

В работе приведены результаты научных исследований, направленных на создание высокоэффективных волокнистых композиционных материалов, обладающих широким комплексом свойств, определяющих фильтрующую способность, а также высокие сорбционные и другие эксплуатационные свойства, достигнутые на основе реализации процессов аэродинамического расплавленного и растворного формования. Изучены основные закономерности получения композиционных фильтрующе-сорбирующих материалов (КФСМ) методом дублирования. Разработана технология производства КФСМ с эксплуатационными свойствами, отвечающими требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в производстве современных отечественных средств индивидуальной защиты.



Противогазоаэрозольный респиратор конструкции «Алина» из материала КФСМ, изготовленный ООО «Респираторный комплекс» (все иллюстрации: АО «ВНИИСВ»)

Новые виды волокнистых фильтрующе-сорбирующих композиционных материалов для создания современных средств индивидуальной защиты

А. В. Генис, д. т. н., А. В. Кузнецов, Всероссийский научно-исследовательский институт синтетического волокна (АО «ВНИИСВ», г. Тверь)

Введение

Техногенные катастрофы, террористические акты, вероятность распространения новых видов вирусных заболеваний, а также неблагоприятная экологическая обстановка, вызванная активной производственной деятельностью человека, требуют принятия соответствующих защитных мер, адекватных возникающим угрозам. При создании новых, более совершенных средств защиты человека от воздействия вредных факторов окружающей среды необходимо использование современных технологий и материалов. Для предотвращения действующих угроз все больше будут востребованы универсальные материалы и изделия, выполняющие одновременно несколько защитных функций, в чис-

ле которых защита от аэрозолей и паров органических аварийно-химически опасных веществ ингаляционного действия, а также защита от аэрозолей и паров токсичных химикатов. Потребление подобных высокоэффективных материалов комбинированного действия будет постоянно возрастать, особенно с учетом прогнозов роста природных катаклизмов.

Именно по этой причине в настоящее время заметное распространение получили гибридные композиционные материалы (ГКМ), сформированные путем последовательной укладки различных слоев в единый волокнистый холст. Указанные ГКМ в значительной степени отвечают современным требованиям, предъявляемым к качеству мате-

риалов, используемых для разработки защитной и специальной одежды нового поколения. Наиболее важными общими показателями текстильных материалов для этих целей являются физико-механические характеристики, включающие в том числе прочность при раздире ($F_{разд}$) и прочность при расслаивании ($F_{рас}$), определяемые применительно к многослойным ГКМ, а также эргономические (масса изделия, зависящая от поверхностной плотности материала) и гигиенические (воздухопроницаемость) характеристики. К не менее значимым также относятся специальные показатели, такие как сопротивление порезу, связанное с характеристикой $F_{рас}$ [1], пылепроницаемость, сорбционные свойства.

С целью одновременного достижения наибольшего числа из указанных общих и специальных свойств, присущих текстильным материалам, целесообразно воспользоваться разновидностью ГКМ, к которым относятся созданные на основе реализации процессов аэродинамического расплавного и растворного формования комбинированные высокоэффективные волокнистые материалы, обладающие широким комплексом сорбционных и физико-механических свойств, а также требуемой фильтрующей способностью.

Технология формования фильтрующего и сорбирующего слоев КФСМ

Необходимо отметить, что аэродинамический способ формования волокнистых материалов из расплавов [2] и растворов [3] полимеров по своим технико-экономическим показателям считается наиболее эффективным. Преимущество этого способа состоит в возможности объединения операций формования и вытягивания

элементарных нитей, а также сокращения трудоемких технологических стадий и переходов при переработке волокон в процессе формирования холстов и готовых изделий [2]. Принципиальные схемы формования аэродинамическим способом, включающие основные стадии получения нетканых материалов из расплавов и растворов различных полимеров, приведены на рис. 1 [3, 4].

