

Современные направления создания новых защитных материалов и тканей для средств индивидуальной и коллективной защиты от токсичных химикатов и клеток патогенов

В.В. Завьялов¹, С.В. Кужелко¹, Н.В. Завьялова¹, В.А. Ковтун¹, В.И. Холстов¹,
Ю.Ф. Таранченко¹, Л.М. Сластилова¹, Е.Н. Ефременко², А.П. Синькелев³

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение
«27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации,
105005, Российская Федерация, г. Москва, Бригадирский пер., д. 13

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119234, Российская Федерация, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

³ ОАО «Корпорация «Росхимзащита», 392680, Российская Федерация,
г. Тамбов, Моршанское шоссе, д. 19

Поступила 16.04.2019 г. Принята к публикации 16.08.2019 г.

Цель данной работы – выявление технологий получения материалов и тканей со специальными свойствами, обеспечивающих защиту от токсичных химикатов и болезнетворных микроорганизмов, обладающих свойствами «самоочищения» (самодегазации) и предназначенных для разработки средств индивидуальной и коллективной защиты. Рассмотрены результаты использования новых защитных материалов и тканей при создании современных фильтрующе-сорбирующих средств защиты и экипировки «солдата будущего». Показано, что вне зависимости от способа получения защитных материалов на основе активного угля или сорбентов, свойствами «самоочищения» они не обладают. Их общим существенным недостатком является возможность десорбции токсичных веществ. Кроме этого, также существует ограниченность защитных свойств сорбционной емкостью активного угля (углеродных волокон) и, как следствие, ограниченность по длительности периода времени, в течение которого гарантируется отсутствие паров токсичного химиката за слоем защитного материала. Этот период времени, как правило, не превышает 24 ч. При создании фильтрующих тканей в ближайшей перспективе технология электропрядения, как сама по себе, так и в комбинации с нанотехнологиями, позволит создать широкий спектр материалов с различными свойствами, в том числе противоаэрозольными, дегазирующими, индицирующими, антимикробными и т. д. Из металлоорганических каркасных структур (МОК) при создании средств для дегазации и индикации ОВ, средств индивидуальной защиты и очистки воды, заслуживают внимания МОК на основе циркония, NU-1000, UiO-66. Проведенный анализ данных, полученных в сфере создания фильтрующе-сорбирующих «самоочищающихся» (самодегазирующихся) материалов для средств индивидуальной защиты, показал, что такие свойства материалы могут приобретать за счет их функционализации при использовании наноразмерных металлосодержащих частиц, проявляющих антибактериальные свойства, а также ферментов, катализирующих гидролиз ряда высокотоксичных соединений и продуктов их деструкции.

Ключевые слова: биокаталитические технологии; биокаталитические ферменты; защитные материалы и ткани; защитные материалы с антибактериальным и антитоксичным действием; металлоорганические каркасные структуры; нанотехнологии; средства индивидуальной и коллективной защиты; средства специальной обработки и индикации; фильтрующе-сорбирующий «самоочищающийся» (самодегазирующийся) материал.

Библиографическое описание: Завьялов В.В., Кужелко С.В., Завьялова Н.В., Ковтун В.А.,

Холстов В.И., Таранченко Ю.Ф., Сластилова Л.М., Ефременко Е.Н., Синькелев А.П. Современные направления создания новых защитных материалов и тканей для средств индивидуальной и коллективной защиты от токсичных химикатов и клеток патогенов // Вестник войск РХБ защиты. 2019. Т. 3. № 3. С. 217–254. <https://doi.org/10.358.25/2587-5728-2019-3-3-217-254>

Совершенствование средств индивидуальной и коллективной защиты, средств специальной обработки и индикации для Вооруженных Сил остается актуальной задачей и будет таковой на неопределенное время, так как применение отравляющих веществ (ОВ) и биологических агентов (БА) возможно при любых военных конфликтах, а также при проведении миротворческих операций и при террористических актах, когда токсичные химикаты (ТХ), токсичные промышленные химикаты (ТПХ) и БА могут быть применены скрытно. В этой связи возникает необходимость в совершенствовании общевойсковых средств индивидуальной защиты кожи фильтрующего типа (СИЗК ФТ) с высоким уровнем защиты и в разработке новых защитных тканей со специальными свойствами, защищающими от поражения ТПХ и искусственно созданных БА, а также в разработке средств специальной обработки и средств индикации [1].

Зарубежные специалисты считают, что перспективные СИЗК ФТ должны обеспечивать защиту в условиях снижения угрозы применения ХО и БА в связи с тем, что противник обладает пониженными возможностями по применению ХО, т. е. химические удары в будущем ожидаются менее массированными, а площади, плотности заражения и внешнедействующие токсодозы будут меньше, чем это планировалось для условий времен «холодной войны». При таких условиях разработаны новые требования для СИЗК: время защитного действия по ОВ должно составлять 2 ч; время защитного действия по БА должно быть не менее 0,5 ч; суммарная величина по прониканию паров ОВ должна составлять менее 1 мкг/ч; действующая токсодоза по парам ОВ за 2 ч не должна превышать 50 мг/(мин×м³); проникание аэрозолей должно быть уменьшено на 90 % и более в сравнении с существующим уровнем. Реализация этих требований осуществляется за счет использования современных технологий, включая нанотехнологии. Так, канадскими специалистами были созданы опытные образцы материалов СИЗК ФТ, которые на 35 % более легкие, на 25 % более тонкие и с повышенной на 166 % воздухопроницаемостью в сравнении с современными образцами [2].

В прогнозе зарубежных военных на период до 2030 г. предполагается, что экипировка «солдата будущего» должна защищать от ОВ, БА и ТПХ, обладая при этом свойством «самоочищения» (самодегазации). По мнению этих ис-

следователей, материал военной формы сможет определять наличие токсичных веществ с помощью датчиков, встроенных во внешний однородный слой, а ферменты и/или наночастицы, внедренные в материал, используемый для изготовления военной формы, будут нейтрализовать токсичные вещества [3, 4].

Большое внимание уделяется масштабному внедрению нанотехнологий в интересах Министерства обороны США на период до 2030 г. Предполагается использование нанотехнологий при создании перспективных элементов экипировки различного назначения [5, 6]. В планах по разработке экипировки солдата будущего для армий ряда государств предусмотрены научные исследования по оценке возможности использования именно нанотехнологий [5–7].

В научной литературе имеются сведения о создании фильтрующе-сорбирующих защитных материалов с механизмом защитного действия, основанным на применении фильтров и различных сорбентов. В качестве сорбента чаще всего используют активный уголь (АУ) или активные углеродные волокна [8, 9]. Наиболее распространенными сорбентами, используемыми в фильтрующе-сорбирующих защитных материалах, являются оксиды металлов [10] или комплексные соли металлов [11]. Такие защитные материалы при попадании на их поверхность высокотоксичных веществ, например, VX или зомана в концентрации 10 г/м², обеспечивают в течение 24 ч их разложение на 59 и 98 % соответственно.

Потенциал совершенствования средств индивидуальной и коллективной защиты, специальной обработки, индикации и др., повышающих боеспособность и выживаемость в условиях воздействия различных поражающих и неблагоприятных факторов, разработчики связывают как с традиционными, так и новыми технологиями [12, 13]. Указанные технологии разрабатываются при решении проблемы создания универсальных средств индивидуальной защиты и могут быть также использованы на химическом производстве, при выполнении сельскохозяйственных работ, несении воинской службы, оказании медицинской помощи. Следствием таких разработок, как правило, является появление современных средств индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания и кожи, средств специальной обработки и средств индикации для Вооруженных Сил. Именно поэтому разработка

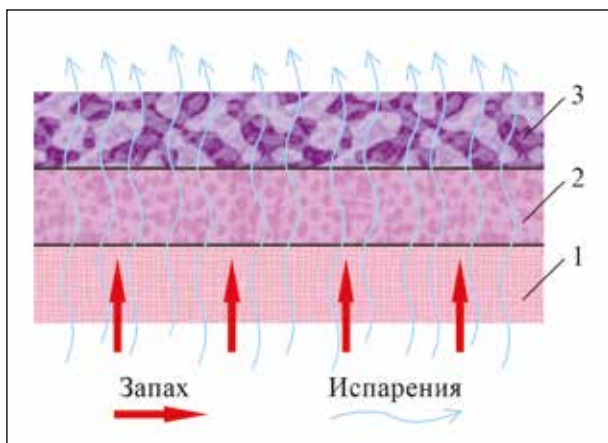


Рисунок 1 – Схема работы ткани «Сент-лок» [12]
(1 – внутренний слой ткани; 2 – средний слой ткани с добавлением сорбирующего материала; 3 – внешний слой ткани)

научных основ создания наукоемких технологий, позволяющих получать новые материалы со специальными свойствами, представляет собой актуальную задачу на данном этапе развития науки о защитных материалах.

