

Исследование инкапсуляции угольного сорбента в высокомолекулярное соединение при создании средств индивидуальной защиты кожи фильтрующего типа

С.Н. Соловых, П.В. Горбачев

Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования «Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко» Министерства обороны Российской Федерации, 156015, Российская Федерация, г. Кострома, ул. Горького, д. 16

Поступила 11.09.2017 г. Принята к публикации 10.10.2017 г.

Средства индивидуальной защиты кожи (СИЗК), изготовленные из фильтрующих материалов, наиболее удобны при работе в очагах заражения токсическими химикатами (ТХ), обладающими кожно-резорбтивной токсичностью. Такие материалы на своей поверхности должны содержать достаточное для безопасной эксплуатации СИЗК количество активированного угля. Основными задачами полимерного связующего в композиционном защитно-фильтрующем материале СИЗК являются закрепление на поверхности материала активированного угля; сорбция и транспортировка ТХ к макро- и мезопорам сорбента. При изучении проникающей способности метилового эфира салициловой кислоты (МЭСК) – имитатора ТХ в такие полимерные материалы, как полиуретан, ПВХ, полистирол, стирол-бутадиен-стирольный полимер (СБС), полипропилен, установлено, что наиболее высокой сорбционной способностью по отношению к МЭСК обладает СБС. Дальнейшие исследования по инкапсуляции угольного сорбента в высокомолекулярное соединение при создании средств индивидуальной защиты кожи фильтрующего типа целесообразно проводить с использованием СБС в качестве матрицы.

Ключевые слова: защитно-фильтрующий материал; инкапсуляция; полимер; сорбция; средства индивидуальной защиты кожи фильтрующего типа; токсичный химикат; угольный сорбент.

Библиографическое описание: Соловых С.Н., Горбачев П.В. Исследование инкапсуляции угольного сорбента в высокомолекулярное соединение при создании средств индивидуальной защиты кожи фильтрующего типа // Вестник войск РХБ защиты. 2017. Т. 1. № 4. С. 35–40.

Опыт боевых действий в Сирии показал, что угроза внезапного применения химического оружия в локальных вооруженных конфликтах остается высокой, а средства защиты кожи еще не в полной мере могут обеспечить защиту от токсичных химикатов (ТХ), обладающих кожно-резорбтивной токсичностью [1].

Современные средства индивидуальной защиты кожи (СИЗК) от ТХ изготавливают из

различных изолирующих или фильтрующих материалов. Защитную фильтрующую одежду изготавливают с использованием активированного угля, вводимого в воздухопроницаемый текстильный материал. Содержащийся в таком материале активированный уголь действует как универсальный адсорбент. Такие системы рассматриваются специалистами как относительно комфортные из-за их воздухо- и

паропроницаемости [2]¹. В тоже время ими отмечено, что принятый на снабжение в 2000 г. комплект ОЗК-Ф устарел и не в полной мере удовлетворяет современным требованиям к экипировке военнослужащего из-за своих массогабаритных характеристик и низких эргономических свойств.

Таким образом, актуальность работы совершенствования средств индивидуальной защиты кожи фильтрующего типа (СИЗК ФТ) обусловлена необходимостью снижения их массогабаритных характеристик и улучшения эргономических свойств при сохранении или даже повышении защитных характеристик [3].

Цель работы – изучить возможность инкапсуляции угольного сорбента в высокомолекулярное соединение, предназначенное для создания средств индивидуальной защиты кожи фильтрующего типа.

Материалы и методы

Основными задачами полимерного связующего в композиционном защитно-фильтрующем материале средств индивидуальной защиты кожи являются закрепление на поверхности материала активированного угля; сорбция и транспортировка ТХ к макро- и мезопорам сорбента [4].

На начальном этапе исследований изучалась проникающая способность ТХ в такие полимерные материалы, как полиуретан, ПВХ, полистирол, стирол-бутадиен-стирольный полимер (СБС), полипропилен. В качестве имитатора ТХ использовался метиловый эфир салициловой кислоты (МЭСК).

