

УДК 66.017
DOI 10.47367/0021-3497_2023_3_143

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МНОГОСЛОЙНОГО
ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА С БАРЬЕРНЫМ СЛОЕМ**

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR MANUFACTURING OF MULTILAYER
POLYMERIC MATERIAL WITH A BARRIER LAYER**

Л.А. ТАРАСОВ, В.Ю. МАТВЕЕВА, И.Ф. САЙФУТДИНОВА

L.A. TARASOV, V.Y. MATVEEVA, I.F. SAYFUTDINOVA

(Казанский химический научно-исследовательский институт)

(Kazan Research Chemical Institute)

E-mail: lat1939@yandex.ru, matveeva_v@mail.ru, isayfutdinova@mail.ru

Рассматриваются вопросы создания инновационного изолирующего материала для отечественных средств индивидуальной защиты кожи (СИЗК) нового поколения, не уступающих по защитным свойствам импортным аналогам и способных заменить их на российском рынке. Разработана технология получения нового многослойного материала с барьерным слоем ЛТЛ-3В. Особенность этого материала в сравнении с серийно выпускаемым многослойным материалом ЛТЛ-1-2 заключается в том, что, наряду с наличием чешуйчатого барьерного пигмента в структуре

этого слоистого материала, имеется пленочный слой, который обеспечивает высокий уровень защиты от жидкой фазы токсичных химикатов (ТХ) и повышенную защиту от открытого пламени. Результаты работы: создание инновационного материала для СИЗК с улучшенными техническими и эксплуатационными характеристиками (стойкость к воздействию открытого пламени – более 30 с, время защитного действия по жидкой фазе ТХ – более 1440 мин) и технологии его производства.

The issues of creating an innovative insulating material for domestic personal protective equipment for the skin of a new generation, which are not inferior in protective properties to imported analogues and can replace them on the Russian market, are considered. A technology has been developed for obtaining a new multilayer material with a barrier layer LTL-3V. The peculiarity of this material in comparison with the commercially available multilayer material LTL-1-2 is that, along with the presence of a scaly barrier pigment in the structure of this layered material, there is a film layer that provides a high level of protection from the liquid phase of toxic chemicals and increased protection against open flames. Results of the work are the creation of an innovative material for personal protective equipment of the skin with improved technical and operational characteristics (resistance to open flame - more than 30 s, protective action time for the liquid phase of a toxic substance - more than 1440 min) and the creation of a material production technology.

Ключевые слова: барьерный слой, многослойный изолирующий материал, защитные свойства, средство индивидуальной защиты кожи.

Keywords: barrier layer, multilayer insulating material, protect properties, personal skin protection equipment.

Увеличение количества и расширение ассортимента применяемых в различных отраслях промышленности химических веществ, сырья и материалов, в том числе опасных, сопряжено существенным воздействием их на человека и окружающую среду. Усугубляет возникновение техногенных угроз использование в технологических процессах агрессивных химических веществ с высокой токсичностью, новых химических веществ с недостаточно изученным воздействием на организм человека, а также изношенность основных производственных фондов. Наиболее сложные и опасные условия работы создаются в аварийных ситуациях. Так как аварийные ситуации (особенно стадия поиска и ликвидации очага аварии) характеризуются неопределенностью видов и уровней воздействия на человека опасных химических веществ (ОХВ), огня, теплового излучения (часто имеет место одновременное воздей-

ствие этих факторов), защитить человека можно только используя СИЗК, обеспечивающие универсальную защиту максимально достижимого уровня [1]. Поэтому создание отечественных СИЗК нового поколения с высокими защитными свойствами от воздействия вредных и (или) опасных поражающих факторов в условиях химического производства (в том числе от капель ТХ, обладающих высокой проникающей способностью), открытого огня, не уступающих по защитным свойствам импортным аналогам и способных заменить их на российском рынке, является актуальной задачей.

