

*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

***АВТОРЕФЕРАТ***

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательском физико-химическом институте имени Л.Я. Карпова»

Научный руководитель: **Филатов Юрий Николаевич**  
доктор химических наук профессор

Официальные  
оппоненты: **Люсова Людмила Ромуальдовна**  
доктор технических наук профессор заведующий  
кафедрой Химии и технологии переработки  
эластомеров ФГБОУ ВПО «Московский  
государственный университет тонких химических  
технологий имени М. В. Ломоносова»

**Кузнецов Александр Алексеевич**  
доктор химических наук заведующий лабораторией  
термостойких термопластов Института синтетических  
полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Российской академии наук.

Ведущая организация: Открытое акционерное общество  
«Электростальское научно-производственное  
объединение «Неорганика»

Защита диссертации состоится «22» апреля 2014 года в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 при Московском государственном университете дизайна и технологии по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии».

Автореферат разослан «\_\_\_» марта 2014 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Алексян К.Г.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 и минимальный коксовый остаток; высокая эффективность отбора частиц в широком диапазоне их размеров; высокая пылеемкость; 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, продолжилась 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/м<sup>2</sup> и пылеемкого слоя, состоящего из волокон со средним диаметром 12 мкм с поверхностной плотностью 35 г/м<sup>2</sup>.

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. Курчатова; 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 нанокпозиционные 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.

**Личный вклад автора.** Выносимые на защиту результаты получены автором самостоятельно. Участие соавторов по публикациям сводится к методическим консультациям и содействию в получении экспериментальных результатов испытаний в условиях реальной эксплуатации аналитических фильтрующих материалов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, главы «объекты и методы исследования», экспериментальной части, включающей шесть глав, выводов, библиографического списка, приложений.

Работа изложена на 207 страницах машинописного текста, содержит 23 таблицы, 96 рисунков, 3 приложения на 52 страницах. Список литературы включает 93 наименования.

**Объекты и методы исследования.** Основными объектами исследования являлись растворы полистирола и полиметилметакрилата промышленных марок в органических растворителях и их смесях, а также волокна и волокнистые материалы, полученные на основе этих полимеров.

Исследования свойств растворов проводили следующими методами: измерение характеристической вязкости на вискозиметре Оствальда, измерение динамической вязкости полимерных растворов на вискозиметре Брукфильда и измерение электропроводности полимерных растворов с помощью кондуктометра Эксперт-002. Влияние свойств системы полимер-растворитель и параметров процесса электроформования на конечный диаметр волокон и структуру фильтрующего материала исследовали методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. Для исследования температурных зависимостей скоростей терморазложения использовали метод термодесорбционной масс-спектропии (ТДМС) и термогравиметрического анализа.

Получение опытных образцов полимерного волокнистого фильтрующего материала проведено на однокапиллярной лабораторной установке электроформования. Нарботка опытной партии композиционного полимерного волокнистого фильтрующего материала проведена на установке электроформования барабанного типа.

Исследования потерь при озолении целевых радионуклидов в модельных условиях проводили методом масс-спектрометрии с атомизацией пробы в индуктивно-связной плазме.

Для исследования фильтрующих свойств разрабатываемых полимерных

волоконистых материалов применяли стенд на основе тестера фильтров TSI модель 3160 и измерительный комплекс фильтрующих материалов 4-5000.

Испытания разработанных полимерных волоконистых фильтрующих материалов в условиях реальной эксплуатации проводились на воздухофильтрующих установках типа «Тайфун» (Россия), «Вьюга» (Россия) и «Snow White» (Финляндия) с последующим измерением отобранных проб на спектрометре гамма-излучения.

Достоверность полученных результатов, приведенных в диссертационной работе, базируется на применении современных методов исследования и применении высокоточных приборов для регулирования параметров исследуемого процесса, а также использовании математико-статистических методов обработки результатов.

### **Основное содержание работы**

Во введении и литературном обзоре обоснована актуальность диссертации, сформулирована цель работы, пути её реализации, научная новизна и практическая значимость.

Исходя из анализа литературных данных, для создания полимерных волоконистых фильтрующих материалов с пониженной температурой деструкции для мониторинга атмосферы были выбраны полистирол ПСМ-118 ( $M_w = 224000$  г/моль,  $M_w/M_n=2,12$ ), ПСМ-115 ( $M_w = 251000$  г/моль,  $M_w/M_n=5,15$ ) и полиметилметакрилат Дакрил-61 ( $M_w = 96000$  г/моль,  $M_w/M_n=1,96$ ) промышленных марок. Полистирол и полиметилметакрилат имеют температуру озолоения порядка 340-370°C и коксовый остаток равный 0%.

В качестве метода переработки полимеров в полимерные волоконистые материалы было выбрано электроформование. Электрокапиллярным способом можно получать волокна наноразмеров, а электроцентробежный способ позволяет добиться значительного повышения производительности процесса получения полимерных волоконистых материалов с большим диаметром волокон.

### **Исследование влияния основных параметров процесса электроформования на диаметр волокон**

Исследование зависимости диаметра волокон от параметров процесса электроформования и свойств формовочных растворов осуществлялось на однокапиллярной лабораторной установке электроформования.

