

УДК 66.017
DOI 10.47367/0021-3497_2024_5_115

**ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ХИМЗАЩИТНОГО МЕМБРАННОГО СЛОЯ
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА**

**POLYMER COMPOSITION FOR OBTAINING
CHEMICAL PROTECTIVE MEMBRANE LAYER OF COMPOSITE MATERIAL**

И.Ф. САЙФУТДИНОВА

I.F. SAYFUTDINOVA

(Казанский химический научно-исследовательский институт,
Казанский национальный исследовательский технологический университет)

(Kazan Research Chemical Institute,
Kazan National Research Technological University)

E-mail: isayfutdinova@mail.ru

В статье представлена разработка состава полимерной композиции для получения химзащитного мембранного слоя композиционного материала. Для создания химзащитных мембран использованы химически стойкие полимеры, применяющиеся для изготовления средств индивидуальной защиты кожи (СИЗК) изолирующего типа. Для придания полимерным пленкам требуемой паропрооницаемости дополнительно введены гидрофильные добавки. Исследование ряда полимерных систем показало, что при введении в раствор полиамидоимида (ПАИ) 50 % масс. поливинилпирролидона (ПВП) повышается паропрооницаемость пленок до 4200 г/м² за 24 ч при сохранении химзащитных свойств. Данный комплекс свойств дает возможность использовать полимерную композицию ПАИ-ПВП для получения химзащитного мембранного слоя композиционного материала.

The article presents the development of a polymer composition for obtaining a chemical protective membrane layer of a composite material. To create chemical protective membranes, chemical-resistant polymers were used, which are used for the production of insulating personal protective equipment for the skin. To impart

breathable properties (vapor permeability) to polymer films, hydrophilic additives were additionally introduced into polymer solutions. A study of a number of polymer systems showed that it is precisely when polyamideimide (PAI) is introduced into a solution of 50% wt. polyvinyl-pyrrolidone (PVP) increases the vapor permeability of films to 4200 g/m² in 24 hours while maintaining chemical protective properties. This set of properties makes it possible to use the PAI-PVP polymer composition to obtain a chemical protective membrane layer of a composite material.

Ключевые слова: мембрана, мембранный слой, паропроницаемость, гидрофильные добавки, химзащитные свойства, средство индивидуальной защиты кожи.

Keywords: membrane, membrane layer, vapor permeability, hydrophilic additives, chemical protective properties, personal protective equipment for the skin.

Введение

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

При создании материалов СИЗК, предназначенных к использованию для защиты от химически опасных и токсичных веществ (ТВ), перед исследователями всегда стоит выбор между защитой и комфортом. Материалы с лучшими защитными свойствами на основе прорезиненных тканей, пленочных полимерных материалов, предназначенные для изготовления одежды изолирующего типа (ИТ), вызывают дискомфорт при их использовании. Связано это прежде всего с тем, что такие материалы не дают возможности выводить наружу пары влаги от тела пользователя, т. е. не обладают «дышащими» свойствами, поэтому длительное пребывание в изолирующей защитной одежде, особенно при повышенных температурах, значительно увеличивает опасность теплового стресса [1...6].

Материалы на основе сорбирующих компонентов (уголь, силикагель и др.), предназначенные для изготовления одежды фильтрующего типа (ФТ), не обеспечивают при-

емлемой защиты, особенно в условиях повышенной влажности, хотя и являются удовлетворительными по комфорту [3, 7...9].

Разработка материала, который обладал бы высокими защитными и одновременно физиолого-гигиеническими свойствами, является актуальной и одновременно сложной научно-технической задачей. Для решения данной задачи перспективными считаются мембраны – особые наноструктурированные материалы, которые селективно (избирательно) пропускают одни вещества в одном направлении, другие вещества – в противоположном [10].

Одной из основных характеристик мембраны является паропроницаемость – показатель, характеризующий способность мембраны пропускать определенное количество воды в виде пара через квадратный метр поверхности за сутки. Средним уровнем паропроницаемости считается показатель не менее 2500 г/м² за 24 ч.

