

**Исследование механизмов проникания токсичных химикатов  
через многослойный композиционный сорбционно-активный материал**  
**Research of the mechanisms of penetration of toxic chemicals  
through a multilayer composite sorption-active material**

*A.B. ГЕНИС<sup>1</sup>, A.B. КУЗНЕЦОВ<sup>1</sup>, Г.М. ИЛЬЮТКИНА<sup>1</sup>, М.М. СМИРНОВ<sup>2</sup>*

*A.V. GENIS<sup>1</sup>, A.V. KUZNETSOV<sup>1</sup>, G.M. ILYUTKINA<sup>1</sup>, M.M. SMIRNOV<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> АО «Научно-исследовательский институт синтетического волокна с экспериментальным заводом» (АО «ВНИИСВ»), г. Тверь

<sup>2</sup> ООО «Зелинский групп», г. Тамбов

<sup>1</sup> Joint-Stock Company "Research Institute of Synthetic Fiber with the Pilot Plant" (JSC "VNIISV"), Tver

<sup>2</sup> Zelinsky Group Ltd, Tambov

pro@vniisv.ru

Определен механизм проникания жидкости и паров имитатора токсичных химикатов через образцы многослойных сорбционно-активных материалов, полученных методом двустороннего дублирования, отличающихся различной структурой и составом.

Выбрана оптимальная структура многослойного композиционного сорбционно-активного материала для изготовления средств индивидуальной защиты кожи фильтрующего типа, обеспечивающего высокие гигиенические и защитные свойства, максимально близкие к материалам изолирующего типа, а также отработана технология его получения.

*Ключевые слова:* композиционный материал, защитный материал, наполненный полимер, активированный уголь

The mechanism of penetration of liquid and vapors of a simulator of toxic chemicals through samples of multilayer sorption-active materials obtained by the method of double-sided duplication, differing in different structure and composition, has been determined.

The optimal structure of a multilayer composite sorption-active material has been selected for the manufacture of personal protective equipment for the skin of a filtering type, which provides high hygienic and protective properties as close as possible to materials of an insulating type, as well as a technology for its production.

*Keywords:* composite material, protective material, filled polymer, activated carbon

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-48-51

Производство современных средств индивидуальной защиты кожи (СИЗК) от токсичных химикатов (ТХ) невозможно без освоения технологий получения новых высокоэффективных композиционных защитных материалов, обеспечивающих возможность более длительного пребывания человека в токсичной среде.

По принципу защитного действия различают два основных типа СИЗК – изолирующие и фильтрующие. СИЗК изолирующего типа обеспечивают высокую степень защиты от жидкостей, аэрозолей и паров ТХ благодаря низкой скорости их проникания через защитный материал. Однако длительное нахождение человека в таком СИЗК невозможно из-за опасности перегрева, так как материалы, из которых они производятся (прорезиненные ткани или полимерные плёнки) – воздухо- и паронепроницаемые [1].

СИЗК фильтрующего типа, в отличие от изолирующих, изготавливаются из так называемых «дышащих» материалов, проницаемых для паров влаги, испаряющейся с кожных покровов. СИЗК, выпускаемые из таких материалов, обеспечивают возможность более длительного пребывания человека в среде ТХ за счёт конвективного воздухообмена между внешней средой и подкостюльным пространством. Развитие СИЗК уже несколько десятилетий идет именно по этому направлению.

К недостаткам фильтрующих защитных материалов стоит отнести то, что они не обладают достаточным уровнем защитных свойств по сравнению с изолирующими материалами при воздействии химических веществ в жидкой фазе [2, 3].

Главной задачей исследования являлось изучение механизмов проникания жидкости и паров ТХ через многослойный фильтрующий защитный материал с целью выбора структуры, обеспечива-

ющей высокие гигиенические и защитные свойства, максимально близкие к материалам изолирующего типа, для производства высокоэффективных СИЗК.

Защитные материалы для производства СИЗК фильтрующего типа состоят, как правило, из двух и более слоёв, каждый из которых выполняет определённую функцию в пакете из различных материалов. Основным элементом такого многослойного материала является слой специального волокнистого сорбента, представляющий собой тканый или нетканый материал, содержащий частицы сорбента для поглощения паров ТХ [1–3].

