

УДК 678.65.98.41

БУЛГАКОВ Є. С.*, РОЗВОРА Л. В.
Київський національний університет технологій та дизайну

НЕТКАНІ ФІЛЬТРУВАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ З ПОЛІЛАКТИДУ ТА ПОЛІПРОПІЛЕНУ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ МІНЕРАЛЬНОГО НАПОВНЮВАЧА

Метою цієї статті є вивчення можливостей виготовлення нетканих матеріалів на основі полілактиду, модифікованого наповнювачем на основі карбонату кальцію, та аналіз їхніх властивостей.

Полімерні неткані матеріали з високотекучого поліпропілену та термопластичної полілактидної кислоти було виготовлено із застосуванням методу аеродинамічного розпилення розплаву на лабораторній установці для створення полімерних нетканих матеріалів. Розподіл розмірів волокон за їхнім уявним діаметром вивчали за допомогою програмного аналізу зображень, отриманих через оптичну мікроскопію. Для отримання зображень використовували мікроскоп МБС-10 із 15-кратним збільшенням, а їхній аналіз здійснювали за допомогою програмного забезпечення ImageJ зі спеціалізованим плагіном DiameterJ. Здатність нетканого матеріалу затримувати частинки оцінювали в умовах повітряного середовища на стенді для випробувань, оснащеному лічильником аерозольних частинок Temtop PMD331 (ISO-21501).

Експериментально підтверджено, що виготовлення нетканих матеріалів із композитного полілактиду та поліпропілену можливе з використанням обладнання, призначеного для переробки поліпропілену. Було проведено аналіз структурних параметрів волокон та їхніх затримуючих властивостей. Зразки нетканих матеріалів із полілактиду показали середній діаметр волокон, який на 13 % менший, ніж у матеріалів із поліпропілену при введенні в обидва матеріали 15 % наповнювача на основі карбонату кальцію. Неткані матеріали на основі полілактиду демонструє покращену фільтраційну здатність та зменшення середнього діаметра волокон за умов додавання до 45 % наповнювача на базі карбонату кальцію.

Встановлено, що волокна полілактиду, наповненого карбонатом кальцію, мають вищу кількість перехресть і менший уявний діаметр, що забезпечує покращені фільтраційні властивості матеріалів.

Визначено технологічні умови переробки полілактиду, модифікованого карбонатом кальцію, що дозволяють регулювати структурні характеристики нетканого матеріалу в широкому діапазоні.

Ключові слова: полілактидна кислота, волокнисті полімерні матеріали, melt-blown, біорозкладні полімери, карбонат кальцію, аналіз оптичних зображень

DOI: 10.20535/2617-9741.1.2025.325851

* Corresponding author: Yevhenii.bulhakov97@gmail.com
Received 25 January 2025; Accepted 27 February 2025

Вступ. Неткані матеріали — це особливий вид переважно полімерних матеріалів, які створюються без використання традиційних технологій тkania чи в'язання. Їхня структура формується завдяки з'єднанню волокон через хімічні, механічні або термічні методи. На відміну від тканих або в'язаних матеріалів, де структура утворюється шляхом переплетення ниток, неткані матеріали забезпечують з'єднання волокон без переплетення. Завдяки цьому можна створювати матеріали з унікальними властивостями, такими як міцність, повітропроникність, водопроникність та інші характеристики, що дозволяють використовувати їх у різноманітних галузях.

Неткані матеріали вирізняються низкою переваг у порівнянні з традиційними тканинами. Вони можуть бути легшими, більш міцними та гнучкими, демонструючи високі показники повітро- та водопроникності, а також термостійкості. Завдяки можливості створення матеріалів різних форм і розмірів, неткані матеріали знаходять застосування у виробництві широкого спектра продукції в різних галузях. Їхня структура не потребує складних технологій тkania чи в'язання, що значно спрощує процес виробництва. Неткані матеріали є економічно вигідними та виготовляються з різноманітних матеріалів, включаючи поліестер, поліпропілен,

нейлон, віскозу та натуральні волокна. Це дозволяє створювати продукцію з різними характеристиками та цінovими категоріями. Завдяки легкості та гнучкості ці матеріали вирізняються універсальністю, а їхня висока повітро- та водонепроникність робить їх ідеальними для використання у медичних, гігієнічних виробках та засобах захисту від зовнішніх впливів [1].

Неткані матеріали на основі поліпропілену (ПП) забезпечують високоефективний бар'єрний захист і фільтрацію, що робить їх важливими для застосування в медичній галузі. Завдяки низькій вартості та високій ефективності, полімерні неткані матеріали широко застосовуються в медичних виробках, таких як одноразові маски індивідуального захисту, медичні халати, перев'язувальні та кровоспинні матеріали, а також та фільтраційні матеріали для медичного обладнання [2, 3].

Згідно з останніми даними, поліпропіленові неткані матеріали займають провідні позиції на ринку. У 2019 році їхній ринковий обсяг оцінювався в 28,8 мільярда доларів США, з тенденцією до подальшого систематичного зростання. Такі прогнози враховують широкий спектр застосувань цих матеріалів, включаючи виробництво медичних і гігієнічних засобів, будівельних матеріалів, компонентів для автомобільної промисловості та інших галузей. Незважаючи на те, що ринкова частка поліпропіленових нетканних матеріалів може змінюватися залежно від зовнішніх чинників, вони залишаються одними з найважливіших і найбільш затребуваних продуктів у цьому сегменті [4].

Попри їх популярність та численні корисні властивості, неткані матеріали виготовлені з поліпропілену тим не менш створюють немало екологічних проблем. Значна їх частка перетворюється на недеградабельні полімерні відходи після використання, і неналежна утилізація може призвести до забруднення довкілля. У випадку некоректної утилізації або просто складування на сміттєзвалищах, вони можуть потрапляти в ґрунт і водні ресурси, спричиняючи негативні наслідки для навколишнього середовища та морських екосистем [5].

Багато поліпропіленових нетканних матеріалів важко піддаються вторинній переробці, що пов'язано з термічною деструкцією поліпропілену. Це спричинює перевантаження переробних підприємств на сміттєзвалищах, з огляду на стрімко зростаючу кількість подібних відходів. Відсутність розвинутої інфраструктури та належної законодавчої регулятивної бази щодо поводження з відходами полімерних нетканних матеріалів також не сприяє вирішенню проблеми відходів.

Полімерні неткані матеріали, які не здатні до біорозкладання, накопичуються у природному середовищі та на звалищах, створюючи значний екологічний тиск і потенційні загрози для екосистем. Як зазначено у дослідженні, опублікованому в *Nature Reviews Chemistry*, фталати, що вимиваються з поліпропіленових нетканних виробів, можуть негативно впливати на довкілля та здоров'я людей. Дослідження, оприлюднене в *Science Advances*, також вказує, що застосування таких матеріалів у сільському господарстві сприяє поширенню мікропластику, що погіршує стан екосистем і може становити ризик для людського здоров'я [6, 7].

