

И. Ф. Сайфутдинова, И. Ш. Абдуллин, Н. Ф. Кашапов,
Р. Х. Фатхутдинов, В. В. Гайдай, Д. П. Юматова

ИССЛЕДОВАНИЕ РЯДА КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ И ЭЛАСТОМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ключевые слова: защита, каучук, эластомер, паропроницаемость, мембрана, мембранный материал.

В условиях современного нарастания угроз военной и техногенной направленности все большее внимание уделяется разработке и использованию индивидуальных средств защиты. Одним из важнейших среди них являются средства индивидуальной защиты кожи. Основным назначением этих средств по-прежнему остается обеспечение надежной и длительной защиты кожи военнослужащего или другого персонала от воздействия всех видов химически опасных веществ.

Keywords: protection, rubber, elastomers, water vapor permeability, membrane, membrane material.

In conditions increasing threats of military and technological direction, more attention given to the development and use of personal protective equipment. One of the most important of these are the personal protection of the skin. The primary purpose of these funds is still to provide a reliable and long-term protection of the skin or other military personnel from all types of chemically hazardous substances.

Введение

Основу любого средства индивидуальной защиты кожи (СИЗК) составляют защитные материалы, используемые для их изготовления. Под защитным материалом, как правило, понимают материал, способный препятствовать воздействию на кожу человека конкретного поражающего фактора при заданном внешнем уровне воздействия этого фактора [1].

К современным защитным материалам предъявляются требования не только наличия высоких защитных свойств от токсичных и опасных веществ, но и способность обеспечивать комфортность и соответствующие физиолого-гигиенические характеристики изготавливаемых на их основе СИЗК.

Для решения этих задач одним из самых перспективных направлений в настоящее время является использование мембранных защитных материалов. В отличие от традиционных изолирующих и фильтрующих защитных материалов, мембранные защитные материалы могут одновременно сочетать свойства изолирующих (обеспечение высокой защиты) и фильтрующих (обеспечение комфортности за счет высокой паропроницаемости) материалов. Создание таких мембранных материалов позволит обеспечить хорошее сочетание высоких защитных и эргономических свойств и существенно уменьшить массу разрабатываемых СИЗК.

Экспериментальная часть

В качестве материалов для приготовления пленок использовали силиконовый каучук марки СКТВщ (ТУ 38.103675-89), в качестве уретанового эластомерного покрытия использовались полимер УК-1 (ТУ 38.103185-78) (термоэластопласт) и СКУ-ПФЛ-100 (ТУ 38.103137-78). Также использовали хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ). В качестве пластифицирующих веществ использовали

катионит марки КУ-2, анионит марки АВ-17-8, уголь КТ-1. Исходные растворы для получения пленок готовили растворением соответствующего количества полимеров в растворителе, руководствуясь получением раствора необходимой вязкости для нанесения на основу или инертную подложку. Паропроницаемость определяли по ГОСТ 22900-78. Время защитного действия при воздействии высокотоксичного спецпродукта определяли при температуре 36 °С, плотности заражения 6 г/м² и массе капли 0,5 мг. За время защитного действия принимали, время, прошедшее с момента попадания высокотоксичного спецпродукта на лицевую сторону образца до появления его с изнаночной стороны, фиксируемого с помощью индикаторного устройства.

Результаты и их обсуждение

Анализ литературных источников показывает, что в связи со сложностью получения универсальных защитных мембранных материалов усилия исследователей направлены на разработку селективно-проницаемых мембран (СПМ). Изучение отечественных литературных данных показывает, что исследования в области разработки защитных материалов на основе селективно-проницаемых мембран в России в настоящее время практически не проводятся.

В то время как, во многих развитых зарубежных странах (США, Германия, Великобритания, Япония) ведутся интенсивные и разносторонние исследования по разработке и созданию принципиально новых средств защиты из полимерных материалов с селективно-проницаемыми мембранами [2,3].

В результате этих исследований сформулирован ряд общих требований к полимерным селективно-проницаемым мембранам, которые могут быть использованы для создания защитных материалов военного и гражданского назначения [4,5].