В качестве специальных свойств, которые должны приобретать защитные материалы, могут быть антимикробная и/или биокаталитическая активность. Подобные свойства материалы могут приобрести за счет их функционализации при использовании наноразмерных металлосодержащих частиц, проявляющих антибактериальные свойства, а также наноразмерных ферментных полиэлектrolитных комплексов, катализирующих гидролиз ряда высокотоксичных и токсичных соединений, токсинов и продуктов их деструкции.

Огромный интерес к таким материалам обусловлен эффективным сочетанием их сорбционных характеристик, прочностью, биобезопасностью для человека и окружающей среды, а также свойствами «самоочистки» (самодегазации) под действием наноразмерных ферментных полиэлектrolитных комплексов, которые являются альтернативой химическим катализаторам, вводимых в сорбенты в составе защитных фильтрующих-сорбирующих «самоочищающихся» (самодегазирующихся) материалов и способных высоко специфично катализировать гидролиз токсичных веществ.

Цель работы – выявление технологий получения материалов и тканей со специальными свойствами, обеспечивающих защиту от токсичных химикатов и болезнетворных микроорганизмов и обладающих свойствами «самоочистки» (самодегазации), предназначенных для разработки средств индивидуальной и коллективной защиты.

1. Современные технологии по созданию новых защитных материалов и тканей для средств индивидуальной и коллективной защиты

В ряде зарубежных стран проводятся исследования по использованию новых технологий в целях создания материалов со специальными свойствами для изготовления на их основе индивидуальных средств защиты от химических токсичных веществ, токсинов и патогенных микроорганизмов. Проводимые работы предусматривают создание многослойных материалов, в частности, получение специальных тканей для изготовления средств защиты кожи, способных надежно блокировать проникание высокотоксичных веществ с одновременной дегазацией их, а также обеспечивать дезинфекцию поверхности от болезнетворных микроорганизмов. Кроме того, ведутся работы по созданию фильтрующих материалов для производства противогазов и респираторов, отвечающих современным требованиям для работы с химическими токсичными веществами, токсинами и болезнетворными микроорганизмами [12].

Разработанные в США в последние годы требования, предъявляемые к индивидуальным средствам защиты, гарантируют безопасность военнослужащим в зонах химического и биологического заражения в течение не менее 24 ч, при этом имеют малую массу и обладают высокими эргономическими характеристиками [12, 13].

Установлено, что функциональные свойства защитной одежды во многом определяются выбором ткани для максимально возможного обеспечения выполнения двух требований: 1) одежда должна противостоять внешнему воздействию окружающей среды, особенно воды; 2) отводить испарения с поверхности тела. На рисунке 1 представлена специальная многослойная ткань «Сент-лок», выполненная по аналогии с мембранными тканями, но имеющая в своем составе слой с добавлением сорбирующего материала на основе АУ. Данный слой предназначен для поглощения запаха испарений с поверхности человеческого тела, проходящих через микроотверстия ткани [14].

Интерес для разработчиков перспективных средств индивидуальной защиты представляет созданная в Великобритании серия износостойких материалов «Полартек». Технология получения этой многослойной мембранной ткани предусматривает наличие в ее составе слоя «Винд-блок» и утеплителя. Первый слой после специальной обработки приобретает повышенные водоотталкивающие свойства и непроницаемость для ветра. Особенностью двухслойного утеплителя является наличие в его эластичной структуре множества воздушных полостей, позволяющих сохранить нормальный тепловой режим тела человека [14].

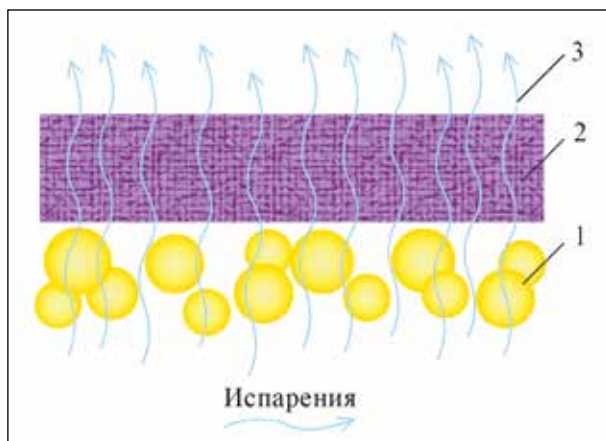


Рисунок 2 – Схема работы ткани «Полартек 100» [14]
(1 – пот, впитываемый тканью с поверхности тела человека; 2 – ткань с антимикробной пропиткой, обладающая бактерицидными свойствами; 3 – испарения с поверхности тела и внешнего слоя ткани)

Для наиболее полного использования свойств мембранной ткани и утеплителя, одежду, изготовленную с их применением, предлагают носить в сочетании со специальным термобельем. Такое белье из ткани «Термостат» (разработка американской фирмы «DuPont») или ее аналогов (например, ткань «Полартек 100» британской фирмы «Кэримо»), оставаясь практически сухим на внутренней стороне, контактирующей с кожей, легко впитывает пот и испаряет его со своей внешней поверхности, тем самым препятствуя переохлаждению организма. Кроме того, такое белье имеет еще и антимикробную пропитку, обеспечивающую эту ткань бактерицидными свойствами (рисунок 2).

К настоящему времени за рубежом сконструирован ряд слоистых воздухопроницаемых материалов, внутренние слои которых могут состоять из углеродсодержащей нетканой ткани; углеродсодержащей фланели; импрегнированной углем пены, покрытой тканью; слоя сферических

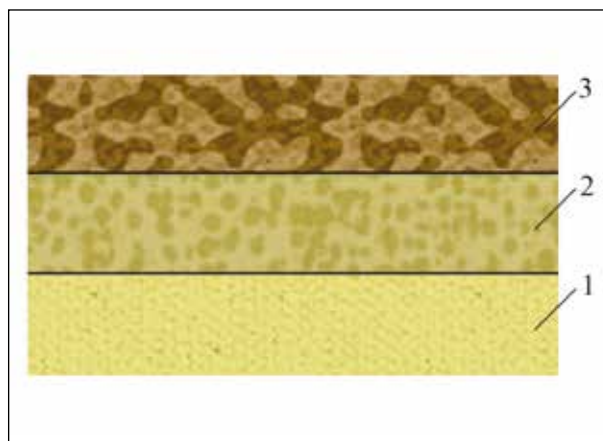


Рисунок 3 – Схема структуры комплектов защитной одежды с применением материала типа Саратога [15]
(1 – подкладочный слой (подкладка) из нейлонового трикотажа; 2 – внутренний (средний) слой из пенополиуретана с равномерно фиксированными на нем частицами АУ; 3 – наружный слой (камуфляж))

гранул АУ, помещенного между двумя слоями ткани, которые показаны на рисунке 3.

Существенными недостатками непроницаемых комплектов защитной одежды (КЗО) являются их большая масса и объем, а также кратковременность комфортного пребывания в них людей. Один из крупных недостатков проницаемых комплектов заключается в том, что их адсорбционный слой лишь частично задерживает жидкие токсичные вещества и частицы аэрозолей. В отличие от этих КЗО, полупроницаемые образцы полностью защищают от жидких токсичных веществ и аэрозолей.