Виробництво нетканних матеріалів із поліпропілену залежить від великих обсягів невідновлюваних природних ресурсів, таких як нафта та природний газ. Це зумовлює значну енергетичну залежність і сприяє збільшенню викидів парникових газів. Окрім того, процеси видобутку та переробки цих ресурсів мають серйозний негативний вплив на навколишнє середовище. Неткані матеріали з поліпропілену здебільшого є недеградабельними, що унеможливує їх розкладання у природних чи компостних умовах [8].

Полілактид (ПЛ) може стати біорозкладною альтернативою поліпропіленовим нетканним матеріалам. ПЛ — це біорозкладний полімер, виготовлений з відновлюваних ресурсів. Він є одним із найпоширеніших біополімерів і знаходить застосування в різних галузях, включаючи пакувальні матеріали, геотекстиль, вироби медичного призначення та все більш популярний останнім часом 3D-друк [9].

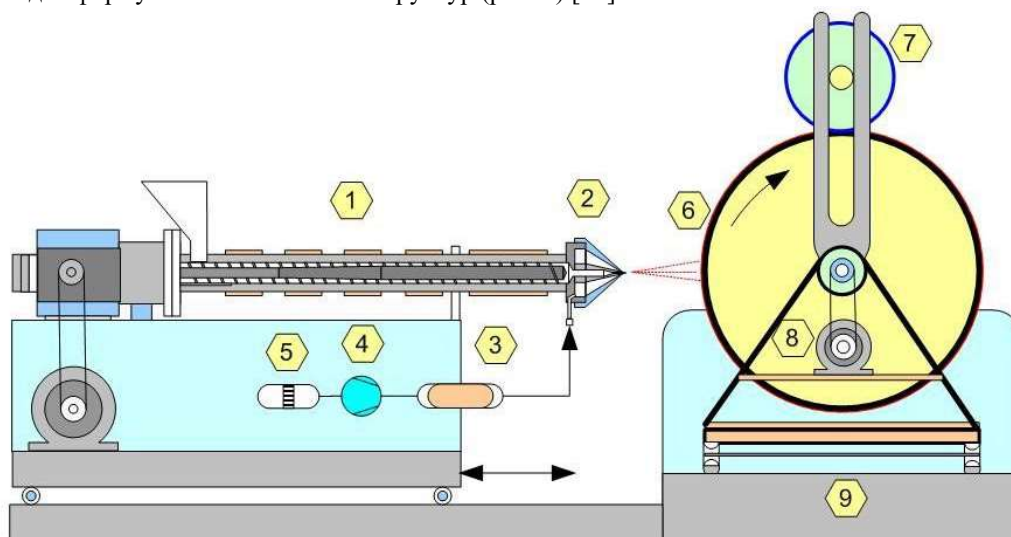
Полілактид вирізняється здатністю до природного розкладання, що є його суттєвою перевагою. У присутності вологи та під впливом мікроорганізмів у ґрунтовому середовищі або в умовах промислового компостування цей полімер розпадається на прості природні сполуки, такі як вода і вуглекислий газ. Це допомагає значно зменшити накопичення пластикових відходів та знизити їхній вплив на екологію [10, 11].

Отже, задля зниження екологічного тиску, що спричинюють традиційні поліпропіленові неткані матеріали, можна застосувати три підходи: використання біорозкладаних матеріалів замість синтетичних полімерів; застосування мінеральних наповнювачів у традиційних полімерах, щоб зменшити частку синтетичних нерозкладних компонентів. Такі склади, за достатнього вмісту наповнювача, можуть тонути в океані, замість того щоб створювати плаваючі сміттєві плями; використання мінеральних наповнювачів у біорозкладаних полімерах для зниження енергетичних витрат і вартості таких композицій [12].

Постановка завдання. Метою цієї статті є вивчення можливостей виготовлення нетканих матеріалів із полілактиду та поліпропілену, модифікованих карбонатом кальцію, із використанням стандартного обладнання для переробки поліпропілену, а також аналіз їхніх структурних та фільтраційних характеристик.

Вихідні матеріали та методи. У цій роботі для виготовлення лабораторних зразків використовували поліпропілен марки PP Sabcis 519A, полілактид марки Luminy PLA L130 (постачальник: ТОВ «Телко Україна») та концентрат наповнювача на основі карбонату кальцію Omya Smartfill MB265-CBN та Omyalene 2021B (постачальник: ТОВ «Оміа Україна»).

Неткані матеріали для дослідження виготовляли методом melt-blown, що передбачає аеродинамічне розпилення розплаву полімеру на приймальний барабан, із застосуванням спеціалізованої лабораторної установки для формування волокнистих структур (рис. 1) [13].



1 – лабораторний екструдер; 2 – головка екструдера; 3 – нагрівальний елемент; 4 – повітряний компресор; 5 – система фільтрації повітря; 6 – приймальний барабан; 7 – ущільнюючий барабан; 8 – механізм приводу для обертання барабана; 9 – механізм горизонтального переміщення барабана

Рис. 1 – Принципова схема лабораторного устаткування, призначеного для отримання нетканих полімерних матеріалів методом розпилення розплаву

Лабораторне устаткування складається з одношнекового екструдера з автоматичною системою контролю робочих температур та обертанням шнеку (1). Розплавлений полімер надходить до головки 2, де розпоршується за допомогою повітря встановленої температури та тиску. Для цього використовується атмосферне повітря, яке подається через фільтрувальний матеріал 5 та компресор зі стисненим повітрям 4 і нагрівається на нагрівальних елементах 3 до необхідної температури. Потік розплавленого полімерного матеріалу, захоплений струменем розігрітого повітря, під тиском подається в напрямку барабану 6, що переміщується у горизонтальному та вертикальному напрямках відносно головки екструдера. Привід 8 і траверса 9 забезпечують обертання та поперечне переміщення барабана, дозволяючи рівномірно наносити матеріал. Приймальний барабан також має додатковий розгладжувальний вал 7, що дозволяє спресовувати та вирівнювати отримане неткане полотно.

Перед виконанням дослідів сировинні компоненти полімерних сумішей було висушено у повітряних сушарках за температури 65–80 °С протягом 12–16 годин.

Перед початком виконання дослідів та отримання дослідних зразків було проаналізовано 5 зразків медичних фільтрувальних нетканих матеріалів різних виробників, що дало початкову прив'язку до щільності необхідних дослідних зразків — 70 г/м². На лабораторному обладнанні було виготовлено нетканий матеріал з поліпропілену, що мав стандартні характеристики за питомою щільністю та розподілом розмірів елементарних волокон. Така вага одиниці площі поліпропіленового матеріалу була відтворена шляхом корекції параметрів обробки полілактиду.