Полученные способом аэродинамического формования нетканые материалы могут быть использованы в качестве фильтрующих и сорбционных слоев за счет большой удельной поверхности волокон и высокой пористости волокнистых холстов. Формование из растворов сополимера акрилонитрила (СПАН) или полиуретана (ПУ), содержащих в качестве наполнителя активированный уголь, дает возможность дополнительно получать материалы с высокой сорбционной активностью, а сформованный из расплава полипропиленовый нетканый материал (ППРНМ), состоящий из ультратонких волокон диаметром

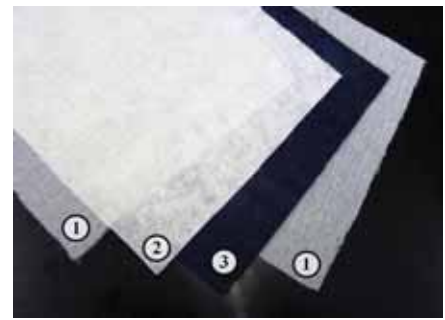


Фото 1. Состав отдельных слоев в пакете КФСМ: 1 – покрывной и подстилающий слой дублерина; 2 – фильтрующий слой из ППРНМ на основе ультратонких волокон; 3 – сорбционный слой из волокнистого сорбционно-активного материала (ВСАМ) на основе полиакрилонитрила или из волокнистого угленаполненного материала (ВУМ) на основе полиуретана

1–3 мкм, позволяет использовать его в качестве высокоэффективного фильтрующего материала. Именно из подобных фильтрующего и сорбционного слоев формируется запатентованный инновационный КФСМ [5].

Объекты и методики исследований

Предварительную оценку фильтрующей способности и защитных свойств новых КФСМ осуществляли на основе анализа пакетов КФСМ, представляющих собой комбинацию ППРНМ, а также материалов на основе СПАН и ПУ, отличающихся структурой и количеством используемых слоев (фото 1).

Композиционный фильтрующе-сорбирующий пакет состоит из двух и более совмещенных между собой слоев нетканого материала (поз. 2 и 3 на фото 1). Снаружи в качестве покрывного и подстилающего слоев используется дублерин (поз. 1), необходимый для упрочнения КФСМ и повышения его драпируемости.

Фильтрующая часть КФСМ (поз. 2 на фото 1) на основе ППРНМ обеспечивает требуемые противозаэрозольные свойства, драпируемость (порядка 14–15 %), высокие барьерные свойства, способность материала изгибаться во взаимно противоположных направлениях, большую удельную поверхность (600–1000 м²/г) и воздухопроницаемость в пределах от 50 до 400 дм³/м²·с.



Рис. 1. Принципиальные схемы технологических процессов аэродинамического формования нетканых материалов из полимерных расплавов и растворов, предназначенных для изготовления фильтрующего и сорбирующего слоев КФСМ соответственно

Сорбирующая часть КФСМ (поз. 3 на фото 1) представляет собой сорбционно-активный (ВСАМ) или угленаполненный (ВУМ) материал, обеспечивающий статическую сорбционную емкость в пределах 300–400 мг/г при исходной концентрации тест-вещества (бензола) порядка 100 ПДК (500 мг/м³) и динамическую сорбционную емкость по тест-веществу (циклогексану) в диапазоне 100–150 мг/г.

Покрывной и подстилающий слои на основе дублирина обеспечивают высокие физико-механические свойства КФСМ. В частности, прочность этих слоев при испытании на разрыв, проводимом согласно стандарту [6], находится в пределах 250–300 Н. На основании предварительных испытаний пакетов КФСМ было установлено, что данные материалы могут применяться в средствах индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) и средствах индивидуальной защиты кожи (СИЗК). Как известно, СИЗОД представляют собой, в частности, легкие противогазовые респираторы в виде воздухопроницаемых масок и полумасок без клапанов вдоха и выдоха, а СИЗК – главным образом внутреннюю защитную одежду фильтрующего типа в виде комбинезонов с капюшоном, входящих в комплект с рабочей одеждой и комбинезонами фильтрующего и изолирующего типа специального назначения [7]. Доказательством их пригодности служат полученные согласно методикам [8, 9] значения показателей защитных свойств образцов КФСМ – коэффициента проницаемости K относительно тест-аэрозоля (масляного тумана) и времени защитного действия, составивших от 5,2 до 10 % и от 21 до 28 мин соответственно.