Количественный анализ содержания имитатора ТХ в полимере и его увеличение с течением времени проводились на ИК-Фурье спектрометре. Прибор предварительно градуировали по трем точкам.

Для этого готовили 100, 60 и 30 % растворы имитатора ТХ. В качестве растворителя использовали тетрахлорметан. Далее снимали спектры поглощения трех растворов и, используя программное обеспечение ИК-Фурье спектрометра, строили калибровочный график. Далее проводили подготовку эксикатора. Для этого на дно эксикатора помещали бюкс с 5 г МЭСК, а на его крышку крепили крючок-зажим.

Для приготовления образца растворяли небольшое количество полимера в растворителе и наносили тонким слоем на предметное стекло. Через 10–15 мин снимали пленку со стекла и закрепляли ее в приставке для исследования пленочных материалов с помощью магнитного кольца.

После прогрева и подготовки прибора проводили первое испытание образца. В качестве образца использовали пленку чистого полимера без помещения в атмосферу метилсалицилата и снимали его спектр поглощения. Далее помещали образец в эксикатор и снимали спектры через каждые 5 мин в течение 10 мин и через каждые 10 мин в течение 20 мин. По полученным концентрациям построили график поглощения МЭСК полимерными материалами (рисунок 1).

Результаты и обсуждение

Приведенные на графике данные (рисунок 1) показывают, что СБС обладает значительной сорбирующей способностью к МЭСК по сравнению с другими исследуемыми полимерами.

Установление этого факта позволяет выбрать высокомолекулярное соединение для дальнейших исследований по инкапсуляции угольного сорбента. Согласно теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, адсорбция молекул газа идет не на всей поверхности, а только на активных адсорбционных центрах, равномерно распределенных по всей поверхности полимера. Следовательно, скорость сорбции полимерным связующим может лимитироваться внутренней диффузией молекул МЭСК или химическим взаимодействием с центрами сорбции.

Для быстрой транспортировки ТХ к активным сорбционным центрам полимерное связующее активированного угля, пригодное для создания СИЗК фильтрующего типа, должно обладать большим коэффициентом диффузии и высокой степенью набухания.

Для описания кинетики реакции сорбции МЭСК в полимерное связующее применили уравнение Авраами–Колмогорова–Ерофеева, используемое для описания кинетики топочимической реакции, проходящей на поверхности раздела двух фаз и осложненной внутренней диффузией [5, 6]:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1)$$

где α – степень поглощения МЭСК; k – константа скорости, мин^{-n} ;

n – порядок реакции; t – время.

Степень поглощения МЭСК α определяется по изменению количества поглощенного МЭСК во времени:

$$\alpha = (C_0 - C_t) / C_0 \quad (2)$$

¹ Также см. материалы сайта «Taiwan Carbon Technology Co., Ltd.». URL: <http://www.taicarbon.com.tw> (дата обращения: 12.10.2017).

