

## Характеристика защитных масок для лица

Темы: средства индивидуальной защиты, маски для лица, защита от вирусов, фильтры, ртутная порозиметрия, капиллярная порометрия, сорбция водяного пара

Маски для лица, которые закрывают рот и нос пользователя, такие как хирургические маски, предназначены для предотвращения выброса крупных частиц пользователем в окружающую среду, и большинство из них имеют водостойкий наружный слой для защиты пользователя от брызг и капель. Размер пор и объем пор этих защитных масок можно оценить с помощью капиллярной порометрии и ртутной порозиметрии, а взаимодействие влаги с маской можно оценить с помощью манометрических изотерм сорбции воды.



### 1 Введение

Хирургические или процедурные маски, предназначенные для предотвращения выброса крупных частиц пользователем в окружающую среду, представляют собой тонкие многослойные тканевые маски. Внешний слой, как правило, является водостойким, чтобы смягчить проникновение жидкостей организма (от брызг или капель). Средний слой представляет собой фильтрующую прокладку, которая служит для предотвращения прохождения капель и частиц, а третий слой располагается у лица, рта и носа. Три слоя скреплены по краям, чтобы сохранить структуру.

Устойчивый к воздействию жидкости внешний слой обычно представляет собой крупнопористый, нетканый, термо- или формованный гидрофобный полипропилен. Фильтрующий элемент - слой с небольшими порами, который отвечает за эффективность фильтрации - обычно изготавливается из нетканого полипропилена, полученного выдуванием из расплава. Внутренний слой, еще один крупнопористый нетканый материал, обеспечивает комфорт и предотвращает насыщение слюны и пота на фильтровальной подушке.

Фильтрация [1-3] достигается с помощью:

1. **Отсев:** физическое предотвращение прохождения через фильтр частиц, размер которых

превышает размер прохода (поры) в фильтре.

2. **Инерционное воздействие:** удержание быстро движущихся и более крупных частиц при их движении через извилистую сеть пор и столкновении с волокнами подушки.
3. **Диффузионное взаимодействие:** удержание частиц на месте силами Ван-дер-Ваальса при контакте частиц с низкой скоростью с волокнами фильтра
4. **Электростатическое взаимодействие:** захват частиц за счет притяжения между заряженной частицей и поверхностным зарядом на фильтре.

Распределение пор по размерам для всех трех слоев (в первую очередь для среднего слоя) определяет общую эффективность фильтрации. Меньшие поры в слоях усиливают эффект просеивания и обеспечивают большую площадь поверхности для захвата частиц. Нетканый характер материала создает извилистую сеть пор и увеличивает эффективность воздействия (инерционную и диффузионную).

Хирургические маски предоставляют владельцам, например, медицинским работникам [4], некоторую защиту от переносимых воздухом патогенных микроорганизмов, но поскольку они могут быть неплотно прилегающими, они не заменят маски респираторного типа. Однако было обнаружено, что хирургические маски для лица значительно уменьшают обнаружение РНК вируса гриппа в дыхательных каплях и РНК коронавируса в аэрозолях, в результате чего можно сделать вывод, что хирургические маски для лица могут предотвращать передачу коронавирусов и вирусов гриппа. [5].

Однослойные литые маски из чашки или конуса обычно предназначены для защиты пользователя от пыли в таких областях, как сельское хозяйство, резка дерева и строительство, но часто продаются для бактериальной фильтрации.

В этом отчете основное внимание уделяется физическим характеристикам трехслойной плиссированной маски (Маска 1), аналогичной изображенной ранее, и маски из формованной чашки

(Маска 2) для сравнения; результаты не предназначены для описания эффективности фильтрации вирусов или бактерий.