В целях дальнейшего использования полученные многослойные КФСМ должны обладать также текстильной формой, удобной для переработки в готовые изделия. По этой причине отличительной особенностью технологии формирования КФСМ является наличие стадии дублирования, т. е. совмещения составляющих его слоев путем их склеивания.

На основе предварительного анализа литературных источников и результатов собственных лабораторных исследований была выбрана схема одностадийного дублирования с нанесением порошкообразного термопластичного клея, расплавляемого под воздействием ИК-излучения, между склеиваемыми материалами. Для реализации этой схемы была создана опытная установка для производства многослойных КФСМ с требуемой воздухопроницаемостью [10]. Установка позволяла дублировать от 2 до 5 слоев с точечным распределением адгезива (порошкообразного клея) по поверхности субстрата и без прогрева второго склеиваемого холста.

Экспериментальная часть

В дальнейшем с использованием данного оборудования были установлены взаимосвязи между показателями свойств КФСМ, определяющими их применение в изделиях (типа СИЗОД и СИЗК), и основными параметрами склеивания – температурой T , давлением P и временем t склеивания.

Дублирование проводили на примере трехкомпонентного композиционного материала на основе угленаполненного и полипропиленового нетканых материалов, а также клея. Оптимальный диапазон поверхностного расхода клея составлял 4–8 г/м² [9], что обеспечивало допустимую воздухопроницаемость КФСМ при сохранении требуемых защитных и физико-механических свойств.

При фиксированном поверхностном расходе клеевого порошка марки «Сэвилен» (около 5 г/м²) было осуществлено формирование холстов КФСМ путем склеивания исходных составляющих материалов при варьировании параметров склеивания в следующих диапазонах:

- T – от 90 до 130 °С;
- P – от 80 до 160 гс/см²;

- t – от 5 до 35 с (соответствует изменению скорости подачи V склеиваемых слоев на дублирование в пределах от 6,0 до 0,85 м/мин).

У полученных КФСМ определяли остаточную (по сравнению с исходным двухслойным пакетом) воздухопроницаемость ΔQ (%), а также прочность при расслаивании $F_{\text{рас}}$ (гс/см) и при раздире $F_{\text{разд}}$ (кгс) – показатели, важные для эксплуатации готовых изделий и определяемые по стандарту [6]. Для выявления взаимосвязи между технологическими параметрами склеивания (T, P, V) и эксплуатационными свойствами КФСМ ($F_{\text{рас}}, F_{\text{разд}}, \Delta Q$), а также с целью оценки значимости технологических параметров был применен метод множественного нелинейного регрессионного анализа. Общее его назначение состояло в определении количественных соотношений между несколькими независимыми переменными (в данном случае – технологическими параметрами склеивания) и зависимой переменной (одним из эксплуатационных свойств). Массив исходных данных состоял из 125 значений по каждому параметру склеивания.

Полученные уравнения регрессии выглядят следующим образом (размерности переменных приведены выше):

$$\Delta Q = 5,72 \ln V - 2,31 \cdot 10^{-5} T^3 - 9,46 \cdot 10^{-6} P^3 + 108,33, \quad (1)$$

$$\Delta F_{\text{рас}} = -18,95 \ln V + 3,40 \cdot 10^{-5} T^3 + 1,86 \cdot 10^{-3} P^2 - 4,19, \quad (2)$$

$$\Delta F_{\text{разд}} = -6,92 \cdot 10^{-2} \ln V + 6,55 \cdot 10^{-8} T^3 + 8,09 \cdot 10^{-6} P^2 + 0,62. \quad (3)$$