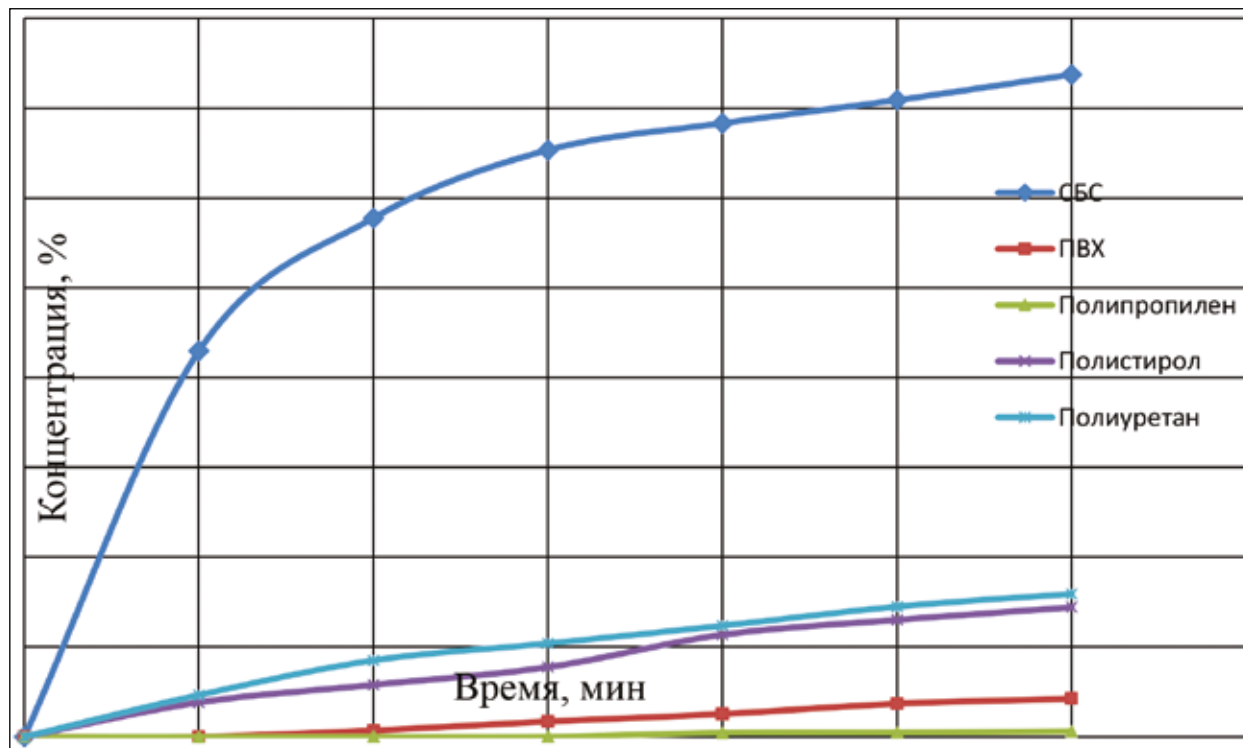


Рисунок 1 — Кривые поглощения метилсалицилата полимерами

где C_t – концентрация МЭСК в полимерной матрице в момент времени t ; C_0 – концентрация МЭСК в полимерной матрице в начале реакции при $t = 0$.

Величина $(1-n)$ в данном уравнении используется как мера погружения процесса в диффузионную область. Если $n=1$ и $1-n=0$, то процесс сорбции лимитируется химическим взаимодействием или сольватацией (при избытке одного из реагентов). Если при химическом взаимодействии в сорбенте концентрация активных центров соизмерима с концентрацией сорбируемых молекул, то порядок реакции n стремится к 2.

Если $n < 1$, $1-n > 0$, то в сдерживании скорости сорбции играет роль диффузии реагентов. Таким образом, обработка кинетических кривых проводится путем двойного логарифмирования уравнения (1):

$$\lg[-2,303 \times \lg(1 - \alpha)] = \lg k + n \times \lg t. \quad (3)$$

Были построены графические зависимости в координатах

$$\lg[-2,303 \times \lg(1 - \alpha)] \text{ от } \lg t.$$

По тангенсу угла наклона определили n , а затем по уравнению (3) рассчитали константу скорости k . Размерность постоянной k в уравнении (1) зависит от значения n . Для того, чтобы сравнить скорость различных процессов, урав-

нение (1) используют в виде, предложенном Саковичем [7]:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = K [-\ln(1 - \alpha)]^{(n-1)/n} \times (1 - \alpha), \quad (4)$$

где эффективная константа скорости K определяется по формуле:

$$K = n \times k^{1/n} \quad (5)$$

следовательно, константа скорости K имеет размерность $[t^{-1}]$.

Ввиду сложности описываемых уравнением (4) процессов, константа скорости k не является константой в общепринятом смысле и сравнение значений k носит относительный характер.

Из полученных экспериментальных кинетических кривых сорбции метилсалицилата определяли количество сорбированного вещества за время t и максимально возможное количество сорбированного МЭСК. Далее мы рассчитали изменение степени сорбции $\alpha = Q_t/Q_{\max}$ во времени. Затем по уравнению (3) и (5) определили значение констант процесса сорбции k , n и K .