По мнению зарубежных специалистов, оптимальная защита кожи может быть достигнута путем создания принципиально новой защитной одежды на основе селективно проницаемых мембран. Эта одежда, будучи легкой и компактной, способна обеспечить отличную защиту от токсичных веществ и патогенных микроорганизмов. Физико-химические свойства зарубежных проницаемых КЗО представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства зарубежных проницаемых комплектов защитной одежды

Наименование показателя	Комплект		
Наименование КЗО, страна	Саратога Hammer, США	Саратога JSLIST, США	NM 143, Норвегия
Верхний отталкивающий жидкость слой	Из хлопка (100 %)	Из хлопка с нейлоном (50 %/50 %)	Плотный нетканый материал
Нижний углеродсодержащий адсорбирующий слой	A 1195 Полиэфирная вязаная ткань (джерси) с фиксированным на ней сферическим АУ. Диаметр частиц <0,5 мм	A 0756 Полиэфирная ткань-трико с фиксированными частицами АУ. Диаметр частиц <0,56 мм	Пенополиуретан, импрегнированный АУ

Наименование показателя	Комплект		
Наименование КЗО, страна	Саратога Hammer, США	Саратога JSLIST, США	NM 143, Норвегия
Поверхностная площадь, г/см ²	576,6	651,0	-
Стойкость к водяному пару, м ² Па/Вт	7,76	9,58	-
Тестирование по ОВ ¹			
Иприт, жидкость/пар (мкг мин/см ² , 6 ч)	66,3	19,0	-
Иприт, жидкость/пар (мкг/см ² , 24 ч) ²	0,27	0,06	0,536; 1,23; 1,32; 1,76 ⁵
Иприт, жидкость/пар (мкг/см ² , 24 ч) ³	0,53	<0,3	
Иприт, жидкость/пар, P> 0 (мкг/(мин×м ³)) ⁴	400,54	324,30	

Примечания.
 Требования США и других стран НАТО к прониканию ОВ через КЗО:
¹ исходная концентрация паров иприта в воздухе – 20 мкг/л. Максимальный проскок – 500 мкг/(мин×м³) за 6 ч;
² исходная концентрация жидкого иприта – 10 г/м². Максимальный проскок при плотности заражения (ПЗ) – 4 мкг/см² через 24 ч;
³ исходная концентрация жидкого иприта – 8,5 г/м². Максимальный проскок при ПЗ – 4 мкг/см² через 24 ч;
⁴ тест-метод на конвективное проникание при P>0: исходная концентрация жидкого иприта – 10 г/м²;
⁵ исходная концентрация жидкого иприта – 10 г/м².

Специалисты фирмы «DuPont» разработали защитные материалы на основе ряда полимеров, включая нетканые материалы: Тайвек, Тайхем и их аналоги. Этой же фирмой было разработано несколько образцов защитной одежды на основе нетканого материала Тайвек [16], разновидности которого схематично представлены на рисунке 4. Этот материал имеет улучшенную прочность, эластичность и пониженную массу, способен задерживать твердые частицы до субмикронного размера. Основные физические характеристики 3 образцов материала Тайвек представлены в таблице 2 [17].

Известна разработка технологии [18] по получению фильтрующее-сорбирующих тканей с внедренными в них химически активными наночастицами оксидов титана или магния для создания средств защиты кожи, обладающих свойствами самоочищения (самодегазации). Полученные экспериментальные образцы ткани (удельная плотность наночастиц в материале 100 г/м²) обладают такими же защитными свойствами (24-часовая защита при плотности заражения ипритом 0,04 г/м² или зоманом 0,01 г/м²), что и ткань, содержащая 150–180 г/м² гранул АУ.

Перспективным считается способ изготовления «самоочищающихся» (самодегазирующих) материалов, который основан на химической активации полиуретановых нановолокон в нетканом материале, состоящем из хаотически расположенных волокон толщиной несколько сотен нанометров. Такой материал обладает большой эффективной площадью поверхности, повышенной пористостью

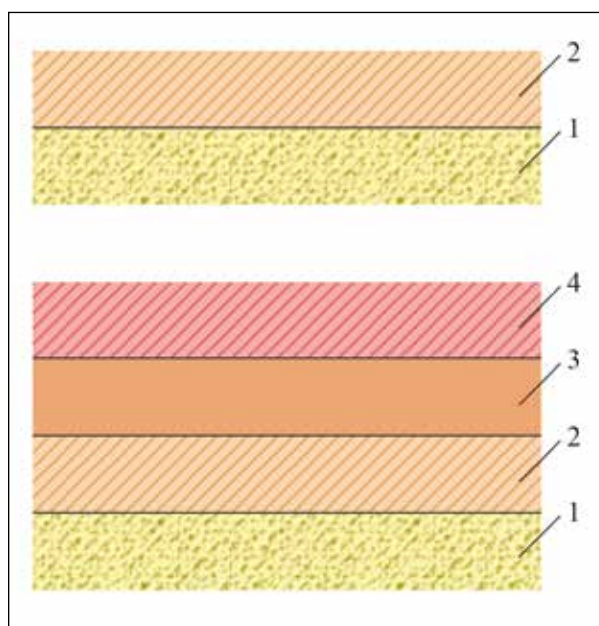


Рисунок 4 – Схема защитных материалов Тайвек-про.Теч С (вверху) и Тайвек-про.Теч Ф (внизу) [16] (1 – слой ткани Тайвек; 2 – полимерное покрытие; 3 – защитная пленка; 4 – полимерное покрытие)

и высокой прочностью при малой плотности. Эфир йодбензойной кислоты и бета-циклодекстрина, внедренный в нановолокна такого материала, активно гидролизует высокотоксичные вещества (зарин, зоман и табун).

Кроме того, американскими фирмами разработан защитный материал на основе мембраны

Таблица 2 – Основные физические характеристики образцов защитных материалов Тайвек [17]

Свойство	Тайвек-1 413Н	Тайвек-С	Тайвек-Ф
Поверхностная плотность ткани, г/м²	41	71	106
Окраска	Белая	Желтая	Зеленая / оранжевая
Толщина, мкм	130	152	170
Прочность на разрыв, кПа	108	155,6	205,8
Стойкость к гидростатическому давлению см вод. ст.	130	>300	
Прочность на истирание, количество циклов	100	2000	
Стойкость к расплетению (образованию волокон)	Высокая	Не испыт.	
Влияние высоких температур, °С	Т. пл. 135	Одежда расслаивается при 110	
Влияние низких температур, °С	Эластичен ниже -73		
Поверхностное сопротивление при 25 % относит. влажности, Ом	11,1×10⁹(обе поверхности)	4,0×10⁹	5,9×10⁹
Воздухопроницаемость	Непроницаем		
Водопроницаемость	1600 г/м², 24 ч	Непроницаем для паров воды	

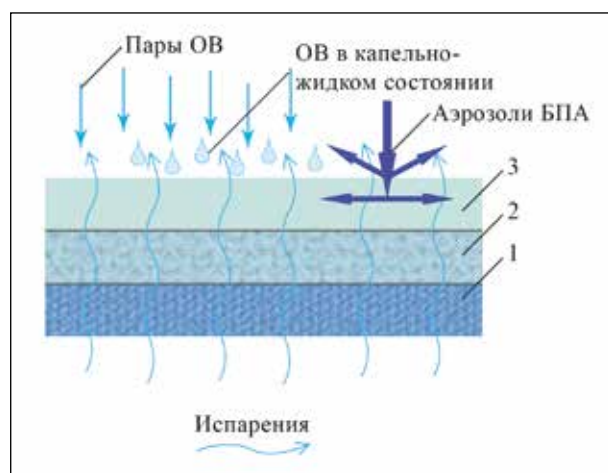


Рисунок 5 – Схема состава материала, обладающего защитными свойствами по отношению к высокотоксичным веществам [12, 13]
 (1 – хлопчатобумажная подложка; 2 – мембрана с селективной проницаемостью; 3 – нетканый материал)

с селективной проницаемостью [12, 13], которая изготавливается с использованием пленок из поливинилового спирта, ацетата целлюлозы и полиалкиламина. В ходе испытаний такой материал показал хорошие защитные свойства по отношению к высокотоксичным веществам, обеспечивая пропускание водяных паров (рисунке 5).

Есть информация о технологии получения нановолокон толщиной 200 нм, обладающих хорошими фильтрующими свойствами: большой удельной площадью поверхности, повышенной пористостью и малым сопротивлением про-

ходящему воздуху. Фильтрующие элементы, созданные на основе таких материалов, могут использоваться для тонкой очистки воздуха, загрязненного биологическими агентами или токсичными веществами в аэрозольном состоянии.