### 1.1 Методы анализа

Чтобы охарактеризовать структуру пор этих лицевых масок, обычно используются две взаимодополняющие технологии:

1. **Порометрия Капиллярного Потока (ПКП)** используется для описания распределения размеров сквозных пор, которое коррелирует с размером частиц, которые будут или не будут проходить через материал. ПКП измеряет размер разделяющих сквозных пор (наименьшее «окно» внутри воздушных потоков, проходящих через материал, который отсекает частицы большего размера). Это делается путем заполнения пор фильтрующего материала жидкостью с известным поверхностным натяжением, которая полностью смачивает материал. Далее через образец пропускается воздух под давлением, которое постепенно увеличивается. Сначала потока не будет, но как только давление достигнет уровня, превышающего капиллярные силы внутри пор, жидкость будет вытесняться из пор, и поток воздуха будет проходить через образец. Уравнение Уошберна описывает соотношение между давлением, при котором это происходит, и диаметром поры:

$$D = k \frac{4\gamma \cos \theta}{P}$$

2. **Ртутная Интрузионная Порозиметрия (РИП)** дает информацию об объеме пор, недоступную для капиллярной проточной порометрии, соответствующую механическим свойствам, таким как емкость, прочность, податливость и сопротивление.

РИП также использует уравнение Уошберна, но вместо того, чтобы искать точку, в которой преодолеваются капиллярные силы для вытеснения смачиваемой жидкости из поры определенного диаметра, она контролирует точку, в которой они преодолеваются, чтобы позволить не смачиваемому материалу заполнять поры. Поскольку он делает это путем непосредственного измерения количества ртути, поглощенной образцом при различных давлениях, он также предоставляет информацию об объеме пор.

Другое важное различие между РИП и ПКП состоит в том, что любые поры, доступные снаружи материала, будут включаться в результаты РИП, тогда как в ПКП измеряется только минимальный размер сечения сквозных пор. Из-за этого различия, как правило, невозможно определить, какие из пор, измеренных с помощью РИП, являются сквозными порами, потому что в их фактическом общем объеме пор могут доминировать другие структуры пор материала: например, поры во внутреннем слое. И, поскольку ПКП обычно не предоставляет информацию об объеме пор, оба метода используются в исследованиях и разработках.

Однако для контроля качества ПКП более распространен благодаря своей простоте использования.

3. **Манометрическая сорбция водяного пара** используется для понимания гидрофобности / гидрофильности материалов. Этот дополнительный метод дает сравнимые результаты с экспериментами по гравиметрической динамической сорбции пара (DVS).

Для манометрических измерений создается изотерма сорбции воды, сначала создавая вакуум над образцом, а затем осторожно дозируя чистый водяной пар. Затем сорбцию измеряют с помощью датчиков давления в диапазоне относительных давлений, то есть относительной влажности (RH).

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Порометрия Капиллярного Потока

Эксперименты ПКП проводились на приборе Anton Paar Porometer 3G zh. Маска 1 была проанализирована с использованием всех трех слоев вместе и каждого слоя отдельно. Маска 2 была измерена как есть.

Обе пробы для испытаний были полностью смочены с помощью смачивающей жидкости Porofil. Образцы были затем загружены в стандартный держатель образца диаметром 25 мм для анализа. Общее время анализа составило чуть более 30 минут.

Использованные параметры анализа:

Таблица 1: Параметры анализа

Поверхностное натяжение	16 дин/см
Угол	0°

### 2.2 Ртутная Интрузионная порозиметрия

РИП была выполнена с использованием порозиметра серии Anton Paar - PoreMaster.

Небольшую часть маски 1, содержащую все 3 слоя и весом 0,024 г, разрезали и загрузили в стандартную ячейку 0,5 см<sup>3</sup> ртутного порозиметра. Вес образца, проанализированного для однослойной полиэфирной маски 2, составлял 0,0391 г.

Ячейки, содержащие образцы, были помещены в станции низкого давления прибора. Ячейки вакуумировали в течение 10 минут перед началом анализа. Анализ в ячейке низкого давления проводили путем повышения давления в ячейках до 50 psi.

После завершения анализа низкого давления ячейки были перенесены на станцию измерения высокого давления для повышения давления от 20 до 60000 psi. Общее время эксперимента составляло примерно 30 минут.

Параметры, применяемые для ртутной порозиметрии:

Таблица 2: Параметры ртути

Поверхностное натяжение	480 Н/м
Угол	140°

### 2.3 Манометрическая сорбция паров воды

Манометрические исследования сорбции водяного пара проводились с использованием прибора Anton Paar VStar. Маска 1 была проанализирована в целом и в отдельных слоях. Маска 2 была измерена как есть. Все испытания проводились на новых, никогда не надеваемых масках.