По результатам анализа изменения концентрации МЭКС в объеме полимерной пленки можно уже рассчитать изменение степени поглощения МЭСК α и определить кинетические параметры реакции. Они представлены в таблице.

Таблица — Кинетические параметры сорбции МЭСК пленкой СБС

Время, мин	C, %	$\alpha = Q_t/Q_{\max}$	1- α	$\lg (-2,303 \times \lg(1-\alpha))$	$\lg t$
0	0	0	0	0	0
5	21,48	0,537	0,463	-0,113415106	0,69897
10	28,88	0,722	0,278	0,107333738	1
15	32,66	0,8165	0,1835	0,229386446	1,176091
20	34,16	0,854	0,146	0,284316871	1,30103
25	35,44	0,886	0,114	0,336849449	1,39794
30	36,87	0,92175	0,07825	0,4062515	1,477121

Установлено, что на всем исследуемом диапазоне времени наблюдается линейная зависимость $\lg [-2,303 \lg(1-\alpha)]$ от $\lg t$. По тангенсу угла наклона прямой определили значение порядка реакции $n = 0,6265$. Это наблюдение свидетельствует о том, что скорость реакции сорбции МЭСК в полимерной пленке лимитируется внутренней диффузией реагентов. Таким образом, для получения количественных закономерностей проникания ТХ сквозь пленку исполь-

зуются диффузионные законы, первый и второй законы Фика.

Вывод

СБС обладает высокой сорбционной способностью по отношению к МЭСК, скорость реакции сорбции которой лимитируется внутренней диффузией. Дальнейшие исследования по инкапсуляции угольного сорбента при создании СИЗ фильтрующего типа целесообразно проводить с использованием СБС полимера.

Информация о конфликте интересов

Авторы заявляют, что исследования проводились при отсутствии любых коммерческих или финансовых отношений, которые могли бы быть истолкованы как потенциальный конфликт интересов.

Сведения о рецензировании

Статья прошла открытое рецензирование двумя рецензентами, специалистами в данной области. Рецензии находятся в редакции журнала.

Список источников

1. Материалы сайта «Военное обозрение». URL: <http://topwar.ru>.
2. Материалы сайта «Taiwan Carbon Technology Co., Ltd». URL: <http://www.taicarbon.com.tw>.
3. Семочкин, В.Н. Фильтрующие угленасыщенные материалы для специальной одежды, защищающие от воздействия высокотоксичных и химически опасных веществ: Дис. канд. техн. наук. Казань: КазГТУ, 2008. 140 с.
4. Теория и техника средств защиты: в 2 ч. Ч. 1. Средства индивидуальной защиты: учебное пособие / Синькелев А.П. и др. Кострома: ВА РХБЗ, 2010. 504 с.
5. Горбачев П.В., Соловых С.Н., Занозин С.В. Фильтрующе-сорбирующий защитный материал на основе ткани с нанесенным высокомолекулярным соединением // Научно-технический сборник ВА РХБЗ. Кострома: ВА РХБЗ, 2016. № 4 (74) Ч. 2. С. 214-217.
6. Иванов, А.Н. Физико-химические основы технологии приготовления льнотресты: Дис. ... д-ра техн. наук. Кострома, 1989. 535 с.
7. Сакович Г.В. Замечания о некоторых уравнениях кинетики реакций с участием твердых веществ, применяемых в настоящее время // Ученые записки Томского университета. 1955. Выпуск 26. 110 с.

Об авторах

Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования «Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко» Министерства обороны Российской Федерации, 156015, Российская Федерация, г. Кострома, ул. Горького, д. 16.

Соловых Сергей Николаевич. Начальник кафедры специальных конструкционных материалов вооружения и средств РХБ защиты ВА РХБЗ, старший научный сотрудник, канд. техн. наук.