На другому етапі дослідження було виготовлено серію зразків з наповнених карбонатом кальцію поліпропілену та полілактиду. Вміст наповнювача в композиціях варіювався від 6 % мас. до 60 % мас.

Процес волокнутворення під час аеродинамічного формування вимагає певних реологічних характеристик матеріалів, яких досягають за допомогою підбору температурних параметрів обробки. Для поліпропілену (ПП) та полілактиду (ПЛ) визначали показник текучості розплаву (ПТР) як для вихідної сировини, так і для нетканого полотна (табл. 1).

Таблиця 1 – ПТР поліпропілену та полілактиду

Назва полімеру	ПТР, г/10хв	
	Сировина	Неткане полотно
Поліпропілен (230 °C; 2,16 кг)	34	86
Полілактид (210 °C; 2,16 кг)	21	36
ПП з 6 % CaCO ₃	–	92
ПП з 15 % CaCO ₃	–	106
ПП з 30 % CaCO ₃	–	108
ПП з 45 % CaCO ₃	–	86
ПП з 60 % CaCO ₃	–	82
ПЛ з 6 % CaCO ₃	–	48
ПЛ з 15 % CaCO ₃	–	62
ПЛ з 30 % CaCO ₃	–	84
ПЛ з 45 % CaCO ₃	–	75
ПЛ з 60 % CaCO ₃	–	82

Під час обробки поліпропілен піддається термічній та окислювальній деструкції, що призводить до збільшення показника текучості розплаву. Введення наповнювача зумовлює зростання ПТР для обох полімерних матеріалів. Реологічні властивості полімерного розплаву, що необхідні для отримання нетканого полотна досягаються за рахунок вибору вихідної сировини з відповідним показником ПТР, а також температурними та механічними режимами переробки.

Показники температури, що використовувались для виготовлення дослідних зразків можна побачити у таблиці 2.

Таблиця 2 – Температурні режими отримання нетканого матеріалу

Назва полімерного матеріалу	Температури зон екструдера, °C				
	1	2	3	4 (голова)	5 (повітря)
Поліпропілен	240	290	300	280	390
Полілактид	150	190	190	230	270
ПП з наповнювачем	230	275	280	280	390
ПЛ з наповнювачем	150	170	180	220	300

Температурні режими переробки поліпропілену та полілактиду суттєво відрізняються: для поліпропілену необхідні вищі температури обробки (250–300 °С), тоді як полілактид переробляється при нижчих температурах (190–220 °С). Така різниця зумовлена відмінностями у реологічних властивостях цих полімерів, які визначають їхню поведінку під час плавлення та формування.

Усі інші технологічні параметри, такі як продуктивність, швидкість обертання приймального барабана, відстань від головки екструдера до барабана, витрата повітря тощо, залишалися однаковими для обох ненаповнених матеріалів, що зазначено в таблиці 3.

Таблиця 3 – Технологічні режими отримання дослідних зразків

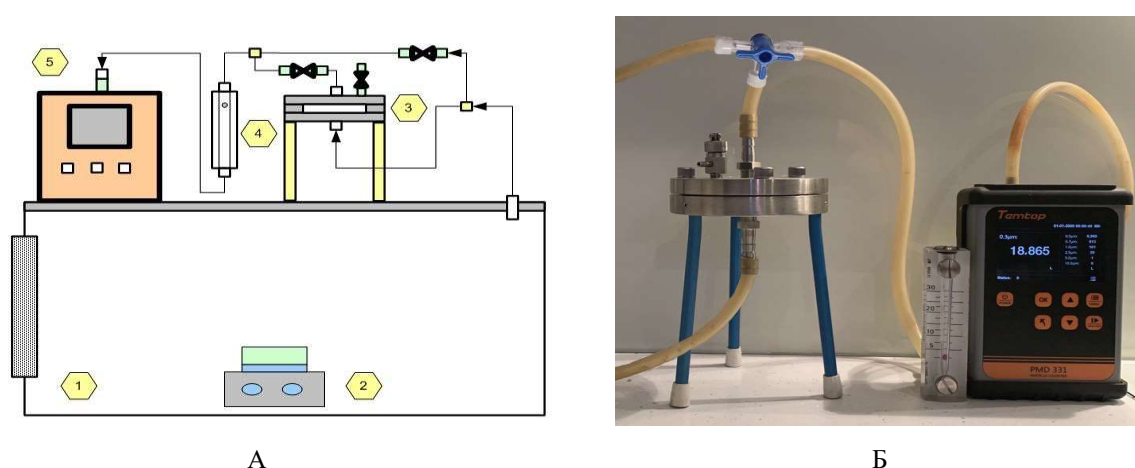
Назва технологічного параметру	Значення			
	Поліпропілен	Полілактид	Поліпропілен з наповнювачем	Полілактид з наповнювачем
Частота обертів шнеку, Гц	5			
Питома щільність нетканого полотна, г/м ²	70			
Витрата повітря, м ³ /с	3,3			
Лінійна швидкість обертання барабану, м/с	0,264			
Витрата сировини, г/год	81	98	161	212
Відстань між головою та прийомним барабаном, см	10	10	6	6
Товщина дослідного зразку, мкм	380	311	198	168

Проте, для наповнених матеріалів отримання дослідних зразків потребувало зміни дослідних параметрів. За збільшення вмісту наповнювача на основі карбонату кальцію, зменшувалась волокноутворююча здатність розплаву, що пов'язано зі зменшенням еластичності розплаву та обривом волокон у місцях агломерації наповнювача під час аеродинамічного розпилення.

Для аналізу отриманих нетканних матеріалів проводили оцінку розподілу розмірів елементарних волокон за умовним діаметром, використовуючи метод програмного аналізу зображень, отриманих за допомогою оптичної мікроскопії. Умовним діаметром вважалася ширина проекції волокна, зафіксована оптичним мікроскопом. Зображення отримували на мікроскопі МБС-10 із п'ятнадцятикратним збільшенням, оснащеному електронною камерою, що заміняла окуляр і дозволяла зберігати зображення у цифровому вигляді. Отримані чорно-білі зображення зберігалися у форматі 8-бітних файлів .tif.

Для аналізу зображень використовувалося програмне забезпечення ImageJ [14] з додатковим плагіном DiameterJ. Цей плагін автоматично перетворював проекцію волокна на умовний діаметр, припускаючи, що волокно має циліндричну форму. Коректність аналізу забезпечувалася калібруванням оптичної системи за допомогою об'єктного мікрометра. Масштабування зображень виконували шляхом перерахунку значень шкали мікрометра у піксельний масштаб за допомогою вбудованих функцій програмного забезпечення.