Приблизительно 100 мг (0,1000 г) материала маски загружали в ячейки для образцов V-типа с пузырьком и дегазировали до давления 3 мТорр при температуре анализа 25°C в течение как минимум 12 часов.

Температура поддерживалась с помощью рециркуляционной ванны PolyScience и сосуда Дьюара, установленных на приборе Vstar. Веса после дегазации регистрировались на аналитических весах и вводились в ПО прибора Vstar до проведения анализа. Объем пустого пространства над образцом определяли с использованием гелия.

Примененные параметры анализа:

Таблица 3: Параметры анализа методом сорбции паров воды

Параметр	значение
адсорбат	Чистая вода
Температура манифольда	110°C
Относительной давление для адсорбции (% RH)	45 точек от 0.005 до 0.950: – 0.005 до 0.01, шаг 0.005 – 0.01 до 0.05, шаг 0.01 – 0.05 до 0.95, шаг 0.025
Точки давления для десорбции (%RH)	36 точек от 0.925 до 0.050, Шаг 0.025
Равновесные точки	10
Интервал точек равновесия Время	15 минут
Предел уровня сорбции	0.01 торр/мин

Перед анализом был проведен тест на протечку. Измерения 4-х образцов одновременно занял на приборе менее 15 часов.

## 3 Результаты

### 3.1 Размер и объем пор

Сравнение результатов ПКП для двух образцов, сфокусированных на среднем слое, показывает четкое различие между распределениями по размерам сквозных пор (Рисунок 1, Таблица 4).

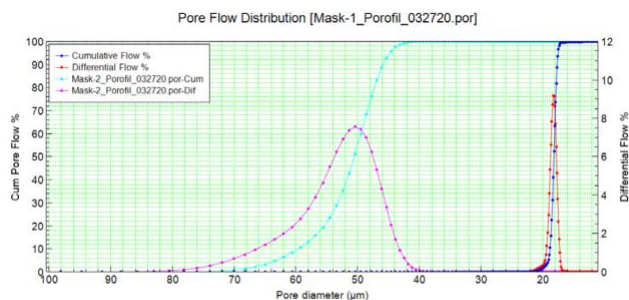


Рис 1: Сравнение методом ПКП масок 1 и 2

Таблица 4: ПКП результаты для двух образцов

Образец	Макс. Размер сквозных пор (µm)	Средний размер сквозных пор (µm)	Мин. Размер сквозных пор (µm)
Маска 1	21.3	18.2	16.3
Маска 2	70.0	56.6	40.0

Сравнение результатов определения размера пор РИП показывает довольно похожие результаты. Оба имеют распределение пор по размерам от более 300 до менее 20 мкм. Маска 1 имеет поры размером менее 20 мкм, которые отсутствуют в маске 2 (рисунок 2, рисунок 3).

Полученные результаты по объему подтвердили различия между двумя образцами. Маска 1 показывает более 5 см<sup>3</sup>/г объема пор, в то время как Маска 2 - примерно в два раза меньше (Таблица 5).

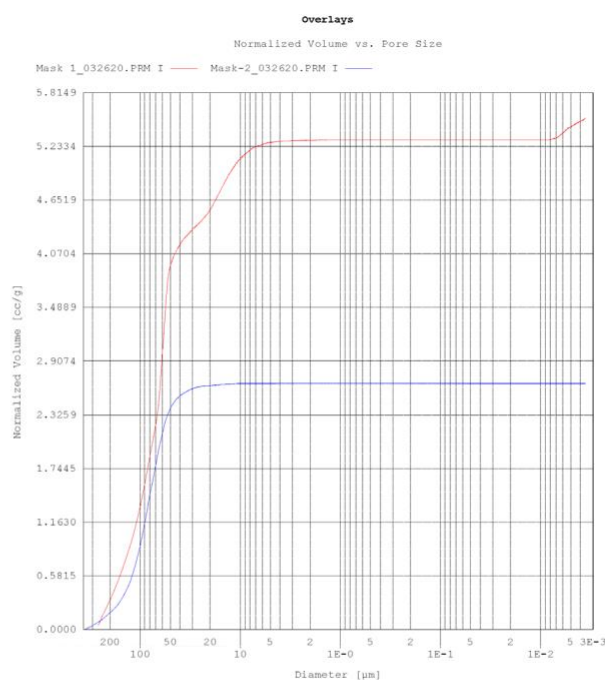


Рис 2: Результаты анализа приведенного объема по сравнению с размером пор обоих образцов



