатационных свойств от средних обычно не более, чем 2 – 3%, а во-вторых, его можно использовать в единичном виде в установках малой производительности [28].

Электроаэродинамический метод.

Особенностью электроаэродинамического метода электроформования является то, что дополнительной силой к электростатическому полю для растяжения жидкой струи используется поток сжатого воздуха. На рисунке 8 изображена конструкция электроаэродинамического капилляра [35].

Формовочный раствор подается через капилляр 1 в закрученную кольцевым каналом 2 струю воздуха. Контргайка 3 позволяет изменять положение корпуса 4 и, тем самым, форму обдуваемой капилляр воздушной струи, которая выполняет двойную роль. Во-первых, она дробит вытекающий из капилляра формовочный раствор на множество струй, а, во-вторых, не позволяет ему затекать под действием сил поверхностного натяжения на внешнюю поверхность капилляра и при засыхании образовывать на нем наросты полимера.

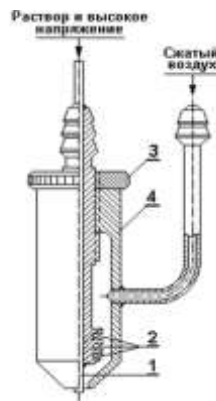


Рисунок 8 – Электроаэродинамический многоструйный капилляр

1 – капилляр, 2 – кольцевой канал, 3 - контргайка, 4 - корпус

Устойчивый режим работы такого капилляра обеспечивается при объемном соотношении формовочного раствора к воздуху 1:500. Его производительность в зависимости от размеров основных элементов, диаметров капилляра и сопла составляет от 1 до 20 см³/мин полимерного формовочного раствора, а число образуемых из него первичных струй - от 3 до 100 [35].

Электроформование с поверхности электрода.

Другой разновидностью электроформования с поверхности электрода является электроцентробежный метод. Его основной рабочий элемент представляет собой вращающуюся вокруг своей оси металлическую чашку-инжектор с острой кольцевой кромкой и центральным цилиндрическим каналом для подачи формовочного раствора [35]. Чашка-инжектор изображена на рисунке 9.

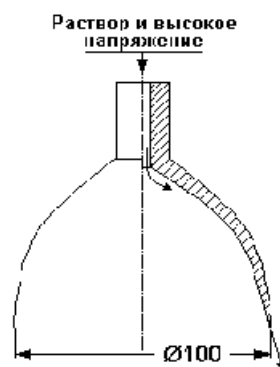


Рисунок 9 – Электроцентробежный многоструйный инжектор

Под действием центробежной силы раствор растекается сплошным слоем по внутренней поверхности чашки и, срываясь с ее кромки, генерирует множество струй, образуя из них в межэлектродном пространстве факел кольцевого поперечного сечения. Вращение чашки-инжектора осуществляется электродвигателем через изолированный вал. Производительность по полимерному формовочному раствору такого многоструйного инжектора достигается 100 см³/мин [28].

1.4.1.2. Промышленные технологии процесса электроформования за рубежом

Следует отметить, что за рубежом до 90 гг. работы по электроформованию не были реализованы в промышленном масштабе.

В конце 90-х годов промышленный процесс получения волокнистых материалов методом электроформования запустила фирма Donaldson Company Inc. [36]. В 2007 году мощность производства достигла 10 000 кв.м в день [37].

Одним из ведущих мировых промышленных производителей нановолокнистых фильтрующих материалов методом электроформования является DONALDSON COMPANY. Аэрозольные и жидкостные фильтры DONALDSON COMPANY используются в микроэлектронике, энергетике, системах водоснабжения, очистке сжатого воздуха, промышленных компрессорах, для тяжелых грузовиков и легковых автомобилей, фармацевтике, биотехнологии, в создании топливных элементов и т.д. DONALDSON COMPANY является основным поставщиком аэрозольных фильтров вооруженным силам США (авиация, космонавтика, бронетанковые части, ВМФ). Аэрозольные фильтры этой компании стоят на самолетах B52, C17, на вертолетах, в том числе, на новом вертолете «Белл – 417» и разведывательном вертолете ARH BBC США. В гражданской авиации аэрозольные фильтры DONALDSON COMPANY используются на Боингах, Эрбасах, поршневых самолетах и

гражданских вертолетах. В сухопутных войсках США фильтры этой компании используются как на военных автомобилях и грузовиках, так и в танках M1 Abrams [28].

Большинство фирм, занимающихся промышленным производством волокнистых материалов методом электроформования, не раскрывают технологические особенности промышленной технологии процесса. Это относится и к компании Donaldson, что связано с потреблением ее продукции ВПК США. Однако по косвенным данным можно судить, что промышленная технология процесса электроформования компании Donaldson использует процесс электроформования с поверхности электрода. Ряд патентов компании Donaldson Company международных и Российских указывают на этот факт [38]. Так, например, на рисунке 10 показан следующий процесс, описанный в патенте №2274482 RU. Через полый вращающийся шток (43) поступает на связанный с ним диск (42) с отверстиями (44) полимерный раствор к которому подведено напряжение. В качестве осадительного электрода используется металлическая лента (60). Осаждение волокон происходит на вспомогательную подложку (70) [30].

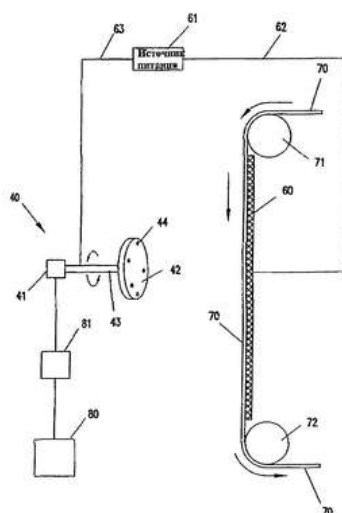


Рисунок 10 - Установка электроформования компании Donaldson Company

Компания Finetex Technology (Южная Корея) [39] выпускает волокнистые материалы методом электроформования в промышленном масштабе. Компания Finetex Technology возникла на основе исследовательского проекта корейского университета, имеет в настоящее время три линии промышленного производства нановолоконных нетканых материалов методом электроформования, работающие на Филиппинах; каждая из них производит около восьми миллионов квадратных метров нановолоконного полотна в год. Товарные продукты, поставляемые Finetex Technology, производятся преимущественно из полиамида 6.6. Компания Finetex производит полотно либо в виде рулонов с шириной до 1,6 метра и длиной до 500

метров, либо в виде слоев нановолокон, добавляемых к другим материалам.

Рынки сбыта продукции состоят из четырех основных групп [28]:

- рынок фильтрующих материалов;
- рынок продуктов технического текстиля, таких как защитная одежда, медицинские повязки для ран и тампоны;
- сепараторы для аккумуляторных батарей;
- материалы для суперконденсаторов

Finetex Technology также не раскрывает промышленную технологию получения волокнистых материалов методом электроформования.

Фирма Elmarco (Чехия) разработала технологию электроформования с поверхности электрода – Nanospider и оборудование для осуществления этого процесса [40]. Особенностью электроформования волокон по технологии Nanospider является отсутствие дозирующих прядильных элементов. Электроформование осуществляется с поверхности специального барабана, представленного на рисунке 11, который непрерывно омывается прядильным раствором или расплавом. Процесс электроформования нановолокон в электростатическом поле идет снизу вверх на горизонтальный заземленный осадительный электрод-транспортер.



Рисунок 11 – Единичный многоструйный капилляр фирмы Elmarco

Это позволяет электрическому полю самопроизвольно регулировать количество и взаимное расположение струй наиболее оптимальным образом. Исчезает опасность засорения или засыхания прядильных элементов, упрощается процесс регулирования процесса электроформования. Эти преимущества позволяют использовать технологию Nanospider в безобслуживаемых непрерывных линиях производства нановолокнистых материалов с большой

производительностью.

В 2006 году Фирмой Elmarco была продана первая промышленная установка в США [28].

1.4.2 Анализ зарубежных работ по переработке полистирола и полиметилметакрилата в волокнистые материалы методом электроформования

В настоящее время за рубежом промышленно не выпускаются волокнистые материалы из формовочных растворов полистирола и полиметилметакрилата из-за низких потребительских свойств этих материалов. Однако, исследовательские лаборатории постоянно работают над этими полимерами.

Работы зарубежных исследователей можно разделить по трем основным направлениям. Это изучение процесса электроформования из формовочных растворов полистирола и полиметилметакрилата; исследования по влиянию остаточного поверхностного заряда на фильтрующие свойства материалов из этих полимеров, т.к. полистирол и полиметилметакрилат обладают высокой способностью удерживать высокий электростатический заряд на волокне и исследования по влиянию различных добавок в формовочные растворы полимеров и модификация полимеров в волокне.

В работе [41] рассматривалось получение полистирольных волокон из формовочных растворов в трех растворителях: диметилформамиде, тетрагидрофуране и хлороформе. Целью исследования было изучение влияния управляющих параметров процесса электроформования на морфологические изменения конуса Тейлора и струи до ее поворота из-за сопротивления воздуха, а также на диаметр и двулучепреломление полученного волокна. Оба параметра: диаметр струи и диаметр волокна были сокращены из обработки переменных, а решение искали в области объемного расхода формовочного раствора, приложенного напряжения на установку электроформования и рабочего расстояния между капилляром и осадительным электродом. Было обнаружено, что диаметр волокна увеличивался с увеличением объемного расхода формовочного раствора по степенному закону. Поверхностное натяжение формовочного раствора: полистирол-тетрагидрофуран остается постоянной ($\sim 24,2$ дин/см) независимо от концентрации полистирола и концентрации солей. Был сделан вывод, что растворитель, обладающий более высокой летучестью и высокой проводимостью является наиболее оптимальным для процесса электроформования.

В работе [42] были проведены исследования по влиянию влажности на образование волокон из растворов полистирола в смеси растворителей, а так же влияние влажности на

образование пор на этих же волокнах. На рисунке 12 представлены фотографии волокон из полистирола, полученные при разных относительных влажностях.

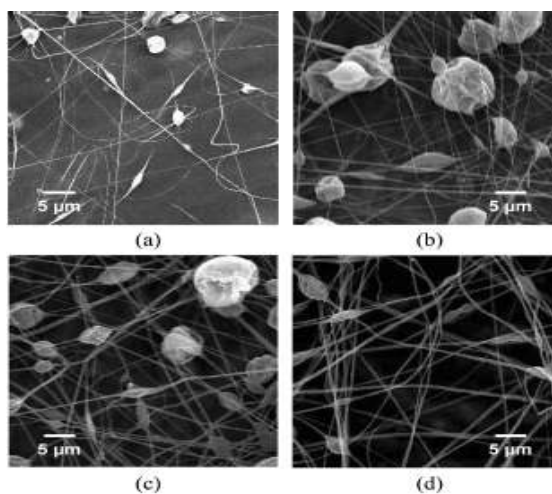


Рисунок 12 – Волокна, полученные из 7% раствора полистирола в смеси тетрагидрофурана/диметилформамида в соотношении 60/40 и относительной влажностью:
a – 10%, b – 30%, c – 50%, d – 70%

Можно отчетливо видеть образование «груш» на волокнах в зависимости от влажности.

Результаты исследования влияния влажности на образование пор на волокнах представлены на рисунке 13. Из фотографий видно, что при относительной влажности 10 % на волокне не наблюдается пор. Исследования показали, что образование пор начинается с относительной влажности 25 %.

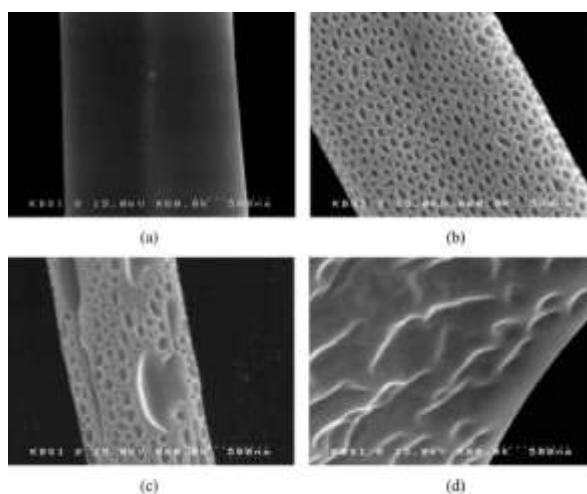


Рисунок 13 – Волокна, полученные из 16% раствора полистирола в тетрагидрофуране при относительной влажности:
a – 10%, b – 30%, c – 50%, d – 70%

В работе [43] также было исследовано влияние относительной влажности и молекулярной массы полистирола на поверхность электроформованных волокон. Влияние различной относительной влажности и молекулярный вес полистирола на поверхности электроформованных полистирольных волокон были изучены с помощью оптической микроскопии, полевой эмиссией сканирующей электронной микроскопии (FESEM) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) в сочетании с анализом изображений. Формовочный раствор состоял из полистирола и тетрагидрофурана (ТГФ) 35% массовой концентрацией. Молекулярный вес полистирола был 31 600, 171 000, 190 000, и 560 000 г / моль. Полидисперсность (индекс PDI) полимеров был следующим: 1,09; 1,04; 3,00 и 1,04 соответственно. Было показано, что количество влаги в воздухе влияет на морфологию поверхности электроформованных полистирольных волокон из ТГФ. Электроформование в атмосфере менее 25 % относительной влаги приводит к гладким волокнам без каких-либо особенностей поверхности. Когда влажность выше 30%, поры начинают образовываться на поверхности волокна. Увеличение количества влаги вызывает увеличение количества пор на поверхности, диаметр поры и распределение пор по размерам.

В работе [44] проводились исследования по влиянию свойств полимер / растворитель из полистирола и полиметилметакрилата на морфологию поверхности волокна. Авторы заявляют, что они способны производить полимерные волокна с высокой удельной поверхностью путем введения микро- и наноструктурированных поверхностных структур, которые были названы «пористые» морфологии. Нанопоры в волокне варьировались в диапазоне от 20-350 нм до больших, около 1 мкм. Увеличение площади поверхности полимерных волокон сопоставляют с высокой летучестью растворителей. Морфология поверхности волокна была исследована с использованием оптической микроскопии, полевой эмиссией сканирующего электронного микроскопии (FESEM), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (AFM).

В работе [45] были исследованы формовочные растворы полистирола ($M_n=170$ кг/моль $M_w=350$ кг/моль) и диметилформамида при относительной влажности 35%. Также велись исследования по влиянию остаточного поверхностного заряда на фильтрующие свойства материалов различных полимеров.

Авторами работы [46] было проведено экспериментальное сравнение полимеров: полиэтиленоксида (ПЭО), поликапролактона (ПКЛ, сложный полиэфир), поликарбоната (ПК) и полистирола (ПС) и других, полученных методом электроформования. Электрические свойства полученных волокон из этих полимеров были описаны потенциальным зарядом и скоростью уменьшения заряда.

Растворы для получения волокон из ПК, ПКЛ и ПС с концентрацией 15 % растворялись в диметилформамиде/тетрагидрофуране в соотношении 50/50.

Наибольший заряд был зафиксирован на материале из полистирола – около +250 В при подаче на раствор положительного напряжения +10 кВ и около -230 В при подаче на раствор – 10 кВ. Волокнистый материал из поликапролактона уступает полистирольному и заряжается при +12 кВ до +190 В, а при - 12 кВ – до - 210 В. Различие в степени заряжаемости при смене полярности для этих полимеров связано с их химическим строением.

Кроме того при определенных условиях воздействия полем на процесс электроформования можно получать очень пушистую структуру материала даже из полимеров, не сохраняющих остаточный заряд, например ПЭО. В качестве преимущества нановолокон перед заряженными мультблауном и иглопробивным материалом авторы отмечают способность фильтрующих материалов из них противостоять разряжающей способности масляных аэрозолей и показывать постоянно высокую эффективность улавливания.

В дальнейших работах [47, 48] авторами был дополнительно применен ионизирующий вентилятор SIMCO® для нейтрализации зарядов в волокнах во время их движения между соплом и приемным коллектором в процессе электроформования. Для исследования эффективности фильтрации использовался тестер TSI 8130 с аэрозолем NaCl размером 0,067 мкм при линейной скорости 5,3 см/с.

На рисунке 14 показано как снижается значение потенциала заряда на волокнистых материалах для неполярных полимеров в зависимости от полярности напряжения, подаваемого на формовочный раствор.

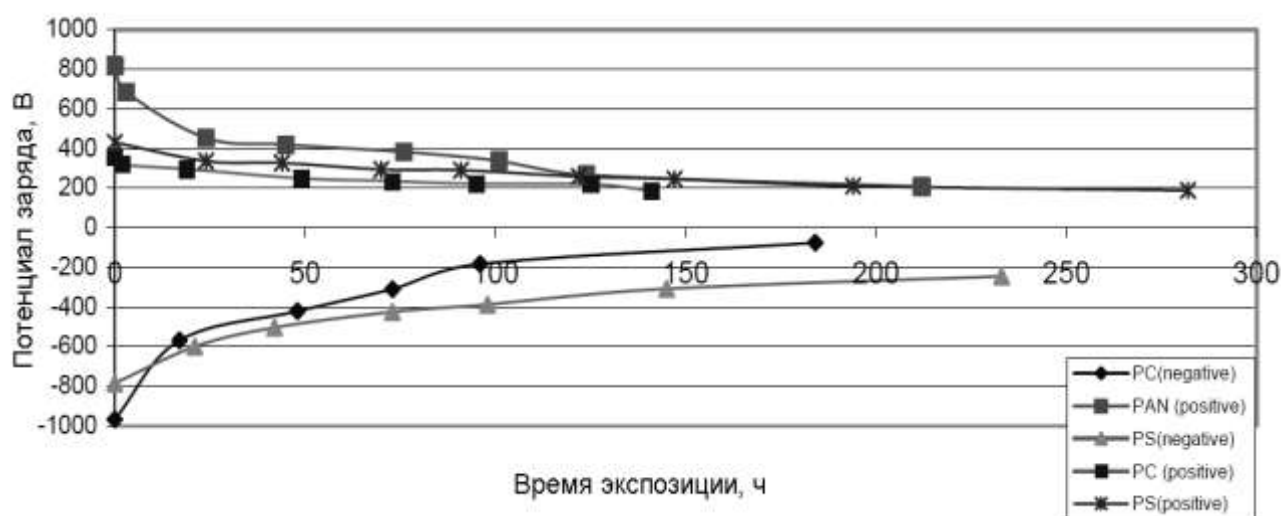


Рисунок 14 – Снижение потенциала заряда на волокнистых материалах из различных полимеров с течением времени

Видно, что наиболее стойким зарядом обладает волокнистый материал из полистирола. Также, можно отметить, что положительный заряд лучше сохраняется, чем отрицательный. Изначально самый высокий положительный потенциал накапливается на волокнах из полиакрилонитрила. Заряд на полярных полимерах (полиамид-66, ПЭО, ПУ) не превышал 10 В. Это означает, что полярные материалы имеют высокую степень содержания влаги и становятся более проводящими, что приводит к снижению остаточного электростатического заряда. При электроформовании из трех капилляров на приемном электроде-барабане формируются три отдельные полосы, связанные с отталкиванием одноименно заряженных волокон, получающихся из соседних капилляров. При использовании ионизирующего вентилятора произошло значительное выравнивание волокнистого слоя, однако, предполагается, что более мощный ионизатор способен усилить эффект. Влияние ионизатора на заряд и характер его стекания с волокон из полистирола экспериментально не выявлено. Ионизированные волокна укладываются на коллектор более концентрировано. Это показано на рисунке 15.



Рисунок 15 – Влияние ионизатора (внизу с ионизатором,верху – без ионизатора) на концентрированность волокон из полистирола на осадительном электроде

Также было установлено, что наложение биполярно заряженных слоев полистирольных волокон не приводит к снижению стекания заряда с материала. Предполагалось, что из-за взаимного притяжения зарядов в биполярном материале время стекания заряда увеличится.

При формовании из двух дозирующих капилляров с различным потенциалом волокна из ПС притягивались к волокнам из ПК, что приводило к образованию структур подобных жгутам. При формовании этих же полимерных растворов с одинаковым знаком потенциала волокна из ПК концентрировались на значительно меньшей области, чем волокна из ПАН, при этом

области эти не пересекались. Это объясняется тем, что волокна из ПАН имели диаметр 0,24 мкм, а волокна из ПК 1,1 мкм, т.е. обладали большей плотностью заряда, что приводило к их большему рассеянию, как и в случае с полиамидом.

Эффективность фильтрации положительно заряженных волокон из ПС была 42,1%, отрицательно заряженных - 31,7%, а для отрицательно заряженных волокон, полученных на положительно заряженные волокна составила 37,3%, при том же весе тканей при перепаде давления 0,3 мм Н₂О. Это свидетельствует о том, что частицы NaCl имеют отрицательный заряд, так как положительно заряженные волокна обладали более высокой степенью фильтрации, чем отрицательно заряженные волокна. Эти результаты также доказывают, что комбинированный материал из положительных и отрицательных волокон имеет как положительные, так и отрицательные заряды. Аналогичные биполярные материалы обычно имеют более высокую эффективность фильтрации по нейтральным частицам.

Для увеличения эффекта статического заряда на волокнах, полученных электроформованием, авторы работ [49, 50] предлагают создание бикомпонентных волокон из ПС и ПАН, а также бикомпонентных и биполярных материалов из волокон ПС и ПАН. Формование осуществляется из двух растворов, подаваемых в один капилляр. ПС был выбран, так как он обладает высоким электрическим сопротивлением, а ПАН может накапливать высокий отрицательный заряд под воздействием трибоэлектризации. Получения таких бикомпонентных волокон и схема установки приведена в статье [51] и на рисунке 16.

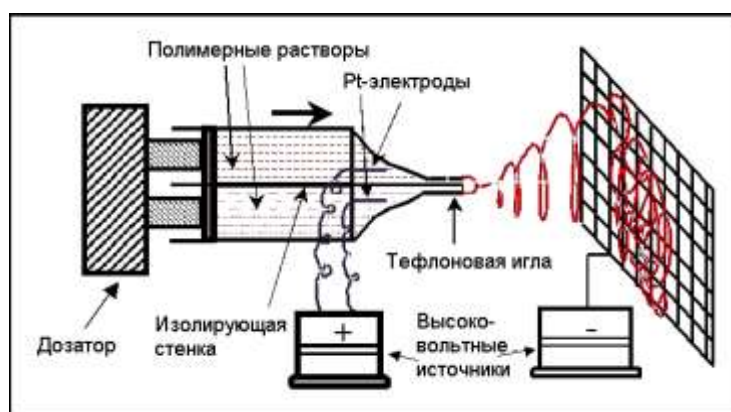


Рисунок 16 – Схема установки по электроформованию бикомпонентных волокон

ПАН с $M_w=135000$ растворяли в диметилформамиде до концентрации 10% мас. ПС с $M_w=180000$ растворяли в смеси метиленхлорид / диметилформамид (90/10 по массе) при 15% мас. Для того, чтобы сравнить зарядки и результаты фильтрации среди этих образцов, общая толщина слоя поддерживалась постоянной с использованием одинакового объемного расхода и

времени формования для каждого слоя. ПАН волокна (приблизительно 300-700 мкм в диаметре) оказались значительно меньше, чем волокна ПС (примерно 1-5 мкм в диаметре). Бикомпонентные ПС/ПАН волокна, лежащие на больших волокнах подложки из спанбонда и по диаметру аналогичные ПС волокнам, показаны на рисунке 17.

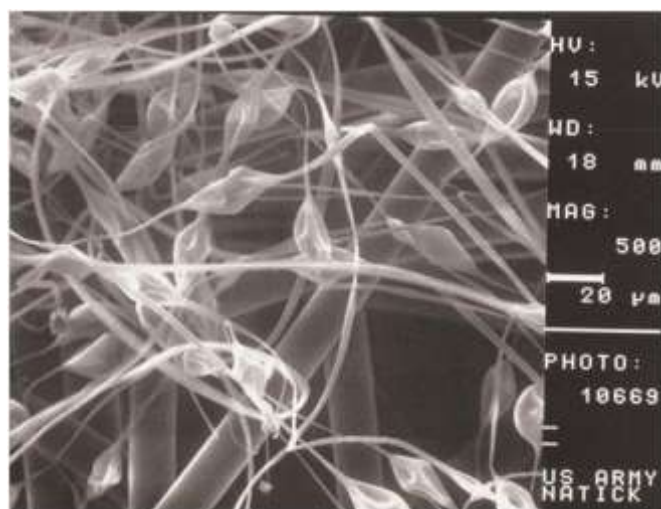


Рисунок 17 – Микрофотография бикомпонентных волокон ПС/ПАН

Очень высокие начальные потенциалы поверхностного заряда от 1500 до 2500 В были измерены для всех конструкций волокнистых материалов и композитов. Стеkanie заряда измеряли после 20 часов и после трех месяцев хранения на воздухе. По результатам исследований нет очевидных тенденций - отрицательно заряженные поверхности не удерживают больше заряда, чем положительно заряженные поверхности. Увеличение количества заряженных слоев (в многослойную конструкцию) не стабилизирует заряда с течением времени. Так, несколько слоев и бикомпонентные материалы, потеряли заряд, так же как и отдельные слои волокон. Однако, образцы, содержащие два слоя либо ПС (+) / ПАН (-) или ПАН (+) / ПС (-), показали способность сохранять заряд в течение 20-часового периода. За трехмесячный период вылеживания большинство образцов потеряли все остаточные заряды поверхности (ниже 50 вольт не являются значимыми). Тем не менее, три образца показали необычное удержание заряда за этот длительный период удержания: ПАН (+), ПС (-) / ПАН (+) и ПС+ПАН (-). Однако, эти показатели стабильного заряда образцов не означают какой-либо тенденции или характеристики в отношении полярности поверхностного заряда и др. Результаты стекания статических зарядов с волокон с течением времени для различных композиций волокнистых материалов представлены на рисунке 18.

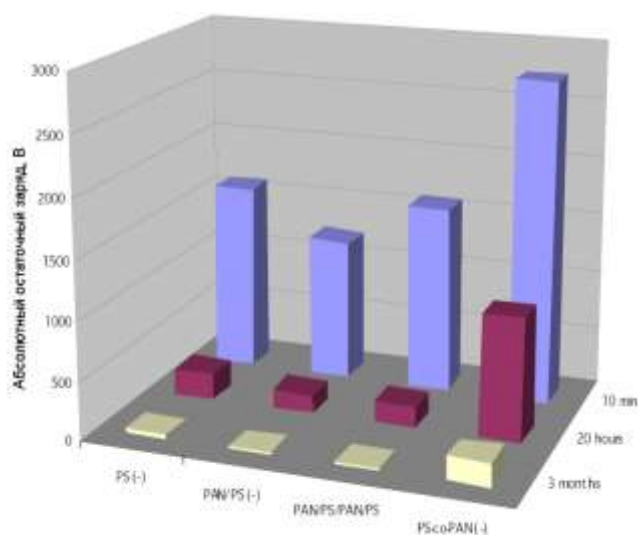


Рисунок 18 – Стеkanie статических зарядов с волокон с течением времени для различных композиций волокнистых материалов

В случае однослойной ПАН (+) и двухслойной системы ПС/ПАН (+) положительно заряженные однослойные и положительно заряженные двухслойные системы сохраняют очень высокий потенциал поверхностного заряда после трех месяцев. Отрицательная бикомпонентная ПС+ПАН (-) система сохранила 14% заряда; положительный ПАН (+) материал сохранил 11%, а положительная двухслойная ПС / ПАН (+) система сохранила 25% своего заряда. Все другие образцы потеряли более 90% своего первоначального поверхностного заряда после трех месяцев.

На рисунке 19 прослеживается четкая тенденция эффективности фильтрации волокнистыми материалами в зависимости от величины поверхностного заряда на их волокнах.

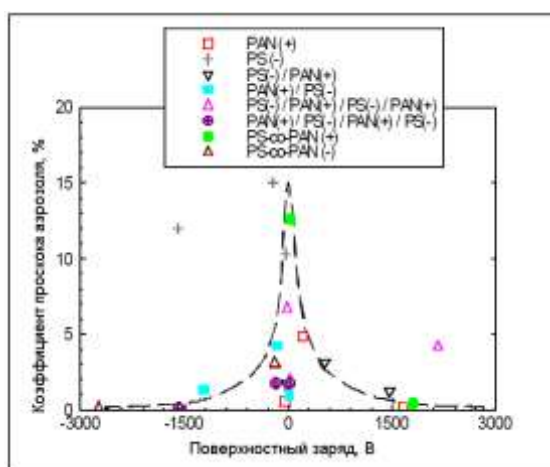


Рисунок 19 – Фильтрующие свойства волокнистых материалов в зависимости от величины поверхностного заряда на волокнах

Следует отметить, что поскольку диаметр волокон в волокнистых материалах из ПС и ПАН значительно отличался, результаты по фильтрующим свойствам образцов служат только для общей иллюстрации влияния заряда на фильтрацию. Однако, результаты, приведенные авторами, показывают, что, например, волокнистый материал из ПАН (+) изменился и после трех месяцев увеличил коэффициент проскока в 34 раза, а бикомпонентный материал ПС / ПАН (+) – в 20 раз, тогда как материал из ПС (-) – всего в 1,3 раза, а материал из послойной смеси ПС (-) / ПАН (+) – в 2,6 раза.

По результатам исследований авторы считают, что в отличие от традиционных нетканых материалов нановолокнистые материалы показывают слабое влияние заряда на эффективность фильтрации, т.к. большую роль играют структура материала и диаметр волокон. Исследования продемонстрировали, что в результате электроформования могут возникнуть чрезвычайно высокие заряды на поверхности волокна, и эти заряды стекают незначительно в течение 20 часов, но не сохраняются в течение трех месяцев, хотя было установлено несколько исключений с длительным периодом удержания заряда.

В работах [52, 53] делается вывод что при обработке коронным разрядом нет существенного влияния поверхностного заряда на эффективность фильтрации волокнистых материалов из различных полимеров, сформованных на бумажную подложку. Полярные полимеры, такие как, например, полиуретан, не набирают хорошо и не удерживают заряд. В случае полиуретановых волокон (ТПУ волокон) небольшой уровень поверхностного заряда был получен коронным разрядом, что дало 83%-ное улучшение эффективности фильтрации. Если же использовалась подложка из полипропиленового спанбонда, то после коронной зарядки может быть получен чрезвычайно высокий заряд, в результате чего достигалось 100%-ное улучшение эффективности фильтрации.

Таким образом, на основании анализа исследовательских работ, проведенных в области электростатической зарядки нановолокнистых материалов, полученных методом электроформования с целью повышения эффективности фильтрации, можно сделать следующие выводы:

- Среди нановолокнистых материалов, накапливающих в процессе электроформования наибольший электростатический заряд, наилучшие результаты показали полистирол и бикомпонентный материал из полистирола и полиакрилонитрила.
- Однозначно установлено влияние на эффективность фильтрации электростатического заряда волокон. В некоторых случаях коэффициент проскока уменьшается более, чем в 30 раз за счет вклада электростатического

механизма фильтрации.

- Результаты исследований показывают, что в отличие от традиционных нетканых материалов, нановолокнистые материалы показывают более слабое влияние заряда на эффективность фильтрации, так как наибольшую роль играет структура материала и диаметр волокон. Это связано в первую очередь с большей плотностью упаковки нановолокон и, как следствие, с малой толщиной материала.

Также велись исследования по влиянию различных добавок в формовочные растворы полистирола и полиметилметакрилата или химическая модификация этих полимеров в волокне.

Так, например, в Институте Химической Технологии (Чехия), проводились исследования по улучшению фильтрующих свойств волокнистых материалов из полистирола за счет сульфирования [54]. Проводились исследования волокнистых материалов, полученных из сополимеров [55, 56, 57]. Однако, анализ этих исследований не входит в рамки задач, поставленных в этой работе.

1.4.3 Анализ отечественных работ по переработке полистирола и полиметилметакрилата в волокнистые материалы методом электроформования

На протяжении 1960-1990 г.г. проводились исследования по разработке технологии получения полимерных волокнистых материалов из полистирола и полиметилметакрилата взамен хлорированного поливинилхлорида — самого массового полимера, применяемого в промышленной технологии. Преимущества этих полимеров виделось, прежде всего, в их дешевизне и повышении фильтрующих свойств за счет высокого электростатического заряда и его сохранении на волокне. Были попытки разработать фильтрующий волокнистый материал для изготовления респираторов — самого массового изделия, которое потребляла страна. Этот материал состоял из волокон полистирола или смеси полистирольных волокон и волокон из хлорированного поливинилхлорида диаметром около 1,5 мкм [58, 59]. Были выпущены опытно-промышленные партии материала под названием ФПС-15-1,7 с диаметром волокон 1,5 мкм. Формовочный раствор состоял из полистирола и дихлорэтана (5-13 % полистирола по массе). Также были выпущены опытно-промышленные партии материала под названиями ФПМСН-70-0,5, ФПМСН-15-1,5 с диаметрами волокон 7 и 1,5 мкм соответственно, из сополимера стирола, метилметакрилата и акрилонитрила. Формовочный раствор состоял из сополимера и смеси дихлорэтана и бутилацетата 10:1 (5-13 % сополимера по массе). Так же были выпущены опытные партии материала под названием ФПМ-70-0,5, ФПМ-15-1,5 с

диаметрами волокон 7 и 1,5 мкм соответственно, из полиметилметакрилата. Формовочный раствор состоял из полиметилметакрилата и дихлорэтана (4-9 % полиметилметакрилата по массе) [35]. Однако из-за низких физико-механических свойств волокнистого слоя эти материалы не были внедрены в промышленность. Например, материал ФПС-15-1,7 имеет разрывную длину не более 100 м и удлинение при разрыве 20 %.

Другим направлением исследований в области получения волокнистых материалов из полистирола и полиметилметакрилата стала организация промышленного производства на основе безобдувочного процесса электроформования, что значительно облегчает экологическую обстановку производства, в особенности по растворителю дихлорэтана. Был реализован процесс без применения паровоздушной обдувочной смеси в опытном масштабе из формовочного раствора полистирола, в который вводили дополнительно небольшое количество высокомолекулярного полиметилакрилата до 1% по массе исходного полимера. Однако, эта технология также не была внедрена в промышленность из-за низких физико-механических свойств волокнистого слоя. [34, 60].

Как было показано в п. 1.4.1 в 1996 году было принято решение о рассекречивании процесса электроформования в РФ. Однако, к большому сожалению, мы не можем подробно остановиться на особенностях получения полимерных волокнистых материалов из полистирола и полиметилметакрилата из-за их частичной утери материалов (отчеты сданы в архив).

Таким образом, снова возникла необходимость разработки технологии получения полимерных волокнистых материалов из полистирола и полиметилметакрилата, но уже под другую научную и практическую задачу – получение фильтрующих нетканых материалов для низкоуровневого радиоактивного мониторинга атмосферы. Причем научный вопрос стоит не только в простой замене полимеров с низкой температурой деструкции, но и в совершенствовании структуры волокнистых материалов, способных обеспечить высокие характеристики изделий, которые функционируют на радионуклидных станциях, ведущих постоянные наблюдения за радиационной обстановкой в Российской Федерации.

1.5 Особенности разработки структуры полимерных волокнистых материалов для низкоуровневого радиоактивного мониторинга атмосферы

Разработка технологии получения полимерных волокнистых материалов для низкоуровневого радиоактивного мониторинга атмосферы неразрывно связана с теорией улавливания аэрозолей волокнистыми фильтрами, поэтому следует остановиться на этих закономерностях.

Аэрозолем называется дисперсная система с газообразной средой и с твердой или жидкой дисперсной фазой [61]. Таким образом, под аэрозолем обычно подразумевают взвесь твердых или жидких частиц в воздухе. Существует два основных механизма генерации аэрозолей: конденсация и диспергирование (дробление). Как правило, реальный аэрозоль образуется в результате совместного действия обоих механизмов. К аэрозолям относятся весьма разнообразные объекты, одновременно имеющие и свои особые названия: пыль, дым, туман, мгла, смог, дымка.

Аэрозоли классифицируют также по степени однородности. Монодисперсные аэрозоли состоят из частиц одного размера, а полидисперсные содержат частицы разных размеров. Аэрозоль называется гомогенным, если его дисперсная фаза химически однородна. В гетерогенных аэрозолях обнаруживают частицы разнообразного химического состава [61]. Генераторов естественных аэрозолей множество, но основными являются мировой океан (солевые частицы), вулканы (вулканическая пыль), лесные пожары (продукты горения древесины). Их общий вклад составляет до 600 Мт в год. Благодаря эрозии и ветровому подъему в атмосферу поступают частицы почвы и горных пород до 500 Мт в год. Также образуются и природные газовые выбросы сульфатов, аммониевых солей, нитратов в количестве до 900 Мт в год. Растительный покров Земли ежегодно добавляет от 75 до 200 Мт аэрозольных частиц из углеводородов [62].

За счет эмиссии антропогенных аэрозольных частиц от 10 до 90 Мт попадает в атмосферу. Кроме того, из газовых выбросов SO_2 и NO_x образуется от 160 до 240 Мт аэрозольных частиц, содержащих сульфаты и нитраты [63].

К особому классу следует отнести так называемые радиоактивные аэрозоли. Аэрозоль называют радиоактивным, если его дисперсная фаза содержит радиоактивные вещества. Радиоактивный изотоп вследствие нестабильности атомного ядра испытывает превращения, в результате которых образуется дочерний изотоп. Он может быть как стабильным, так и радиоактивным. Массовый вклад радиоактивных аэрозолей в общую картину ничтожно мал. При аварии на Чернобыльской АЭС 1986 года в атмосферу было выброшено 2,7 МКи (1017 Бк) ^{137}Cs , что соответствует всего 30 кг данного изотопа. Тем не менее, такое малое количество радиоактивного вещества загрязнило не только прилегающие территории вокруг атомной станции, но и практически все Северное полушарие [64].

В России для обеспечения безопасности человека при всех условиях воздействия на него ионизирующего излучения искусственного или природного происхождения введены «Нормы радиационной безопасности» [65]. Данный документ регламентирует требования Федерального закона «О радиационной безопасности населения» в форме основных пределов доз,

допустимых уровней воздействия ионизирующего излучения и других требований по ограничению облучения человека.

Основной закон фильтрации, впервые сформулированный Лэнгмюром [66], утверждает, что количество монодисперсных частиц, уловленных слоем толщиной δx , пропорционально толщине слоя и количеству частиц перед фильтром N_0 . Из этого следует, что

$$K = e^{-\gamma \delta x} \quad (3)$$

где γ – коэффициент пропорциональности (коэффициент фильтрации), зависящий от свойств частиц, среды и фильтра. Очевидно, что при фиксированной скорости потока через фильтр перепад давления на нем прямо пропорционален толщине слоя: $\Delta P = k \delta x$. Отношение логарифма проскока к перепаду давления, взятое с обратным знаком, не зависит от толщины фильтра и характеризует его способность к улавливанию аэрозолей:

$$q_F = -\frac{\text{Log}(K)}{\Delta p} \quad (4)$$

Чем выше величина q_F , называемая качеством фильтра или коэффициентом фильтрующего действия, тем лучше фильтр. Иначе говоря, тем меньшей толщины фильтрующий слой необходим для обеспечения заданной эффективности улавливания. Величина q_F зависит от свойств частиц и фильтра. Отношение $K = N/N_0$ называется проскоком через фильтр. Величина $E = 1 - K$ называется эффективностью фильтра.

Так как фильтр оказывает сопротивление газовому потоку, давление за фильтром меньше давления перед ним на величину ΔP . Эту величину называют перепадом давления на фильтре. Величина перепада давления зависит, помимо других параметров, от скорости газового потока v . Перепад давления, измеренный при скорости потока 1 см/с, называется стандартным сопротивлением фильтра [3].

В настоящее время для нетканых фильтрующих материалов наиболее достоверной методикой расчета считается метод Кирша-Стечкиной-Фукса, в основе которого лежит «веерная» модель фильтра [67]. Эта модель может быть принята за идеальный однородный фильтр. Модель позволяет прогнозировать эффективность волокнистого фильтра при задании спектра частиц и ряда характеристик фильтрующего материала.

Данная модель показана на рисунке 20 и представляет собой конечное число плоских нормальных потоку газа параллельных слоев круглых волокон, в которых последние также параллельны и расположены на равных расстояниях.

В качестве случайного параметра здесь используется не равный нулю и не связанный с

плотностью упаковки волокон угол поворота между этими слоями. Обладая некоторым случайным, но строго контролируемым характером микроструктуры, такая модель фильтра позволяет рассчитывать его гидродинамическое сопротивление и проницаемость с учетом влияния соседних волокон.

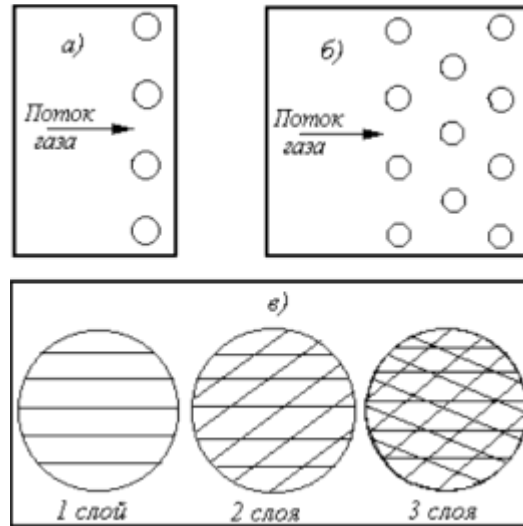


Рисунок 20 - Веерная модель: а) и б) – исходные системы параллельных цилиндров, в) – схема образования модели

Процесс улавливания аэрозолей состоит не в просеивании частиц через сито, а в фильтрации, включающей ряд эффектов, которые обуславливают столкновение частицы с волокном фильтрующего слоя. Схема действия различных эффектов представлена на рисунке 21.

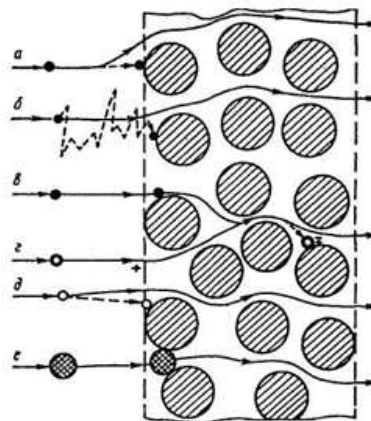


Рисунок 21 – Схема действия различных эффектов на улавливание аэрозольных частиц

Существует несколько механизмов взаимодействия аэрозольных частиц с волокнами, в результате которого и происходит эффективный захват частиц из газового потока. Прежде

всего, отметим, что так называемый «ситовой» механизм (отсеивание частиц крупнее, чем размер ячейки и пропускание мелких аэрозольных частиц) является далеко не основным для волокнистых фильтров. Основными механизмами захвата частиц волокном являются диффузия, зацепление, инерция, электростатика, также ощутимый вклад в ряде случаев вносит улавливание за счет Ван-дер-Ваальсового взаимодействия и гравитационного эффекта [68].

Инерционный эффект (рисунок 21а) проявляется при смещении крупной или тяжелой частицы с линии тока и столкновении ее с волокном. Вероятность столкновения зависит от чисел Стокса (St) и Рейнольдса (Re). Существует критическое значение St , ниже которого инерционное осаждение частиц не проявляется [69]. Для цилиндрических волокон $St_{крит} \leq 0,25$ [70,71].

Механизм инерционного захвата является основным для материалов на основе нановолокон при улавливании субмикронных и микронных частиц, если скорость фильтрации более 1 м/с. Это ведет к тому, что эффективность фильтра резко растет с ростом размера частицы (пропорционально квадрату радиуса) и ее скорости.

Диффузионный эффект (рисунок 21б) является определяющим при малых скоростях фильтрации (в пределах нескольких см/с). Аэрозольные частицы не движутся по линиям тока, обтекающим препятствие (в нашем случае – волокно), а смещаются с них из-за постоянного столкновения с газовыми молекулами. Чем меньше размер частиц и ее скорость в направлении волокна, тем больше вероятность столкновения [72].

Эффект зацепления (рисунок 21в) состоит в том, что при движении частицы по линии тока в непосредственной близости от цилиндрического волокна повышается вероятность касания волокна частицей с увеличением ее размера.

Если при нормальных условиях диаметр волокна фильтра сопоставим со средней длиной свободного пробега, на течение газа оказывает влияние эффект скольжения газа около поверхности волокна. Эффект проявляется в том, что с ростом числа Кнудсена (Kn) перепад давления на фильтре снижается при постоянной скорости течения [73]. Скольжение газа необходимо учитывать, если фильтрация газа ведется при низких давлениях, так как растет длина свободного пробега и, соответственно, число Кнудсена. В целом, с ростом Kn осаждение частиц в фильтре растет, особенно, если преобладает эффект зацепления [74].

Электростатический эффект (рисунок 21г) возникает за счет сил кулоновского взаимодействия заряженных частицы и волокна.

Волокна фильтрующих материалов ФП в процессе производства получают очень высокий электростатический заряд, поэтому материалы ФП широко используются в одноразовых средствах индивидуальной защиты органов дыхания [62].

Начальная эффективность улавливания аэрозольных частиц заряженными волокнистыми фильтрами может на несколько порядков величины превышать эффективность незаряженного материала. Заряд, находящийся в материалах ФП, сохраняется многие годы при хранении материалов, однако в процессе эксплуатации при фильтрации влажного воздуха заряды стекают с волокон, и в дальнейшем эффективность в основном определяется упомянутыми выше механизмами диффузии, зацепления и инерции. Заряд с волокон материалов ФП можно также практически полностью удалить, помещая их в поле мощного источника гамма-излучения. Отметим также, что вклад электростатического механизма достаточно быстро снижается при увеличении скорости фильтрации, и им часто можно пренебречь при скоростях более 0,5-0,6 м/с [75].

Седиментационный эффект (рисунок 21д) [70]. При движении в потоке воздуха частица одновременно смещается под действием силы тяжести. Этот эффект практически учитывается при фильтрации грубодисперсных аэрозолей (более 1 мкм) и зависит от размера частиц и скорости фильтрации.

Ситовой эффект (рисунок 21е) действует лишь в том случае, когда размер частиц превышает размер пор фильтра.

При улавливании аэрозолей волокнистым фильтрующим материалом все указанные эффекты работают одновременно, но их результирующее действие нельзя рассматривать как арифметическую сумму. Из рассмотренного становится ясно, что грубодисперсные аэрозоли (радиусом более 1 мкм) улавливаются в основном за счет инерционного эффекта и эффекта касания, а высокодисперсные (радиусом менее 0,1 мкм) – за счет диффузионного эффекта. Частицы размером в десятые доли микрометра улавливаются труднее всего, так как для улавливания за счет инерционного эффекта они малы, а за счет диффузионного – велики.

Именно поэтому, проводя оценку фильтрующего элемента или фильтрующего слоя по частицам наиболее проникающего размера, можно быть уверенным в том, что по частицам любого другого размера его эффективность может быть только выше [62].

В работе [76] приводятся результаты моделирования нетканых материалов по «веерной» модели. В результате компьютерных расчетов получены данные, характеризующие зависимость:

- а) коэффициентов захвата изолированными волокнами фильтров от диаметра волокон при неизменных пористости и параметров среды;
- б) эффективности улавливания от параметров фильтрующего материала (диаметра волокна, толщины, скорости фильтрации);
- в) аэродинамического сопротивления фильтрующих материалов от толщины и диаметра

волокон. Зависимость эффективности улавливания аэрозольных частиц, аэродинамического сопротивления, коэффициента захвата от диаметра волокна рассчитывалась применительно к линейной скорости 10 см/с, 20 см/с и 30 см/с.

Результаты расчетов показывают, что фильтрующие материалы из более мелких волокон имеют большие коэффициенты захвата единичным волокном и, следовательно, эффективность улавливания частиц. Основной вклад в суммарный коэффициент захвата единичным волокном дает коэффициент захвата касанием. Значения эффективности фильтрации для линейной скорости 20 см/с представлены на рисунке 22.

По расчетам авторов увеличение скорости фильтрации (от 10 до 30 см/с) приводит к увеличению суммарного коэффициента, благодаря возрастанию инерционного эффекта (диффузионная составляющая мала и уменьшается вяло), однако, это ведет к увеличению аэродинамического сопротивления материалов приблизительно в 3 раза. Коэффициент захвата, обусловленный инерционной составляющей, теряет четыре порядка с увеличением диаметра волокна от 2 до 50 мкм. Таким образом, эффективность улавливания частиц увеличивается с уменьшением диаметра волокна и увеличением толщины материала.

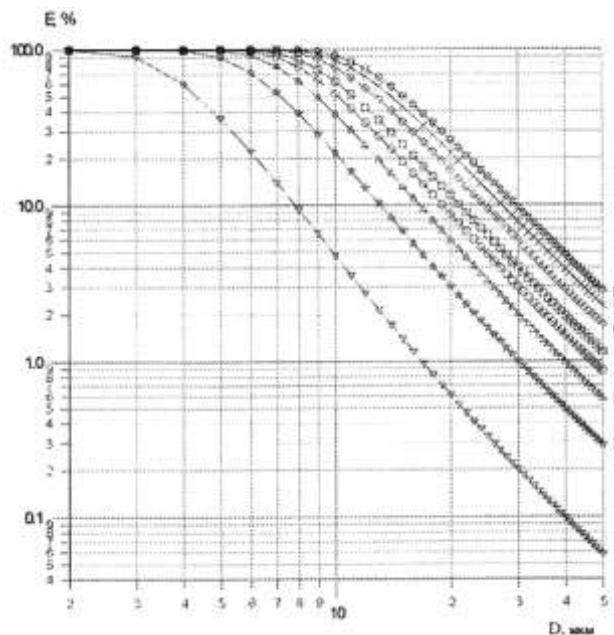


Рисунок 22 – Зависимость эффективности улавливания аэрозольных частиц от диаметра волокна (расчет выполнен для линейной скорости 20 см/с)

1 - толщина материала 1 мм, 2 - 5 мм, 3 - 10 мм, 4 - 15 мм, 5 - 20 мм, 6 - 30 мм,
7 - 40 мм, 8 - 50 мм

В работе [76] авторы ограничились расчетом волокнистой структуры микроволокнистых материалов, хотя их выводы однозначно доказывают преимущества в уменьшении диаметра волокон, составляющих фильтрующий материал.

Теория фильтрации и многочисленные опытные данные свидетельствуют о том, что с уменьшением диаметра волокон эффективность улавливания аэрозолей растет. Однако наряду с ростом эффективности растет и перепад давления на фильтре. Поэтому сравнение фильтрующих свойств материалов, изготовленных из волокон различных диаметров, удобнее вести по величине коэффициента фильтрующего действия. Фильтрующие свойства являются основным критерием при выборе волокнистых материалов в качестве высокоэффективного фильтра. Эти свойства принято характеризовать стандартным гидродинамическим сопротивлением (сопротивление, измеренное при скорости фильтрации 1 см/с), коэффициентом проскока и коэффициентом фильтрующего действия (КФД).

$$KФД = -\frac{\lg([K])}{[\Delta p]} \quad (5)$$

где $[\Delta p]$ - стандартное гидродинамическое сопротивление, мм.вод.ст, K - коэффициент проскока при 1 см/с, абс. ед., КФД - коэффициент фильтрующего действия.

Поведение коэффициента фильтрующего действия будет различным в зависимости от режима фильтрации и превалированием того или иного механизма фильтрации.

С ростом скорости фильтрации коэффициент диффузионного захвата частиц снижается пропорционально $v^{-2/3}$, а эффект зацепления от скорости не зависит. Таким образом, пока не проявятся силы инерции, общая эффективность улавливания аэрозолей с ростом скорости сначала будет снижаться, а затем будет примерно постоянной и обусловленной лишь эффектом зацепления. При фильтрации более тяжелых аэрозольных частиц инерционные свойства частиц проявляются при более низких скоростях.

Концентрации большинства анализируемых радиоактивных веществ крайне малы в атмосфере, и определение их физико-химических характеристик в режиме реального времени редко бывает эффективным. Количественный анализ радиоактивных атмосферных примесей, как правило, проводят после их концентрирования из достаточно большого объема. Для этого осуществляют отбор анализируемого воздуха через фильтрующие материалы.

Чаще всего для отбора представительной пробы радиоактивных аэрозолей требуется отфильтровывать значительные объемы воздуха. Осадок аэрозолей анализируют различными физико-химическими и ядерно-физическими методами. В частности, радиоактивные аэрозоли исследуют методами α - β - и γ -спектрометрии, часто в сочетании с автордиографией. Для выделения из проб α - и β -активных веществ используют радиохимические методики [77]. Так, при отборе атмосферных радиоактивных аэрозолей и последующем определении их химического состава с помощью нейтронно-активационного анализа через фильтр площадью 20 см² прокачивают не менее 6 м³ воздуха [78]. При измерениях глобального ¹³⁷Cs с объемной

активностью порядка 10^{-19} Ки/л ($3,7 \times 10^{-6}$ Бк/м³) методами полупроводниковой гамма - спектрометрии отобранной пробы необходимо прокачать через фильтр не менее 10^5 м³ [74].

Как было показано в п. 1.1 важнейшим элементом технических средств радионуклидного мониторинга являются полимерные фильтрующие нетканые материалы, на которые производится отбор атмосферных радиоактивных аэрозольных частиц с дальнейшим озонением материалов. Структура этих материалов, используемых для низкоуровневого радионуклидного мониторинга атмосферы, должна отвечать ряду требований: высокая эффективность отбора частиц в широком диапазоне их размеров; малое сопротивление потоку воздуха.

Высокопроизводительные фильтровентиляционные установки (ВФУ) применяемые для низкоуровневого мониторинга радиоактивности атмосферы используются в различных регионах страны, с разными температурными характеристиками, влажностью и содержанием пыли. Поэтому полимерные волокнистые материалы должны обеспечивать: с одной стороны — высокую пылеемкость, а с другой — высокую эффективность фильтрации. Штатные полимерные волокнистые материалы, применяемые для низкоуровневого мониторинга радиоактивности атмосферы (фильтрующий материал ФПА-15-2,0 на основе полимерных микроволокон из диацетата целлюлозы, фильтрующий материал ФПП-15-1,5 на основе хлорированного поливинилхлорида), обладают сравнительно низкой пылеемкостью, а эффективность фильтрации достигает не более 90%.

Следует заметить, что разработка технологии получения полимерных волокнистых материалов со структурой, обеспечивающей высокую пылеемкость и высокую эффективность фильтрации, является взаимоисключающей. По этой причине разработку структуры полимерных волокнистых материалов следует искать в комбинировании видов промышленных технологий процесса электроформования.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Компоненты формовочного раствора

2.1.1 Полимеры

Полистирол ПСМ-115 (ГОСТ 20282-86).

Относится к полистиролам общего назначения.

Внешний вид: Гранулы размером не более 2-3 мм. Допускается наличие гранул размером до 5 мм массой до 1%.

Массовая доля остаточного мономера стирола: не более 0,1%.

Массовая доля воды: не более 0,1%.

Температура размягчения по Вика: не ниже 82 °С.

Показатель текучести расплава: $8 \pm 10\%$ г/10 мин.

Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц: не более 0,0002.