Силу совокупного влияния всех независимых переменных (T, P, V) на зависимые переменные ($F_{\text{рас}}, F_{\text{разд}}, \Delta Q$) в модели множественной нелинейной регрессии оценивали с помощью коэффициента детерминации R^2 и множественного коэффициента корреляции R (табл. 1). Наличие значения R указанных величин в диапазоне, близком к единице ($0,9 < R < 1$),

Таблица 1. Значения безразмерных коэффициентов β , R и R^2 , рассчитанные для зависимых переменных по результатам множественного нелинейного регрессионного анализа

Переменная	β_v	β_T	β_P	R	R^2
ΔQ	0,22	-0,63	-0,62	0,93	0,87
$F_{\text{рас}}$	-0,46	0,65	0,51	0,98	0,96
$F_{\text{разд}}$	-0,32	0,46	0,44	0,93	0,86

подтвердило высокую силу связи между переменными в уравнениях (1)–(3), а следовательно, их адекватность. Количественные вклады независимых переменных (T , P , V) в изменение эксплуатационных свойств КФСМ были установлены с помощью β -коэффициентов [10] (см. табл. 1).

Из результатов регрессионного анализа следует, что наибольшее влияние на $F_{\text{рас}}$, $F_{\text{разд}}$ и ΔQ в процессе дублирования оказывают температура склеивания T и давление прижима P , причем зависимость $\Delta Q = f(T, P)$ является возрастающей, а зависимости $F_{\text{рас}} = f(T, P)$ и $F_{\text{разд}} = f(T, P)$ – убывающими.

Далее на основании экспериментальных и расчетных данных, полученных с помощью регрессионных уравнений (1)–(3), были построены графики изменения эксплуатационных характеристик КФСМ от параметров склеивания. Характерные такие зависимости приведены на рис. 2 и 3 на примере изменения величин $F_{\text{рас}}$, $F_{\text{разд}}$ и ΔQ от скорости V и температуры T дублирования. Представленные данные демонстрируют хорошую корреляцию между расчетными и экспериментальными данными, а значит, возможность применения регрессионных уравнений для оценочного расчета эксплуатационных характеристик КФСМ в зависимости от параметров дублирования, а также для выбора режима дублирования с целью получения КФСМ с требуемыми свойствами.

Обсуждение полученных результатов

Из анализа полученных результатов установлено, что наибольшее влияние на ΔQ , $F_{\text{рас}}$ и $F_{\text{разд}}$ оказывают температура склеивания T и давление прижима P . Причем для сохранения значения ΔQ в пределах от 75 до 90 % от исходного скорость подачи слоев на дублирование должна составлять 2–3 м/мин при относительно низких температурах T – (95–105 °С) и при умеренном давлении P (100–120 гс/см²). Далее, с учетом проведенной оптимизации режима процесса получения термоскрепленных КФСМ, была отработана технология производства двухслойных и четырехслой-