Считается, что эффективность указанных элементов будет значительно выше, чем у традиционных аэрозольных фильтров при одинаковых массогабаритных характеристиках. Эта же фирма разработала технологию получения АУ-нановолокна. Материал, изготовленный на основе такого волокна, обладает не только фильтрующими, но и сорбирующими свойствами, которые в несколько раз выше, чем у гранулированного АУ. Данный материал может быть использован при производстве средств защиты кожи и органов дыхания нового поколения с высокими защитными характеристиками (таблица 3).

Разработан фильтрующе-сорбирующий материал, в котором в качестве фильтрующего элемента используются слои тканых или нетканых АУ-волокон. Между слоями распределяются частицы термопластичного материала (поливинилхлорида или полиэтилена) и активный уголь. Слои соединяются друг с другом при нагревании. Фильтрующий элемент дополнительно может иметь слой стекловолокна и в качестве армирующего – сетчатый холст из хлопка [14].

Большое внимание уделяется рассмотрению вопросов, связанных с защитой от токсичных промышленных химикатов. В США создана легкая защитная одежда (LCBPG) от токсичных токсикантов и патогенных микроорганизмов, которая предназначена для кратковременного использования (2–4 сут). Достоинствами такой

Таблица 3 – Сравнительные характеристики АУ-волокна и гранулированного АУ [17]

Характеристики	АУ-волокно	Гранулированный АУ
Удельная площадь поверхности, м/г	700–2000	500–1200
Диаметр микропор, Å	12–35	15–40
Объем пор, см ³ /г	0,4–1,1	Менее 0,4
Удельная площадь наружной поверхности, м ² /г	0,2–0,7	0,001–0,1
Сорбционная способность в отношении веществ		
Метиленовая синь (обесцвечивание), см ³ /г	100–350	70–80
Толуол, мг/г	270–850	180–300
Йод, мг/г	850–1800	–

одежды являются: легкость и малообъемность, малые упаковочные объемы и размеры; пониженная тепловая нагрузка на пользователя; однако такая одежда не подлежит стирке. Эта облегченная спецодежда должна хорошо совмещаться со всеми существующими элементами СИЗ и облегчать замену СИЗ (снятие зараженной одежды и ее дегазацию).

Необходимо отметить, что специалисты США считают, что при разработке СИЗ необходимо полнее учитывать такие важные достижения в этой области, как возможность защиты от нетрадиционных токсичных агентов; селективно проницаемые материалы; средства защиты от ТПХ, перспективные сорбенты; методы снижения теплового стресса; внедрение индикатора остаточной мощности фильтра (одежды); самодегазирующиеся («самоочищающиеся») материалы; преимущества «интеллектуальных» и наноматериалов.

Перспективным направлением разработки защитных материалов от ОВ и БА за рубежом многие годы считаются технологии с использованием АУ, включая волокна и сферические сорбенты, где несомненным лидером в их совершенствовании и реальном производстве остается фирма «BLÜCHER» (ФРГ) [6]. К настоящему времени разработано порядка 50 различных модификаций сферических АУ (размер частиц <1 мм), и каждая оптимизирована под какую-то определенную задачу.

Фильтрующий материал, в изготовлении которого используются сферические сорбенты, которые наносятся в концентрации 140–220 г/м² ткани, принято называть Саратогой. Структура одного из образцов химзащитного материала Саратого приведена на рисунке 3. Технология получения материала Саратого с 80-х гг. XX в. сохраняет лидирующие позиции в области СИЗК ФТ благодаря превосходному сочетанию у получаемых материалов защитных, эксплуатационных и физиолого-гигиенических свойств. Данная технология изготовления СИЗК получила к настоя-

щему времени преобладающее распространение в армиях стран НАТО (в 21 стране из 28), а также в других странах.

Еще в конце 80-х гг. XX в. в армиях ряда зарубежных стран была провозглашена концепции «солдата будущего». Идея этой концепции состоит в том, что все элементы экипировки, которые до этого разрабатывались как отдельные модули, не всегда сочетаемые друг с другом и иногда дублирующие друг друга, отныне становятся составными частями единого комплекса, который может состоять из нескольких модулей. Так экипировка «солдата будущего» армии ФРГ строится по модульному принципу, что позволяет выполнять задачи в тяжелых климатических условиях, обеспечивая при этом защиту от средств разведки в визуальном и инфракрасном спектральном диапазоне, от атмосферных воздействий и, в частности, от воздействия БА и ОВ. Негорючесть и защита от насекомых усиливают уровень защиты солдат в такой экипировке [15, 16].

Необходимо отметить, что наряду с традиционным слоем сферического сорбента, в усовершенствованном варианте экипировки «солдата будущего» армии ФРГ – Gladius, куда входит и СИЗК ФТ на основе Саратого, введен дополнительный слой нетканого материала точечного крепления с хорошими фильтрующими свойствами против аэрозолей, обладающий высокой воздухопроницаемостью [15, 19]. Внешний вид такого пакета материалов приведен на рисунке 6. Введение слоя существенно улучшило противозащитную защиту, а также защиту от паров ОВ у защитной одежды Gladius. Такая комплектация тканей обладает улучшенными физиолого-гигиеническими свойствами, о чем свидетельствуют данные таблицы 4, характеризующие эволюцию защитных противохимических материалов на основе АУ.

Защитную одежду изготавливают в форме:

- ЗФО, одеваемой поверх обмундирования;
- защитного армейского обмундирования (ЗАО), одеваемого поверх нижнего белья;

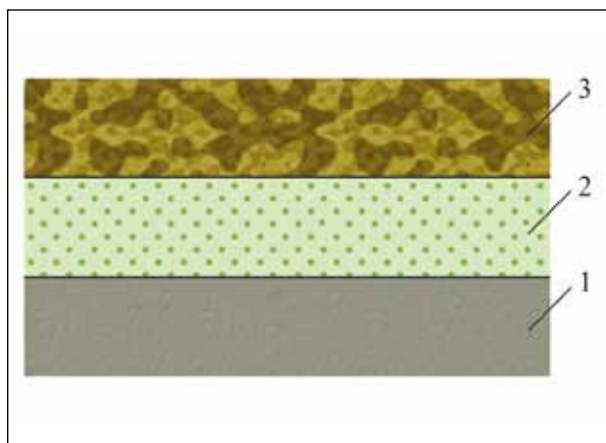


Рисунок 6 – Состав пакета материалов защитной фильтрующей одежды «солдата будущего» армии ФРГ – Gladius [19]
(1 – покровный слой; 2 – противоаэрозольный слой; 3 – защитный слой Саратога)

- защитного нижнего белья (носят вместо нижнего белья в сочетании с обычным или специальным обмундированием).

Достоинства защитного материала Саратога позволили создать ЗАО, получившее в настоящее время широкое распространение

взамен ранее использовавшейся ЗФО. Что касается такой формы защитной одежды, как нижнее белье, то она пока не получила широкого распространения и используется преимущественно в качестве специальной одежды для отдельных категорий специалистов. Основой такого нижнего белья являются запатентованные защитные материалы. Обязательным свойством таких материалов является наличие эластичности, предпочтительно в обоих направлениях. Защитные и физико-механические свойства образца защитной одежды в форме нижнего белья [19], изготавливаемого французской фирмой OUVRY SAS из обсуждаемого материала приведены в таблице 5.

Использование такого рода защитной одежды предусмотрено, в частности, в армии США в качестве табельных и разрабатываемых опытных образцов [20, 21]. Такая одежда характеризуется: низкой тепловой нагрузкой; ношением под полевой формой одежды; ношением с интегрированным средством защиты головы и головным убором «балаклава», с приданными ему защитных свойств от ОВ и БА; возможностью ношения бронежилета; заблаговременным надеванием. В основе изготовления одежды исполь-

Таблица 4 – Эволюция фильтрующих защитных материалов СИЗК ФТ за последние 40 лет* [19]

Наименование показателя	Защитный материал		
Покровный слой + фильтрующий защитный материал	Пенополиуретан с АУ	Сферический адсорбент	ЗФО Gladius
На снабжении (год)	1970	2003	2013
Поверхностная плотность, г/м ²	510	450	441
Теплостойкость (ISO 11092 - ГОСТ Р ИСО 11092-2012), м ² ×К/Вт	60×10 ⁻³	31×10 ⁻³	22,8×10 ⁻³
Стойкость к водяному пару (ISO 11092 - ГОСТ Р ИСО 11092-2012), м ² ×Па/Вт	17,6	7,8	5,6

*Отсутствуют данные по одному из первых защитных материалов – нетканому материалу, импрегнированному АУ, разработанному английскими специалистами.

