

ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ФИЛЬТР НА ОСНОВЕ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СРЕД ОТ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ

© Е. А. Новожилова, А. А. Малыгин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
E-mail: puhmicronecrokilldozer@gmail.com

Поступила в Редакцию 10 октября 2022 г.

После доработки 8 ноября 2022 г.

Принята к публикации 2 декабря 2022 г.

Синтезированы гибридные электретные материалы с повышенной термостабильностью поверхностного заряда на основе пленок политетрафторэтилена, обработанных парами оксохлорида ванадия и воды. Предложена и испытана модель электретного фильтра для очистки воздуха от твердых частиц с использованием модифицированной и исходной пленки политетрафторэтилена. Проведены сравнительные испытания пленки политетрафторэтилена с ванадийоксидными структурами на поверхности и немодифицированного полимера в качестве фильтрующих материалов. Показано, что присутствие в составе политетрафторэтилена ванадийоксидных структур позволяет повысить эффективность и пылеемкость электретного воздушного фильтра на его основе более чем на 90%.

Ключевые слова: политетрафторэтилен; химическое модифицирование; молекулярное наслаивание; ванадийсодержащие структуры; электретные свойства; электретный фильтр; наночастицы; пыль
DOI: 10.31857/S0044461822080151; EDN: NYHVVP

Очистка технологических газовых сред, атмосферы производственных помещений, в первую очередь гермозон в микроэлектронике, от пылевидных, в том числе наноразмерных частиц является практически важной задачей. С этой целью используют различные виды фильтрующих материалов (мембраны органические, неорганические, гибридные).

Полимерные электреты являются одним из достаточно новых объектов материаловедения и находят применение в различных областях, одной из которых является производство на их основе электретных фильтров для очистки газовых сред от твердых частиц [1, 2]. Перспективность применения таких фильтров обусловлена увеличенным сроком их эксплуатации и относительной легкостью регенерации фильтрующего полимерного материала.

Главным параметром, определяющим перспективность использования того или иного полимерного материала в качестве электретного фильтра, является

термостабильность его электретного заряда. Ранее проведенные исследования показали, что модифицирование различных пленочных полимерных материалов с использованием метода молекулярного наслаивания оксидными структурами ванадия, титана, фосфора и их сочетаниями позволяет в широких пределах регулировать электретные свойства полимеров. Данную информацию можно найти в работах А. А. Рычкова в этом журнале за 2004 и 2007 г. (см., например, [3]). При этом наибольшей термостабильностью поверхностного заряда обладают пленки политетрафторэтилена, модифицированного парами оксохлорида ванадия и воды [4].

Цель работы — синтез ванадийоксидных структур на поверхности пленки политетрафторэтилена и оценка характеристик созданного электрофильтра на основе полученного гибридного органо-неорганического материала в процессе очистки воздушных потоков от частиц пыли.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали пленки политетрафторэтилена марки FP30-FM-000150 (Goodfellow Corporation) толщиной 13 мкм с напыленным слоем алюминия с одной стороны. На поверхности пленок были синтезированы ванадийсодержащие структуры путем обработки полимера парами VOCl_3 (ос.ч., АО «Ленреактив») и дистиллированной H_2O , которую получали с применением дистиллятора ДЭ-4-2М (ОАО «Медоборудование»).

Синтез проводили в реакторе проточного типа при температуре 100°C . Пленки политетрафторэтилена помещали в реактор, где в токе сухого воздуха (влажность $<100 \text{ мг}\cdot\text{м}^{-3}$) физически сорбированная вода и прочие загрязнения удалялись с поверхности полимерных матриц. Затем в реактор в токе осушенного газа-носителя (воздух) подавали пары VOCl_3 . После прекращения подачи реагента реактор продували сухим воздухом для удаления избытка реагента и побочных продуктов реакции. Далее в реактор в потоке газа-носителя подавали пары воды. После завершения парофазного гидролиза из реактора осушенным газом-носителем удаляли избыток паров воды и побочные продукты реакции.

Формирование электретного заряда на поверхности исходной и модифицированной пленок политетрафторэтилена производили с использованием установки коронного разряда с тремя электродами: катодом, анодом и управляющим сетчатым электродом между ними [5]. Образцы заряжали до начального поверхностного потенциала $V_0 = +215 \text{ В}$.

Исследование электретных свойств образцов проводили методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала, подробно описанным в работе [5]. Заряженные пленки помещали на металлическую пластину и производили их нагрев с постоянной скоростью $8.15 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$. Над образцами располагался измерительный электрод, экранированный металлическим вращающимся диском с отверстиями. Для регистрации изменения поверхностного потенциала пленок при изменении температуры использовали метод динамического конденсатора. Емкость между измерительным электродом и заряженной поверхностью электрета модулировали при помощи указанного диска [5]. Стабильность электретного состояния образцов политетрафторэтилена оценивали по температуре, при которой потенциал поверхности образцов снижался на 50% по сравнению с начальным потенциалом (T^{**} — температура полуспада заряда).