Для исследования зависимости диаметра волокна от вязкости и от объемного расхода полимерного раствора электропроводность раствора и напряженность электростатического поля поддерживались постоянными. Напряженность поля регулировали изменением расстояния между осадительным электродом и капилляром (инжектором), а также изменением подаваемого на раствор полимера напряжения. В качестве электролитических добавок, регулирующих электропроводность, использовали тетра-н-бутиламмониййодид  $[CH_3(CH_2)_4NJ]$  и хлорид лития (LiCl).

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

Для получения материалов из нановолокон полистирола и

полиметилметакрилата использовали следующие растворители и добавки: циклогексанон (ЦГН), бутилацетат (БА), N,N'-диметилформамид (ДМФА), толуол (Т), обладающие повышенной температурой кипения.

Диапазоны вязкостей, диапазоны объемных расходов полимерных растворов и электропроводности, при которых исследовали получение микро- и нановолокон полистирола и полиметилметакрилата в указанных растворителях, представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Свойства систем полимер-растворитель и параметры процесса электроформования (ЭФВ-процесса)

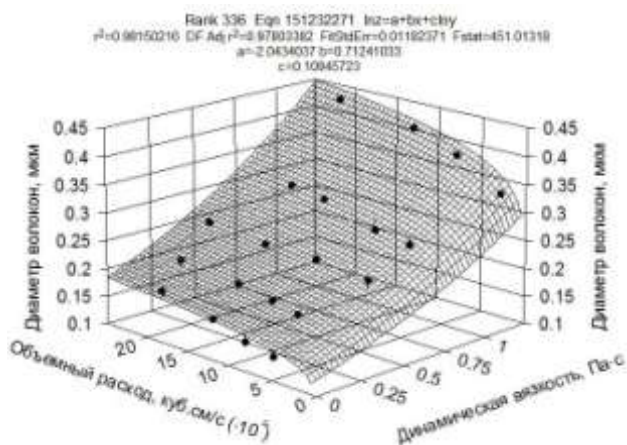
Растворитель или смесь растворителей	Диапазон вязкостей, Па·с	Диапазон объемных расходов, см <sup>3</sup> /с	Диапазон электропроводностей, См/см	Напряжение, кВТ	Расстояние между электродами, мм
<b>Полистирол ПСМ-118</b>					
ДХЭ	0,18 – 0,63	$0,5 \cdot 10^{-3} - 8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-6} - 1,1 \cdot 10^{-5}$	20 – 100	100 – 300
ЭА	0,16 – 0,58	$1,0 \cdot 10^{-3} - 9,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-5}$	20 – 100	100 – 300
ЦГН	0,50 – 1,39	$1,4 \cdot 10^{-4} - 7,6 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-6} - 8,0 \cdot 10^{-5}$	10 – 70	60 – 300
БА/ДМФА (80/20 масс. %)	0,12 – 0,37	$4,5 \cdot 10^{-4} - 9,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5} - 3,0 \cdot 10^{-5}$	10 – 60	40 - 300
ДМФА/Т (80/20 масс. %)	0,01 – 0,30	$4,0 \cdot 10^{-6} - 9,0 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-4}$	10 – 60	40 - 300
<b>Полистирол ПСМ -115</b>					
ДХЭ	0,20 – 1,20	$1,0 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-6} - 1,1 \cdot 10^{-5}$	20 – 100	100 – 300
ЭА	0,15 – 0,80	$1,5 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-5}$	20 – 100	100 – 300
ЦГН	0,69 – 2,70	$2,0 \cdot 10^{-4} - 1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5} - 1,4 \cdot 10^{-5}$	10 – 70	60 – 300
БА/ДМФА (80/20 масс. %)	0,16 – 0,43	$6,7 \cdot 10^{-4} - 1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-5} - 4,2 \cdot 10^{-5}$	10 – 60	40 - 300
ДМФА/Т (80/20 масс. %)	0,03 – 0,60	$3,0 \cdot 10^{-6} - 6,5 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5} - 1,5 \cdot 10^{-4}$	10 – 60	40 - 300
<b>Полиметилметакрилат Дакрил-61</b>					
ДХЭ	0,20 – 2,20	$1,0 \cdot 10^{-3} - 1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-5}$	20 – 100	100 – 300
ЭА	0,15 – 0,70	$2,0 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-6} - 1,3 \cdot 10^{-5}$	20 – 100	100 – 300
ЦГН	0,33 – 1,30	$2,9 \cdot 10^{-4} - 1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-5} - 3,8 \cdot 10^{-5}$	10 – 70	60 – 300
БА/ДМФА (80/20 масс. %)	0,07 – 0,51	$6,0 \cdot 10^{-5} - 4,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5} - 9,1 \cdot 10^{-5}$	10 – 60	40 - 300
ДМФА/Т (80/20 масс. %)	0,01 – 0,30	$4,0 \cdot 10^{-6} - 8,0 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-5} - 3,0 \cdot 10^{-4}$	10 – 60	40 - 300

Проведенные исследования показали, что у растворов на основе полистирола динамическая вязкость зависит от молекулярно-массового распределения полимера. Для полистирола марки ПСМ-115 динамическая вязкость раствора выше, чем для раствора полистирола марки ПСМ-118 в одном и том же растворителе, хотя среднемассовая молекулярная масса у этих полистиролов практически одинакова. В то же время молекулярно-массовое распределение 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 и в свою очередь к повышению диаметра волокон при формовании. На основании проведенных исследований зависимости диаметра волокон от параметров систем полимер-растворитель и процесса электроформования были выбраны рецептуры формовочных растворов для