Диэлектрическая проницаемость при частоте 1 МГц: не более 2,6.

Прочность при растяжении: не менее 400 кг/с см².

Полистирол ПСМ-118 (ГОСТ 20282-86).

Также относится к полистиролам общего назначения.

Внешний вид: Гранулы размером не более 2-3 мм. Допускается наличие гранул размером до 5 мм массой до 1%.

Массовая доля остаточного мономера стирола: не более 0,1%.

Массовая доля воды: не более 0,1%.

Температура размягчения по Вика: не ниже 80 °С.

Показатель текучести расплава: $12 \pm 10\%$ г/10 мин.

Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц: не более 0,0003.

Диэлектрическая проницаемость при частоте 1 МГц: не более 2,6.

Прочность при растяжении: не менее 385 кг/с см².

Полиметилметакрилат Дакрил-61

Полиметилметакрилат гранулированный Дакрил 61 представляет собой термопластичный формовочный материал, который является оптически прозрачным, абсолютно бесцветным, свето- и атмосферостойким, имеет хорошие механические и электроизоляционные свойства.

Температура размягчения по Вика: не менее 90 °С.

Ударная вязкость по Шарпи: не менее 16 кДж/м².

Прочность при растяжении: не менее 60 МПа.

Относительное удлинение при разрыве: не менее 4,0 %.

Показатель текучести расплава при 230 °С и 3,8 кг: 8,0-15,0 г/10 мин.

Твердость при вдавливании шарика: 150 МПа.

2.1.2 Растворители

В представленной работе использовались органические растворители марки Ч и ХЧ:

Этилацетат (ГОСТ 22300-76). Молекулярная масса (ММ) 88,11, представляет из себя бесцветную жидкость с приятным запахом, $T_{пл.} = -83,6^{\circ}\text{C}$, $T_{кип.} = 77,15^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20}=0,9001$, $n_D^{20}=1,3724$; растворим в воде (8,5% при 20°С), органических растворителях; $T_{всп.} = -3^{\circ}\text{C}$, $T_{самовоспл.} = 426,7^{\circ}\text{C}$. Этилацетат получается этерификацией уксусной кислоты этанолом с последующим взаимодействием этанола с кетоном. ПДК 200 мг/м³[79].

N,N'-Диметилформамид (ГОСТ 20289-74). ММ=73,09; бесцветная гигроскопичная жидкость; $T_{пл.} = -61^{\circ}\text{C}$, $T_{кип.} = 153^{\circ}\text{C}$; $d_4^{25}=0,9445$; $n_D^{25}=1,4269$. Смешивается с водой и большинством органических растворителей за исключением алифатических углеводородов [80].

По химическим свойствам ДМФА - типичный представитель N,N-дизамещенных амидов карбоновых кислот. Слабое основание; образует неустойчивые соли с сильными минеральными кислотами. Основность ДМФА значительно увеличивается при растворении в уксусном ангидриде. ДМФА - биполярный апротонный растворитель, применяемый в производстве синтетических волокон, пленок, лакокрасочных материалов, искусственной кожи, полиимидов и т. п. [80].

ДМФА пожароопасен: $T_{всп.} = 58^{\circ}\text{C}$, $T_{самовоспл.} = 410^{\circ}\text{C}$, ПДК в воздухе рабочей зоны 10 мг/м³.

1,2 -Дихлорэтан (ГОСТ 1942-86). ММ=98,96; бесцветная жидкость со сладковатым запахом; $T_{пл.} = -35,36^{\circ}\text{C}$, $T_{кип.} = 83,47^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20} = 1,253$; $n_D^{20}=1,4448$; ДХЭ хорошо растворяется в органических растворителях; растворимость в воде 0,87% (20 °С), 1,38% (72,5 °С); растворимость воды в ДХЭ 0,16% (20 °С), 0,52% (69 °С) [81].

Используют ДХЭ главным образом для производства винилхлорида, а также этилендиамина, этиленгликоля, полисульфидных каучуков; как растворитель, фумигант.

$T_{всп.}=9^{\circ}\text{C}$ (в открытом приборе), 13°C (в закрытом), температурные пределы

воспламенения 8-31 °С. ПДК в воздухе рабочей зоны 10 мг/м³ [82].

Циклогексанон (ГОСТ 24615-81), ММ = 98,14; маслянистая бесцветная жидкость с запахом ацетона и мяты; $T_{пл.} = -16,4$ °С; $T_{кип.} = 155,7$ °С, $d_4^{20} = 0,9478$; $n_D^{20} = 1,4510$; давление пара 0,666 кПа (25 °С); Растворимость ЦГН в воде 9,9% (по объему), растворимость воды в ЦГН 5,8% [83].

По химическим свойствам ЦГН - типичный представитель кетонов. ЦГН применяют в производстве адипиновой кислоты, в качестве полупродукта в производстве ϵ -капролактама, растворителя нитрата и ацетатов целлюлозы, жиров, восков, природных смол, поливинилхлорида, основных красителей; компонент средств для выведения пятен от краски [83].

$T_{всп.} = 33,9$ °С, $T_{самовоспл.} = 452$ °С, ПДК в воздухе рабочей зоны 10 мг/м³ [83].

Бутилацетат (ГОСТ 8981-78). ММ = 116,16; бесцветная жидкость с фруктовым запахом; хорошо растворима в органических растворителях. $T_{пл.} = -76,8$ °С, $T_{кип.} = 126,3$ °С; $d_4^{20} = 0,8813$, $n_D^{20} = 1,395$.

По химическим свойствам бутилацетаты представляют собой типичные сложные эфиры. Легко гидролизуются в присутствии кислот или щелочей, переэтерифицируются в присутствии кислых катализаторов.

Пары бутилацетатов раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, вызывают сухость кожи; ПДК 200 мг/м³. Порог запаха для н-бутилацетата и втор-бутилацетата 0,03 мг/л. Для н-бутилацетата $T_{всп.} = 25-29$ °С, $T_{самовоспл.} = 421$ °С [84].

Толуол (ГОСТ 5789-78). ММ = 92,14; бесцветная жидкость с ароматическим запахом; $T_{пл.} = -94,99$ °С, $T_{кип.} = 110,62$ °С; $d_4^{20} = 0,8669$; $n_D^{20} = 1,49693$.

Смешивается со спиртами, углеводородами, хорошо растворим в большинстве органических растворителей; растворимость в воде 0,014% по массе (20 °С); растворимость воды в толуол 0,4% (20 °С).

По химическим свойствам толуол – типичный представитель ароматических углеводородов.

Получают толуол преимущественно из нефти при вторичной ее переработке [85].

2.1.3 Прочие компоненты формовочных растворов

В качестве электролитических добавок, регулирующих электропроводность, использовались тетра-н-бутиламмониййодид $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NJ}]$ и хлорид лития (LiCl).

Тетра-н-бутиламмониййодид, молекулярная масса 369,38; $T_{пл}$ 142 – 145 °С [35]. В качестве электролитической добавки использовался чистый тетра-н-бутиламмониййодид с максимальным содержанием золы (в виде сульфатов) 0,2 %.

Хлорид лития представляет собой бесцветные кристаллы с $T_{пл}=610^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} =1382^{\circ}\text{C}$; плотность 2,07 г/см³. Хорошо растворим в ацетоне, хлороформе, пиридине, сложных эфирах. Сильный высаливающий и дегидратирующий агент. В процессе электроформования применяется в качестве добавки для увеличения электропроводности прядильного раствора [35].

2.2 Методы исследования

2.2.1 Измерение молекулярной массы и ММР полимеров на ГПХ

ГПХ – гель-проникающая хроматография. Хроматография — это метод разделения смесей компонентов, основанный на различии в распределении компонентов образца между двумя несмешивающимися фазами. Одна из фаз подвижная, другая неподвижная. Компоненты образца движутся через систему только тогда, когда они находятся в подвижной фазе. Гель-проникающий анализ ММР полимеров основан на разной способности макромолекул, различных по величине, проникать в поры гранул геля. При этом практически разделение по размерам молекул не зависит от химической природы фракционируемых компонентов. Схема работы гель-проникающего хроматографа представлена на рисунке 23.

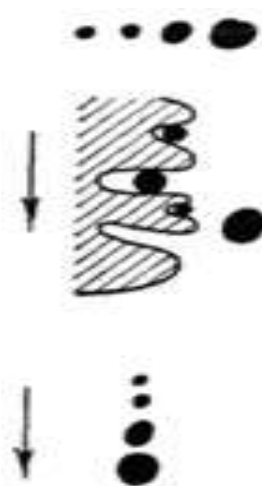


Рисунок 23 – Схема работы гель-проникающего хроматографа

На выходе из хроматографа стоит специальный прибор, который считывает всю полученную информацию и передает ее на бумагу. Такой метод позволяют быстро получить

представление о среднемассовой и среднечисловой молекулярных массах и ММР.

2.2.2 Измерение характеристической вязкости полимерных растворов

Характеристическая вязкость раствора высокомолекулярного вещества имеет размерность удельного объема. Она служит мерой дополнительных потерь энергии связанных с вращением макромолекул в потоке. Вращение макромолекул в потоке растворителя вызвано тем, что разные участки макромолекулы находятся в слоях жидкости, движущихся с разными скоростями. Внутреннее трение или вязкость всякой жидкости проявляется лишь в тех случаях, когда она находится в состоянии потока с отличным от нуля градиентом скорости.

Основное уравнение вязкости растворов полимеров – уравнение Марка-Куна-Хаувинка (6) имеет вид:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}, \quad (6)$$

где K и α – константы, характеризующие данную систему полимер-растворитель;

M – молекулярная масса полимера

В свою очередь относительная вязкость ($\eta_{\text{отн}}$) (7) и удельная ($\eta_{\text{уд}}$) вязкости раствора (8) равны:

$$\eta_{\text{отн}} = \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right), \quad (7)$$

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1, \quad (8)$$

где η – вязкость раствора;

η_0 – вязкость растворителя

Так как концентрации растворов, используемых в эксперименте малы, можно считать, что плотности раствора и растворителя равны. Тогда имеем:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (9)$$

где τ – время истечения раствора, с

τ_0 – время истечения растворителя, с

Для проведения измерений использовали вискозиметр Оствальда (рисунок 24).

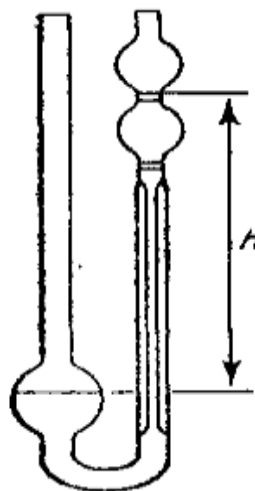


Рисунок 24 – Вискозиметр Оствальда

Объем раствора полимера в количестве 3 мл заливали в вискозиметр, термостатировали при температуре 25 °С в течении 10 мин. Затем с помощью секундомера измеряли время истечения раствора при 5 концентрациях. Разбавление исходного раствора проводили непосредственно в вискозиметре, путем добавления растворителя. Время истечения растворителя измеряли до измерения времени истечения раствора. Промежуточные концентрации раствора вычисляли по следующей формуле (10):

$$C_i = C_0 \cdot \frac{V_0}{V_i}, \quad (10)$$

где C_i – концентрация раствора, полученного путем разбавления, г/100 мл;

C_0 - концентрация исходного раствора г/100 мл;

V_i – объем раствора после разбавления, мл;

V_0 – начальный объем раствора, мл;

Исходя из полученных данных вычисляли величины $\eta_{уд}/C$ и $\ln\eta_{отн}/C$, и строили графики зависимости $\eta_{уд}/C$ от C и $\ln\eta_{отн}/C$ от C . Экстраполируя полученные зависимости к $C=0$ получали значение характеристической вязкости.

Затем по константам Хаггинса и Шульца, определенных исходя из следующих уравнений (11) и (12):

Уравнение Хаггинса:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K_x \cdot [\eta]^2 \cdot C, \quad (11)$$

Уравнение Шульца-Блашке:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = [\eta] + K_{\text{ш}} \cdot [\eta] \cdot \eta_{\text{уд}}, \quad (12)$$

оценивали средство полимера и растворителя. Чем меньше константа, тем растворитель является более «хорошим».

2.2.3 Измерение динамической вязкости полимерных растворов

Измерения проводились при помощи вискозиметра BROOKFIELD DV-E (рисунок 25) (ГОСТ 1929-87). Вискозиметр Брукфильда – реологический прибор, основанный на принципе проведения измерений при постоянной скорости вращения ротора, помещенного в жидкость в условиях $R_{\text{нар}} \rightarrow \infty$. При этом выбор скорости вращения может варьироваться от 0,3 до 100 об/мин. Для измерения вязкостей в широком диапазоне прибор снабжен набором шпинделей различного диаметра.

Вещество, реологическое поведение которого должно быть испытано, находится в кольцевой выемке коаксиальной системы цилиндров. В качестве наружного неподвижного полого цилиндра использовался мерный цилиндр, обеспечивающий достаточный объем для исключения погрешности в измерении. Вращающийся шпindel соединяет измерительный вал с цилиндрической винтовой пружиной, отклонение которой позволяет измерять действующий на цилиндрическую часть шпинделя крутящий момент. Замеренное значение крутящего момента пропорционально вязкости. Привод ротационного вискозиметра «Брукфильд» с переменными скоростями действует посредством синхронного двигателя с переключаемыми полюсами.



Рисунок 25 – Вискозиметр BROOKFIELD DV-E

Предоставляется выбор шпинделя в зависимости от ожидаемой вязкости (в нашем случае использовались шпиндели s-62, s-63). Шпиндель погружается до метки в раствор, затем включается мотор. Момент вращения не должен превышать 20-30 %. На монитор выводится значение динамической вязкости. Измерения с каждым раствором проводились 3 раза, затем высчитывалось среднее значение.

2.2.4 Измерение электропроводности полимерных растворов

Электропроводность растворов полимеров мерилась при помощи кондуктометра Эксперт-002 (рисунок 26), в комплект которого входит стеклянный погружной щуп с металлическим электродом, изготовленный из платины для работы с агрессивными средами.



Рисунок 26 – Кондуктометр Эксперт-002

Измерение электропроводности проводили следующим образом: щуп прибора опускали в колбу с раствором, после установления на дисплее стабильного показания записывали искомое значение.

2.2.5 Электростатическое формирование полимерного волокнистого материала капиллярным методом

Лабораторная электрокапиллярная установка предназначена для исследования процесса электроформования из растворов полимеров и получения образцов волокнистых материалов небольшой площади. Установка позволяет устанавливать оптимальные параметры процесса нанесения волокнистых материалов, таких как: расход формовочного раствора, напряжение, подаваемое на капилляр, расстояние до осадительного электрода, а также количество и параметры обдувочной смеси и влияние этих параметров на диаметр получаемых волокон и

скорость волокнообразования.

Принципиальная блок-схема установки изображена на рисунке 27.

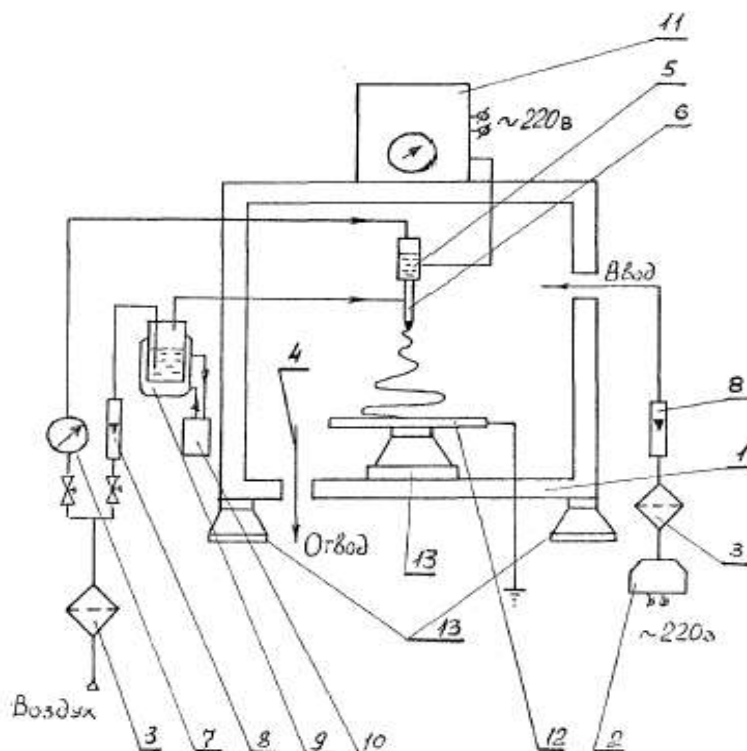


Рисунок 27 – Схема лабораторной однокапиллярной установки

1 - защитный деревянный короб с остеклением; 2 - система подачи воздуха; 3 - фильтр очистки воздуха; 4 - выход воздуха в вентиляционную систему; 5 - стеклянная ячейка с полимерным раствором; 6 - волокнообразующий элемент с металлическим капилляром; 7 - система подачи сжатого воздуха для регулирования величины объемного расхода; 8 - система подачи сжатого воздуха для получения паровоздушной (обдувочной) смеси; 9, 10 - система нагрева обдувочной смеси; 11 - источник высокого напряжения; 12 - осадительный электрод; 13 - изоляторы на которых установлен защитный короб установки

Установка состоит из диэлектрического короба, емкости с формовочным раствором полимера, капилляра (рисунок 28) и осадительного электрода. Регулирование объемного расхода формовочного раствора осуществляется регулированием давления на раствор воздуха от сети (или баллона со сжатым воздухом) через редуктор и кран Гофера. Давление на раствор контролируется манометром.

При необходимости обдувка капилляра прядильного элемента осуществляется от барботера с растворителем, присоединенного к термостату. Расход обдувочной смеси регулируется ротаметром.

Высокое напряжение на прядильный элемент создается с помощью источника высокого напряжения. Испаряющийся растворитель удаляется из короба приточно-вытяжной вентиляцией.

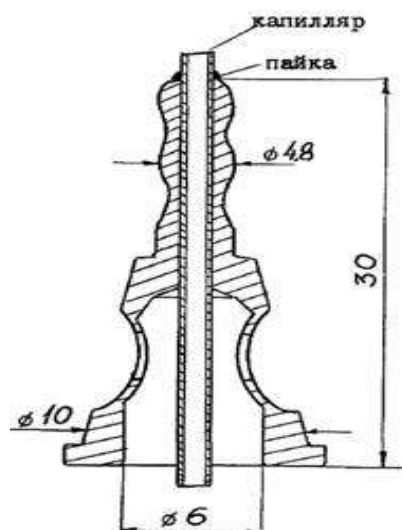


Рисунок 28 – Электрокапиллярный прядильный элемент

Осадительный электрод выполнен в виде диска. Прядильный элемент предназначен для дозирования раствора в зону прядения с заданным объемным расходом раствора. В прядильный элемент впаяна металлическая игла с наружным диаметром 0,5 – 0,75 мм. Игла из прядильного элемента выступает на расстоянии 1 – 1,5 мм. Прядильный элемент выполнен из латуни, и все края его отполированы от заусенцев для ликвидации нарушения равномерности воздействия электростатического поля.

Объемный расход раствора определяется сопротивлением капилляра и давлением, поданным на раствор. Массовый расход полимера может быть посчитан по формуле (13):

$$G = \frac{m}{N \cdot \tau}, \quad (13)$$

где: m – масса сухого волокна нанесенного на приемный электрод (алюминиевую пластинку)

N – количество капилляров; τ – время нанесения, с.

2.2.6 Измерение аэродинамического сопротивления полимерных волокнистых материалов

Аэродинамическое сопротивление волокнистых материалов представляет собой перепад давления на образце волокнистого материала известной площади, зажатого в фильтродержателе, через который пропускается воздух с известным объемным расходом.

Аэродинамическое сопротивление потоку воздуха определяется по ГОСТ 25099-82.

Принципиальная схема установки для измерения сопротивления фильтрующего материала представлена на рисунке 29.

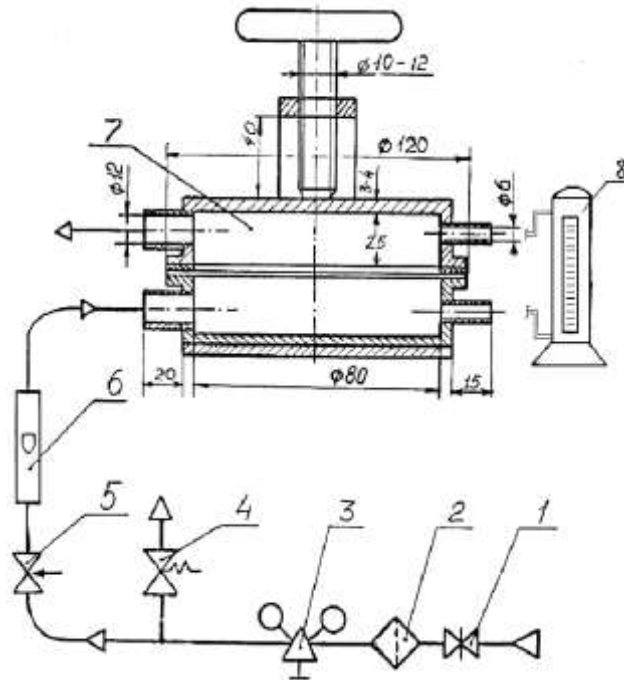


Рисунок 29 – Схема установки измерения сопротивления

В состав установки входят:

- клапан запорный (1);
- воздушный фильтр (2);
- редуктор (3);
- предохранительный клапан или водяной моностаг (4);
- вентиль регулирующий (5) для установки заданной объемной скорости;
- ротаметр;
- зажим металлический (7) для крепления элементарных проб измеряемых материалов с рабочей площадью 50 см²;
- дифференциальный манометр (8);
- источник компрессорного воздуха (сетевой воздух);
- дополнительные металлические вкладыши (шайбы), состоящие из двух дисков с калиброванными отверстиями диаметром 35,7 мм для крепления элементарных проб.

Измерения сопротивления материалов выполняют методом определения величины

перепада давления ΔP на входе и выходе потока воздуха, проходящего с постоянной объемной скоростью V через определенную площадь элементарной пробы S . Перепад давления выражают в Па или мм. вод. ст. при скорости потока 1 см/с.

Примечание: Сопротивление фильтрующего слоя материала ΔP прямо пропорционально линейной скорости фильтрации W вплоть до нескольких десятков метров в секунду.

Методика измерения:

Элементарную пробу помещают в зажим (7) так, чтобы она полностью перекрывала калиброванное отверстие вкладыша, и закрепляют ее в нем.

При открытом вентиле (4) открывают вентиль (1).

Осторожно открывают вентиль (5) и, прикрывая вентиль (4) устанавливают по ротаметру (6) заданную объемную скорость воздушного потока. Измеряют перепад давления по микроманометру (8), руководствуясь инструкцией по его эксплуатации.

2.2.7 Измерение оптического диаметра волокон и их распределения по размерам

Оптический диаметр волокон $d_{\text{опт}}$ равен ширине волокна, находящегося в фокусе, измеренной с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-1000 и растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6701F (рисунок 30). Пробу волокон наносят на приёмный цилиндр с электропроводящим скотчем непосредственно в процессе их образования и делают фотографии при разных степенях увеличения.



Рисунок 30 - Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6701F (слева) и Hitachi TM-1000 (справа)

Непосредственный замер ширины волокон проводят при помощи программы WebbersScopePhoto. Для построения распределения по размерам необходимо замерить не менее 300 волокон, для определения среднего диаметра – не менее 100 волокон.

2.2.8 Измерение физико-механических свойств полимерных волокнистых материалов

При выполнении измерений использовалась разрывная машина РМ-3-1. Измерения физико-механических свойств нетканых волокнистых материалов выполняют по ГОСТ 13525.1-79 на разрывной машине методом наложения на элементарную пробу материала разрушающего усилия F_p с фиксированием его и измерением относительного удлинения ϵ . Величину разрушающего усилия выражают в Н, относительное удлинение – в процентах.

При выполнении измерений физико-механических свойств нетканых волокнистых материалов соблюдают следующие условия:

а) Подготовку и измерения физико-механических свойств элементарных проб производят в специально отведенном помещении, изолированном от проникновения вредно действующих на оборудование паров и газов, при температуре $20 \pm 10^\circ\text{C}$ и давлении 760 ± 30 мм рт. ст. Влажность воздуха в помещении не должна превышать 90%.

б) При изготовлении элементарных проб не допускается загрязнение или разрушение пробы с потерей ее массы, влияющей на измерения.

с) Скорость движения нижнего зажима устанавливалась 45 ± 5 мм/мин.

Измерения проводились по пяти пробам, вырезанным из каждого образца волокнистого материала. После измерения механических свойств образцы взвешивались на аналитических весах.

Поскольку измерения проводились на машине, подключенной к компьютеру, то все значения в процессе измерения сразу в цифровом виде откладывались на кривой нагрузка-удлинение.

Физико-механические свойства рассчитывались по следующей формуле (14):

Разрывная длина:

$$L = \frac{F_p \cdot l_0}{m_0} \quad (14)$$

где l_0 – начальная длина пробы, м; m_0 – масса разорванной элементарной пробы, г.

2.2.9 Измерение поверхностной плотности полимерного волокнистого материала

Измерение поверхностной плотности полимерного волокнистого материала проводится по ГОСТ 3811-72.

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства и материалы:

- весы аналитические с точностью измерения 0,0001 или 0,001 г.
- шаблон жесткий квадратный со сторонами $100 \pm 0,3$ мм и диагоналями, отличающихся по длине не более чем на 0,5 мм друг от друга.
- круглый шаблон диаметром $50,5 \pm 0,5$ мм.
- ножницы.

Измерения поверхностной плотности выполняют методом взвешивания элементарных проб материала определенной площади. Поверхностную плотность материала или изделия M выражают в г/м^2 и вычисляют как отношение массы пробы на ее поверхность (15):

$$M = \frac{m}{S}, \quad (15)$$

где: m – масса пробы,

S – площадь пробы.

При выполнении измерений поверхностной плотности фильтрующих материалов и изделий из них соблюдают следующие условия:

Взвешивание на аналитических весах производят в специально отведенном помещении, изолированном от проникновения вредно действующих на весы паров и газов. Влажность воздуха в помещении не должна превышать 90 %.

Аналитические весы устанавливают в соответствии с инструкцией по их эксплуатации. Не допускаются сотрясение и одностороннее нагревание или охлаждение весов. Температура воздуха в рабочем помещении, где проводится взвешивание, должна быть 20 ± 10 °С. При изготовлении проб материала не допускается загрязнение или разрушение пробы с потерей ее массы.

2.2.10 Исследование эффективности фильтрации волокнистых материалов

Эффективность фильтрации аэрозолей полимерными волокнистыми материалами определяется по ГОСТ Р ЕН 1822-3-2012 с помощью тестера фильтров TSI. Модель 3160 автоматизированного тестера фильтров фирмы TSI (рисунок 31) является автоматизированным устройством, которое определяет эффективность фильтров по определенному размеру аэрозольных частиц.

Испытания фильтров на частицах с известными размерами проводятся с использованием пульверизаторов для генерирования частиц и электростатического классификатора. До и после

фильтра подсчет частиц осуществляется с использованием двух конденсационных счетчиков частиц (CPC).

Тестер управляется с помощью компьютера и специального программного обеспечения.

Технические характеристики:

Аэрозоль NaCl или DOP (диоктилфталат)

Частицы с $D = 15 - 800$ нм

Скорость потока:

объемная: $5 - 100$ $\text{дм}^3/\text{мин}$

линейная: $1 - 200$ $\text{см}/\text{с}$

Площадь образцов 10 и 100 см^2

Перепад давления до 1800 Па

Измерение эффективности до $99,999999$ %.

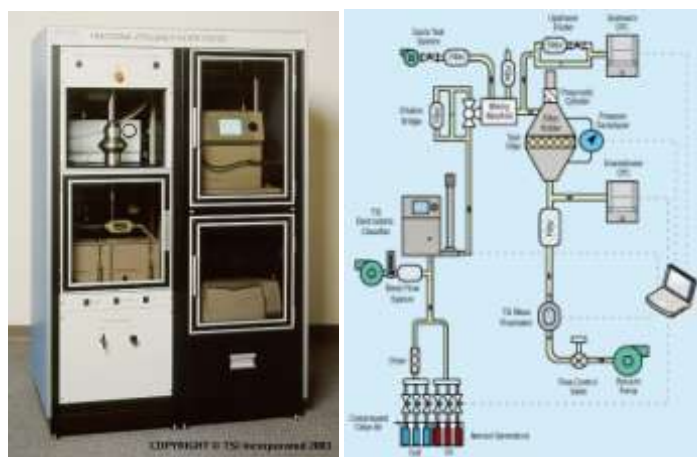


Рисунок 31 – Автоматизированный тестер фильтров Модель 3160

Данные отчета о программе испытания представлены на рисунке 32.

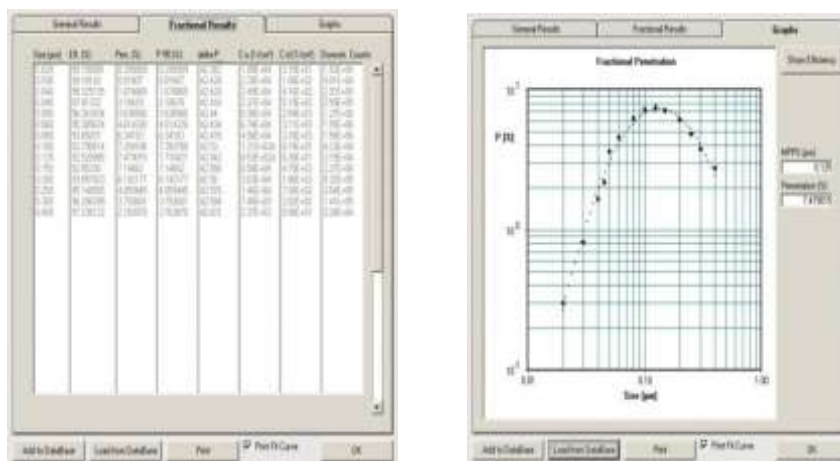


Рисунок 32 – Окна отчета в программе о результатах испытания

Порядок испытания:

- 1) Проверить параметры испытания в меню Setup. Изменить параметры если необходимо.
- 2) Отключить насос, нажав на кнопку PUMP. Открыть держатель для фильтра, нажав кнопку OPEN. Насос необходимо выключить, чтобы избежать загрязнения CPC. Установить фильтр и закрыть держатель для фильтров, нажав кнопки CLOSE и удерживая их в течение 1 секунды. Включить насос.
- 3) Начать испытание, выбрав пункт Start из рабочего окна программы CERTITEST или открыв меню Run.
- 4) Перед началом испытания, можно еще раз изменить выбранные параметры. Затем появляется экран, запрашивающий дополнительные данные об образце. На следующем экране устанавливается скорость потока воздуха через образец.
- 5) Выйти из испытания до его окончания можно, выбрав Stop.
- 6) По окончании испытания его результаты будут отображаться в соответствующем окне с вкладками. Их можно распечатать на принтере, либо экспортировать в файл.

Отношение логарифма проскока к перепаду давления, взятое с обратным знаком, не зависит от толщины фильтра и характеризует его способность к улавливанию аэрозолей – формула 4:

$$q_F = -\frac{\text{Log}(K)}{[\Delta p]}, \quad (4)$$

Чем выше величина q_F , называемая качеством фильтра или коэффициентом фильтрующего действия, тем лучше фильтр. Иначе говоря, тем меньшей толщины фильтрующий слой необходим для обеспечения заданной эффективности улавливания. Величина q_F зависит от свойств частиц и фильтра. Отношение $K = N/N_0$ называется проскоком через фильтр. Величина $E = 1 - K$ называется эффективностью фильтра.

2.2.11 Исследование полимерных волокнистых материалов с помощью термогравиметрии

Термогравиметрический анализатор TA Instruments TGA Q50 представляет собой прибор для термического анализа, используемый для определения изменения массы. Вместе с устройством управления и соответствующим программным обеспечением термогравиметрический анализатор образует систему для термического анализа. Термогравиметрический анализатор измеряет степень и скорость изменения массы материала в

зависимости от температуры или времени (при постоянной температуре). Измерения осуществляются в контролируемой атмосфере. Схема дериватографа представлена на рисунке 33:

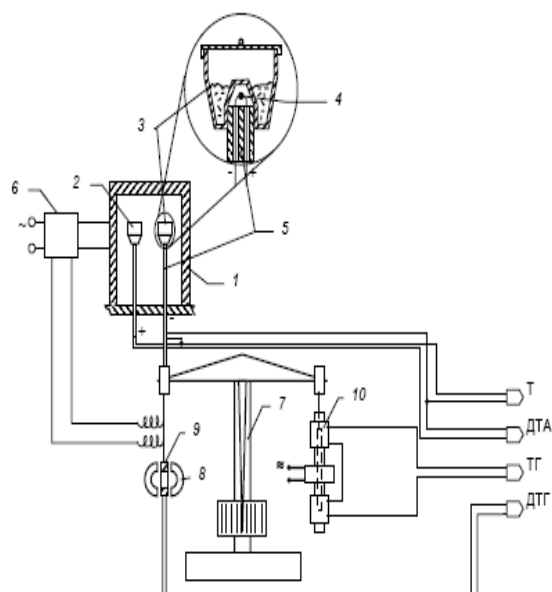


Рисунок 33 – Принципиальная схема дериватографа

- 1 – печь, 2 – держатель для инертного вещества, 3 – держатель пробы, 4 – термопара, 5 – керамическая трубка, 6 – регулятор нагрева, 7 – весы, 8 – магнит, 9 – катушка, 10 – дифференциальный трансформатор преобразования ТГ

Сущность термогравиметрического анализа заключается в непрерывном взвешивании вещества в процессе нагревания в вакууме, в инертной или в агрессивной среде (кислород). Результаты этих исследований представляют в виде кривых «изменение массы образца – продолжительность нагревания» при постоянной или постепенно возрастающей температуре (в зависимости от того, каким способом проводится эксперимент - статическим или динамическим). Эти кривые носят название термогравиметрических и обозначаются ТГ (интегральная кривая) и ДТГ (дифференциальная кривая). При динамическом анализе имеет место линейный подъем температуры с заданной скоростью. Стандартной скоростью подъема температуры принято считать $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Установка работает автоматически. Кривые, характеризующие наблюдаемые изменения (кривые ДТГ, ТГ, ДТА), записываются универсальным микровольтовым регистратором.

Сигнал ТГ, соответствующий изменению массы образца, в предложенной схеме вырабатывается дифференциальным трансформатором, прикрепленным ко второму коромыслу весов.

Скорость изменения массы измеряется в аппарате с помощью катушки с высоким

числом витков, подвешенной к коромыслу весов и движущейся в гомогенном поле постоянного магнита. Силовое поле магнита наводит в движущейся катушке ток, сила которого пропорциональна отклонению коромысла весов. Фиксация напряжения на клеммах катушки и дает кривую деривативной термогравиметрии (ДТГ).

Термогравиметрический анализатор TA Instruments TGA Q50 представлен на рисунке 34.



Рисунок 34 - Термогравиметрический анализатор TA Instruments TGA Q50

Измерение тепловых эффектов, происходящих в пробе вещества при химических и физических превращениях, производится так же, как и в классической установке для дифференциально-термического анализа. Устройство тигля, содержащего пробу, изображено на рисунке 2.11. Дно его имеет впадину, для того, что бы спайная точка термодпары, вдетая в двойное отверстие фарфорового стержня держателя тигля, могла расположиться внутри образца. Если эта термодпара включена навстречу второй, расположенной в центре тигля, наполненного инертным веществом, то измерение напряжения на свободных концах термодпар дает возможность построить кривую ДТА.

Перечисленные кривые по самому способу их фиксации являются функциями времени. Целью испытаний, однако, является выяснение значений температуры, при которых происходят наблюдаемые превращения. Поэтому прибор устроен с таким расчетом, чтобы фиксировались и изменения температуры образца, для чего с зажимов термодпары, протянутой внутри пробы, снимается сигнал, именуемый температурной кривой (Т).

Квазиизотермический режим работы дериватографа создается при помощи регулятора нагрева, подключенного к катушке термовесов. Таким образом, нагревом управляет сигнал

ДТГ. Этот режим работы обеспечивает гораздо большую селективность метода.

Анализатор может быть использован для исследования любого материала, изменяющего массу, а также для исследования фазовых переходов, произошедших вследствие разложения, окисления или дегидратации. Результаты измерений позволяют определить изменение массы в процентах, а также выявить корреляцию изменений массы с химическим составом материала, способом его обработки и способом применения.

2.2.12 Исследование термодеструкции полимерных фильтрующих материалов с помощью термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС)

Процесс терморазложения полимерных фильтрующих материалов исследован с помощью термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС), основанной на анализе состава летучих продуктов при программированном нагреве образца в вакууме или инертной атмосфере.

Пробы с массой 0,8-1,0 мг в контейнерах из никелевой фольги (контейнеры предварительно очищались УЗ-обработкой в ацетоне и дистиллированной воде и высушивались) помещали в загрузочное устройство вакуумной печи, стыкованной с масс-спектрометрическим высоковакуумным постом на базе магнитоэлектрического насоса. После откачки системы вакуумную печь обезгаживали при температуре 1100 °С. После остывания печи давление остаточных газов составляло $1 \cdot 10^{-7}$ Торр. Общее время нахождения образца в вакууме при комнатной температуре до начала измерений составляло около суток. С помощью магнита контейнер с образцом сбрасывали в активную зону печи и включали программированный нагрев со скоростью 5 °С/мин. Выделяющиеся продукты пиролиза непрерывно откачивались в процессе нагрева со скоростью 3 л/с.

В процессе нагрева непрерывно измеряли температуру образца с помощью платиновой термопары и полное давление выделяющихся газов в вакуумной камере (в области ионного источника масс-спектрометра) с помощью ионизационного манометра. Одновременно с помощью монопольного масс-анализатора МХ-7304 регистрировали масс-спектры выделяющихся газов в интервале температур 20-750 °С. Диапазон массовых чисел – 10-250 аеи. Скорость сканирования масс-спектра ~ 0.5 аеи/с. При таких режимах температурное разрешение измерения профилей выделения различных фрагментов масс-спектра составляло ~ 8 °С. Управление работой термопрограмматора и масс-спектрометра, а также регистрация масс-спектров, полного давления и температуры, и первичная обработка данных осуществляются с помощью единой системы сбора и обработки данных на основе

оригинального программного обеспечения “SIG”. Для выбранных пиков в масс-спектре определяли температурные профили термовыделения (десорбции). В использованных условиях (соотношение скоростей откачки вакуумной камеры и нагрева образца) интенсивности пиков различных ионных фрагментов в масс-спектре пропорциональны скоростям выделения соответствующих компонентов. Расшифровку масс-спектров проводили с помощью масс-спектрометрической базы данных NIST.

2.2.13 Исследование потерь целевых радионуклидов при озолении полимерных волокнистых материалов с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Исследование потерь основных осколочных радионуклидов при озолении полимерных волокнистых материалов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

Основу метода ИСП-МС можно кратко сформулировать очень просто. Анализируемый образец диспергируется в потоке газа, газовый поток вводится в ядро плазмы очень высокой температуры, поддерживаемой высокочастотным электромагнитным полем. За счет энергии плазмы происходит атомизация и ионизация элементов, входящих в состав пробы. Плазма, содержащая ионы образца, отбирается через маленькое отверстие в область пониженного давления. Часть извлеченной плазмы проходит еще через одно отверстие, где происходит дальнейшее падение давления. Система электростатических линз извлекает положительно заряженные ионы и транспортирует их в квадрупольный масс-анализатор, который пропускает лишь ионы с определенным отношением массы к заряду. Детектор ионов регистрирует пропущенные ионы. Каждый встречающийся в природе элемент характеризуется набором близких к целочисленному значению отношений массы к заряду, соответствующих его устойчивым изотопам, в результате чего обеспечивается возможность прямой идентификации элементов в образце. Число зарегистрированных ионов от данного изотопа находится в прямой зависимости от концентрации соответствующего элемента в образце. Это позволяет провести прямую количественную оценку содержания элемента в пробе.

Предварительно из каждого представленного стеклянного пузырька были отобраны навески массой по 100 мг. Взвешивание объектов проводили на электронных весах “Sartorius MS-1” (Германия) с точностью до 0,1 мг.

Для определения качественного и количественного элементного состава отобранных объектов проводили анализ с помощью масс-спектрометрии с индуктивно - связанной

плазмой.

Предварительная подготовка к анализу заключалась в следующем: каждую пробу отдельно помещали в тефлоновые сосуды Веселя и добавили по 2 мл азотной кислоты HNO_3 , 4 мл соляной кислоты HCl и 2 мл плавиковой кислоты HF . Категория чистоты кислот - ОСЧ.

Разложение проб проводили с помощью системы микроволнового разложения MDS-2000 (фирмы СЕМ, США, мощность 900Вт) по указанным в таблице 3 параметрам:

Таблица 3 – Параметры разложения проб

Этап	1	2	3	4	5
Доля общей мощности, %	50	80	90	50	0
Давление, PSI	40	80	120	160	0
Время, мин.	10	10	10	25	0

После охлаждения в течение 60 минут от полученных проб отбирали аликвоты объемом 0,25 мл, которые разбавили 10 мл деионизованной воды (удельное сопротивление $18 \text{ МОм} \cdot \text{см}^3$) и анализировали.

Анализ проб проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой модели "Elan DRC 2" фирмы "Perkin Elmer instruments" (Германия), мощность разряда 1,2 квт, расход транспортирующего газа (аргона) - 0,92 л/мин, расход плазмообразующего газа (аргона) - 14 л/мин, распылитель V-образный де Галана, в исследуемые пробы вводили внутренний стандарт - водный раствор индия, концентрация которого составляла 10 мкг/л.

Калибровку прибора проводили по стандартному раствору (LOT 1575149 фирмы Alfa) с известным содержанием искомым элементов с концентрацией 10 мкг/л. Количественный анализ проводили в режиме P-J, время экспозиции - 60 секунд, время промывки деионизованной водой между пробами - 70 секунд.

После проведения количественного анализа исходных составляющих, отбирали по 100 мг от каждого объекта и готовили их смесь. Для гомогенизации смесь помещали в агатовую ступку и добавляли 10 мл изопропилового спирта категории ОСЧ и перемешивали до полного испарения спирта. Перед отбором пробы от смеси объект просушивали в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 20 минут. Навеску массой 1500 мг переводили в раствор и анализировали по методике указанной выше.

Для установления зольности полимерных волокнистых материалов проводили следующие операции. От каждого образца были отобраны навески массой по 10 грамм, которые помещали в платиновые тигли. Озоление проводили в муфельной печи без доступа кислорода

по температурной программе. Температура 250°C изотермическая выдержка 4,5 часа, температура 450°C – изотермическая выдержка 2,5 часа. Полученные зольные остатки переводили в раствор и анализировали по условиям указанным выше.

На полимерный волокнистый материал массой 10 г наносили откалиброванной пипеткой 1 мл раствора смеси и высушивали в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 30 минут. Озоление, растворение и анализ проводили по условиям указанным выше.

2.2.14 Исследования полимерного волокнистого материала в условиях реальной эксплуатации

Для отбора проб аэрозолей в условиях реальной эксплуатации на воздухофильтрующих установках вокруг объектов атомной промышленности применяют пробоотборник – УВФ-2, соответствующий ГОСТ 15150-69.

После отбора пробы полимерный фильтрующий материал подвергается брикетированию. Для прессования аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере применяют ручной гидравлический пресс ПГР-400 (максимальное усилие прессования - 10 т.) с набором пресс-форм.

После этого проводится измерение активности гамма-излучающих нуклидов с помощью гамма-спектрометра с полупроводниковым детектором ORTEC с регистрацией гамма-излучения в энергетическом диапазоне измерений 50-3000 кэВ; энергетическим разрешением пика полного поглощения гамма-квантов с энергией 1332 кэВ от 1,8 кэВ (РЭУС-II-66). Активность радионуклидов в пробе определяют путем обработки полученных аппаратурных спектров средствами программного обеспечения.

Для измерения суммарной бета-активности нуклидов пробу необходимо озолить. Для озоления пробы фильтр помещается в тигель с закрытой крышкой и загружается в холодную муфельную печь МИМП-21УЭ, после чего печь включается и после разогрева проба прокаливается при температуре 400°C в течении 5-8 часов до получения однородной серой золы без черных вкраплений.

Золу тщательно перемешивают в тигле, взвешивают на аналитических весах и аккуратно, без потерь, пересыпают в подложку и аккуратно уплотняют, упаковывают. Затем измеряют суммарную бета-активность счетного образца с помощью радиометра РУП-01П с детектором БДЖБ-06П.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ НА ДИАМЕТР ВОЛОКОН

Для выполнения поставленной в работе цели, а именно, разработки научных и технологических основ создания полимерных волокнистых фильтрующих материалов, полученных методом электроформования с пониженной температурой деструкции и повышенной эффективностью фильтрации и пылеемкостью для осуществления низкоуровневого радионуклидного мониторинга атмосферы, необходимо исследовать влияние основных параметров процесса электроформования на диаметр получаемых волокнистых материалов.

В проводимых исследованиях следует определить зависимости диаметра волокон, получаемых методом электроформования, от основных параметров процесса - напряжения, подаваемого на электрод; расстояния между электродами; расходом формовочного полимерного раствора, а также зависимость диаметра волокон от свойств исходного полимерного раствора - динамическая вязкость, электропроводность.

При исследовании способов получения материалов из микроволокон полистирола и полиметилметакрилата в качестве растворителей использовался 1,2-дихлорэтан и этилацетат, обладающие низкой температурой кипения.

Для получения материалов из нановолокон полистирола и полиметилметакрилата использовались следующие растворители: циклогексанон, бутилацетат, N,N'-диметилформамид, толуол, обладающие повышенной температурой кипения.

3.1 Исследования вязкостных характеристик формовочных растворов

Важнейшим свойством полимерного раствора является его динамическая вязкость. На первой стадии процесса электроформования, с точки зрения его энергетике, повышенная вязкость выступает, как нежелательный фактор, увеличивающий потери энергии на преодоление внутреннего трения в жидкой струе, однако со всех других позиций - это не только положительный, но в ряде случаев существенный и даже решающий фактор для достижения желаемого результата. Во-первых, повышенной вязкости соответствует более высокая концентрация полимера и, следовательно, большая массовая производительность метода. Во-вторых, вязкость гасит капиллярные волны, разрушающие жидкую полимерную струю, и повышает ее устойчивость. В-третьих, через молекулярную массу и структуру полимера вязкость полимерного раствора связана с его реологическими и прочностными свойствами и способностью противостоять деформационным нагрузкам. Диаметр волокна напрямую зависит

от вязкости. Наиболее благоприятный диапазон вязкости для переработки полимеров методом электроформования составляет от 0,1 до 1,2 Па·с [35].

Являясь основным технологическим параметром переработки полимеров методом электроформования, динамическая вязкость полимерного формовочного раствора η_0 представляет собой асимптотический предел коэффициента пропорциональности в законе Ньютона между величинами напряжения σ и скорости его сдвиговой деформации $d\varepsilon/dt$ при стремлении их обеих к нулю [35]:

$$\sigma = \eta_0 \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (16)$$

Изучены зависимости динамической вязкости растворов полимеров от их концентрации. Были определены вязкостные характеристики полимеров ПСМ-115, ПСМ-118 и Дакрил-61 в таких растворителях, как 1,2-дихлорэтан; этилацетат; циклогексанон; бутилацетат, толуол и N,N'-диметилформамид, а также в их смесях.

Кривые вязкости полистирола ПСМ-115 в различных растворителях представлены на рисунке 35.

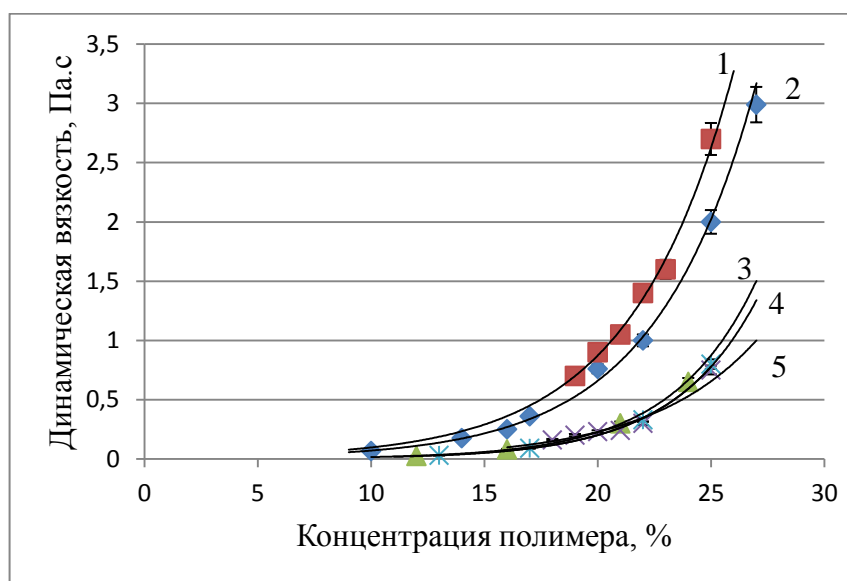


Рисунок 35 – Зависимость вязкости от концентрации полимерного раствора полистирола ПСМ-115 в различных растворителях

- 1 – ПСМ-115 в циклогексаноне, 2 – ПСМ-115 в дихлорэтане, 3 – ПСМ-115 в этилацетате, 4 – ПСМ-115 в смеси N,N'-диметилформамида и толуола (80/20),
5 – ПСМ-115 в смеси в смеси бутилацетата и N,N-диметилформамида (80/20)

Проведенные исследования показали, что динамическая вязкость полистирола ПСМ-115 выше в циклогексаноне и 1,2-дихлорэтане. Динамическая вязкость исследуемого полимера в

этилацетате и смеси растворителей N,N'-диметилформамида и толуола (80/20) практически идентична.

Были проведены исследования зависимости вязкости от концентрации полимерного раствора полистирола ПСМ-118 в различных растворителях. Результаты представлены на рисунке 36.

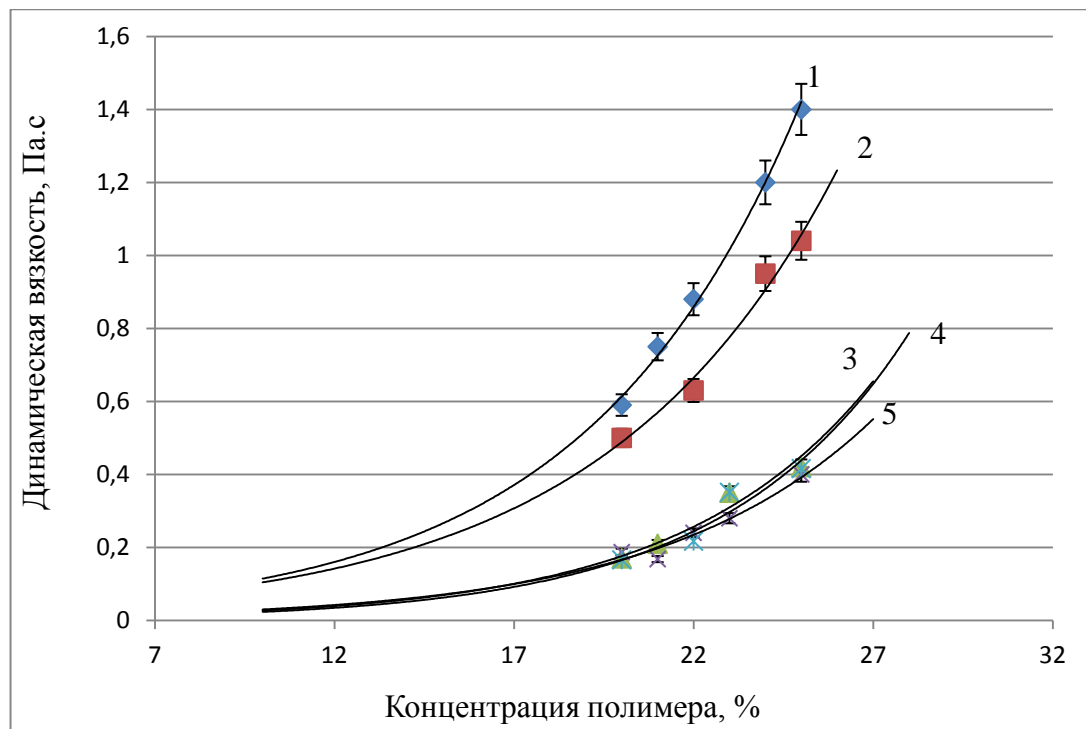


Рисунок 36 – Зависимость вязкости от концентрации полимерного раствора полистирола ПСМ-118 в различных растворителях

- 1 – ПСМ-118 в циклогексаноне, 2 – ПСМ-118 в дихлорэтане, 3 – ПСМ-118 в этилацетате, 4 – ПСМ-118 в смеси N,N'-диметилформамида и толуола (80/20),
5 – ПСМ-118 в смеси в смеси бутилацетата и N,N-диметилформамида (80/20)

Проведенные исследования показали, что у растворов на основе полистирола динамическая вязкость зависит от ММР полимера, что полностью согласуется с теорией. Для полистирола марки ПСМ-115 динамическая вязкость раствора выше, чем для раствора полистирола марки ПСМ-118 в одном и том же растворителе, хотя средневесовая молекулярная масса у этих полистиролов практически одинакова. Измерения методом гель-проникающей хроматографии показывают, что средневесовая молекулярная масса (M_w) полистирола ПСМ-115 равна 251000 г/моль, а полистирола ПСМ-118 – 224000 г/моль. В то же время молекулярно-массовое распределение (ММР) полистирола марки ПСМ-115 ($M_w/M_n=5,15$) значительно шире, чем у ПСМ-118 ($M_w/M_n=2,12$). Таким образом, полистирол марки ПСМ-115

содержит высокомолекулярную фракцию, что и приводит к увеличению динамической вязкости.

Зависимость вязкости от концентрации полимерного раствора полиметилметакрилата Дакрил-61 в различных растворителях представлена на рисунке 37.