Для изготовления СИЗК изолирующего типа широко используются материалы, полученные нанесением резиновых полимерных покрытий на ткань-основу. Раньше в России и за рубежом изготавливались в основном двух-, трехслойные материалы: покрытия наносились на ткань-основу с

одной или двух сторон. При этом часто применялись полимерные композиции на основе бутилкаучука (БК) или его смеси с синтетическим каучуком этиленпропиленовым тройным (СКЭПТ). Широкое применение БК объясняется его очень низкой газопроницаемостью, что весьма важно для материалов, используемых для СИЗК. В то же время традиционные защитные материалы на основе БК не обеспечивают универсальность защитных свойств (не стойки к воздействию открытого пламени, радиации, сильно набухают при воздействии алифатических углеводородов, минеральных масел). Необходимый комплекс свойств обеспечивают материалы, содержащие различные каучуки, полимерные материалы. По своей сути эти материалы многослойные.

В настоящее время ведущие зарубежные фирмы по производству СИЗК изолирующего типа (Dräger, Германия [2], MSA AUER, США, Германия [3] и др.) для костюмов высшего уровня защиты используют многослойные материалы, содержащие в составе от 4 до 5 слоев. Эти костюмы присутствуют на российском рынке СИЗК, однако их стоимость весьма велика. Проблема импортозамещения современных СИЗК должна решаться путем разработки новых защитных материалов с улучшенными эргономическими и высокими защитными свойствами, отвечающих современным требованиям.

Разработана технология получения нового многослойного материала с барьерным слоем ЛТЛ-3В. Особенность этого материала в сравнении с серийно выпускаемым многослойным материалом ЛТЛ-1-2 заключается в том, что, наряду с наличием

чешуйчатого барьерного пигмента в структуре этого слоистого материала, имеется пленочный слой, который обеспечивает более высокий уровень защиты от жидкой фазы токсичных химикатов и от открытого пламени.

Разработка рецептурных и технологических основ создания нового защитного многослойного материала включала следующие основные направления работ:

а) подбор барьерных слоев (пленкообразующие полимеры, пленочные материалы), клеевых композиций;

б) выбор способа введения барьерного слоя для получения многослойного полимерного материала.

При выборе направления работ по созданию многослойного изолирующего материала, содержащего барьерный слой, в качестве базового выбран разработанный в АО «КазХимНИИ» многослойный защитный изолирующий материал ЛТЛ-1-2, содержащий чешуйчатый барьерный пигмент (БП) [4...6]. Материал ЛТЛ-1-2 получают путем последовательного нанесения резиновых смесей на основе хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) с полихлорпропиленовым каучуком (ПХП) (рецептура 1) и ХСПЭ с ПХП с чешуйчатым БП (рецептура 2) на лицевую сторону облегченного прорезиненного материала с односторонним или двухсторонним покрытием на основе БК или со СКЭПТ. Хорошие результаты получаются и при использовании в качестве основы материала хлорбутилкаучука (ХБК).

Структура четырехслойного и пятислойного материала ЛТЛ-1-2 представлена на рис. 1.

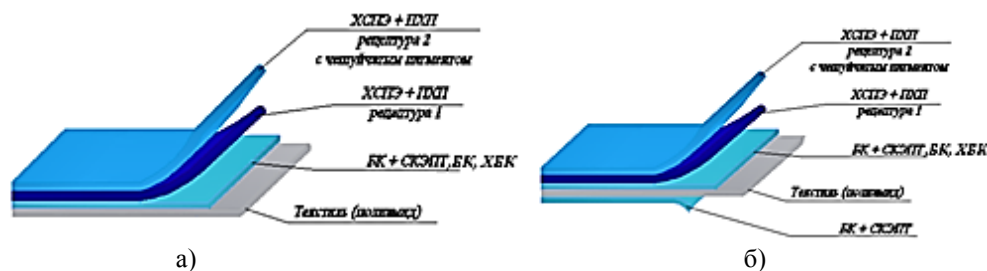


Рис. 1

По степени защиты от промышленных токсикантов, агрессивных веществ, открытого пламени материал ЛТЛ-1-2 не только не уступает зарубежным многослойным материалам костюмов AlphaTec SUPER (Ansell, Швеция), ранее известным как Trellech Супер (Trelleborg, Швеция), Nimex (материал костюма Workmaster-Pro, Dräger), но и превосходит их по ряду показателей: меньшая поверхностная плотность, большая эластичность, химстойкость к компонентам ракетного топлива, стойкость к тепловым потокам. Однако материал ЛТЛ-1-2 уступает по степени защиты от капель токсичных химикатов материалам D-mex, Vautex Elite, имеющим более высокое время защитного действия (ВЗД).