Среди основных требований:

1) надежная защита от опасных веществ (ОВ), опасных токсинов и микроорганизмов (стойкость к ОВ более 8 ч при концентрации 10 г/м²);

2) масса материала не должна превышать 250 - 300 г/м², а толщина - не более 0,5 мм;

3) водостойкость (гидростатическое сопротивление) должна быть более 2,0 кг/см², а проницаемость для испаряющихся с тела пота и влаги не менее 1800 г/м² за 24 ч при 32 °С;

4) оптимальные физико-механические свойства (прочность при разрыве, относительное удлинение, стойкость к истиранию, достаточная гибкость при скручивании);

5) долговечность;

6) доступная себестоимость.

В качестве одного из важных критериев СПМ зарубежные исследователи выделяют паропроницаемость - способность мембраны пропускать пары воды, что, в свою очередь, позволяет уменьшить тепловой стресс человека. Метод определения паропроницаемости, используемый в работе, заключается в определении количества паров воды, прошедших через единицу площади образца за единицу времени в изотермических условиях [6]. Образцы материала (полимер или мембрана), закрепленного поверх специального устройства с водой, термостатируют при температуре 36,6 °С в течении 6 часов, далее определяют массу паров воды, прошедших через материал.

Другой важный показатель - время защитного действия материала, т.е. временной период характеризующий защитные свойства СИЗК при действии ОВ.

Поскольку мембрана предназначена для изготовления специальной защитной одежды, то необходимо придать этому материалу хорошие физико-механические свойства, что может быть сделано путем использования текстильных подложек. Кроме того, использование текстильных подложек позволит защитить саму мембрану от механических и иных повреждений.

Защитный мембранный материал имеет 2 слоя: слой полимерной мембраны, нанесенный на текстильную подложку. Как правило, защитные материалы, разработанные за рубежом, являются многослойными: нижний (подкладочный материал), средний (мембранный) и наружный слой.

Для разработки защитного мембранного материала необходимо было подобрать не только полимерный материал, пригодный для изготовления эластичной мембраны, но и текстильный материал, имеющий низкую поверхностную плотность и высокие показатели паропроницаемости.

Выбор текстильных подложек производился на основании сравнения их массовых характеристик, паропроницаемости, доступности и стоимостных показателей. Основные характеристики исследованных текстильных материалов, используемых в работе, приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Основные характеристики исследованных текстильных материалов

Материал	Паропро- ница- емость, г/м ² за 24 часа	Тол- щина, мкм	Поверх- ност- ная плот- ность, г/м ²	Цена за 1 м ² , руб.
Лидер-210	2908	350- 370	200- 210	70
Капрон арт. 56437	1000	180- 200	90	115
Лавсан арт. 56341	2960	130	75	55
Камуфли- рованная ткань	2908	560	281	90
Ситец (цв.)	3061	260	103- 104	15
Бязь (бел) арт. 262	3214	220	135	57
Сатин	2950	350	254	140

Как видно из приведенных данных (табл. 1), бязь имеет наибольшую паропроницаемость среди представленных образцов материалов. В том же ряду стоит и материал лавсан, который отличается еще и низкой поверхностной плотностью. Последнее положительно скажется на объеме и массе самого мембранного материала.

В работе исследована возможность использования ряда общедоступных каучуков и эластомеров в качестве мембраны и основы мембранного материала. Для достижения цели необходимо было выявить те свойства, которые соответствуют требованиям защитных мембран.

Выбор каучуков обусловлен их структурой и технологическими свойствами. Известно, что одним из требований, предъявляемых к мембранным материалам, является хорошая эластичность, которая, в свою очередь, определяет хорошую драпируемость готовой одежды. Основным отличительным свойством силоксанового и уретановых каучуков является их способность сохранять эластичность в широком интервале температур, а также низкая остаточная деформация сжатия.

Основная привлекательность мембранной одежды в том, что она обеспечивает отвод излишней влаги (а проще говоря - пота) от тела, одновременно защищая человека от дождя и ветра. Мембрана способна пропускать водяные пары, исходящие от тела, в одну сторону - наружу, и не пропускать дождевую влагу в другую - внутрь. В этом отношении силоксановые каучуки являются гидрофобными. Продолжительность пребывания в кипящей воде не влияет на их свойства, а водопоглощение не превышает 1%. Газопроницаемость резин из силоксановых каучуков в 10-20 раз выше, чем у резин из углеводородных каучуков.