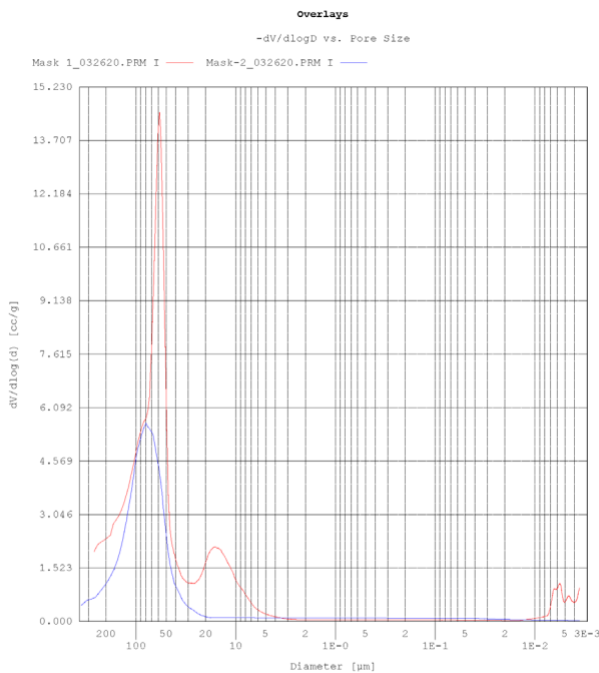


Рис 3: Результаты в координатах  $-dV/d\log D$  от размера пор для обоих образцов на одном графике

Таблица 5: Результаты ртутной порометрии

Образец	Макс. Размер пор (µm)	Средний размер пор (µm)	Мин. Размер пор (µm)	Интродуцированный объем (см <sup>3</sup> /г)
Маска 1	Более 300	83	4	5.3
Маска 2	Более 300	83	20	2.7

ПКП также использовалась для проверки каждого слоя маски 1 (маска 2 имела только один слой, поэтому его результаты не представлены в таблице 6).

Таблица 6: результаты ПКП для 3-х слоев Маски 1

Образец, слой	Макс. Размер сквозных пор (µm)	Средний размер сквозных пор (µm)	Мин. Размер сквозных пор (µm)
Маска 1 - Внешний	229	176	144
маска 1 - средний	28	23	20
маска 1 - Внутр.	322	295	290

Из этих данных очевидно, что средний уровень маски 1 доминирует в результатах ПКП. Также интересно отметить, что результаты по размеру сквозных пор этого данного слоя немного выше, чем результаты, полученные при использовании маски в целом.

Это показывает эффект сложности сквозных пор, возникающий при добавлении слоев к материалу, даже если эти слои гораздо более открыты.

### 3.2 Сорбция паров воды

Изотермы сорбции воды выявили количественные различия, которые не очевидны из простых тестов на капли воды (рис. 4).



Рис. 4: Капли воды нанесенные (слева направо) внешний, средний и внутренний (лицевой) слой

Для этого конкретного образца маски хирургического типа ни один из трех слоев не показал какого-либо сильного сродства к влаге (то есть гидрофильному поглощению). Мало того, что абсолютные адсорбированные количества были небольшими, но данные десорбции указывали на очень высокую степень обратимости во всех слоях (рис. 6). Тем не менее, количественные результаты, представленные на рисунке 5, показали, что в пересчете на массу внутренний слой адсорбировал наименьшее количество водяного пара во всем диапазоне относительной влажности (RH). Средний «фильтрующий» слой адсорбировал наибольшее количество водяного пара.

Чашечная маска была значительно более гидрофильной (до 70% относительной влажности), чем любой слой в хирургической маске. Но при высокой (в %) относительной влажности средний слой хирургической маски начал демонстрировать значительное поглощение, намного превышающее маску из формованной чашки. Только внутренний слой хирургической маски адсорбируется меньше, чем маска чашки при относительной влажности 95%.