Самой сложной задачей при получении мембранного материала является выбор полимера (полимерной мембранообразующей композиции), который должен, с одной стороны, иметь структуру, препятствующую проникновению токсичных и опасных веществ, а с другой – проводить через себя влагу. В качестве решения такой задачи предлагается получение композиций, содержащих гидрофильные группы, или дополнительное введение в полимерную композицию гидрофильного полимера для осуществления переноса молекул воды сквозь мембрану и отвода влаги от тела человека,

т. е. для обеспечения паропроницаемости мембранного материала.

Материалы и методы исследования

В работе для получения пленки-мембраны с высокими защитными свойствами использовали полимеры, применяемые в изготовлении защитной одежды изолирующего типа [11...16]:

- силиконовый каучук (СК) марки СКТВщ ТУ 38.103675-89;

- уретановый каучук (УК) марки УК-1 ТУ 38.103185-78;

- фторопласт марки Ф-62, сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена ТУ 2213-067-00203521-2002;

- хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ) ТУ 2211-063-56856807-05;

- полиамиды: ПА 54/10 ТУ 2224-002-59355715-2008 и ПА 6/66 ОСТ 2224-438-02099342-93;

- полиамидоимид (ПАИ), синтезированный по реакции низкотемпературной поликонденсации в N-метил-2-пирролидоне 4-хлорформилN-(пара-хлорформил)-фенилфтальмида с ароматическим даамином.

В качестве растворителей применяли диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), N-метил-пирролидон, смеси этанол-вода, ацетона, этилацетата, толуола, глицерина, хлороформа.

Для получения мембраны с высокими показателями паропроницаемости в растворы полимеров вводили в различных соотношениях гидрофильные наполнители [17, 18]:

- катионит марки КУ-2-8ЧС ГОСТ 20-29;

- анионит марки АВ-17-8 ГОСТ 20301-74;

- уголь (КТ-1);

- полипропиленгликоль марки «ППГ-200»;

- полиэтиленгликоль (ПЭГ);

- поливинилпирролидон (ПВП) с молекулярной массой $2,4 \times 10^4$ (фирмы «Aldrich»);

- дибутилсибацинат (ДБС);

- дихлорэтилфосфат (ДХЭФ).

Для получения пленок соответствующее количество полимеров растворяли в растворителе до необходимой вязкости для нанесения на гладкую инертную поверхность (стеклянную подложку).

Полимерные композиции готовили интенсивным перемешиванием полимеров и

наполнителей в различных масс. % (10, 20, 30, 40, 50) до гомогенности раствора при комнатной температуре. В случае полиамидов раствор перемешивали при температуре +60...70 °С.

Пленочные мембраны толщиной 40...80 мкм формировали поливом разбавленных растворов полимеров СК, УК, ХСПЭ, ПА, ПАИ в подходящих растворителях на гладкую плоскую поверхность.

После нанесения на стеклянную подложку растворов полимеров образцы пленок помещали в термошкаф и высушивали при атмосферном давлении и ступенчатом нагреве от +50 до +150 °С. Полученные таким образом пленки механически отделяли от стекла.

Формирование композиционных пленок ПА проводили из подогретого до температуры +30...40 °С раствора полимера.

Толщину и паропроницаемость пленок определяли по ГОСТ 17073-71 и ГОСТ 22900-78 соответственно. Время защитного действия (ВЗД) при воздействии высокотоксичного спецпродукта, относящегося к классу хлорированных тиоэфиров, определяли при температуре 36°С, относительной влажности 75%. 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

Исследование защитных свойств монопленок полимеров СК, УК, ХСПЭ, ПА, ПАИ показало высокое значение ВЗД при воздействии ТВ (рис. 1: 1 – силиконовый каучук; 2 – уретановый каучук; 3 – ХСПЭ; 4 – фторопласт; 5 – полиамид; 6 – полиамидоимид).