Вопрос повышения защитных свойств (стойкость к воздействию открытого пламени, ВЗД по каплям ТХ) решался путем модернизации материала ЛТЛ-1-2 за счет введения в него барьерных слоев в виде пленкообразующих полимеров и пленочных материалов.

В качестве пленкообразующих полимеров для получения пленочного слоя оценивались поливинилбутираль (ПВБ) марки ПШ-1 ГОСТ 9439-85, компаунды ПВБ марок ПК-ПП, ПК-ЛО, 10% и 20% растворы ПВБ марки ПШ-1 в изопропиловом спирте и бутадиен-стирольный термоэластопласт (ДСТ) марки Р-30-00 ТУ 38.40327-98. Интерес к ПВБ обусловлен оптимальным сочетанием физических свойств: адгезия к различным поверхностям, отличные оптические и пленкообразующие свойства, хорошие физико-механические свойства (эластичность, ударная прочность и износостойкость), морозо- и светостойкость, устойчивость к воздействию кислорода и озона, способность давать эластичные прочные пленки [7]. ДСТ представляет собой продукт блоксополимеризации стирола и бутадиена в растворе углеводородов в присутствии литийорганического катализатора, сохраняет эластичность при низких температурах, не требуют вулканизации, при обычных температурах обладает свойствами вулканизованных резин.

В качестве клеев оценены следующие составы: акриловая эмульсия Рузин-21, клей полиуретановый, клеи на основе ПХП.

Для ламинирования использованы полиэтилентерефталатная (ПЭТФ), полиамидная (ПА), а также двухслойная полиамид/полиэтиленовая (ПА/ПЭ) пленки. Выбор ПЭТФ и ПА пленок в качестве барьерного слоя объясняется их высокой прочностью на разрыв, низкой степенью водопоглощения, сохранением свойств в широком интервале температур, а также высокими защитными свойствами полимеров по отношению к высокотоксичному веществу, аварийно химически опасным веществам (АХОВ) и растворителям.

Работа по способу введения барьерных слоев велась в следующих направлениях:

1. Нанесение пленочного слоя из растворов пленкообразующих полимеров на изнаночную сторону четырехслойного материала ЛТЛ-1-2.

Образцы с нанесенным пленочным слоем растворов пленкообразующих полимеров ПВБ, ДСТ на изнаночную сторону четырехслойного материала ЛТЛ-1-2 обеспечивали защиту от капель ТХ от 360 до 390 мин. При оценке этих образцов на истирание (ГОСТ Р 12.4.284-2013) установлено, что в результате образуются сдирывы с изнаночной стороны. Структура многослойного материала с пленочным слоем на основе пленкообразующих полимеров ПВБ, ДСТ на изнаночной стороне четырехслойного материала ЛТЛ-1-2 представлена на рис. 2.



Рис. 2

2. Введение пленочного слоя из растворов пленкообразующих полимеров между покровными слоями и материалом-основой.

Получены образцы шестислойного материала (материал ЛТЛ-3В тип 1) путем введения пленочного слоя между покровными слоями (рецептуры 1, 2) и материалом-основой с помощью пленкообразующих

щих полимеров ПВБ, ДСТ. Образцы материалов имели низкую жесткость и высокую стойкость к воздействию открытого пламени – образцы не горели, не тлели после экспозиции 30, 60, 90, 120 с (испытания по ГОСТ ISO 15025-2012).