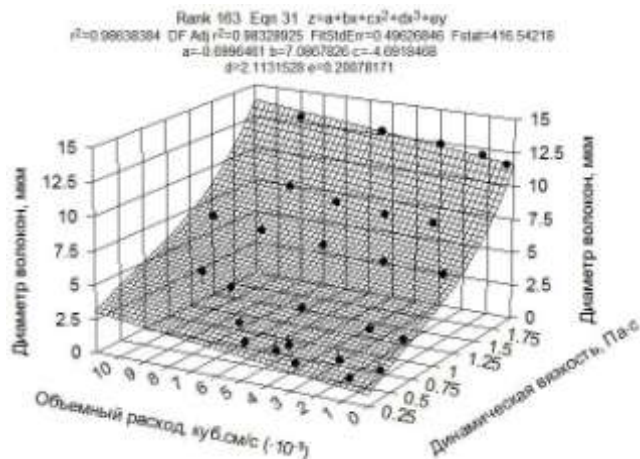


получения волокнистых материалов со средними диаметрами волокон 150 нм, 500 нм, 1,5 мкм, 3,0 мкм и 12 мкм.

Для исследованных систем полимер-растворитель с помощью программы Table Curve 3D v4.0 были построены поверхности, описывающие влияние вязкости раствора и его объемного расхода на диаметр получаемых волокон при постоянной электропроводности раствора и напряженности поля. Построенные поверхности позволяют проводить оптимизацию динамической вязкости и объемного расхода раствора для получения волокон требуемого диаметра. На рисунке 1 представлены примеры поверхности для систем ПСМ-118 в смеси растворителей N,N'-диметилформамида и толуола (80/20 масс. %), а также для системы Дакрил-61 в 1,2-дихлорэтане.



а – ПСМ-118 в смеси растворителей N,N'-диметилформамида и толуола (80/20 масс. %)



б – Дакрил-61 в 1,2-дихлорэтане

Рисунок 1 – Зависимость диаметра волокон от вязкости и объемного расхода полимерного раствора

Для всех исследованных полимерных растворов с ростом вязкости и объемного расхода диаметр волокон возрастал, что полностью соответствует теории и практике процесса электроформования. При уменьшении вязкости растворов ниже определенного значения однородность волокон нарушалась, в волокнистой структуре появлялись полимерные вкрапления в виде капель и «груш».

В ходе проведенных исследований выбраны режимы процесса электроформования и рецептуры полимерных растворов, представленные в таблице 2.

Таблица 2 - Режимы процесса электроформования и параметры полимерных растворов

Полимер	Растворитель	Концентрация, %	Вязкость, Па·с	Объемный расход, см <sup>3</sup> /с	Электропроводность, См/см
150 нм					
ПСМ-118	ДМФА/Т (80/20 масс. %)	9	0,012	8,3·10 <sup>-5</sup>	1,0·10 <sup>-4</sup>
Дакрил-61	ДМФА/Т (80/20 масс. %)	10	0,018	7,5·10 <sup>-5</sup>	1,0·10 <sup>-4</sup>

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'-диметилформаид (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	0,30	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$
полиметил метакрилат Дакрил-61	1,2-дихлорэтан	15	0,50	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$
12 мкм					
полистирол ПСМ-115	1,2-дихлорэтан	22	1,10	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
полиметил метакрилат Дакрил-61	1,2-дихлорэтан	24	2,00	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$

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.

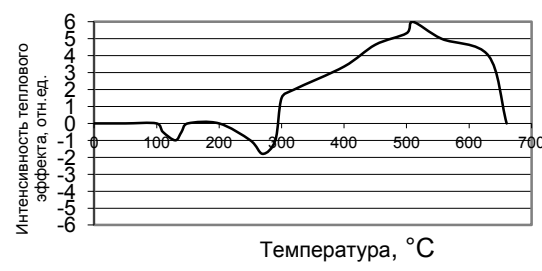
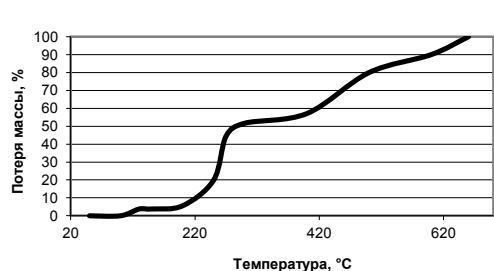
### **Исследование процесса термодеструкции фильтрующих волокнистых материалов**

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

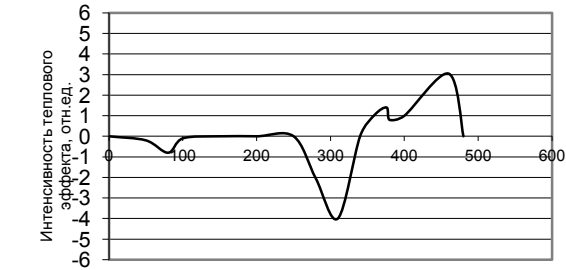
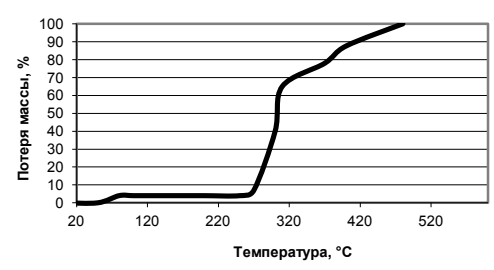
Были получены термогравиметрические интегральные кривые, приведенные на рисунке 2, показывающие процесс деструкции волокон полимера на воздухе при его равномерном нагревании с заданной скоростью 10 °С/мин. Кроме того, на том же рисунке приведена кривая дифференциального термического анализа для определения теплового эффекта, происходящего в результате различных структурных изменений при соответствующих температурах.