Уретановые каучуки, полученные на основе простых полиэфиров, характеризующиеся исключительно высокими физико-механическими свойствами, обладают также высокой гидролитической стойкостью. Благодаря удачному сочетанию технических свойств уретановые каучуки находят применение во многих отраслях.

Все вышеперечисленные свойства и наличие на отечественном рынке, в том числе и на территории Республики Татарстан, каучуков определили их выбор для исследования в качестве полимерной основы мембранного материала.

Исходя из опыта предыдущих исследований, известно, что изолирующие материалы на основе уретанового и силиконового каучука не обладают защитными свойствами от жидкой фазы высокотоксичных веществ вследствие их сильного набухания в высокотоксичном веществе. Последний недостаток является достоинством мембранных пленок.

Для приготовления пленок использовали силиконовый и уретановый каучуки. Образцы пленок из каучука марки СКУ-ПФЛ-100 требовали добавки сшивающего агента (изоцианата), но в его присутствии становились хрупкими, а значит, использоваться в защитных материалах не могут. Основные характеристики и свойства образцов пленочных уретановых и силиконовых каучуков, изготовленных на лабораторном каландре приведены в таблице 2.

Из полученных в лабораторных условиях экспериментальных данных видно, что по защитным свойствам от высокотоксичного спецпродукта силиконовый каучук уступает уретановому. Попытки использования активированного угля в составе силиконовых каучуков приводят к незначительному возрастанию времени защитного действия, но при этом снижается показатель паропроницаемости.

Таблица 2 – Основные параметры силиконовых и уретановых полимерных мембран

№	Полимер	Подложка	Паропроницаемость, г/м ² за 24 часа	Масса, г	ВЗД, мин.
1	Силиконовый каучук без наполнителя	-	364	461	3 [аэр.]
2	Силиконовый каучук с наполнителем	-	182	377	5 [аэр.]
3	Силиконовый каучук с наполнителем - уголь	-	90	520	21 [аэр.]
4	Силиконовый каучук	арт. 56341 (100% ПЭ)	1000	461	-
5	Силиконовый каучук	Бязь + дискретный покровный слой	-	-	Более 300 мин [пары, аэр.]
6	Полимерная пленка на основе уретанового каучука УК-1 «из раствора»	-	182	370	11 [аэр.]; 300 [пары]
7	Полимерная пленка на основе уретанового каучука УК-1 с углем КТ-1 (1:1) «из раствора»	-	182	434	14[аэр.]; 181[пары]
8	Полимерная пленка на основе уретанового каучука СКУ-ПФЛ-100 с углем КТ-1 «из раствора»	-	134	-	14 [аэр.]
9	Полимерная пленка на основе уретанового каучука УК-1 с углем КТ-1	Смешанная ткань	1440	610	30 [пары]
10	ХСПЭ	арт. 56341 (100 % ПЭ)	100	-	-
11	ХСПЭ : КУ-2	арт. 56341 (100% ПЭ)	1311	-	92 [пары]; 1 [аэр.]
12	ХСПЭ : АВ- 17-8	арт. 56341 (100% ПЭ)	1195	-	240[пары]; 4 [аэр.]
13	ХСПЭ : КУ-2, АВ-17-8	арт. 56341 (100% ПЭ)	1124	-	272[пары]; 7 [аэр.]
14	ХСПЭ:АВ -17-8 (верхний слой) ХСПЭ : КУ-2 (нижний слой);	арт. 56341 (100% ПЭ)	946	-	327 [пары]; 7[аэр.]
15	ХСПЭ : УК-1	арт. 56341 (100% ПЭ)	240	-	-

Образцы полимерных пленок на основе УК-1 обеспечивали защитные свойства при воздействии паров высокотоксичных веществ на уровне 180-300 мин, но по паропроницаемости находились на уровне не дышащих (изолирующих) пленочных материалов. Введение в УК-1 активированного угля не привело к увеличению паропроницаемости образцов. Поэтому достаточно трудно по полученным свойствам отнести данные полимеры к мембранным. Полученные значения паропроницаемости и времени защитного действия не достаточны для изготовления мембранного материала и одежды из него.