Оцінку затримуючої здатності нетканних матеріалів здійснювали у повітряному середовищі на лабораторному стенді, схема якого представлена на рис. 2. Стенд включав лічильник аерозольних часток Temtop PMD331, що відповідає стандарту ISO-21501, повітряний ротаметр РМ-0,4 ГУЗ, а також випробувальну комірку Millipore YY3009000 Filter Holder. Ця установка дозволяла визначати ефективність затримання частинок різних розмірів для кожного зразка нетканого матеріалу.



*А – схема лабораторного стенду: 1 – камера з контрольованим аерозольним середовищем; 2 – джерело часток аерозолі, що складається з УЗ атомізатору та розчину натрій-хлориду; 3 – комірка, в якій встановлено дослідний зразок; 4 – повітряний ротаметр РМ-0,4 ГУЗ; 5 – лічильник аерозольних часток Temtop PMD331;
Б – фотографія вимірювальної складової лабораторного стенду.*

Рис. 2 – Лабораторний стенд для оцінки ефективності фільтрації нетканих полотен у повітряному середовищі

Лічильник аерозольних часток Temtop PMD331 містить у собі компресор із фіксованою витратою повітря 169,8 $\text{дм}^3/\text{год}$. У системі повітряного потоку розташований ротаметр, який дозволяє вимірювати витрату повітря при встановленні фільтра в комірці, що забезпечує врахування гідравлічного опору фільтраційного елемента. Повітря може проходити через комірку зі зразком фільтрувального матеріалу або обхідний канал із камерою модельного середовища. Вимірювали концентрацію аерозольних часток у модельному середовищі спершу без фільтраційного елемента, а потім з ним, використовуючи дослідний нетканий матеріал. Модельне середовище було створене шляхом диспергування у повітряному середовищі розчину натрій хлориду у концентрації 2 масових відсотків у дистильованій воді за допомогою ультразвукового атомізатора. Для аналізу використовували лічильник часток, обладнаний сімома каналами, які забезпечували вимірювання частинок у діапазоні розмірів від 0,3 до 10,0 $\mu\text{м}$ (0,3–0,5–0,7–1,0–2,5–5,0–10,0 $\mu\text{м}$). Кількість частинок фіксувалася в одиницях на 1 дм^3 середовища для кожного розмірного діапазону. Ефективність затримання частинок визначали у відсотках, порівнюючи кількість частинок у потоці після фільтрації з їх початковою концентрацією. Було проведено 5 незалежних вимірювань кожного зі зразків та вираховано середнє арифметичне значення усіх отриманих показників.

Результати дослідження. Полімерні неткані матеріали, що було отримано в ході лабораторних досліджень шляхом наплення полімерного розплаву на приймальний барабан і з однаковою питомою щільністю, було проаналізовано шляхом програмного аналізу оптичних зображень електронного мікроскопа за допомогою плагіну DiameterJ (рис. 3–4).

Структурні характеристики матеріалу включають розподіл уявного діаметра волокон, щільність перехрещень волокон (одиниць на одиницю площі поверхні), а також характеристики пор нетканого полотна — середню площу пори та відсоток пористості на одиниці площі нетканого полотна (табл. 4).

З огляду на отримані результати видно, що при подібному медіанному діаметрі волокон нетканий матеріал з композитного полілактиду має нижчі значення середнього діаметру волокон, тоді як число перехрещень волокон на одиницю площі поверхні підвищується майже на 20 %. Відповідно до збільшення кількості перехресть на одиницю площі поверхні, зменшується середня площа порожнин нетканого полотна, що призводить до кращої затримуючої здатності полотном дрібних частинок. Варто відмітити, що густини самих полімерних матеріалів (полілактиду та поліпропілену) суттєво відрізняються. Щільність поліпропілену становить 0,915 $\text{г}/\text{см}^3$, а полілактиду – 1,240 $\text{г}/\text{см}^3$, така відмінність може пояснювати менший діаметр волокон полілактиду за однакової питомої ваги нетканних матеріалів.

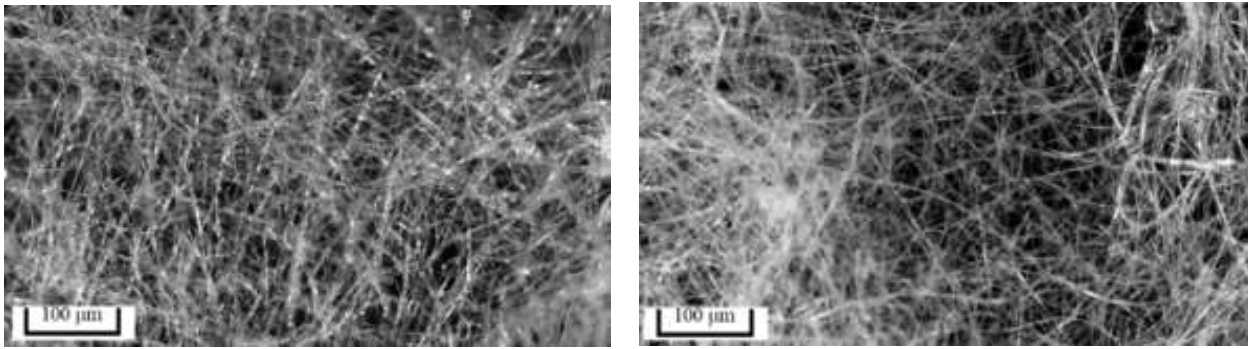


Рис. 3 – Мікрофотографії нетканого матеріалу з полілактиду (праворуч) та поліпропілену (ліворуч) отримані за допомогою мікроскопа МБС-10 зі збільшенням 15х