В образцах волокнистого материала из хлорированного поливинилхлорида (рисунок 2а) наблюдается два эндотермических эффекта с потерей массы: первый слабый при температуре 130°С (3,8%) и второй интенсивный при 270°С (67,9%). Далее присутствует размытый экзотермический эффект в интервале температур 320-660°С с потерей массы 32,1%. Полная потеря массы образца происходит при температуре 660°С. В образцах волокнистого материала из диацетата целлюлозы (рисунок 2б) наблюдается два эндотермических эффекта (оба с потерей массы): первый слабый при температуре 80°С (4,0%) и второй интенсивный при 310°С (74,0%). Далее присутствуют 2 экзотермических эффекта (оба с потерей массы): довольно острый при 370°С и размытый в области 460°С (суммарная потеря массы 22%). Полная потеря массы образца происходит при температуре 460°С. У волокнистого материала из полистирола (рисунок 2в) наблюдается два эндотермических эффекта при температурах 330°С и 380°С с потерей массы образцом 36% и 64% соответственно. Полная потеря массы

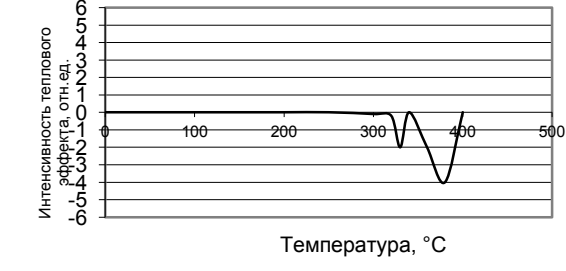
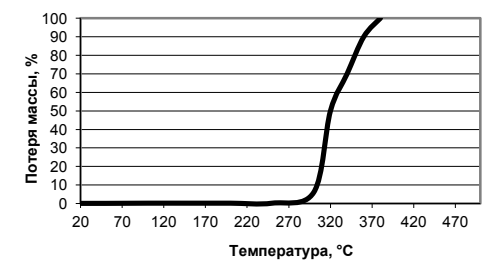
образца происходит при температуре 380°C. У волокнистого материала из полиметилметакрилата (рисунок 2г) наблюдается один эндотермический эффект при температуре 380°C с потерей массы образцом 100%, обусловленный полной деструкцией полиметилметакрилата.



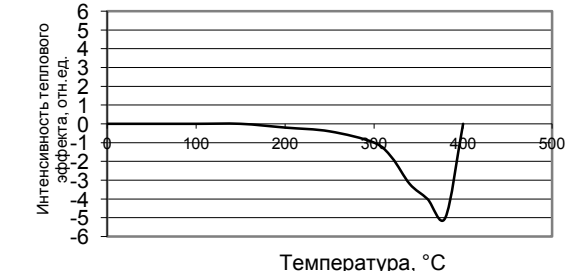
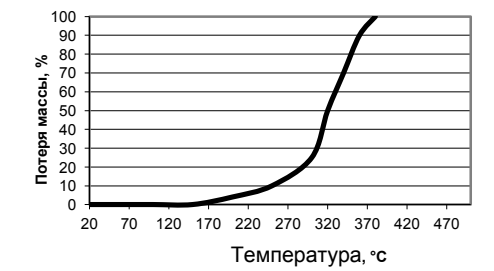
а) Волокнистый материал из хлорированного поливинилхлорида



б) Волокнистый материал из диацетата целлюлозы



в) Волокнистый материал из полистирола



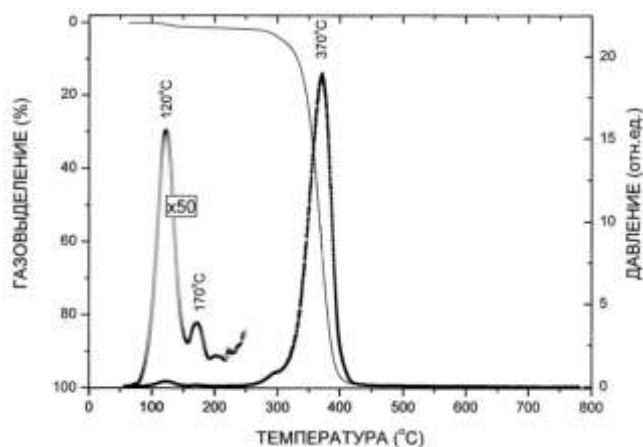
г) Волокнистый материал из полиметилметакрилата

Рисунок 2 - Зависимость потери массы и интенсивности тепловых эффектов полимерных волокнистых материалов от температуры при скорости нагрева 10 град./мин

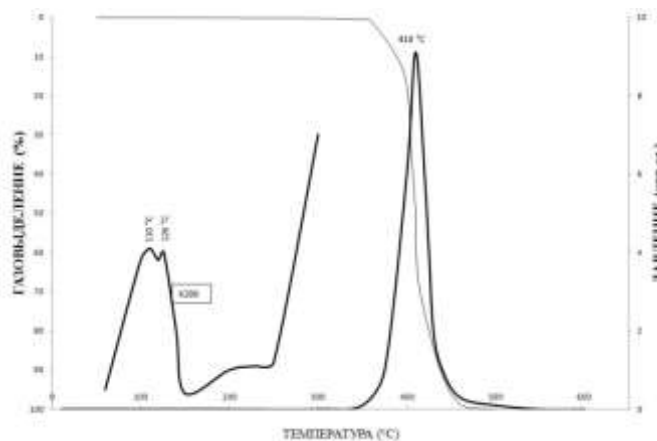
Таким образом, экспериментально показано, что полимерные волокнистые материалы на основе полистирола и полиметилметакрилата имеют температуру озоления 380 °C на воздухе. Для сравнения, соответствующие полимеры в блоке имеют температуру озоления 340-370 °C.