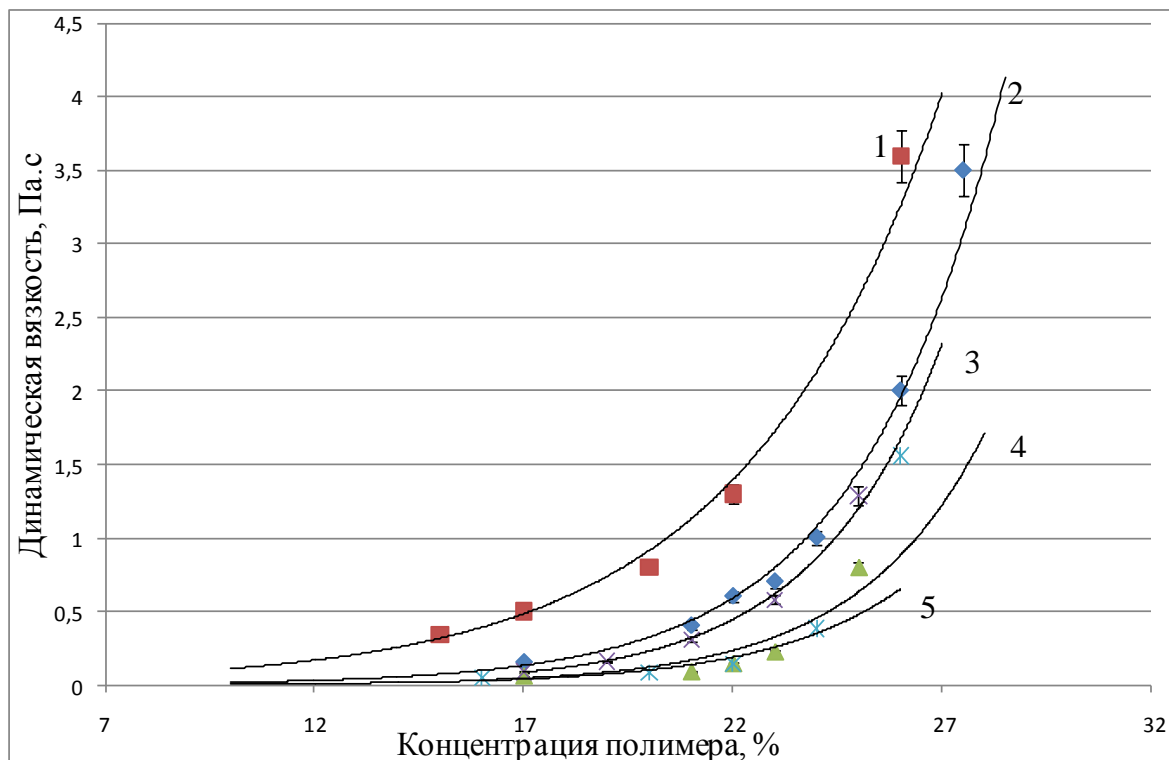


Рисунок 37 – Зависимость вязкости от концентрации полимерного раствора полиметилметакрилата Дакрил-61 в различных растворителях

- 1 – Дакрил-61 в циклогексаноне, 2 – Дакрил-61 в дихлорэтане, 3 – Дакрил-61 в смеси в смеси бутилацетата и N,N-диметилформамида (80/20), 4 – Дакрил-61 в смеси N,N'-диметилформамида и толуола (80/20), 5 – Дакрил-61 в этилацетате

Динамическая вязкость полимерных растворов Дакрил-61 самая низкая в этилацетате, а самая высокая в циклогексаноне.

Динамическая вязкость растворов полиметилметакрилата Дакрил-61 находится примерно в одних и тех же значениях что и динамическая вязкость растворов полистирола ПСМ-115.

На рисунке 38 показана зависимость вязкости полимерных растворов исследуемых полимеров в циклогексаноне в зависимости от концентрации полимеров.

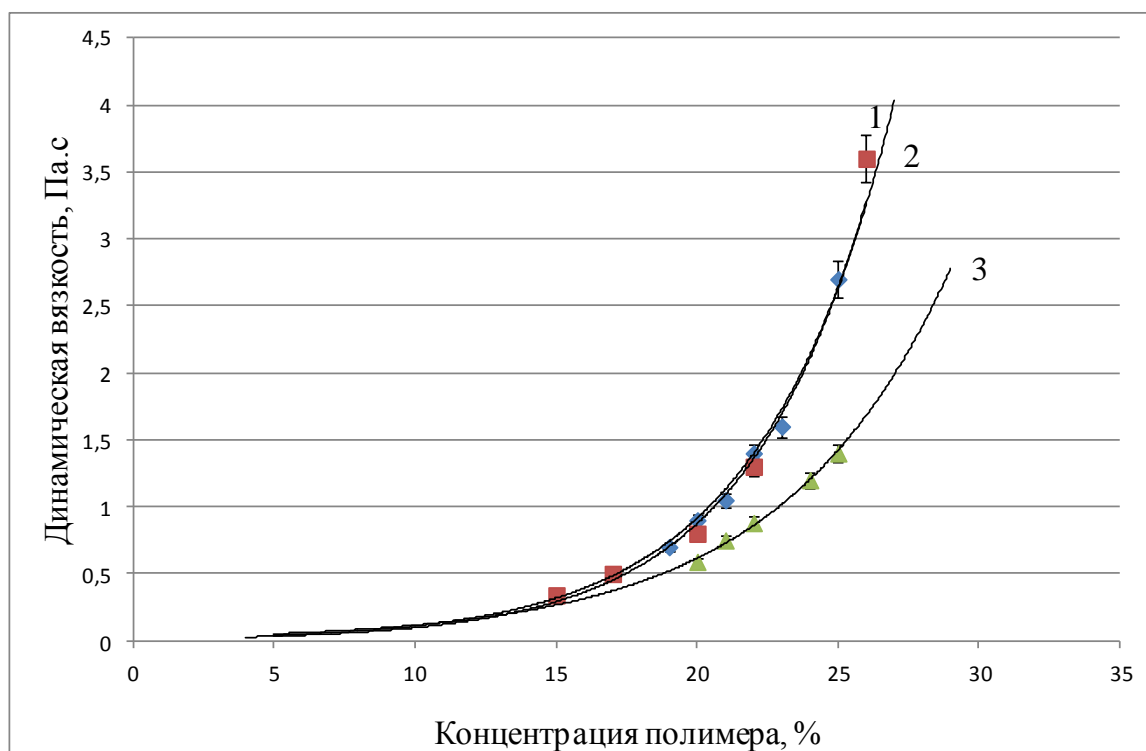


Рисунок 38 – Зависимость вязкости от концентрации полимерного раствора исследуемых полимеров в циклогексаноне

1 – Дакрил-61 в циклогексаноне, 2 – ПСМ-115 в циклогексаноне,
3 – ПСМ-118 в циклогексаноне

Известно, что на вязкость растворов полимеров влияют не только молекулярные характеристики полимера, такие как молекулярно-массовое распределение и молекулярная масса, но и сродство самого полимера и растворителя. Также на динамическую вязкость влияет и температура, поэтому для дальнейших исследований необходимо учитывать эти факторы.

3.2 Исследование зависимости диаметра волокна от вязкости полимерного раствора

Исследование зависимости диаметра волокна от вязкости раствора на основе полистирола ПСМ-115 в различных растворителях представлено на рисунке 39. Исследования проводились при постоянном объемном расходе полимерного формовочного раствора $3 \cdot 10^{-3}$ см³/с. Электропроводность была постоянной для 1,2-дихлорэтана и этилацетата – $5 \cdot 10^{-6}$ См/см, циклогексанона и смеси растворителей бутилацетата и диметилформамида (80/20 масс.) – $3 \cdot 10^{-5}$ См/см и смеси растворителей диметилформамида и толуола (80/20 масс.) – $1 \cdot 10^{-4}$ См/см.

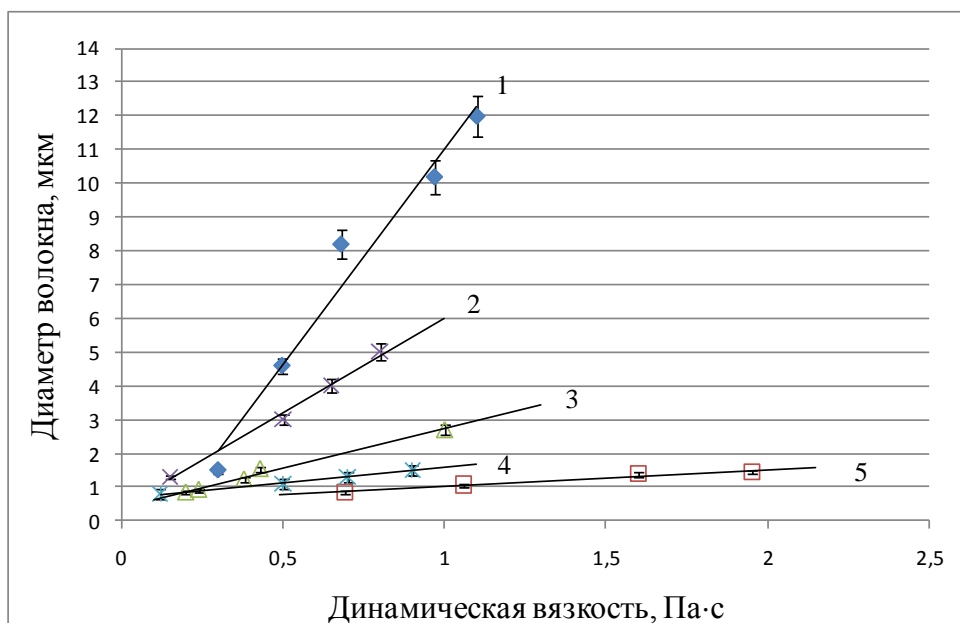


Рисунок 39 – Зависимость диаметра волокна от вязкости полимерного раствора полистирола ПСМ-115 в различных растворителях

1 – ПСМ-115 в дихлорэтане, 2 – ПСМ-115 в этилацетате, 3 – ПСМ-115 в смеси в смеси бутилацетата и N,N-диметилформамида (80/20), 4 – ПСМ-115 в циклогексаноне, 5 – ПСМ-115 в смеси N,N'-диметилформамида и толуола (80/20)

Полистирол марки ПСМ-115 целесообразно использовать для получения волокон со средним оптическим диаметром от 1 мкм и выше. В качестве растворителей для получения микронных волокон применяли 1,2-дихлорэтан и этилацетат. Из полимерных растворов на основе данных растворителей можно получать широкий диапазон волокон от 1 до 12 мкм. Для получения волокон менее 1 мкм полистирол марки ПСМ-115 не подходит.

Исследование зависимости диаметра волокна от вязкости раствора на основе полистирола ПСМ-118 в различных растворителях представлено на рисунке 40.

Исследования проводились при постоянном объемном расходе полимерного формовочного раствора $2 \cdot 10^{-4}$ см³/с. Электропроводность была постоянной для циклогексанона и смеси растворителей бутилацетата и диметилформамида (80/20) – $3 \cdot 10^{-5}$ См/см и смеси растворителей диметилформамида и толуола (80/20) – $1 \cdot 10^{-4}$ См/см.

На рисунке 40 видно, что для получения сверхтонких волокон порядка 150 нм (0,15 мкм) необходимо использовать полимерный формовочный раствор на основе полистирола марки ПСМ-118 в смеси растворителей N,N'-диметилформамида и толуола в соотношении 80 к 20 по массе.

Исследование зависимости диаметра волокна от вязкости раствора на основе

полиметилметакрилата Дакрил-61 в различных растворителях представлено на рисунке 41.

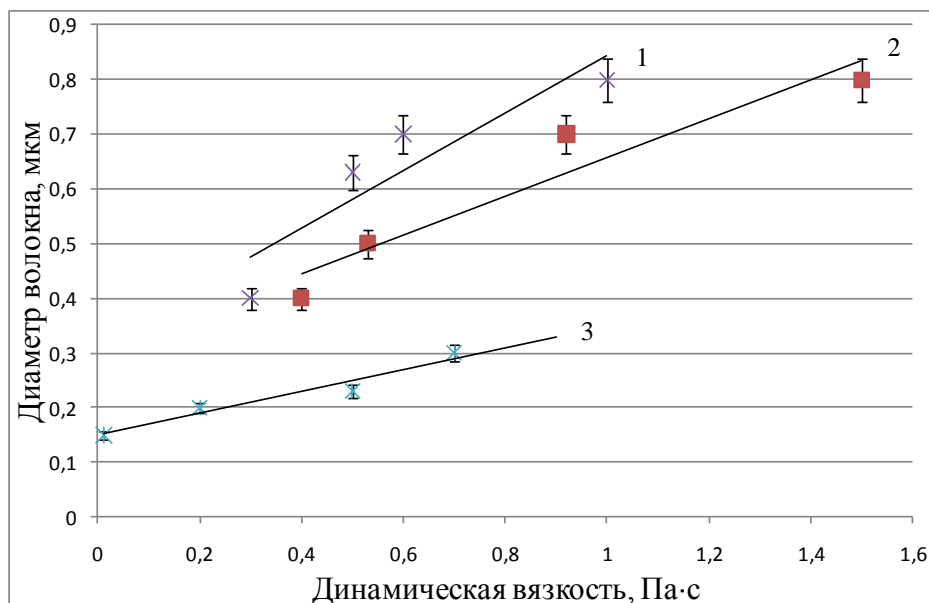


Рисунок 40 – Зависимость диаметра волокна от вязкости полимерного раствора полистирола ПСМ-118 в различных растворителях

1 – ПСМ-118 в смеси в смеси бутилацетата и N,N-диметилформамида (80/20),

2 – ПСМ-118 в циклогексаноне,

3 – ПСМ-118 в смеси N,N'-диметилформамида и толуола (80/20)

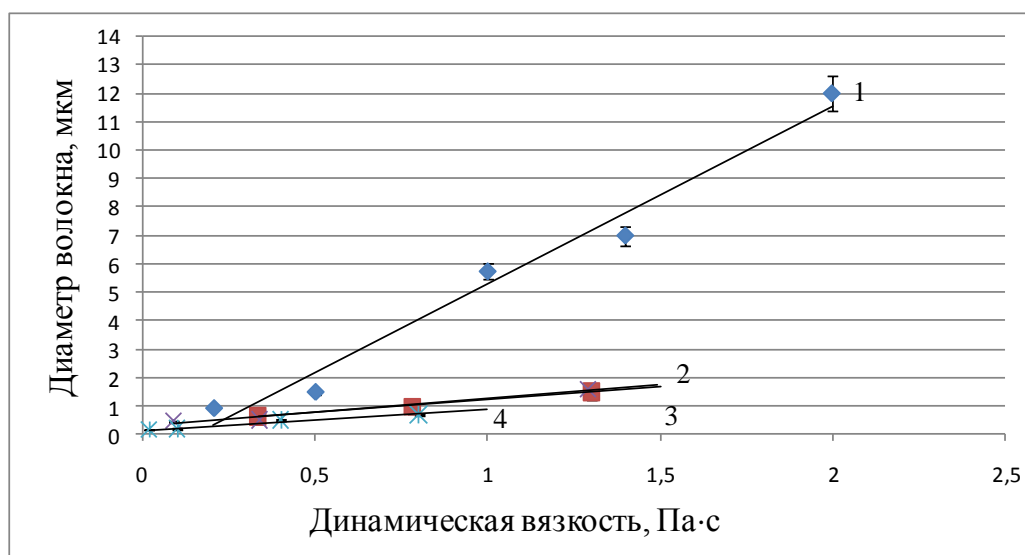


Рисунок 41 – Зависимость диаметра волокна от вязкости полимерного раствора полиметилметакрилата Дакрил-61 в различных растворителях

1 – Дакрил-61 в дихлорэтано, 2 – Дакрил-61 в смеси в смеси бутилацетата и N,N-диметилформамида (80/20), 3 – Дакрил-61 в циклогексаноне, 4 – Дакрил-61 в смеси N,N'-диметилформамида и толуола (80/20)

Исследования проводились при постоянном объемном расходе полимерного формовочного раствора $2 \cdot 10^{-4}$ см³/с. Электропроводность была постоянной для 1,2-дихлорэтана – $2 \cdot 10^{-6}$ См/см, циклогексанона и смеси растворителей бутилацетата и диметилформамида (80/20) – $8 \cdot 10^{-5}$ См/см и смеси растворителей диметилформамида и толуола (80/20) – $1 \cdot 10^{-4}$ См/см.

Проведенные исследования показали, что из полимерных растворов на основе полиметилметакрилата Дакрил-61 в 1,2-дихлорэтано методом электроформования можно получать волокна 1 до 12 мкм, а волокна ниже 1 мкм формируются из полимерных растворов в циклогексаноне, в смеси бутилацетата и N,N-диметилформамида, а также в смеси N,N'-диметилформамида и толуола.

3.3 Оптимизация вязкости и объемного расхода раствора для получения волокон требуемого диаметра

Согласно теории электроформования динамическая вязкость и объемный расход раствора полимеров являются определяющими параметрами для получения волокон требуемого диаметра [34, 35].

Для исследуемых систем полимер-растворитель с помощью программы Table Curve 3D v4.0 [86, 87] были построены поверхности, описывающие влияние вязкости раствора и его объемного расхода на диаметр получаемых волокон при постоянной электропроводности раствора и напряженности поля. Построенные поверхности позволили провести оптимизацию величин динамической вязкости и объемного расхода для получения волокон требуемого диаметра.

Для получения волокон от 1 мкм до 12 мкм использовали полимерные растворы на основе полистирола ПСМ-115 в 1,2-дихлорэтано, а также полимерные растворы на основе полиметилметакрилата Дакрил-61 в том же растворителе. Зависимость вязкости полимерного раствора полистирола и его объемного расхода на диаметр получаемых волокон представлена на рисунке 42, а зависимость вязкости полимерного раствора полиметилметакрилата и его объемного расхода на диаметр на рисунке 43.

Для получения волокон менее 1 мкм использовали полимерные растворы на основе полистирола ПСМ-118 в растворителе ЦГН, а также в смеси растворителей N,N'-диметилформамида и толуола (80/20). Также для получения волокон менее 1 мкм использовали полимерные растворы на основе полиметилметакрилата в смеси растворителей бутилацетата и N,N-диметилформамида (80/20), а также в смеси растворителей

N,N'-диметилформамида и толуола (80/20). Зависимости диаметра волокон от динамической вязкости и объемного расхода исследуемых систем полимер-растворитель представлены на рисунках 44 – 47.

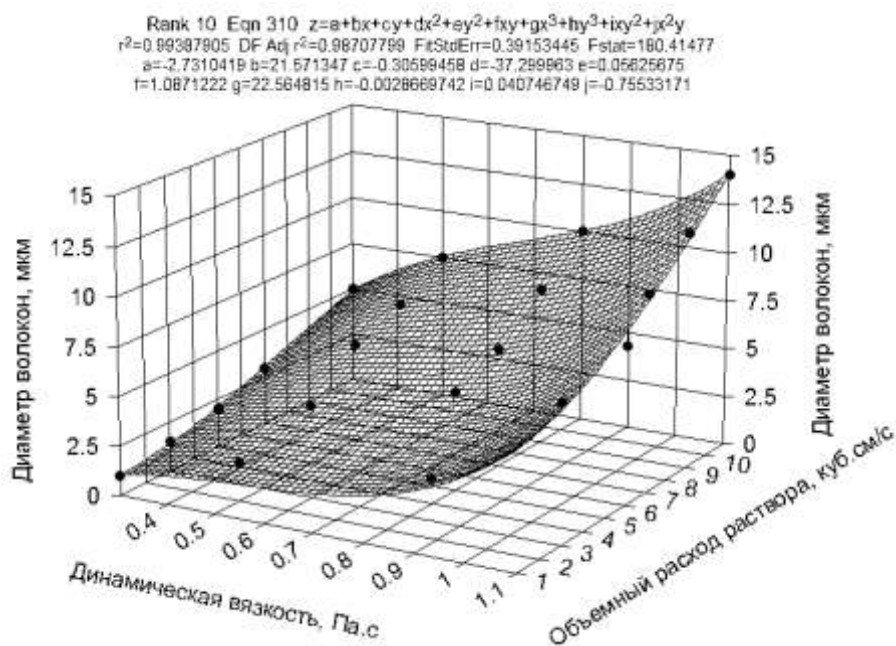


Рисунок 42 – Зависимость диаметра волокон от вязкости и объемного расхода раствора полистирола ПСМ-115 в 1,2-дихлорэтано

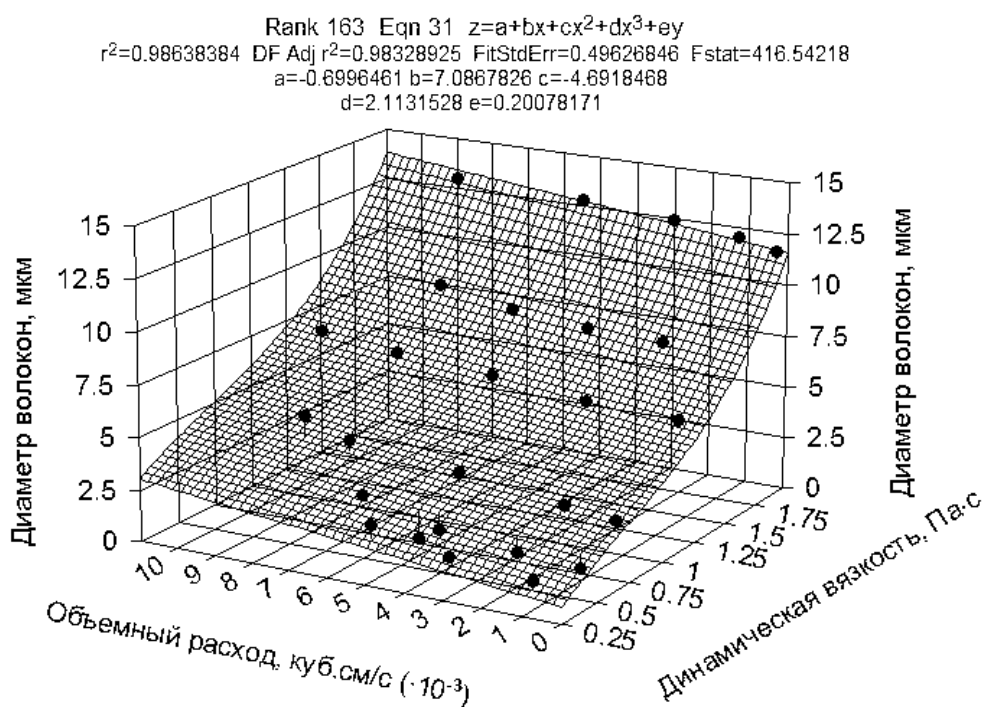


Рисунок 43 – Зависимость диаметра волокон от вязкости и объемного расхода раствора полиметилметакрилата Дакрил-61 в 1,2-дихлорэтано

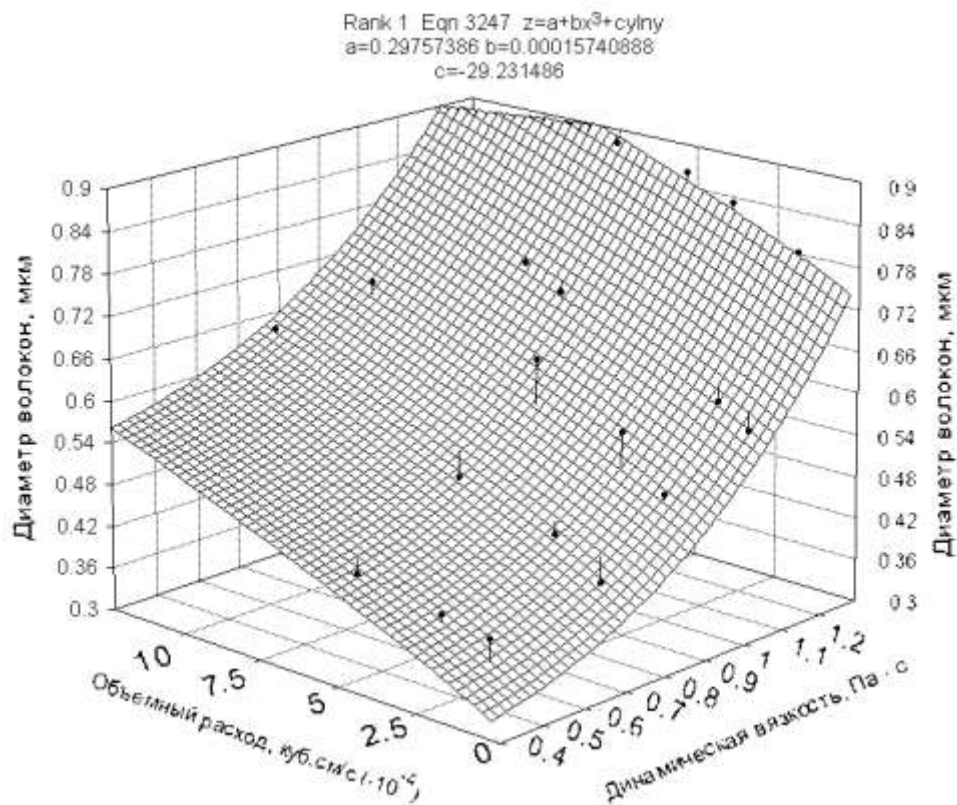


Рисунок 44 – Зависимость диаметра волокон от вязкости и объемного расхода раствора полистирола ПСМ-118 в циклогексаноне

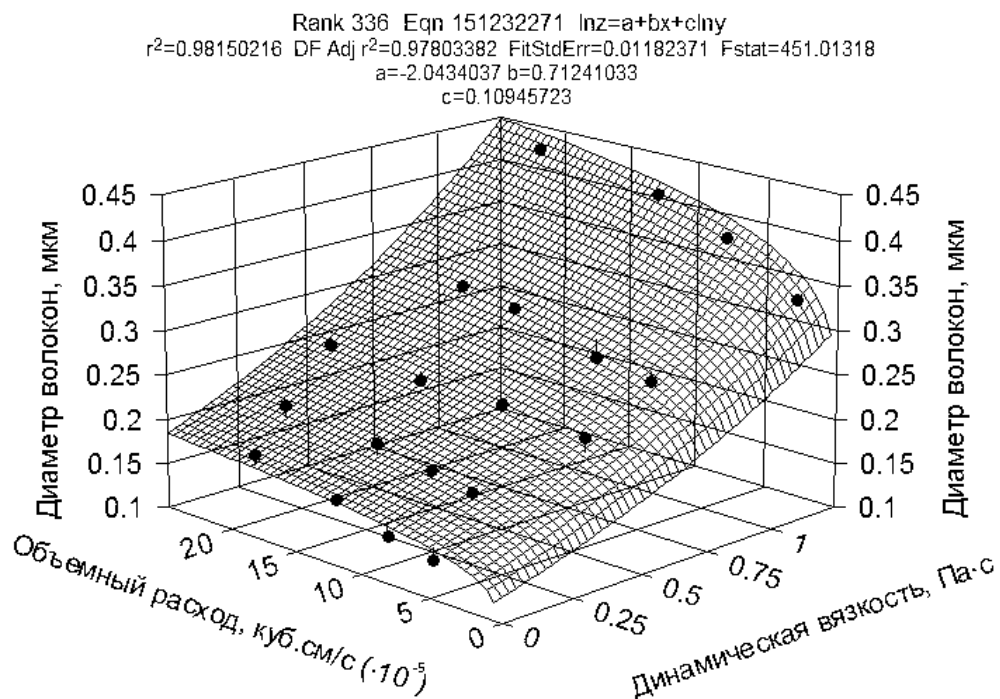


Рисунок 45 – Зависимость диаметра волокон от вязкости и объемного расхода раствора полистирола ПСМ-118 в смеси растворителей N,N'-диметилформамида и толуола (80/20)

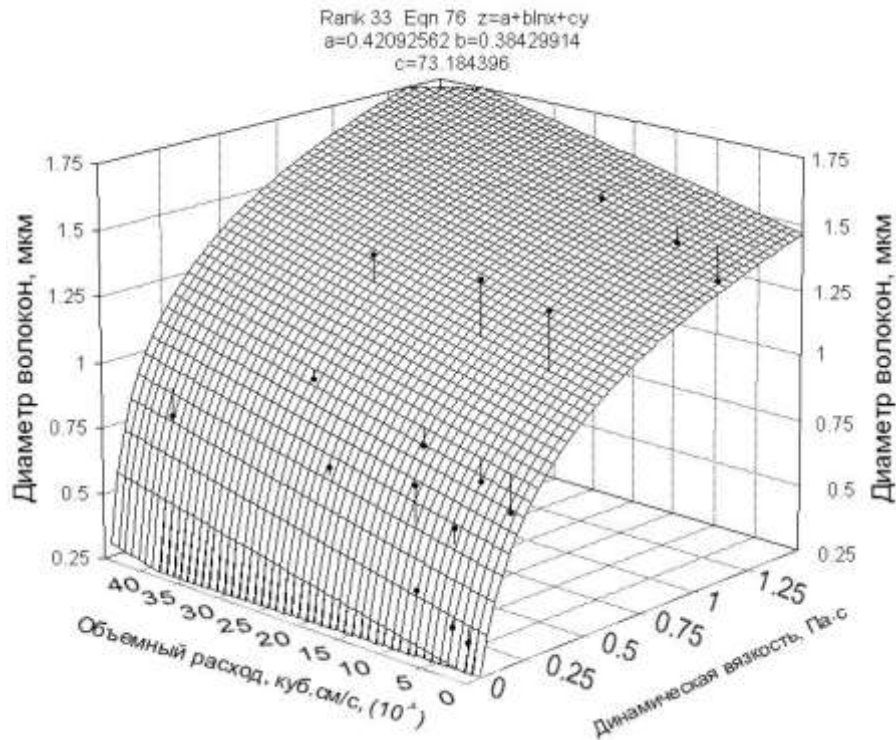


Рисунок 46 – Зависимость диаметра волокон от вязкости и объемного расхода раствора полиметилметакрилата Дакрил-61 в смеси растворителей бутилацетата и N,N-диметилформамида (80/20)

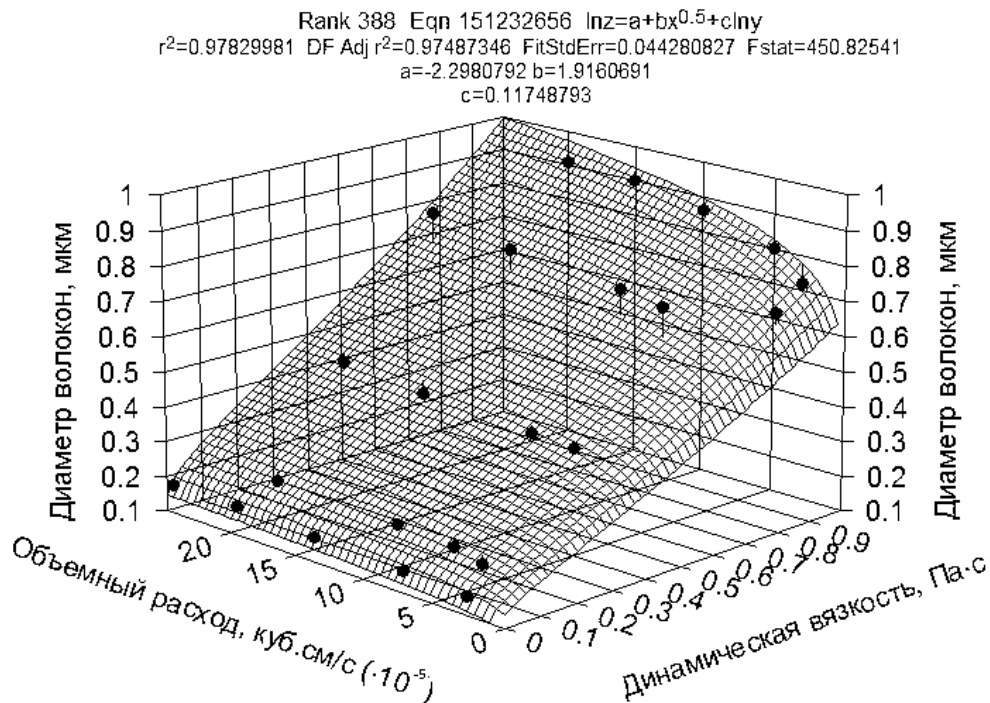


Рисунок 47 – Зависимость диаметра волокон от вязкости и объемного расхода раствора полиметилметакрилата Дакрил-61 в смеси растворителей N,N'-диметилформамида и толуола (80/20)

Для всех исследованных растворов с ростом вязкости и с увеличением объемного расхода диаметр волокон возрастал [88-91], что согласуется с теорией и практикой процесса электроформования [35]. Анализ построенных поверхностей позволяет определить величину динамической вязкости и объемного расхода, которые позволяют получить волокна требуемого диаметра при электрофизических параметрах процесса, обеспечивающих стабильное протекание последнего.

Следует обратить внимание, что при уменьшении вязкости раствора полимера ниже определенного значения (различного для разных систем) однородность волокон нарушалась, увеличивалась их дефектность, появлялись капли и обрывки волокон. Процесс электроформования полимерных волокон переходил в конкурирующий процесс электрораспыления жидкости.

Системы полистирола ПСМ-115 и полиметилметакрилата Дакрил-61 в 1,2-дихлорэтане позволяют получать волокна в широком диапазоне размеров от 1 мкм до 13 мкм. Нановолокна диаметром 150-200 нм можно получать из систем полистирола ПСМ-118 и полиметилметакрилата Дакрил-61 в смеси растворителей N,N'-диметилформамида и толуола (80/20 масс.).

3.4 Исследование влияния электропроводности полимерных формовочных растворов на диаметр получаемых волокон

Электропроводность полимерного формовочного раствора является параметром, определяющим возможность протекания процесса электроформования и его устойчивость. Кроме того, изменение электропроводности в большинстве случаев приводит к изменению диаметра получаемых волокон [35]. В связи с этим, для исследуемых в работе систем полимер-растворитель целесообразно определить влияние электропроводности на стабильность процесса и диаметр волокон.

Для всех систем полимер-растворитель, используемых в работе для переработки методом электроформования, было проведено исследование зависимости диаметра волокон от электропроводности раствора. В качестве примера приведено исследование влияния электропроводности на систему полимер-растворитель для получения микроволокон полистирола ПСМ-115 и на систему для получения нановолокон полистирола ПСМ-118.

Исследование зависимости диаметра волокна от электропроводности для раствора на основе полистирола ПСМ-115 в 1,2-дихлорэтане проводилось при постоянной вязкости 1,1 Па·с и объемном расходе полимерного раствора $9,0 \cdot 10^{-3}$ см³/с. Зависимость диаметра волокна от

электропроводности полимерного раствора полистирола ПСМ-115 представлена на рисунке 48.

В качестве электролитической добавки повышающей электропроводность полимерного раствора полистирола ПСМ-115 в 1,2-дихлорэтано использовалась соль тетра-н-бутиламмониййодид.

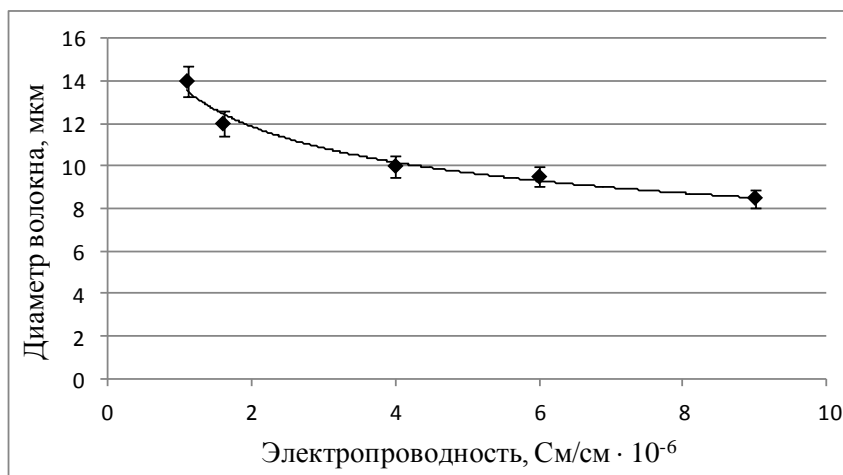


Рисунок 48 – Зависимость диаметра волокна от электропроводности полимерного раствора ПСМ-115 в 1,2-дихлорэтано

Влияние электропроводности раствора полистирола ПСМ-115 в 1,2-дихлорэтано на диаметр получаемых микроволокон исследовали при изменении электропроводности раствора от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $9,0 \cdot 10^{-6}$ См/м. При этом средний оптический диаметр уменьшился от 14 до 10,5 мкм.

Также было проведено исследование той же системы полимер-растворитель при постоянной вязкости 0,3 Па·с и объемном расходе полимерного раствора $3,0 \cdot 10^{-3}$ см³/с. Зависимость диаметра волокна от электропроводности представлена на рисунке 49.

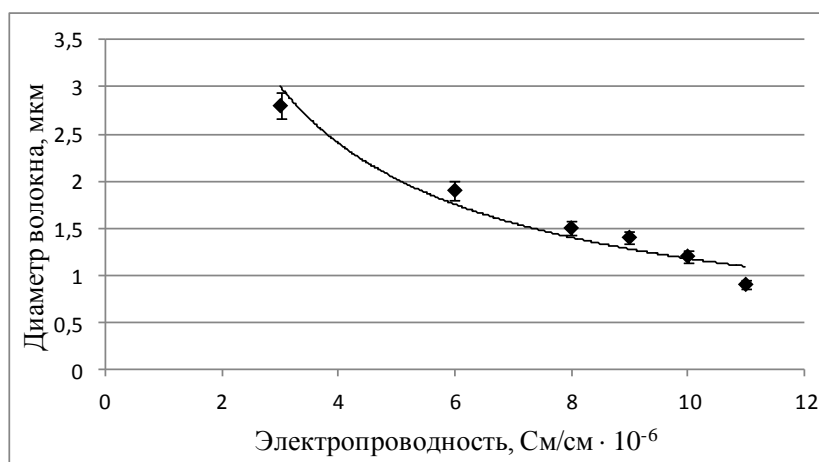


Рисунок 49 – Зависимость диаметра волокна от электропроводности полимерного раствора ПСМ-115 в 1,2-дихлорэтано

Из рисунка 49 следует, что средний оптический диаметр уменьшился от 2,8 до 0,7 мкм при изменении электропроводности раствора от $3,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,1 \cdot 10^{-5}$ См/м.

Исследование зависимости диаметра волокна от электропроводности для раствора на основе полистирола ПСМ-118 в смеси растворителей N,N'-диметилформамида и толуола (80/20 масс.) проводилось при постоянной вязкости 0,012 Па·с и объемном расходе полимерного раствора $8,3 \cdot 10^{-5}$ см³/с.

В качестве электролитической добавки повышающей электропроводность полимерного раствора полистирола ПСМ-118 в смеси растворителей N,N'-диметилформамида и толуола (80/20 масс.) использовалась соль хлорид лития.

Зависимость диаметра волокна от электропроводности полимерного раствора полистирола ПСМ-118 представлена на рисунке 50.

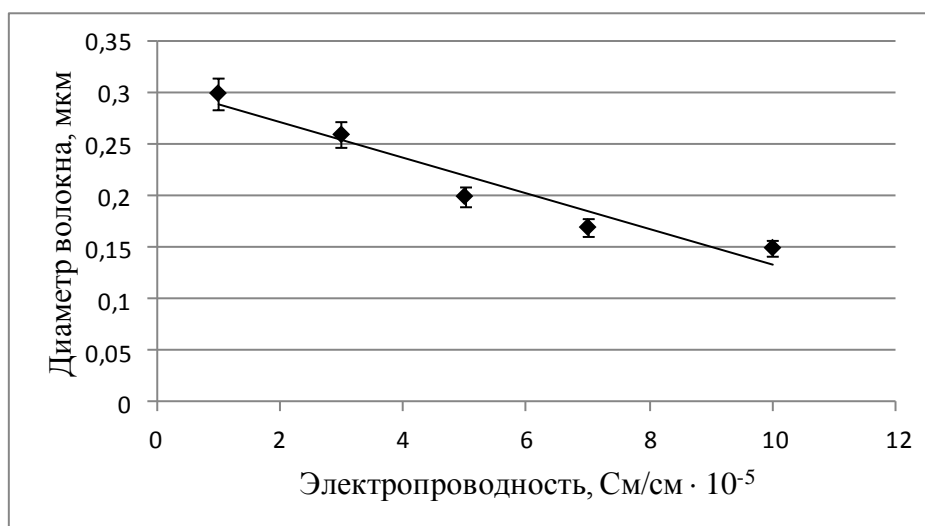


Рисунок 50 - Зависимость диаметра волокна от электропроводности полимерного раствора ПСМ-118 в смеси растворителей N,N'-диметилформамида и толуола (80/20 масс.)

Влияние электропроводности раствора полистирола ПСМ-118 в смеси растворителей N,N'-диметилформамида и толуола (80/20) на диаметр получаемых микроволокон исследовали при изменении электропроводности раствора от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $1,0 \cdot 10^{-4}$ См/м. При этом средний оптический диаметр уменьшился от 0,3 до 0,15 мкм.

При возрастании электропроводности происходило уменьшение диаметра волокон, что согласуется с теорией и практикой процесса электроформования [35]. Из рисунков 48 – 50 видно, что для достижения статистически значимого уменьшения диаметра нановолокон электропроводность требуется увеличить в большей степени, чем для достижения аналогичного результата при получении микроволокон. Таким образом, увеличение электропроводности может служить надежным средством уменьшения диаметра волокон, в основном,

применительно к процессу получения микроволокон.

В ходе проведенных исследований выбраны режимы процесса электроформования и рецептуры полимерных растворов, представленные в таблице 4.

Таблица 4 - Режимы процесса электроформования и параметры полимерных растворов

Полимер	Растворитель	Концентрация, %	Вязкость, Па·с	Объемный расход, см ³ /с	Электропроводность, См/см
150 нм					
полистирол ПСМ-118	N,N'-диметилформамид / Тoluол (80/20 масс. %)	9	0,012	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
полиметил метакрилат Дакрил-61	N,N'-диметилформамид / Тoluол (80/20 масс. %)	10	0,018	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
500 нм					
полистирол ПСМ-118	Циклогексанон	17	0,54	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
полиметил метакрилат Дакрил-61	Бутилацетат / N,N'-диметилформамид (80/20 масс. %)	17	0,09	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
1,5 мкм					
полистирол ПСМ-115	1,2-дихлорэтан	14	0,3	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$
полиметил метакрилат Дакрил-61	1,2-дихлорэтан	15	0,5	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$
12 мкм					
полистирол ПСМ-115	1,2-дихлорэтан	22	1,1	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
полиметил метакрилат Дакрил-61	1,2-дихлорэтан	24	2,0	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$

На лабораторной установке для дальнейших исследований были получены образцы полимерных волокнистых фильтрующих материалов с диаметрами волокон 150 нм, 500 нм, 1,5 мкм и 12 мкм.

Заключение по 3 главе

1. Разработаны рецептуры полимерных растворов полистирола и полиметилметакрилата для получения методом электроформования волокнистых фильтрующих материалов со средними диаметрами 150 нм, 500 нм, 1,5 мкм, 10-12 мкм.

2. Исследовано влияние основных параметров процесса электроформования на диаметр получаемых полимерных волокнистых материалов.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ФИЛЬТРУЮЩИХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Одним из основных требований, предъявляемых к разрабатываемым полимерным волокнистым фильтрующим материалам, является их полная деструкция при температурах ниже 400 °С. Это обуславливается тем, что при озонении полимерных фильтрующих материалов выше данной температуры могут наблюдаться неконтролируемые потери радионуклидов (прежде всего, изотопов ^{137}Cs) при подготовке зольных препаратов для последующего анализа.

Исследования процесса термодеструкции проводилось в двух режимах – на воздухе и в вакууме, так как механизм этих процессов принципиально различный. Деструкция на воздухе – это термоокислительная деструкция, инициируется свободными радикалами R-O^* и OH^* , которые образуются при диссоциации гидроперекисей – первичных продуктов взаимодействия полимера с кислородом. Обычно она начинается существенно при более низких температурах по сравнению с термической деструкцией в отсутствие кислорода. По сути, термоокислительная деструкция на воздухе (без поджигания) это – неразветвленный цепной окислительный процесс. Цепной – так как радикал генерирует образование радикала, и это повторяется многократно. Неразветвленный – потому что радикал генерирует только один радикал, на самом деле, даже меньше, чем один. Термическая деструкция в вакууме обычно начинается при более высокой температуре, чем термоокислительная деструкция на воздухе, и происходит за счет диссоциации наиболее слабых ковалентных связей С-С в полимере с образованием свободных радикалов, которые далее ведут процесс отрыва атомов водорода от цепи с образованием новых радикалов, часть из них распадается с отщеплением фрагмента от конца цепи, который уходит в газовую фазу.

4.1 Исследование полимерных волокнистых материалов методом термогравиметрии на воздухе

Исследование термодеструкции проводилось на полимерных волокнистых материалах из полистирола ПСМ-115 и полиметилметакрилата Дакрил-61 со средним диаметром волокон 1,5 мкм на воздухе. Для сравнения были исследованы фильтрующие материалы ФПП-15-1,5 на основе хлорированного поливинилхлорида и ФПА-15-2,0 на основе диацетата целлюлозы, со средним диаметром 1,5 мкм, используемые в системах мониторинга атмосферы в настоящее время.

Для всех исследуемых образцов были получены термогравиметрические интегральные кривые, показывающие процесс термодеструкции волокон полимера при его равномерном

нагревании со скоростью 10 °С/мин на воздухе. Кроме того, получены кривые дифференциального термического анализа для определения теплового эффекта, происходящего в результате различных структурных изменений при соответствующих температурах [92].

Так при исследовании образцов полимерного микроволоконистого фильтрующего материала на основе полистирола ПСМ-115 наблюдается два эндотермических эффекта при температурах 330°С и 380°С с потерей массы образцом 36 и 64%, соответственно. Полная потеря массы образцом происходит при температуре 380°С. Результаты проведенных исследований представлены на рисунках 51 и 52.

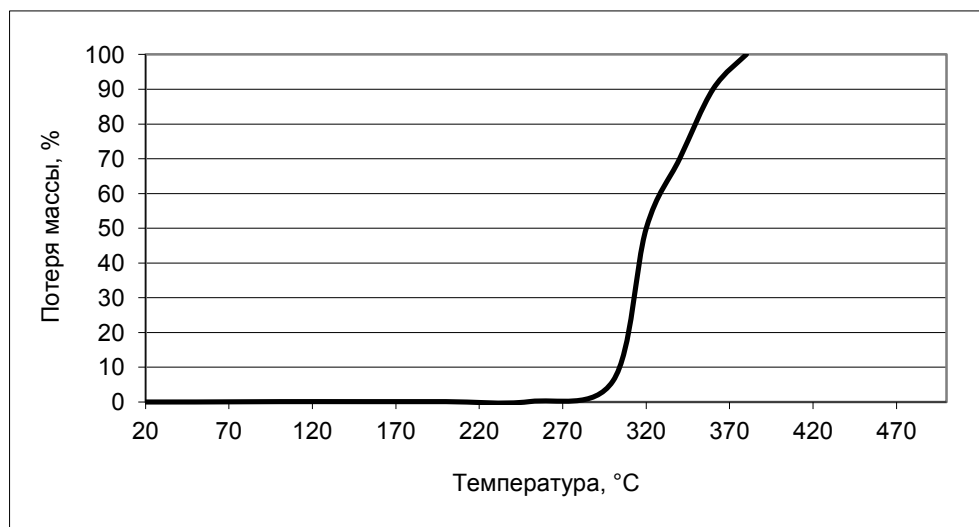


Рисунок 51 – Зависимость потери массы полимерного микроволоконистого фильтрующего материала на основе полистирола ПСМ-115 от температуры при скорости нагрева 10 град./мин

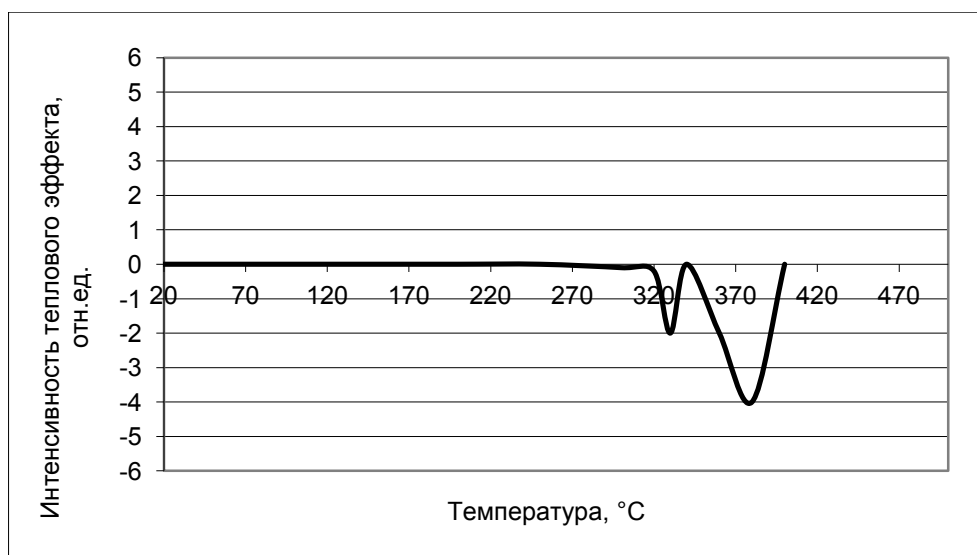


Рисунок 52 – Зависимость интенсивности тепловых эффектов полимерного микроволоконистого фильтрующего материала на основе полистирола ПСМ-115 от температуры при скорости нагрева 10 град./мин.

Аналогичные исследования были проведены для образцов разработанного полимерного микроволокнистого фильтрующего материала на основе полиметилметакрилата Дакрил-61. Термогравиметрические интегральные кривые, показывающие процесс деструкции волокон полимера показан на рисунке 53, а кривая дифференциального термического анализа для определения теплового эффекта представлена на рисунке 54.

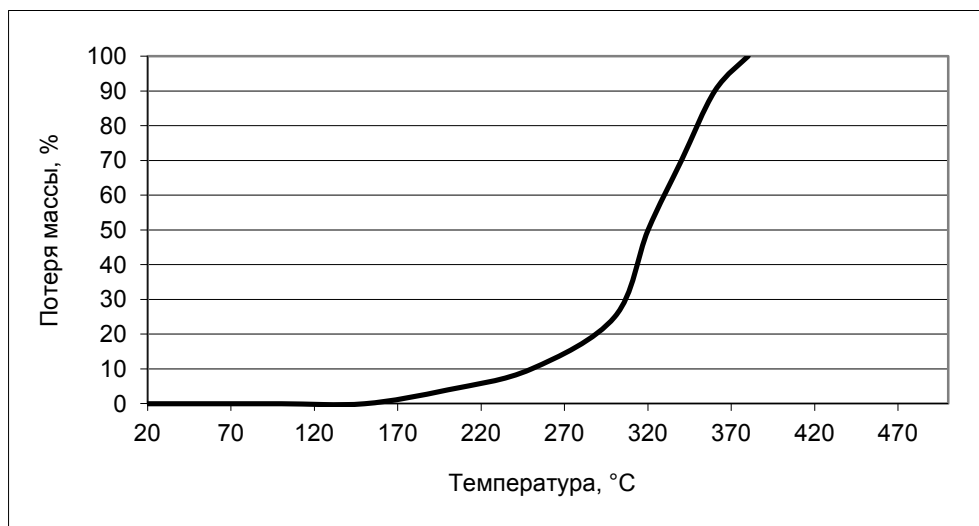


Рисунок 53 – Зависимость потери массы полимерного микроволокнистого фильтрующего материала на основе полиметилметакрилата Дакрил-61 от температуры при скорости нагрева 10 град./мин

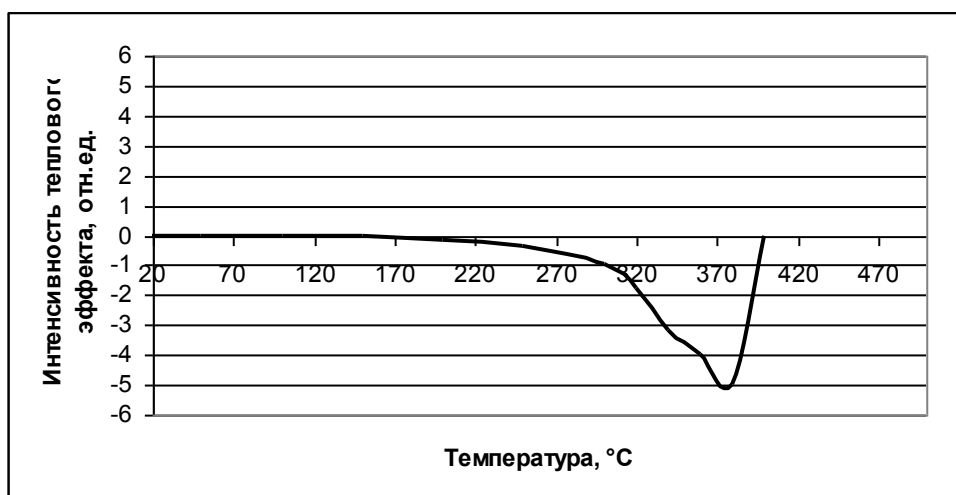


Рисунок 54 – Зависимость интенсивности тепловых эффектов полимерного микроволокнистого фильтрующего материала на основе полиметилметакрилата Дакрил-61 от температуры при скорости нагрева 10 град./мин.

В отличие от волокон полистирола, в образце полиметилметакрилата наблюдается один эндотермический эффект при температуре 380°C с потерей массы образцом 100%, обусловленный полной деструкцией полиметилметакрилата.

Сравнительный анализ был проведен для образцов микроволоконистых фильтрующих материалов ФПП-15-1,5 и ФПА-15-2,0.

Как видно из приведенных экспериментальных кривых, в образце микроволоконистого материала на основе хлорированного поливинилхлорида наблюдается два эндотермических эффекта с потерей массы: первый слабый при температуре 130°C (3,8%) и второй интенсивный при 270°C (67,9%). Далее присутствует размытая область экзотермического эффекта в интервале температур 320-660°C с потерей массы (32,1%). Зависимость интенсивности тепловых эффектов от температуры представлена на рисунке 55.

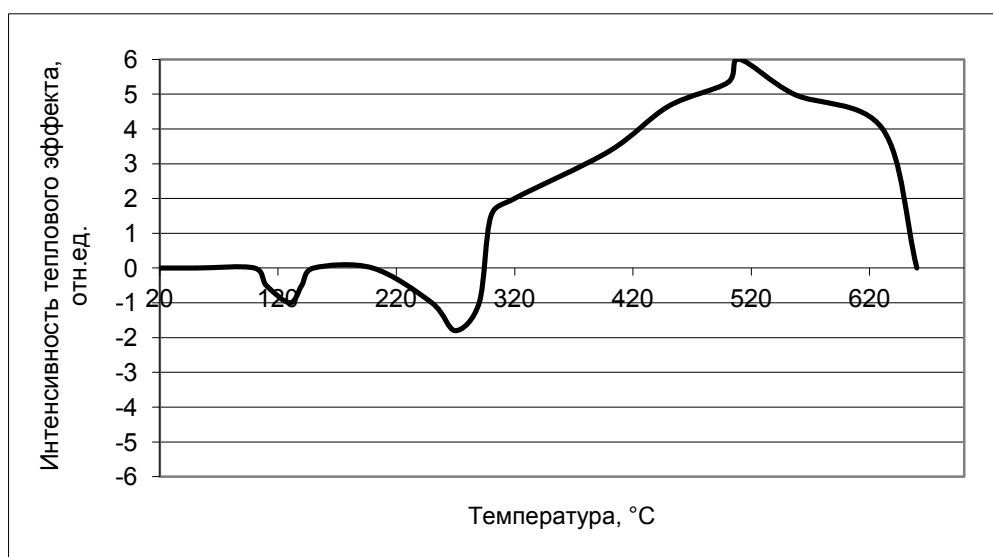


Рисунок 55 – Зависимость интенсивности тепловых эффектов полимерного микроволоконистого фильтрующего материала ФПП-15-1,5 на основе хлорированного поливинилхлорида ПСХ-ЛС от температуры при скорости нагрева 10 град./мин.