В данной работе в качестве волокнистого сорбента использовался композиционный волокнистый угленасыщенный материал (ВУМ) производства АО «ВНИИСВ», выпускаемый по запатентованной технологии и представляющий собой нетканый материал из синтетического полимера, наполненный мелкодисперсным активированным углем. Наполнитель находится внутри полимерной матрицы, благодаря чему он не высыпается и не вымывается в процессе эксплуатации [4, 5].

Выбор материала полимерной матрицы основывался на его поглощательной способности по отношению к тест-веществу (имитатору ТХ). Полимер должен обладать высокой сорбционной ёмкостью по отношению к парам имитатора, чтобы обеспечить их максимально быструю транспортировку к частицам сорбционно-активного наполнителя, находящимся внутри полимера.

Поглотительная способность образцов полимеров по имитатору определялась весовым методом. Сущность метода состоит в насыщении адсорбтивом, залитым в эксикатор, навески плёнки или волокнистого материала, помещенного в бюкс. Заданная концен-

трация тест-вещества в объеме эксикатора обеспечивается насыщенным паром ( $P/P_S = 0,95$ ).

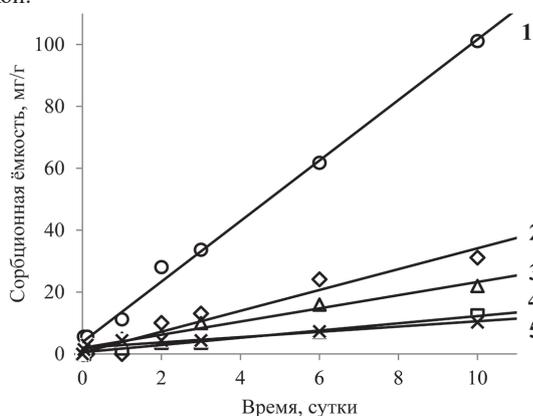
В качестве имитатора использовался метиловый эфир салициловой кислоты (МЭСК). Это наиболее распространенный имитатор ТХ, обладающих кожно-резорбтивной токсичностью, в методиках оценки защитных свойств материалов фильтрующего типа для средств индивидуальной защиты (СИЗ). МЭСК малотоксичен и является наиболее близким аналогом ТХ по совокупности физико-химических свойств (таблица 1).

Из кинетических кривых поглощения паров МЭСК различными видами синтетических полимерных материалов хорошо видно (рис. 1), что наибольшей сорбционной ёмкостью обладает полиуретан (ПУ), а полипропилен (ПП), полиакрилонитрил (ПАН), стирол-бутадиен-стирольный каучук (СБС) и бутилкаучук (БК) обладают значительно меньшей поглотительной способностью. По этой причине для формирования образцов сорбционно-активного материала ВУМ в качестве полимерной матрицы использовался ПУ.

**Таблица 1. Основные физико-химические свойства МЭСК и ТХ с кожно-резорбтивной токсичностью [6].**

| № п/п | Свойства                                       | МЭСК  | ТХ    |
|-------|--|-------|-------|
| 1     | Молекулярный вес, г/моль                       | 152   | 159   |
| 2     | Молярный объём, см <sup>3</sup> /моль          | 129   | 125   |
| 3     | Температура плавления, °С                      | -9    | -14   |
| 4     | Температура кипения, °С                        | 223   | 217   |
| 5     | Давление пара при 20°С, мм. рт. ст.            | 0,091 | 0,070 |
| 6     | Плотность жидкости при 25°С, г/см <sup>3</sup> | 1,18  | 1,27  |
| 7     | Вязкость при 20°С, Па·с                        | 8,26  | 4,50  |
| 8     | Поверхностное натяжение при 25°С, дин/см       | 39,8  | 42,1  |
| 9     | Растворимость в воде при 30°С, г/100 мл        | 0,07  | 0,09  |

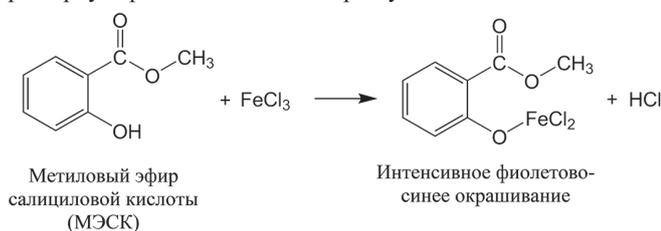
В качестве дополнительных слоёв в образцах пакетов защитных материалов использовались тканые прокладочные материалы из хлопка или полиэфира (ПЭ) с клеевым покрытием из этиленвинилацетата (ЭВА), а также полиамидная ткань с водоотталкивающей отделкой.