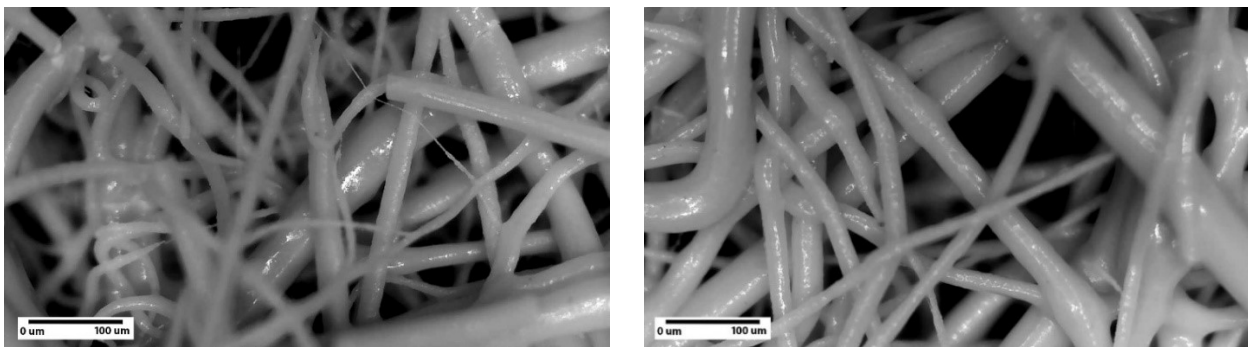


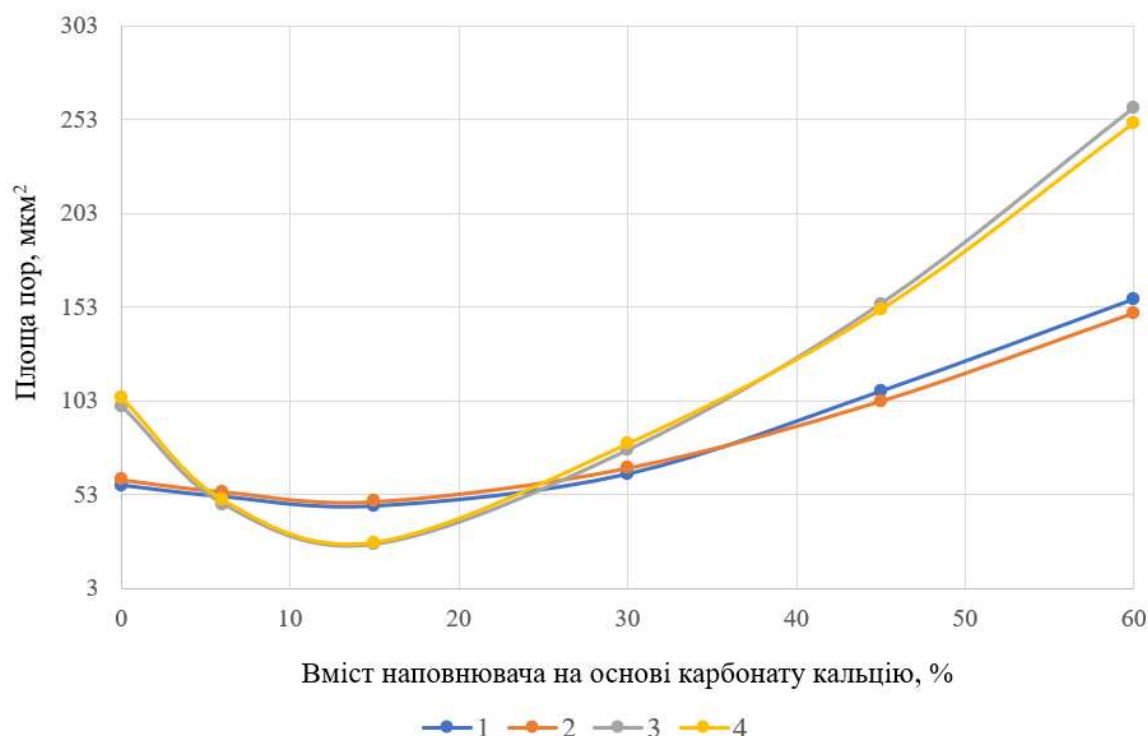
Рис. 4 – Мікрофотографії нетканого матеріалу з наповненого 60 % карбонату кальцію поліпропілену (праворуч) та наповненого 60 % карбонату кальцію полілактиду (ліворуч) отримані за допомогою мікроскопа МБС-10 зі збільшенням 15х

Таблиця 4 – Ключові характеристики структури нетканого полотна

Назва матеріалу	Значення				
	Середній діаметр волокна, мкм	Медіанний діаметр волокна, мкм	Середня площа пори, мкм ²	Питома площа пори, %	Кількість перехресть волокон, од/мм ²
Поліпропілен (ПП)	6,28	7,88	61	0,19	3740
ПП з 6 % CaCO ₃	5,63	7,51	54,69	0,21	4323
ПП з 15 % CaCO ₃	4,78	7,35	49,43	0,23	4409
ПП з 30 % CaCO ₃	4,87	8,51	67,31	0,21	4275
ПП з 45 % CaCO ₃	6,76	9,54	103	0,19	2720
ПП з 60 % CaCO ₃	10,06	11,83	144	0,18	2865
Полілактид (ПЛ)	5,56	7,68	58	0,22	4106
ПЛ з 6 % CaCO ₃	4,98	7,32	52	0,25	4747
ПЛ з 15 % CaCO ₃	4,31	7,16	47	0,27	4841
ПЛ з 30 % CaCO ₃	4,23	8,00	64	0,23	4693
ПЛ з 45 % CaCO ₃	6,68	9,99	108	0,22	2987
ПЛ з 60 % CaCO ₃	10,30	12,09	157	0,20	2840

В той же час і поліпропілен, і полілактид з наповнювачем на основі карбонату кальцію демонструють збільшення кількості перехресть полімерних волокон на одиницю площі при введенні до 15 % наповнювача на основі карбонату кальцію, що свідчить про сприяння останнього розгалуженості структури нетканого полотна (Рис. 5).

В той же час при подальшому збільшенні вмісту наповнювача кількість перехресть на одиницю площі починає зменшуватись. Така нелінійна тенденція впливу вмісту наповнювача на розгалуженість структури нетканого полотна дозволяє висловити припущення, що при відносно невеликому вмісті наповнювача карбонат кальцію більш рівномірно розподіляється у полімерній матриці та слугує точкою розділення волокна або агентом об'єднання двох або більше сусідніх волокон. Адже медіанний діаметр часток карбонату кальцію близько 1 мкм дозволяє йому бути рівномірно розподіленим у об'ємі волокна. Проте, при збільшенні частки наповнювача на основі карбонату кальцію на оптичному зображенні можна спостерігати утворення агломератів наповнювача, що мають розмір близько 8–13 мкм. Таким чином, карбонат кальцію після певної критичної концентрації перестає виконувати функцію розгалуження волокна і починає виконувати функцію його обриву. Таким чином, матеріал із високим вмістом наповнювача стає набагато складнішим у переробці, має меншу кількість перехрещень полімерних волокон та, відповідно, меншу площу пор, що негативно впливає на затримуючу здатність нетканого полотна.