Стойкость к проницаемости агрессивных веществ обусловлена структурой и строением пленкообразующего полимера, а также химической природой конечных групп макромолекул. Наличие в полимерной матрице активных групп может менять полярность, оказывать влияние на проницаемость и характер межфазных взаимодействий.



Рис. 1

ВЗД пленок из силиконового каучука (кремнийсодержащие полимеры) составляет 10 часов (рис. 1). Силиконовые каучуки – это тепло- и маслостойкая резина, которая имеет хорошую диэлектрическую стабильность и устойчивость к коронному разряду, химическим веществам и растворителям [19].

Пленки из уретанового каучука имеют ВЗД 8 часов. Общей особенностью УК является исключительно высокое сопротивление истиранию. Защитные свойства уретановых каучуков объясняются структурой полимера [20].

ХСПЭ также обладает высокой химической стабильностью, механической прочностью, а также способностью перерабатываться через раствор [20]. Время защитного действия ХСПЭ составляет 10 часов.

Фторкаучук – сополимер на основе фторолеинов. Атом фтора, входящий в состав молекулы, придает ему особо высокую термо- и химическую стойкость (ВЗД 18 часов), делает их химически инертными к действию многих агрессивных сред [19].

Полиамиды и полиамидоимиды обладают высокими значениями ВЗД по ТВ (более 20 часов) благодаря строению молекулы и наличию аминогруппы [20].

Физиолого-гигиенические свойства пленок, полученных из полимеров СК, УК, ХСПЭ, ПА, ПАИ, находятся на низком уровне (табл. 1).

Для повышения физиолого-гигиенических свойств монопленок полимеров в рас-

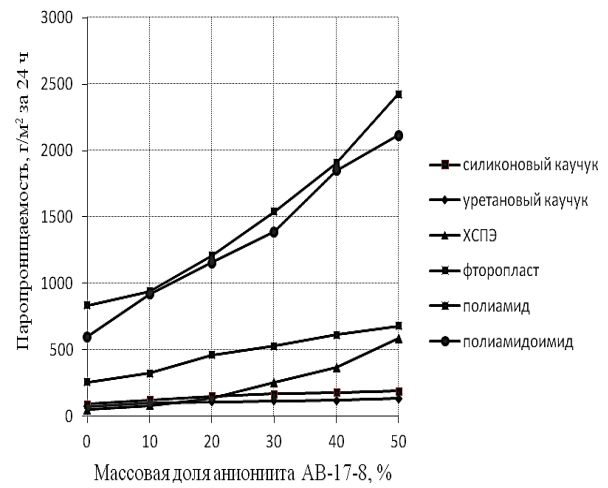
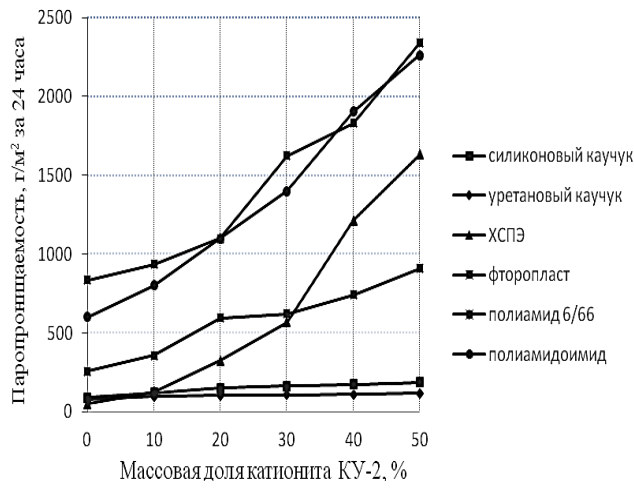
творы вводили в различных соотношениях гидрофильные наполнители. Результаты определения показателя паропроницаемости полимерных пленок с гидрофильными добавками представлены на рис. 2.