Введение пленочного слоя, полученного из раствора пленкообразующих полимеров, обеспечило резкое повышение огнезащитных свойств, однако не привело к такому же эффекту в части достижения планируемого уровня защиты (более 10 часов) от капель ТХ, максимальное ВЗД достигало 600 минут в зависимости от материала основы. Структура многослойного материала с пленочным слоем пленкообразующих полимеров между покровным слоем (рецептуры 1, 2 на основе ХСПЭ и ПХП) и материалом-основой (текстильная основа, покрытая с двух сторон БК со СКЭПТ) представлена на рис. 3.



Рис. 3

3. Ламинирование изнаночной стороны четырехслойного материала ЛТЛ-1-2 жесткоцепными пленками с помощью клеев.

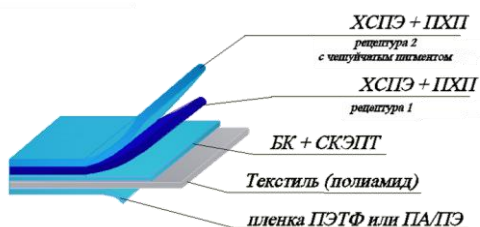


Рис. 4

Образцы многослойного материала, полученные путем ламинирования изнаночной стороны четырехслойного материала ЛТЛ-1-2 пленками ПЭТФ, ПА/ПЭ,

имеют ВЗД от капель ТХ 1440 мин. При этом отметим, что такое технологическое решение реализовано в материале костюмов AlphaTec EVO тип CV [8]. Структура многослойного материала, полученного ламинированием жесткоцепными пленками с изнаночной стороны четырехслойного материала ЛТЛ-1-2, представлена на рис. 4.

4. Введение жесткоцепных пленок с помощью подобранных клеев между покровным слоем и материалом-основой.

Этот вариант введения барьерного слоя оказался наиболее предпочтительным, так как пленка защищена от механического воздействия с одной стороны материалом-основой, а с другой – покровными слоями резиновых композиций. Обработку технологии получения многослойного материала проводили в условиях опытно-промышленного производства АО «КазХимНИИ» на клеепромазочной машине ИВО 3220 Э-01. Клеепромазочная машина оборудована дополнительным пневматическим прижимным валом и размоточным устройством для пленки. Основное внимание уделено процессу ламинирования материала-основы сформированными пленками. Метод «сухого» дублирования более предпочтителен, так как при «мокром» дублировании (одновременное нанесение клея и склеивание пленки с прорезиненным материалом) возможно наличие точечных отслоений пленки при испарении растворителя. При «сухом» способе склеивания пленки и прорезиненного материала этот дефект отсутствует. В качестве барьерных пленок использованы пленки ПА и ПЭТФ толщиной 25 мкм. В дальнейшем планируется использовать только пленку ПА толщиной не более 15 мкм, т.к. она имеет большую стойкость к истиранию по сравнению с ПЭТФ.

На обезжиренную поверхность материала-основы (текстильная основа, покрытая с двух сторон БК со СКЭПТ) наносили один слой рецептуры 1 резиновой смеси в качестве грунта, далее один слой адгезива (клея) на основе ПХП (клей 4НБ-ув ТУ 105236-85 или клей Крис-5 ТУ 2513-139-00209600-2011). Затем на ламинированную пленку наносили рецептуры 1 и 2 резино-

вой смеси (на основе ХСПЭ и ПХП). После выдержки готового материала при комнатной температуре в течение не менее 48 ч проводилась вулканизация в термошкафу или паровом котле. Структура многослойного материала (материал ЛТЛ-3В тип 2) с ПА пленкой между покровным слоем и материалом-основой изображена на рис. 5.

По разработанной технологии выпущены различные партии материала ЛТЛ-3В.

Результаты испытаний образцов материалов ЛТЛ-3В приведены в табл. 1.