Электретный фильтр для кондиционирования воздуха состоял из диэлектрического корпуса 2, фильтрующей ячейки 7 и держателя фильтрующей ячейки, выполненного из непроводящего материала (см. рисунок). Фильтрующая ячейка состояла из двух пленок политетрафторэтилена 9, предварительно заряженных в положительном коронном разряде. Полимерные пленки были закреплены в алюминиевых разъемных кольцах 8 и расположены друг напротив друга в держателе таким образом, чтобы заряженная поверхность фильтрующего материала была обращена к воздушному потоку. Искусственную запыленность воздуха создавали с помощью аэросила марки А-175 (АО «Ленреактив») с диаметром частиц $\delta = 10\text{--}40 \text{ нм}$.

Испытания электретного воздушного фильтра проводили в соответствии с методикой испытания фильтров и фильтрующих материалов, применяемых для очистки приточного воздуха в системах вентиляции и кондиционирования.*

Эксплуатационные характеристики электретного ванадийсодержащего материала оценивали следу-

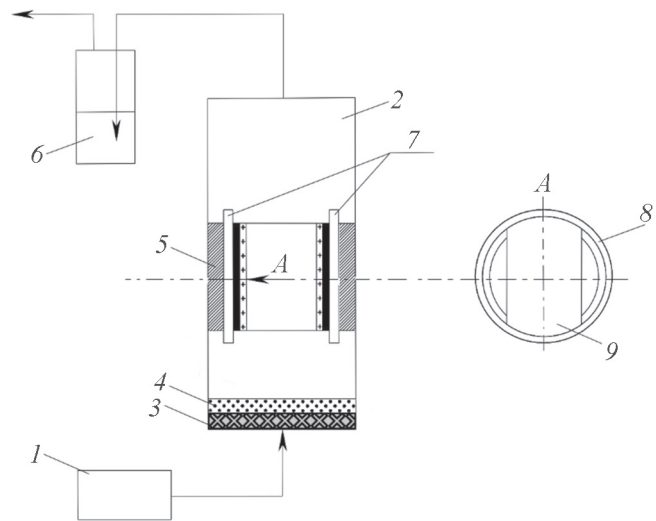


Схема установки для испытаний электретного воздушного фильтра.

- 1 — компрессор, 2 — корпус фильтра, 3 — стеклоткань, 4 — аэросил, 5 — держатель электретного фильтра, 6 — барботер, 7 — фильтрующая ячейка, 8 — алюминиевые разъемные кольца, 9 — фильтрующий материал; А — фильтрующая ячейка, вид сбоку.

* Методика испытания фильтров и фильтрующих материалов, применяемых для очистки приточного воздуха в системах вентиляции и кондиционирования (отраслевая) / Разраб. ВНИИКОИДВЕНТМАШ, утв. В. П. Ксенофонтов. М., 1974.

щим образом: слой пылевых частиц 4 располагали в нижней части корпуса фильтра под фильтрующей ячейкой (см. рисунок). Для проведения ускоренных испытаний начальную концентрацию пыли в воздухе увеличили по сравнению с рекомендуемой. Во избежание попадания частиц аэросила в воздухопровод нижняя часть корпуса фильтра была проложена стеклотканью 3. Подачу воздуха в электретный фильтр и распыление аэросила осуществляли с помощью компрессора 1, избыток пылевых частиц на выходе из корпуса фильтра улавливался с помощью барботера с водой 6. Продувку электретного фильтра прекращали, когда все частицы пыли оседали на фильтрующем материале или были уловлены в барботере с водой. Характеристики фильтра представлены в табл. 1.

Пленки исходного и ванадийсодержащего политетрафторэтилена взвешивали на аналитических весах AW-220 (Shimadzu Corporation) до и после каждого испытания, затем вычисляли массу пыли, уловленной фильтрующим материалом. Расчет степени очистки воздуха в фильтре (эффективности фильтра) проводили по формуле

$$\eta = \frac{G_y}{G_n} \cdot 100, \quad (1)$$

где G_y — масса пыли, уловленной фильтрующим материалом (г); G_n — масса пыли, поступившей на фильтр (г).

Пылеемкость фильтра определяли по формуле

$$\Pi = \frac{G_y}{S_\phi}, \quad (2)$$

где G_y — масса пыли, уловленной фильтрующим материалом (г); S_ϕ — площадь фильтрующей поверхности (м^2).