**Рис. 1. Кинетические кривые поглощения паров МЭСК различными синтетическими полимерами: 1 – ПУ; 2 – ПП; 3 – ПАН; 4 – СБС; 5 – БК.**

Образцы защитных многослойных материалов были получены на специальной установке по дублированию термолеевым методом [7]. Они различаются между собой типом прокладочных материалов, поверхностной плотностью и количеством слоёв (таблица 2).

Оценка проницаемости образцов защитных материалов проводилась капельным способом на специально созданной лабораторной установке [7]. В основу метода оценки проницаемости положена реакция фенольного гидроксидов МЭСК с хлоридом железа (III), в результате которой образуется фенолят железа, имеющий характерную фиолетово-синюю окраску:



Индикация паров МЭСК, прошедшего через образец защитного материала, осуществлялась визуальным способом при помощи индикаторной системы – нетканого материала из полиакрилонитрила, пропитанного смесью 3% водного раствора хлорида железа (III) и 0,5% поверхностно-активного вещества Неонол АФ 9-12. Время появления фиолетово-синей окраски у индикатора на участке 2–4 мм<sup>2</sup> считается временем защитного действия (ВЗД) образца материала от паров МЭСК. Для определения момента проникания жидкого МЭСК через защитный материал использовалась фильтровальная бумага.

Плотность заражения имитатором, то есть количеством ТХ, приходящимся на единицу заражённой площади (поверхности), для всех образцов составляла 60 г/м<sup>2</sup>. Имитатор наносился на поверхность образцов при помощи микрошприца Hamilton 801 RN 10 µл.

**Таблица 2. Состав образцов защитных материалов.**

| Номер образца | Состав пакета материалов   | Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup> |
|---------------|--|---|
| 1             | - слой сорбционно-активного материала ВУМ;   | 119                                       |
|               | - бязь (хлопок) с термолеевым покрытием  | 197                                       |
| 2             | - бязь (хлопок/ПЭ) с термолеевым покрытием;  | 96  |
|               | - слой сорбционно-активного материала ВУМ;   | 123                                       |
|               | - бязь (хлопок) с термолеевым покрытием  | 197                                       |
| 3             | - полиамидная ткань с пропиткой;   | 80  |
|               | - бязь (хлопок/ПЭ) с термолеевым покрытием;  | 96  |
|               | - слой сорбционно-активного материала ВУМ;   | 123                                       |
| 4             | - бязь (хлопок) с термолеевым покрытием  | 197                                       |
|               | - полиамидная ткань с пропиткой;   | 80  |
|               | - бязь (хлопок/ПЭ) с термолеевым покрытием;  | 96  |
| 5             | - слой материала ВУМ без наполнителя;  | 115                                       |
|               | - бязь (хлопок) с термолеевым покрытием  | 197                                       |
|               | - полиамидная ткань с пропиткой;   | 80  |
| 6             | - бязь (хлопок/ПЭ) с термолеевым покрытием;  | 96  |
|               | - слой сорбционно-активного материала ВУМ;   | 180                                       |
|               | - бязь (хлопок) с термолеевым покрытием  | 197                                       |
| 7             | - полиамидная ткань с пропиткой;   | 80  |
|               | - бязь (хлопок) с термолеевым покрытием;   | 197                                       |
|               | - слой сорбционно-активного материала ВУМ;   | 123                                       |
| 8             | - бязь (хлопок/ПЭ) с термолеевым покрытием   | 96  |
|               | - полиамидная ткань с пропиткой;   | 80  |
|               | - ткань (хлопок/ПЭ) с одной стороны покрытая плёнкой полидиметилсилоксана с наполнителем | 392                                       |

Помимо проницаемости МЭСК через опытные образцы, определялась их паропроницаемость, которая характеризует способность материалов пропускать водяные пары из среды с повышенной влажностью воздуха в среду с меньшей влажностью.