1 – середня площа пор полілактидного нетканого полотна; 2 – середня площа пор поліпропіленового нетканого полотна; 3 – 1/10 максимальної площі пор полілактидного нетканого полотна; 4 – 1/10 максимальної площі пор поліпропіленового нетканого полотна

Рис. 5 – Залежність середньої та максимальної площі пор нетканого матеріалу від вмісту наповнювача на основі карбонату кальцію

Тим не менш, волокнисті матеріали, що виготовлено з полілактиду, відрізняються вищими показниками затримуючої здатності відносно поліпропіленових нетканих матеріалів при близьких значеннях середнього та медіанного діаметрів волокон та при однаковому вмісті наповнювача у діапазоні 0–45 % наповнення, але починають поступатися затримуючою здатністю порівняно до поліпропілену при перевищенні 45 % наповнення. Така тенденція може бути пов'язана з меншою в'язкістю поліпропілену та, відповідно, більшою здатністю до диспергування наповнювача в полімерній матриці (табл. 5).

Таблиця 5 – Затримуюча здатність дослідних зразків

Назва матеріалу	Значення затримуючої здатності, % (для діапазону вимірювання)						
	0,3 мкм	0,5 мкм	0,7 мкм	1,0 мкм	2,5 мкм	5,0 мкм	10,0 мкм
Поліпропілен (ПП)	46,84	53,30	73,06	88,05	95,96	98,91	100
ПП з 6% CaCO ₃	47,22	55,27	76,03	90,32	99,53	100	100
ПП з 15% CaCO ₃	49,15	57,92	77,92	94,78	100	100	100
ПП з 30% CaCO ₃	45,71	52,74	69,43	85,71	93,49	98,44	100
ПП з 45% CaCO ₃	34,12	50,88	60,11	72,14	91,55	96,62	100
ПП з 60% CaCO ₃	27,47	43,21	47,44	53,62	80,40	89,19	100
Полілактид (ПЛ)	52,71	62,42	80,04	89,98	98,53	100	100
ПЛ з 6% CaCO ₃	52,72	68,12	83,13	90,98	100	100	100
ПЛ з 15% CaCO ₃	54,55	69,49	83,90	91,46	100	100	100
ПЛ з 30% CaCO ₃	49,84	69,18	78,74	88,08	95,00	100	100
ПЛ з 45% CaCO ₃	31,35	49,55	59,90	65,84	89,10	93,65	100
ПЛ з 60% CaCO ₃	25,81	41,89	45,73	50,05	78,87	88,89	100

Рис. 6 демонструє, що умовний діаметр волокон досліджуваних нетканих матеріалів відіграє важливу роль у визначенні їхньої здатності затримувати частинки. Проте, навіть за умови відносної стабільності медіанного діаметра волокон у межах похибки, введення до 15 % наповнювача на основі карбонату кальцію сприяє помітному покращенню затримуючих властивостей нетканих полотен.

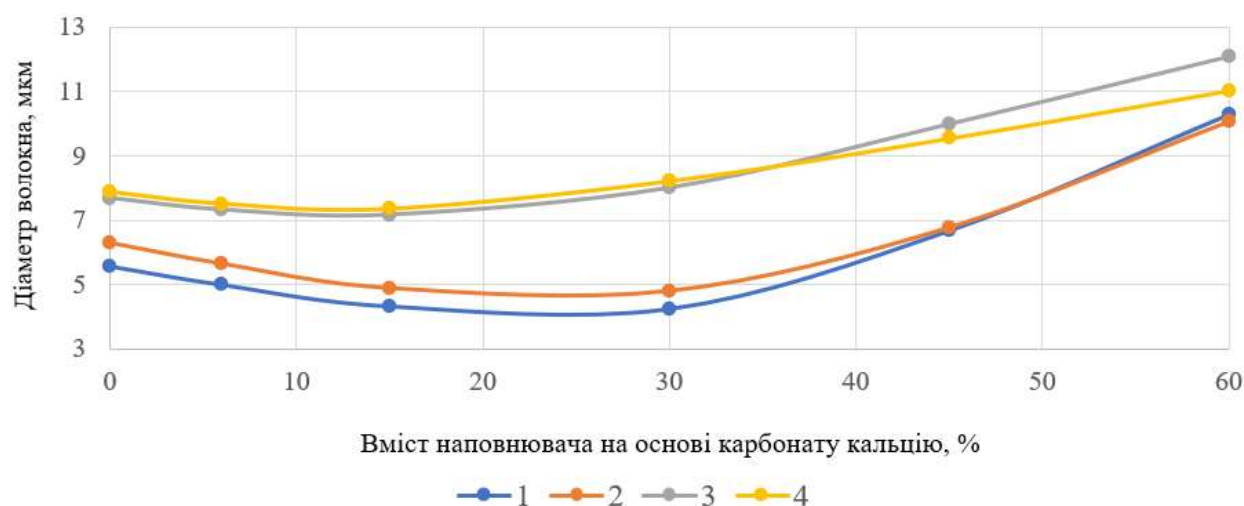
Це вказує на значний вплив наповнювача на загальну ефективність матеріалу. При подальшому збільшенні вмісту наповнювача вплив його на затримуючу здатність полімерного нетканого матеріалу потребує подальших досліджень. Адже, дотримання сталого медіанного діаметру волокна за введення більше 30% наповнювача на основі карбонату кальцію не було можливим на доступному технічному устаткуванні.

Параметри розподілу уявного діаметра волокон суттєво різняться між нетканими матеріалами на основі поліпропілену та полілактиду (рис. 7).

З огляду на рисунок 7 можна помітити, що додавання карбонату кальцію сприяє звуженню діапазону розподілу діаметрів волокон як для полілактиду, так і для поліпропілену. Ймовірно, це пов'язано з відмінностями у реологічних характеристиках розплавів полімерів.

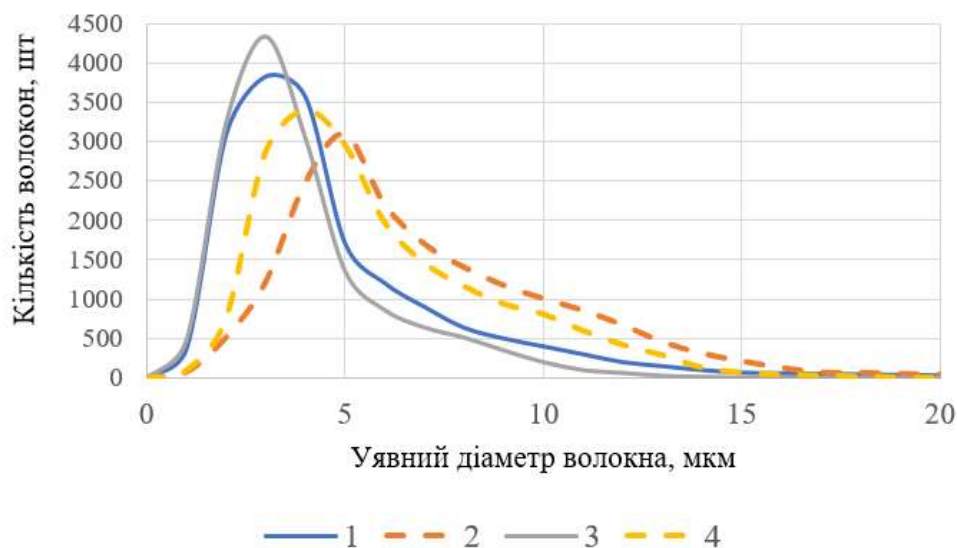
Волокна з поліпропілену характеризуються більш однорідними розмірами та вузьким розподілом діаметрів, тоді як полілактидні волокна мають більшу кількість перетинів на одиницю площі, що призводить до зменшення площі пор. Особливості аеродинамічного формування суттєво впливають на геометрію та розміри волокон, що безпосередньо позначається на ефективності фільтрації та інших функціональних характеристиках нетканих матеріалів.