Термогравиметрические интегральные кривые, показывающие процесс деструкции волокон ФПП-15-1,5 при его равномерном нагревании со скоростью 10 °C/мин представлен на рисунке 56. Полная потеря массы образца происходит при температуре 660°C.

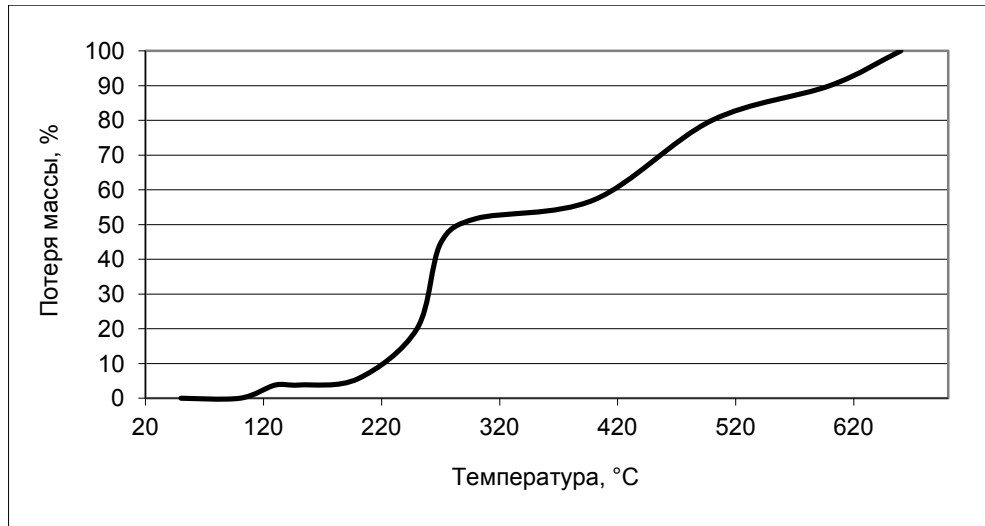


Рисунок 56 – Зависимость потери массы полимерного микроволокнистого фильтрующего материала ФПП-15-1,5 на основе хлорированного поливинилхлорида ПСХ-ЛС от температуры при скорости нагрева 10 град./мин.

Результаты исследований полимерного микроволокнистого фильтрующего материала ФПА-15-2,0 на основе диацетата целлюлозы представлены на рисунках 57 и 58.

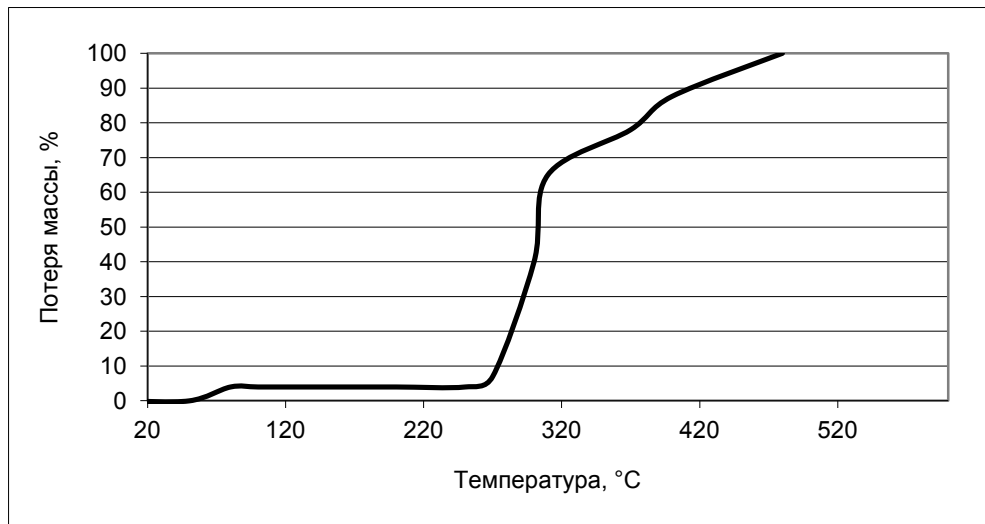


Рисунок 57 – Зависимость потери массы полимерного микроволокнистого фильтрующего материала ФПА-15-2,0 на основе диацетата целлюлозы от температуры при скорости нагрева 10 град./мин.

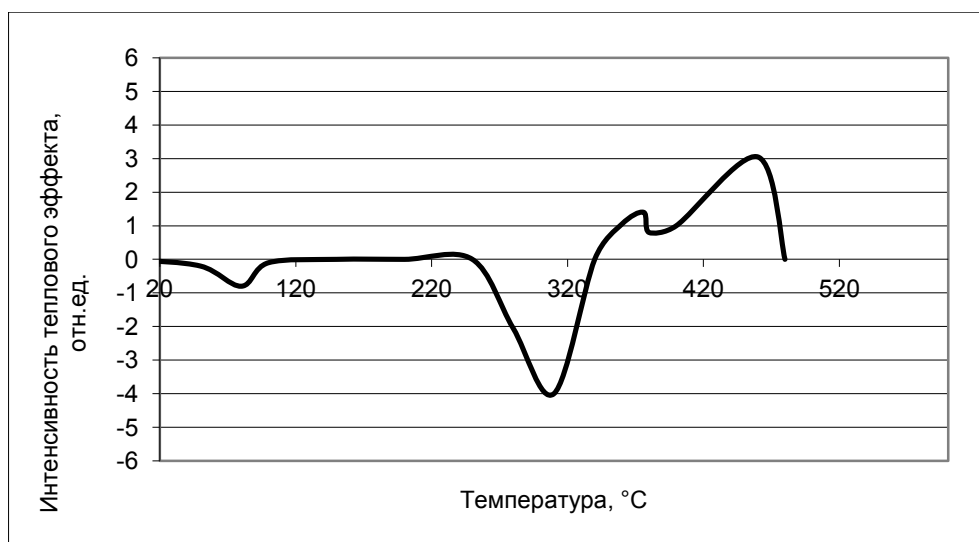


Рисунок 58 – Зависимость интенсивности тепловых эффектов полимерного микроволоконистого фильтрующего материала ФПА-15-2,0 на основе диацетата целлюлозы от температуры при скорости нагрева 10 град./мин.

На приведенных кривых показано, что в образце наблюдается два эндотермических эффекта (оба с потерей массы): первый слабый при температуре 80°C (4,0%) и второй интенсивный при 310°C (74,0%). Далее присутствуют 2 экзотермических эффекта (оба с потерей массы): довольно интенсивный при 370°C и размытый в области 460°C (суммарная потеря массы 22%). Полная потеря массы образца происходит при температуре 460°C.

Данные, полученные в ходе эксперимента, имеют хорошую корреляцию с представленными в работе [9].

В ходе проведенных исследований термической деструкции показано, что разработанные полимерные микроволоконистые материалы на основе полистирола и полиметилметакрилата превосходят своих предшественников – ФПП-15-1,5 и ФПА-15-2,0. При использовании данной полимерной основы температура озоления снижается до 380°C, что позволяет избежать потерь целевых радионуклидов при подготовке пробы.

4.2 Исследование термической деструкции полимерных фильтрующих материалов методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) в вакууме

Для подтверждения полученных выше данных было проведено исследование термической деструкции полимерных фильтрующих материалов методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) в вакууме. Были определены температуры деструкции

полимерных микроволоконистых материалов на основе полистирола ПСМ-115 и полиметилметакрилата Дакрил-61, а также химический состав летучих продуктов при пиролизе данных волоконистых материалов.

Температурные профили полного давления летучих продуктов пиролиза полимерного микроволоконистого материала на основе полиметилметакрилата Дакрил-61 (Ф-ПММА) совместно с данными для пустого контейнера (Бланк) приведены на рисунке 59 в логарифмическом масштабе. В интервале температур 100-400°C газовыделение образца на несколько порядков величины превышает уровень бланка. Температурный профиль газовыделения ПММА немонотонен и состоит из ряда максимумов различной интенсивности, что свидетельствует о многоступенчатом характере термической деструкции полимерного микроволоконистого материала.

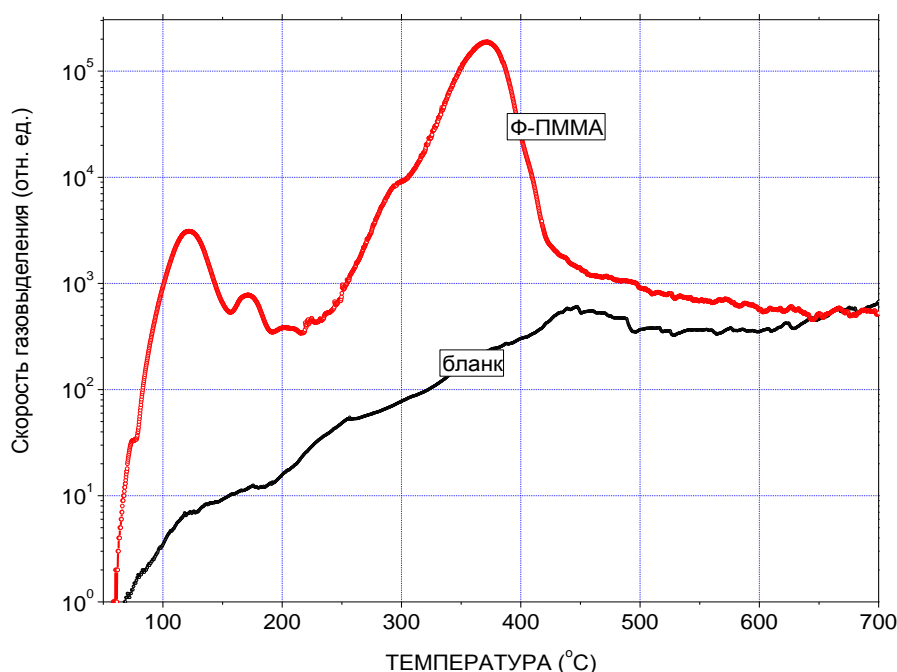


Рисунок 59 - Температурные профили газовыделения (давления) при нагреве образца полимерного микроволоконистого материала на основе полиметилметакрилата Дакрил-61 (0,9 мг) и пустого контейнера при нагреве в вакууме со скоростью 5°C/мин (полулогарифмический масштаб)

Исследованы температурные зависимости скорости разложения (давление летучих продуктов) с учетом бланковых измерений и рассчитанного общего количества выделившихся газов (аналог кривой потери массы в термогравиметрии). Результаты представлены на рисунке 60. Наблюдаются несколько областей газовыделения. Основной процесс терморазложения

наблюдается в интервале 350-400 °С (максимум пика – 370 °С, полуширина – 40 °С). Давление в максимуме соответствует $3 \cdot 10^{-4}$ Торр. Вблизи 300°С наблюдается плечо основного пика (дополнительное газовыделение). В области низких температур профиль газовыделения состоит из главного пика 120 °С (полуширина 30 °С) и дополнительного пика вблизи 170 °С. Если допустить, что чувствительность ионизационного манометра примерно одинакова для газов, выделяющихся в разных температурных областях, то оценка показывает, что количество газов, выделяющихся в области низкотемпературного пика (до 150 °С) составляет 1,1% от полного количества газов образующихся при пиролизе образца в интервале до 600 °С.

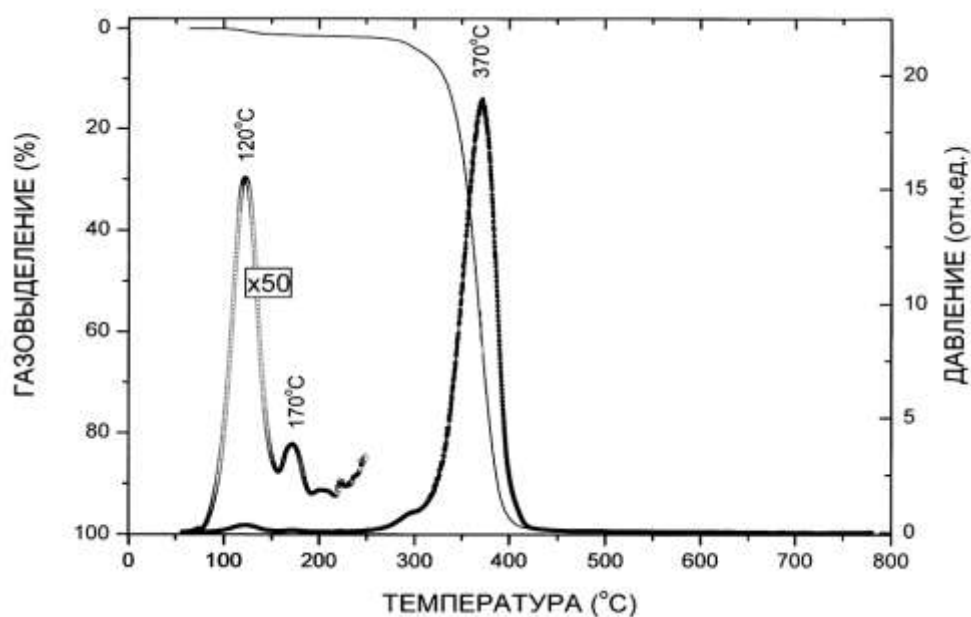


Рисунок 60 – Температурные зависимости скорости газовыделения (давления) и количества выделившихся летучих продуктов при вакуумном пиролизе полимерных волокнистых структур полиметилметакрилата

Для изучения химического состава газов, выделяющихся на разных стадиях пиролиза, измеряли масс-спектры газовой фазы при различных температурах образца. Результаты измерений приведены на рисунках 61 и 62. В области температур выше 200 °С вид масс-спектра слабо зависит от температуры. В спектрах преобладают ионные фрагменты с атомными номерами $m/z=15, 29, 39, 41, 69$ и 100 . Все эти фрагменты характеризуются одинаковой зависимостью от температуры и представлены на рисунке 63 (правая часть), т.е. отношения их интенсивностей практически не зависят от температуры. Можно предположить, что газовыделение при высоких температурах (свыше 200 °С) обусловлено одностадийным разложением полиметилметакрилата.

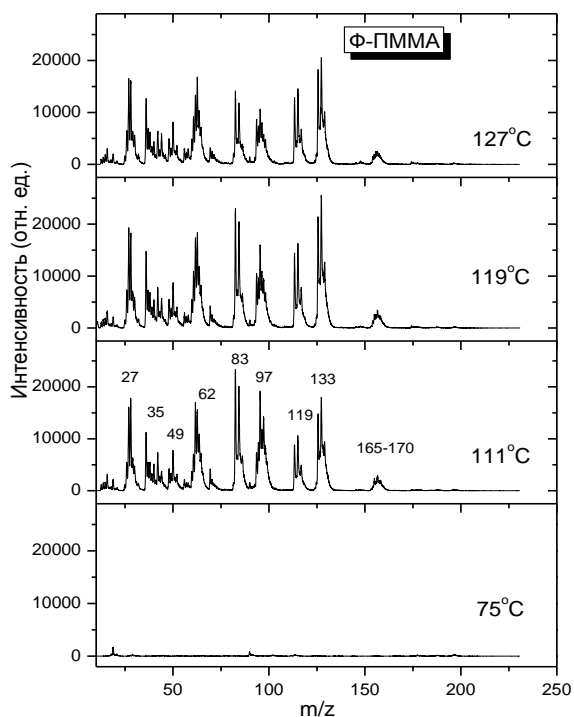


Рисунок 61 – Масс-спектры газообразных продуктов, десорбирующихся из полимерного волокнистого материала на основе полиметилметакрилата в области низких температур 100-130°C

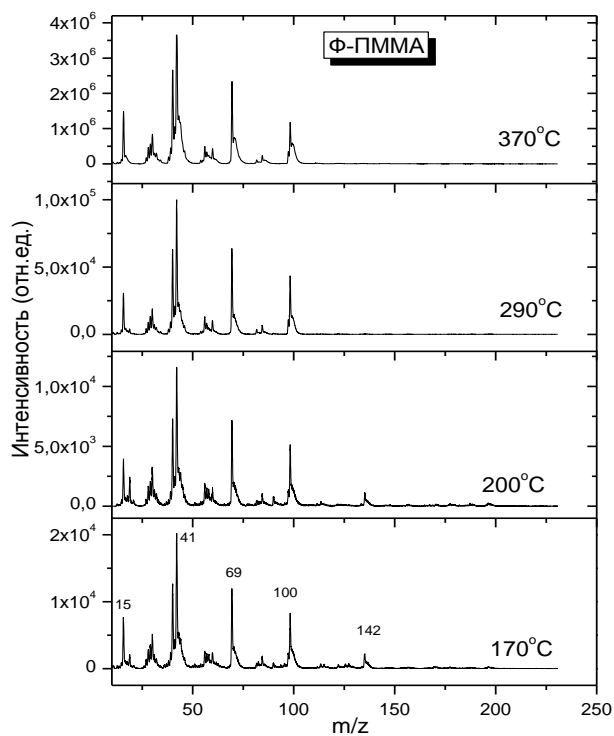


Рисунок 62 – Масс-спектры газообразных продуктов, десорбирующихся из полимерного волокнистого материала на основе полиметилметакрилата в области низких температур 170-370°C

С помощью электронной библиотеки масс-спектров и поисковой системы показано, что наиболее вероятным продуктом пиролиза полимерного волокнистого материала на основе полиметилметакрилата при высоких температурах является метилметакрилат ($C_5H_8O_2$), масс-спектр которого в сравнении с масс-спектром исследуемого образца при $370\text{ }^\circ\text{C}$ приведен на рисунке 64.

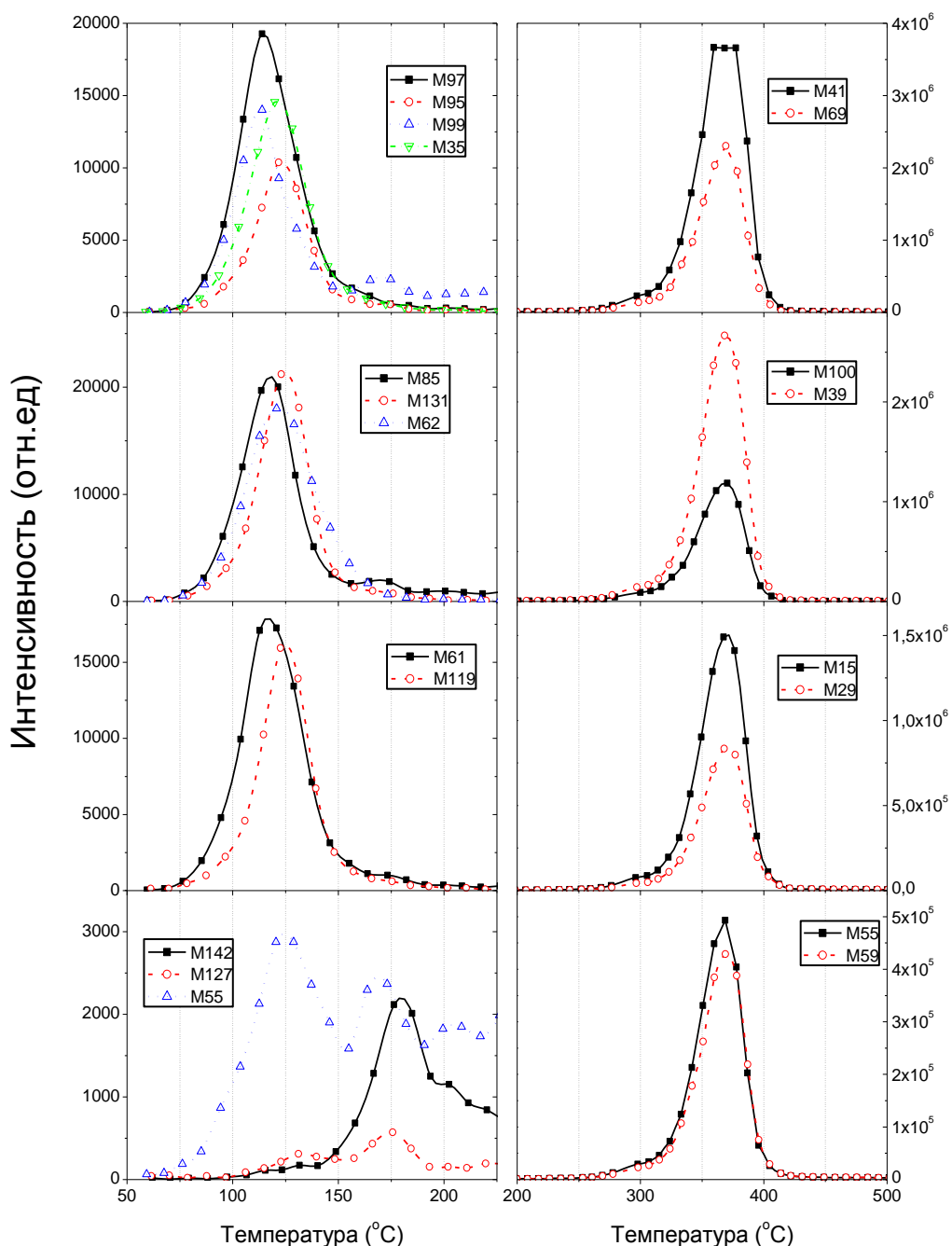


Рисунок 63 – Температурные профили ионных фрагментов в масс-спектре продуктов термической деструкции полимерного волокнистого материала на основе полиметилметакрилата

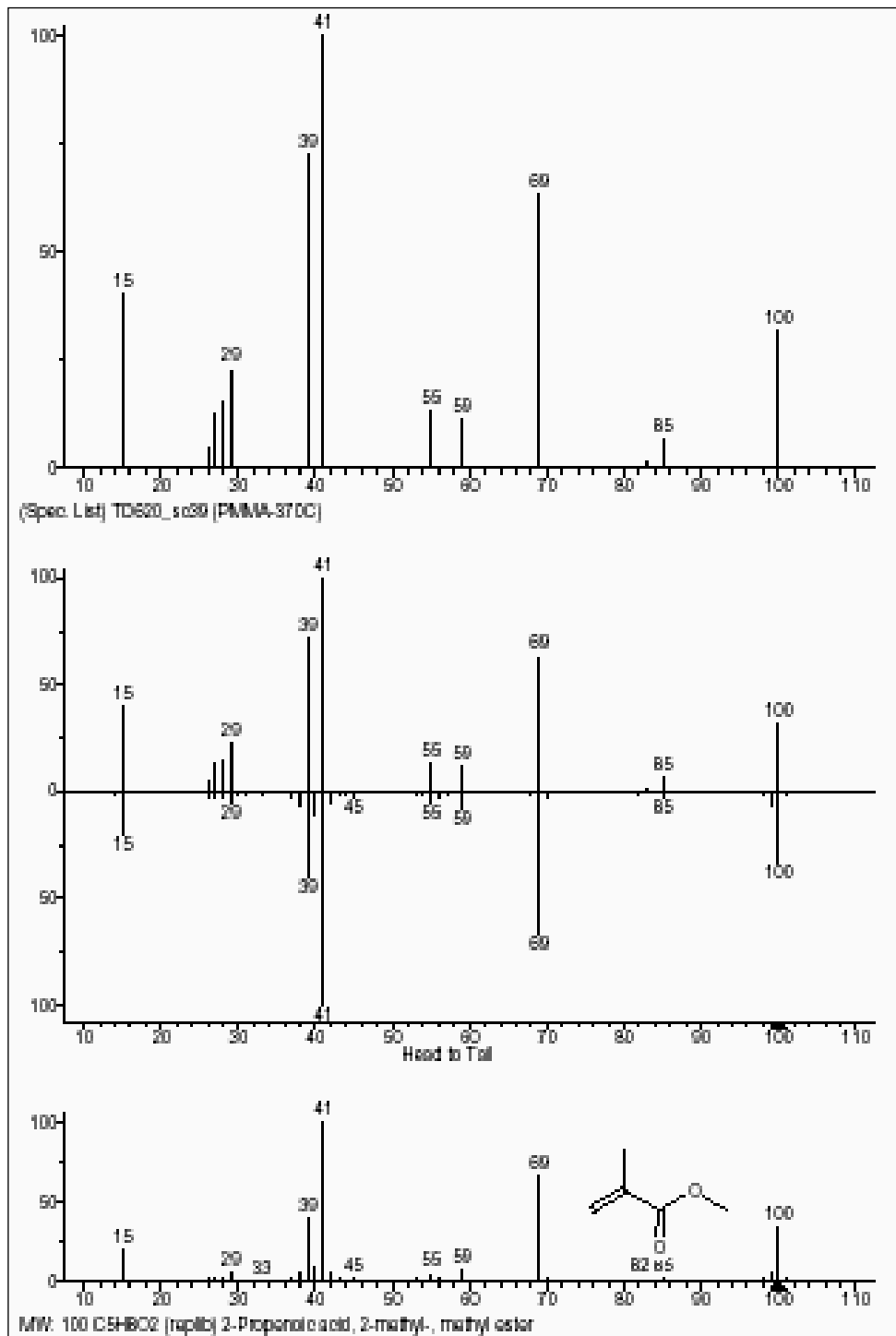


Рисунок 64 – Сравнение масс-спектров продуктов разложения полимерного волокнистого материала на основе полиметилметакрилата вблизи 370°C и молекул метилметакрилата в газовой фазе (база данных NIST)

Таким образом, в области основного пика 300-400 °C термическая деструкция полимерного волокнистого материала на основе полиметилметакрилата обусловлена деполимеризацией исходного полимера с образованием мономера, который является основным

продуктом в этой области температур. Масс-спектры газовых продуктов, выделяющихся вблизи 300 °С в области низкотемпературного плеча («хвоста») основного пика (рисунок 60), также соответствуют метилметакрилату (рисунок 62). Появление дополнительной стадии деполимеризации вблизи 300 °С можно связать с присутствием менее термостойкой модифицированной компоненты полимера, образовавшейся, возможно, в процессе электроформования волокон.

Низкотемпературное газовыделение из полимерного волокнистого материала на основе полиметилметакрилата при низких температурах носит более сложный характер. Состав продуктов существенно отличается от случая повышенных температур. Основными ионными фрагментами в масс-спектрах являются $m/z=26-27, 35, 49, 60-63, 83-87, 95-99, 117-121, 131-135, 165-170$. Отличительной особенностью является существенная зависимость относительной интенсивности различных групп пиков от температуры. Так, при температуре 110 °С преобладают группы с m/z вблизи 83 и 97, а при повышении температуры до 130 °С основными становятся группы с m/z вблизи 117 и 119. Анализ построенных температурных зависимостей интенсивностей ионных фрагментов масс-спектров в области низких температур (рисунок 63, левая часть) показал, что профили термодесорбции различных компонентов отличаются друг от друга. Это свидетельствует, во-первых, о десорбции летучих продуктов с различным химическим составом, и, во-вторых, о различии энергий активации десорбции этих продуктов.

Анализ показал, что наиболее вероятными продуктами газовыделения из полимерного волокнистого материала на основе полиметилметакрилата при низких температурах (до 200 °С) являются тетра- ($C_2H_2Cl_4$) – основной продукт, три- ($C_2H_3Cl_3$) и дихлорэтан ($C_2H_4Cl_2$). На рисунке 65 приведены масс-спектры продуктов газовыделения исследуемого образца при 120 °С и расчетные масс-спектры модельной смеси хлорэтанов и ММА, составленные с помощью масс-спектрометрической базы данных. Соответствие спектров вполне удовлетворительное. Ионные фрагменты с $m/z = 15, 39, 41, 43, 69$, наблюдаемые дополнительно в масс-спектрах образцов, могут быть связаны с десорбцией незначительного количества метилметакрилата или различных модификаций C_5H_8O . Важно отметить, что доля хлорэтанов, выделяющихся при нагреве полимерного волокнистого материала, составляет около 1% от общего количества газообразных продуктов при полном пиролизе образца.

Дополнительный низкотемпературный пик слабого газовыделения вблизи 170 °С (рисунок 60) на 90% обусловлен десорбцией метилметакрилата. В этой области температур в масс-спектре наблюдаются также малоинтенсивные фрагменты с $m/z=142$ (рисунок 62) и 127, отсутствующие при более низких и высоких температурах. Такие фрагменты характерны для

йодистых соединений типа CH_3I , $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{IN}$, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{IN}$.

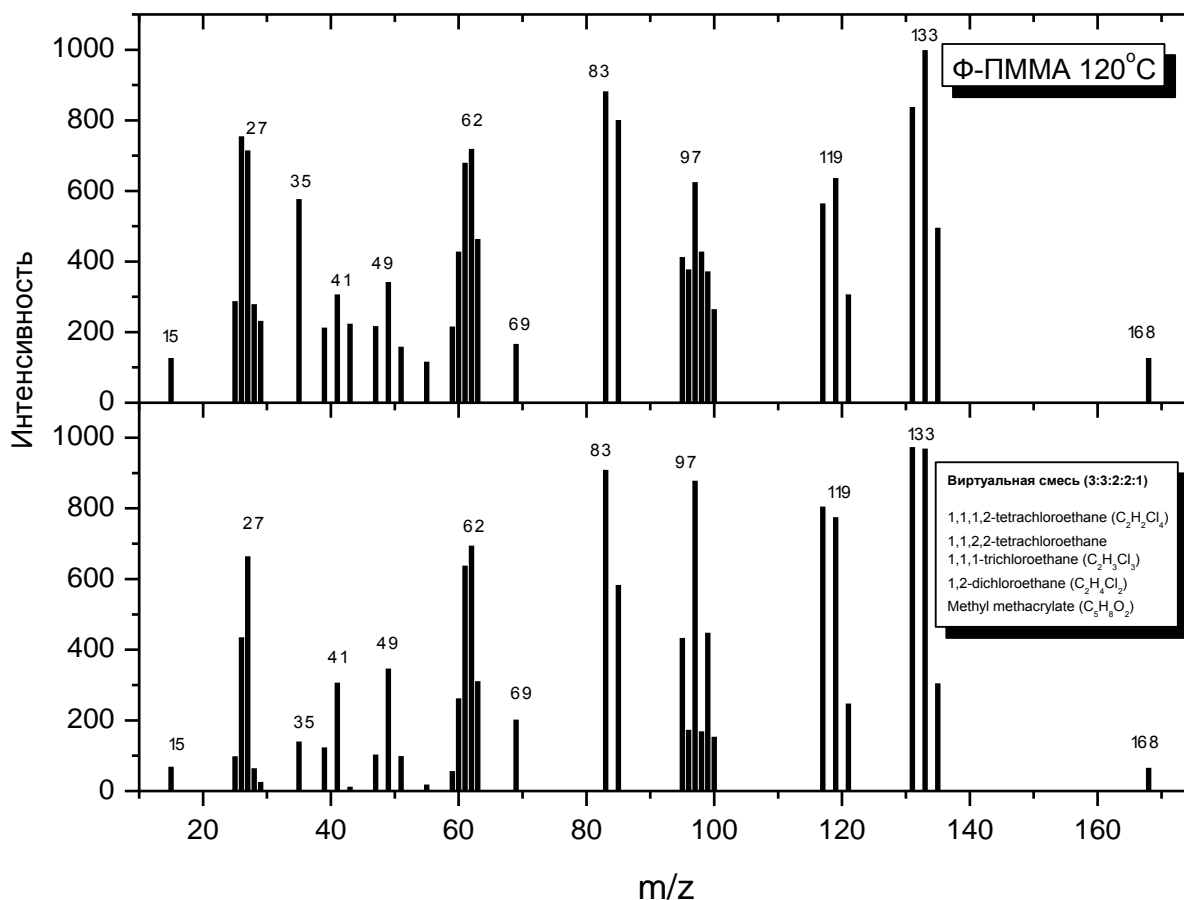


Рисунок 65 - Масс-спектры летучих продуктов разложения полимерного волокнистого материала на основе полиметилметакрилата вблизи 120°C и модельной смеси хлорэтанов и метилметакрилата

Масс-спектрометрический анализ свидетельствует, что полимерный волокнистый материал на основе полиметилметакрилата Дакрил-61 разлагается в вакууме с образованием мономера (метилметакрилата) при температурах $300\text{-}400^\circ\text{C}$. Максимальная скорость газовыделения при нагреве со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ наблюдается при температуре 370°C . Полуширина пика газовыделения - 40°C . В области низких температур (до 200°C) выделяется смесь ди-, три- и тетрахлорэтанов. Это говорит об остаточном содержании растворителей в полимерном материале. Общее количество этих веществ составляет около 1% от общего количества летучих продуктов, выделяющихся при полном пиролизе образцов. В интервале $150\text{-}200^\circ\text{C}$ дополнительно наблюдается очень слабая десорбция продуктов, предположительно содержащих CH_3I -группы, которые использовались в качестве электролитических добавок в формовочных растворах.

Температурный профиль полного давления продуктов пиролиза полимерного волокнистого материала на основе полистирола ПСМ-115 (Ф-ПС) и кривая общего количества выделившихся газов приведены на рисунке 66. Основной пик газовой выделения с полушириной 27 °С расположен вблизи 410 °С. В области низких температур 100-130 °С наблюдается слабое газовой выделение с двумя максимумами 110 и 126 °С. Количество «низкотемпературных» газов составляет ~0,1% от общего количества продуктов пиролиза. Вблизи 450 °С наблюдается высокотемпературное плечо газовой выделения.

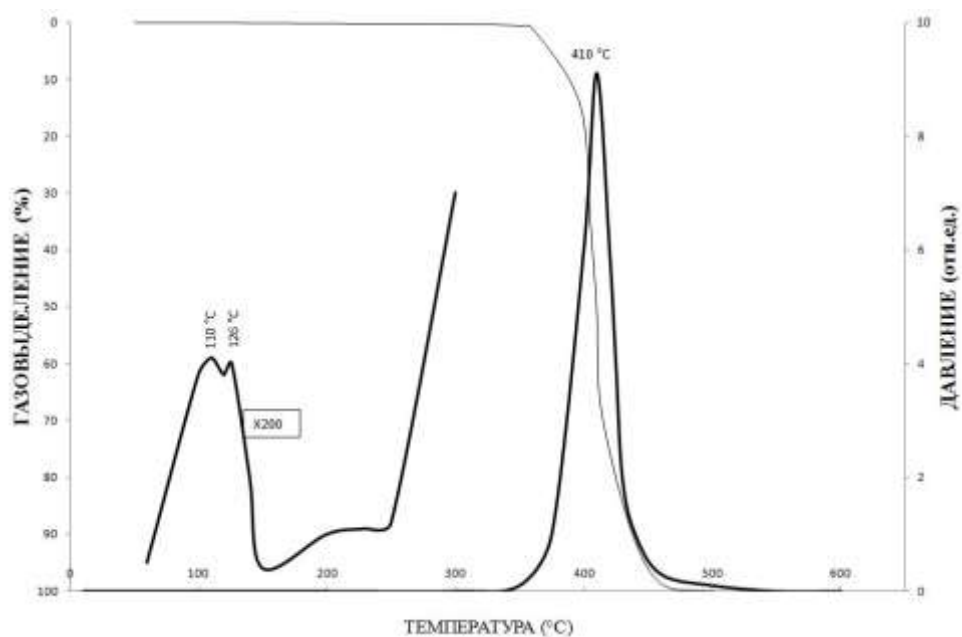


Рисунок 66 - Температурные зависимости скорости газовой выделения (давления) и количества выделившихся летучих продуктов при вакуумном пиролизе полимерных волокнистых структур полистирола

Масс-спектры газообразных продуктов разложения полимерных волокнистых фильтрующих материалов на основе полистирола при различных температурах показаны на рисунках 67 и 68. При низких температурах основными ионными фрагментами масс-спектра являются $m/z=27, 39, 42, 55, 69, 70, 98$. Наблюдаются также пики с $m/z=35, 117-119, 130-135, 165-170$, как и в случае с полимерными волокнистыми образцами на основе полиметилметакрилата, но с гораздо меньшей интенсивностью. При температурах свыше 200 °С появляется пик $m/z=142$. Температурные зависимости интенсивностей пиков различных фрагментов, приведенные на рисунке 69, существенно различаются. При температурах до 300 °С выявлены, по крайней мере, четыре особенности (максимумы в профилях термодесорбции), свидетельствующие о протекании 4-х различных процессов разложения (десорбции) вблизи 100, 110, 125 и 230 °С (рисунок 69, левая часть).

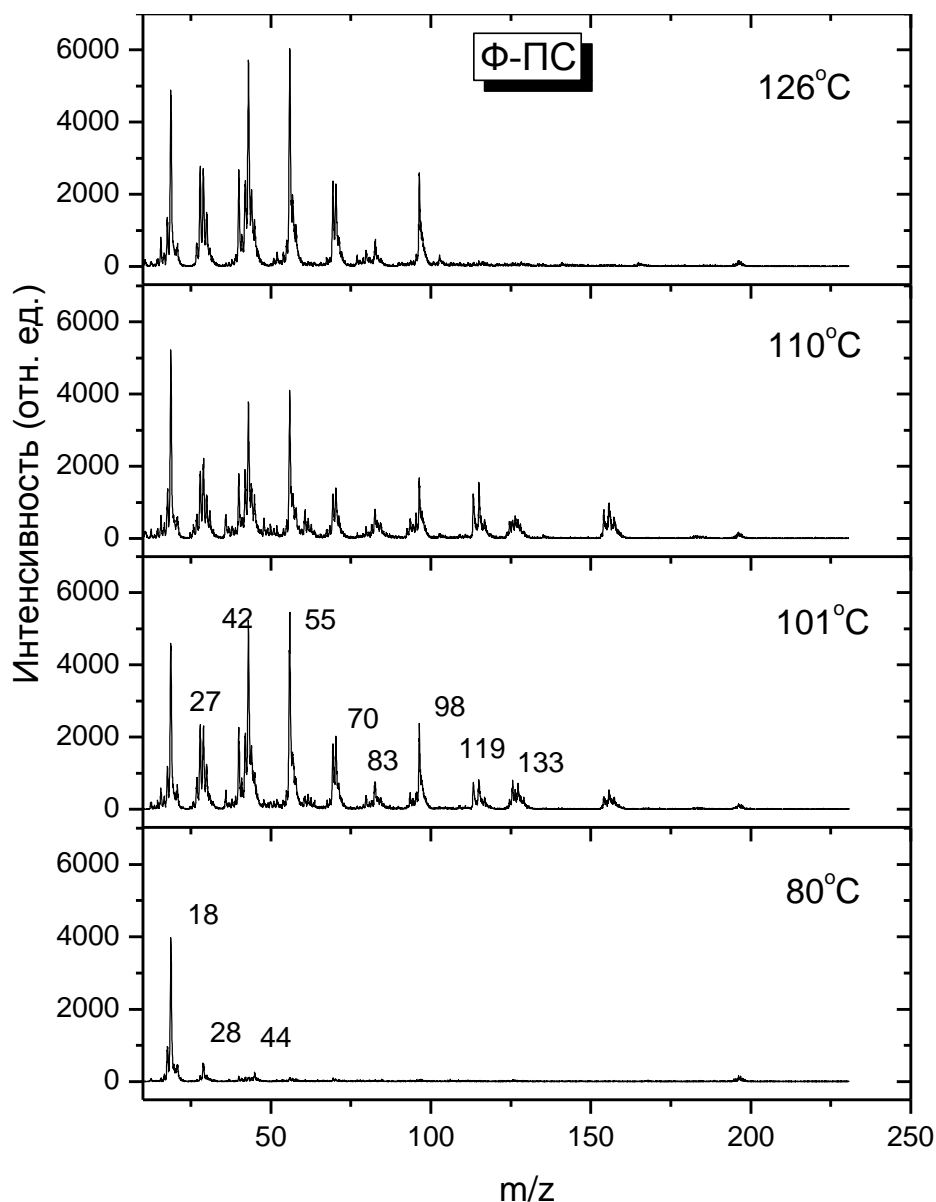


Рисунок 67 - Масс-спектры продуктов газовой выделения из полимерных волокнистых структур полистирола в области низких температур

Анализ показал, что основным продуктом десорбции при низких температурах является циклогексанон ($C_6H_{10}O$), масс-спектр которого в сравнении с данными для исследуемых образцов приведен на рисунке 70. Десорбция циклогексанона (ионные фрагменты $m/z=27, 39, 42, 55, 69, 70, 98$) имеет бимодальный характер с максимумами вблизи 100 и 125 °С. Пик выделения хлорэтанонов (ионные фрагменты $m/z=35, 117-119, 130-135, 165-170$) расположен вблизи 110 °С, причем в этом случае наблюдается отчетливое выделение пентахлорэтана C_2HCl_5 ($m/z=117-119, 130-132, 165-167$). Свыше 200 °С наблюдается десорбция йодистых соединений ($m/z=142$).

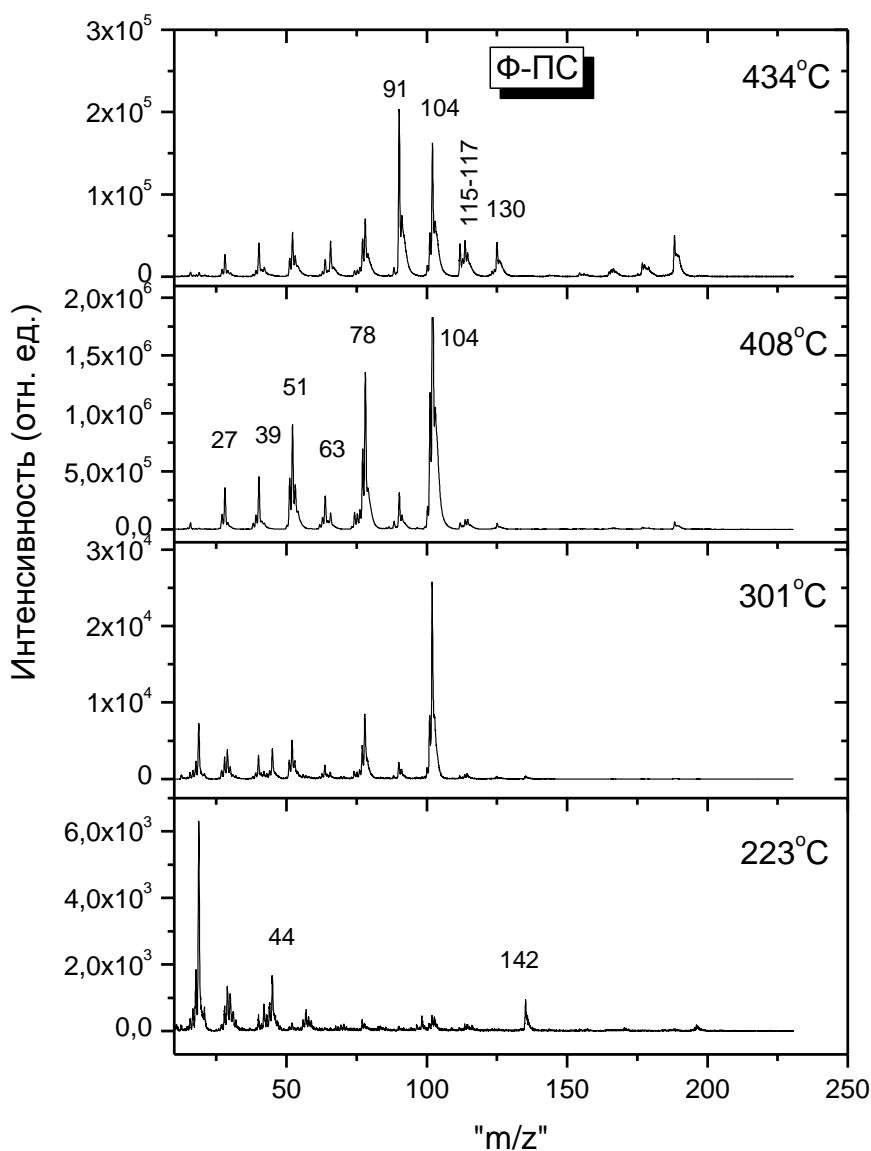


Рисунок 68 - Масс-спектры продуктов газовой выделения из полимерных волокнистых структур полистирола в области высоких температур

В области основного пика газовой выделения полимерного волокнистого материала на основе полистирола вблизи 400°C масс-спектры летучих продуктов содержат ионные фрагменты с $m/z=39, 51, 78, 104$ и др., характеризующихся одинаковой температурной зависимостью (рисунок 69, правая часть). Эти спектры соответствуют масс-спектру стирола C_8H_8 и представлены на рисунке 71. При температурах свыше 420°C в масс-спектрах становятся выраженными ионные фрагменты с $m/z=91, 115-117, 130$, а также вблизи $165-170, 178-182, 190-195, 205-210$. Компьютерный анализ с использованием масс-спектрометрической базы данных показал, что наиболее вероятными продуктами пиролиза в этой области

температур являются смесь соединений типа $C_{16}H_{16}$, $C_{14}H_{14}$ и им подобных. Очевидно, что на конечных стадиях терморазложения мономер не является единственным и основным продуктом пиролиза полимерного волокнистого материала на основе полистирола.

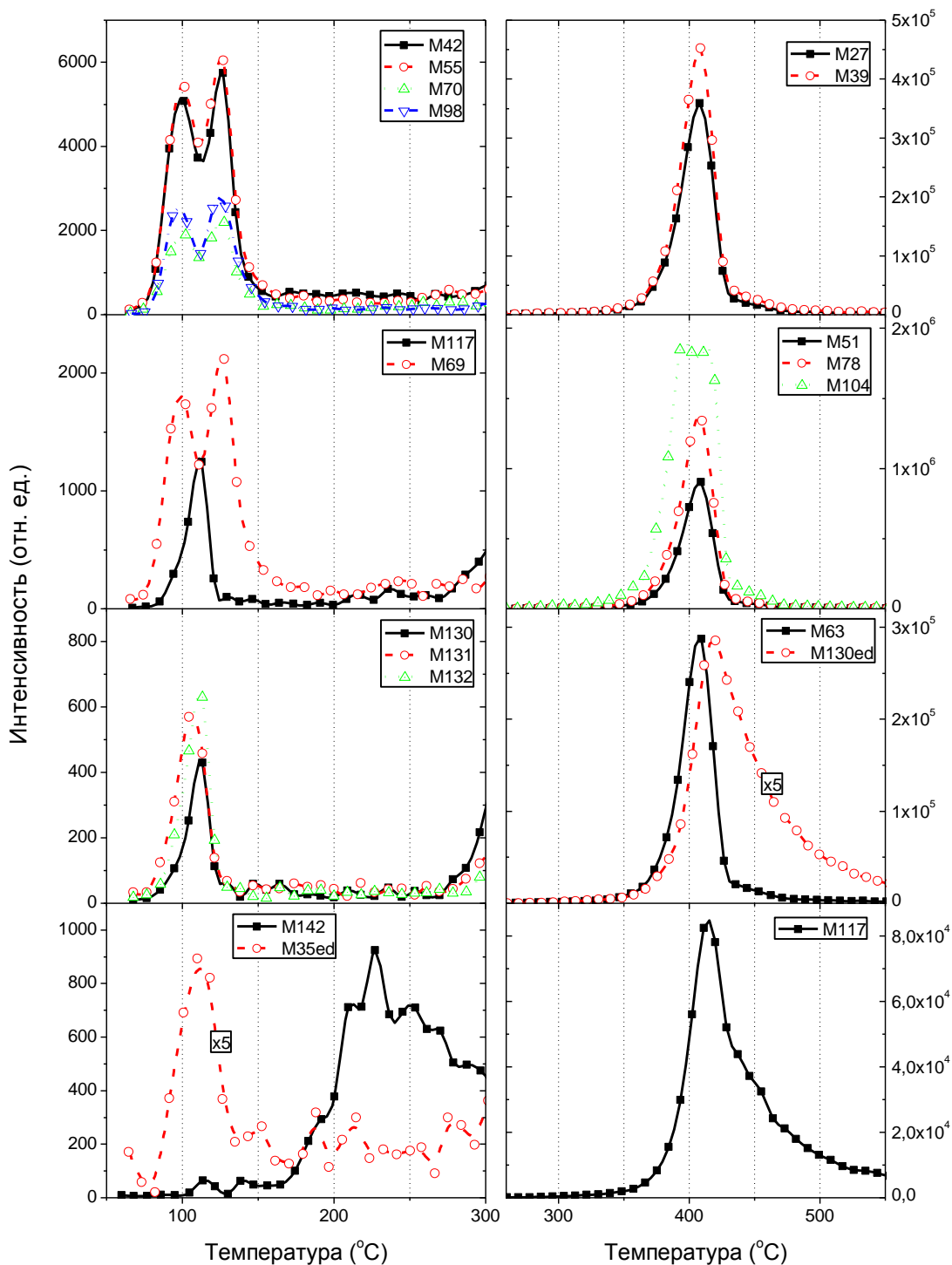


Рисунок 69 - Температурные профили ионных фрагментов в масс-спектре продуктов термической деструкции полимерного волокнистого материала на основе полистирола

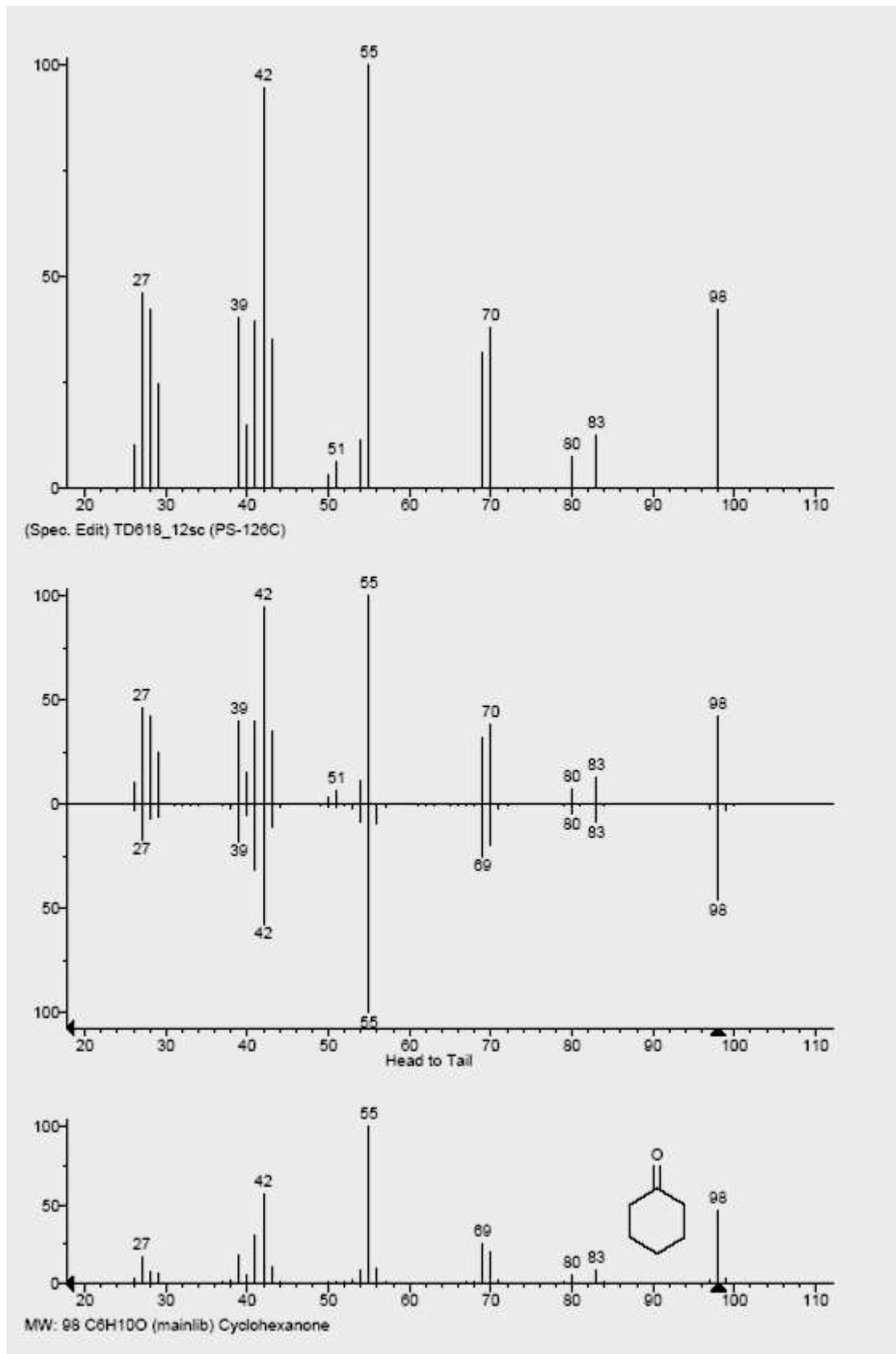


Рисунок 70 - Масс-спектры газообразного циклогексанона и продуктов разложения полимерного волокнистого материала на основе полистирола при низких температурах (~120°C)

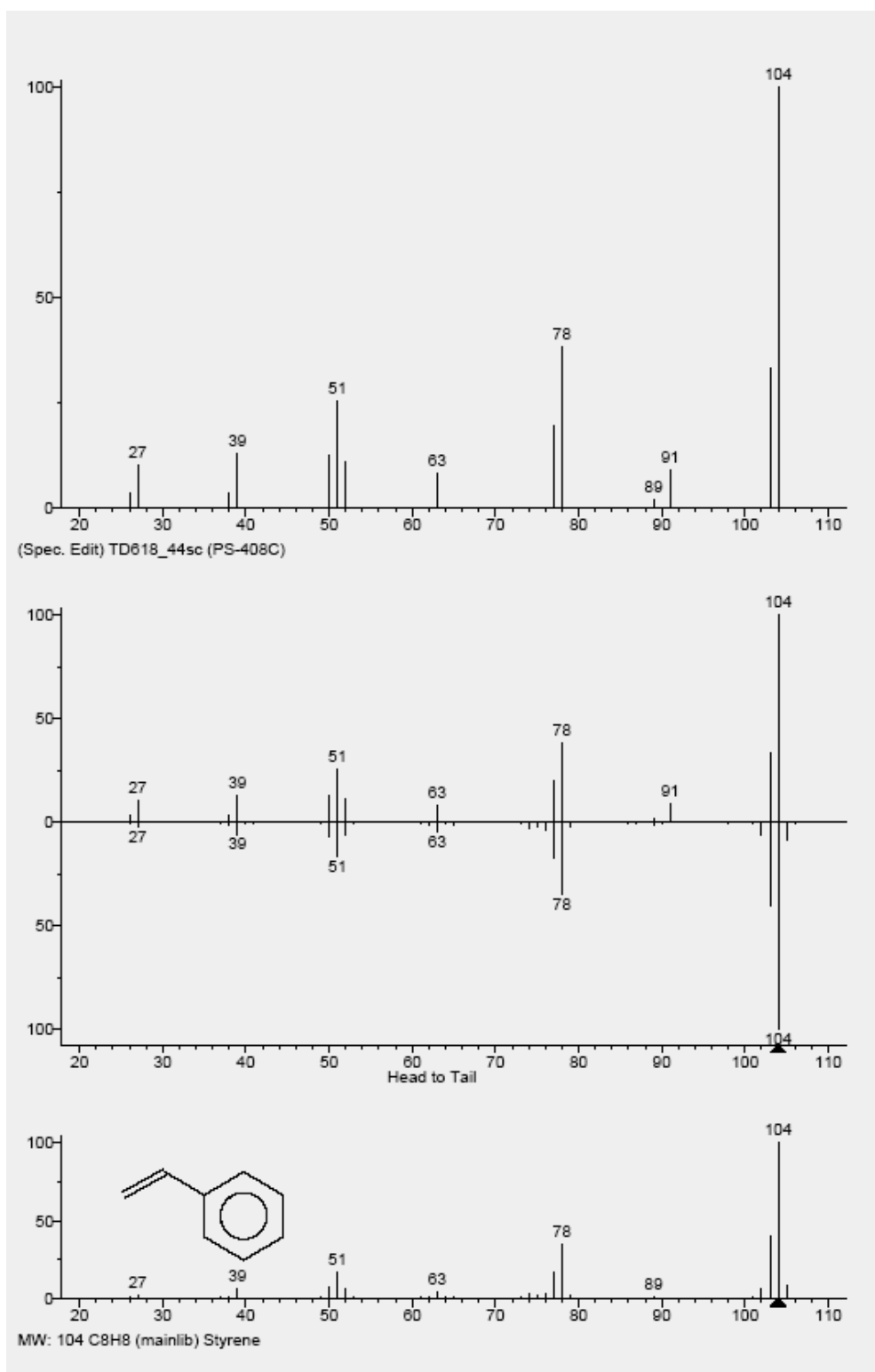


Рисунок 71 - Табличные масс-спектры стирола и измеренные масс-спектры продуктов пиролиза полимерного волокнистого материала на основе полистирола при высоких температурах

Полимерный волокнистый материал на основе полистирола ПСМ-115 разлагается в вакууме с образованием мономера (стирола) при температурах 380-420 °С. Максимальная скорость газовыделения при нагреве со скоростью 5°С/мин наблюдается при температуре

410 °С. Полуширина пика газовой выделения - 27 °С. В области низких температур (до 200 °С) выделяется циклогексанон с небольшой добавкой хлорэтанола. Общее количество этих веществ составляет около 0,1% от общего количества летучих продуктов, выделяющихся при полном пиролизе образца. В интервале 200-250 °С дополнительно наблюдается слабая десорбция продуктов, предположительно содержащих СН₃I-группы. В области свыше 420 °С основными продуктами газовой выделения являются высшие по сравнению с мономером соединения типа С₁₆Н₁₆ и С₁₄Н₁₄.