Паропроницаемость определялась на специальной стенде по стандартной методике, которая была разработана для определения паропроницаемости мембран и полимерных материалов, используемых в специальной защитной одежде. Сущность данного метода заключается в определении массы паров воды, прошедших

через единицу площади образцов материалов за единицу времени в изотермических условиях [9].

Стенд по определению паропроницаемости защитных нетканых материалов включает испытательную камеру, стаканы, термостат, блок создания влажного воздуха, цифровой гигрометр и термометр, которые позволяют в широком диапазоне задавать и измерять температуру воздушного потока, его влажность, скорость, а также поддерживать необходимую температуру воды внутри испытательных стаканов, моделируя тем самым скорость ветра, температуру окружающей среды, влажность воздуха и температуру тела человека в защитном костюме.

Результаты испытаний на проницаемость МЭСК и водяных паров через опытные образцы 1–7 (таблица 2) многослойных композиционных сорбционно-активных материалов различного состава представлены в таблице 3.

Из полученных данных видно, что двухслойный защитный материал, состоящий из ВУМа и прокладочного материала (образец 1), обладает высокой проницаемостью по отношению к парам воды и практически сразу пропускает как жидкий МЭСК, так и его пары. При непосредственном контакте с каплями имитатора материал ВУМ набухает и сильно деформируется.

Очень быстрое проникание МЭСК через ВУМ и прокладочный материал (внутренний слой) может быть объяснено тем, что имитатор, как и ТХ, имеют низкое поверхностное натяжение (таблица 2) и мгновенно смачивают материалы, входящие в состав пакета.

**Таблица 3. Защитные свойства опытных образцов сорбционно-активных многослойных материалов фильтрующего типа.**

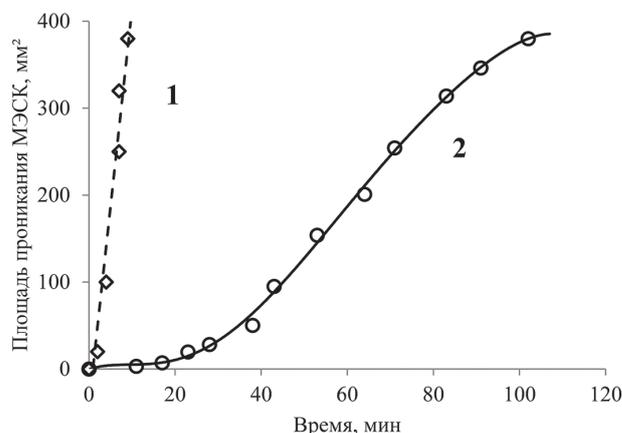
| Номер образца | Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup> | Паропроницаемость, кг/м <sup>2</sup> ·сутки | ВЗД по МЭСК при плотности заражения 60 г/м <sup>2</sup> , мин |     |
|---------------|---|---|---|-----|
|               |   |   | Жидкость  | Пар |
| 1             | 316                                       | 4,1   | < 1   | < 1 |
| 2             | 416                                       | 3,6   | > 120   | < 1 |
| 3             | 496                                       | 2,0   | > 120   | 42  |
| 4             | 488                                       | 2,1   | > 120   | 11  |
| 5             | 553                                       | 1,9   | > 120   | 55  |
| 6             | 496                                       | 2,0   | > 120   | 89  |
| 7             | 472                                       | 0,2   | > 120   | 57  |

Добавление тонкого слоя тканого прокладочного материала из хлопка и ПЭ перед сорбционно-активным материалом ВУМ (образец 2) позволило значительно снизить проницаемость жидкого МЭСК благодаря тому, что большая часть жидкости удерживается в порах нитей капиллярными силами. Однако в данном случае из-за слишком высокой скорости проникания МЭСК через пакет материалов мелкодисперсный активированный уголь, инкапсулированный в полимерной матрице, не успевает адсорбировать образующиеся пары МЭСК, вследствие чего прорыв происходит уже на первой минуте испытания (таблица 3).