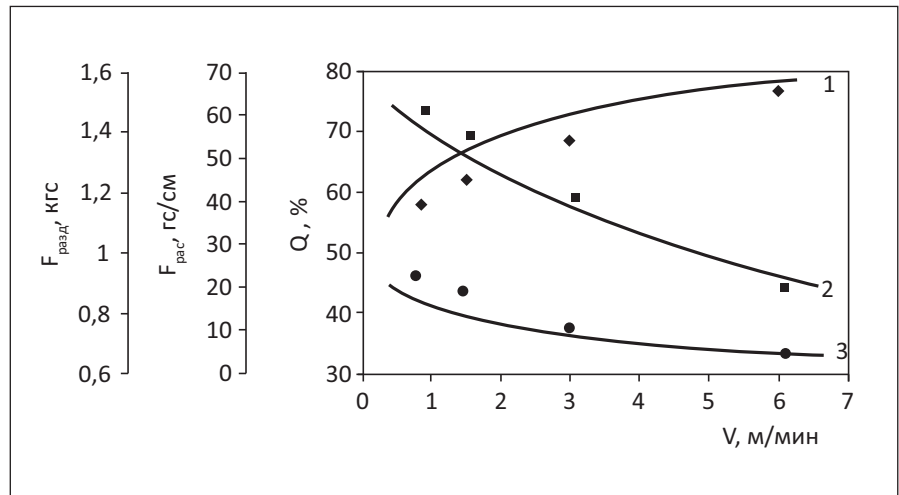


Рис. 2. Изменение остаточной воздухопроницаемости ΔQ (1), прочности при расслаивании $F_{\text{рас}}$ (2) и раздире $F_{\text{разд}}$ (3) от скорости дублирования V при температуре склеивания $T = 100$ °С и давлении прижима $P = 120$ гс/см² (точки – экспериментальные данные, линии – графическая интерпретация уравнений (1)–(3))

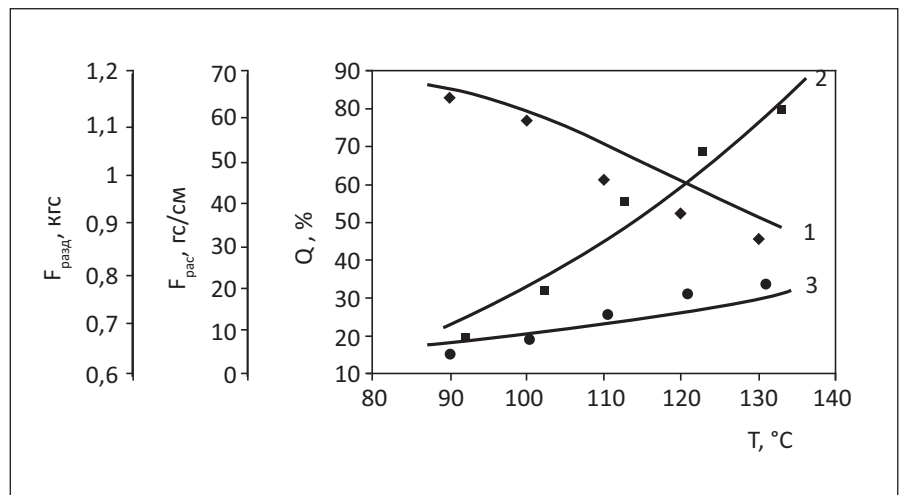


Рис. 3. Изменение остаточной воздухопроницаемости ΔQ (1), прочности при расслаивании $F_{\text{рас}}$ (2) и раздире $F_{\text{разд}}$ (3) от температуры T при $V = 6$ м/мин и $P = 120$ гс/см² (точки – экспериментальные данные, линии – графическая интерпретация уравнений (1)–(3))

Таблица 2. Показатели защитных и эксплуатационных свойств нового КФСМ для СИЗД в сравнении с одним из лучших мировых аналогов

Показатель	Марка (производитель)	
	КФСМ (АО «ВНИИСВ»)	Trinitex (Ahlstrom, Финляндия)
Поверхностная плотность, г/м ²	200–250	300–500
Время защитного действия, мин	более 20	более 20
Коэффициент проницаемости, %	8,7–10,8	2,2–4,1
Содержание активированного угля, %	50–60	40–70

Таблица 3. Показатели защитных и эксплуатационных свойств нового КФСМ для СИЗК в сравнении с одним из лучших мировых аналогов

Показатель	Марка (производитель)	
	КФСМ (АО «ВНИИСВ»)	ChemMax (LakeLand, США)
Поверхностная плотность, г/м ²	250–300	220–350
Время проникания, мин	не менее 360	не менее 480
Прочность при испытании на разрыв, Н	более 300	более 400
Устойчивость к воздействию открытого пламени, с	не менее 5*	–

* КФСМ, состоящий из фильтрующе-сорбирующего и огнестойкого паропроницаемого материалов.