Таблица 5 – Защитные и физико-механические свойства защитного нижнего белья французской фирмы OUVRY SAS, которое можно комплектовать с капюшоном, перчатками, носками и противогазом [19]

Наименование показателя	Значение показателя
Формоустойчивость (ISO 5077), менее, %	6
Прочность на разрыв (ISO 13934-1), более, Н	300
Прочность на раздир (ISO 13937-3), более, Н	15
Воздухопроницаемость, (ISO 9237), более, л/(с м)	500
Стойкость к водяному пару (NF EN 31092), м ² Па/Вт	7
Время защитного действия по жидкой фазе ОВ, (метод SANATEX), не менее, ч	24
Время защитного действия по пару ОВ, (концентрация 20 мг/м ³ ; при скорости проникновения паров 0,17 см/с), не менее, ч	24
Количество стирок, (машинная стирка при 40 °С) (ISO 6330 – метод сушки С), раз	до 10

зуется эластичный материал с АУ. Общая поверхностная плотность $\approx 300 \text{ г/м}^2$.

Одним из требований, предъявляемых к элементам экипировки, являются их небольшие массогабаритные характеристики. Применительно к СИЗК ФТ этого можно достичь за счет их использования в форме нижнего белья, представленного в работе ведущего лидера в разработке фильтрующих СИЗК – фирмы BLÜSCHER [22].

В то же время необходимо отметить, что масса российского общевойскового защитного комплекта фильтрующего (ОЗК-Ф) составляет около 5,5 кг, что нельзя признать удовлетворительным. К тому же, ряд отечественных специалистов в области фильтрующих средств индивидуальной защиты кожи (СИЗК), не полностью учитывают всех достоинств технологии Саратога [23].

Таким образом, в перспективе технология Саратога и другие технологии на основе применения АУ остаются востребованными для создания средств индивидуальной защиты. При этом целесообразными представляются направления совершенствования СИЗ путем придания используемым материалам каталитических (самодегазирующих) и биоцидных свойств, повышенных защитных свойств от тонкодисперсных аэрозолей. Основой для создания таких образцов могут послужить нанотехнологии. При этом возможно исполнение СИЗК в форме защитного нижнего белья.

В поле зрения разработчиков СИЗК по-прежнему остается технология на основе применения селективно-проницаемых мембран (СПМ). Интерес этот сформировался довольно давно (с 80-х гг. прошлого века) и связан с очень важным свойством таких мембран. Будучи непроницаемыми для ветра и влаги, они обладают высоким уровнем паропроницаемости, что очень важно для потоотделения из подкостюмного пространства, одного из основных регуляторов комфортности пребывания в одежде из такого материала. В работе [24] представлены данные сравнительной оценки табельного образца СИЗК ФТ армии Норвегии (NM143) и образца с использованием СПМ «Горетекс». Схема работы одного из образцов материалов защитной одежды с СПМ приведена на рисунке 7.

Наибольший эффект от использования СПМ достигается в образцах СИЗК, эксплуатируемых в холодных и/или влажных условиях, поэтому мембранная технология в перспективе может рассматриваться, исходя из климатических условий (холод, влага), как одна из наиболее перспективных при создании покровных слоев одежды и обуви, включая средства индивидуальной защиты, а также средств защиты от непогоды в армиях таких государств, как Россия, Канада, Норвегия и ряд других.

Одним из элементов экипировки военнослужащих в различных армиях остаются средства

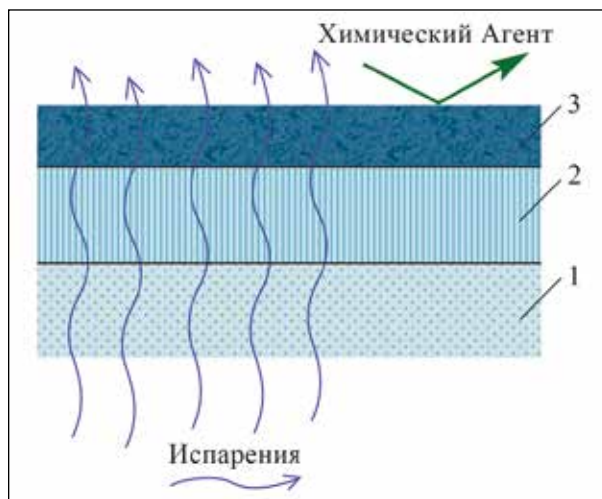


Рисунок 7 – Схема работы материалов защитной одежды с СПМ
(1 – подложка; 2 – сорбционный слой;
3 – слой полупроницаемой мембраны)

индивидуальной защиты кожи изолирующего типа (СИЗК ИТ). Первоначально, для их производства использовали прорезиненные ткани на основе бутилкаучука. Одним из основных недостатков таких материалов была и остается их высокая поверхностная плотность ($\sim 500 \text{ г/м}^2$). Образцы СИЗК ИТ из таких материалов имеют непропорционально большой вес относительно общей массы экипировки. Отечественный общевойсковой защитный комплект (ОЗК) имеет массу до 3,5 кг.

При сравнительной оценке массы ОЗК с массой, переносимой боевой или походной экипировки, рекомендованной в армиях ряда государств и приведенных в таблице 6, следует, что она колеблется от 16 до 35 %. Такая ситуация существенно изменилась с появлением полимерных пленок, из которых были созданы легкие образцы изолирующих СИЗК однократного применения, поступившие на снабжение большого числа стран. Наряду с обладанием защитных от ОВ свойств, некоторые из них обладают защитными свойствами от большого спектра ТПХ [25, 26]. Масса таких образцов $\approx 0,5 \text{ кг}$. Основная тенденция развития защитных материалов для СИЗК ИТ в течение последних нескольких лет заключается в усилении защитных и физико-механических свойств тканей. Большие перспективы для этого представляет использование термически и химически стойких, по сравнению с бутилкаучуками, фторсодержащих полимеров. Использование «тяжелых» защитных тканей на основе бутилкаучука представляется малоперспективным.

В области СИЗ изолирующие пленочные материалы используют, кроме того, для изготовления вакуумированных упаковок, что позволяет

Таблица 6 – Обобщенные данные по массе переносимой экипировки пехотинцами армий Канады, Великобритании и США

Страна	Масса экипировки, кг		
	Боевая	Походная	На марше
Канада	10-15	15-20	30-35
Великобритания	21	24	32
США	22	Нет данных	33

*Примечание.
Приведенные данные близки к значениям, принятым в армии Российской Федерации.*

уменьшить объем изделий при их хранении, транспортировке, а также улучшить условия хранения СИЗ. Это практикуется, в частности, в армиях Великобритании, Франции, Израиля [25, 26] и других стран, поэтому в качестве перспективных СИЗК ИТ нужно рассматривать образцы именно на основе полимерных пленок.

В последнее время большое внимание уделяется методу электропрядения, представляющему собой прядение из раствора или из расплава волокнообразующего полимера в электрическом поле. При этом формируются волокна толщиной в диапазоне от 10 нм до 10 мкм [27].

Очевидно, что электропрядение – эффективная технология производства полимерных нановолокон, нашедших применение в производстве защитной одежды, в том числе и для военнослужащих. Материалы из нановолокон обладают рядом важных достоинств: минимальным сопротивлением воздуху; эффективными противозаэрозольными свойствами; возможностью придания им защитных свойств от ОВ и БА свойств [27, 28].

Следует отметить, что электропрядение – простой метод производства нановолокон, как в лабораториях, так и в промышленных условиях, который находит широкое применение в медицине, фильтрации, текстиле и т. д. В последнее десятилетие число исследований, посвященных этой технологии не уменьшается [29–37], и в перспективе технология электропрядения, как сама по себе, так и в комбинации с нанотехнологиями, несомненно, позволит создать широкий спектр материалов с различными свойствами, в том числе противозаэрозольными, дегазирующими, индицирующими, бактерицидными, и т. д.