Далее исследовались полимеры, нанесенные на текстильную подложку, для получения полимерного текстильного материала (далее полимерный материал). Значение паропроницаемости полимерного материала на основе уретанового и силиконового каучуков составило более 1000 г/м² за 24 часа.

Использование текстильных подложек совместно с полимерной пленкой способствует значительному увеличению паропроницаемости.

Так, образец полимерной ткани на основе УК-1 с углем КТ-1 на смешанной ткани имел самые высокие значения паропроницаемости (1440 г/м² за 24 ч), однако время защитного действия (ВЗД) образца по парам токсичного вещества составило лишь 30-40 мин.

Следующим объектом исследования стали образцы материалов на основе эластомера - хлорсульфированного полиэтилена, который используют для получения лакокрасочных материалов, используются для защиты железобетона и строительных конструкций, для производства резинотехнических изделий, гуммировочных, кровельных материалов, для изоляции проводов и кабелей и др.

Вследствие насыщенности цепи и высокого содержания хлора (27-30%) резины на основе хлорсульфированного полиэтилена превосходят резины на основе непредельных каучуков, например на основе полихлоропрена, по озоно-, водо-, износо-, свето-, погодо- и теплостойкости, газонепроницаемости, а резины на основе ХСПЭ, содержащие 32-45% хлора, также по огне-, масло- и бензостойкости.

Наибольший интерес представили образцы 12-14 (табл. 2), время защитного действия которых по парам высокотоксичного спецпродукта составило более 1000 мин. Образцы материалов были изготовлены по особой технологии с использованием в качестве наполнителя

ионообменной смолы марки АВ-17-8 в количестве до 50% к массе ХСПЭ.

Введение в систему ионообменных смол в виде твердого полимерного порошка с размером частиц 5-7 мкм (образцы 12-14) приводит к увеличению показателя паропроницаемости от 946 до 1311 г/м² за 24 часа. Увеличение паропроницаемости, вероятно, связано с образованием транспортных каналов вокруг твердых частиц, а также благодаря присущим им свойствам ионообменного характера. Пленки обладают плотной, хотя и не монолитной структурой, при этом сквозные дыры отсутствуют. Те же образцы полимерных материалов были испытаны по защитным свойствам при воздействии паров, аэрозолей токсического вещества. Время защитного действия составляет 92, 240, 272, 327 минут, аэрозолей - 1, 4, 7, 7 минут для образцов 11, 12, 13, 14 соответственно.

Выводы

Таким образом, на основании проведенных лабораторных исследований может быть сделан вывод, о возможности создания полимерных текстильных материалов с защитными свойствами на основе уретанового, силиконового каучуков и хлорсульфированного полиэтилена с использованием различных наполнителей.

Однако данные полимерные материалы не отвечают должным образом по значениям паропроницаемости и времени защитного действия от спецпродукта требованиям мембранных материалов, поэтому необходимо продолжить поиск полимерной основы с необходимыми свойствами для создания образцов защитной мембранной одежды.

Литература

1. Р. Х. Фатхутдинов, С. К. Моисеенко, Аварийные средства индивидуальной защиты спасателей. Актуальные проблемы теории и практики. Казань, 2009. 400 с.
2. Пат. США 6403653 (2002)
3. Пат. США 6410603 (2002)
4. Meulenaere K., Pieters K., Beerens K., Chem. Biol. Warfare Agents. Gothenburg, Sweden, 6, (2007)
5. R. Mountford, Chem. Biol. Warfare Rev., 64-65, (2006)
6. Методы определения паропроницаемости и влагопоглощения. Кожа искусственная и пленочные материалы. ГОСТ 22900-78. 01.01.1979.
7. В.М. Соболев, И.В. Бородин. Промышленные синтетические каучуки. М., Химия, 1977. 392 с.

© И. Ф. Сайфутдинова – асп. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, isayfudinova@mail.ru; И. Ш. Абдуллин – д-р техн. наук, проф., зав. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, abdullin_@kstu.ru; Н. Ф. Кашапов - д-р техн. наук, Р. Х. Фатхутдинов – канд. хим. наук, ст. научн. сотр. ОАО «КазХимНИИ»; В. В. Гайдай - канд. техн. наук, начальник лаб. № 2 ОАО «КазХимНИИ»; Д. П. Юматова - канд. техн. наук, научн. сотр. «КазХимНИИ».