Т а б л и ц а 1

Наименование полимера	Паропроницаемость, г/м ² за 24 часа
Силиконовый каучук	91
Уретановый каучук	75
ХСПЭ	611
Фторопласт	622
Полиамид	836
Полиамидоимид	600

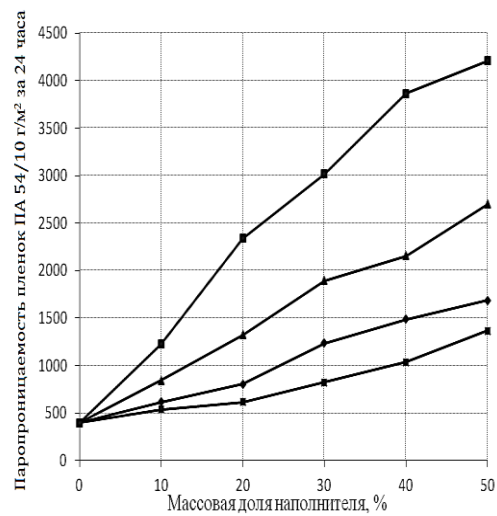
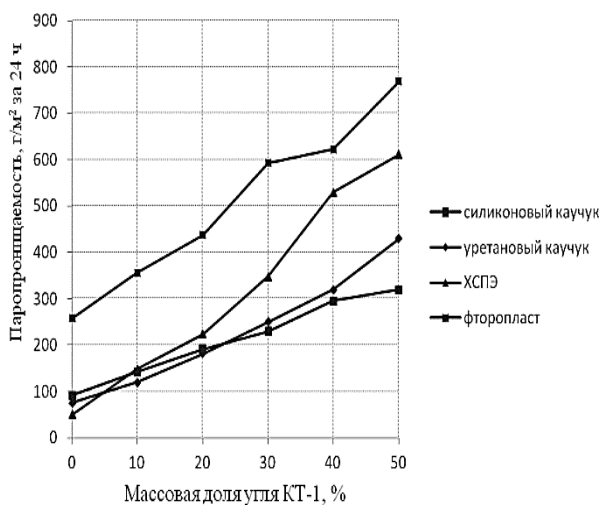
По данным рис. 2 видно, что во всех исследуемых образцах полимерных пленок наблюдается увеличение показателя паропроницаемости при увеличении концентрации наполнителя. Введение катионита и анионита в массовом отношении до 50 % повышает показатель паропроницаемости полимерных пленок ПАИ и ПА до 2000...2400 г/м² за 24 часа (рис. 2, а, б). Наименьший эффект паропроницаемости дает добавление угля КТ-1 – 300...780 г/м² за 24 часа (рис. 2, в). Наполнители дихлорэтилфосфат, дибутилсибагинат, полипропиленгликоль повышают паропроницаемость до 1500 г/м² за 24 часа (рис. 2, г, д). Наибольший эффект достигается при введении наполнителей с гидрофильными группами ПВП и ПЭГ – до 4200 г/м² за 24 часа (рис. 2, е).

Однако показатели защитных свойств полимерных пленок при введении 10 % масс. гидрофильных добавок снижаются до минимума за 3...5 минут (табл. 2). Благодаря добавлению наполнителей возникают каналы транспорта между полимерными цепями, паропроницаемость растет, но защитные функции полимерных пленок существенно снижаются. В результате растворения молекул наполнителя в полимере макромолекулы полимера оказываются окруженными и частично разделенными молекулами наполнителя.