а



б

Фото 2. Фильтрующе-сорбирующий комбинезон из разработанного в АО «ВНИИСВ» материала КФСМ (а) и он же в комплекте с огнехимзащитным комплексом (б)

ных материалов, обладающих требуемыми защитными и другими свойствами, обуславливающими возможность их применения в СИЗОД и СИЗК. Причем полученные КФСМ по некоторым свойствам не только не уступают лучшим мировым аналогам, но и превосходят их. Об этом свидетельствуют данные, приведенные в табл. 2 и 3.

Заключение

Таким образом, разработанные в АО «ВНИИСВ» материалы КФСМ для СИЗОД и СИЗК отвечают всем требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в производстве современных отечественных средств индивидуальной защиты [8, 9, 11]. По своим защитным и эксплуатационным свойствам КФСМ не уступают лучшим зарубежным аналогам и могут составить достойную конкуренцию материалам, производимым ведущими зарубежными фирмами, устраняя тем самым зависимость отечественной системы радиационной, химической и биологической защиты населения от за-

купок зарубежной продукции. Эти же материалы могут найти применение в качестве основной составной части спецодежды работников различных предприятий гражданских отраслей для сохранения допустимого уровня загрязнений в рабочей зоне (фото 2).

Следует добавить, что данная работа была выполнена в рамках реализации научно-технической программы «Компомат» Союзного государства России и Беларуси (согласно контракту ЮВК-15).

Литература

- ГОСТ 12.4.141-99. Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты рук. Одежда специальная и материалы для их изготовления. Методы определения сопротивления порезу. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2000. – 6 с.
- Рысюк Б. Д., Генис А. В. Направление работ КЭМЗ «Стенд» и ВНИИСВа по созданию оборудования для производства волокнистых нетканых материалов // Химические волокна. – 1992, № 4. – С. 47–54.
- Смирнов А. В., Генис А. В. Основные закономерности формования волокон из

растворов полимеров аэродинамическим способом // Химические волокна. – 2002, № 3. – С. 26–33.

4. Генис А. В., Разбоева В. В., Якушенко Г. Н. Российский рынок нетканых материалов из полипропилена // Пластикс. – 2006, № 12. – С. 25–30.

5. Патент РФ № 2607585. Многослойный фильтровально-сорбционный нетканый материал / А. В. Генис, А. В. Кузнецов, О. А. Белоусов и др. // Опубл. 16.11.2015.

6. ГОСТ 15902.3-79. Плотна нетканые. Методы определения прочности. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1980. – 8 с.

7. ГОСТ 12.4.011-89. Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 8 с.

8. ГОСТ 12.4.246-2013. Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Фильтры противоаэрозольные. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2014. – 23 с.

9. ГОСТ Р 22.9.14-2014. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Средства индивидуальной защиты органов дыхания в чрезвычайных ситуациях. Респираторы газопылезащитные. Общие технические требования. – М.: Стандартинформ, 2014. – 11 с.

10. Генис А. В., Кузнецов А. В. Оптимизация технологического процесса получения комбинированных фильтровально-сорбционных композиционных материалов // Пластические массы. – 2016, № 7–8. – С. 56–61.

11. ГОСТ 12.4.279-2014. Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная для защиты от химических веществ. Классификация, технические требования, методы испытаний и маркировка. – М.: Стандартинформ, 2015. – 39 с.

New Types of the Fiber Filter-Sorption Composite Materials for Modern Personal Protective Equipment

A. V. Genis, A. V. Kuznetsov

The results of research aimed at creating a high-performance composite fiber materials with a wide filtering complex sorption, physical and mechanical properties that are based on the implementation process of the aerodynamic melt and solution spinning. The main regularities of obtaining the composite filter-sorption materials (KFSM) by duplication. A production technology KFSM with performance characteristics that meet all the requirements for materials used in the production of modern domestic personal protective equipment. ■