Также был исследован процесс терморазложения полимерных волокнистых материалов с помощью термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС), основанной на анализе состава летучих продуктов при программированном нагреве образца в вакууме со скоростью 5 °С /мин.

На рисунке 3а представлены температурные зависимости скорости разложения полимерных волокнистых структур полиметилметакрилата (ПММА) - давление летучих продуктов и рассчитанного общего количества выделившихся газов (аналог кривой потери массы в термогравиметрии). Наблюдаются несколько областей газовой выделения. Основной процесс терморазложения наблюдается в интервале 350-400 °С (максимум пика – 370 °С, полуширина – 40 °С).



а - полимерная волокнистая структура полиметилметакрилата Дакрил-61



б - полимерная волокнистая структура полистирола ПСМ-115

Рисунок 3 - Температурные зависимости скорости газовой выделения (давления) и количества выделившихся летучих продуктов при вакуумном пиролизе полимерных волокнистых структур

Данные масс-спектрометрического анализа свидетельствуют о том, что полимерные волокнистые материалы на основе полиметилметакрилата разлагаются в вакууме с образованием мономера (метилметакрилата) при температурах 300-400°С. Максимальная скорость газовой выделения при нагреве со скоростью 5 °С /мин наблюдается при температуре 370 °С. В области низких температур (до 200 °С) выделяется смесь ди-, три- и тетрагидрохлорэтанов. Общее количество этих веществ составляет около 1% от общего количества летучих продуктов, выделяющихся при полном пиролизе полиметилметакрилатных волокнистых материалов. Это объясняется наличием остаточного растворителя в материале. В интервале 200-250 °С дополнительно наблюдается очень слабая десорбция продуктов, предположительно содержащих СН<sub>3</sub>I-группы. Это показывает на присутствие электролитической добавки тетра-н-бутиламмониййодида в полимерном волокнистом материале.

Температурный профиль полного давления продуктов пиролиза полимерных волокнистых структур полистирола (ПС) и кривая общего количества выделившихся газов приведены на рисунке 3б. Основной пик газовой выделения с полушириной 27 °С расположен вблизи 410 °С.

Полимерные волокнистые материалы на основе полистирола разлагаются в

вакууме с образованием мономера (стирола) при температурах 380-420 °С. Максимальная скорость газовой выделенной при нагреве со скоростью 5°С/мин наблюдается при температуре 410 °С. В области низких температур (до 200 °С) выделяется небольшое количество органических соединений. Общее количество этих веществ составляет около 1% от общего количества летучих продуктов, выделяющихся при полном пиролизе полистирольного волокнистого материала. Это объясняется остаточным содержанием в материале растворителя. В интервале 200-250°С дополнительно наблюдается слабая десорбция продуктов, предположительно содержащих СН<sub>3</sub>I-группы, что соответствует электролитической добавке тетра-н-бутиламмонийиодида. В области свыше 410 °С основными продуктами газовой выделенной являются высшие, по сравнению с мономером, соединения типа С<sub>16</sub>Н<sub>16</sub> и С<sub>14</sub>Н<sub>14</sub>.

### **Исследования потерь целевых радионуклидов при озолении полимерных волокнистых материалов**

Для исследования потерь целевых радионуклидов при озолении полимерных волокнистых материалов был применен модельный метод, суть которого состоит в том, что на образцы чистых материалов на основе полистирола и полиметилметакрилата наносится раствор соединений редких земельных элементов известного качественного и количественного состава. Были исследованы следующие соединения: ВаО, Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>О<sub>11</sub>, ТеО<sub>2</sub>, Eu<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, SrО, WО<sub>3</sub>, МоО<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, ZrО<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>О<sub>5</sub>, СеО<sub>3</sub>, СеО<sub>2</sub>. После этого загрязненные образцы подвергались изотермическому разложению (при температуре 250°С – выдержка 4,5 часа, при температуре 450°С – выдержка 2,5 часа) и последующему масс-спектрометрическому анализу.

Исследовалось содержание элементов Cs, Ва, Со, La, Pr, Се, Eu, Sr, W, Мо, Sb, Zr, Nb, Те в полученных пробах.

В таблице 3 представлены результаты исследований количественного и качественного состава модельных элементов, а также анализ качественного и количественного состава полимерных волокнистых материалов на основе полистирола и полиметилметакрилата.