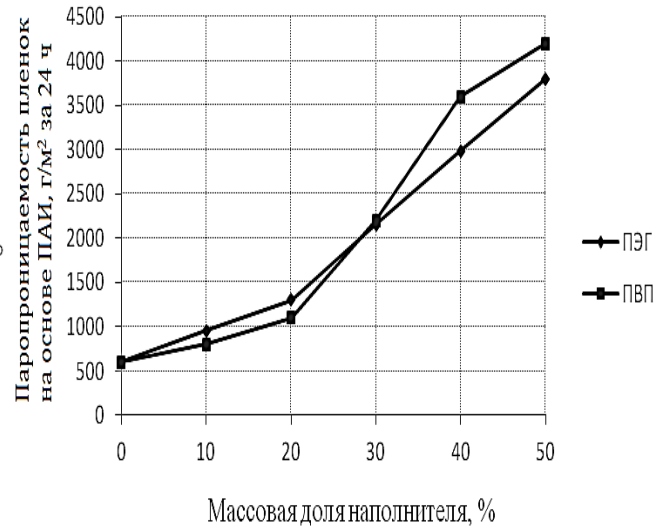
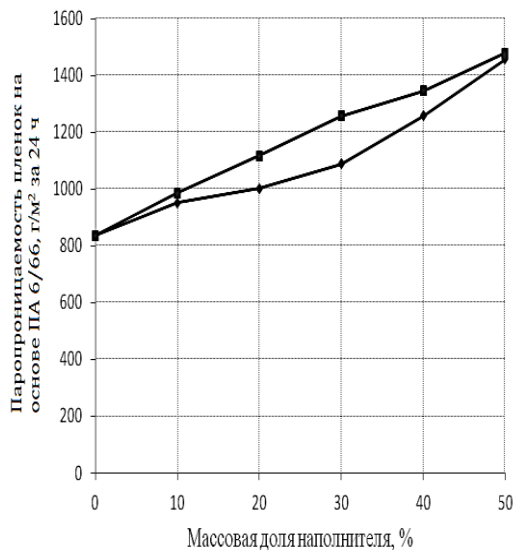
а)

б)



в)

г)



д)

е)

Рис. 2

Таблица 2

Наименование полимера	Наполнитель	Массовая доля наполнителя, %	Толщина пленки, мкм	Паропроницаемость, г/м ² за 24 ч	Время защитного действия при воздействии ТВ (конц. 0,05 мг/л), мин
Силиконовый каучук	Катионит КУ-2	10	40	120	6
Силиконовый каучук	Анионит АВ-17-8	10	40	125	3
Силиконовый каучук	Уголь КТ-1	10	40	142	3
УК-1	Катионит КУ-2	10	40	98	11
УК-1	Анионит АВ-17-8	10	40	100	14
УК-1	Уголь КТ-1	10	40	120	0
ХСПЭ	Катионит КУ-2	10	40	125	1
ХСПЭ	Анионит АВ-17-8	10	40	80	4
ХСПЭ	Уголь КТ-1	10	40	148	0
Ф-62	Катионит КУ-2	10	40	356	22
Ф-62	Анионит АВ-17-8	10	40	325	5
Ф-62	Уголь КТ-1	10	40	356	0
ПА	Катионит КУ-2	10	40	936	8
ПА	Анионит АВ-17-8	10	40	942	10
ПА 54/10	ДБС	10	40	540	10
ПА 54/10	ПЭГ	10	40	615	0
ПА 54/10	ППГ	10	40	1228	0
ПА 54/10	ПВП	10	40	845	10
ПА 6/66	ДХЭФ	10	40	952	9
ПА 6/66	ДБС	10	40	987	10
ПАИ	Катионит КУ-2	10	40	800	7
ПАИ	Анионит АВ-17-8	10	40	921	5
ПАИ	ПВП	10	40	800	15 ч
ПАИ	ПЭГ	10	40	956	2 ч

Однако в случае ПАИ добавление гидрофильной добавки ПВП не приводит к понижению защитных свойств полимерной пленки, паропроницаемость составляет 4200 г/м² за 24 ч при содержании ПВП 50 % масс.

Таким образом, наблюдается мембранный эффект: токсичное вещество удерживается, а пары воды проходят сквозь полимерную пленку.