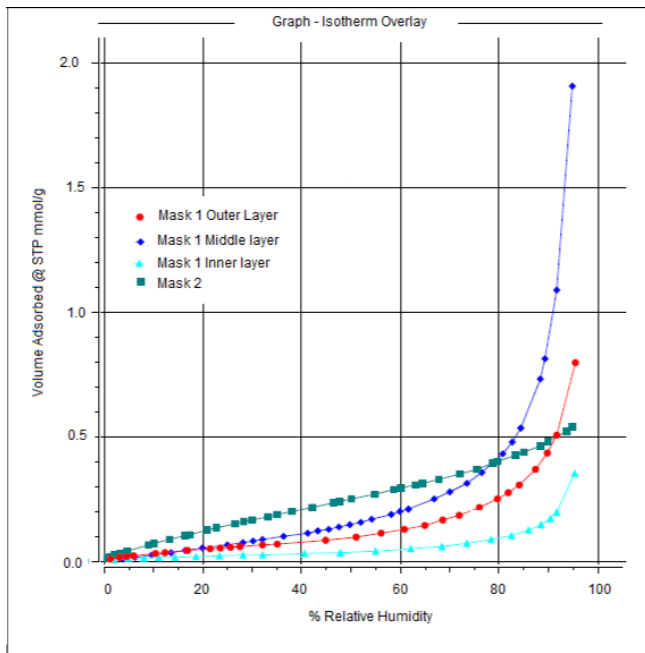


Рис 5: Изотермы сорбции водяного пара, измеренные манометрически (вакуумно-объемный метод)

Исходя из вида изотерм для Маски 1 и классификации IUPAC типа III или V [6] можно сделать вывод, что образование монослоя в процессе измерения не происходит. Взаимодействия адсорбент-адсорбат были относительно слабыми, и адсорбированные молекулы группировались вокруг наиболее благоприятных участков на поверхности макропористого твердого вещества.

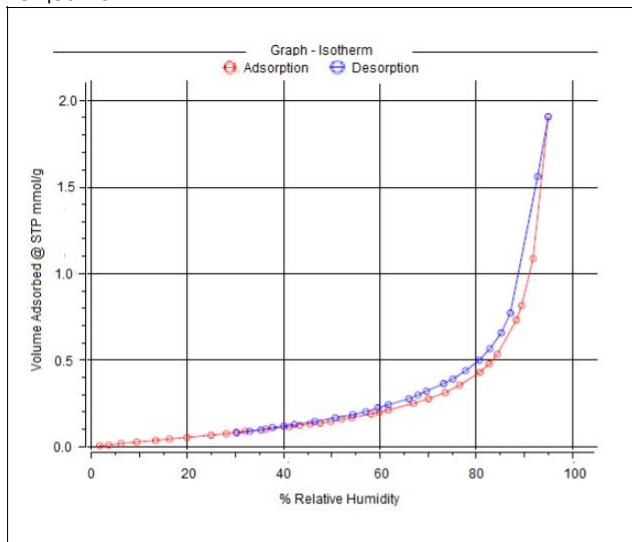


Рис 6: Изотерма адсорбции-десорбции водяного пара для среднего слоя Mask 1

#### 4 Заключение

Было показано, что анализы ПКП, РИП и манометрические изотермы сорбции водяного пара являются полезными методами для характеристики и дифференциации различных материалов,

используемых при изготовлении средств индивидуальной защиты.

ПКП способна четко дифференцировать наименьшие сквозные поры в обеих масках и распределения пор по размерам в каждой. РИП дополнительно предоставила информацию об общем объеме пор и меньших порах, способных захватывать частицы, которые не проходят по прямому пути через слой фильтра.

Различия в гидрофобности между слоями хирургической маски и маски из формованной чашки также были определены количественно.

#### 5 Ссылки

1. A. Balazy et al, *American Journal of Infection Control*, (2006) **34**, 51-57
2. E. Sanchez (2010) "Filtration Efficiency of Surgical Masks"; thesis, University of South Florida.
3. A.S. Zhou et al (2018) *J. Thorac. Dis.* **10**(3): 2059–2069.
4. T. Greenhalgh et al, (March, 2020) Oxford COVID-19 Evidence Service Team
5. N.H.L. Leung, et al. *Nat Med* (2020). doi.org/10.1038/s41591-020-0843-2
6. M. Thommes et al, (2015) *Pure Appl. Chem.* **87**(9-10): 1051–1069