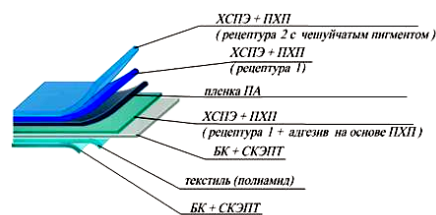


Рис. 5

Таблица 1

Наименование показателя	Требования технического задания	Значение показателя по результатам испытаний для материала	
		ЛТЛ-3В тип 1	ЛТЛ-3В тип 2
Поверхностная плотность, г/м ²	690, не более	564	489
Разрывная нагрузка при растяжении полоски ткани шириной 50 мм, Н (кгс):			
- по основе	500 (51), не менее	559 (57)	931 (95)
- по утку	500 (51), не менее	539 (55)	872 (89)
Сопrotивление раздиру, Н (кгс):			
- по основе	18,0 (1,84), не менее	21,6 (2,2)	24,5 (2,5)
- по утку	14,7 (1,50), не менее	17,6 (1,8)	20,6 (2,1)
Стойкость к истиранию, циклы	1000, не менее	1000	1000
Стойкость к проколу, Н	–	29,4	31,3
Стойкость к воздействию открытого пламени, с	20, не менее	Более 30 Остаточное горение и тление отсутствуют	Более 30 Остаточное горение и тление отсутствуют
ВЗД по газообразным веществам, мин:			
- хлор, концентрация (3010±60) мг/дм ³	480, не менее	более 480	более 480
- аммиак, концентрация (710±30) мг/дм ³	480, не менее	более 480	более 480
- хлористый водород, концентрация (1520 ± 40) мг/дм ³	480, не менее	более 480	более 480
- сернистый ангидрид, концентрация (1450 ± 40) мг/дм ³	480, не менее	более 480	более 480
ВЗД по жидким веществам, мин:			
- раствор едкого натра 40 %	360, не менее	более 480	более 480
- серная кислота 96 %	360, не менее	более 480	более 480
- животные, растительные жиры, масла (СЖР-1), горюче-смазочные материалы (автотранспортное масло)	360, не менее	более 480	более 480
- агрессивные окисляющие соединения (тетраоксид азота), плотность заражения 200 г/м ²	180, не менее	180	180
- токсичные горючие соединения (амины), плотность заражения 200 г/м ²	180, не менее	180	180
ВЗД по каплям ТХ, мин	360, не менее	до 600	1440
ВЗД по каплям ТХ после пятикратного смятия при температуре минус 40 °С, мин	360, не менее	до 600	1440

Из представленных в табл. 1 данных следует, что материал ЛТЛ-3В (в двух модификациях) имеет высокие показатели по защитным свойствам и, в частности, по степени защиты от капель ТХ (значительно выше требований ТЗ). Однако только

материал ЛТЛ-3В тип 2 имеет ВЗД по каплям, как у лучшего зарубежного материала D-mex.

Оценка образцов материалов ЛТЛ-3В на стойкость к проколу проведена дополнительно, так как этот показатель важен

для защитных материалов, используемых для изготовления СИЗК изолирующего типа. Стойкость материала ЛТЛ-3В к проколу соответствует требованиям ГОСТ ISO 16602-2019, согласно которому материалы, предназначенные для изготовления костюмов (типы 1a, 1b, 1c), должны иметь стойкость к проколу не ниже 10 Н.

Следует также отметить, что морозостойкость защитных изолирующих материалов является важной характеристикой, так как ряд полимерных покрытий имеют ограничения при использовании их при отрицательных температурах. Результаты испытаний, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что защитные свойства материала ЛТЛ-3В к воздействию капель ТХ после выдержки в камере тепла и холода и подвергнутой деформации сохраняются. Полученные результаты испытаний позволяют характеризовать материалы ЛТЛ-3В как морозостойкие.

ВЫВОДЫ

Проведена работа по способу введения барьерных слоев в четырех вариантах. Как показали результаты исследования, вариант введения барьерного слоя между покровным слоем и материалом-основой оказался наиболее предпочтительным, так как барьерный слой защищен от механического воздействия с одной стороны материалом-основой, а с другой – покровными слоями резиновых композиций.

На основе проведенных исследований определено, что в качестве барьерного слоя для создания полимерного материала выступают пленки ПА и ПЭФТ. Введение этих пленок повышает показатели по защитным свойствам.