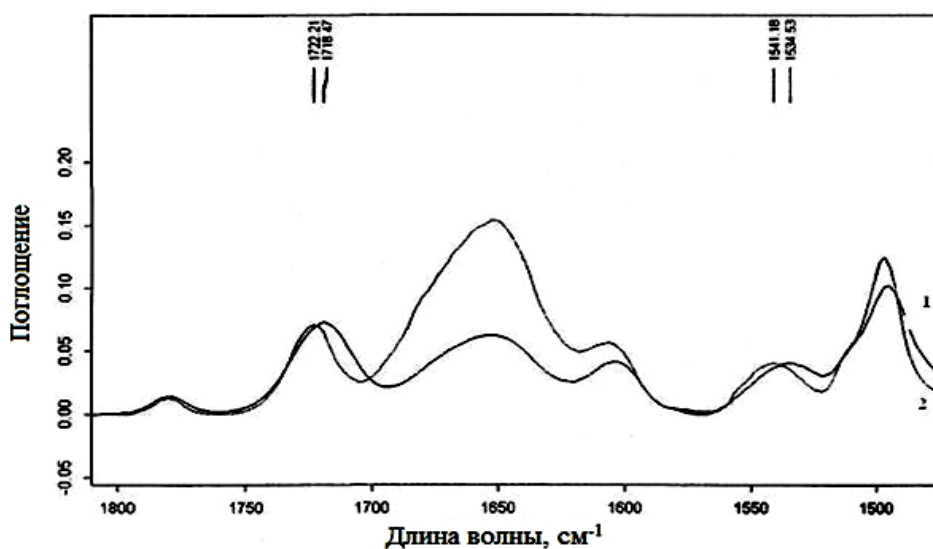


Рис. 3

Композиционные пленки исследованы методом ИК-Фурье спектроскопии (рис. 3 – спектры пленок ПАИ (кривая 1) и ПАИ-ПВП (2:1) (кривая 2)).

В спектре композиции ПАИ-ПВП (наблюдается смещение полосы $1718\text{ см}^{-1} > \text{C}=\text{O}$ имидного цикла в молекуле ПАИ от 1718 см^{-1} к 1722 см^{-1} . В то же время полоса 1534 см^{-1} – деформационные колебания NH амидной части ПАИ – смещается к 1540 см^{-1} . Полоса 1649 см^{-1} – валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ в ПВП – смещается в смесях к 1651 см^{-1} . Наиболее сильные изменения наблюдаются в смеси ПАИ-ПВП (2:1). Таким образом, можно предположить, что за счет введения ПВП в смеси меняется система водородных связей, характерная для ПАИ. Также при смешивании с ПАИ меняется и окружение ПВП, что находит отражение в смещении полосы колебания $\text{C}=\text{O}$.

Из представленных данных следует, что именно ПВП, имеющий прочные водородные связи с ПАИ, формирует дополнительный «канал проводимости» молекул воды через композиционные пленки. Непроницаемость мембраны по отношению к токсичным и опасным веществам определяется структурой ПАИ. Проникновение паров воды, в свою очередь, облегчается за счет использования поливинилпирролидона, макромолекулы которого имеют гидрофильные группы, которые могут образовывать лабильные водородные связи с молекулами воды. В этом случае механизм прохождения паров воды через мембрану является сорбционно диффузионным и состоит из трех стадий: абсорбции гидрофильными функциональными группами на поверхности пленки, диффузии через межмолекулярные пустоты и десорбции с противоположной поверхности.

ВЫВОДЫ

Опытным путем оценены полимерные пленки, полученные из химически стойких полимеров: силиконового и уретанового каучуков, хлорсульфированного полиэтилена, полиамида, полиамидоимида, применяемые в изготовлении защитной одежды

изолирующего типа. Как показали результаты исследования, придание паропроницаемости образцам пленок приводит к снижению их химзащитных свойств. Только в случае получения пленок из полимерной композиции полиамидоимида и поливинилпирролидона химзащитные свойства остаются на высоком уровне.