Таблица 3 – Экспериментальные результаты количественного и качественного состава модельных элементов в сравнении с составом зольных остатков исследуемых полимерных волокнистых материалов

Модельный элемент	Концентрация, мкг/100мг				
	Исходный раствор	Зольный остаток полимерного волокнистого материала на основе полистирола	δ, %	Зольный остаток полимерного волокнистого материала на основе полиметилметакрилата	δ, %
Со	71900	71811	0,12	72401	0,69
Sr	85971	86409	0,51	86396	0,49
Cr	75134	76102	1,28	75422	0,38
Nb	69186	68992	0,28	68999	0,27
Mo	61369	60524	1,37	60745	1,01
Sb	81233	80526	0,87	80455	0,95
Te	79159	79458	0,37	78115	1,31
Cs	72480	73013	0,73	71211	1,75

Ba	87911	88004	0,11	87887	0,02
La	86513	86211	0,34	85609	1,04
Cr	80219	80019	0,25	78099	2,64
Pr	83201	83011	0,22	83177	0,02
Eu	87076	87110	0,04	86559	2,59
W	76021	75758	0,34	76025	0,01

При озолении полимерных волокнистых фильтрующих материалов не наблюдается потерь целевых радионуклидов. Все колебания концентраций исследуемых элементов находятся в пределах статистической ошибки используемого метода.

### Разработка оптимальной полимерной волокнистой структуры аналитического материала. Исследования фильтрующих и физико-механических свойств

При разработке оптимальной волокнистой структуры материала учитывали повышенные требования к пылеемкости и эффективности улавливания аэрозолей. Имея полимерный волокнистый материал одинаковой структуры, невозможно одновременно получить высокую пылеемкость и эффективность улавливания аэрозолей. Для достижения эффективности улавливания аэрозолей более 95 % при линейных скоростях отбора пробы более 80 см/с необходимы фильтрующие материалы с минимально возможным диаметром нановолокон. Для получения фильтрующих материалов с высокой пылеемкостью необходимы, наоборот, микроволокна. Исследование пылеемкости материалов с разным диаметром волокон представлено на рисунке 4.

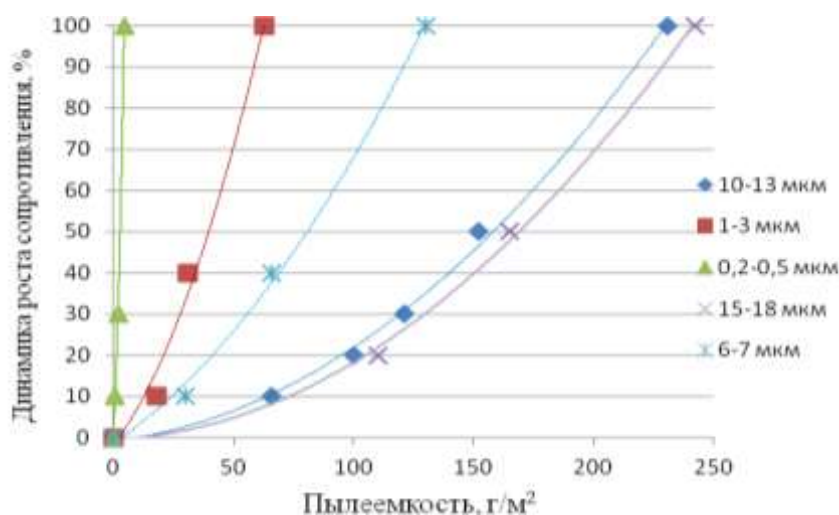


Рисунок 4 - Зависимость динамики роста аэродинамического сопротивления от массы уловленной атмосферной пыли (г/м²) материалами различной структуры

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 технологии получения слоя предварительной фильтрации, 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 аналитического фильтра. Сопротивление не должно превышать 2 Па, при этом масса такого слоя составит 32 г/м<sup>2</sup>.

Фильтрующие свойства являются основным критерием при выборе волокнистых материалов в качестве высокоэффективного аналитического фильтра. Эти свойства принято характеризовать коэффициентом фильтрующего действия (КФД)

$$KФД = - \frac{\lg([K])}{[\Delta p]} \quad (1)$$

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

В таблице 4 приведены фильтрующие характеристики исследуемых материалов при скорости фильтрации 80 см/с. Фильтрующие характеристики полимерных волокнистых фильтрующих материалов измерялись до и после снятия с них электростатического заряда.

Таблица 4 – Коэффициент фильтрующего действия исследуемых материалов

Диаметр волокон	$\Delta p$ , 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 фильтрации 80 см/с наилучшими фильтрующими свойствами обладает смесевой материал из волокон 150 нм и 3,0 мкм в соотношении 10 к 1 по длине волокон.

Для повышения пылеемкости следует использовать слой предварительной фильтрации, состоящий из волокон со средним оптическим диаметром 12 мкм.

Композиционная структура полимерного волокнистого материала, состоящая из двух слоев и разработанная для выполнения поставленных задач, представлена на рисунке 5. 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 5 - Композиционная структура полимерного волокнистого материала

Были исследованы физико-механические характеристики полимерных волокнистых фильтрующих материалов со средним оптическим диаметром 1,5 мкм во времени. Результаты исследований приведены на рисунке 6.