Создан инновационный материал для СИЗК с улучшенными техническими и эксплуатационными характеристиками (стойкость к воздействию открытого пламени – более 30 с, время защитного действия по жидкой фазе ТХ – более 1440 мин) и технология получения материала.

В заключение отметим, что работа по использованию других пленкообразующих полимеров для изготовления материала

ЛТЛ-3В продолжается. Многослойные материалы применяются для изготовления газонепроницаемых костюмов тип 1a, 1b, 1c и тип 3 (ГОСТ ISO 16602-2019). Материалы ЛТЛ-1-2 и ЛТЛ-3В также используются для изготовления пневмокостюмов для защиты от биологически активных веществ в газообразном, паровом и аэрозольном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ Р 22.9.05-95. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Комплексы средств индивидуальной защиты спасателей. Общие технические требования. Введ. 20.06.1995. М.: Изд-во стандартов, 1995.
2. Электронный ресурс URL: https://www.draeger.com/ru_ru/Applications/Products/Hazmat-Suits/Gas-Tight-Suits/CPS-7900.
3. Электронный ресурс URL: <https://www.tex.ru/wp-content/uploads/2015/04/Kostyummy-khim-zashhity-KKHZ-MSA.pdf>.
4. Пат. 2521053 Российская Федерация, МПК В 32 В 25/10, А 62 В 17/00. Способ получения многослойного изолирующего материала с широким спектром защитных свойств / Тарасов Л.А. и др.; заявитель и патентообладатель АО «Казанский химический науч.-исслед. ин-т». № 2012128292/05; заявл. 04.07.2012; опублик. 27.06.2014, Бюл. № 18. 8 с.: ил.
5. Тарасов Л.А., Сухова А.А., Штукина Е.А. Новый многофункциональный композиционный изолирующий материал на основе эластомеров // Химическая и биологическая безопасность. 2012. № 1-2. С. 76...79.
6. Тарасов Л.А., Сухова А.А., Штукина Е.А. Разработка инновационных материалов для газонепроницаемых костюмов // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. № 1. С. 77...82.
7. Рогова Н.С., Солдатов И.В., Мухаметзянов А.С. Изучение реологических характеристик поливинилбутирала марки ПШ-1 // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №17. С. 84...87.
8. Электронный ресурс URL: <https://protective.ansell.com/en/Products/Trellchem/Gastight-Suits/AlphaTec-EVO/>.

REFERENCES

1. GOST R 22.9.05-95 Safety in emergency situations. Complexes of personal protective equipment for rescuers. General technical requirements - Introduced on 06.20.1995. - M: Publishing house of standards. - 1995.
2. Electronic resource URL: https://www.draeger.com/ru_ru/Applications/Products/Hazmat-Suits/Gas-Tight-Suits/CPS-7900.

3. Electronic resource URL: <https://www.tex-x.ru/wp-content/uploads/2015/04/Kostyummy-khim.-zashhity-KKHZ-MSA.pdf>.

4. Patent 2521053 Russian Federation, MPK B 32 B 25/10, A 62 B 17/00. Method for obtaining a multi-layer insulating material with a wide range of protective properties / Tarasov L.A. and etc.; «Kazan Research Chemical Institute». № 2012128292/05; dec. 07.04.2012; publ. 06.27.2014. Bull. № 18. 8 p.

5. Tarasov L.A., Syhova A.A., Shtukina E.A. New multifunctional composite insulating material based on elastomers // Chemical and biological safety. 2012. 1-2. P. 76 ...79.

6. Tarasov L.A., Syhova A.A., Shtukina E.A. Development of innovative materials for gas-tight suits //

Chemistry for Sustainable Development. 2018. 1. P. 77...82.

7. Rogova N.S., Soldatov I.V., Muhametzanov A.S. Study of the rheological characteristics of PSh-1 polyvinyl butyral // Vestnik of Kazan Technological University. 2011. 17. P. 84...87.

8. Электронный ресурс URL: <https://protective.ansell.com/en/Products/Trellchem/Gastight-Suits/AlphaTec-EVO/>.

Рекомендована ученым советом АО «Казанский химический научно-исследовательский институт». Поступила 14.03.23.