Проведено сравнение процессов пиролиза полимерных волокнистых материалов на основе полиметилметакрилата и полистирола. Предполагается, что в условиях эксперимента скорость газовой выделения пропорциональна измеряемому давлению, что справедливо при достаточно большой скорости вакуумной откачки камеры с образцом. Для полученных результатов измерений были рассчитаны температурные зависимости удельных скоростей разложения полимерных волокнистых материалов, нормированных на массу неразложившегося образца. Данные расчетов совместно с результатами расчета степени конверсии образцов приведены на рисунке 72.

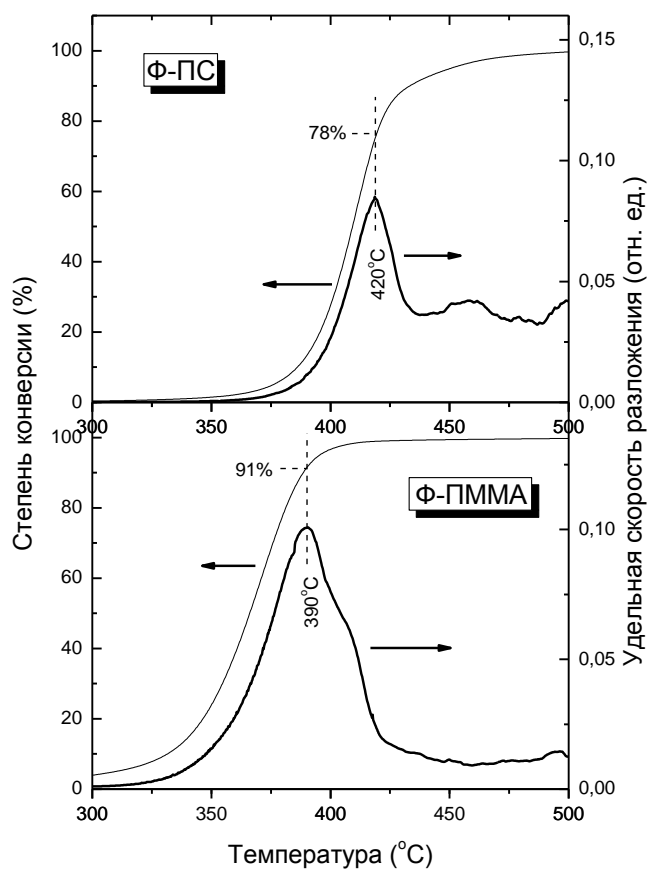


Рисунок 72 - Температурные зависимости степени конверсии (разложения) и рассчитанных удельных скоростей газовой выделения образцов

Скорость газовой выделения (терморазложения) увеличивается с ростом температуры в интервале до 390 °С для полимерных волокнистых материалов на основе полиметилметакрилата и до 420 °С для полимерных волокнистых материалов на основе полистирола. При этом достигаются уровни конверсии 91 и 78% соответственно. Анализ показывает, что до этих пределов терморазложение является одностадийным процессом, энергия активации которого не зависит от степени конверсии (рисунок 73).

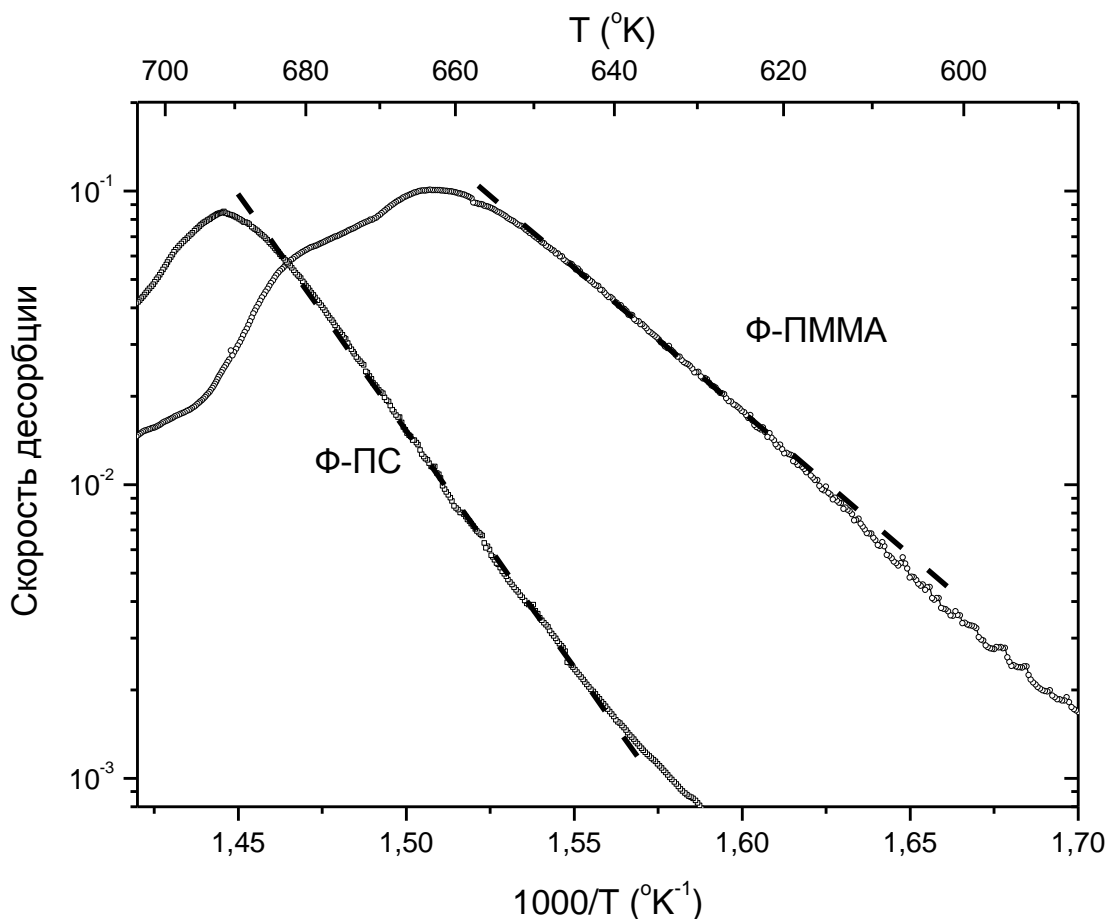


Рисунок 73 – Рассчитанные скорости разложения исследуемых образцов в «аррениусовских» координатах

Используя полученные данные, были построены «градировочные» кривые, позволяющие определить время выдержки при различных температурах, необходимое для разложения половины массы образца (рисунок 74). На вставках показаны значения температур, при которых уменьшение массы в 2 раза происходит за 30 мин.

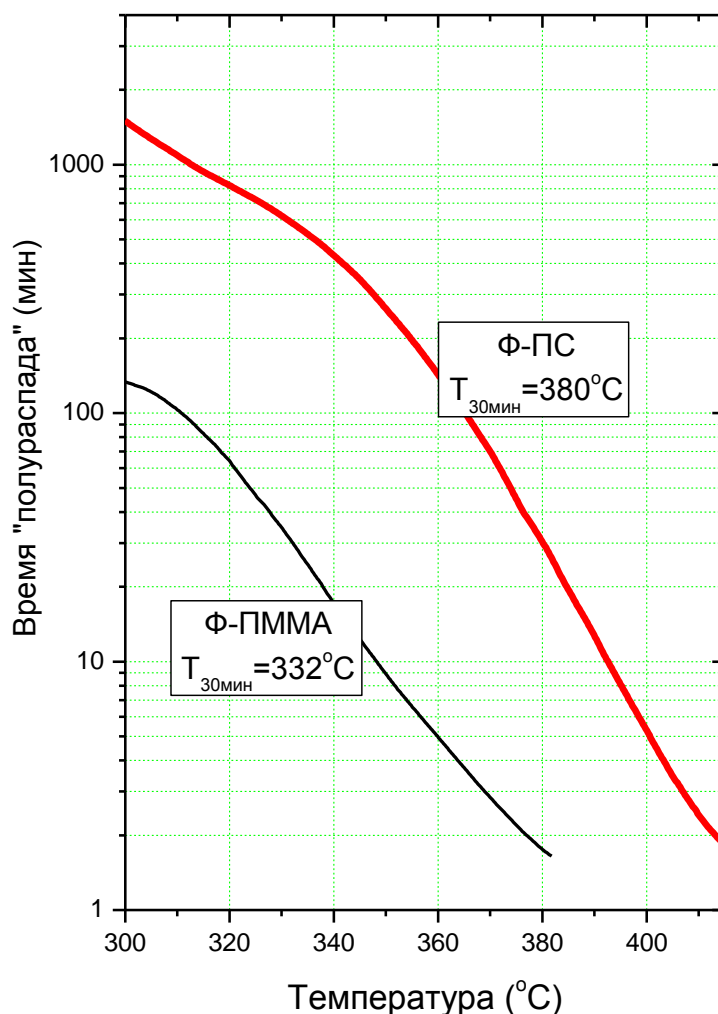


Рисунок 74 – Температурные зависимости временного интервала, необходимого для уменьшения массы образца на 50%, при пиролизе полимерных волоконистых материалов на основе полиметилметакрилата и полистирола

В таблице 5 представлены времена «полураспада» (минуты) полимерных волоконистых материалов на основе полиметилметакрилата и полистирола при различных температурах.

Таблица 5 - Время «полураспада» исследуемых образцов, минуты

Образец \ T, °C	320	340	360	380	400
Полиметилметакрилат	63	17	5	1,7	-
Полистирол	825	430	143	30	5

Согласно представленным данным, температура, при которой масса образца полимерного волоконистого материала на основе полиметилметакрилата снижается в 2 раза за

30 мин, составляет 332 °С, а полимерного волокнистого материала на основе полистирола – 380 °С.

Заключение по 4 главе

1. Проведены исследования процесса термодеструкции волокнистых полимерных материалов на основе полистирола и полиметилметакрилата на воздухе. Температура, при которой происходит полная деструкция полимерных материалов при скорости нагревания 10 °С/мин, составляет 380 °С.

2. Проведены исследования процесса термодеструкции волокнистых полимерных материалов на основе полистирола и полиметилметакрилата в вакууме. Температура, при которой происходит полная деструкция полимерных материалов при скорости нагревания 5 °С/мин составляет 390 °С для волокнистых материалов на основе полиметилметакрилата и 420°С для волокнистых материалов на основе полистирола.

3. Определен химический состав летучих продуктов при пиролизе микроволокнистых материалов на основе полистирола ПСМ-115 и полиметилметакрилата Дакрил-61.

5 ИССЛЕДОВАНИЯ ПОТЕРЬ ЦЕЛЕВЫХ РАДИОНУКЛИДОВ ПРИ ОЗОЛЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для исследования потерь целевых радионуклидов при озолении полимерных волокнистых фильтрующих материалов был применен модельный метод, суть которого состоит в том, что на образцы чистых материалов наносится раствор соединений редких земельных элементов известного качественного и количественного состава.

Для сравнения были исследованы полимерные фильтрующие материалы на основе полистирола и полиметилметакрилата, а также применяемые в настоящее время фильтрующие средства ФПП-15-1,5 и ФПА-15-2,0.

Определяли наличие и состав неозоляемых примесей в исследуемых образцах. Для этого от каждого полимерного волокнистого материала были отобраны навески массой по 10 г, которые помещали в платиновые тигли. Озоление проводили в муфельной печи без доступа кислорода по температурной программе. Температура 250°C при изотермической выдержке 4,5 часа, температура 450°C – изотермическая выдержка 2,5 часа. На первом этапе температура задается 250°C для исключения самовоспламенения образцов.

Температура равная 450°C продиктована озолением фильтрующих материалов ФПП-15-1,5 и ФПА-15-2,0. При более низких температурах их озоление не представляется возможным. Содержание зольного остатка после термодеструкции исследуемых образцов представлено в таблице 6.

Таблица 6 - Содержание зольного остатка после термодеструкции исследуемых образцов

Образец	Зольность, %
Фильтрующий материал ФПА-15-2,0	1,6
Полимерный волокнистый материал на основе Дакрил-61	1,2
Полимерный волокнистый материал на основе ПСМ-115	0,1
Фильтрующий материал ФПП-15-1,5	1,5

Значительного уменьшения зольного остатка можно добиться, осуществляя дополнительную очистку исходных полимеров. Вместе с этим данная операция экономически затратная, а зольность исходных чистых материалов на уровне 0,1 – 1,5 % не вносит существенного вклада в проведение анализа.

Для определения качественного и количественного элементного состава зольных остатков проводили анализ с помощью масс-спектрометрии с индуктивно - связанной плазмой.

Результаты исследований полимерного волокнистого материала на основе полистирола ПСМ-115 представлены на рисунке 75.

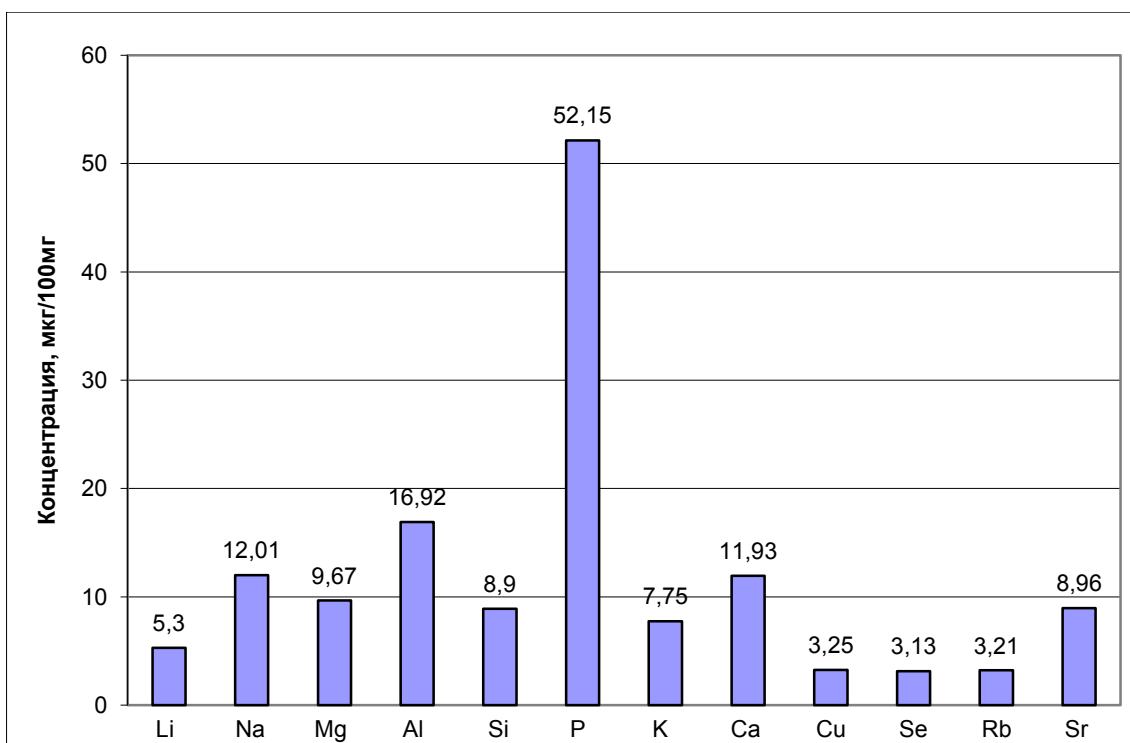


Рисунок 75 - Состав неизолируемых примесей полимерного волокнистого материала на основе полистирола ПСМ-115

Результаты исследований полимерного волокнистого материала на основе полиметилметакрилата Дакрил-61 представлены на рисунке 76.

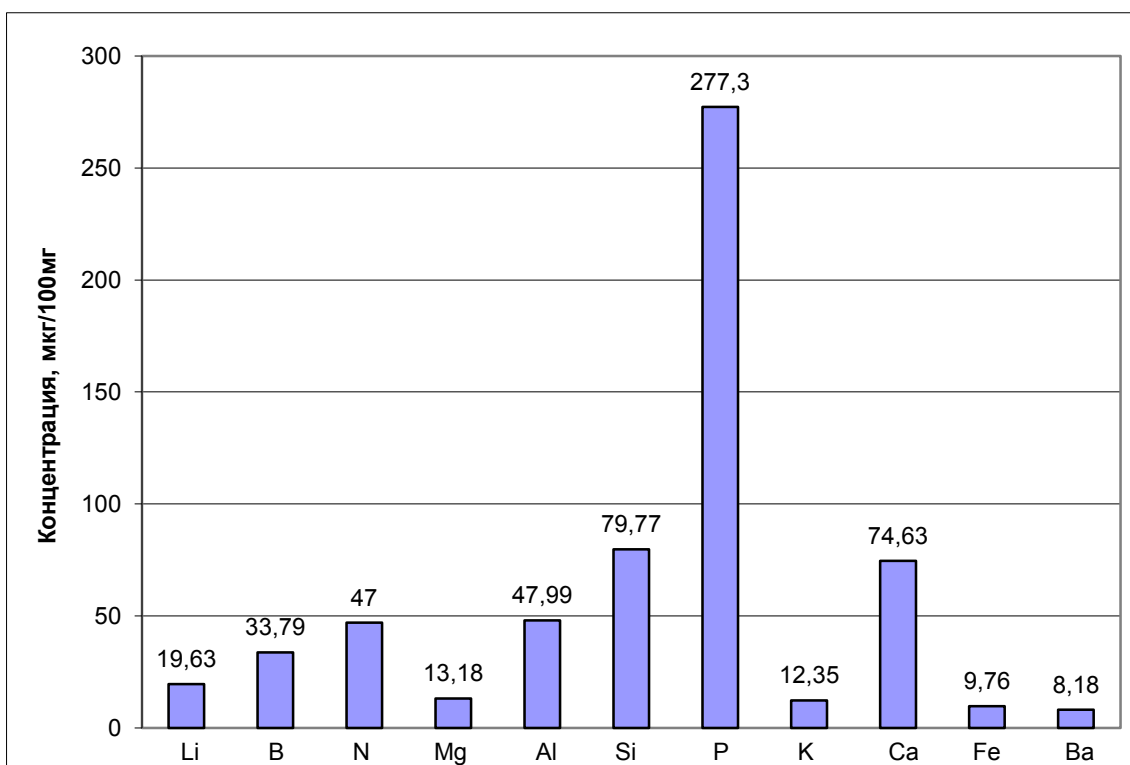


Рисунок 76 - Состав неизолируемых примесей полимерного волокнистого материала на основе полиметилметакрилата Дакрил-61

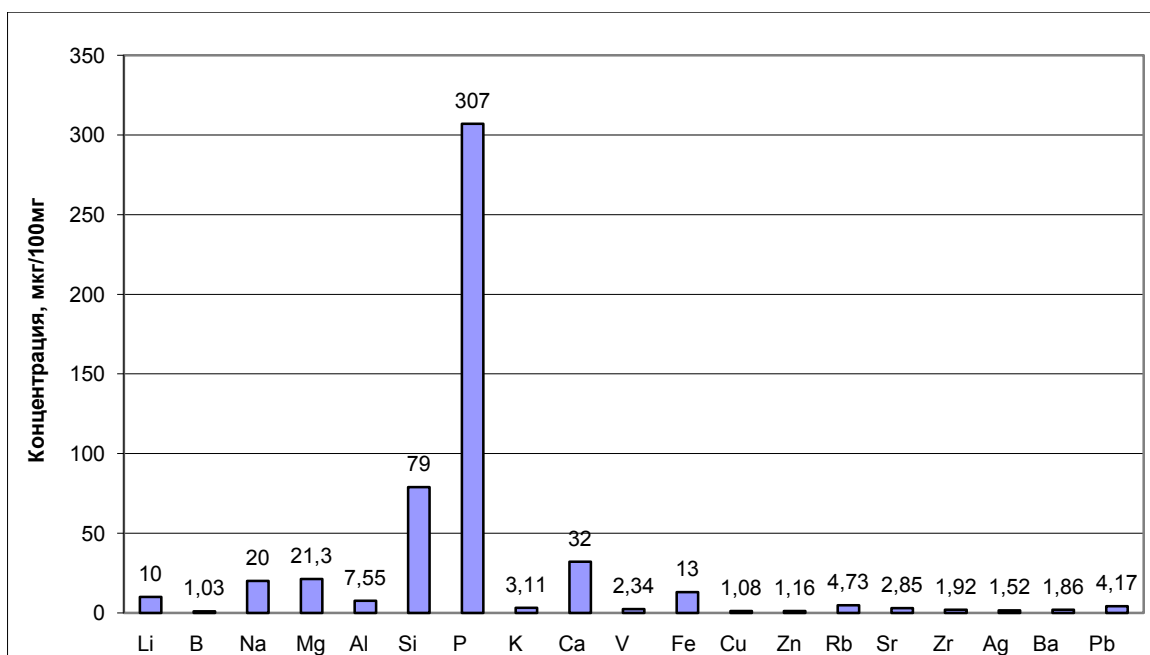


Рисунок 77 - Состав неизолируемых примесей ФПА-15-2,0

Результаты исследований фильтрующих материалов ФПА-15-2,0 и ФПП-15-1,5 представлены соответственно на рисунках 77 и 78.

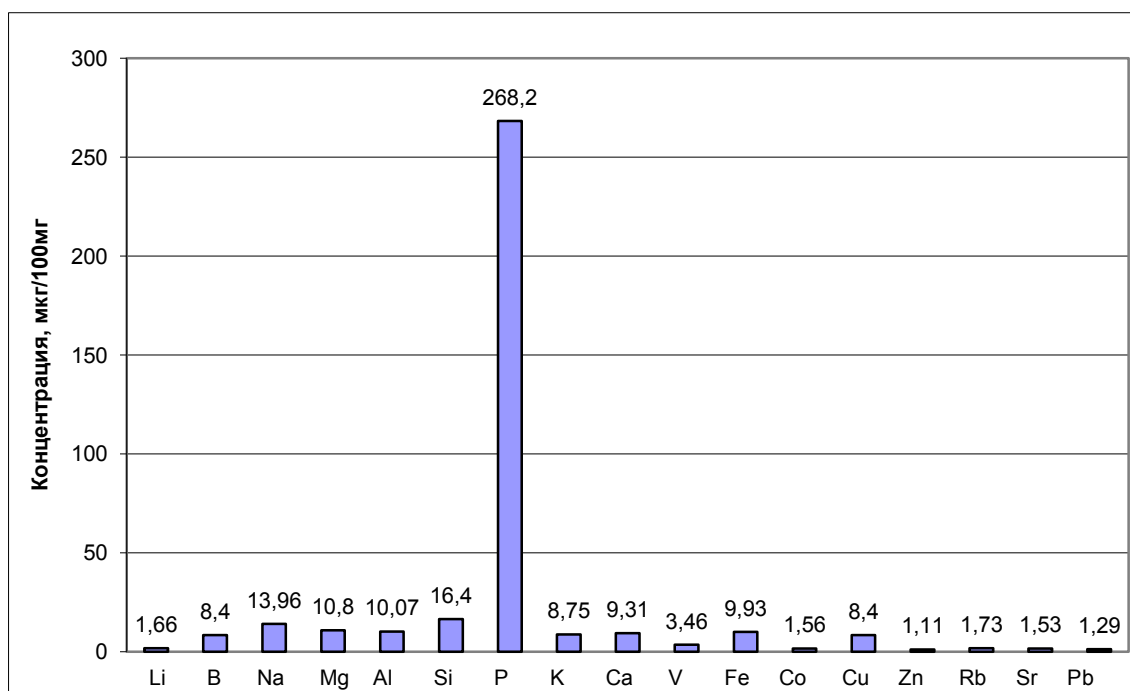


Рисунок 78 - Состав неизолируемых примесей ФПП-15-1,5

Исследуемый образец полимерного фильтрующего материала на основе полиметилметакрилата Дакрил-61 имеет показатели зольности схожие с используемыми в настоящее время ФПА-15-2,0 и ФПП-15-1,5. Наилучшие результаты достигнуты у полимерного

фильтрующего материала на основе полистирола ПСМ-115 с показателем зольности 0,1%. Элементный состав примесей опытных образцов менее широкий, чем у промышленных образцов ФПА-15-2,0 и ФПП-15-1,5.

Зная фоновые концентрации полимерных фильтрующих материалов можно переходить к определению потерь основных осколочных радионуклидов при их озолении.

Для проведения анализа потерь при озолении основных осколочных радионуклидов – продуктов деления был применен тот же метод, что и для проведения анализа определения наличия и состава неозоляемых примесей.

В качестве анализируемых проб были представлены следующие соединения: BaO, Cs₂SO₄, Co₃O₄, La₂O₃, Pr₆O₁₁, TeO₂, Eu₂O₃, SrO, WO₃, MoO₃, Sb₂O₃, ZrO₂, Nb₂O₅, CeO₃, CeO₂.

Предварительно из каждой представленной пробы были отобраны навески массой по 100 мг. Проведен качественный и количественный элементный анализ исходных веществ.

После проведения количественного анализа исходных составляющих, отбирали по 100 мг от каждого объекта и приготовили их смесь. Количественный элементный состав смеси показан на рисунке 79.

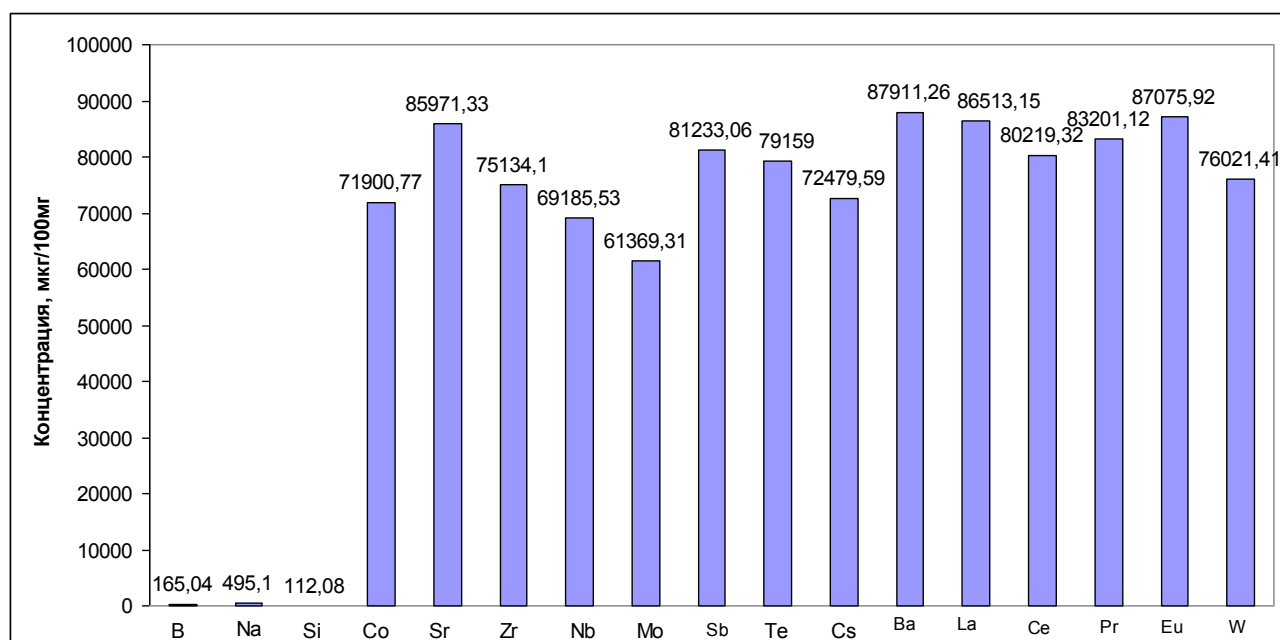


Рисунок 79 - Количественный элементный состав смеси исследуемых соединений

После определения количественного элементного состава исследуемой смеси ее наносили на полимерные волокнистые материалы откалиброванной пипеткой в количестве 1 мл раствора и высушивали в сушильном шкафу. После чего проводили озоление и элементный анализ исследуемых полимерных материалов. Результаты анализа представлены

на рисунках 80 – 83.

Для наглядности показан исходный состав смеси исследуемых соединений металлов (первый столбец) и после озоления (второй столбец).

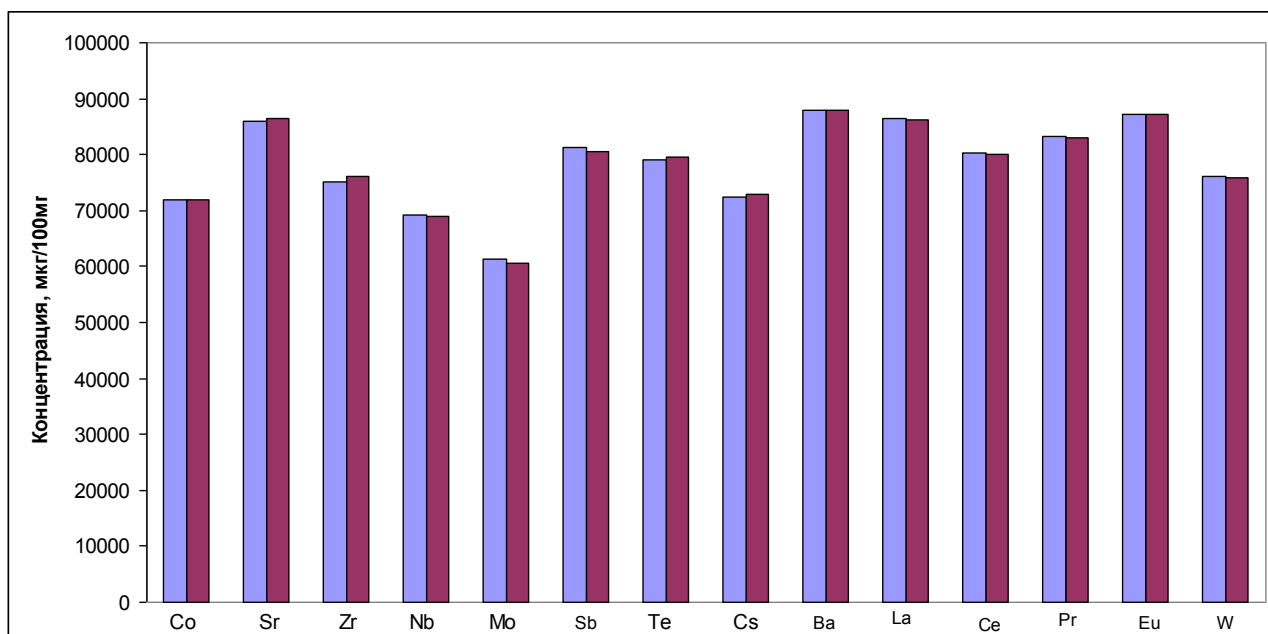


Рисунок 80 - Состав неизолируемых примесей полимерного волокнистого материала на основе ПСМ-115, загрязненного модельными элементами

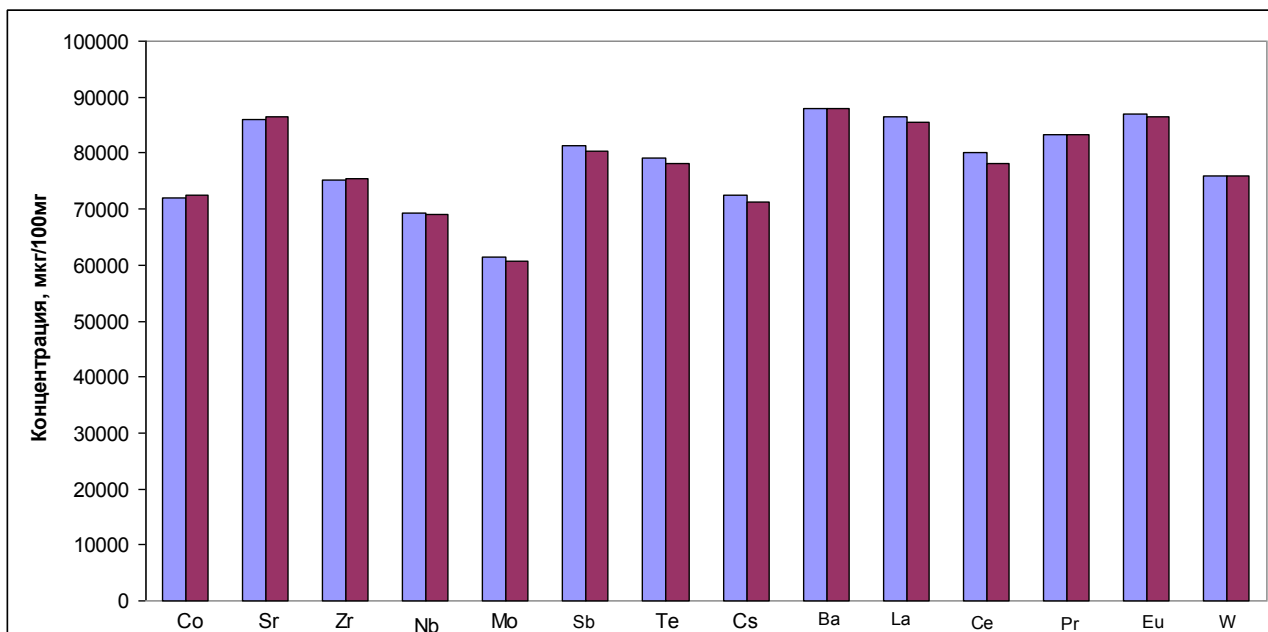


Рисунок 81 - Состав неизолируемых примесей полимерного волокнистого материала на основе Дакрил-61, загрязненного модельными элементами

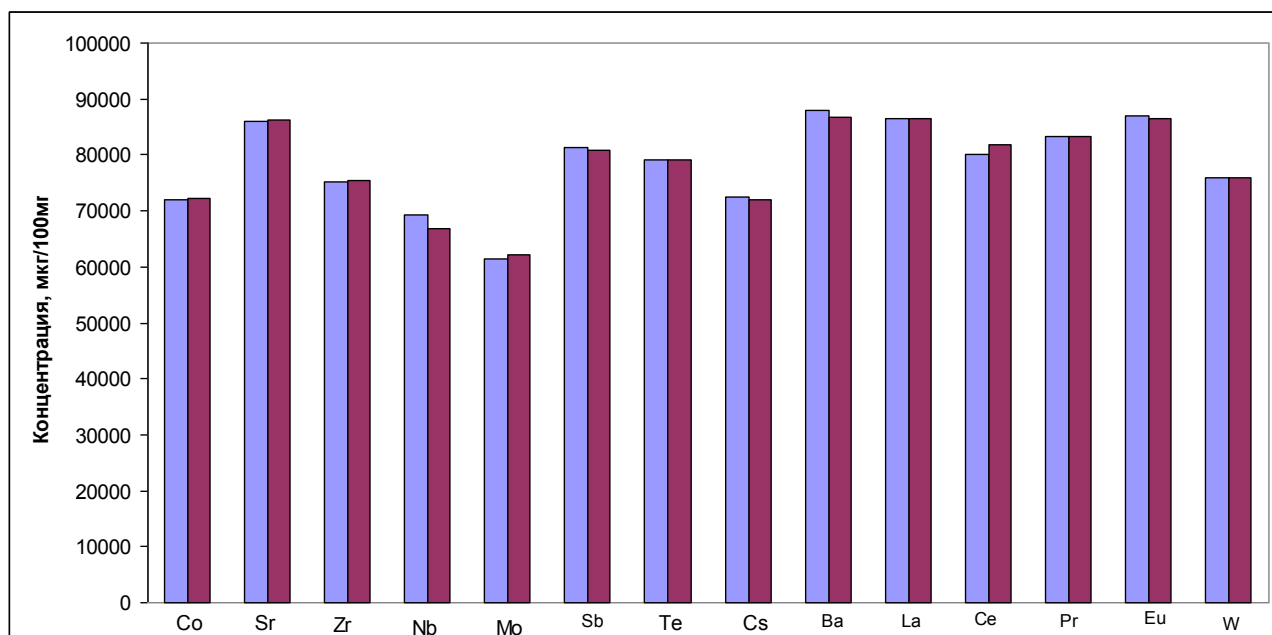


Рисунок 82 - Состав неозоляемых примесей полимерного волокнистого материала ФПП-15-1,5, загрязненного модельными элементами

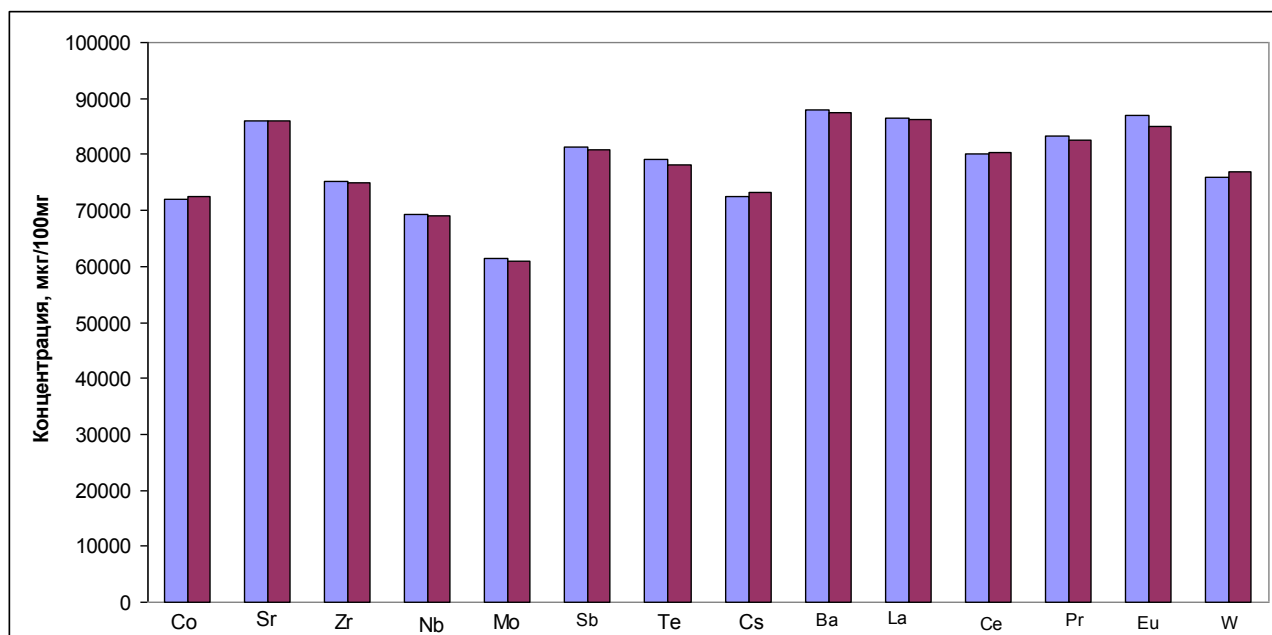


Рисунок 83 - Состав неозоляемых примесей полимерного волокнистого материала ФПА-15-2,0, загрязненного модельными элементами

В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что при данных условиях озонирования полимерных волокнистых фильтрующих материалов (температура 250°C –

изотермическая выдержка 4,5 часа, температура 450°C – изотермическая выдержка 2,5 часа) потерь при озолении основных осколочных радионуклидов не наблюдается. Все колебания концентраций исследуемых элементов находятся в пределах статистической ошибки используемого метода. Ошибкой метода объясняется и более высокая в некоторых случаях концентрация, по сравнению с исходной.

Как уже обсуждалось выше, температура равная 450°C продиктована возможностью озоления фильтрующих материалов ФПП-15-1,5 и ФПА-15-2,0. Понятно, что если у исследуемых полимерных волокнистых материалов на основе полистирола и полиметилметакрилата не наблюдается потерь основных осколочных радионуклидов при озолении при температуре 450°C, то не будет их и при более низких температурах.

Заключение по 5 главе

Проведены исследования показывающие отсутствие потерь при озолении целевых радионуклидов при озолении полимерных волокнистых материалов на основе полистирола и полиметилметакрилата.

6 РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ВОЛОКНИСТОЙ СТРУКТУРЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА. ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЛЬТРУЮЩИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Разработка оптимальной волокнистой структуры аналитического материала проводилась исходя из повышенных требований пылеемкости и эффективности улавливания аэрозолей. Имея фильтрующий материал одинаковой структуры и диаметра волокон, невозможно одновременно получить высокую пылеемкость и эффективность улавливания аэрозолей. Для достижения эффективности улавливания аэрозолей более 95 % при линейных скоростях отбора пробы более 60 см/с необходимы фильтрующие материалы с минимально возможным диаметром нановолокон. Для получения фильтрующих материалов с высокой пылеемкостью необходимы, наоборот, микроволокна.

Следовательно, необходимо разработать композиционную структуру полимерного волокнистого материала, которая, наряду с высокой пылеемкостью, сможет обеспечить высокую эффективность фильтрации атмосферных аэрозолей.

Сразу обозначим, что полимерный состав волокон не влияет на показатели пылеемкости и эффективности фильтрации при линейных скоростях отбора выше 50 см/с.

6.1 Исследования пылеемкости полимерных волокнистых материалов

Для определения параметров пылеемкости полимерных волокнистых материалов были получены образцы с различными оптическими диаметрами волокон. Испытанию подверглись материалы с диаметром волокон 0,2-0,5 мкм, 1-3 мкм, 6-7 мкм, 10-13 мкм и 15-18 мкм. Цель испытаний – определение динамики роста аэродинамического сопротивления при длительных продувках атмосферного воздуха с высокими скоростями. Для испытаний был собран стенд, состоящий из фильтродержателя, манометров, ротаметра, регулировочного крана и компрессора. Стенд размещался на территории ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Фильтродержатель, в котором размещали испытуемый фильтр, располагался горизонтально на высоте 1 м от земли. В процессе испытаний сопротивление фильтров измеряли дифференциальным цифровым манометром ДМЦ-01 через каждые 2 ч. Перед началом продувки воздуха фильтрующий материал взвешивали с точностью до 0,1 мг. После окончания продувки, фильтрующие материалы доводили до воздушно-сухого состояния и повторно взвешивали. По результатам работы были получены зависимости массы уловленной пыли (г/м^2) от динамики роста аэродинамического сопротивления (%).

Зависимости динамики роста аэродинамического сопротивления от массы уловленной

атмосферной пыли (г/м^2) фильтрующими материалами разной структуры представлены на рисунке 84.

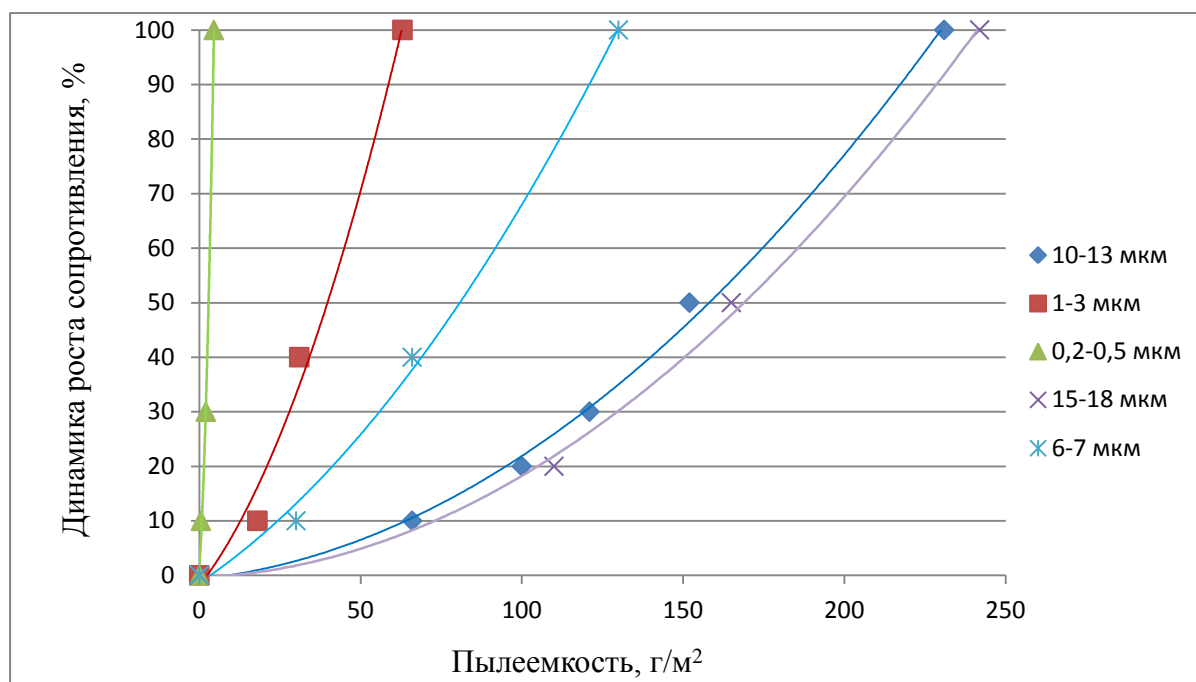


Рисунок 84 - Зависимости динамики роста аэродинамического сопротивления от массы уловленной атмосферной пыли (г/м^2) полимерными волокнистыми материалами разной структуры

Результаты испытания фильтрующих материалов показали, что образцы с диаметром волокон 10-13 мкм и 15-18 мкм имеют пылеемкость более чем в 4 раза выше образца 1-3 мкм.

С точки зрения технологических особенностей получения полимерных волокон методом электроформования, волокна 10-13 мкм можно получать с более стабильными характеристиками, чем волокна 15-18 мкм. С учетом того, что пылеемкость данных материалов практически одинакова, можно сделать вывод, что оптимальный диаметр волокон для получения слоя предварительной фильтрации составляет 10-13 мкм.

При выборе слоя предварительной фильтрации следует исходить из его вклада в общее сопротивление потоку воздуха конечного аналитического фильтра. Сопротивление не должно превышать 2 Па, при этом масса такого слоя составит 32 г/м^2 .

6.2 Исследование фильтрующих свойств полимерных волокнистых материалов

Фильтрующие свойства являются основным критерием при выборе полимерных волокнистых материалов в качестве высокоэффективного аналитического фильтра. Эти

свойства принято характеризовать стандартным аэродинамическим сопротивлением (сопротивление, измеренное при скорости фильтрации 1 см/с), коэффициентом проскока и коэффициентом фильтрующего действия (КФД).

$$KФД = - \frac{\lg([K])}{[\Delta p]} \quad (5)$$

где $[\Delta p]$ - стандартное гидродинамическое сопротивление, мм.вод.ст, K - коэффициент проскока при 1 см/с, абс. ед., КФД - коэффициент фильтрующего действия.

Коэффициент фильтрующего действия в значительной степени зависит от линейной скорости фильтрации и от размера улавливаемой частицы. Исходя из назначения разрабатываемых полимерных волокнистых материалов, исследования фильтрующей способности проводились при линейной скорости отбора аэрозолей 80 см/сек, что соответствует режимам работы воздухофильтрующих установок. КФД оценивался по задержанию аэрозольных частиц NaCl размером 0,1, 0,3 и 1 мкм.

Были исследованы полимерные волокнистые материалы со средним диаметров волокон 150 нм, 500 нм, 1,5 мкм, 12 мкм, а также смесевой слой из волокон со средним диаметром 3,0 мкм – 150 нм в соотношении 10 к 1 по длине волокон.

Для полного исключения влияния электростатического заряда на фильтрующие характеристики полимерных волокнистых материалов они были разряжены в парах этилового спирта.

В таблице 7 приведены фильтрующие характеристики исследуемых полимерных волокнистых материалов при скорости фильтрации 80 см/с, измеренные до и после снятия с них электростатического заряда.

Таблица 7 – Коэффициент фильтрующего действия исследуемых образцов

Диаметр волокон	Δp , Па	Заряженные материалы			Разряженные материалы		
		Размер улавливаемых аэрозольных частиц					
		0,1 мкм	0,3 мкм	1 мкм	0,1 мкм	0,3 мкм	1 мкм
150 нм	20	0,61±0,02	1,15±0,04	2,10±0,10	0,60±0,02	1,14±0,03	2,1±0,1
500 нм	20	0,46±0,02	0,85±0,03	1,70±0,09	0,45±0,02	0,86±0,03	1,72±0,09
1,5 мкм	15	0,42±0,02	0,67±0,03	1,00±0,06	0,39±0,02	0,62±0,03	0,96±0,06
12 мкм	2,5	0,62±0,02	0,88±0,04	1,30±0,07	0,08±0,01	0,28±0,03	0,61±0,04
Смесевой материал 150 нм – 3,0 мкм	12	0,76±0,03	1,52±0,03	3,08±0,15	0,75±0,03	1,51±0,03	3,09±0,13

Эффективность улавливания аэрозолей при линейной скорости отбора 80 см/с практически не меняется у заряженных и разряженных полимерных материалов с

диаметрами волокон от 150 до 500 нм. Для материалов с диаметром волокон 12 мкм эффективность улавливания аэрозолей у разряженных материалов ниже на порядок.

Проведенные исследования показали, что при рабочих скоростях отбора пробы наилучшими фильтрующими свойствами обладает смесевой материал из волокон 150 нм и 3,0 мкм в соотношении 10 к 1 по длине волокон.

Как показали проведенные исследования, композиционная структура полимерного волокнистого материала, должна состоять из двух слоев. Разработанная композиционная структура материала для выполнения поставленных задач представлена на рисунке 85. Первый пылеемкий слой состоит из волокон диаметром 10-13 мкм, а высокоэффективный смесевой слой из волокон со средним диаметром 3,0 мкм – 150 нм в соотношении 10 к 1 по длине волокон.

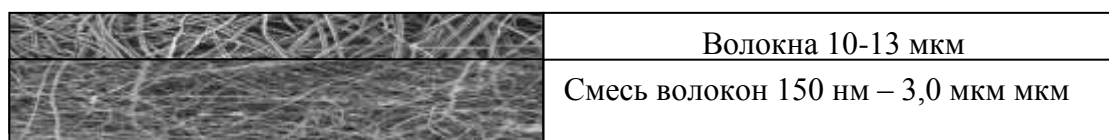


Рисунок 85 - Композиционная структура полимерного волокнистого материала

6.3 Исследования физико-механических характеристик полимерных волокнистых фильтрующих материалов

Были исследованы физико-механические характеристики полимерных волокнистых фильтрующих материалов на основе полистирола ПСМ-115 и полиметилметакрилата Дакрил-61 со средним оптическим диаметром 1,5 мкм.

Подавляющая часть полимерных волокнистых материалов, полученных методом электроформования, состоит из достаточно просохших при отверждении еще в межэлектродном пространстве волокон, связанных в местах соприкосновения при формировании слоя на осадительном электроде только адгезионными силами и прижатых друг к другу электрическими, если в этом слое сохранился скомпенсированный поляризованный заряд. Эти материалы практически не способны к обратимым деформациям. Они не сопротивляются изгибу, кручению и не разрушаются при этом. Поэтому мы ограничимся рассмотрением и анализом единственного, но главного механического свойства волокнистых материалов ФП, определяющего для них возможность и условия практического применения, – способностью противостоять одноосному растяжению, реально испытываемому ими в процессе эксплуатации.

Измерения механических свойств полимерных волокнистых материалов выполнялись на разрывной машине РМ-3-1 методом наложения на элементарную пробу материала разрушающего усилия (F) с фиксированием его и измерением разрывной длины (L) и относительного удлинения (D). Величину разрушающего усилия выражают в Н (ньютонах) или кгс, разрывную длину – в км и относительное удлинение – в относительных единицах.

Исследования повторяли через определенные промежутки времени. Результаты определения относительного удлинения полимерных волокнистых фильтрующих материалов приведены на рисунке 86.