Для расчета эффективности и пылеемкости фильтра использовали среднее значение массы уловленных частиц в пяти параллельных экспериментах. Среднеквадратичное отклонение измерений массы уловленной пыли для всех образцов составляло не более 0.008 г.

Обсуждение результатов

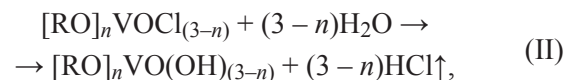
Согласно литературным данным [6], на поверхности полимерной матрицы присутствуют реакционноспособные группы, например гидроксильные, которые могут вступать в реакцию с парами оксохлорида ванадия(V). В общем виде схемы реакций, протекающих на поверхности политетрафторэтилена при последовательной обработке парами оксохлори-

Таблица 1

Основные характеристики экспериментальной модели электретного фильтра на основе ванадийсодержащей пленки политетрафторэтилена

| Характеристика | Значение |
|---|--|
| Объем электретного фильтра V_ϕ | $5.0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ |
| Площадь фильтрующей поверхности S_ϕ | $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ |
| Площадь сечения воздухопровода S_B | $7.5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ |
| Расход воздуха, поступающего на фильтр, Q_B | $6.0 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ |
| Воздушная нагрузка на фильтр W_ϕ | $30.8 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ |
| Начальная концентрация пылевых частиц в воздухе c_n | $200 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$ |

да ванадия и воды, можно представить следующим образом:



где R — элементарное звено цепи полимерного материала.

Согласно данным о химическом составе немодифицированного политетрафторэтилена [7], содержание кислорода на поверхности полимера крайне мало. Предположительно, низкое содержание элементного кислорода и соответственно наличие небольшого количества гидроксильных групп на поверхности политетрафторэтилена обусловлены высокой химической стойкостью полимера. Поверхность модифицированного ванадийсодержащими группами полимера характеризуется атомным отношением кислорода к ванадию O/V = 3.7/1, которое согласуется с данными, представленными в работе [4].

Обработка пленок политетрафторэтилена парами VOCl_3 и воды привела к существенной стабилизации электретного заряда полимера — T^{**} образца ванадийсодержащего политетрафторэтилена увеличилась с 99 для исходного до 225°C для модифицированного образца. Привитые функциональные группы способствуют более эффективному удержанию электретного заряда за счет высокой энергии активации ловушек, связанных с такими группами, по сравнению с энергетическими характеристиками ловушек (например, гидроксильные группы, дефекты поверхности, физически адсорбированная вода) на поверхности исходной пленки политетрафторэтилена.

Таблица 2

Результаты испытаний эффективности и пылеемкости экспериментальной модели электретного фильтра

| Фильтрующий материал | Масса уловленной пыли G_y , г | Эффективность фильтра η , % | Пылеемкость фильтра П, $г \cdot м^{-2}$ |
|---|---------------------------------|----------------------------------|---|
| Немодифицированный политетрафторэтилен (ПТФЭ _{исх}) | 0.0142 ± 0.008 | 14.2 | 7.3 |
| Политетрафторэтилен, модифицированный ванадийсодержащими структурами (ПТФЭ-V) | 0.0276 ± 0.004 | 27.6 | 14.2 |

Использование пленки, модифицированной ванадийоксидными структурами, вместо исходного политетрафторэтилена в условиях ускоренных испытаний позволило повысить эффективность электретного фильтра и его пылеемкость практически в 2 раза (табл. 2).

В процессе работы электретного фильтра заряженные частицы пыли, попадая в электрическое поле, создаваемое фильтрующей ячейкой, притягиваются к электретным пленкам и удерживаются ими. При одинаковом начальном потенциале поверхности немодифицированный политетрафторэтилен обладает худшими характеристиками в качестве фильтрующего материала по сравнению с ванадийсодержащим образцом, что обусловлено более высокой стабильностью электретного состояния последнего.

Исследования, проведенные авторами работы [4], показали, что релаксация электретного заряда, удерживаемого ванадийсодержащими ловушками, требует больше энергии, чем необходимо для того же процесса, протекающего на центрах захвата заряда исходного полимера. Можно предположить, что релаксация электретного заряда немодифицированного политетрафторэтилена при взаимодействии с частицами загрязнений происходит быстрее, чем на поверхности ванадийсодержащего образца. Регенерация фильтрующих материалов такого типа может осуществляться путем механического удаления загрязняющих частиц с поверхности электретных пленок с последующей обработкой материалов этиловым или изопропиловым спиртом. После очистки поверхности от частиц пыли пленки снова возможно электретировать и использовать в фильтрующей ячейке предложенного фильтра.