Из анализа полученных результатов следует, что ароматический полиамидоимид является материалом, химически стойким по отношению к токсичному веществу, но недостаточно проницаемым для воды. Способность полиамидоимида образовывать однородные пленкообразующие композиции с поливинилпирролидоном использована для получения мембраны с оптимальным сочетанием проницаемости по воде и токсичному веществу. Композиция на основе полиамидоимида и поливинилпирролидона обладает наилучшими селективно транспортными свойствами, т. е. оптимальным мембранным эффектом, что делает возможным ее использование в качестве химзащитного мембранного слоя композиционного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баркалова Н.Ю. СИЗ в химической промышленности. – <https://sout-pmf.nethouse.ru/articles/254712>.
2. Жмакина Е. Аварийно химически опасное вещество. Классификация и характеристики химически опасных веществ. – <http://fb.ru/article/264446/avariynohimicheskii-opasnoe-veschestvo-klassifikatsiya-i-harakteristiki-himicheskiiopasnyih-veschestv> - 2016.
3. Глебов В.А., Костров А., Соколов Ю. Средства индивидуальной защиты от АХОВ // Гражданская защита. 2001. № 6. С. 20...24.
4. <http://s7d9.scene7.com/is/content/minesafetyappliances/Chemical%20Protective%20Clothing%20Range%20Bulletin%20-%20RU>.
5. https://www.draeger.com/Products/Content/workmaster_umex_pi
6. Тарасов Л.А., Мамвеева В.Ю., Сайфутдинова И.Ф. Разработка технологии изготовления многослойного полимерного материала с барьерным слоем // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2023. №3. С 143...150.
7. Фатхутдинов, Р.Х., Жилиев Г.Г. О некоторых принципах создания СИЗК. Защитные фильтрующие материалы // Рабочая одежда. 2006. № 4. С. 35.
8. Генис А.В., Синдеев А.А., Кузнецов А.В., Идигатулов Р.К. Исследование защитных свойств композиционных фильтрующе-сорбционных материалов // Технические науки – от теории к практике. 2004. № 39. С. 111...119.

9. *Кашапов Н.Ф., Семочкин В.Н., Фатхутдинов Р.Х.* Влияние наноструктуры на свойства фильтрующих угленаполненных целлюлозных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2008. № 1. С. 68...73.

10. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.

11. *Сухова А.А., Тарасов Л.А., Абуталипова Л.Н.* Многофункциональный композиционный материал ЛТЛ-1-2 // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №21 (17). С. 75...76.

12. *Сухова А.А.* Анализ современных изолирующих материалов и средств индивидуальной защиты кожи на их основе // Вестник Казанского технологического университета. 2016. №15 (19). С. 128...130.

13. *Зарипова В.М., Хакимуллин Ю.Н., Уваев В.В.* Облегченный защитный изолирующий материал с широким спектром защитных свойств // Вестник Казанского технологического университета. 2015. №1 (18). С. 213...214.

14. *Хакимуллин Ю.Н., Зарипова В.М.* Защитный облегченный прорезиненный материал на основе хлорсульфированного полиэтилена с повышенной стойкостью к агрессивным средам и открытому пламени // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. №1 (26). С. 83...87.

15. Пат. 3907453 Germany. Beschichteter, insbesondere gummierter Textilstoff und Verfahren zu seiner Herstellung.

16. Пат. 2457952 РФ. Композиционный слоистый резиноканевый защитный материал на основе бутилкаучука с барьерным слоем.

17. *Апель И.Ю., Березкин В.В., Васильев А.Б.* Асимметричные и химически модифицированные трековые мембраны из полиэтилентерефталата // Мембраны. 2006. № 3. С. 45...47.

18. *Дорофеев А.А., Калашкин С.Д., Чердынцев В.В. и др.* Влияние наноразмерных наполнителей на свойства композита на основе порошкообразного полипропилена // Материаловедение. 2009. № 3. С. 40...41.

19. *Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паняматченко А.Д., Крыжановская Ю.А.* Технические свойства полимерных материалов: учеб.-справ. пособие. СПб.: Профессия, 2007. 240 с.