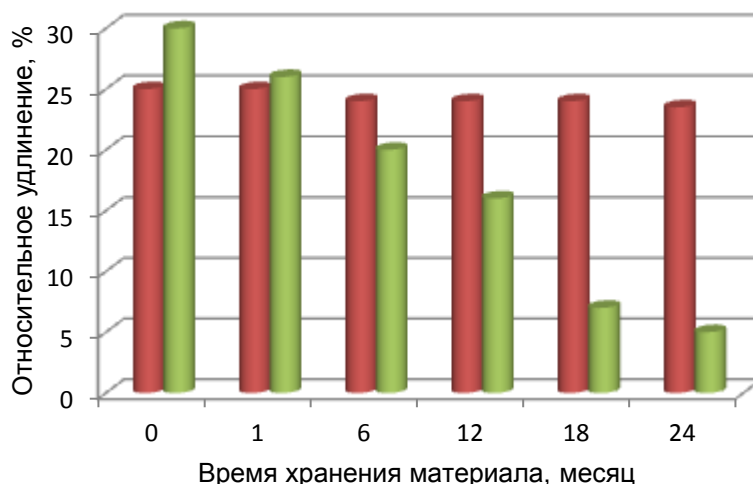


Рисунок 6 - Изменение относительного удлинения полимерных волокнистых фильтрующих материалов со средним оптическим диаметром 1,5 мкм во времени. Материал на основе полистирола – левый столбец, на основе полиметилметакрилата – правый столбец.

Как видно из проведенных исследований, полимерный волокнистый материал на основе полиметилметакрилата при длительном хранении на воздухе 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 в тех же условиях хранения. Поэтому для разработки опытной технологии получения полимерных волокнистых фильтрующих материалов для мониторинга атмосферы использовали полистирол марок ПСМ-115 и ПСМ-118.

### **Разработка технологии получения полимерного волокнистого материала на основе полистирола**

Пылеемкий слой предварительной фильтрации разрабатывался электроцентробежным и электрокапиллярным методом ЭФВ-процесса. Для создания смесового высокоэффективного фильтрующего материала использовали смесь микроволокон полистирола диаметром 3,0 мкм и нановолокон полистирола диаметром порядка 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.

Получение опытной партии композиционного полимерного волокнистого материала осуществляли на пилотной установке барабанного типа.

Для получения полимерного смесового материала на основе микро- и



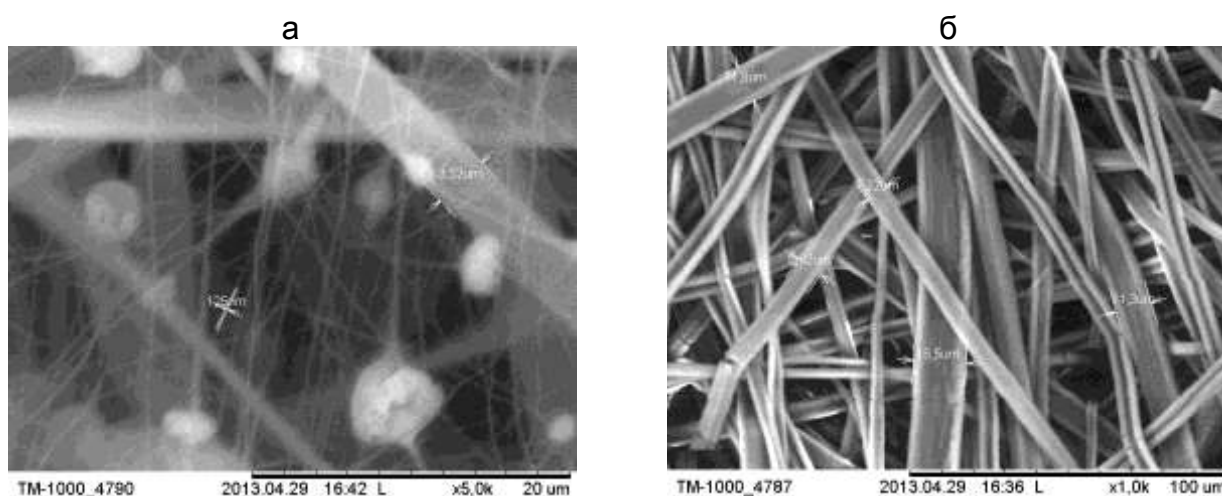
нановолокон полистирола одна сторона установки электроформования барабанного типа снабжается гребенкой, оснащенной 28 капиллярами (для получения волокон со средним диаметром 150 нм), а на другую сторону устанавливается электроцентробежный инжектор (для волокон – 3,0 мкм).

Технологические параметры процесса получения волокон со средним диаметром 150 нм: раствор полистирола ПСМ-118 в смеси растворителей N,N'-диметилформамид / Тoluол (80/20 масс. %), массовая концентрация 9 %, вязкость 0,012 Па·с, электропроводность  $10^{-4}$  См/м, объемный расход  $8,3 \cdot 10^{-5}$  см<sup>3</sup>/с, расстояние между формовочными капиллярами и приемным электродом 140 мм. На гребенки подают напряжение 30 кВ. Технологические параметры процесса получения волокон 3,0 мкм: раствор полистирола ПСМ-115 в растворителе 1,2-дихлорэтане, массовая концентрация 10 %, вязкость 0,122 Па·с, электропроводность  $0,18 \cdot 10^{-5}$  См/м. Технологические режимы процесса электроформования: объемный расход раствора на инжекторы – 0,52 см<sup>3</sup>/сек; диаметр инжектора – 125 мм; расстояние до инжектора – 250 мм; напряжение – 80 кВ.

Микрофотография полученного материала представлена на рисунке 7а и имеет следующие параметры: смесь волокон со средним диаметром 150 нм и 3 мкм в соотношении 10 к 1 по длине волокон, стандартное (при 1 см/с) сопротивление потоку воздуха 15 Па, масса – 18-21 г/м<sup>2</sup>.