Современные отечественные разработки защитных материалов основываются в основном на принципе сорбции-поглощения газообразных или растворенных веществ сорбентами (твердыми веществами или жидкими гелями). Физической особенностью сорбентов является их пористая структура. Макро- и микропоры пронизывают гранулы сорбента во всех направлениях и обеспечивают большую поверхность соприкосновения с газом или паром. Благодаря самой природе физического процесса адсорбции и большой активной поверхности адсорбентов, проходящий

через них газ (пар) поглощается мгновенно. Однако процесс адсорбции является обратимым. Все поглощенные вещества могут быть удалены в результате обратного процесса десорбции. В связи с этим адсорбенты легко регенерируются. Процесс хемосорбции протекает спокойнее, чем в случае физической адсорбции, потому что контакт между газом (паром), который поглощается поверхностью хемосорбента, усложняется образованием пленки из продуктов реакции.

В качестве сорбента могут быть использованы как неорганические, так и органические вещества [38–54]. К неорганическим адсорбентам относят: уголь, силикагель, пористое стекло, керамика, песок, гидроокись титана, гидроокись циркония, гидроокись железа, гидроокись алюминия. К органическим: хитин, целлюлоза, полиэтилен, вспененная резина, полиуретан с ячеистой структурой, акрилат и др.

Известны примеры использования оксидов алюминия, цинка, магния, титана, церия, серебра с добавлением монопероксифталата магния или комплексных солей тех же металлов в качестве сорбентов и одновременно катализаторов разложения токсичных веществ. В научной отечественной литературе имеются сведения о разработках защитных средств с использованием неорганических сорбентов: магниевый-алюминиевый сорбент со структурой гидроталькита, полученного с использованием золь-гель процесса [38]; сорбента на основе ферроцианида меди [39]; комплексного сорбента на основе кремнезема и ферроцианида меди [40]. Имеются также сведения об использовании в качестве сорбентов природных материалов на основе бентонитовых глин и древесных опилок [41]. Такие катализаторы способны неспецифично катализировать только первичную деструкцию токсичного химиката, что в ряде случаев приводит к не удовлетворительной дегазации, поскольку, как известно, опасность для человека могут представлять не только сами токсичные химикаты, но и продукты их гидролиза.

В настоящее время технология изготовления химзащитных материалов, работающих по адсорбционному принципу поглощения паров ОВ, развивается по трем основным направле-

ниям: получение материалов, включающих активные обуглероженные волокна; производство активных угленасыщенных волокон; импрегнирование (пропитка) адсорбентами тканых и нетканых текстильных материалов (текстильных основ). Способ изготовления химзащитных материалов путем импрегнирования адсорбентами тканых и нетканых текстильных основ наиболее технологичен, для его реализации, как правило, не требуется специальное оборудование, что определяет низкую стоимость импрегнированных материалов [42]. Данный способ изготовления химзащитных материалов представляет наибольший интерес, с точки зрения использования импрегнированных адсорбционных фильтрующих материалов в СИЗ, для работы на объектах с высокотоксичными соединениями.

Особенностью фильтрующей защитной отечественной одежды является то, что при ее создании используются специальные химзащитные фильтрующе-сорбирующие ткани. Основой таких материалов могут быть ткани, трикотаж, различные виды нетканых материалов, бумага, а также пористые материалы с открытыми порами. Для их изготовления используются природные, искусственные и синтетические волокна, в том числе с ионообменными свойствами [43]. Кроме материалов с ионообменными свойствами и полученных из АУ-волокон для обеспечения защитных свойств, ткани и другие основы должны быть обработаны химическими рецептурами путем импрегнации (пропитки) с последующей сушкой или термофиксацией, например, в нетканых материалах, получаемых термосварным способом. Угленасыщенные бумаги могут содержать в бумажной массе микрокапсулированный АУ. Для обеспечения защитных свойств определяющее значение имеют составы импрегнирующих рецептур.

Защитное действие фильтрующих СИЗ от отравляющих веществ основано на физико-химическом и химическом взаимодействии паров (газов) вредных примесей с веществом (пропиткой), нанесенным на ткань средств защиты.

СИЗ фильтрующего типа называют еще импрегнированной (пропитанной) одеждой. В зависимости от пропитки различают СИЗ адсорбционного (на основе физической сорбции паров ОВ в порах сорбента), абсорбционного (на основе растворения ОВ в пропитках-маслах) и хемосорбционного типа (за счет химического взаимодействия молекул пара (газа) ОВ с веществами, входящими в состав пропиток). Недостатком СИЗ адсорбционного и абсорбционного типов является их способность к десорбции поглощенного вещества (в том числе и в защитных средствах).

Необходимо отметить, что защита фильтрующих материалов происходит за счет проте-

кания следующих процессов: конденсации паров вредных и опасных веществ на поверхности материала; переноса зараженного воздуха через защитный материал в результате аэродинамической диффузии; улавливания ОВ сорбентом (сорбция), химическая реакция ОВ с активными группами сорбента; и наконец, очистка поверхности сорбента для последующего взаимодействия. Каждый процесс протекает с определенной скоростью, и от соотношения этих скоростей зависит защитная эффективность материала.

С точки зрения защиты, наиболее важным является подвод зараженного воздуха к поверхности сорбента за счет аэродинамической реакции ОВ с активными группами сорбента. Среди этих процессов наибольшая скорость у аэродинамической диффузии, наименьшая – химической реакции. Скорректировать эти процессы за счет увеличения площади и времени контакта, как это делается в противогазовых коробках, в защитных материалах СИЗК фильтрующего типа невозможно, т.к. толщина и масса материалов жестко ограничены условиями использования в одежде.

Эффективным способом повышения сорбционной способности является введение в состав СИЗК жидкого адсорбента, который сочетался бы с хемосорбентом, не разлагая его, и в то же время хорошо поглощал бы ОВ. Такими жидкими адсорбентами могут быть глицерин или жидкий хлорпарафин. При формировании сорбента из растворов проводят одно- или двухстадийную пропитку ткани, выступающей матрицей, которая формирует пористую структуру твердого сорбента после удаления растворителя. Поскольку в образовании структуры участвует межниточное и даже межволоконное пространство, необходимо обеспечить глубокое проникновение растворов вглубь ткани, для чего используется подготовленная основа (расшлихтованная и со снятым аппретом). Образующийся таким образом сорбент хорошо закрепляется на ткани, что обеспечивает устойчивость в процессе эксплуатации изделий.

При получении защитных материалов на основе термосварных нетканых материалов важным фактором качества является правильный подбор вида и количества плавящихся волокон, толщина настила и равномерность распределения готового сорбента в массе. Получение защитных нетканых материалов клеевым способом неэффективно, поскольку использование большого количества закрепляющих, как правило, полимерных веществ существенно влияет на пористую структуру сорбента за счет образования пленки на поверхности сорбента.

Анализ данных отечественной литературы, показал, что большинство созданных к настоящему моменту фильтрующе-сорбирующих материалов основывается на использовании

АУ-волокон. И в данной области мы наблюдаем высокую патентную активность.

Так в Казанском химическом научно-исследовательском институте разработан и запатентован многослойный химзащитный композиционный материал для изготовления химзащитной одежды специального назначения. Такой материал имеет в своем составе сорбционный слой из угленаполненной крепированной бумаги, армированной с двух сторон тканью с термоклеевым точечным покрытием, содержащую целлюлозу сульфатную небеленую, АУ и латекс синтетический. В этом материале низкая воздухопроницаемость повышает время контакта ОВ с сорбентом и, следовательно, эффективность сорбции. Недостаток, присущий бумаге – малая износостойкость, ликвидирована путем армирования [44].

Интерес представляет также изобретение в области исследования защитных свойств пакетов фильтрующих материалов СИЗК на основе АУ-содержащих сорбентов в динамических условиях [45].

Запатентован фильтрующе-сорбирующий материал, в котором используются слои тканых и нетканых АУ-волокон. Между этими слоями распределяются частицы термопластического материала (поливинилхлорида или полиэтилена) и АУ [46]. Слои соединяются друг с другом при нагревании. Фильтрующий элемент дополнительно может иметь слой стекловолокна и в качестве армирующего – сетчатый холст из хлопка. Основными недостатками такого материала являются:

- использование водонерастворимых полимерных соединений для термозакрепления сорбента (активного угля), что приводит к потере им сорбционной емкости;
- необходимость введения многочисленных слоев углеродсодержащих волокон и армирующего слоя для увеличения механической прочности материала в целом.