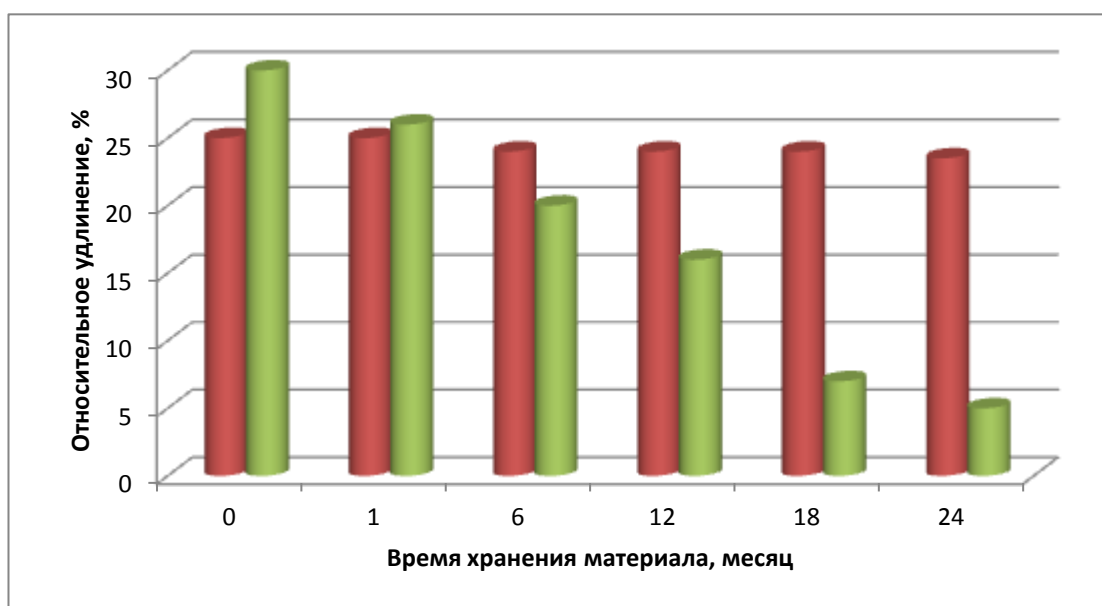


Рисунок 86 - Изменения относительного удлинения полимерных волокнистых материалов со средним оптическим диаметром 1,5 мкм во времени.

Материал на основе полистирола – левый столбец,
на основе полиметилметакрилата – правый столбец

Как видно из проведенных исследований, полимерный волокнистый материал на основе полиметилметакрилата подвержен деструкции во времени (старению). За год хранения прочность такого материала падает в 2 раза, а за два года в пять раз, тогда как свойства полимерного волокнистого материала на основе полистирола стабильны во времени. Поэтому для разработки опытной технологии получения полимерных волокнистых фильтрующих материалов для мониторинга атмосферы использовались полистирол марок ПСМ-115 и ПСМ-118.

Заключение по 6 главе

1. Изучены изменения физико-механических характеристик полимерных волокнистых фильтрующих материалов на основе полистирола и полиметилметакрилата со средним оптическим диаметром 1,5 мкм во времени. Полимерный волокнистый материал на основе полиметилметакрилата подвержен деструкции во времени (старению), поэтому для разработки опытной технологии получения полимерных волокнистых фильтрующих материалов для мониторинга атмосферы использовали полистирол.

2. Разработана оптимальная композиционная структура полимерного волокнистого материала, которая состоит из двух слоев. Первый пылеемкий слой состоит из волокон диаметром 10-13 мкм, а высокоэффективный смесевой слой из волокон со средним диаметром 3,0 мкм – 150 нм в соотношении 10 к 1 по длине волокон.

7 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА

Разработку технологии получения полимерного волокнистого материала для мониторинга радиоактивных аэрозолей проводили на опытно-промышленном участке ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Получение опытной партии осуществляли на установке барабанного типа ПБАВ.306282.001, представленной на рисунке 87 и 88, по разработанному технологическому регламенту. Установка электроформования барабанного типа предназначена для нанесения на подложку фильтрующего слоя волокон. В процессе вытягивания жидких струй происходит испарение растворителя, и образуются сухие волокна. При этом образующиеся волокна осаждаются на подложку, а растворитель удаляется с вентиляцией.

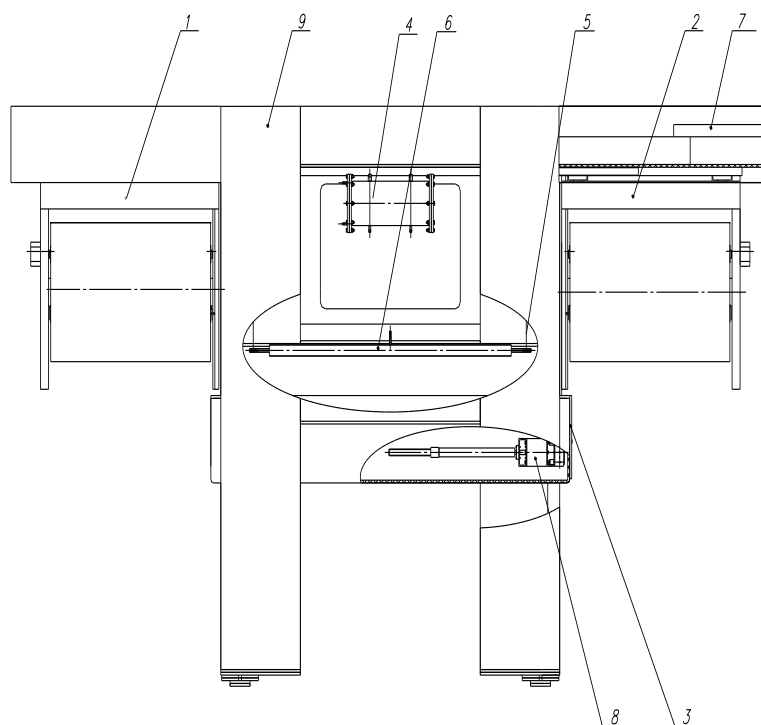


Рисунок 87 – Опытная установка электроформования барабанного типа

- 1 – каретка барабана 1; 2 – каретка барабана 2; 3 – блок управления; 4 – баки для раствора;
 5 – подвесы для электродов; 6 – электроды;
 7 – высоковольтный источник SPELLMAN SL-30;
 8 – привод качания;
 9 – шкаф

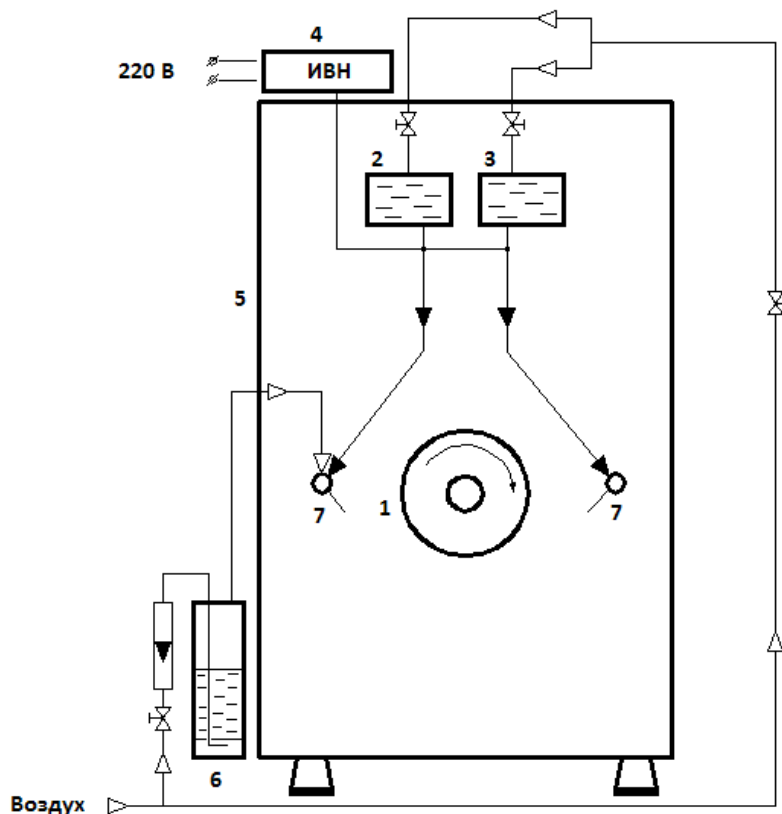


Рисунок 88 – Схема сборки пилотной установки барабанного типа для получения волокнистого материала способом электроформования

1 - осадительный электрод; 2,3 - емкости с раствором для получения микроволокон и нановолокон соответственно; 4 - источник высоковольтного напряжения; 5 - короб; 6 - барботер с обдувочной жидкостью; 7 - дозирующие элементы (гребенки)

Все это заключено в застекленный короб с вытяжной вентиляцией. К гребенкам подведен высоковольтный кабель, а также шланги для создания давления на растворы (регулирование расхода раствора). Для работника, обслуживающего установку, имеются специальные изолированные помосты. Установка снабжена приточно-вытяжной вентиляцией, обеспечивающей, как минимум, шестикратный обмен воздуха в час.

Установка сохраняет стойкость к воздействию атмосферного давления в диапазоне от 84 до 106,7 кПа. Установка устойчива к воздействию синусоидальной вибрации в диапазоне частот от 5 до 25 Гц с амплитудой 0,1 мм. Установка сохраняет устойчивость к изменению электропитания от сети переменного тока напряжением от 187 до 242 В, частотой от 48,0 до 52,0 Гц.

Технические характеристики установки электроформования барабанного типа приведены в таблице 8.

Таблица 8 - Технические характеристики пилотной установки электроформования барабанного типа

Напряжение питания однофазное 220 В 50 Гц, потребляемая мощность	1000 Вт.
Ширина обрабатываемого полотна	800 ± 0,5 мм.
Скорость вращения барабана	1 об/мин.
Частота качания (возвратно-поступательное) каретки	6 раз/мин.
Амплитуда качания каретки	5-100 мм.
Электрический потенциал на капиллярной гребенке	до 50 кВ.
Габаритные размеры	3800x1700x2000 мм
Масса установки	250 кг.
Установка работает при температуре окружающего воздуха	от +20 до +35 °С
Предельное значение относительной влажности	до 80 % при +35°С

7.1 Разработка технологии получения слоя высокоэффективной фильтрации

Для создания смесового высокоэффективного фильтрующего материала следует использовать смесь микроволокон полистирола диаметром 3,0 мкм и нановолокон полистирола диаметром порядка 100-150 нм в соотношении 1 к 10 по длине волокна. В данной композиции микроволокна полистирола обеспечивают объемную структуру, а нановолокна – высокую эффективность фильтрации. Для увеличения производительности получения такого вида полимерного волокнистого материала было использовано совмещение двух методов ЭФВ-процесса – электроцентробежного и электрокапиллярного.

Для получения полимерного смесового фильтрующего материала на основе микроволокон и нановолокон полистирола одна сторона установки электроформования барабанного типа была снабжена гребенкой оснащенной 28 капиллярами (для получения волокон со средним диаметром 150 нм), а на другую сторону был установлен электроцентробежный инжектор (для получения волокон 3,0 мкм).

Для отработки получения нановолокон в качестве полимера использовали полистирол ПСМ-118 с массовой концентрацией 9 % в смеси растворителей N,N'-диметилформамид / Тoluол (80/20 масс. %).

Оптимизация режима процесса, проводилась на капиллярах с заданным аэродинамическим сопротивлением капилляров ($\Delta P = 330-360$ мм. вод. ст. при линейной скорости потока воздуха равной 20 см/с). Выбор капилляров обусловлен характеристиками используемого полимерного раствора, динамическая вязкость которого составляет 0,012 Па·с, и

параметрами получаемых волокон – 150 нм. Аэродинамическое сопротивление капилляров 330-360 мм. вод. ст. является оптимальным, при котором возможно получать сверхтонкие волокна.

Было проведено исследование зависимости диаметра волокна от величины подаваемого напряжения для раствора на основе полистирола ПСМ-118 в смеси растворителей N,N'-диметилформамид / Тoluол. Результаты представлены на рисунке 89.

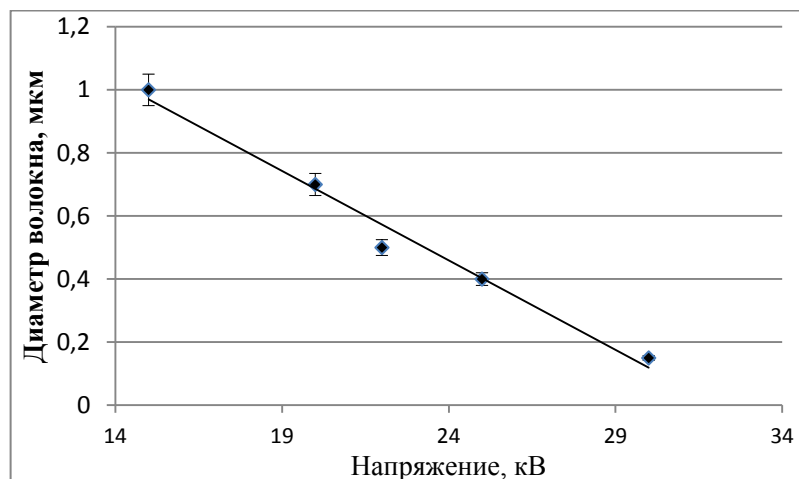


Рисунок 89 – Исследование зависимости диаметра волокна от величины подаваемого напряжения для раствора на основе полистирола ПСМ-118 в смеси растворителей N,N'-диметилформамид / Тoluол (80/20 масс. %)

Эксперименты проводились при постоянной вязкости 0,012 Па·с, электропроводности 10^{-4} См/с, объемном расходе $2 \cdot 10^{-4}$ см³/сек. Величина подаваемого напряжения изменялась от 15 до 35 кВ.

Диаметр волокна получаемого материала зависит от величины подаваемого напряжения и уменьшается с увеличением напряжения подаваемого на капилляр. Оптимальным напряжением, при котором стабильно получают волокна 150 нм, является 30 кВ.

Для получения волокон диаметром 3 мкм в качестве полимера используется полистирол ПСМ-115, а в качестве растворителя – дихлорэтан, который относится к низкокипящим растворителям. Использование данных компонентов практически нивелирует роль влажности, в то время как температура процесса играет значительную роль. Для увеличения производительности процесса электроформования было решено использовать электроцентробежный метод переработки полимеров в волокно. Диаметр инжектора составляет 125 мм.

Были проведены исследования зависимости диаметра волокна от вязкости полимерного раствора на основе полистирола ПСМ-115 при получении материалов со свободной

поверхности электроцентробежным способом. Результаты представлены на рисунке 90.

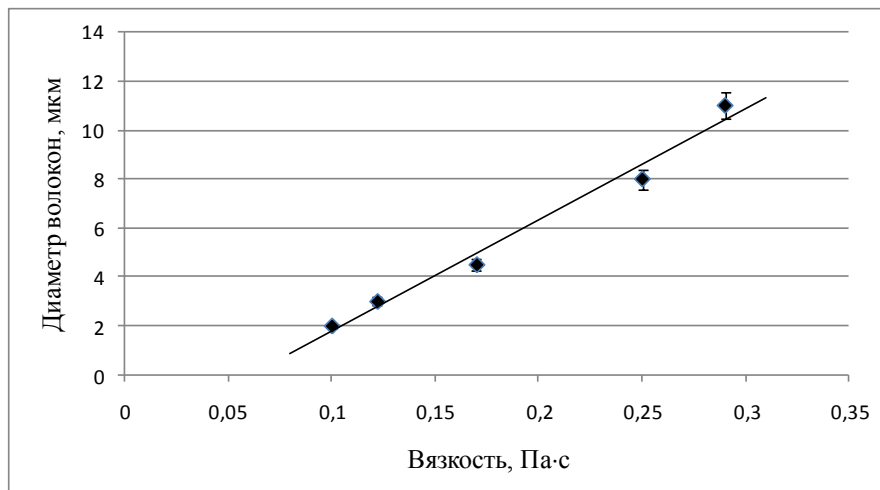


Рисунок 90 – Исследование зависимости диаметра волокна от динамической вязкости раствора на основе полистирола ПСМ-115 в 1,2-дихлорэтано

При получении волокон электроцентробежным способом диаметр волокон главным образом зависит от динамической вязкости полимерных формовочных растворов. При увеличении вязкости наблюдается рост диаметра волокон. Исследования проводились при постоянной электропроводности $0,18 \cdot 10^{-5}$ См/с и объемном расходе на чашу $0,52$ см³/сек.

Было проведено исследование зависимости диаметра волокна от величины подаваемого напряжения для раствора на основе полистирола ПСМ-115 в дихлорэтано. Эксперименты проводились при постоянной вязкости $0,122$ Па·с, электропроводности $0,18 \cdot 10^{-5}$ См/с и объемном расходе на чашу $0,52$ см³/сек. Величина подаваемого напряжения изменялась от 35 до 90 кВ. Результаты исследований представлены на рисунке 91.

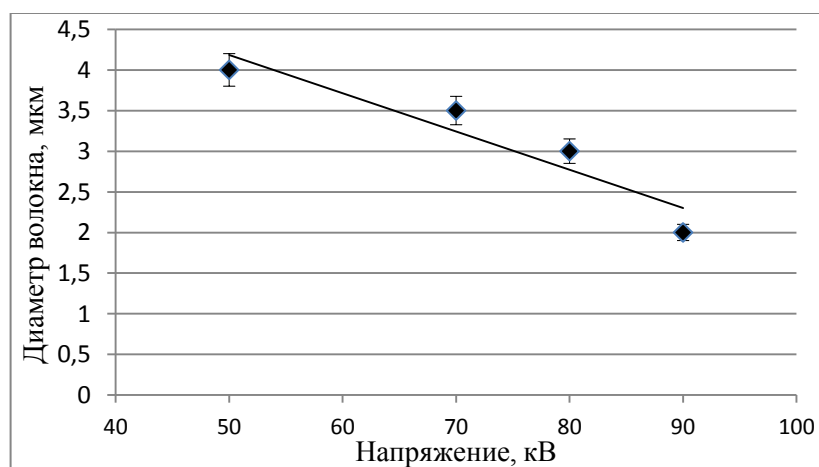


Рисунок 91 – Исследование зависимости диаметра волокна от величины подаваемого напряжения для раствора на основе полистирола ПСМ-115 в 1,2-дихлорэтано

Были оптимизированы значения температуры и влажности в формовочной камере при проведении процесса электроформования волокон из полимерного раствора. Оптимальная влажность составила – 38-40%, а температура 24 ± 2 °С. При этих параметрах наблюдается стабильное протекание процесса.

Технологические параметры процесса получения смесового слоя высокоэффективной фильтрации представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Технологические параметры процесса получения смесового слоя высокоэффективной фильтрации

Средний диаметр волокон	150 нм	3 мкм
Метод переработки полимера	Электроформование	
Способ процесса	Электрокапиллярный	Электроцентробежный
Формовочный раствор		
Используемый полимер	Полистирол ПСМ-118	Полистирол ПСМ-115
Используемый растворитель	N,N'- диметилформаид / Толуол (80/20 масс. %)	1,2-дихлорэтан
Концентрация полимера в растворе, %	9	10
Вязкость формовочного раствора, Па·с	0,012	0,122
Электропроводность, См/м	10^{-4}	$0,18 \cdot 10^{-5}$
Параметры процесса получения волокнистого материала		
Относительная влажность в формовочной камере, %	38-40	
Температура в формовочной камере, °С	24±2	
Параметры используемых электродов	28 капилляров с $\Delta P =$ 330-360 мм. вод ст. при линейной скорости потока воздуха равной 20 см/с	1 чаша диаметром 125 мм
Объемный расход, см ³ /с	$8,3 \cdot 10^{-5}$	0,52
Расстояние между формовочными и приемным электродами, мм	140	250
Напряжение электрического поля, кВ	30	80
Параметры материала		
Сопротивление потоку воздуха при 1 см/с, Па	15-17	
Поверхностная плотность, г/м ²	18-21	

Таким образом, на установке барабанного типа при использовании двух методов электроформования одновременно был получен смесовой слой высокоэффективной фильтрации. Полученный полимерный материал представлен на рисунке 92 и имеет следующие параметры: смесь волокон со средним диаметром 150 нм и 3 мкм в соотношении 10 к 1 по длине волокна, стандартное (при 1 см/с) сопротивление потоку воздуха 15-17 Па, масса – 18-21 г/м².

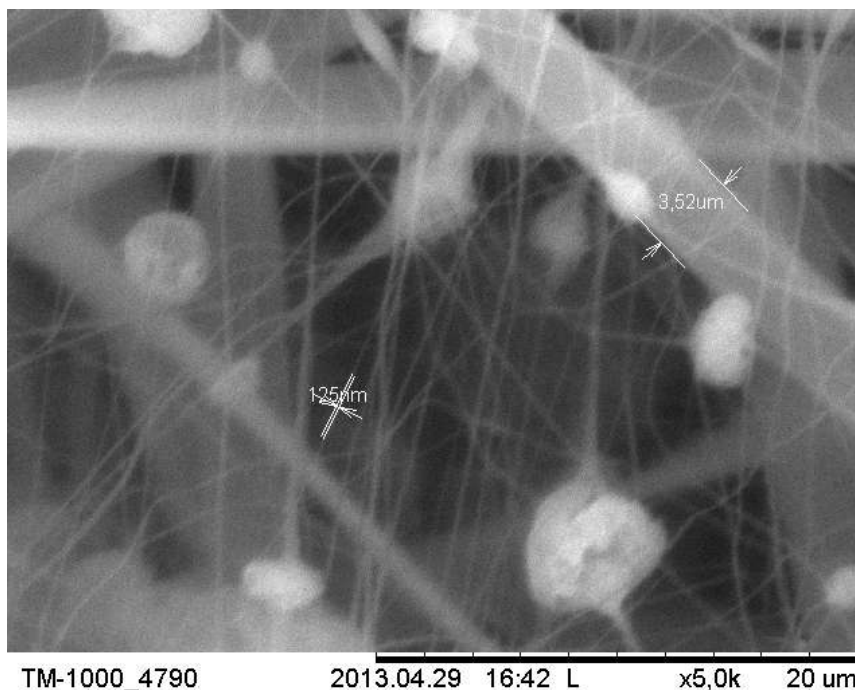


Рисунок 92 – Электронная микроскопия полимерного смесового материала со средним диаметром волокон 150 нм и 3 мкм

Далее на той же установке электроформования барабанного типа необходимо получить полимерный слой предварительной фильтрации.

7.2 Разработка технологии получения слоя предварительной фильтрации

Для получения слоя предварительного фильтра в качестве полимера используется полистирол ПСМ-115, а в качестве растворителя – 1,2-дихлорэтан.

Для получения волокон диаметром 10-12 мкм был выбран электроцентробежные способ электроформования, что позволяет достигнуть высокой производительности получения полимерных волокнистых материалов.

Исследования, проводимые для оптимизации режима процесса, проводились на электроцентробежном инжекторе диаметром 125 мм.

Было проведено исследование зависимости диаметра волокна от величины подаваемого напряжения для раствора на основе полистирола ПСМ-115 в 1,2-дихлорэтано. Эксперименты проводились при постоянной вязкости 0,29 Па·с, электропроводности $0,17 \cdot 10^{-5}$ См/м, объемном расходе $0,68 \text{ см}^3/\text{сек}$. Величина подаваемого напряжения изменялась от 20 до 50 кВ. Результаты исследований представлены на рисунке 93.

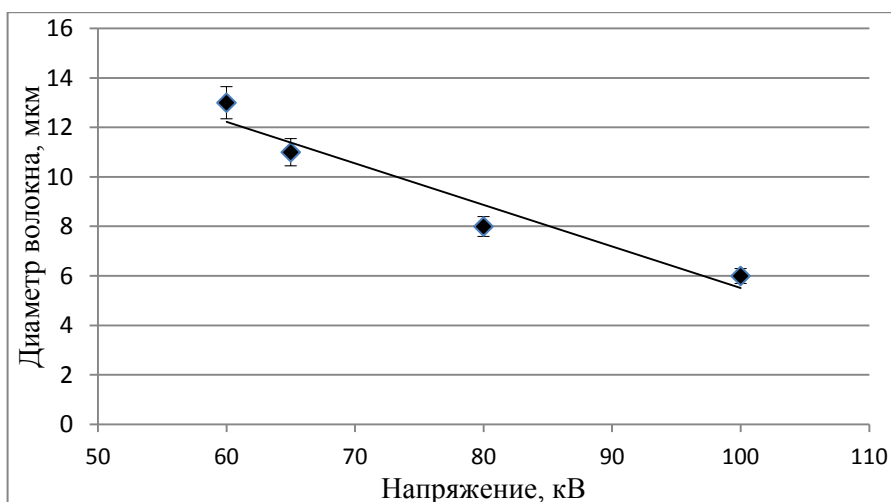


Рисунок 93 – Исследование зависимости диаметра волокна от величины подаваемого напряжения для раствора на основе полистирола ПСМ-115 в дихлорэтане

Диаметр волокна зависит от величины подаваемого напряжения и уменьшается с увеличением напряжения подаваемого на формовочный электрод. Оптимальным напряжением, при котором возможно получать волокна 10-12 мкм, является 65 кВ.

Технологические параметры процесса получения слоя предварительной фильтрации представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Технологические параметры процесса получения слоя предварительной фильтрации

Средний диаметр волокон	10-12 мкм
Метод переработки полимера	Электроформование
Способ процесса	Электроцентрибежный
Формовочный раствор	
Используемый полимер	Полистирол ПСП-115
Используемый растворитель	1,2 – Дихлорэтан
Концентрация полимера в растворе	17 % масс
Вязкость формовочного раствора	0,29 Па·с
Электропроводность формовочного раствора	$0,17 \cdot 10^{-5}$ См/м
Параметры процесса получения волокнистого материала	
Относительная влажность в формовочной камере	50-53 %
Температура в формовочной камере	$19 \pm 2^\circ\text{C}$
Параметры используемых электродов	1 чаша диаметром 125 мм
Объемный расход	$0,68 \text{ см}^3/\text{с}$
Расстояние между формовочным формовочным и приемным электродом	360 мм
Напряжение электрического поля	65 кВ
Параметры слоя предварительной фильтрации	
Аэродинамическое сопротивление	2-3 Па
Поверхностная плотность	$33-40 \text{ г}/\text{м}^2$

На установке барабанного типа был получен слой предварительной фильтрации. Полученный полимерный материал представлен на рисунке 94.

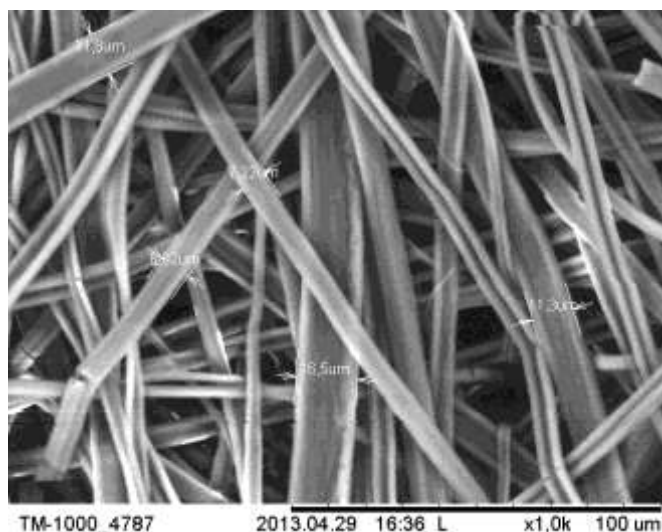


Рисунок 94 – Электронная микроскопия полимерного материала со средним диаметром волокон 10-12 мкм

В результате отработки процесса на опытной установке разработан технологический регламент получения композиционного полимерного волокнистого материала, состоящий из смеси микроволокон и нановолокон полистирола и слоя предварительной фильтрации из микроволокон полистирола.

Руководствуясь технологическим регламентом, была выпущена опытная партия композиционного полимерного волокнистого фильтрующего материала в количестве 200 кв. м.

Заключение по 7 главе

- 1 Установлен диапазон параметров процесса электроформования на установке барабанного типа, обеспечивающий стабильное получение полистирольного волокнистого материала диаметром 12 мкм и смесового материала с диаметром 150 нм и 3 мкм.
- 2 Разработана технология получения композиционного полимерного волокнистого материала с пониженной температурой деструкции и повышенной пылеемкостью методом электроформования из формовочных растворов полистирола (Приложение 1) [93].
- 3 Выпущена опытная партия композиционного полимерного волокнистого фильтрующего материала в количестве 200 кв. м. (Приложение 2).

8 ИСПЫТАНИЯ РАЗРАБОТАННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В УСЛОВИЯХ РЕАЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Для проверки эксплуатационных характеристик разработанного композиционного полимерного волокнистого фильтрующего материала для мониторинга аэрозольных загрязнений в атмосфере были проведены его испытания в условиях реальной эксплуатации на фильтровентиляционных установках вокруг объектов атомной промышленности.

В качестве объектов атомной промышленности были выбраны:

- Обнинский филиал ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»
- Курская атомная станция
- Нововоронежская атомная станция
- ФГУП «ПО «Маяк»
- Чернобыльская атомная станция

Испытания проводились на базах мониторинга атмосферы:

- ФГБУ «НПО «Тайфун», г. Обнинск
- ФГБУ «Центрально-Черноземное УГМС», г. Курск
- Курская АЭС, ОРБ, ЛВРК, г. Курчатов
- Нововоронежская АЭС, ОРБ, ЛВРК, г. Нововоронеж
- ФГБУ «Челябинский ЦГМС», г. Челябинск
- Институт проблем безопасности АЭС Национальной академии наук Украины, г. Чернобыль.

8.1 Испытания аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей на базе ФГБУ «НПО «Тайфун»

ФГБУ «НПО «Тайфун» является производителем воздухофильтрующих установок, а также головной организацией в системе Росгидромет занимающейся разработкой методических документов, касающихся мониторинга состояния атмосферы.

Отбор проб аэрозолей из приземного слоя атмосферы осуществляли при помощи высокопроизводительной воздухофильтрующей установки типа «Тайфун-6», установленной в г. Обнинск в десятикилометровой зоне от исследовательского ядерного реактора ВВР-ц ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

На базе Института проблем мониторинга окружающей среды ФГБУ «НПО «Тайфун» проводились сравнительные испытания разработанных полимерных волокнистых

фильтрующих материалов с пониженной температурой деструкции для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере в сравнении с фильтрующим материалом ФПП-15-1,5.

Для проведения качественного анализа радиоактивных аэрозолей необходимо, чтобы аналитический фильтрующий материал озолялся при температуре ниже 400 °С за небольшой промежуток времени и с выделением как можно меньшего количества золы.

Исследовался чистый фильтр из полистирола размером 750x900 мм в сравнении с чистым фильтром ФПП-15-1,5 из хлорированного поливинилхлорида такого же размера. Измерялась масса исследуемого образца, который подвергался озолению в муфельной печи. Фиксировалось время и температура озоления. Результаты исследований приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Озоление чистых аналитических фильтрующих материалов

Показатель	Микроволокнистый фильтрующий материал на основе полистирола	ФПП-15-1,5
Масса чистого фильтра, г	38,70	17,8
Масса осадка после озоления, г	0,05	0,3
Доля неозоленных примесей, %	0,1	1,6
Температура озоления, °С	380	450
Время озоления, ч	3,5	9

Были проведены отборы проб аэрозолей из приземных слоев атмосферы при помощи высокопроизводительной воздухофильтрующей установки типа «Гайфун-6». Трудность определения эффективности фильтрующих материалов в данном случае состоит в том, что неизвестны исходные концентрации отбирающихся атмосферных аэрозолей. Для решения этой проблемы на установку отбора пробы устанавливается послойно несколько фильтров. Этот метод был разработан в НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Эффективность оценивается сравнением двух последующих друг за другом слоев фильтрматериала, по проскоку исследуемых радионуклидов с одного слоя на другой. Отбор проб был осуществлен в несколько этапов:

- суточный отбор пробы на послойно установленные фильтры ФПП-15-1,5;
- суточный отбор пробы на разработанный композиционный полимерный волокнистый фильтрующий материал для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере (ФПС). В качестве контрольного фильтра применяли высокоэффективный материал ЛФС-2;
- суточный отбор пробы на разработанный композиционный полимерный волокнистый фильтрующий материал для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере.

Далее проведено раздельное измерение предварительного и высокоэффективного слоя.

В качестве контрольного фильтра применяли высокоэффективный материал ЛФС-2.

Эффективность материалов определялась по радионуклидам природного и техногенного происхождения.

Измерение активности гамма-излучающих нуклидов проводили на спектрометре энергии гамма-излучения ГАММА-1П с полупроводниковым детектором ORTEC.

Результаты испытаний экспериментальных образцов новых композиционных полимерных волокнистых фильтрующих материалов и фильтрующих материалов ФПП-15-1,5 в условиях реальной эксплуатации на фильтровентиляционных установках вокруг объектов атомной промышленности представлены в таблице 12. Расчетным путем была определена линейная скорость пробоотбора, которая составила 75 см/с.

Таблица 12 – Испытания экспериментальных образцов в условиях реальной эксплуатации

Время экспозиции	Тип и номер фильтра	Объемная активность, 10^{-5} Бк/м ³			
		⁷ Be	δ, %	¹³⁷ Cs	δ, %
24 часа	фильтр №1 (Материал ФПП-15-1,5)	183	5	0,23	30
	фильтр №2 (Материал ФПП-15-1,5)	8,4	20	0,033	60
24 часа	фильтр №1 (Материал ФПС)	101	3	0,13	60
	фильтр №2 (контрольный)	1,38	70	< 0,021	80
120 часов	фильтр №1 (1 слой предварительной фильтрации)	104	5	0,038	> 100
	фильтр №2 (2 слой высокоэффективной фильтрации)	65	5	0,079	15
	фильтр №3 (контрольный)	2,2	20	нпо	-
24 часа	фильтр №1 (Материал ФПС)	108	10	0,37	> 60
	фильтр №2 (контрольный)	2,4	30	0,012	> 60

Примечание к Таблице 12: нпо – ниже предела обнаружения

Был рассчитан коэффициент проскока радиоактивных аэрозолей по средним значениям нескольких экспозиций новых композиционных полимерных волокнистых фильтрующих материалов и ФПП-15-1,5 отдельно по радионуклидам ⁷Be и ¹³⁷Cs. Коэффициент проскока, рассчитанный по объемной активности радионуклидов ⁷Be, составил 4,6 % у фильтра ФПП-15-1,5 и 1,8 % у фильтрующих материалов на основе полистирола. Коэффициент проскока, рассчитанный по объемной активности радионуклидов ¹³⁷Cs, составил 14,3 % у фильтра ФПП-15-1,5 и 3,2 % у фильтрующих материалов на основе полистирола.

Видно, что эффективность разработанного композиционного полимерного волокнистого фильтрующего материала в несколько раз выше, чем эффективность материала ФПП-15-1,5.

8.2 Испытания аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей на базе ФГБУ «Челябинский ЦГМС»

Испытания экспериментальных образцов разработанных полимерных волокнистых фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере проводились в условиях реальной эксплуатации на воздухофильтрующих установках в п. Новогорный, расположенном в 4 км от промплощадки ФГУП «ПО «Маяк». В ходе испытаний определялись эксплуатационные характеристики фильтрующего материала, проводился гамма-спектрометрический анализ, озонирование материалов с последующим определением суммарной бета-активности нуклидов. Отбор проб аэрозолей из приземного слоя атмосферы осуществляли при помощи высокопроизводительной воздухофильтрующей установки «Тайфун», представленной на рисунке 95. Она представляет собой защитную камеру, в которой установлены 4 кассеты с фильтрующим материалом, и высокопроизводительный двигатель.



Рисунок 95 – Воздухофильтрующая установка «Тайфун»

Одновременно на воздухофильтрующую установку были установлены четыре кассеты с аналитическим фильтрующим материалом. Две кассеты с материалом ФПП-15-1,5 и две кассеты с исследуемым полимерным материалом для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере. Экспозиция пробы осуществлялась в течение 24 часов. Сравнивалась активность по

радионуклидам на пробу.

Измерение активности гамма-излучающих нуклидов проводили на спектрометре рентгеновского и гамма-излучения Dspec jr с полупроводниковым детектором GEM30P4-76 в соответствии с инструкцией по эксплуатации на средство измерения в следующей последовательности:

- установка измерительной кюветы с пробой на детектор;
- установка время измерения
- измерение активности.

Результаты измерений активности гамма-излучающих нуклидов приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты измерений активности гамма-излучающих нуклидов в 4-километровой зоне ФГУП «ПО «Маяк»

Радионуклид	Объемная активность, Бк/проба							
	Новый аналитический фильтрующий материал				ФПП-15-1,5			
	до озоления	δ, %	после озоления	δ, %	до озоления	δ, %	после озоления	δ, %
²² Na	0,2	90	0,09	90	< 0,25	-	< 0,1	
¹³⁷ Cs	2,4	20	2,2	15	1,21	24	1,0	19
⁷ Be	16,6	28	11,9	19	14,1	17	12,4	19
²¹² Pb	81,7	3	2,1	40	71,4	2,9	1,23	22
²¹⁴ Pb	109	3	< 0,45	-	5,4	21	< 0,3	-
²⁰⁸ Tl	278,5	4	5,5	27	320	4	2,7	30
²¹⁴ Bi	407	2,3	< 0,51	-	23,5	8	< 0,55	-
¹³¹ I	0,17	90	< 0,08	-	< 0,22	-	< 0,07	-
⁵⁸ Co	< 0,43	-	-	-	< 0,26	-	0,07	90
²²⁸ Ac	< 2,1	-	< 0,37	-	< 1,1	-	< 0,3	-
⁴⁰ K	4,3	60	2,0	80	< 3,5	-	2,2	70
¹⁰⁶ Ru	4,0	-	2,0	-	3,5	-	3,0	-

Измерение активности гамма-излучающих нуклидов проводили в течение первых суток после снятия образцов с воздухофильтрующей установки. Видно, что разработанный полимерный фильтрующий материал уловил в 2 раза больше ¹³⁷Cs, чем ФПП-15-1,5.

Для измерения суммарной бета-активности нуклидов отобранные в фильтрующем материале аэрозоли необходимо озолить. Для озоления пробы фильтр помещается в тигель с закрытой крышкой и загружается в холодную муфельную печь МИМП-21УЭ, после чего печь включается и после разогрева проба прокаливается при температуре 400°C до получения однородной серой золы без черных вкраплений.

Золу тщательно перемешивают в тигле, взвешивают на аналитических весах,

пересыпают в подложку, уплотняют и упаковывают. Затем измеряют суммарную бета-активность счетного образца с помощью радиометра РУП-01П с детектором БДЖБ-06П. Результаты представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Озоление аналитических фильтрующих материалов и измерение суммарной бета-активности счетного образца

Исследование	Результат испытаний	
	Новый аналитический фильтрующий материал	ФПП-15-1,5
Определение способности материала к брикетированию	брикетуруется	брикетуруется
Температура озоления, °С	400	450
Время озоления, ч	4	12
Суммарная бета-активность нуклидов на 1 сутки после озоления, Бк/проба	7,63	4,50
Суммарная бета-активность нуклидов на 5 сутки после озоления, Бк/проба	5,29	3,20

Исследуемый полимерный волокнистый аналитический фильтрующий материал для мониторинга радиоактивных аэрозолей озолется при температуре ниже, чем ФПП-15-1,5, и в 3 раза быстрее. Суммарная бета-активность нуклидов нового материала в 2 раза выше. Это говорит о том, что разработанный материал эффективнее ФПП-15-1,5 в условиях отбора проб на воздухофильтрующих установках.

8.3 Испытания аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере на базе ФГБУ «Центрально-Черноземное УГМС»

Испытания экспериментальных образцов полимерных аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере проводились в условиях реальной эксплуатации на воздухофильтрующих установках типа «Тайфун-3А» (расположение в г. Курчатова, 7 км от Курской АЭС) и «19ЦС-48» (расположение в г. Курск, 35 км от Курской АЭС). В ходе испытаний определялись эксплуатационные характеристики фильтрующего материала, проводился гамма-спектрометрический анализ материалов, озоление материалов с последующим определением суммарной бета-активности нуклидов.

Отбор проб аэрозолей из приземного слоя атмосферы в г. Курске происходил в течение 24 часов, тогда как в г. Курчатове материал экспонировался 72 часа. В связи с малым временем экспонирования новых аналитических фильтрующих материалов в Курске для достоверности результатов эксперимент дублировался 3 раза.

Во время экспонирования материалы подвергаются большой лобовой нагрузке потоком воздуха из-за высокой производительности воздухофильтрующих установок Тайфун-3А и 19ЦС-48. Поэтому сразу после выключения воздухоудовки все образцы подверглись тщательному осмотру для выявления возможного наличия механических повреждений. В ходе зрительного осмотра проэкспонированных аналитических фильтрующих материалов механических повреждений в виде трещин или разрывов не выявлено.

Для проведения гамма-спектрометрического анализа все образцы прессовались на ручном гидравлическом прессе для получения счетных образцов – СО. Измерения активности радионуклидов в пробах атмосферных аэрозолей производились на гамма-спектрометре Гамма-1П с полупроводниковым детектором GEM40P4-76.

Результаты этого исследования представлены в таблицах 15 и 16.

Таблица 15 - Результаты измерений активности гамма-излучающих нуклидов в 35 км от Курской атомной станции

Дата установки	${}^7\text{Be}$, Бк/м ³ * 10 ⁻⁵	δ, %	${}^{212}\text{Pb}$, Бк/м ³ * 10 ⁻⁵	δ, %	${}^{222}\text{Rn}$, Бк/м ³ * 10 ⁻⁵	δ, %
г. Курск						
13.11.2012	65	19	2611	10	643	8
14.11.2012	111	20	1356	9	188	10
15.11.2012	156	16	1635	9	117	17

Таблица 16 - Результаты измерений активности гамма-излучающих нуклидов в 5 км от Курской атомной станции

Дата установки	${}^7\text{Be}$, Бк/м ³ ·10 ⁻⁵	δ, %	${}^{212}\text{Pb}$, Бк/м ³ ·10 ⁻⁵	δ, %	${}^{222}\text{Rn}$, Бк/м ³ ·10 ⁻⁵	δ, %	${}^{137}\text{Cs}$, Бк/м ³ ·10 ⁻⁵	δ, %
г. Курчатов								
14.11.2012	65	19	2611	10	643	8	0,1	70

После проведения гамма-спектрометрического анализа СО озолялись при температуре 400°C в муфельной печи до получения однородной серой золы без черных вкраплений.

Полученный зольный остаток тщательно перемешивался в тигле и пересыпался в подложку. Затем измерялась суммарная бета-активность с помощью радиометра РУП-01П с детектором БДЖБ-06П. Результаты измерений суммарной бета-активности представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Озоление аналитических фильтрующих материалов и измерение суммарной бета-активности счетного образца

Исследование	Результат испытаний		
	г. Курск		г. Курчатов
Температура озоления, °С	400		400
Время озоления, ч	4		4
Суммарная бета-активность нуклидов на 5 сутки после озоления, Бк/м ³ ·10 ⁻⁵	13.11.2012	13,7	23,0
	14.11.2012	12,5	
	15.11.2012	20,5	

Активность радионуклидов в пробе определяют путем обработки полученных аппаратурных спектров, один из которых представлен на рисунке 96, и пересчитывают на объем прокаченной пробы.

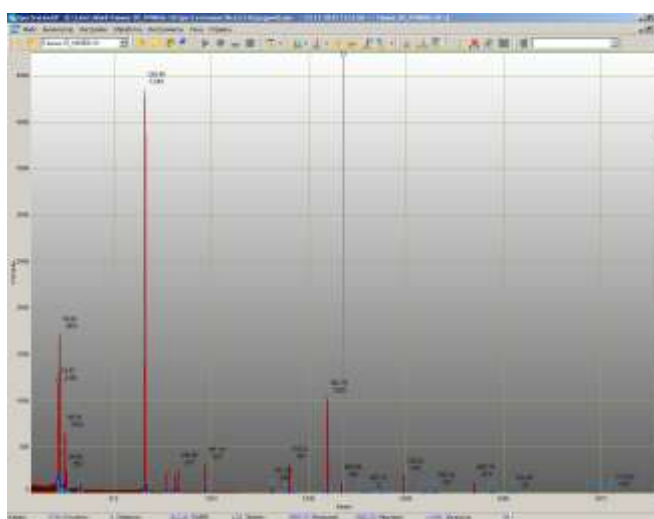


Рисунок 96 – Аппаратурный спектр при гамма-спектрометрическом анализе

Результаты гамма-спектрометрического анализа и суммарной бета-активности образцов полимерных аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере соответствуют результатам средних измерений, проводимых на базе ФГБУ «Центрально-Черноземное УГМС», за аналогичный период. Поэтому, можно утверждать, что новые аналитические фильтрующие материалы успешно прошли испытания в условиях реальной эксплуатации на воздухофильтрующих установках вокруг Курской АЭС и могут быть рекомендованы для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы, что в 30-километровой зоне Курской АЭС случаев высокого загрязнения, связанных с деятельностью АЭС, не обнаружено.

8.4 Испытания аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере на базе лаборатории внешнего радиационного контроля (ЛВРК) отдела радиационной безопасности (ОРБ) филиала ОАО «Концерн «Росэнергоатом» «Нововоронежская атомная электростанция»

Нововоронежская АЭС расположена в лесостепной местности на левом берегу реки Дон в 45 км к югу от г. Воронежа и на расстоянии 50 км к северо-востоку от наиболее крупного после Воронежа населенного пункта в районе НВАЭС – г. Лиски.

Испытания экспериментальных образцов полимерных фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере проводились в условиях реальной эксплуатации на аспирационных установках типа ФВА-49, расположенных в г. Нововоронеж, 3-15 км от Нововоронежской АЭС. В ходе испытаний определялись эксплуатационные характеристики полимерного фильтрующего материала, озонение материала и проводился гамма-спектрометрический анализ.

Отбор проб аэрозолей из приземного слоя атмосферы происходил в течение 120 часов. После выключения воздуходувок образцы материала подверглись тщательному осмотру для выявления возможного наличия механических повреждений. В ходе зрительного осмотра проэкспонированных аналитических фильтрующих материалов механических повреждений в виде трещин или разрывов не выявлено.

Для проведения гамма-спектрометрического анализа образцы аналитических фильтрующих материалов подверглись озонению в муфельной печи МИМП-10УЭ при температуре 400°C. Полученный зольный остаток тщательно перемешивался в тигле и аккуратно, без потерь, пересыпался в подложку, после чего исследовался на гамма-

спектрометре Canberra в соответствии с методикой измерений на основе прикладного программного обеспечения калибровки и обработки гамма-спектров. Результаты измерений активности гамма-излучающих нуклидов вокруг Нововоронежской АЭС представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Результаты измерений активности гамма-излучающих нуклидов вокруг Нововоронежской АЭС

№	Исследование		Результат испытаний	
1	Отбор проб радиоактивных аэрозолей в условиях реальной эксплуатации на аспирационных установках вокруг Нововоронежской АЭС		материалы не подверглись деформации, не изменили геометрию, наличие механических повреждений не выявлено	
2	Определение озоления материалов при температуре 400°C		озоляются в течение 4 часов	
3	Исследование активности гамма-излучающих нуклидов:			
	Радионуклид	Объемная активность, Бк/м ³	Расширенная неопределенность измерения в области доверительной вероятности 0,95 %	минимальная детектируемая активность, Бк
	Наименование пробы: А-11; проба отобрана 28.11.12; проба измерена 30.11.12			
	Be-7	4,556·10 ⁻³	3,183	0
	K-40	2,312·10 ⁻⁴	4,203	8,4·10 ⁻⁵
	As-76	4,176·10 ⁻⁵	106,64	9·10 ⁻⁴
3	Nb-95	9,493·10 ⁻⁷	77,621	0
	Cd109	2,068·10 ⁻⁴	4,973	7,7·10 ⁻⁵
	I-133	2,473·10 ⁻⁵	124,67	9·10 ⁻⁴
	Cs-137	1,438·10 ⁻⁶	27,35	1,1·10 ⁻⁵
	Tl208-Th	1,123·10 ⁻⁴	2,86	0
	Pb210-Ra	1,89·10 ⁻³	7,7	1,6·10 ⁻³
	Bi212-Th	1,266·10 ⁻⁴	5,96	0
	Pb212-Th	1,398·10 ⁻⁴	1,809	0
	Bi214-Ra	2,721·10 ⁻⁶	392,56	0
	Pb214-Ra	9,41·10 ⁻⁷	164,71	0
	Ac228-Th	3,999·10 ⁻⁶	32,041	0
	Th-232	2,877·10 ⁻⁴	156	7·10 ⁻³
	U-234-U	1,035·10 ⁻³	85,881	6,4·10 ⁻³
	U-235	2,986·10 ⁻⁶	40,513	2,1·10 ⁻⁵
4	Наименование пробы: А-22; проба отобрана 28.11.12; проба измерена 03.12.12			
	Be-7	4,464·10 ⁻³	3,251	0
	K-40	1,972·10 ⁻⁴	7,473	1,6·10 ⁻⁴
	Cd109	2,024·10 ⁻⁵	62,92	2,6·10 ⁻⁴
	Cs-137	1,798·10 ⁻⁶	38,817	2,1·10 ⁻⁵
	Tl208-Th	3,040·10 ⁻⁶	69,54	0
	Pb210-Ra	1,44·10 ⁻³	16,61	3,2·10 ⁻³
Pb212-Th	3,572·10 ⁻⁶	31,694	0	

	Bi214-Ra	$4,845 \cdot 10^{-6}$	47,077	0
	Pb214-Ra	$4,36 \cdot 10^{-6}$	58,778	0
	Ra-226	$9,0605 \cdot 10^{-6}$	293,53	0
	Pa-234-U	$9,146 \cdot 10^{-5}$	70,814	$1,5 \cdot 10^{-3}$
5	Наименование пробы: А-27; проба отобрана 28.11.12; проба измерена 04.12.12			
	Be-7	$4,098 \cdot 10^{-3}$	3,252	0
	K-40	$2,389 \cdot 10^{-4}$	6,164	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	Cs-137	$1,023 \cdot 10^{-6}$	53,715	$1,9 \cdot 10^{-5}$
	Tl208-Th	$3,576 \cdot 10^{-6}$	57,255	0
	Pb210-Ra	$2,08 \cdot 10^{-3}$	10,032	$2,9 \cdot 10^{-3}$
	Pb212-Th	$8,690 \cdot 10^{-7}$	132,09	0
	Bi214-Ra	$1,003 \cdot 10^{-5}$	110,26	0
	Pb214-Ra	$3,98 \cdot 10^{-6}$	136,33	0
	Pa-234-U	$3,406 \cdot 10^{-6}$	193,25	$1,9 \cdot 10^{-3}$
	U-235	$8,219 \cdot 10^{-6}$	166,72	$3,8 \cdot 10^{-5}$
6	Наименование пробы: А-19; проба отобрана 29.11.12; проба измерена 04.12.12			
	Be-7	$3,820 \cdot 10^{-3}$	3,261	0
	K-40	$1,986 \cdot 10^{-4}$	9,127	$2,0 \cdot 10^{-4}$
	Tl208-Th	$4,475 \cdot 10^{-6}$	48,744	0
	Pb210-Ra	$1,71 \cdot 10^{-3}$	11,502	$3,1 \cdot 10^{-3}$
	Pb212-Th	$5,256 \cdot 10^{-6}$	9,312	0
	Bi214-Ra	$1,666 \cdot 10^{-5}$	162,59	0
	Ra-226	$1,159 \cdot 10^{-6}$	131,73	0
Pa-234-U	$1,499 \cdot 10^{-4}$	40,956	$1,6 \cdot 10^{-3}$	
7	Наименование пробы: А-1; проба отобрана 30.11.12; проба измерена 05.12.12			
	Be-7	$3,413 \cdot 10^{-3}$	3,250	0
	K-40	$2,006 \cdot 10^{-4}$	7,764	$1,6 \cdot 10^{-4}$
	Cs-137	$1,601 \cdot 10^{-6}$	33,665	$1,6 \cdot 10^{-5}$
	Tl208-Th	$2,795 \cdot 10^{-6}$	146,87	0
	Pb210-Ra	$1,25 \cdot 10^{-3}$	11,919	$2,7 \cdot 10^{-3}$
	Pb212-Th	$3,836 \cdot 10^{-6}$	18,236	0
	Bi214-Ra	$8,459 \cdot 10^{-6}$	219,80	0
	Ac228-Th	$3,239 \cdot 10^{-6}$	60,411	0
	Pa-234-U	$1,543 \cdot 10^{-4}$	34,012	$19 \cdot 10^{-3}$
	U-235	$4,831 \cdot 10^{-7}$	162,26	$1,7 \cdot 10^{-5}$
8	Наименование пробы: А-24; проба отобрана 30.11.12; проба измерена 05.12.12			
	Be-7	$4,8203 \cdot 10^{-3}$	3,213	0
	K-40	$1,821 \cdot 10^{-4}$	6,013	$1,1 \cdot 10^{-4}$
	Tl208-Th	$4,145 \cdot 10^{-6}$	40,720	0
	Pb210-Ra	$1,66 \cdot 10^{-3}$	9,092	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	Pb212-Th	$4,354 \cdot 10^{-6}$	18,463	0
	Bi214-Ra	$7,866 \cdot 10^{-6}$	219,80	0
	Ac228-Th	$3,239 \cdot 10^{-6}$	113,49	0
U-235	$6,785 \cdot 10^{-7}$	215,11	$2,8 \cdot 10^{-5}$	

В лаборатории внешнего радиационного контроля отдела радиационной безопасности филиала ОАО «Концерн «Росэнергоатом» «Нововоронежская атомная электростанция» в настоящее время в качестве аналитического фильтрующего материала используется ФПП-15-3,0 (двойной слой ФПП-15-1,5). Результаты измерений активности гамма-излучающих нуклидов, отобранных на новые композиционные аналитические фильтрующие материалы, совпали со среднестатистическими значениями нескольких лет. Это значит, что эффективность разработанных материалов находится на уровне двойного слоя материала ФПП-15-1,5.

Результаты проведенного исследования доказывают, что исследуемые полимерные фильтрующие материалы успешно прошли испытания в условиях реальной эксплуатации на аспирационных установках вокруг Нововоронежской АЭС на базе ОРБ ЛВРК г. Нововоронеж и рекомендованы для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере.

8.5 Испытания аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере в институте проблем безопасности АЭС Национальной академии наук Украины (г.Чернобыль)

Испытания проводились в институте проблем безопасности АЭС Национальной академии наук Украины в зоне отчуждения и зоне безусловного (обязательного) отселения Чернобыльской АЭС.

Испытания были направлены на определение целесообразности использования в композиционном полимерном материале для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере слоя предварительной фильтрации (ФПС-110-0,2).

Для испытаний был собран стенд, состоящий из фильтодержателя, статических манометров, ротаметра, регулировочного крана и компрессора. Фильтодержатель располагался горизонтально на высоте 1 м от земли. В нем размещали комплект испытуемых фильтров. Первый слой предварительной фильтрации состоял из материала ФПС-110-0,2 с диаметром волокон 10–12 мкм. На расстоянии 1 см сзади него располагался второй (контрольный) фильтр из материала ФПП-15-1,7. Перед началом продувки воздуха фильтры взвешивали с точностью до 0,1 мг. В процессе испытаний сопротивление фильтров измеряли U-образным манометром через 2–8 ч. При этом фиксировали метеорологическую обстановку по данным метеостанции «Чернобыль», расположенной в 300 м от места испытаний.

После окончания продувки фильтры доводили до воздушно-сухого состояния и повторно взвешивали. Зная количество профильтрованного воздуха, рассчитывали массовую концентрацию пыли в воздухе. Затем на полупроводниковом гамма-спектрометре определяли

состав и количество уловленных радионуклидов.