20. *Михайлин Ю.А.* Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.

REFERENCES

1. *Barkalova N.U.* Personal protective equipment in the chemical industry. – <https://soutpmf.nethouse.ru/articles/254712>.

2. *Zhmakina Y.* Emergency active hazardous substance. Classification and characteristics of chemicals. – <http://fb.ru/article/264446/avariynohimicheski-opasnoe-veschestvo-klassifikatsiya-i-harakteristiki-himicheskikipasnyh-veschestv> - 2016.

3. *Glebov V., Kostrov A., Sokolov Y.* Personal protective equipment against hazardous chemical substances // Civil protection. 2001. № 6. P. 20...24.

4. <http://s7d9.scene7.com/is/content/minesafety-appliances/Chemical%20Protective%20Clothing%20Range%20Bulletin%20-%20RU>,

5. https://www.draeger.com/Products/Content/workmaster_umex_pi

6. *Tarasov L.A., Matveeva V.Y., Sayfutdinova I.F.* Development of technology for manufacturing of multi-layer polymeric material with a barrier layer // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2023. №3. С. 143...150.

7. *Fathutdinov, R.H., Zhilyayev G.G.* On some principles for creating personal protective equipment for the skin. Protective filter materials Chemical protection suits from the company // Work clothes. 2006. № 4. P. 35.

8. *Genis A.V., Sindeyev A.A., Kuznetsov A.V., Idiatulov R.K.* Study of the protective properties of composite filtering and sorption materials // Technical sciences – from theory to practice. 2004. № 39. P. 111...119.

9. *Kashapov N.F., Semochkin V.N., Fatkhutdinov R.H.* Influence of nanostructure on the properties of filter carbon-filled cellulose materials // Vestnik of Kazan Technological University. 2008. № 1. P. 68...73.

10. *Mulder M.* Introduction to Membrane Technology. М.: Мир, 1999. 513 p.

11. *Sukhova A.A., Tarasov L.A., Abutalipova L.N.* Multifunctional composite material LTL-1-2 // Vestnik of Kazan Technological University. 2014. Т. 17, № 21. P. 75...76.

12. *Sukhova A.A.* Analysis of modern insulating materials and personal protective equipment based on them // Vestnik of Kazan Technological University. 2016. № 15 (19). P. 128...130.

13. *Zaripova V.M., Khakimullin Y.N., Uvayev V.V.* Lightweight protective insulating material with a wide range of protective properties // Vestnik of Kazan Technological University. 2015. №1 (18). P. 213...214.

14. *Khakimullin Y.N., Zaripova V.M.* Protective lightweight rubberized material based on chlorosulfonated polyethylene with increased resistance to aggressive environments and open flames // Chemistry for sustainable development. 2018. №1 (26). P. 83...87.

15. Пат. 3907453 Germany. Beschichteter, insbesondere gummierter Textilstoff und Verfahren zu seiner Herstellung.

16. Пат. 2457952 Russian Federation. Composite layered rubber-fabric protective material based on butyl rubber with a barrier layer.

17. *Apel' I.U., Berezkin V.V., Vasil'yev A.B.* Asymmetric and chemically modified polyethylene terephthalate track membranes // Membranes. 2006. №3. P. 45...47.

18. *Dorofeyev A.A., Kaloshkin S.D., Cherdymtsev V.V. etc.* The influence of nano-sized fillers on the properties of a composite based on powdered polypropylene // Materials Science. 2009. № 3. P. 40...41.

19. *Kryganovsky V.K., Byrlov V.V., Panimatchenko A.D., Kryganovskaya Y.A.* Technical properties of polymer materials: Educational and reference manual. SPb.: Professiya, 2007. 240 p.

20. *Mikhaylin Y.A.* Heat-resistant polymers and polymer materials. SPb.: Professiya, 2006. 624 p.

Рекомендована ученым советом КазХимНИИ.
Поступила 23.05.24.