К настоящему времени разработаны и запатентованы фильтрующе-сорбирующие материалы, химзащитное действие подавляющего большинства из которых основано на использовании АУ или АУ-волокон в качестве фильтрующе-сорбирующего компонента [43–46]. Так изобретение [47] относится к области производства нетканых материалов, а именно к многослойным сорбционным волокнистым защитным материалам. Авторы разработали защитный материал, состоящий из внутренних слоев нетканого материала из наполненных твердыми сорбционными частицами волокон на основе полиакрилонитрила или его смеси с полиуретаном, наружного покровного и наружного подстилающего армирующих слоев, расположенных с двух сторон сорбционных слоев волокнистого материала. Этот материал может содержать от 1 до 5 однородных

или разнородных внутренних сорбционных слоев из нетканого высокопористого материала. В качестве наполнителя сорбционных слоев используют твердые частицы АУ, катионита или анионита с размерами частиц менее 6 мкм, размещенные в объеме нетканого материала. Сорбционные слои материала армированы приклеиванием наружным покровным слоем и вторым наружным подстилающим слоем, которые выполнены из вискозно-лавсанового основовязаного материала на основе высокопрочного полиэфирного волокна. Для приклеивания используют клеевую порошковую композицию на основе сополимера этилена, винилацетата и гидрофобного неуплотненного диоксида кремния. Такой нетканый материал может быть использован при изготовлении защитной одежды, предохраняющей от повреждения кожных покровов.

Запатентован многослойный сорбционный материал, состоящий из внутренних слоев нетканого материала, выполненный из наполненных твердыми сорбционными частицами волокон на основе полиакрилонитрила или его смеси с полиуретаном и наружного покровного и наружного подстилающего армирующих слоев нетканого материала [48]. Однако этот известный многослойный материал при своем использовании для изготовления защитной одежды обладает рядом недостатков: не обеспечивает необходимый уровень прочности материала на разрыв; обладает недостаточной паровоздухопроницаемостью при отводе избытка влаги от поверхности кожного покрова человека.

Запатентован многослойный сорбционный волокнистый защитный материал, содержащий покрытие из серебра на поверхности АУ, обеспечивающий высокую паровоздухопроницаемость, что позволяет отводить избыток влаги от поверхности кожного покрова человека. При этом при приклеивании (дублировании) использовали клеевую порошковую композицию из расчета 30 г/м² площади изнаночной поверхности полотна. Экспериментальные исследования этого многослойного сорбционного волокнистого защитного материала в полевых условиях в составе штатной одежды показали его высокую эффективность [48].

Запатентована технология создания мембранотканевого материала, который может быть использован для изготовления защитной одежды. Такой огнезащитный мембранотканевый материал выполнен из двухкомпонентной комбинированной нити, состоящей из арамидной нити, скрученной со вторым компонентом. При этом арамидные нити выполнены на основе полипарафенилентерефталамидных, полиметафенилентерефталамидных, сополипарафенилентерефталамидных или сополипарафенилбензимидазолтерефталамидных волокон. Материал выполнен двухслойным, содержащим

наружный огнезащитный слой и внутренний мембранный слой. Наружный огнестойкий слой выполнен из двухкомпонентной комбинированной нити. Первый компонент такой нити в виде стержня представляет собой арамидную комплексную нить или пряжу, а второй компонент комбинированной нити в виде оплетки стержня с количеством витков 600–900 кр/м представляет собой целлюлозосодержащие нити или пряжу. Создание такого защитного мембранотканевого материала, позволяет использовать его для обеспечения высокой водонепроницаемости, высокой сопротивляемости проникновению ветра, высокой аэрозольной непроницаемостью, достаточной паровоздухопроницаемостью при отводе избытка влаги от поверхности кожного покрова человека, высокой драпируемостью, а также комплексного сочетания негорючести и огнестойкости при достаточной прочности при разрыве и при раздирании [49].

Запатентован композиционный слоистый резиноканевый материал, предназначенный для средств защиты от отравляющих и химических веществ. Композиционный слоистый резиноканевый материал выполнен трехслойным. Материал состоит из среднего армирующего слоя, с двух сторон которого расположены наружный и внутренний покровные слои. Средний армирующий слой выполнен в виде ткани из высокопрочного полиэфирного волокна, или высокопрочного арамидного волокна или из их смеси, при этом в ткани используют полиэфирную высокопрочную нить, позволяющей сохранить высокую драпируемость материала, а также высокую прочность на разрыв [50].

Запатентован композиционный трехслойный материал для изготовления защитной одежды. В материале средний армирующий слой окружен с двух сторон наружным и внутренним покровными слоями. При этом средний армирующий слой выполнен в виде ткани из высокопрочного полиэфирного волокна, или высокопрочного арамидного волокна или из их смеси, при этом в ткани используют полиэфирную высокопрочную нить. Внутренний покровной слой выполнен из резиновой композиции на основе каучука, содержащей в качестве ускорителя вулканизации белила цинковые и тиурам «Д» [51].

Технология его получения предусматривает в качестве вулканизирующего агента использовать серу техническую. В качестве наполнителя – углерод технический, в качестве пластификатора – кислоту стеариновую и хлорпарафин, в качестве антипирена – трехокись сурьмы и хлорпарафин. Наружный покровной слой выполнен из резиновой композиции на основе каучука, содержащей в качестве наполнителя углерод технический и в качестве пигмента диоксид титана [51].

Проведенные изменения в составе и композиции трехслойного материала привели к повышению химической стойкости поверхностного слоя, и обеспечению надежной защиты кожных покровов человека от аэрозольного и капельного проникновения жидких химических и вредных веществ. Термическая стабильность материала, приводит к повышению бензомаслостойкости при сохранении заданной поверхностной плотности. Кроме того, введенные изменения способствуют сохранению высокой драпируемости материала, а также сохранению его высокой прочности на разрыв и на раздирание [51].

Экспериментальные исследования предложенного композиционного слоистого резиноканевого материала в полевых условиях показали его высокую эффективность. Композиционный слоистый резиноканевый материал при своем использовании обеспечивает надежную защиту кожных покровов человека от аэрозольного и капельного проникновения химических и вредных веществ (время защитного действия при воздействии жидкого дихлорэтана составляет не менее 4 часов), обладает стойкостью к воздействию теплового потока при 5 кВт/м² не менее 360 секунд. При этом одновременно было установлено, что предложенный композиционный слоистый резиноканевый материал обладает заданной поверхностной плотностью (до 350 г/м²). Технология изготовления такого материала не требует использования специфического технологического оборудования и обеспечивает надежную защиту кожных покровов человека от аэрозольного и капельного проникновения химических и вредных веществ (время защитного действия при воздействии жидкого дихлорэтана составило 4 ч и 38 мин), обладает заданной термической стабильностью (стойкость к воздействию теплового потока при 5 кВт/м² составила 380 с) и необходимой бензомаслостойкостью (31 ч) [51].

В качестве фильтрующего может быть использован многослойный материал, содержащий тканевую основу из углеродных волокон или стекловолокон с поливинилхлоридным или силиконовым покрытием [52]. Недостатком подобных материалов является то, что они не полностью отвечают требованиям, предъявляемым к материалам, используемым для изготовления респираторов, поскольку обладают невысокой хемосорбционной емкостью.

ОАО «Волжский научно-исследовательский институт целлюлозно-бумажной промышленности» (ВНИИ ЦБП, г. Волжск) и ГУП «Казанский химический научно-исследовательский институт» (ОАО «КазХимНИИ», г. Казань) также занимались разработкой химзащитных материалов для средств индивидуальной защиты кожи. Созданный этими организациями химзащитный материал предназначался для средств

индивидуальной защиты кожных покровов. Он состоит из основы, в качестве которой использовали угленаполненную крепированную бумагу с армированную с двух сторон подстилающим и наружным слоями. В качестве последних использовали ткань с термоклеевым дискретным покрытием. Техническим достижением такого материала является повышение адсорбционных и физико-механических свойств защитного материала. Из литературы известны и другие АУ-волокна и материалы на основе гидрат-целлюлозы, которые обладают высокими адсорбционными свойствами [53].