Продувка № 1 проходила через фильтр диаметром 2 см. В качестве контрольного фильтра использован материал ФПП-15-1,7. При линейной скорости 165 см/с было прокачано 1140 м³ воздуха. Продувка № 2 проходила через фильтр диаметром 3,7 см. В качестве контрольного фильтра использован материал ФПП-15-0,75. При линейной скорости 47 см/с было прокачано 635 м³ воздуха. Получено, что при продувке № 1 средняя массовая концентрация пыли составляла 0,015 мг/м³ и при продувке № 2 – 0,026 мг/м³. При гамма-спектрометрии выявлены ⁷Be, ²¹⁰Pb и ¹³⁷Cs. Процентное распределение пыли и радионуклидов между испытуемым и контрольным фильтрами представлено в таблице 19.

Таблица 19 – Распределение (%) пыли и радионуклидов между испытуемым и контрольным фильтрами

Продувка	Объем, м ³	Скорость, см/с	Материал	Пыль	⁷ Be	²¹⁰ Pb	¹³⁷ Cs
1	1140	165	ФПС-110-0,2	52	58	52	98
			ФПП-15-1,7	48	42	48	2
2	635	47	ФПС-110-0,2	85	31	-	-
			ФПП-15-0,75	15	69	-	-

Измерения перепадов давления на слоях фильтрующих материалов показали, что сопротивления начали возрастать с первых же часов продувки воздуха. При туманах и дождях сопротивления обоих слоев значительно увеличивались, но с прекращением осадков сопротивление возвращалось к первоначальному (перед дождем или туманом). Тем самым подтверждалась положительная роль гидрофобности волокон полистирола.

Величины сопротивлений при начале и окончании продувок приведены в таблице 20. Из представленных результатов следует, что в условиях продувки № 1 сопротивление аналитического фильтрующего материала ФПС-110-0,2 при скорости потока 165 см/с за время экспозиции 26,4 суток увеличилось примерно в 2,2 раза, а в условиях продувки №2 при скорости потока 47 см/с за 14,7 суток – лишь в 1,2 раза.

Таблица 20 - Сопротивление испытуемого и контрольного фильтров

Продувка	Время продувки, суток	Объем, м ³	Скорость, см/с	Материал	Сопротивление, мм. вод. ст.	
					начальное	конечное
1	26,4	1140	165	ФПС-110-0,2	30	65
				ФПП-15-1,7	275	430
2	14,7	635	47	ФПС-110-0,2	10	12
				ФПП-15-0,75	35	50

Из результатов испытаний следует, что слой предварительной фильтрации композиционного материала при высоких скоростях потоков улавливает большое количество как атмосферной пыли, так и находящихся в атмосфере радионуклидов. Тем самым он эффективно выполняет роль предфильтра, увеличивая срок эксплуатации тонковолокнистых высокоэффективных материалов.

Динамика сопротивлений фильтров показала, что при скоростях 47 и 165 см/с перепад давления на испытуемом и контрольном фильтрах возрастал практически с первых часов прокачки воздуха. При сухой погоде это нарастание происходило плавно. При туманах и дождях сопротивление резко возрастало, а с прекращением осадков возвращалось к исходному.

Вместе с этим было проведено исследование эксплуатационных и фильтрующих свойств композиционного полимерного фильтрующего материала для оценки концентрации и дисперсного состава радиоактивных аэрозолей в приземном слое воздуха локальной зоны объекта «Укрытие» ЧАЭС.

Испытание фильтрующих материалов выполнено на аспирационной установке (АУ), находящейся в 500 м к югу от центра объекта «Укрытие». На стационарном пункте контроля №3 («Юг») расположенном на пересечении строительных координат: оси 52 и ряда А - 73 м. Отбор проб аэрозолей проведен с 15.11.2012 г. по 4.12.2012 г. в течение 19 дней.

Отбор аэрозолей в приземном слое воздуха локальной зоны объекта «Укрытие» выполнен путем его фильтрации через двухслойную полимерную композицию, состоящую из: 1-ый слой предварительной фильтрации из волокон полистирола со средним диаметром 10-12 мкм и стандартным сопротивлением потоку воздуха 2 Па (ФПС110-0,2); 2-ой слой высокоэффективной фильтрации, состоящий из смеси волокон 150 нм и 3 мкм и стандартным сопротивлением потоку воздуха 15 Па (ФПС20-1,2). Объем прокачанного воздуха составил 237 тыс. м³.

Метеорологическую обстановку фиксировали по данным метеостанции «Чернобыль», расположенной примерно в 20 км от места отбора. Среднесуточная температура изменялась от -1,3 °С (22 ноября) до + 8 °С (30 ноября). Суммарный объем осадков в виде мелкого морозящего дождя (17, 19, 25, 26, 30 ноября) составил 5,3 мм. 3 декабря после 12-00 пошел снег, продолжавшийся практически всю ночь. Утром 4 декабря при замене фильтра на территории промплощадки ОУ лежал 20 см слой снега. Несколько раз в утреннее время появлялся туман продолжительностью от 2 до 8 часов. Наиболее длительный туман стоял 27 ноября: начало 3-30, конец 14-50.

Осмотр полимерного фильтрующего материала после окончания экспозиции показал, что у него нет видимых механических изменений. Материал был разделен на два исходных

слоя, которые были высушены. Затем путем взвешивания определили массу пыли, накопленной на слоях. После этого снятые волокна каждого слоя для улучшения условий гамма-спектрометрических измерений спрессовали в таблетки диаметром 50 мм и высотой 20 мм.

Измерения состава и активности радионуклидов в отобранных пробах воздуха выполнены на поверенном, в установленном порядке гамма-спектрометрическом комплексе, состоящем из полупроводникового детектора GL2020R из сверхчистого германия (HpGe) с бериллиевым окном толщиной 500 мкм и 8192-канального амплитудного анализатора импульсов. Измерительный диапазон охватывает интервал энергий от 10 до 1400 кэВ. Детектор имеет разрешение 0,57 кэВ и 1,2 кэВ для энергий гамма-квантов 122 кэВ (гамма-линия ^{57}Co) и 661,6 кэВ (гамма-линия ^{137}Cs). Минимально измеряемая активность для фильтров, спрессованных в таблетки диаметром 50 мм, по гамма-линии 59 кэВ ^{241}Am равна 0,03 Бк/пробу, а для ^{137}Cs - 0,4 Бк/пробу. В пробах радиоактивных аэрозолей идентифицировали и определяли активность техногенных радионуклидов ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{241}Am и естественных - ^7Be , ^{210}Pb , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{208}Tl .

По результатам измерений, с учетом объема прокачанного воздуха, определили объемную активность ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{241}Am , ^7Be , ^{210}Pb в приземном слое воздуха. Результаты измерений представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Распределение объемной активности радионуклидов по слоям композиционного полимерного фильтрующего материала

№ слоя	Объемная активность, \pm погрешность (P-0,95), Бк/м ³									
	^{154}Eu		^{137}Cs		^{241}Am		^7Be		^{210}Pb	
1	3,7E-06	8,3E-07	8,7E-04	1,7E-04	2,2E-05	4,3E-06	9,7E-04	2,1E-04	3,9E-04	7,7E-05
2	4,1E-07	2,7E-07	8,4E-05	1,8E-05	1,6E-06	3,6E-07	7,8E-04	1,6E-04	3,3E-04	6,6E-05
Сумма	4,1E-06	8,7E-07	9,5E-04	1,7E-04	2,3E-05	4,3E-06	1,8E-03	2,6E-04	7,3E-04	1,0E-04

В таблице 22 приведены результаты определения активности дочерних продуктов торона (^{212}Pb и ^{208}Tl) на момент остановки АУ, массы и массовой концентрации пыли, накопленной на каждом слое и суммарно на композитном фильтре.

Таблица 22 – Распределение активности радионуклидов и пыли по слоям композитного фильтра

№ слоя	Активность ± погр. (P=0,95), Бк/проба				Пыль	
	^{212}Pb		^{208}Tl		Масса, г	Концентрация, мг/м ³
1	55,8	13,4	12,5	5,6	2,7	0,0114
2	94,4	19,9	27,5	7,4	2,0	0,0086
Сумма	150,2	24,0	40,0	9,3	4,7	0,020

По данным, представленным в таблицах 21 и 22, рассчитаны распределения активности нуклидов и пыли на слоях композитного фильтра (таблица 23). Из приведенных данных следует, что радионуклиды чернобыльского генезиса ^{137}Cs , ^{241}Am и ^{154}Eu , в основном, сосредоточены на 1-ом слое фильтра. Следовательно, они имеют аэродинамические диаметры больше 1 мкм. Естественные радионуклиды дочерние продукты торона ^{212}Pb и ^{208}Tl , преимущественно, отфильтровались на 2-ом слое фильтра, так как они связаны с субмикронными аэрозолями. Соотношение ^7Be и ^{210}Pb , так же имеющих естественное происхождение, близко к распределению пыли между слоями композитного фильтра. Это объясняется, во-первых, метеоусловиями в период отбора проб аэрозолей, во-вторых, более длительным периодом полураспада ^7Be (54 сут.) и ^{210}Pb (22,4 год), чем дочерних продуктов торона (^{212}Pb (10,6 ч) и ^{208}Tl) и временем экспозиции фильтра на АУ.

Таблица 23 – Распределение радионуклидов (% актив.) и пыли (% масс.) по слоям композитного фильтра

№ слой	Материал	^{212}Pb	^{208}Tl	^7Be	^{210}Pb	^{137}Cs	^{241}Am	^{154}Eu	Пыль
1	ФПС 110-0,2	37,2	31,3	55,6	53,9	91,2	93,1	90,0	56,9
2	ФПС20-1,2	62,8	68,7	44,4	46,1	8,8	6,9	10,0	43,1

Композиционный полимерный фильтрующий материал, составленный из материалов ФПС-110-0,2 (первый слой) и ФПС-20-1,2 (второй слой), после окончания 19-суточного непрерывного отбора аэрозолей в локальной зоне объекта «Укрытие» ЧАЭС не имел видимых механических изменений, хорошо расслоился и полимерные волокна были успешно спрессованы для проведения гамма-спектрометрических измерений.

Распределение по слоям композитного фильтра ^{212}Pb и ^{208}Tl показало, что, несмотря на туманы и морозящие дожди, с прекращением осадков фильтрующие свойства быстро возвращались к исходным.

Установлено, что радионуклиды чернобыльского генезиса ^{137}Cs , ^{241}Am и ^{154}Eu были

уловлены материалом ФПС-110-0,2 с эффективностью 90 - 93 %. Естественные радионуклиды – продукты радиоактивного распада торона (^{208}Tl и ^{212}Pb) уловлены этим же материалом с эффективностью около 35 %. Таким образом, испытанный композиционный полимерный фильтрующий материал позволяет сепарировать радиоактивные аэрозоли в зависимости от размеров частиц-носителей.

Распределение радиоактивных аэрозолей по слоям испытанного материала показало, что около 90 % радионуклидов чернобыльского генезиса находятся на носителях с активностным медианным аэродинамическим диаметром (АМАД) более 1 мкм.

Испытания показали, что аналитический фильтр ФПС-110-0,2 улавливает большое количество атмосферной пыли, тем самым эффективно выполняет роль предфильтра и увеличивает срок эксплуатации тонковолокнистых материалов, в частности ФПС-20-1,2.

Заключение по 8 главе

1. Проведены испытания композиционного полимерного волокнистого материала в условиях реальной эксплуатации, показавшие его высокую эффективность улавливания аэрозольных частиц, высокую пылеемкость и низкую температуру деструкции (Приложение 3).
2. Композиционный полимерный фильтрующий материал позволяет сепарировать радиоактивные аэрозоли в зависимости от размеров частиц-носителей.

ВЫВОДЫ

1. На основании результатов проведенных исследований разработана технология получения композиционного полимерного волокнистого материала с пониженной температурой деструкции и повышенной пылеемкостью методом электроформования из формовочных растворов полистирола.
2. Разработаны рецептуры полимерных растворов полистирола и полиметилметакрилата для получения методом электроформования волокнистых фильтрующих материалов со средними диаметрами 150 нм, 500 нм, 1,5 мкм, 3,0 мкм, 10-12 мкм. Определено, что расширение молекулярно-массового распределения приводит к увеличению диаметра волокон.
3. Установлен диапазон параметров процесса электроформования на установке барабанного типа, обеспечивающий стабильное получение полистирольного волокнистого материала диаметром 12 мкм и материала с диаметром 150 нм и 3 мкм в соотношении 10 к 1 по длине волокна.
4. Проведены исследования процесса термодеструкции полистирола и полиметилметакрилата в виде микроволокон, полученных методом электроформования. Температура озоления полимерных микроволокон на 10-20 °С выше, чем у полимеров в блоке.
5. Показано, что при пиролизе исследуемых волокнистых материалов основными продуктами десорбции при низких температурах являются используемые растворители и электролитические добавки.
6. При озолении волокнистых материалов на основе полистирола и полиметилметакрилата при температуре 380°С не происходит потерь целевых радионуклидов.
7. Проведены испытания композиционного полимерного волокнистого материала в условиях реальной эксплуатации, показавшие его высокую эффективность улавливания радиоактивных аэрозольных частиц, высокую пылеемкость и низкую температуру деструкции.
8. Организовано серийное производство композиционного полимерного волокнистого материала на основе полистирола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пречистенский, С.А. Радиоактивные выбросы в атмосферу. Проектирование установок для очистки выбросов от аэрозолей и газов / С.А.Пречистенский. – М.: Атомиздат, 1961.
- 2 Огородников, Б.И. Радиоактивные аэрозоли объекта «Укрытие: 1986-2006 гг.: монография / Б.И. Огородников, Э.М. Пазухин, А.А. Ключников. – Чернобыль (Киев. обл.): Ин-т проблем безопасности АЭС, 2008. – 456 с.
- 3 Петрянов, И.В. Волокнистые фильтрующие материалы ФП. / И.В. Петрянов, В.И. Козлов, П.И. Басманов, Б.И. Огородников. – М.: Знание, 1968.- 78 с.
- 4 Описание усовершенствованной экономичной ВФУ. МАЕК.412118.002ТУ.
- 5 Стационарный автоматизированный пост контроля радиационной обстановки на основе фильтровентиляционной установки – САП «Вьюга» ПБАВ.412159.002
- 6 Кодолов, В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов / В.И. Кодолов. – М.: «Химия», 1976. –160 с.
- 7 Берлин, А. А. Старение и стабилизация полимеров / А. А. Берлин и др. – М.: «Наука», 1964.– с. 133-196.
- 8 Федотова, О. Я. Высокомолекулярные соединения / О. Я. Федотова и др. – 1973, А, т. 15, № 5, с. 1132—1140.
- 9 Madorsky, S. Thermal degradation of organic polymers / S. Madorsky. – A Division of John Willey & Sons, Ins, 1964. – 328 p.
- 10 Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник. М., «Химия», 1970. 336 с., с. 145, 284
- 11 ГОСТ 17088—71. Пластмассы. Методы определения горючести.
- 12 Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ / В. Т.Монахов. - М., «Химия», 1972. - 414 с.
- 13 Андрианов, Р.А. Огнестойкость полимерных строительных материалов. Обзорная информация / Р.А. Андрианов. - М., ВНИИЭСМ.- 1973.- 60 с.
- 14 Bostic, I. E. K-N. Yen, Barnef R. H., J. Appl. Polymer Sei., 1973, v. 17, № 2, p. 471—482.
- 15 Штейнберг, А. С. Горение и взрыв / А. С. Штейнберг и др. –М.: «Наука»,- 1972.- с.124-127
- 16 Кодолов, В. И. Элементоорганические соединения. Труды института химии УФ АН СССР / В. И. Кодолов и др. - Свердловск, 1966.- вып. 13.- с. 93-98.
- 17 Спасский, С. С. Пластмассы / С. С. Спасский и др. – 1965.- № 2.- с.13-45.
- 18 Уэндландт, У. Термические методы анализа, пер. с англ., М.: 1978.

- 19 Einhorn I. N. J. *Macromol. Sei.*, 1971, v. ID, № 2, p. 113-184.
- 20 Полякова Э. Н. и др., *Высокомолекулярные соединения*, 1972.- А.- т. 14.- № 8.- с. 1880-1885.
- 21 Кацнельсон, М. Ю. *Пластические массы. Свойства и применение: справочник* / М. Ю. Кацнельсон, Г. А. Балаев. - 3-е изд., перераб. - Л.: Химия, 1978. - 384 с.
- 22 *Энциклопедия полимеров*, т. 2, М., 1974, с. 514.
- 23 Дебский В., *Полиметилметакрилат*, пер. с польск., М., 1972
- 24 [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://tiu.ru>, свободный.
- 25 Перепелкин, К. Е. *Физико-химические основы процессов формирования химических волокон* / К. Е. Перепелкин. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
- 26 Папков, С. П. *Полимерные волокнистые материалы* / С. П. Папков. – М.: Химия, 1986. – 372 с.
- 27 Филатов, И. Ю. М. С. *Электроформование волокнистых материалов на основе полимерных микро- и нановолокон. История, теория, технология, применение* / И. Ю. Филатов, Ю. Н. Филатов, М. С. Якушкин // *Вестник МИТХТ*. 2008. - Т. III, № 5. - С. 3-18
- 28 Филатов, Ю. Н. *Электроформование полимерных нетканых волокнистых материалов. Учебно-методическое пособие.* / Ю. Н. Филатов, М. С. Якушкин, Ю. А. Наумова. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2011. – 70 с.
- 29 Технический отчет ADA461930 “Structure of the Global Nanoscience and Nanotechnology Research Literature”
- 30 Козлов, В. А. Особенности аппаратурного оформления процесса электроформования полимерных нано- и микроволокнистых материалов / В. А. Козлов, М. С. Якушкин, Ю. Н. Филатов // *Вестник МИТХТ*. 2011.- Т. VI.- № 3.- С. 28-33
- 31 ОАО «Электростальский химико-механический завод» [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.ehmz.ru>, свободный
- 32 ОАО «Сорбент» [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.sorbent.su>, свободный.
- 33 ОАО «Неорганика» [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.neorganika.ru>, свободный.
- 34 Дружинин, Э. А. *Производство и свойства фильтрующих материалов Петрянова из ультратонких полимерных волокон* / Э. А. Дружинин. – М.: ИздАТ, 2007 г. – 280 с.
- 35 Филатов, Ю. Н. *Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс)* / Ю. Н. Филатов. – М.: Нефть и Газ, 1997 г. – 297 с.
- 36 Donaldson [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.donaldson.com>, свободный.
– Загл. с экрана.

- 37 Ouyang, M. Polymeric nanofibers in high efficiency filtration applications. [Text] / M. Ouyang, K. Graham // Donaldson Co., Inc.: Filtration.- 2006
- 38 Пат. №2274482 RU РФ /УИК Томас М. (US); Дата публикации 2006.04.20 Имя патентообладателя Дональдсон Компани, ИНК. (US)
- 39 Finetex Technology [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.finetextech.com>, свободный. – Загл. с экрана.
- 40 Elmarco [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.elmarco.cz>, свободный. – Загл. с экрана.
- 41 Wang, C. Scaling laws in electrospinning of polystyrene solutions / C. Wang, C. Hsu, J. Lin // *Macromolecules*.- 2006.- № 39.- p. 7662-7672.
- 42 Kim, G. Investigation of pore formation for polystyrene electrospun fiber: effect of relative humidity / G. Kim, J. Lee, J. Shin, Y. Ahn, Y. Hwang, H. Shin, J. Lee and C. Sung // *Korean J. Chem. Eng.*, - 2005. – Vol. 22(5) – P. 783-788.
- 43 Casper, C. Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process / C. Casper, J. Stephens, N. Tassi, D. Chase, J. Rabolt // *Macromolecules*.- 2004.- Vol. 37.- p. 573-578.
- 44 Megelski, S. Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers/ S. Megelski, , J. Stephens, D. Chase, J.Rabolt // *Macromolecules*.- 2002.- Vol. 35.- p. 8456-8466
- 45 Demir, M. Investigation on glassy skin formation of porous polystyrene fibers electrospun from DMF / M. Demir // *Express Polymer Letters*.- 2010.- Vol.4.- No.1.- p. 2–8
- 46 Tsai, P. Effect of Electrospinning Material and Conditions upon Residual Electrostatic Charge of Polymer nanofibers / P. Tsai, H. Schreuder-Gibson // *New Frontiers in Fiber Science Spring Meeting – May 23-25, 2001.- Book of Abstracts – Posters and Presentations*
- 47 Tsai, P. Role of Fiber Charging on Co-electrospinning and the Resident Life of the Residual Charges from the Electrospinning Process / P. Tsai, H. Schreuder-Gibson // *Presented at the American Filtration and Separations Society Spring 2003 Meeting p.p. 14*
- 48 Tsai, P. Fiber Charging Effects on Target Coverage in Electrospinning / P. Tsai, H. Schreuder-Gibson // *Proceedings of INTC2003, International Nonwovens Technical Conference, September 2003.- p. 403-413*
- 49 Schreuder-Gibson, H. Cooperative Charging Effects of Fibers from Electrospinning of Electrically Dissimilar Polymers / H. Schreuder-Gibson, P. Gibson, P. Tsai, P. Gupta, G. Wilkes // *ORIGINAL PAPER/PEER-REVIEWED INJ*.- 2004.- p.p. 9
- 50 Schreuder-Gibson, H. Effect of surface charge potential on filtration properties for electrospun materials / H. Schreuder-Gibson, P. Tsai, P. Gupta, G. Wilkes // *Technical Textiles from Fiber*

- to Composites.- St. Gallen, Switzerland.- May 25-27, 2005.- p.103
- 51 Gupta, P. Some Investigations on the Fiber Formation by Utilizing a Side-by-Side Bicomponent Electrospinning Approach / P. Gupta, G. Wilkes // *Polymer*.- 2003.- 44 (20).- p. 6353-6359
 - 52 Schreuder-Gibson, H. Aerosol protection studies with charged and uncharged electrospun fibers / He. Schreuder-Gibson, P. Gibson, R. Stote, P. Tsai, P. Gupta // *Technical Textiles from Fiber to Composites*.- St. Gallen, Switzerland.- May 25-27, 2005.- p.45
 - 53 Schreuder-Gibson, H. The effect of cooperative charging on filtration properties of electrically dissimilar electrospun nanofibers of polymers / H. Schreuder-Gibson, P. Gibson, P. Tsai, P. Gupta, G. Wilkes // *International Nonwovens Journal*. – 2004. – Vol. 10 – P. 153 – 171.
 - 54 Marek, J. Functionalized and doped nanofiber filtration media with exchange and antimicrobial properties / J. Marek, J. Svobodova, M. Juklickova, L. Jelinek // *Elmarco Ltd., Congress proceedings of 10th World Filtration Congress*. – 2008. – Vol. 2 – P. 69 – 73.
 - 55 Fong, H. Elastomeric Nanofibers of Styrene–Butadiene–Styrene Triblock Copolymer. / H. Fong, D. Reneker // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. - 1999. - Vol. 37 – P. 3488–3493.
 - 56 Kalra, V. Self-Assembled Structures in Electrospun Poly(styrene-block-isoprene) Fibers / V. Kalra, P. Kakad, S. Mendez, T. Ivannikov, M. Kamperman, Y. Joo // *Macromolecules*.- 2006.- vol. 39.- p. 5453-5457
 - 57 Ma, M. Electrospun Polymer Nanofibers with Internal Periodic Structure Obtained by Microphase Separation of Cylindrically Confined Block Copolymers / M. Ma, V. Krikorian, J. Yu, E. Thomas, G. Rutledge // *NNANO LETTERS*.- 2006.- Vol. 6.- No. 12.- p. 2969-2972
 - 58 Патент РФ № 2042393. Способ получения фильтрующего материала для респираторов / Филатов Ю. Н.; Антонов В. И.; Белонин А. Г.; Кривошеков А. П.; Прибытков С. П. 1993.
 - 59 Патент РФ № 2042394. Фильтрующий материал для респираторов и респиратор / Петрянов-Соколов И. В.; Басманов П. И.; Филатов Ю. Н. 1993.
 - 60 Смирнов А.М., Супрун Е.П., Бережной В.М., Басалаев Н.А. и др. // Авторское свидетельство СССР, №314578, 1989.
 - 61 Фукс, Н. А. Механика аэрозолей. / Н. А.Фукс. – М.: Изд-во АН СССР. – 1955.- 352 с.
 - 62 Басманов, П.И. Высокоэффективная очистка газов от аэрозолей фильтрами Петрянова / П.И. Басманов, В.Н. Кириченко, Ю.Н. Филатов, Ю.Л. Юров. – М.: Наука, 2003. – 271 с.
 - 63 *Environmental Chemistry* / Ed. J. O'M Bockris.- N.Y.- London, Plenum Press, 1977
 - 64 Budyka, A. K. Radioactive aerosols generated by Chernobyl / Budyka A. K., Ogorodnikov V. I. // *Russian J. Physical Chemistry*.- 1999.- V.73.- N.2.- P.310
 - 65 Нормы радиационной безопасности (НРБ-99): Гигиенические нормативы. – М: Минздрав

- России.- 1999.- 116 с.
- 66 Langmuir, I. Report on Smokes and Filters / I. Langmuir // Section I. U.S. Office of Scientific Research and Development. No. 865. Pt. IV. 1942.
- 67 Kirsh, A.A. The theory of aerosol filtration with fibrous filters / A.A. Kirsh, I.B. Stechkina // Fundamental of Aerosol Science. - N.Y.: Wiley.- 1978. - P. 165.
- 68 Filatov, Yu.N. Electrospinning of micro- and nanofibers and their application in filtration and separation processes / Yu.N. Filatov, A.K. Budyka, V.N. Kirichenko. – N. Y.: Begell House Publ., 2007 – 488
- 69 Левин, Л.М. Об осаждении частиц из потока аэрозоля на препятствия/ Л.М. Левин // Доклады АН СССР.- 1953.- т.91.- № 6.- с. 1329
- 70 Будыка, А.К. Гидродинамика веерной модели волокнистого фильтра и захват аэрозолей при числах Стокса от 0,4 до 4 / А.К. Будыка, Б.И. Огородников, В.И. Скитович, И.В. Петрянов // Доклады АН СССР.- 1985.- т.284.- № 5.- с.1161
- 71 Ушакова, Е.Н. Исследование эффективности фильтрующих материалов типа Фильтров Петрянова в инерционной области / Е.Н. Ушакова, В.И. Козлов, И.В. Петрянов // Коллоидный журнал.- 1975.- т.37.- № 2.- с. 318
- 72 Стечкина, И.Б. К теории волокнистых аэрозольных фильтров / И.Б. Стечкина // Доклады АН СССР.- 1962.- т.147.- № 5.- с. 1144-1146
- 73 Огородников, Б.И. Сопротивление волокнистых фильтров ФП в условиях течения со скольжением и в переходном режиме течения / Б.И. Огородников // Коллоидный журнал.- 1976.- т.38.- № 1.- с. 183-187
- 74 Будыка, А.К. Волокнистые фильтры для контроля загрязнения воздушной среды / А.К. Будыка, Н.Б. Борисов. - М.: ИздАт,2008. - 360с.
- 75 Loffler, F. Problems and recent advances in aerosol filtration / F. Loffler // Separation Sci. Techn.- 1980.- v. 15.- № 3.- P. 297.
- 76 Конюхова, С. В. Расчётно-экспериментальное исследование характеристик нетканых фильтрующих материалов / С.В. Конюхова, Р.А. Кушнарёв, П.Н. Мартынов, Г.К. Мухамеджанов, А.М. Посажеников, И.В. Ягодкин // Технический текстиль.- 2001.- №2
- 77 Телдеши, Ю. Ядерные методы химического анализа окружающей среды / Ю. Телдеши, Э. Клер // Пер. с англ. - М.: Химия,1991.-192 с.
- 78 Петрянов, И.В. Аналитические фильтры АФА для анализа аэрозольных примесей в воздухе и других газах / И.В. Петрянов, Н.Б. Борисов, П.И. Басманов // Тр. по химии и химической технологии, г. Горький.-1969.- вып.3.- с. 55.
- 79 Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Д. Праусниц, Т. Шервуд. - пер. с англ., Л.-

1982

- 80 Якушкин М. И., Котов В. И., в кн.: Справочник нефтехимика, под ред. С. К. Огородникова, т. 2, Л., 1978, с. 295-97
- 81 Справочник химика. т.2, Л.-М.: Химия, 1964 стр. 1142-1143
- 82 Промышленные хлорорганические продукты. Справочник, М., 1978, с. 100-10.
- 83 Производство капролактама, под ред. В. И. Овчинникова, В. Р. Ручинского, М., 1977, с. 35-40, 246.
- 84 Полякова, З.П. Химическая промышленность за рубежом / З.П. Полякова // 1984. № 4, с. 1-8
- 85 Соколов, В.З. Производство и использование ароматических углеводородов / В.З. Соколов, Г. Д. Харлампович. – М.: 1980
- 86 Агаянц, И.М. Обработка экспериментальных данных / И.М. Агаянц. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2006. – 48 с.
- 87 Агаянц, И.М. Справочник статистических решений: в 3 ч. / И.М. Агаянц. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2007.
- 88 Капустин, И.А. Озоляемые фильтрующие материалы ФП для отбора атмосферных аэрозолей / И.А.Капустин, Б.И.Огородников, Ю.Н.Филатов, В.Г.Мамагулашвили, И.Ю.Филатов // Шестые Петряновские чтения: сборник трудов международной конференции. – М., 19 - 21 июня 2007. – М., 2009 – С. 137.
- 89 Капустин, И.А. Новые легкоозоляемые фильтрующие материалы / И. А. Капустин, Б. И. Огородников, Ю. Н. Филатов, В. Г. Мамагулашвили, И. Ю. Филатов // Нетканые материалы. – 2009. - № 3(8) – с. 39-40
- 90 Капустин, И.А. Новые легкоозоляемые фильтрующие материалы / И. А. Капустин, Б. И. Огородников, Ю. Н. Филатов, В. Г. Мамагулашвили, И. Ю. Филатов // Нетканые материалы. – 2009. - № 4(9) – с. 20-23
- 91 Капустин, И.А. Разработка технологии получения фильтрующих нетканых материалов для контроля атмосферных аэрозолей на радионуклидных станциях РФ / И.А. Капустин, И.Ю. Филатов, Ю. Н. Филатов // Химические волокна. – 2012. - № 5 – с. 37-40
- 92 Капустин, И.А. Исследование термодеструкции фильтрующих нетканых материалов на основе полистирола и полиметилметакрилата / И.А. Капустин, И.Ю. Филатов, Ю. Н. Филатов // Химические волокна. – 2012. - № 6 – с. 42-45
- 93 Патент РФ № 2349369. Фильтрующий материал и способ его получения. / Капустин И.А., Филатов И.Ю, Филатов Ю.Н., Архипов С.Ю., Огородников Б.И., Будыка А.К.. / Оpub. (2009)

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО ВОЛОКНИСТОГО
ФИЛЬТРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА С Пониженной температурой деструкции для
АНАЛИЗА АТМОСФЕРЫ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ Л.Я. КАРПОВА»
(ФГУП «НИФХИ им. Л.Я.Карпова»)

 УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ФГУП «НИФХИ им. Л.Я.Карпова»
В.П. Куляпин
_____ г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО
ВОЛОКНИСТОГО ФИЛЬТРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА С Пониженной
температурой деструкции для АНАЛИЗА АТМОСФЕРЫ

ТР-ЛФМ-064-12

Руководитель НТЦ Аэрозолей


д.х.н. Ю.Н.Филатов

Заместитель заведующего ЛФМ


И.А. Капустин

Москва 2012 г.

1 Общая характеристика производства

Выпуск новых композиционных полимерных волокнистых фильтрующих материалов с пониженной температурой деструкции ФПС-ВГ для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере выполняется в рамках государственного контракта от 28 сентября 2012 года № Н.4ф.44.90.12.1187.

Выпуск аналитического фильтрующего материала ФПС-ВГ осуществляется методом электроформования полимерных волокон из полистирола марки ПСМ-115 в растворителе 1,2-дихлорэтан и полистирола марки ПСМ-118 в смеси растворителей N,N'-диметилформамид / Тoluол (80/20 масс. %).

2 Характеристика производимой продукции

Аналитический фильтрующий материал ФПС-ВГ представляет собой композиционный материал, один слой которого состоит из микроволокон на основе полистирола ПСМ-115 со средним диаметром 10-12 мкм, а второй слой состоит из смеси нановолокон полистирола ПСМ-118 со средним диаметром 150 нм и микроволокон полистирола ПСМ-115 со средним диаметром 3 мкм.

Аналитический фильтрующий материал ФПС-ВГ предназначен для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере в качестве фильтрующего элемента в фильтровентиляционных установках.

Аналитический фильтрующий материал ФПС-ВГ гидрофобен. Растворяется в толуоле, пиридине, хлороформе, метилхлориде, дихлорэтано, ацетоне и сложных эфирах. Стоек к щелочам, менее стоек к кислотам, особенно к серной.

Аналитический фильтрующий материал ФПС-ВГ может применяться при температурах до 80 °С.

Аналитический фильтрующий материал ФПС-ВГ должен брикетироваться при подготовке проб.

Фильтрующий аналитический материал ФПС-ВГ должен удовлетворять требованиям, изложенным в таблице 1.

Таблица 1 - Требования к аналитическому фильтрующему материалу ФПС-ВГ

№ показателя	Наименование показателя	Характеристика	Метод контроля
1	Внешний вид	Полотна нетканого волокнистого материала без сквозных отверстий, просветов	По п. 4.6.1

2	Размер полотна, мм ширина длина	700±10 1500±10 (или другой по согласованию с заказчиком)	По п. 4.6.2
3	Сопротивление потоку воздуха при линейной скорости 1 см/с, Па	18±2	По п. 4.6.4
4	Коэффициент проскока частиц NaCl диаметром 0,34 мкм при скорости 80 см/с, %, не более	5	По п. 4.6.6
5	Поверхностная плотность волокнистого слоя, г/м ²	51-61	По п. 4.6.5
6	Температура озоления, °С, не более	400	По п. 4.6.7

3 Характеристика исходного сырья

В технологии выпуска аналитического фильтрующего материала для мониторинга радиоактивных аэрозолей ФПС-ВГ используется сырье с характеристиками, представленными в таблице 2.

Таблица 2 - Характеристики сырья, используемого при выпуске аналитического фильтрующего материала ФПС-ВГ

Наименование сырья	ГОСТ, ОСТ, ТУ, регламент или методика на подготовку сырья	Показатели, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями
Полистирол ПСМ-115	ГОСТ 20282-86	Внешний вид	Бесцветные гранулы
		Температура размягчения по Вика, °С, не ниже	90
Полистирол ПСМ-118	ГОСТ 20282-86	Внешний вид	Бесцветные гранулы
		Температура размягчения по Вика, °С, не ниже	85
1,2-дихлорэтан	ГОСТ 1942-86	Внешний вид	Бесцветная жидкость
		Плотность г/см ³	1,25
N,N'-диметилформамид	ГОСТ 20289-74	Внешний вид	Бесцветная жидкость
		Плотность г/см ³	0,94
Толуол	ГОСТ 5789-78	Внешний вид	Бесцветная жидкость
		Плотность г/см ³	0,86

4 Описание технологического процесса

Технологический процесс выпуска аналитического фильтрующего материала ФПС-ВГ состоит из следующих стадий:

- Поступление в производственное помещение сырья и материалов.
- Приготовление растворов полимеров.
- Фильтрация растворов.
- Подготовка подложки.
- Получение полотен композиционного аналитического фильтрующего материала.
- Контроль готовой продукции.

4.1 Поступление в производственное помещение сырья и материалов

1,2-дихлорэтан, N,N'-диметилформамид и толуол в производственное помещение поступают со склада ЛВЖ в стеклянной или пластиковой таре. В производственном помещении можно хранить не более суточной нормы растворителя.

Полистирол ПСМ-115 и ПСМ-118 поступают в производственное помещение, упакованные в бумажные мешки по 25 кг в каждой упаковке.

В производственное помещение микроволокнистая подложка типа спанбонд и марля поступают со склада в виде готовых полотен шириной 800 мм и длиной 1600 мм.

4.2 Приготовление формовочного раствора

Растворы готовятся в пластиковых емкостях объемом 10 л.

В тару загружается расчетное количество растворителя. Загрузка производится вручную. Для создания необходимой электропроводности раствора добавляется хлорид лития для смеси растворителей N,N'-диметилформамид / толуол и тетрабутиламоний йодид для 1,2-дихлорэтана в количестве 2 г/л растворителя. После растворения соли раствор проверяется на электропроводность, значение которой указано в таблице 3. Затем в соответствующие растворители добавляется расчетное количество полистирола соответствующей марки. Процесс растворения полимера проходит при перемешивании на электромеханической мешалке с подогревом в течение 12 – 14 часов.

После полного растворения полимера раствор проверяется на вязкость. Вязкость раствора указана в таблице 3.

При завышенной или заниженной динамической вязкости раствора добавляется в первом случае заданное количество растворителей, во втором – полимера. После чего емкость с формовочным раствором ставится на электромеханическую мешалку и после полного растворения полимера (или полного смешения формовочного раствора и добавленных

растворителей для первого случая) снова определяется вязкость и электропроводность раствора. При получении результатов, подтверждающих готовность раствора, его оставляют в данной таре. Происходит отстаивание раствора в течение 4 – 6 часов от нерастворимых примесей, внесенных с полимером.

Таблица 3 – Показатели формовочных растворов

Показатель	Значение
Слой предварительной фильтрации, состоящий из микроволокон со средним диаметром 10-12 мкм.	
Полимер	Полистирол ПСП-115
Растворитель	1,2 - Дихлорэтан
Концентрация полимера в растворе	17 % масс
Вязкость формовочного раствора	0,29 Па·с
Электропроводность формовочного раствора	$0,17 \cdot 10^{-5}$ См/м
Слой высокоэффективной фильтрации, состоящий из смеси нановолокон со средним диаметром 150 нм и микроволокон со средним диаметром 3 мкм.	
150 нм	
Полимер	Полистирол ПСП-118
Растворитель	смесь N,N'-диметилформамид / Тoluол (80/20 масс. %)
Концентрация полимера в растворе	9 % масс
Вязкость формовочного раствора	0,012 Па·с
Электропроводность формовочного раствора	10^{-4} См/м
3 мкм	
Полимер	Полистирол ПСП-115
Растворитель	1,2 - Дихлорэтан
Концентрация полимера в растворе	10 % масс
Вязкость формовочного раствора	0,122 Па·с
Электропроводность формовочного раствора	$0,18 \cdot 10^{-5}$ См/м

4.3 Фильтрация формовочного раствора

Фильтрация формовочных растворов производится на установке, состоящей из бачка из нержавеющей стали, системы штуцеров и шлангов, фильтрующего элемента.

Из канистры раствор заливается в бачок. После герметичного закрытия крышки бачка, в него через штуцер, находящийся в верхней части, подается сжатый воздух из сети (давление около 1 атм.). В нижней части бачок оборудован краном, из которого раствор поступает через полиэтиленовый шланг на фильтрующий элемент. После прохождения фильтрующего элемента полимерный раствор подается в резервуар.

Резервуар представляют собой горизонтальную емкость из нержавеющей стали. Из резервуаров раствор поступает на формующие электроды.

4.4 Подготовка подложки

В производственное помещение микроволокнистая подложка типа спанбонд и марля поступают со склада в виде готовых полотен шириной 800 мм и длиной 1600 мм. Подготовка подложки для производства осуществляется на отдельном участке. Микроволокнистая подложка типа спанбонд и марля поступают в рулонах шириной 800 мм, намотанных на бобину. В длину полотна режутся вручную на раскроечном столе.

4.5 Получение полотен аналитического фильтрующего материала

Получение полотен аналитического фильтрующего материала осуществляется на установке барабанного типа ПБАВ.306282.001.

Для получения полимерного смесового материала на основе микро- и нановолокон полистирола одна сторона установки электроформования барабанного типа снабжается гребенкой, оснащенной 28 капиллярами (для получения волокон со средним диаметром 150 нм), а на другую сторону устанавливается электроцентробежный инжектор (для волокон – 3,0 мкм).

На барабан закрепляют марлевую или микроволокнистую подложку, а к растворным резервуарам присоединяются гребенка капиллярами ($\Delta P = 330-360$ мм. вод. ст. при линейной скорости потока воздуха равной 20 см/с) и электроцентробежный инжектор (чаша диаметром 150 мм). Расстояние от кончика дозирующего капилляра до поверхности приемного электрода около 140 мм. Капилляры располагаются параллельно относительно друг друга. Для этого они ввинчиваются в гребенку на посадочные места. Для получения волокон диаметром 150 нм используется высокое напряжение 30 кВ. Электроцентробежный инжектор находится на расстоянии 250 мм от приемного электрода. Для получения волокон диаметром 3 мкм подается высокое напряжение 80 кВ. Внутри короба установки сверху имеется канал вытяжной вентиляции, по которому пары растворителей с помощью вентиляционных насосов откачиваются из рабочей области.

В коробе располагается барабанная установка. Она состоит из заземленного приемного барабана, совершающего поступательно-вращающиеся движения. По мере вращения барабана на марлевой подложке образуется равномерный смесовой слой нано- и микроволокон.

После получения слоя высокоэффективной фильтрации на электроцентробежный инжектор из соответствующего резервуара подается формовочный раствор для получения слоя предварительной фильтрации. Электроцентробежный инжектор находится на расстоянии 360 мм от приемного электрода. Для получения волокон диаметром 10-12 мкм подается высокое напряжение 65 кВ.

Технологические параметры процесса электроформования на барабанной установке представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Технологические параметры получения композиционного аналитического фильтрующего материала для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере

Параметры процесса получения высокоэффективного слоя		
Диаметр волокон	150 нм	3 мкм
Относительная влажность в формовочной камере	38-40 %	38-40 %
Температура в формовочной камере	24±2°C	24±2°C
Объемный расход	8,3·10 ⁻⁵ см ³ /с	0,52 см ³ /сек
Напряжение электрического поля	30	80
Скорость вращения барабана об/с	1	1
Время одного цикла возвратно-поступательного движения, с	10	10
Параметры высокоэффективного смесового слоя		
Аэродинамическое сопротивление	15-18 Па	
Поверхностная плотность	18-21 г/м ²	
Параметры процесса получения слоя предварительной фильтрации		
Относительная влажность в формовочной камере	38-40 %	
Температура в формовочной камере	24±2°C	
Объемный расход	0,68 см ³ /сек	
Напряжение электрического поля	65 кВ	
Скорость вращения барабана об/с	1	
Время одного цикла возвратно-поступательного движения, с	10	
Параметры слоя предварительной фильтрации		
Аэродинамическое сопротивление	2-3 Па	
Поверхностная плотность	33-40 г/м ²	

4.6 Контроль готовой продукции

Проверка готовых полотен аналитического фильтрующего материала на соответствие требованиям, указанным в таблице 1 проводится по следующим методикам:

4.6.1 Внешний вид определяется визуально на столе светоконтроля.

4.6.2 Размеры полотен измеряются с помощью металлической измерительной линейки ГОСТ 427-75.

4.6.3 Оптический диаметр волокон определяется на электронном сканирующем микроскопе.

4.6.4 Сопротивление потоку воздуха определяется по ГОСТ 25099-82.

4.6.5 Поверхностная плотность определяется по ГОСТ 3811-72.

4.6.6 Коэффициент проскока аэрозолей определяется по ГОСТ Р ЕН 1822-3-2012.

4.6.7 Температура озоления определяется на термогравиметрическом анализаторе TA Instruments TGA Q50. Скорость нагрева 10 град/мин. Навеска образца 50 мг.

4.7 Упаковка, транспортирование и хранение

Аналитический фильтрующий материал ФПС-ВГ укладывается в пачки не более 100 шт., каждые 10 полотен разделяются полоской бумаги на которую наносится наименование и обозначение материала, оборачиваются слоем упаковочной бумаги и укладываются в коробки. В каждую коробку вкладывается этикетка с указанием названия фильтра, номера партии, количества фильтров в упаковке, месяца и года изготовления.

При транспортировании коробки с материалом должны быть плотно уложены, закреплены для исключения перемещений и соударений и надежно защищены от попадания атмосферных осадков. Запрещается бросать коробки с материалом ФПС-ВГ при погрузочно-разгрузочных работах.

Транспортирование фильтрующих полотен может осуществляться всеми видами транспорта.

Фильтрующий аналитический материал ФПС-ВГ хранят в упаковке в отапливаемых сухих, крытых помещениях, защищенных от проникновения атмосферных осадков и грунтовых вод при температуре не выше + 80 °С. Хранить фильтрующий аналитический материал ФПС-ВГ совместно с органическими растворителями, не разрешается.

5 Материальный баланс

На рисунке 1 показана технологическая схема процесса получения композиционного аналитического фильтрующего материала ФПС-ВГ для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере.

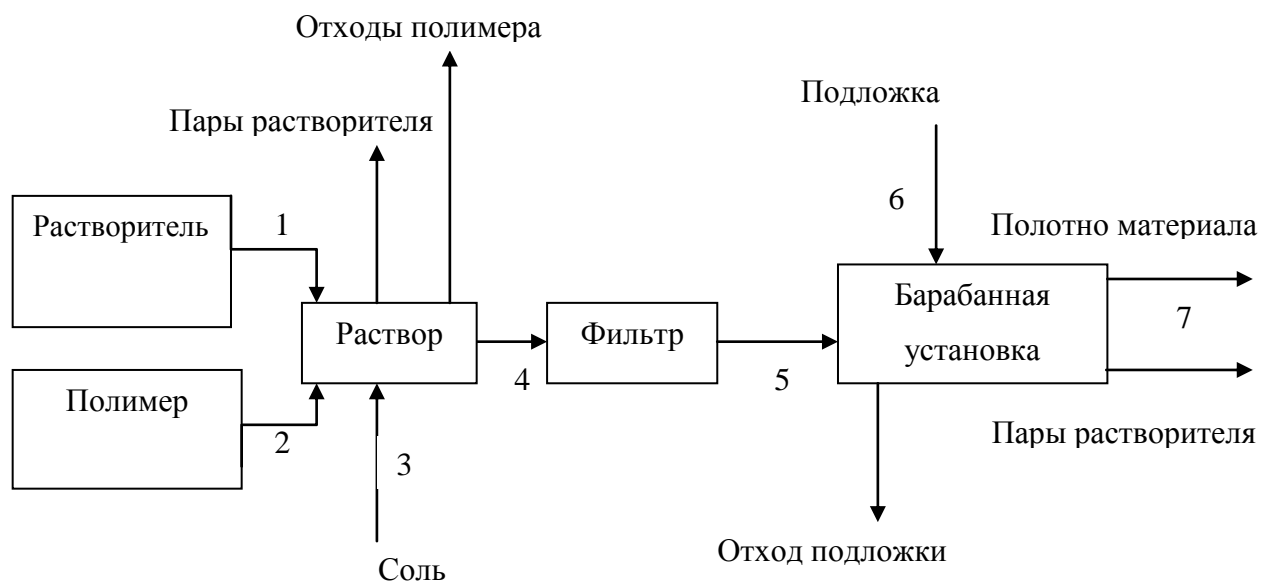


Рисунок 1 - Технологическая схема процесса получения композиционного аналитического фильтрующего материала ФПС-ВГ

Материальный баланс процесса получения аналитического фильтрующего материала ФПС-ВГ для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Материальный баланс процесса получения аналитического фильтрующего материала ФПС-ВГ из расчета на 100 м²

Номер потока	1	2	3	4	5	6	7
1,2-Дихлорэтан, г	43650,0			43647,0	43430,0		
N,N'-диметилформамид, г	447,5			447,0	445,0		
Толуол, г	110,80			110,55	110,0		
Полистирол ПСМ-115, г.		5931,0		5930,00	5900,0		
Полистирол ПСМ-118, г.		50,3		50,25	50,0		
ТБАИ, г.			69,84	69,84	69,5		
Хлорид лития, г.			1,005	1,005	1,0		
Подложка, м ²						103	
Полотно ФПС-ВГ, м ²							100
Приход: состав		Масса в г		Расход: состав		Масса в г	
1,2-Дихлорэтан		43650,0		Подложка, м ²		100	
N,N'-диметилформамид		447,5		Полистирол ПСМ-115		5900,0	
Толуол		110,80		Полистирол ПСМ-118		50,0	
Полистирол ПСМ-115		5931,0					
Полистирол ПСМ-118		50,3		Потери:			
ТБАИ		69,84		1,2-Дихлорэтан		43430,0	
Хлорид лития		1,005		N,N'-диметилформамид		445,0	
Подложка, м ²		103		Толуол		110,0	
				Полистирол ПСМ-115		30	
				Полистирол ПСМ-118		0,25	
				ТБАИ		69,84	
				Хлорид лития		1,005	
				Подложка, м ²		3	

6 Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов при выпуске композиционного аналитического фильтрующего материала ФПС-ВГ для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере из расчета на 100 м²

Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов при выпуске композиционного аналитического фильтрующего материала ФПС-ВГ для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Расход основных видов сырья, материалов и энергоресурсов при выпуске композиционного аналитического фильтрующего материала ФПС-ВГ из расчета на 100 м²

Наименование сырья, материалов и энергоресурсов	Единица измерения	Норма расхода по проекту
1,2-Дихлорэтан	кг	43,650
N,N'-диметилформамид	кг	0,447
Толуол	кг	0,110
Полистирол ПСМ-115	кг	5,931
Полистирол ПСМ-118	г	50,3
ТБАИ	г	69,84
Хлорид лития	г	1,005
Подложка, м ²	м ²	103
Электроэнергия	кВт/ч	3,0
Сжатый воздух	м ³	0,07

7 Нормы образования отходов при производстве композиционного аналитического фильтрующего материала ФПС-ВГ для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере

Нормы образования отходов при производстве композиционного аналитического фильтрующего материала ФПС-ВГ для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере представлены в таблице 7.

Таблица 7 - Образование отходов при выпуске композиционного аналитического фильтрующего материала ФПС-ВГ из расчета на 100 м²

Наименование отхода, характеристика, состав, стадия образования	Направление использования, метод очистки и уничтожения	Норма образования отходов по проекту
1 Приготовление растворов из полимеров, г	Не возвращаемые потери полимеров при загрузке	1,05
2 Фильтрация готовых растворов:	Сжигаются вместе с фильтрующей прокладкой	
1,2-Дихлорэтан, г		217,0
N,N'-диметилформамид, г		2,0
Толуол, г		0,55
Полистирол ПСМ-115, г		30,0
Полистирол ПСМ-118, г		0,25
3 Процесс получения фильтрующего аналитического материала ФПС-ВГ		
3.1 Обрезки подложки, м ²	Не возвращаемые потери	3,0
3.2 Отходы полимеров в виде волокна, осевшего на поверхности рабочей части установки, г	Не возвращаемые	3,2
4 Пары растворителя		
1,2-Дихлорэтан, г	Не возвращаемые	43430,0
N,N'-диметилформамид, г	Не возвращаемые	445,0
Толуол, г	Не возвращаемые	110,0

8 Нормы технологических режимов для периодических и непрерывных процессов

Нормы технологических режимов для периодических и непрерывных процессов представлены соответственно в таблице 8 и 9.

Таблица 8 - Технологические режимы для периодических процессов

Наименование стадий и потоков реагентов	Продолжительность	Наименование технологических показателей			
		Температура	Давление	Количество загружаемых компонентов	Прочие показатели
1 Приготовление формовочного раствора 1	6-8 часов	18-28°C	Атмосферное	1,2-Дихлорэтан 23,76 кг, Полистирол ПСМ-115 4,02 кг, ТБАИ 39,6 г.	Динамическая вязкость раствора 0,29 Па·с Электропроводность $0,17 \cdot 10^{-5}$ См/м Концентрация полимера в растворе 17 %
2 Приготовление формовочного раствора 2	6-8 часов	18-28°C	Атмосферное	1,2-Дихлорэтан 19,89 кг, Полистирол ПСМ-115 1,91 кг, ТБАИ 30,24 г.	Динамическая вязкость раствора 0,122 Па·с Электропроводность $0,18 \cdot 10^{-5}$ См/м Концентрация полимера в растворе 10 %
3 Приготовление формовочного раствора 3	6-8 часов	18-28°C	Атмосферное	N,N'-диметилформамид 447 г., толуол 110 г., полистирол ПСМ-118 50,3 г., хлорид лития 1,0 г.	Динамическая вязкость раствора 0,012 Па·с Электропроводность 10^{-4} См/м Концентрация полимера в растворе 9 %
4 Отстаивание растворов	4-6 часов	18-28°C	Атмосферное	—	—
5 Фильтрация растворов	1-1,5ч.	18-28°C	не более 1,0 атм	5 кг раствора	—
6 Подготовка подложки к производству	6-8ч.	18-28°C	Атмосферное	—	Размер полотна 800x1600 мм
7 Изготовление фильтрующего аналитического материала ФПС-ВГ	В течение смены	—	Атмосферное	—	—

Таблица 9 - Технологические режимы для непрерывных процессов

Наименование стадий и потоков реагентов	Объемный расход, см ³ /сек	Температура, °С	Влажность, %	Рабочее напряжение, кВ	Расстояние между электродами, мм
Подача формовочного раствора к капиллярам при получении 1 слоя	$8,3 \cdot 10^{-5}$	24±2	38-40	30	140
Подача формовочного раствора к инжектору при получении 1 слоя	0,52	24±2	38-40	80	250
Подача формовочного раствора к инжектору при получении 2 слоя	0,68	24±2	38-40	65	360

9. Возможные неполадки в работе и способы их ликвидации

Сведения о возможных неполадках и способах их устранения представлены в таблице 10.

Таблица 10 - Неполадки в работе и способы их ликвидации

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Действие персонала и способы устранения неполадок
1 Отключение энергоснабжения цеха	Отключение центральной энергосети	Необходимо отключить установку от энергосети, отключить подачу давления на резервуар с полимерным раствором, перекрыть все краны и вентили на установке, сообщить по телефону о неполадках в сети электромонтеру участка
2 Отключение центральной подачи воздуха	Неполадки с центральным компрессором	Необходимо отключить установку от энергосети, отключить подачу давления на резервуар с полимерным раствором, перекрыть все краны и вентили на установке, сообщить по телефону о неполадках мастеру участка, переход на резервный цеховой компрессор.
3 Остановка мотора барабана	Перегрев мотора, повышенная скорость	Повторно нажать кнопку пуска мотора, если это не помогло, то необходимо отключить установку от энергосети, отключить подачу давления на резервуар с полимерным раствором, перекрыть все краны и

	запуска системы	вентили на установке, сообщить о неполадках наладчику оборудования
4 Отключение центральной вентеляционно-вытяжной системы	Неполадки с центральной вентеляционно-вытяжной системе	Необходимо отключить установку от энергосети, отключить подачу давления на резервуар с полимерным раствором, перекрыть все краны и вентили на установке, сообщить по телефону о неполадках мастеру участка
5 Засорение капилляров	Попадание в раствор нерастворимых частиц	Необходимо отключить установку от энергосети, отключить подачу давления на резервуар с полимерным раствором, перекрыть все краны и вентили на установке, самостоятельно повернуть гребенку вверх, вывинтить засорившийся капилляр, ввинтить новый капилляр (новый капилляр должен обладать таким же сопротивлением что и предыдущий) и запустить процесс вновь. Засорившийся капилляр следует промыть в растворителе и прочистить мандреной, после чего его можно будет использовать повторно. Если капилляр сломан и не поддается промывке, то следует отложить такой капилляр в отдельную коробку.
6 Протекание соединительных шлангов	Сильный перегиб шланга, механическое повреждение шланга	Необходимо отключить установку от энергосети, отключить подачу давления на резервуар с полимерным раствором, перекрыть все краны и вентили на установке, самостоятельно заменить протекающий шланг. Если самостоятельно не возможно устранить протечку, то следует сообщить о ней наладчику оборудования

10 Правила безопасности эксплуатации производства

10.1 Правила пожарной безопасности

Применяемые в производстве растворители: дихлорэтан, диметилформамид и толуол – ЛВЖ, пары их в смеси с воздухом образуют взрывоопасные смеси.