Можно полагать, что использование в качестве фильтрующего материала волокнистых полимеров взамен пленочных позволит повысить эффективность фильтров ввиду увеличения удельной поверхности фильтрующего элемента. Поэтому в дальнейшем целесообразна разработка электретного фильтра для

кондиционирования воздуха с использованием в качестве фильтрующего элемента волокнистого политетрафторэтилена, модифицированного ванадийсодержащими структурами.

Выводы

Повышенная термостабильность электретного заряда пленки ванадийсодержащего политетрафторэтилена по сравнению с немодифицированным полимером позволяет более эффективно удерживать пылевые частицы, содержащиеся в воздушной среде. Использование образца ванадийсодержащего политетрафторэтилена в качестве фильтрующего материала электретного воздушного фильтра способствует повышению эффективности фильтра более чем на 90% и позволяет увеличить его пылеемкость практически в 2 раза.

Финансирование работы

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке ООО «Ботлихский радиозавод», выполняющего работы в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства (Соглашение с Минобрнауки России № 075-11-2021-037).

Конфликт интересов

Е. А. Новожилова заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье. А. А. Малыгин является заместителем главного редактора Журнала прикладной химии.

Информация об авторах

Новожилова Елена Анатольевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9084-7683>

Малыгин Анатолий Алексеевич, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1818-7761>

Список литературы

- [1] *Van Turnnhout J., Adamse J. W. C., Hoeneveld W. J.* Electret filters for high-efficiency and high-flow air cleaning // *J. Electrostat.* 1980. V. 8. N 4. P. 369–379. [https://doi.org/10.1016/0304-3886\(80\)90057-1](https://doi.org/10.1016/0304-3886(80)90057-1)
- [2] *Басманов П. И., Кириченко В. Н., Филатов Ю. Н., Юров Ю. Л.* Высокоэффективная очистка газов от аэрозолей фильтрами Петрянова. М.: Наука, 2002. С. 76–99.
- [3] *Рычков А. А., Малыгин А. А., Трифонов С. А., Рычков Д. А.* Влияние химического модифицирования поверхности политетрафторэтилена на его электретные свойства // *ЖПХ.* 2004. Т. 77. № 2. С. 280–284 [*Rychkov A. A., Malygin A. A., Trifonov S. A., Rychkov D. A.* Influence of chemical modification of the surface on the electret properties of polytetrafluoroethylene // *Russ. J. Appl. Chem.* 2004. V. 77. N 2. P. 276–280. <https://doi.org/10.1023/B:RJAS.0000030366.96644.2c>].
- [4] *Новожилова Е. А., Малыгин А. А., Рычков А. А., Кузнецов А. Е.* Электретные материалы на основе фторполимеров, модифицированных ванадий- и фосфорсодержащими структурами // *ЖПХ.* 2021. Т. 94. № 6. С. 767–777. <https://doi.org/10.31857/S0044461821060116> [*Novozhilova E. A., Malygin A. A., Rychkov A. A., Kuznetsov A. E.* Electret materials based on fluoropolymers modified with vanadium- and phosphorus-containing structures // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. N 6. P. 777–786. <https://doi.org/10.1134/S1070427221060112>].
- [5] *Рычков А. А., Бойцов В. Г.* Электретный эффект в структурах полимер-металл. СПб: РГПУ, 2000. С. 50–75.
- [6] *Дьякова А. К., Трифонов С. А., Соснов Е. А., Малыгин А. А.* Влияние химического модифицирования на структурно-энергетические характеристики поверхности пленок полиэтилена и поливинилхлорида // *ЖПХ.* 2009. Т. 82. № 4. С. 628–634 [*D'yakova A. K., Trifonov S. A., Sosnov E. A., Malygin A. A.* Effect of chemical modification on structural and energy characteristics of the surface of polyethylene and polyvinyl chloride films // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. V. 82. N 4. P. 622–629. <https://doi.org/10.1134/S107042720904017X>].
- [7] *Штанский Д. В., Глушанкова Н. А., Кирюханцев-Корнеев Ф. В., Шевейко А. Н., Сигарев А. А.* Сравнительное исследование структуры и цитотоксичности политетрафторэтилена после ионного травления и ионной имплантации // *ФТТ.* 2011. Т. 53. № 3. С. 593–597 [*Shtansky D. V., Kiryukhantsev-Korneev F. V., Sheveiko A. N., Glushankova N. A., Sigarev A. A.* A comparative study of the structure and cytotoxicity of polytetrafluoroethylene after ion etching and ion implantation // *Phys. Solid State.* 2011. V. 53. N 3. P. 638–642. <https://doi.org/10.1134/S1063783411030280>].