При изготовлении слоя предварительной фильтрации на установке барабанного типа на электроцентробежный инжектор из соответствующей емкости подается раствор для получения микроволокон. Технологические параметры процесса для получения микроволокон слоя предварительной фильтрации: раствор полистирола ПСМ-115 в 1,2-дихлорэтане, массовая концентрация 17 %, вязкость 0,29 Па·с, электропроводность  $0,17 \cdot 10^{-5}$  См/м, объемный расход раствора на инжекторы – 0,68 см<sup>3</sup>/сек; диаметр инжектора – 125 мм; расстояние до инжектора – 360 мм; напряжение – 65 кВ.

Микрофотография полученного материала представлена на рисунке 7б и имеет следующие параметры: диаметр волокон 10-12 мкм, стандартное сопротивление потоку воздуха 2 Па, масса – 33-40 г/м<sup>2</sup>.



а) полимерный смесевой материал со средним диаметром волокон 150 нм и 3 мкм

б) полимерный материал с диаметром волокон 10-12 мкм

Рисунок 7 – Электронная микроскопия полимерных волокнистых фильтрующих материалов на основе полистирола

В результате масштабирования и оптимизации процесса на опытной установке разработан технологический регламент получения композиционного полимерного волокнистого материала, состоящего 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.

### Испытания разработанного композиционного материала в условиях реальной эксплуатации

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

Исследовался чистый фильтр из полистирола размером 750x900 мм в сравнении с чистым фильтром на основе ФПП-15-1,5 такого же размера. Измерялась масса исследуемого образца, который подвергался озолению в муфельной печи. Фиксировалось время и температура озоления. Результаты исследований показали, что доля неозоленных примесей материала на основе полистирола на порядок меньше, чем у ФПП-15-1,5 (0,1 % против 1,6 %). При этом разработанный полимерный волокнистый материал на основе полистирола полностью озоляется при температуре 380 °С за 4 часа, в то время как материал ФПП-15-1,5 – за 12 часов при температуре 450 °С.

На воздухофильтрующих установках в п. Новогорный, расположенном в 4 км от промплощадки ФГУП «ПО «Маяк», были проведены сравнительные испытания. Для этого одновременно были установлены четыре кассеты с аналитическим фильтрующим материалом. Две кассеты с ФПП-15-1,5 и две кассеты с полимерным волокнистым фильтрующим материалом на основе полистирола. Экспозиция пробы осуществлялась в течение 24 часов. Сравнивалась активность по радионуклидам на пробу. Результаты испытаний представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Результаты измерений активности гамма-излучающих нуклидов в 4-километровой зоне ФГУП «ПО «Маяк»

Радионуклид	Объемная активность, Бк/проба							
	Полимерный волокнистый материал на основе полистирола				ФПП-15-1,5			
	до озоления	δ, %	после озоления	δ, %	до озоления	δ, %	после озоления	δ, %
<sup>137</sup> Cs	2,4	20	2,2	15	1,21	24	1,0	19
<sup>7</sup> Be	16,6	28	11,9	19	14,1	17	12,4	19
<sup>212</sup> Pb	81,7	3	2,1	40	71,4	2,9	1,23	22

Измерение активности гамма-излучающих нуклидов проводили в течение первых суток после снятия аналитических фильтрующих материалов с воздухофильтрующей установки. Разработанный микроволокнистый

фильтрующий материал на основе полистирола уловил в 2 раза больше  $^{137}\text{Cs}$ , чем ФПП-15-1,5.

Также были проведены сравнительные измерения суммарной бета-активности нуклидов, отобранных на фильтрующие материалы после озоления. Суммарная бета-активность нуклидов на 1 сутки после озоления составляла 7,63 и 4,50 Бк/проба, на 5 сутки после озоления – 5,29 и 3,20 Бк/проба соответственно для полимерного волокнистого материала на основе полистирола и ФПП-15-1,5.

Суммарная бета-активность нуклидов, отфильтрованных новым материалом, в 2 раза выше. Соответственно, полимерный волокнистый материал на основе полистирола эффективнее ФПП-15-1,5 в условиях отбора проб на воздухофильтрующих установках.

## 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.

## **Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

### *Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК:*

1. 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

2. 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

### *Публикации в других изданиях:*

3. Капустин И.А., Будыка, А.К. Глава 8.4. «Аналитические полотна из легкоозоляемых полимерных материалов» с. 228-235. В книге Будыка, А.К. Волокнистые фильтры для контроля загрязнения воздушной среды / А.К. Будыка, Н.Б. Борисов. - М.: ИздАт, 2008. - 360с.

4. 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.

5. 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

6. 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

7. Development of production technology for non-woven filtering materials for monitoring atmospheric aerosols at RF radionuclide stations / Kapustin I.A., Filatov I.Y., Filatov Y.N. // Fibre Chemistry. – 2013. – Т. 44. – № 5. – p. 299-303.

8. Thermal destruction of nonwoven filter materials from polystyrene and polymethyl methacrylate / Kapustin I.A., Filatov I.Y., Filatov Y.N. // Fibre Chemistry. – 2013. – Т. 44. – № 6. – p. 377-380.

9. 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)

Автор выражает глубокую благодарность за помощь при проведении исследований и анализе полученных результатов Б.И. Огородникову, С.Ю. Архипову, В.М. Ким, а также всему коллективу НТЦ Аэрозолей НИФХИ им. Л.Я. Карпова.