Здатність нетканих матеріалів затримувати частинки значною мірою визначається параметрами виробничого процесу. Зміна таких факторів, як температура розплаву та витрата повітря під час формування, може суттєво вплинути на кінцеві властивості матеріалу. У промислових умовах виробництва важливо постійно контролювати затримуючу здатність матеріалу та досліджувати її залежність від технологічних режимів. У цьому дослідженні зразки нетканих матеріалів виготовляли за максимально подібних умов, однак із використанням полімерів, що мають істотно різні реологічні характеристики.



1 – середній діаметр волокна полілактидного нетканого полотна; 2 – середній діаметр волокна поліпропіленового нетканого полотна; 3 – медіанний діаметр волокна полілактидного нетканого полотна; 4 – медіанний діаметр волокна поліпропіленового нетканого полотна

Рис. 6 – Залежність середнього та медіанного діаметру волокна нетканого матеріалу від вмісту наповнювача на основі карбонату кальцію



1 – ПЛ; 2 – ПП; 3 – ПЛ з 15% наповнювача на основі карбонату кальцію; 4 – ПП з 15% наповнювача на основі карбонату кальцію

Рис. 7 – Розподіл уявного діаметра волокон дослідних зразків

Висновки. Доведено, що обладнання, призначене для роботи з поліпропіленом, може успішно застосовуватися для переробки полілактиду, дозволяючи отримувати неткані матеріали з полілактиду, що володіють тими ж самими характеристиками щільності нетканого полотна, а також високим ступенем подібності структури волокон.

Досліджено розподіл уявного діаметру волокон нетканих матеріалів, виготовлених на основі поліпропілену та полілактиду, одержаних на одному й тому ж устаткуванні та при наближених умовах переробки. Дослідження параметрів розподілу уявного діаметра волокон ненаповнених поліпропілену та полілактиду, виготовлених за подібних технологічних умов формування, показало, що волокна з полілактиду характеризуються меншим середнім діаметром (5,56 мкм проти 6,28 мкм у поліпропілену) та вищою кількістю перехресть волокон на одиницю площі. Ці характеристики забезпечують утворення щільнішої структури матеріалу з меншими порожнинами, що сприяє покращенню фільтраційних властивостей полілактидного матеріалу.

Дослідження параметрів розподілу уявного діаметра волокон поліпропілену та полілактиду, наповнених карбонатом кальцію та виготовлених за подібних технологічних умов формування, показало, що волокна з полілактиду характеризуються на 13 % меншим середнім діаметром у порівнянні з волокнами з поліпропілену при введенні 15 % наповнювача на основі карбонату кальцію. Окрім того, полілактидні волокна демонструють вищу кількість перехресть волокон на одиницю площі, що забезпечує зменшення середньої площі пор та покращення фільтраційних властивостей. Отримані результати вказують на перспективність використання полілактиду як альтернативи поліпропілену для створення екологічно безпечних фільтрувальних матеріалів.

Дослідження параметрів затримуючої здатності в повітряному середовищі показало, що наповнені карбонатом кальцію полілактидні неткані матеріали можуть бути використані в областях, характерних для поліпропіленових матеріалів.

Нетканий матеріал із поліпропілену, наповненого 15 % карбонату кальцію, демонструє затримуючу здатність на рівні 49 %, тоді як для полілактидного матеріалу з аналогічним ступенем наповнення цей показник становить 55 % у діапазоні часток розміром 0,3 мкм.

Нетканий матеріал з полілактиду, маючи таку ж питому вагу, як і матеріал з поліпропілену, демонструє схожу затримуючу здатність і менший умовний діаметр волокон для матеріалів, наповнених карбонатом кальцію до 45 %. Водночас густина вихідного полілактиду значно вища, що є важливим параметром при розрахунку собівартості полімерних виробів.

Полілактид належить до потенційно біологічно розкладних і компостованих полімерних матеріалів. Така особливість є дуже важливою для зниження екологічного тиску на навколишнє природне середовище. У продовження даної роботи, в майбутньому планується виготовлення нетканих композиційних матеріалів з іншими типами наповнювачів та дослідження їх властивостей. Біологічний розклад отриманих в ході цієї роботи зразків також буде досліджено та висвітлено у наступних роботах.

Список використаної літератури

1. Tsai, P. P. (2016). Nonwoven materials in filtration: Theory and applications. *Journal of Industrial Textiles*, 45(3), 345–366. DOI: 10.1177/1528083714523456.
2. Ma, Y., Wang, D., Pourdeyhimi, B., & Nitin, N. (2021). N-Halamine Polypropylene Nonwoven Fabrics with Rechargeable Antimicrobial Activity. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 7(6), 2329–2336. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.1c00117.
3. Bement, T. W., Mitros, A., Lau, R., Sipkens, T. A., Songer, J., Alexander, H., Ostrom, D., Nikookar, H., & Rogak, S. N. (2022). Filtration and Breathability of Nonwoven Fabrics Used in Washable Masks. *arXiv preprint arXiv:2202.03505*.
4. Smith, C. W., & Kumar, S. (2019). The Global Polypropylene Nonwoven Market: Insights and Forecast to 2025. *Journal of Materials in Industry*, 5(3), 124–137. DOI: 10.1016/j.jmi.2019.02.004.
5. Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782. DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
6. Rahimi, A., & García, J. M. (2017). Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Nature Reviews Chemistry*, 1(6), 1–11. DOI: 10.1038/s41570-017-0046.
7. Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782. DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
8. Napper, I. E., & Thompson, R. C. (2016). Environmental impact of synthetic polymers: Microplastics and beyond. *Marine Pollution Bulletin*, 112(1-2), 39–45. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.09.025.
9. Garlotta, D. (2001). A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63–84. DOI: 10.1023/A:1020200822435.