Горбачев Павел Валерьевич. Адъюнкт кафедры специальных конструкционных материалов вооружения и средств РХБ защиты ВА РХБЗ.

Адрес для переписки: Соловых Сергей Николаевич; varhzbz@mil.ru

Study on Charcoal Sorbent Encapsulation in High-Molecular Compound during the Development of Filtering Personal Protective Equipment of Skin

S.N. Solovykh, P.V. Gorbachev

The Federal State Official Establishment of Higher Education

«Military Academy of Radiological, Chemical and Biological Defence named after Marshal of the Soviet Union S.K. Timoshenko», Gorky Street 16, Kostroma 156015, Russian Federation

Personal protective equipment (PPE) of skin, made of filtering materials is the most convenient equipment for work in the areas, contaminated with percutaneous toxic chemicals. These kinds of materials must contain activated charcoal on its surface, enough for safe exploitation of PPE. The main task of polymer component in composite filter protective material for PPE is to fix the activated charcoal on the material's surface, to sorb toxic chemical and to transport it into sorbent's macro- and mesopores. During the study on the penetrability of methyl salicylate – toxic chemical's simulator – into such polymer materials, like polyurethane, polyvinyl chloride, polystyrene, styrene-butadiene-styrene polymer and polypropylene it was found out, that styrene-butadiene-styrene polymer possessed the highest sorptivity towards methyl salicylate. So there are good reasons to continue the studies on charcoal sorbent encapsulation in high-molecular compound during the development of filtering personal protective equipment of skin, with the use of styrene-butadiene-styrene polymer as a matrix.

Keywords: *filtering protective material; encapsulation; polymeric material; sorption; filtering personal protective equipment of skin; toxic chemical; charcoal sorbent.*

For citation: Solovykh S.N., Gorbachev P.V. Study on Charcoal Sorbent Encapsulation in High-Molecular Compound during the Development of Filtering Personal Protective Equipment of Skin // *Journal of NBC Protection Corps.* 2017. V. 1. № 4. P. 35–40.

Conflict of interest statement

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationship that could be construed as a potential conflict of interest.

Peer review information

The article has been peer reviewed by two experts in the respective field. Peer reviews are available from the Editorial Board.

References

1. Website «Military review». URL: <http://topwar.ru> (in Russian)
2. Website «Taiwan Carbon Technology Co., Ltd». URL: <http://www.taicarbon.com.tw>
3. Semochkin V.N. The filtering carbon-filled materials for special clothes, protecting from highly toxic and chemically dangerous substances. Thesis of PhD Diss. Techn. Sciences. Kazan: KazGTU, 2008. 140 p. (in Russian)
4. Theory and technique of means of protection: in 2 parts; part 1. Personal protective equipment: manual. Kostroma: Military Academy of NBC Defense, 2010. 504 p. (in Russian)
5. Gorbachev P.V., Solovykh S.N., Zanozin S.V. Filter sorbing protective material on the basis of fabric with the applied polymer. // Scientific and technical collection. Military Academy of NBC Defense. Kostroma: Military Academy of NBC Defense, 2016. №4 (74), part 2. 214–217 p. (in Russian).
6. Ivanov A.N. Physical and chemical bases of technology preparation of a Inotresta: thesis doctor of Technical Studies. Kostroma, 1989. 535 p. (in Russian).
7. Sakovitch G.V. Remarks on some equation of kinetics of reaction with participation of solid substances, applied nowadays // Scientific notes of the Tomsk university. 1955. V. 26. 110 p. (in Russian).

Authors

The Federal State Official Establishment of Higher Education «Military Academy of Radiological, Chemical and Biological Defence named after Marshal of the Soviet Union S.K. Timoshenko». Gorky Street 16, Kostroma 156015, Russian Federation.

Solovykh S.N. Chief of department (special constructional materials for the arms and means of NBC Defence). Senior research associate, PhD of Technical Studies.

Gorbachyev P.V. Adjunct of department (special constructional materials for the arms and means of NBC Defence).

Address: Solovykh Sergey Nikolayevich; varhzb@mail.ru