Для увеличения ВЗД защитного материала необходимо, чтобы верхний (покровный) слой имел специальную отталкивающую капли МЭСК пропитку, что позволит снизить скорость проникания жидкости в подкостюмное пространство и даст возможность сорбционно-активному слою ВУМа в течение продолжительного времени адсорбировать пары имитатора.

Испытание пакета материалов с дополнительным слоем полиамидной ткани, пропитанной полиэтилкакрилатом, показало, что благодаря специальной отделке скорость проникания жидкого МЭСК через верхний (покровный) слой значительно снижается (рис. 2). При этом внешний слой прокладочного материала интенсивно поглощает жидкий МЭСК, а следующий за ним сорбционно-активный слой эффективно адсорбирует пары имитатора, что подтверждается результатами испытаний пакета материалов по показателю ВЗД паров МЭСК, представленными в таблице 2 (образец 3).

Без пропитки полиамидная ткань мгновенно смачивается и пропускает жидкий МЭСК с большой скоростью в течении 5–7 минут (рис. 2, кривая 1). Ткань с покрытием из полиэтилкакрилата смачивается плохо и пропускает жидкий МЭСК только через 11 минут, после чего дальнейшее проникание имитатора происходит с очень низкой скоростью в течение 1,5–2 часов (рис. 2, кривая 2).



**Рис. 2. Скорость проникания капли МЭСК через верхний слой пакета материалов (площадь заражения 60 г/м<sup>2</sup>): 1 – полиамидная ткань без отделки; 2 – полиамидная ткань с покрытием из полиэтилкакрилата.**

Эффективность материала ВУМ, наполненного высокоэффективным мелкодисперсным активированным углём для адсорбции паров ТХ, определялась путём сравнения пакетов материалов, в состав которых входил ВУМ с сорбционно-активным наполнителем (образец 3) и без него (образец 4, таблица 2).

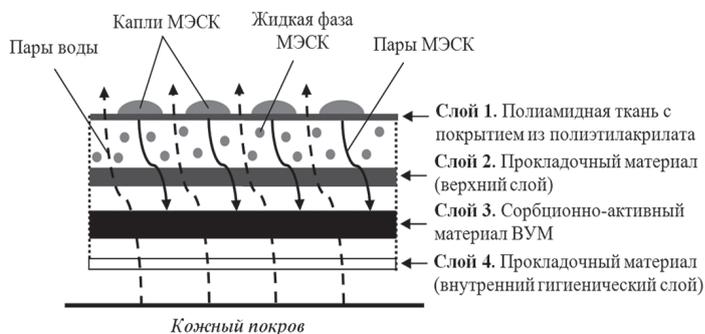
Испытания показали, что ВЗД по парам МЭСК для образца защитного материала с угленасыщенным ВУМ примерно в четыре раза выше, чем для образца без сорбционно-активного наполнителя (образцы 3 и 4, таблица 3), то есть происходит интенсивная адсорбция паров МЭСК частицами мелкодисперсного активированного угля, находящегося внутри полимерной матрицы сорбционно-активного слоя ВУМ.

Кроме того, необходимо отметить, что изменение поверхностной плотности материала ВУМ и прокладочного материала значительно влияет на ВЗД всего пакета материалов по парам МЭСК.

При повышении поверхностной плотности ВУМ на 50% ВЗД образца защитного материала увеличилось примерно на 30% (таблица 2, образец 5). Увеличение поверхностной плотности тканого прокладочного материала в два раза приводит к кратному росту ВЗД по парам МЭСК (таблица 2, образец 6).

Как видно из результатов испытаний (таблица 2), по показателю ВЗД (жидкость/пар) образцы 3 и 5 многослойного композиционного защитного материала ненамного уступают изолирующему защитному материалу (образец 7), а образец 6 показал более высокие защитные свойства, чем изолирующий материал, при сопоставимой поверхностной плотности и толщине.

Полученные образцы многослойных композиционных материалов позволяют изготовить СИЗК, обеспечивающие более длительное и комфортное пребывания человека в среде ТХ, благодаря высокому показателю паропроницаемости по сравнению с изолирующими защитными материалами, у которых данный показатель практически равен нулю (образец 7, таблица 3).