а) Во всех помещениях, где производятся работы с растворителями и их смесями, имеются средства пожаротушения: вода. Огнетушители ОУ-5, ОХВП-10, установки УП-21.1, воздушно-пенные установки – ВПА, ящики с песком. Весь персонал производственного помещения должен знать порядок вызова пожарной команды, должен быть обучен основным приемам тушения пожаров, загораний, а также пользованию средствами пожаротушения, находящимися в цехе. Ответственность за противопожарное состояние несет начальник производства.

б) Курить, зажигать спички, применять для освещения взрывоопасные переносные лампы запрещается.

Курить разрешается в специально отведенном месте.

в) промасленные тряпки, ветошь, тряпки и бумага, пропитанные растворителем, собираются в металлический ящик с крышкой, затем ежедневно вывозятся на поле сжигания.

г) Переносить растворители для нужд лаборатории разрешается только в металлической посуде с плотно закрывающейся крышкой.

д) Ремонтные и иные работы в установках, разрешается производить только инструментом, не дающим при ударе искру.

е) Электросиловые и электроосветительные сети и электрооборудование должны быть смонтированы и эксплуатироваться в соответствии с правилами устройства и эксплуатации электроустановок.

ж) Проведение огневых работ во взрывоопасных, взрыво-пожароопасных помещениях разрешается после оформления разрешения, подписанного начальником производства, утвержденного главным инженером предприятия. Работы проводятся после согласования с пожарной охраной предприятия.

з) Для предупреждения опасностей, связанных с искровыми разрядами статического электричества, все технологическое оборудование изготовлено из токопроводящих материалов.

Оборудование и трубопроводы, расположенные в цехе, а также в наружных установках, представляют собой на всем протяжении непрерывную цепь, присоединяются к заземляющим устройствам. В цехе имеется контур заземления, к которому присоединено все оборудование, внутренний контур соединен с наружным контуром и заземляющим устройством. В цехе имеется молниезащита. По периметру крыши здания установлены стержневые молниеприемники с токоотводами, присоединенными к заземляющим устройствам наружного цехового контура. Сопротивление заземления не превышает 4 Ом.

10.2 Правила безопасности при работе

Установка представляет собой пластиковый короб на опорных изоляторах, внутри которого подвешены растворные гребенки с капиллярами и электроцентробежные чаши. С обеих сторон установок на опорных изоляторах размещаются деревянные помосты.

Оператор изготовления фильтрующего материала обслуживает капилляры и инжекторы, находящиеся под напряжением, с деревянного помоста, изолированного от земли. Во избежание поражения оператора током высокого напряжения предусматриваются следующие меры предосторожности:

а) запрещается касаться лиц, стоящих на помосте установки, при поданном на нее напряжении;

б) запрещается, стоя на помосте, касаться приемного электрода, гребенок, при поданном

на них напряжении;

в) замена капилляров производится только при снятом напряжении;

г) два раза в неделю должны протираться чистой марлей с применением спирта все изоляторы подставок установки электроформования, высоковольтной установки с разводящей напряжением сетью при обязательном отключении высокого напряжения.

10.3 Основные правила аварийной остановки производства

При аварийной ситуации необходимо остановить производство:

предупредить об аварии всех работающих;

снять напряжение с установок аварийной кнопкой или общим разъединителем;

перекрыть подачу раствора;

остановить движение приемного электрода;

действовать согласно плану ликвидации аварий.

10.4 Основные правила приемки, складирования, хранения, перевозки сырья, материалов, полупродуктов и готовой продукции

Растворители поступают в производственное помещение в пластиковых канистрах или стеклянных бутылках. Каждая партия должна сопровождаться документом, удостоверяющим его качество.

Полистирол ПСМ-115 и ПСМ-118 поступает в бумажных и полиэтиленовых мешках с расфасовкой по 25 кг и хранится на производственном складе, защищенном от грунтовых вод и атмосферных осадков. Полимер принимаются по сертификату поставщика. В производство полимеры завозятся в зависимости от расхода по графику завоза сырья.

Подложка и марля поступает на производство в рулонах и хранится на производственном складе. Подложку принимают партиями. Партией считают количество рулонов одного наименования, оформленное одним документом о качестве. По порокам внешнего вида проверяется 3% рулонов, но не менее трех рулонов. При получении неудовлетворительных результатов проверки хотя бы по одному показателю по нему производят повторную проверку удвоенного количества рулонов, отобранных от той же партии. Результат повторной проверки распространяют на всю партию. В производство подложка завозится по графику завоза сырья.

10.5 Аварийные состояния производства, способы их предупреждения и устранения

Аварийные состояния производства, способы их предупреждения и устранения

представлены в таблице 11.

Таблица 11 - Аварийные состояния производства, способы их предупреждения и устранения

№ п/п	Вид аварийного состояния производства	Предельно-допустимые значения параметров, превышение которые может привести к аварии	Действия персонала по предотвращению или устранению аварийного состояния
1	Возникновение пожара на установке вследствие электрического пробоя или других причин	Течь раствора	<ol style="list-style-type: none"> 1 Немедленно снять напряжение аварийной кнопкой 2 Перекрыть подачу раствора 3 Выключить вытяжную и приточную вентиляции 4 Остановить движение приемного электрода 5 Сообщить начальнику производства, вызвать пожарную команду.
2	Возникновение пожара на складе готовой продукции		<ol style="list-style-type: none"> 1 Вызвать пожарную команду 2 Прекратить все работы и эвакуировать персонал 3 При наличии загазованности надеть противогазы марки "А"
3	Прекращение работы вытяжной вентиляции из короба установки	Отключение электроэнергии	<ol style="list-style-type: none"> 1 Снять напряжение с установки 2 Остановись движение приемного электрода 3 Вывести людей из помещения. 4 Выяснить причину отключения вытяжной системы и устранить её 5 Включить вытяжную систему, через 10-15 минут приточную и при отсутствии загазованности произвести пуск установки

11 Технологическая схема выпуска полимерного фильтрующего аналитического материала ФПС-ВГ

Технологическая схема производства композиционного аналитического фильтрующего материала ФПС-ВГ для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере представлена на рисунке 2.



Рисунок 2 - Технологическая схема производства композиционного аналитического фильтрующего материала ФПС-ВГ

12 Перечень обязательных инструкций

При выпуске фильтрующего аналитического материала ФПС-ВГ обязательными к исполнению считаются следующие инструкции:

- Инструкция № 3.3 по охране труда при хранении ЛВЖ, горючих жидкостей на промежуточных складах подразделений
- Инструкция № 3.20 по оказанию доврачебной помощи пострадавшему при несчастном случае
- Инструкция по эксплуатации установки барабанного типа

13 Спецификация основного технологического оборудования

Спецификация основного технологического оборудования представлена в таблице 12.

Таблица 12 - Спецификация основного технологического оборудования

№№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во	Материал, способы защиты	Техническая характеристика
1	Станок для резки микроволоконистой подложки	1	Сталь	Длина посадочного гнезда 1600 мм,
2	Мерник для растворителей	3	Стекло	Вместимость – 2 л ; заполнение сверху.
3	Мерник для растворителей	3	Стекло	Вместимость 1 л; заполнение сверху.
4	Мерник для растворителей	3	Стекло	Вместимость – 500 мл ; заполнение сверху.
5	Мерник для растворителей	3	Стекло	Вместимость 250 мл; заполнение сверху.
6	Емкость для приготовления прядильных растворов	6	Полиэтилен	Объем – 5 л
7	Весы	1		Весы электронные, предел – 5 кг, цена деления 0,1 г.
8	Емкость для фильтрации прядильных растворов	1	Нерж. сталь	Объем – 10 л, заполнение сверху, вытекание раствора снизу
9	Фильтрующий элемент для фильтрации прядильных растворов	2		Корпус выполнен из нержавеющей сталь, сменный фильтрующий элемент.
10	Установка электроформования барабанного типа	1	ПВХ, стекло	А) Короб установки; габаритные размеры 2300x1600x2700 мм
			сталь	Б) привод движения барабана, мощность 1,4 кВт; В) емкости для раствора диаметр – 80 мм длина - 350 мм
11	Стол для проверки ма- териала на свет	4	дерево, винипласт, стекло	Размеры: 1600x750x830 мм; стол оборудован люминесцентными лампами.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.
АКТ ВЫПУСКА ОПЫТНОЙ ПАРТИИ



Утверждаю
Генеральный директор
ФГУП «НИФХИ им. Л.Я.Карпова»
доктор технических наук

В.П. Куляпин
«12» ноября 2012 г.

Акт изготовления № 1-12
опытной партии полимерного волокнистого фильтрующего материала для
мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере

В период с 8 октября 2012 г. по 9 ноября 2012 г. в лаборатории фильтрующих материалов НТЦ Аэрозолей ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» на опытной установке барабанного типа ПБАВ.306282.001 в соответствии с технологическим регламентом была выпущена опытная партия полимерного волокнистого фильтрующего материала для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере на основе полистирола в количестве 200 м².

Технологические параметры процесса получения смесового слоя высокоэффективной фильтрации:

Средний диаметр волокон	150 нм	3 мкм
Метод переработки полимера	Электроформование	
Способ процесса	Электрокапиллярный	Электроцентробежный
Формовочный раствор		
Используемый полимер	Полистирол ПСМ-118	Полистирол ПСМ-115
Используемый растворитель	N,N'-диметилформамид / Тoluол (80/20 масс. %)	1,2-дихлорэтан
Концентрация полимера в растворе, %	9	10
Вязкость формовочного раствора, Па·с	0,012	0,122
Электропроводность, См/м	10 ⁻⁴	0,18·10 ⁻⁵
Параметры процесса получения волокнистого материала		
Относительная влажность в формовочной камере, %	38-40	
Температура в формовочной камере, °С	24±2	
Параметры используемых электродов	28 капилляров с ΔР = 330-360 мм. вод ст. при линейной скорости потока воздуха равной 20 см/с	1 чаша диаметром 125 мм
Объемный расход, см ³ /с	8,3·10 ⁻⁵	0,52
Расстояние между формовочными и приемными электродами, мм	140	250
Напряжение электрического поля, кВ	30	80
Параметры материала		
Сопротивление потоку воздуха при 1 см/с, Па	15-17	
Поверхностная плотность, г/м ²	18-21	

Технологические параметры процесса получения слоя предварительной фильтрации:

Средний диаметр волокон	10-12 мкм
Метод переработки полимера	Электроформование
Способ процесса	Электроцентробежный
Формовочный раствор	
Используемый полимер	Полистирол ПСП-115
Используемый растворитель	1,2 – Дихлорэтан
Концентрация полимера в растворе	17 % масс
Вязкость формовочного раствора	0,29 Па·с
Электропроводность формовочного раствора	$1,7 \cdot 10^{-6}$ См/м
Параметры процесса получения волокнистого материала	
Относительная влажность в формовочной камере	50-53 %
Температура в формовочной камере	$19 \pm 2^\circ\text{C}$
Параметры используемых электродов	1 чаша диаметром 125 мм
Объемный расход	$0,68 \text{ см}^3/\text{с}$
Расстояние между формовочными и приемным электродами, мм	360
Напряжение электрического поля	65 кВ
Параметры слоя предварительной фильтрации	
Аэродинамическое сопротивление	2-3 Па
Поверхностная плотность	33-40 г/м ²

Полученный полимерный волокнистый фильтрующий материал представляет собой двухслойный композиционный фильтр с сопротивлением потока воздуха 18-20 Па при 1 см/с и поверхностной плотностью $55 \pm 5 \text{ г/м}^2$.

Руководитель НТЦ Аэрозолей –
Руководитель проекта
профессор, д.х.н.



Ю.Н. Филатов

Заместитель заведующего лабораторией
фильтрующих материалов НТЦ Аэрозолей



И.А. Капустин

Научный сотрудник лаборатории
фильтрующих материалов



И.Ю. Филатов

Инженер 1 категории
лаборатории фильтрующих материалов



Р.В. Ширяев

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. АКТЫ И ПРОТОКОЛЫ ИСПЫТАНИЙ МАТЕРИАЛОВ НА ОБЪЕКТАХ
АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

СОГЛАСОВАНО
Генеральный директор
ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»


В.П. Куляпин
« 22 » // 2012

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИПМ - заместитель
генерального директора
ФГБУ «НПО «Тайфун»


В.Г. Булгаков
« 22 » // 2012

АКТ
предварительных испытаний
аналитических фильтрующих материалов для мониторинга
радиоактивных аэрозолей в атмосфере

« 22 » ноября 2012 г.

г. Обнинск

Комиссия по проведению предварительных испытаний экспериментальных образцов новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере в условиях реальной эксплуатации на фильтровентиляционных установках вокруг объектов атомной промышленности (г. Обнинск) в составе:

Филатов Юрий
Николаевич

Руководитель НТЦ «Аэрозолей»
ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

Капустин Иван
Александрович

Заместитель заведующего
лабораторией фильтрующих
материалов
ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

Уваров Алексей
Дмитриевич

Начальник лаборатории
радиационного контроля ИПМ
ФГБУ «НПО «Тайфун»

Ким Вера
Михайловна

Ведущий научный сотрудник
лаборатории № 1 ИПМ ФГБУ «НПО
«Тайфун»

провела предварительные испытания экспериментальных образцов новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере (далее – объект испытаний).

Место проведения испытаний:

ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Москва, ул. Озерная, 44;

Институт проблем мониторинга окружающей среды ФГБУ «НПО «Тайфун», г. Обнинск Калужской обл., ул. Победы, 4.

1 Комиссией установлено

1.1 Программа предварительных испытаний аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере в условиях реальной эксплуатации на фильтровентиляционных установках вокруг объектов атомной промышленности (г. Обнинск) выполнена полностью.

1.2 Состав и комплектность объекта испытаний соответствует технической документации.

1.3 Объект испытаний и его техническая документация выдержали предварительные испытания по Программе и методикам ПМ-1495-01-1.

2 Выводы

2.1 Объект испытаний соответствует всем требованиям, заданным техническим заданием государственного контракта от 28 сентября 2012 года № Н.4ф.44.90.12.1187, перечисленным в Программе и методиках ПМ-1495-01-1.

2.2 Объект испытаний в техническом аспекте соответствует заданным в техническом задании требованиям, перечисленным в Программах и методиках ПМ-1495-01-1.

3 Замечания и рекомендации

3.1 Рекомендовать утверждение и регистрацию технических условий на выпуск аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей.

3.2 Рекомендовать использование новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей после регистрации технических условий.

Приложения

А: программа и методики предварительных испытаний ПМ-1495-01-1.

В: комплект протоколов испытаний по пунктам ПМ-1495-01-1.

Председатель комиссии



Ю.Н. Филатов

Члены комиссии



И.А. Капустин



А.Д. Уваров



В.М. Ким

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ «НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ
ОБЪЕДИНЕНИЕ «ТАЙФУН»

Институт проблем мониторинга окружающей среды
ЛАБОРАТОРИЯ РАДИАЦИОННОГО КОНТРОЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
Аттестат аккредитации № САРКRU.0001.441129 от 28.10.2010 г.
249038, г. Обнинск, Калужская обл., ул. Победы, 4
для телеграмм: Обнинск, Волна, телетайп 183652
тел. 7-16-34, 7-15-68, 7-17-84

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИЦМ - заместитель генерального
директора ФГБУ «НПО «Тайфун»



В.Г.Булгаков

« 22 » ноября 2012

ПРОТОКОЛ № 01-01-12
предварительных испытаний
аналитических фильтрующих материалов для мониторинга
радиоактивных аэрозолей в атмосфере

1 Объекты исследований: экспериментальные образцы аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере, изготовленные на основании акта № 1 от 12 ноября 2012 года.

2 Описание образцов: аналитический фильтрующий материал для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере представляет собой полотна микроволокнутого материала, не содержащий механических повреждений, неоднородных включений по объему или разрывов.

3 Изготовитель образцов: Лаборатория фильтрующих материалов НТЦ Аэрозолей ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова».

4. Дата изготовления образцов: 6-9 ноября 2012 года.

5 Основание исследований: разработка новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере.

6 Место проведения исследований: Институт проблем мониторинга окружающей среды ФГБУ «НПО «Тайфун», г. Обнинск Калужской обл., ул. Победы, 4.

7 Дата исследования: 13 ноября 2012 года – 22 ноября 2012 года.

8 Цель исследований: Испытания работы экспериментальных образцов новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере в условиях реальной эксплуатации на воздухофильтрующих установках вокруг объектов атомной промышленности (г. Обнинск), а также проверка материалов на соответствие требованиям технического задания.

9 Средства измерения: Ручной гидравлический пресс ПГР-400 (максимальное усилие прессование - 10 т.) с набором пресс-форм; гамма-спектрометр с полупроводниковым детектором ORTEC; радиометр УМФ-2000; муфельная печь SNOL 8.2/1100 с автоматическим контролем температуры.

10 Результаты исследований:

Результаты исследований экспериментальных образцов аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере приведены в таблице 1.

Таблица 1

№ п/п	Исследование	Результат испытаний	Требования ТЗ
1	Отбор проб радиоактивных аэрозолей в условиях реальной эксплуатации на воздухофильтрующей установке вокруг объектов атомной промышленности в г. Обнинске	материал не подвергся деформации, не изменил геометрию, наличие механических повреждений не выявлено	соответствует
2	Определение способности материала к брикетированию	брикетируется	соответствует
3	Определение озоления материала при температуре 420°C	озоляется за 5 часов	соответствует
4	Исследование активности гамма-излучающих нуклидов:		
	Радионуклид	Объемная активность, 10^{-5} Бк/м ³	δ, %
	Образец № 1		
	⁷ Be	101	3
	¹³⁷ Cs	0,13	60
	Образец № 2		
	⁷ Be	108	10
	¹³⁷ Cs	0,37	> 60
5	Измерение суммарной бета-активности нуклидов образца № 1, Бк/м ³	$11,9 \cdot 10^{-5}$	

11 Заключение:

Аналитические фильтрующие материалы для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере выдержал испытания в условиях реальной эксплуатации на воздухофильтрующих установках вокруг объектов атомной промышленности (г. Обнинск).

Аналитические фильтрующие материалы соответствуют техническому заданию государственного контракта от 28 сентября 2012 г. № Н.4ф.44.90.12.1187.

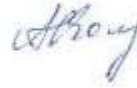
Ведущий научный сотрудник лаборатории № 1 ИПМ
ФГБУ «НПО «Тайфун»



В.М. Ким

Продолжение подписного листа

Заведующий сектором № 2 Обеспечения качества
гамма-спектрометрических измерений лаборатории №
1 ИПМ ФГБУ «НПО «Тайфун»



А.А. Волокитин

Младший научный сотрудник сектора № 2
Обеспечения качества гамма-спектрометрических
измерений лаборатории № 1 ИПМ ФГБУ «НПО
«Тайфун»



О.Н. Полянская

Инженер сектора № 2 Обеспечения качества гамма-
спектрометрических измерений лаборатории № 1
ИПМ ФГБУ «НПО «Тайфун»



М.А. Хлебтикова

СОГЛАСОВАНО
 Генеральный директор
 ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»



В.П. Куляпин

2012

УТВЕРЖДАЮ
 Главный инженер
 Курской АЭС



А.В.Увакин

2012

АКТ
 предварительных испытаний
 аналитических фильтрующих материалов для мониторинга
 радиоактивных аэрозолей в атмосфере

« 29 » ноября 2012 г.

г. Курчатов

Комиссия по проведению предварительных испытаний экспериментальных образцов новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере в условиях реальной эксплуатации на вентиляционных фильтрующих установках вокруг Курской АЭС:

Прокопчук Андрей
 Николаевич

Начальник лаборатории внешнего
 радиационного контроля ОРБ КуАЭС
 филиала ОАО «Концерн Росэнергоатом»

Безрукова Оксана
 Станиславовна

Инженер-радиометрист лаборатории
 внешнего радиационного контроля ОРБ
 КуАЭС филиала ОАО «Концерн
 Росэнергоатом»

Капустин Иван Александрович	Заместитель заведующего лабораторией фильтрующих материалов ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»
Водяник Владимир Данилович	Старший научный сотрудник лаборатории фильтрующих материалов ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

провела предварительные испытания экспериментальных образцов новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере (далее – объект испытаний).

Место проведения испытаний:

ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Москва, ул. Озерная, 44;
ЛВРК ОРБ филиала ОАО «Концерн Росэнергоатом» «Курская атомная станция» г. Курчатова, Курская обл., Коммунально-складская зона

1. Комиссией установлено

- 1.1 Программа предварительных испытаний аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере в условиях реальной эксплуатации на фильтровентиляционных установках вокруг Курской АЭС выполнена полностью
- 1.2 Состав и комплектность объекта испытаний соответствует технической документации
- 1.3 Объект испытаний и его техническая документация выдержали предварительные испытания по Программе и методикам ПМ-1495-05-1

2. Выводы

- 2.1 Объект испытаний соответствует всем требованиям, заданным техническим заданием государственного контракта от 28 сентября 2012 года № Н.4ф.44.90.12.1187, перечисленным в Программе и методиках ПМ-1495-05-1

2.2 Объект испытаний в техническом аспекте соответствует заданным в техническом задании требованиям, перечисленным в Программах и методиках ПМ-1495-05-1

3. Замечания и рекомендации

3.1 Рекомендовать утверждение и регистрацию технических условий на выпуск аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей.

3.2 Рекомендовать использование новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей после регистрации технических условий.

Приложения

А: программа и методики предварительных испытаний ПМ-1495-05-1

В: комплект протоколов испытаний по пунктам ПМ-1495-05-1

Председатель комиссии

А.Н.Прокопчук

Члены комиссии

О.С.Безрукова

И.А. Капустин

В.Д. Водяник

Открытое акционерное общество
«Российский концерн по производству электрической и тепловой
энергии на атомных станциях»
(ОАО «Концерн Росэнергоатом»)
Филиал ОАО «Концерн Росэнергоатом»
«Курская атомная станция»

УТВЕРЖДАЮ
Главный инженер
Курской АЭС



А.В.Увакин

20 ноября 2012

ПРОТОКОЛ № 01-05-12
предварительных испытаний
аналитических фильтрующих материалов для мониторинга
радиоактивных аэрозолей в атмосфере

1 Объекты исследований: экспериментальные образцы аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере, изготовленные на основании акта № 1 от 12 ноября 2012 года.

2 Описание образцов: аналитический фильтрующий материал для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере представляет собой полотна микроволокнистого материала, не содержащий механических повреждений, неоднородных включений по объему или разрывов.

3 Изготовитель образцов: Лаборатория фильтрующих материалов НТЦ Аэрозолей ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

4 Дата изготовления образцов: 6-9 ноября 2012 года.

5 Основание исследований: разработка новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере

6 Место проведения исследований: лаборатории внешнего радиационного контроля (ЛВРК) отдела радиационной безопасности (ОРБ) филиала ОАО «Концерн Росэнергоатом» «Курская атомная станция» г. Курчатова, Курская обл., Коммунально-складская зона.

7 Дата исследования: 13 ноября 2012 года – 28 ноября 2012 года

8 Цель исследований: испытания работы экспериментальных образцов новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере в условиях реальной эксплуатации на воздухофильтрующих установках вокруг Курской АЭС, а также проверка материалов на соответствие требованиям технического задания.

9 Средства измерения: Ручной гидравлический пресс ПЛГ-12 (максимальное усилие прессование - 10 т.) с набором пресс-форм; гамма-спектрометр с полупроводниковым детектором ORTEC GEM-30P с регистрацией гамма-излучения в энергетическом диапазоне измерений 80-3000 кэВ; муфельная печь СНОЛ-3.5.

10 Результаты исследований:

Результаты исследований экспериментальных образцов аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере приведены в таблице 1

Таблица 1

№ п/п	Исследование	Результат испытаний	Требования ТЗ
1	Отбор проб радиоактивных аэрозолей в условиях реальной эксплуатации на воздухофильтрующих установках вокруг Курской АЭС	материал не подвергся деформации, не изменил геометрию, наличие механических повреждений не выявлено	соответствует
2	Определение способности материала к брикетированию	брикетируется	соответствует
3	Определение озоления материала при температуре 400°C	озоляется	соответствует
4	Исследование активности гамма-излучающих нуклидов:		
	Радионуклид	Объемная активность, 10^{-6} Бк/м ³	δ, %
	⁷ Be	1,25	11
	¹³⁷ Cs	$4,4 \cdot 10^{-3}$	18
	⁶⁰ Co	$8,8 \cdot 10^{-3}$	15

11 Заключение:

Аналитические фильтрующие материалы для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере выдержал испытания в условиях реальной эксплуатации на воздухофильтрующих установках вокруг Курской АЭС.

Аналитические фильтрующие материалы соответствуют техническому заданию государственного контракта от 28 сентября 2012 г. № Н.4ф.44.90.12.1187.

Инженер-радиометрист ЛВРК ОРБ КуАЭС



О.С.Безрукова

Лаборант-радиохимик ЛВРК ОРБ КуАЭС



Т.А.Хухлина

Лаборант-радиометрист ЛВРК ОРБ КуАЭС



Л.Л.Иванова

СОГЛАСОВАНО
Генеральный директор
ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»



В.П. Куляпин

2012

УТВЕРЖДАЮ
Главный инженер
Нововоронежской АЭС



А.И. Федоров

2012

АКТ

испытаний аналитических фильтрующих материалов
для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере

« 6 » ¹² ноября 2012

г. Новovoroneж

Комиссия по проведению предварительных испытаний экспериментальных образцов новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере в условиях реальной эксплуатации на аспирационных установках вокруг Нововоронежской АЭС:

Зверева Галина
Николаевна

Начальник лаборатории внешнего
радиационного контроля отдела
радиационной безопасности
Нововоронежской АЭС

Капустин Иван
Александрович

Заместитель заведующего
лабораторией фильтрующих
материалов
ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

Ефимов Артем
Алексеевич

Технолог
лаборатории фильтрующих
материалов
ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

провела предварительные испытания экспериментальных образцов новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере (далее – объект испытаний).

Место проведения испытаний:

ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Москва, ул. Озерная, 44;

Филиал ОАО «Концерн «Росэнергоатом» «Нововоронежская атомная электростанция», лаборатория внешнего радиационного контроля, 396071 г. Нововоронеж, Воронежская обл., Космонавтов 13;

1 Комиссией установлено

1.1 Программа предварительных испытаний аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере в условиях реальной эксплуатации на аспирационных установках вокруг Нововоронежской АЭС выполнена полностью

1.2 Состав и комплектность объекта испытаний соответствует технической документации

1.3 Объект испытаний и его техническая документация выдержали предварительные испытания по Программе и методикам ПМ-1495-03-1

2 Выводы

2.1 Объект испытаний соответствует всем требованиям, заданным техническим заданием государственного контракта от 28 сентября 2012 года № Н.4ф.44.90.12.1187, перечисленным в Программе и методиках ПМ-1495-03-1

2.2 Объект испытаний в техническом аспекте соответствует заданным в техническом задании требованиям, перечисленным в Программах и методиках ПМ-1495-03-1

3 Замечания и рекомендации

- 3.1 Рекомендовать утверждение и регистрацию технических условий на выпуск аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей
- 3.2 Рекомендовать использование новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей после регистрации технических условий

Приложения

А: программа и методики предварительных испытаний ПМ-1495-03-1

В: комплект протоколов испытаний по пунктам ПМ-1495-03-1

Председатель комиссии



Г.Н. Зверева

Члены комиссии



И.А. Капустин



А.А. Ефимов





ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

Открытое акционерное общество
«Российский концерн по производству электрической и
тепловой энергии на атомных станциях»
(ОАО «Концерн Росэнергоатом»)

Филиал ОАО «Концерн Росэнергоатом»
«НОВОВОРОНЕЖСКАЯ АТОМНАЯ СТАНЦИЯ»
(Нововоронежская АЭС)

ЛАБОРАТОРИЯ ВНЕШНЕГО РАДИАЦИОННОГО КОНТРОЛЯ НВАЭС
АТТЕСТАТ АККРЕДИТАЦИИ В СИСТЕМЕ АККРЕДИТАЦИИ
ЛАБОРАТОРИЙ РАДИАЦИОННОГО КОНТРОЛЯ
(действителен до 31 мая 2016 г)

ПРОТОКОЛ № 01-03-12
испытаний аналитических фильтрующих материалов
для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере

1 Объекты исследований: экспериментальные образцы аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере, изготовленные на основании акта № 1 от 12 ноября 2012 года.

2 Описание образцов: аналитический фильтрующий материал для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере представляет собой полотна микроволокнистого материала; исключено наличие механических повреждений, неоднородных включений по объему или разрывов.

3 Изготовитель образцов: Лаборатория фильтрующих материалов НТЦ Аэрозолей ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

4 Дата изготовления образцов: 6-9 ноября 2012 года.

5 Основание исследований: разработка новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере.

6 Место проведения исследований: филиал ОАО концерн РОСЭНЕРГОАТОМ «Нововоронежская атомная электростанция» 396071, г. Нововоронеж, Воронежская обл., Космонавтов 13.

7 Дата исследования: 19 ноября 2012 года – 6 декабря 2012 года

8 Цель исследований:

–Испытания работы экспериментальных образцов новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере в условиях реальной эксплуатации на воздухофильтрующих установках вокруг Нововоронежской АЭС, а также проверка материалов ФПС-ВЭ на соответствие требованиям технического задания.

9 Средства измерения: автоматизированный гамма-спектрометр стационарный типа «Canberra» на базе PC с прикладным софтом (комплект ОЧГД мод GC3018 № 07069123, АИ мод. DSA 1000 зав. № 070416671105); муфельная печь МИМП-10УЭ.

10 Методики измерений: ОСТ 95.10123-85 «Охрана природы. Общие требования к отбору радиоактивных аэрозолей из приземного слоя»; МВК 6.1.6-06 «Методика контроля объемной активности аэрозолей атмосферного воздуха на НВАЭС» (Свидетельство об аттестации ФГУП «ВНИИФТРИ» № 45090.6П324); «Инструкция по отбору, транспортировке, консервации, хранению и подготовке проб к исследованиям в ЛВРК» № 38-ОРБ (Согласована ЦММИ ФГУП ВНИИФТРИ. Введена в действие приказом директора НВАЭС № 1230 от 02.08.11г. со сроком действия до 02.08.14г.); Комплект руководств фирмы «Canberra» пользователя гамма-спектрометрами многоканальными (Сертификат Госстандарта России US.38.001.A № 18419 об утверждении типа СИ № 18509-04 до 01.08.09г. Зарегистрирован в Госреестре СИ под № 18509-04

11 Результаты исследований:

Результаты исследований экспериментальных образцов аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере приведены в таблице 1

Таблица 1

№ п/п	Исследование	Результат испытаний	Требования ТЗ
1	Отбор проб радиоактивных аэрозолей в условиях реальной эксплуатации на аспирационных установках вокруг Нововоронежской АЭС	материалы не подверглись деформации, не изменили геометрию, наличие механических повреждений не выявлено	соответствует
2	Определение озоления материалов при температуре 400°С	озоляются	соответствует

Исследование активности гамма-излучающих нуклидов

Наименование пробы	A-1	A11	A19	A22	A24	A27
Дата отбора пробы	30.11.12	28.11.12	29.11.12	28.11.12	30.11.12	28.11.12
Дата измерения	05.12.12	30.11.12	04.12.12	03.12.12	05.12.12	04.12.12
Объемная активность Cs-137, мкБк/м ³	2	1		2		1
Погрешность, % *	34	27		39		54
Объемная активность K-40, мкБк/м ³	201	231	199	197	182	238
Погрешность *	8	4	9	7	6	6
Объемная активность Be-7, мкБк/м ³	3413	4600	3820	4500	4820	4098
Погрешность *	3	3	3	3	3	3
Объемная активность Pb-210, мкБк/м ³	1250	1890	1709	1400	1667	2078
Погрешность *	12	8	12	17	9	10
Объемная активность Pb-212, мкБк/м ³	4	140	5	4	4	1
Погрешность *	18	2	9	32	18	132
Объемная активность Tl-208, мкБк/м ³	2,8	112	4	3	4	4
Погрешность *	147	3	49	70	41	57

Примечание: расширенная неопределенность измерения в области доверительной вероятности 0,95 %

12 Заключение:

Аналитические фильтрующие материалы для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере, разработанные в ФГУП «НИФХИ им. Карпова», выдержали испытания в условиях реальной эксплуатации на аспирационных установках, расположенных на площадке, в санитарно-защитной зоне и зоне наблюдения Нововоронежской АЭС.

Аналитические фильтрующие материалы соответствуют техническому заданию государственного контракта от 28 сентября 2012 г. № Н.4ф.44.90.12.1187

Начальник ЛВРК ОРБ НВАЭС



Г.Н. Зверева

Инженер-физик ОРБ НВАЭС



В.А. Пахомов

Инженер-радиохимик ЛВРК ОРБ НВАЭС



В.В. Клевасова

СОГЛАСОВАНО
Генеральный директор
ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»



В.П. Куляпин

2012

УТВЕРЖДАЮ
Начальник ФГБУ «Челябинский
ЦГМС»



Л.Ф. Шадрина

«30»

ноября

2012

АКТ
испытаний
аналитических фильтрующих материалов для мониторинга
радиоактивных аэрозолей в атмосфере

«30» ноября 2012 г.

г. Челябинск

Комиссия по проведению предварительных испытаний экспериментальных образцов новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере в условиях реальной эксплуатации на воздухофильтрующих установках вокруг ФГУП «Производственное объединение «Маяк»:

Иваницкая Марина
Викторовна

Заместитель начальника по
мониторингу окружающей среды
ФГБУ «Челябинский ЦГМС»

Капустин Иван
Александрович

Заместитель заведующего
лабораторией фильтрующих
материалов
ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

Голубцова Ирина
Валентиновна

Начальник радиометрической
лаборатории ФГБУ «Челябинский
ЦГМС»

провела предварительные испытания экспериментальных образцов новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере (далее – объект испытаний).

Место проведения испытаний:

ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Москва, ул. Озерная, 44;

ФГБУ «Челябинский ЦГМС», г. Челябинск, ул. Витебская, 15;

1 Комиссией установлено

- 1.1 Программа предварительных испытаний аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере в условиях реальной эксплуатации на воздухофильтрующей установке в п. Новогорный, расположенном в 4 км от промплощадки ФГУП «ПО «Маяк» выполнена полностью
- 1.2 Состав и комплектность объекта испытаний соответствует технической документации
- 1.3 Объект испытаний и его техническая документация выдержали предварительные испытания по Программе и методикам ПМ-1495-04-1

2 Выводы

- 2.1 Объект испытаний соответствует всем требованиям, заданным техническим заданием государственного контракта от 28 сентября 2012 года № Н.4f.44.90.12.1187, перечисленным в Программе и методиках ПМ-1495-04-1
- 2.2 Объект испытаний в техническом аспекте соответствует заданным в техническом задании требованиям, перечисленным в Программах и методиках ПМ-1495-04-1

3 Замечания и рекомендации

- 3.1 Рекомендовать утверждение и регистрацию технических условий на выпуск аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей.

3.2 Рекомендовать использование новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей после регистрации технических условий.

Приложения

А: программа и методики предварительных испытаний ПМ-1495-04-1

В: комплект протоколов испытаний по пунктам ПМ-1495-04-1

Председатель комиссии

М.В. Иваницкая

Члены комиссии

И.А. Капустин

И. В. Голубцова

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ЧЕЛЯБИНСКИЙ
ЦЕНТР ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»

(ФГБУ «Челябинский ЦГМС»)

ул. Витебская, д. 15, г. Челябинск, 454080

тел./факс (351) 232-09-58.

УТВЕРЖДАЮ

Начальник ФГБУ

«Челябинский ЦГМС»

Л.Ф. Шадрина

2012



ПРОТОКОЛ № 01-04-12

испытаний

аналитических фильтрующих материалов для мониторинга
радиоактивных аэрозолей в атмосфере

1 Объекты исследований: экспериментальные образцы аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере, изготовленные на основании акта № 1 от 12 ноября 2012 года.

2 Описание образцов: аналитический фильтрующий материал для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере представляет собой полотна микроволокнутого материала, не содержащий механических повреждений, неоднородных включений по объему или разрывов.

3 Изготовитель образцов: Лаборатория фильтрующих материалов НТЦ Аэрозолей ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

4 Дата изготовления образцов: 6-9 ноября 2012 года.

5 Основание исследований: разработка новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере

6 Место проведения исследований: ФГБУ «Челябинский ЦГМС», г. Челябинск, Челябинской обл., ул. Витебская, 15

7 Дата исследования: 26 ноября 2012 года – 30 ноября 2012 года

8 Цель исследований: испытания работы экспериментальных образцов новых аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере в условиях реальной эксплуатации на воздухофильтрующих установках в 4 километровой зоне ФГУП «ПО «Маяк», а также проверка материалов на соответствие требованиям технического задания.

9 Средства измерения: Ручной гидравлический пресс (максимальное усилие прессование - 10 т.) с набором пресс-форм; спектрометр рентгеновского и гамма-излучения Dspes jr с полупроводниковым детектором GEM30P4-76; радиометр РУБ-01П с детектором БДЖБ-06П; муфельная печь МИМП-21УЭ.

10 Результаты исследований:

Результаты исследований экспериментальных образцов аналитических фильтрующих материалов для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере приведены в таблице 1

Таблица 1

№ п/п	Исследование	Результат испытаний	Требования ТЗ		
1	Отбор проб радиоактивных аэрозолей в условиях реальной эксплуатации на воздухофильтрующих установках вокруг ФГУП «ПО «Маяк»	материал не подвергся деформации, не изменил геометрию, наличие механических повреждений не выявлено	соответствует		
2	Определение способности материала к брикетированию	брикетуруется	соответствует		
3	Определение озоления материала при температуре 400°C	озоляется в течение 4 часов	соответствует		
4	Исследование активности гамма-излучающих нуклидов:				
	Радионуклид	Объемная активность, Бк/проба			
	п. Новогорный				
		до озоления	$\delta, \%$	после озоления	$\delta, \%$
	^{22}Na	0,2	90	0,09	90
	^{137}Cs	2,4	20	2,2	15
	^7Be	16,6	28	11,9	19
	^{212}Pb	81,7	3	2,1	40
	^{214}Pb	109	3	>0,45	-
	^{208}Tl	278,5	4	5,5	27
	^{214}Bi	407	2,3	>0,51	-
	^{131}I	0,17	90	>0,08	-
	^{58}Co	>0,43	-	-	-
	^{228}Ac	>2,1	-	>0,37	-
^{40}K	4,3	60	2,0	80	
^{106}Ru	4,0	-	2,0	-	
5	Измерение суточной суммарной бета-активности нуклидов, Бк/проба				
	п. Новогорный	7,63			

11 Заключение:

Аналитические фильтрующие материалы для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере выдержал испытания в условиях реальной эксплуатации на воздухофильтрующих установках в 4 километровой зоне ФГУП «ПО «Маяк».

Аналитические фильтрующие материалы соответствуют техническому заданию государственного контракта от 28 сентября 2012 г. № Н.4ф.44.90.12.1187

Заместитель начальника по мониторингу окружающей среды ФГБУ «Челябинский ЦГМС»



М.В. Иваницкая

Начальник радиометрической лаборатории ФГБУ «Челябинский ЦГМС»



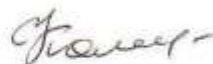
И.В. Голубцова

Радиометрист радиометрической лаборатории ФГБУ «Челябинский ЦГМС»



В.В. Борисенко

Радиометрист радиометрической лаборатории ФГБУ «Челябинский ЦГМС»



И.В. Комаровская



ПРОТОКОЛ № 09/05-50

**испытания аналитического фильтрующего материала
для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере**

Основание: Договор о научно-техническом сотрудничестве между
ИПБ АЭС НАН Украины и ГНЦ РФ «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

1. Объект испытания. Аналитический фильтрующий материал на основе полистирола ФПС-110-0,2 для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере.

2. Цель испытания. Определение динамики сопротивления и эффективности улавливания аэрозолей при длительных продувках атмосферного воздуха с высокими скоростями.

3. Место испытания. Институт проблем безопасности АЭС Национальной академии наук Украины (г. Чернобыль). Зона отчуждения и зона безусловного (обязательного) отселения ЧАЭС.

4. Условия испытания. Испытания проводили на территории Отделения ядерной и радиационной безопасности ИПБ АЭС (г. Чернобыль, ул. Калинина, 53). Для испытаний был собран стенд, состоящий из фильтродержателя, статических манометров, ротаметра, регулировочного крана и компрессора. Фильтродержатель располагался горизонтально на высоте 1 м от земли. В нем размещали комплект испытываемых фильтров. Первый слой предварительной фильтрации состоял из материала ФПС-110-0,2 с диаметром волокон 10 – 13 мкм. На расстоянии 1 см сзади него располагался второй (контрольный) фильтр из материала ФПП-15. Перед началом продувки воздуха фильтры взвешивали с точностью до 0,1 мг. В процессе испытаний сопротивление фильтров измеряли U-образным манометром через 2 – 8 ч. При этом фиксировали метеорологическую обстановку по данным метеостанции «Чернобыль», расположенной в 300 м от места испытаний.

После окончания продувки фильтры доводили до воздушно-сухого состояния и повторно взвешивали. Зная количество профильтрованного воздуха, рассчитывали массовую концентрацию пыли в воздухе. Затем на полупроводниковом гамма-спектрометре определяли состав и количество уловленных радионуклидов.

5. Результаты испытания. Продувка № 1 проходила через фильтр диаметром 2 см. В качестве контрольного фильтра использован материал ФПП-15-1,7. При линейной скорости 165 см/с было прокачено 1140 м³ воздуха. Продувка № 2 проходила через фильтр диаметром 3,7 см. В качестве контрольного фильтра использован материал ФПП-15-0,75. При линейной скорости 47 см/с было прокачено 635 м³ воздуха.

При продувке № 1 средняя массовая концентрация пыли составляла 0,015 мг/м³, а при продувке № 2 – 0,026 мг/м³.

В результате гамма-спектрометрических измерений определено содержание ⁷Be,

^{210}Pb и ^{137}Cs . Процентное распределение пыли и радионуклидов между испытуемым и контрольным фильтрами представлено в табл. 1.

Таблица 1. Распределение пыли (% мас.) и радионуклидов (% актив.) между испытуемым и контрольным фильтрами

№ продувки	Объем, м ³	Скорость, см/с	Материал	Пыль	^7Be	^{210}Pb	^{137}Cs
1	1140	165	ФПС-110-0,2	52	58	52	98
			ФПП-15-1,7	48	42	48	2
2	635	47	ФПС-110-0,2	85	31	-	-
			ФПП-15-0,75	15	69	-	-

Измерения перепадов давления на слоях фильтрующих материалов показали, что сопротивления начали возрастать с первых же часов продувки воздуха. При туманах и дождях сопротивления обоих слоев значительно увеличивались. Но с прекращением осадков сопротивление снижалось к первоначальному значению (перед дождем или туманом). Тем самым подтверждалась положительная роль гидрофобности волокон полистирола.

Величины сопротивлений при начале и окончании продувок приведены в табл. 2. Из представленных результатов следует, что в условиях продувки № 1 сопротивление аналитического фильтрующего материала ФПС-110-0,2 при скорости потока 165 см/с за время экспозиции 26,4 сут увеличилось примерно в 2,2 раза, а в условиях продувки № 2 при скорости потока 47 см/с за 14,7 сут – лишь в 1,2 раза.

Таблица 2. Сопротивление испытуемого и контрольного фильтров

Продувка	Время продувки, сут	Объем, м ³	Скорость, см/с	Материал	Сопротивление, мм вод. ст.	
					начальное	конечное
1	26,4	1140	165	ФПС-110-0,2	30	65
				ФПП-15-1,7	275	430
2	14,7	635	47	ФПС-110-0,2	10	12
				ФПП-15-0,75	35	50

6. Выводы

Из результатов испытаний следует, что аналитический фильтр ФПС-110-0,2 при высоких скоростях потоков улавливает большое количество как атмосферной пыли, так и находящихся в атмосфере радионуклидов. Тем самым он эффективно выполняет роль предфильтра, увеличивая срок эксплуатации тонковолокнистых материалов.

Динамика сопротивлений фильтров показала, что при скоростях 47 и 165 см/с перепад давления на испытуемом и контрольном фильтрах возрастал практически с первых часов прокачки воздуха. При сухой погоде это нарастание происходило плавно. При туманах и дождях сопротивление резко возрастало, а с прекращением осадков возвращалось к исходному.

Заведующий сектором
ядерно-физических методов анализов
ОЯРБ ИПБ АЭС НАН Украины



А.К. Калиновский

Главный научный сотрудник
лаборатории аэрозолей
ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»



Б.И. Огородников



АКТ № 05/05-54

испытания двухслойной композиции фильтрующих материалов при мониторинге радиоактивных аэрозолей в атмосфере локальной зоны объекта «Укрытие» ЧАЭС

Основание: Договор о научно-техническом сотрудничестве между ИПБ АЭС НАН Украины и ГНЦ РФ «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

Объект испытания. Аналитические фильтрующие материалы ФПС-110-0,2 и ФПС-20-1,2 из волокон полистирола для мониторинга радиоактивных аэрозолей в атмосфере. Размер фильтров – 0,8 м². Фильтры собраны в композицию: 1-й слой (по ходу потока) - ФПС-110-0,2 и 2-й слой - ФПС-20-1,2.

Цель испытания. Исследование эксплуатационных и фильтрующих свойств двухслойной композиции фильтрующих материалов для оценки концентрации и дисперсного состава радиоактивных аэрозолей в приземном слое воздуха локальной зоны объекта «Укрытие» ЧАЭС.

Место и время испытания. Испытание фильтрующих материалов выполнено на аспирационной установке (АУ), находящейся в 500 м к югу от центра объекта «Укрытие». На стационарном пункте контроля №3 («Юг») расположенном на пересечении строительных координат: оси 52 и ряда А - 73 м. Отбор проб аэрозолей проведен с 15.11.2012 г. по 4.12.2012 г. в течение 19 дней.

Отбор проб. Отбор аэрозолей в приземном слое воздуха локальной зоны объекта «Укрытие» выполнен путем фильтрации воздуха АУ через двухслойную композицию, состоящую из: 1-ый слой ФПС110-0,2 и 2-ой слой ФПС20-1,2. Объем прокачанного воздуха составил 237 тыс. м³. Поскольку размеры первого и второго слоев различались, перед началом продувки их обрезали и надставили, подогнав под размер опорного каркаса АУ.

Метеоусловия в период испытания. Метеорологическую обстановку фиксировали по данным метеостанция «Чернобыль», расположенной примерно в 20 км от места отбора. Среднесуточная температура изменялась от – 1,3 °С (22 ноября) до + 8 °С (30 ноября). Суммарный объем осадков в виде мелкого морозящего дождя (17, 19, 25, 26, 30 ноября) составил 5,3 мм. 3 декабря после 12-00 пошел снег, продолжавшийся практически всю ночь. Утром 4 декабря при замене фильтра на территории промплощадки ОУ лежал 20 см слой снега. Несколько раз в утреннее время появлялся туман продолжительностью от 2 до 8 часов. Наиболее длительный туман стоял 27 ноября: начало 3-30, конец 14-50.

Подготовка фильтров к измерениям. Осмотр фильтра после окончания экспозиции показал, что у него нет видимых механических изменений. Из-за накопившейся пыли он

стал серым. Фильтр доставили 4 декабря в сектор ЯФМА ИПБ АЭС, где разделили на два исходных слоя и довели до воздушно-сухого состояния. Затем путем взвешивания определили массу пыли, накопленной на слоях. Материал ФПС-110-0,2 не удалось спрессовать вместе с полимерной подложкой. Поэтому, фильтровальный материал отделили от основы. После этого снятые волокна каждого слоя, для улучшения условий гамма-спектрометрических измерений спрессовали в таблетки диаметром 50 мм и высотой 20 мм.

Проведение гамма-спектрометрических измерений. Измерения состава и активности радионуклидов в отобранных пробах воздуха выполнены на поверенном, в установленном порядке, γ -спектрометрическом комплексе, состоящем из полупроводникового детектора GL2020R из сверхчистого германия (HpGe) с бериллиевым окном толщиной 500 мкм и 8192-канального амплитудного анализатора импульсов. Измерительный диапазон охватывает интервал энергий от 10 до 1400 кэВ. Детектор имеет разрешение 0,57 кэВ и 1,2 кэВ для энергий гамма-квантов 122 кэВ (γ -линия ^{57}Co) и 661,6 кэВ (γ -линия ^{137}Cs). Минимально измеряемая активность для фильтров, спрессованных в таблетки диаметром 50 мм, по γ -линии 59 кэВ ^{241}Am равна 0,03 Бк/пробу, а для ^{137}Cs – 0,4 Бк/пробу. В пробах радиоактивных аэрозолей идентифицировали и определяли активность техногенных радионуклидов ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{241}Am и естественных - ^7Be , ^{210}Pb , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{208}Tl .

Результаты испытания и обсуждения. По результатам измерений, с учетом объема прокачанного воздуха, определили объемную активность ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{241}Am , ^7Be , ^{210}Pb в приземном слое воздуха (табл. 1).

Таблица 1. Распределение объемной активности радионуклидов по слоям композитного фильтра

№ слоя	Объемная активность, \pm погрешность (P=0,95), Бк/м ³									
	^{154}Eu		^{137}Cs		^{241}Am		^7Be		^{210}Pb	
1	3,7E-06	8,3E-07	8,7E-04	1,7E-04	2,2E-05	4,3E-06	9,7E-04	2,1E-04	3,9E-04	7,7E-05
2	4,1E-07	2,7E-07	8,4E-05	1,8E-05	1,6E-06	3,6E-07	7,8E-04	1,6E-04	3,3E-04	6,6E-05
Сумма	4,1E-06	8,7E-07	9,5E-04	1,7E-04	2,3E-05	4,3E-06	1,8E-03	2,6E-04	7,3E-04	1,0E-04

В таблице 2 приведены результаты определения активности дочерних продуктов торона (^{212}Pb , ^{208}Tl) на момент остановки АУ, массы и массовой концентрации пыли, накопленной на каждом слое и суммарно на композитном фильтре.

Таблица 2. Распределение активности радионуклидов и пыли по слоям композитного фильтра

№ слоя	Активность \pm погр. (P=0,95), Бк/проба				Пыль	
	^{212}Pb		^{208}Tl		Масса, г	Концентрация, мг/м ³
1	55,8	13,4	12,5	5,6	2,7	0,0114
2	94,4	19,9	27,5	7,4	2,0	0,0086
Сумма	150,2	24,0	40,0	9,3	4,7	0,020

По данным, представленным в таблицах 1 и 2, рассчитаны распределения активности нуклидов и пыли на слоях композитного фильтра (таблица 3). Из приведенных данных следует, что радионуклиды чернобыльского генезиса ^{137}Cs , ^{241}Am и ^{154}Eu , в основном, сосредоточены на 1-ом слое фильтра. Следовательно, они имеют аэродинамические диаметры больше 1 мкм. Естественные радионуклиды – дочерние продукты торона ^{212}Pb и ^{208}Tl , преимущественно, осели на 2-ом слое фильтра, так как они связаны с субмикронными аэрозолями. Соотношение ^7Be и ^{210}Pb , так же имеющих

естественное происхождение, близко к распределению пыли между слоями композитного фильтра. Это объясняется, во-первых, метеоусловиями в период отбора проб аэрозолей, во-вторых, более длительным периодом полураспада ${}^7\text{Be}$ (54 сут.) и ${}^{210}\text{Pb}$ (22,4 год), чем дочерних продуктов торона (${}^{212}\text{Pb}$ (10,6 ч) и ${}^{208}\text{Tl}$) и временем экспозиции фильтра на АУ.

Таблица 3. Распределение радионуклидов (% актив.) и пыли (% мас.) между слоями композитного фильтра

№ слой	Материал	${}^{212}\text{Pb}$	${}^{208}\text{Tl}$	${}^7\text{Be}$	${}^{210}\text{Pb}$	${}^{137}\text{Cs}$	${}^{241}\text{Am}$	${}^{154}\text{Eu}$	Пыль
1	ФПС110-0,2	37,2	31,3	55,6	53,9	91,2	93,1	90,0	56,9
2	ФПС20-1,2	62,8	68,7	44,4	46,1	8,8	6,9	10,0	43,1

Выводы

Композитный фильтр, составленный из материалов ФПС-110-0,2 (первый слой) и ФПС-20-1,2 (второй слой), после окончания 19-суточного непрерывного отбора аэрозолей в локальной зоне объекта «Укрытие» ЧАЭС не имел видимых механических изменений, хорошо расслоился и полимерные волокна были успешно спрессованы для проведения гамма-спектрометрических измерений.

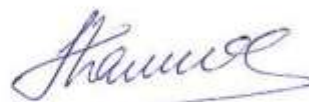
Распределение по слоям композитного фильтра ${}^{212}\text{Pb}$ и ${}^{208}\text{Tl}$ показало, что, несмотря на туманы и морозящие дожди, с прекращением осадков фильтрующие свойства быстро возвращались к исходным.

Установлено, что радионуклиды чернобыльского генезиса ${}^{137}\text{Cs}$, ${}^{241}\text{Am}$ и ${}^{154}\text{Eu}$ были уловлены материалом ФПС-110-0,2 с эффективностью 90 – 93 %. Естественные радионуклиды-продукты радиоактивного распада торона (${}^{208}\text{Tl}$ и ${}^{212}\text{Pb}$) уловлены этим же материалом с эффективностью около 35 %. Таким образом, испытанная фильтрующая композиция позволяет сепарировать радиоактивные аэрозоли в зависимости от размеров частиц-носителей.

Распределение радиоактивных аэрозолей по слоям испытанного композитного фильтра показало, что около 90 % радионуклидов чернобыльского генезиса находятся на носителях с активностным медианным аэродинамическим диаметром (АМАД) более 1 мкм.

Испытания показали, что аналитический фильтр ФПС-110-0,2 улавливает большое количество атмосферной пыли, тем самым эффективно выполняет роль предфильтра и увеличивает срок эксплуатации тонковолокнистых материалов, в частности ФПС-20-1,2.

Заведующий сектором
ядерно-физических методов анализов
ОЯРБ ИПБ АЭС НАН Украины



А. К. Калиновский

Главный научный сотрудник
лаборатории аэрозолей
ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»



Б. И. Огородников