10. Bulhakov Y., Savchenko B., Sliptsov A., Sova N. Nonwoven filtering materials from degradable and filled polymers. *Advanced polymer materials and technologies: recent trends and current priorities: multi-authored monograph*. Edited by V. Levytskyi, V. Plavan, V. Skorokhoda, V. Khomenko. Lviv: Lviv Polytechnic National University, 2022. P. 142–146.
 11. Савченко Б. М., Слепцов О. О., Булгаков Є. С. Створення композиційних нетканих полімерних матеріалів. *Композиційні матеріали: монографія за матеріалами XII Міжнародної науково-практичної WEB-конференції*. Львів; Торунь: Liha-Pres, 2023. С. 77–79.
 12. Савченко Б. М., Слепцов О. О., Булгаков Є. С., Педченко Р. Р. Створення нетканих матеріалів на основі полімерних композитів. *Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС–2023): матеріали тез доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції*. Чернігів: НУ «Чернігівська політехніка», 2023. Т. 1. С. 340.
 13. Bulhakov, Y. S., Savchenko, B., Iskandarov, R. S., Svistilnik, R., & Pushkarov, D. (2023). Застосування біорозкладних полімерів при виготовленні нетканих фільтрувальних матеріалів. *Technologies and Engineering*, (3), 36-46.
 14. ImageJ. URL: <https://imagej.nih.gov>
-

Yevhenii Bulhakov, Liubomyr Rozvora

NONWOVEN FILTER MATERIALS MADE OF POLYLACTIDE AND POLYPROPYLENE WITH MINERAL FILLER

The purpose of this article is to explore the possibilities of producing nonwoven materials based on polylactic acid modified with a calcium carbonate-based filler and to analyze their properties.

Polymer nonwoven materials made from high-flow polypropylene and thermoplastic polylactic acid were produced using the melt-blown method on a laboratory setup designed for creating polymer nonwoven materials. The distribution of fiber sizes based on their apparent diameter was studied using image analysis software applied to images obtained through optical microscopy. The images were captured using an MBS-10 microscope with 15x magnification, and their analysis was performed with the ImageJ software equipped with the specialized DiameterJ plugin. The particle retention capability of the nonwoven material was evaluated in an air environment using a test stand equipped with a Temtop PMD331 aerosol particle counter (ISO-21501).

It has been experimentally confirmed that nonwoven materials made from composite polylactic acid and polypropylene can be successfully produced using equipment designed for polypropylene processing. Structural parameters of the fibers and their particle retention capabilities were analyzed. Samples of nonwoven materials made from polylactic acid exhibited an average fiber diameter that was 13 % smaller than that of polypropylene materials when both were modified with 15 % calcium carbonate-based filler. Additionally, PLA-based nonwoven materials demonstrated improved filtration efficiency and a reduction in average fiber diameter with the addition of up to 45 % calcium carbonate filler.

It has been established that fibers of polylactic acid filled with calcium carbonate exhibit a higher number of intersections and a smaller apparent diameter, which contribute to the improved filtration properties of the materials. The technological conditions for processing polylactic acid modified with calcium carbonate have been determined, enabling the regulation of the structural characteristics of nonwoven materials across a wide range.

Keywords: *polylactic acid, fibrous polymer materials, melt-blown, biodegradable polymers, calcium carbonate, optical image analysis*

References

1. Tsai, P. P. (2016). Nonwoven materials in filtration: Theory and applications. *Journal of Industrial Textiles*, 45(3), 345–366. DOI: 10.1177/1528083714523456.
2. Ma, Y., Wang, D., Pourdeyhimi, B., & Nitin, N. (2021). N-Halamine Polypropylene Nonwoven Fabrics with Rechargeable Antimicrobial Activity. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 7(6), 2329–2336. DOI: 10.1021/acsbomaterials.1c00117.

3. Bement, T. W., Mitros, A., Lau, R., Sipkens, T. A., Songer, J., Alexander, H., Ostrom, D., Nikookar, H., & Rogak, S. N. (2022). Filtration and Breathability of Nonwoven Fabrics Used in Washable Masks. arXiv preprint arXiv:2202.03505.
4. Smith, C. W., & Kumar, S. (2019). The Global Polypropylene Nonwoven Market: Insights and Forecast to 2025. *Journal of Materials in Industry*, 5(3), 124–137. DOI: 10.1016/j.jmi.2019.02.004.
5. Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782. DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
6. Rahimi, A., & García, J. M. (2017). Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Nature Reviews Chemistry*, 1(6), 1–11. DOI: 10.1038/s41570-017-0046.
7. Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782. DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
8. Napper, I. E., & Thompson, R. C. (2016). Environmental impact of synthetic polymers: Microplastics and beyond. *Marine Pollution Bulletin*, 112(1-2), 39–45. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.09.025.
9. Garlotta, D. (2001). A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63–84. DOI: 10.1023/A:1020200822435.
10. Bulhakov, Y., Savchenko, B., Sliptsov, A., Sova, N. (2022). Nonwoven filtering materials from degradable and filled polymers. *Advanced polymer materials and technologies: recent trends and current priorities: multi-authored monograph*. Edited by V. Levytskyi, V. Plavan, V. Skorokhoda, V. Khomenko. Lviv: Lviv Polytechnic National University. P. 142–146.
11. Savchenko, B. M., Slepsov, O. O., Bulhakov, Y. S. (2023). Stvorennia kompozytsiinykh netkanykh polimernykh materialiv [Creating composite nonwoven polymer materials]. *Kompozytsiini materialy: monohrafiia za materialamy XII Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi WEB-konferentsii = Composite Materials: Monograph based on the materials of the 12th International Scientific-Practical WEB Conference*. Lviv; Torun: Liha-Pres. P. 77–79 [in Ukrainian].
12. Savchenko, B. M., Slepsov, O. O., Bulhakov, Ye. S., Pedchenko, R. R. (2023). Stvorennia netkanykh materialiv na osnovi polimernykh kompozytiv [Creation of nonwoven materials based on polymer composites]. *Kompleksne zabezpechennia yakosti tekhnolohichnykh protsesiv ta system (KZiATPS–2023): materialy tez dopovidei XIII Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii = Complex Quality Assurance of Technological Processes and Systems (CQATPS-2023): Abstracts of the 13th International Scientific-Practical Conference*. Chernihiv: Chernihiv Polytechnic National University. Vol. 1. P. 340 [in Ukrainian].
13. Bulhakov, Y. S., Savchenko, B., Iskandarov, R. S., Svistilnik, R., & Pushkarov, D. (2023). Zastosuvannia biorozkladnykh polimeriv pry vyhotovlenni nektanykh filtruvalnykh materialiv. *Technologies and Engineering*, (3), 36–46.
14. ImageJ. URL: <https://imagej.nih.gov>