**Рис. 3. Состав опытного образца многослойного сорбционно-активного защитного материала фильтрующего типа и механизм проникания него МЭСК.**

По результатам исследования механизмов проникания ТХ через многослойный композиционный сорбционно-активный материал был определен состав пакета защитного материала, обеспечивающего высокие гигиенические и защитные свойства, максимально близкие к материалам изолирующего типа, который представлен на рис. 3.

Верхний слой пакета защитного материала (слой 1, рис. 3), благодаря отталкивающему каплю МЭСК покрытию, совместно с внешним слоем прокладочного материала с термоклеевым покрытием (слой 2, рис. 3) поглощает жидкий МЭСК.

Скорость проникания жидкого МЭСК, а следовательно и ВЗД, будет зависеть от количества пропитки, отталкивающей жидкостью, нанесенной на ткань, и толщины слоя прокладочного материала. С увеличением весовой доли пропитки на ткани усиливаются её защитные свойства.

При нанесении большого количества пропитки образуется сплошная пленка, которая значительно снижает паропроницаемость, ухудшая тем самым гигиенические свойства многослойного защитного материала (таблица 3, образец 2 и 3).

Увеличение толщины и поверхностной плотности прокладочного слоя (слой 2, рис. 3) значительно улучшает защитные свойства материала, однако это приводит к росту массы готовых изделий (таблица 3, образец 3 и 6).

Сорбционно-активный материал ВУМ (слой 3, рис. 3) адсорбирует пары МЭСК, образующиеся после поглощения жидкости слоем прокладочного материала. Эффективность многослойного защитного материала также можно регулировать путём изменения поверхностной плотности сорбционно-активного слоя (таблица 3, образец 3 и 5).

Внутренний гигиенический прокладочный материал без какой-либо отделки (слой 4, рис. 3) необходим по той причине, что он не допускает контакта кожи человека со слоем сорбционно-активного материала, а также поглощает образующийся в процессе эксплуатации СИЗК пот.

Таким образом, благодаря проведенным исследованиям был определен механизм проникания жидкости и паров имитатора иприта через образцы многослойных сорбционно-активных материалов, полученных методом двустороннего дублирования, различной структуры и состава.

Выбрана оптимальная структура многослойного композиционного сорбционно-активного материала для изготовления СИЗК фильтрующего типа, обеспечивающего высокие гигиенические и защитные свойства, максимально близкие к материалам изолирующего типа, а также отработана технология его получения.

По результатам проведенных испытаний было установлено, что путем изменения свойств слоев (толщина слоя, поверхностная плотность, количество пропитки и сорбционно-активного наполнителя), входящих в пакет материалов, можно в широком диапазоне регулировать защитные и гигиенические свойства многослойного защитного материала для обеспечения требуемых эксплуатационных характеристик готовых изделий.

### Литература

1. Завьялов В.В., Кужелко С.В. и др. // Вестник войск РХБ защиты. 2019. Том. 3. №3 – С. 217–254.
2. Батырев В.В. // Вестник войск РХБ защиты. 2017. Том 1. №2. – С. 28–38.
3. Тарасов Л.А., Сухова А.А., Штукина Е.А. // Медико-биологические и социально-психологические проблемы безопасности в чрезвычайных ситуациях. 2020. №3. – С. 76–86.
4. Генис А.В., Кузнецов А.В. // Пластические массы. – 2016. – №11–12. – С. 27–32.
5. Генис А.В., Идиатулов Р.К. и др. Патент РФ №2668446. 01.10.2018.
6. Alan T. Seitzinger, Paul S. Grasso, William E. White. Use of Methyl Salicylate as a Trialing Chemical Agent Simulant. Cdr, CRDEC, AMTN: SMAC-RSP, Aberdeen Proving Ground (1990).
7. Генис А.В., Кузнецов А.В. и др. // Пластические массы. – 2016. – №7–8. – С. 56–57.
8. Шантроха А.В., Синькелёв А.П. и др. Патент РФ № 2231063. 20.06.2004.
9. ГОСТ Р 12.4.287-2013. Метод определения паропроницаемости мембранных материалов и швов. – М.: Стандартинформ, 2014. – 9 с.