Однако эти материалы не могут использоваться напрямую в защитной одежде, а лишь в виде внутреннего сорбирующего слоя в нетканом материале, так как обладают низкой эксплуатационной устойчивостью (хрупкость, неустойчивость к истиранию). Кроме того, существенным недостатком такого рода АУ-текстильных материалов является их высокая стоимость. При изготовлении и эксплуатации защитной одежды из такого холстопрощивного полотна одежда испытывает нагрузки на излом и растяжение. В первую очередь начинает разрушаться сорбционный слой, что снижает защитные свойства в процессе эксплуатации [54].

Исходя из всего вышесказанного, главной задачей при создании химзащитного материала было и остается повышение адсорбционных и физико-механических свойств защитного материала без применения разрушающих способов изготовления. Это достигается изготовлением многослойного химзащитного материала, в котором в качестве основы использовалась крепированная угленаполненная бумага, а в качестве защищающих слоев (наружный и подстилающий) – ткань с термопластичным дискретным покрытием. Использование в качестве внутреннего сорбционного слоя угленаполненной крепированной бумаги придало новому материалу повышенные физико-механические свойства, так как растяжимость крепированной бумаги близка к растяжимости армирующей ткани. Использование же в качестве армирующих слоев ткани с термоклеевым покрытием позволяет создавать материал с прочной адгезией слоев. Такой химзащитный материал обладает улучшенными защитными свойствами к воздействию высокотоксичных паров хлора, аммиака, окислов азота и производных гидразина в сравнении с нетканым полотном [53]. Кроме того, такой материал обеспечивает низкую воздухопроницаемость (аэродинамическую диффузию) в сочетании с высокими физико-гигиеническими характеристиками, определяющими массоперенос влаги (пота) из подкожного пространства (гигроскопичность, паропроницаемость, суммарная влагопередача).

В современных условиях актуальным становится создание защитных комплектов с универсальными защитными свойствами, повышенными и эргономическими характеристиками, небольшой массой и низкой стоимостью, позволяющие изготавливать простые и сравнительно дешевые средства защиты. Поэтому в последние годы, как за рубежом, так и в РФ прослеживается тенденция к замене тяжелых резинотканевых изолирующих материалов многослойными полимерными пленками для средств защиты однократного применения. Преимущества таких изделий заключаются в небольшой массе, удобстве и простоте в эксплуатации, относительно небольшой стоимости, отсутствии необходимости в операции дегазации. Однако при этом возникает необходимость уничтожения (утилизации) уже использованных многослойных полимерных пленок.

Такой многослойный пленочный материал на основе армированного полиэтилена разработан в ОАО «КазХимНИИ». Сочетая в себе лучшие свойства нескольких полимеров, он обладает очень высокими защитными и физико-химическими свойствами. Материал при изготовлении из него защитной одежды, позволяет успешно применять новые методы конфекции, в частности методы сваривания. Это приводит к значительному повышению производительности и соответственно к снижению себестоимости изготавливаемых изделий. На основе этого материала были разработаны защитные пленочные изделия однократного применения.

Среди новейших инновационных технологий последних лет все более широкое применение находят селективно проницаемые мембраны, представляющие собой тонкие пленки со специальной структурой, обладающие способностью селективного пропускания веществ. Избирательность мембраны основана на ее способности пропускать или не пропускать частицы в соответствии с их размером и иными свойствами.

Сегодня наибольшее распространение получили мембраны на основе ацетатов целлюлозы, полиимидов, полиолефинов и фторированных полимеров. В качестве защитных материалов предлагаются трековые мембраны, получаемые путем бомбардировки полимерных материалов атомными ядрами или ионами. Широкое применение находят мембраны на основе кремнийорганических полимеров [54].

Технологии получения полимерных мембран достаточно непросты. Однако сегодня зарубежными и отечественными производителями они предлагаются в достаточно большом количестве. Вопрос состоит в том, как выбрать или разработать мембраны, пригодные для создания защитной одежды.

Для повышения комфортности использования защитной одежды мембраны должны быть «дышащими». Они должны позволять проникать молекулам воды в парообразном состоянии и не пропускать воду в виде капель, то есть защищать от влаги и отводить влагу от тела, которая образуется внутри, поэтому основными характеристиками мембраны являются: водонепроницаемость и паропроницаемость.

Главной проблемой разработки мембран для защиты от высокотоксичных химических веществ является невозможность их подбора для защиты от достаточного спектра веществ. Не существует мембран с достаточно универсальными свойствами. Однако наличие в России необходимой экспериментальной базы для проверки и определения основных свойств мембранных материалов позволяет организовать широкие исследования по разработке материалов, пригодных для создания эффективной дышащей защитной одежды.

В ОАО «КазХимНИИ» созданы химзащитные комбинированные материалы, в которых наружная мембрана защищает от капельножидкой фазы и частично от газовой и паровой. Внутренний фильтрующе-сорбирующий слой защищает от части проникающей газовой и паровой фазы.

Защитная одежда фильтрующего типа, как правило, изготавливается из одного или нескольких слоев специальных материалов, пропускающих воздух и пары и газы токсичных веществ. Эргономические преимущества защитной одежды фильтрующего типа позволяют носить ее в течение длительного периода времени. Для обеспечения комплекса защитных свойств, при изготовлении защитной одежды фильтрующего типа в нашей стране и за рубежом чаще всего применяются не селективно поглощающие сорбенты, в основном, АУ. Примером такого материала является уже рассмотренный нами выше материал «Саратога». Его основной недостаток – высокая стоимость, обусловленная сложностью закрепления АУ на поверхности или в массе какого-либо носителя при изготовлении материала.

В результате проводимых в ОАО «КазХимНИИ» работ создана инновационная технология получения уникального высокоэффективного фильтрующего защитного материала на основе целлюлозных волокон, наполненных АУ. Закрепление углеродного сорбента происходит за счет микрокапсулирования в целлюлозной массе. Для повышения прочности материал дублируется специальными тканями. Такой способ позволяет сохранить сорбционную способность углеродного сорбента и обеспечивает высокие физико-гигиенические свойства материала. Технология изготовления защитного угленаполненного материала базируется на вы-

сокопроизводительных процессах, применяемых в целлюлозно-бумажной промышленности. Поэтому его стоимость на порядок ниже всех известных аналогов при не уступающих им защитных характеристиках. Из этого материала изготавливается химзащитный слой для общевойсковых защитных комплектов (ОЗКФ).

К настоящему времени в ОАО «КазХимНИИ» разработана уникальная технология получения фильтрующе-сорбирующего на основе не углеродного сорбента, изготовленного путем пропитки и закрепления на ткани-основе ферроцианида меди. Из этого материала был изготовлен ряд моделей новой фильтрующей защитной одежды промышленного назначения.

Среди них пакет материалов СИЗ, который включает три основных слоя: верхний, или покровный слой, химзащитный и гигиенический (нательное белье). Покровный слой СИЗ обеспечивает защиту кожных покровов от жидкой фазы отравляющих веществ, от механических, термических, атмосферных и других неблагоприятных внешних факторов, а также предохраняет нижние слои защитной одежды от преждевременного их выхода из эксплуатации. Химзащитный слой предохраняет кожные покровы от воздействия паров отравляющих веществ, в качестве него в рассматриваемых СИЗ используется материал ПХЗФ-1, действие которого основано на адсорбционном принципе поглощения ОВ. Гигиенический слой предназначен для отвода от кожных покровов человека физиологических выделений и предохранения кожных покровов от возможного неблагоприятного воздействия химзащитного слоя, а также для предохранения химзащитного слоя от воздействия кожных физиологических выделений. Значительная доля в стоимостных и массогабаритных характеристиках таких СИЗ приходится на сам химзащитный слой, что отражается на экономических и технических показателях СИЗ.

Одной из технологий изготовления импрегнированных адсорбционных фильтрующих материалов является нанесение специальной пасты, содержащей мелкодисперсный адсорбент, на текстильную основу методом печати. Этот метод печати широко применяется в легкой промышленности для окрашивания текстильной основы. Себестоимость изготовления такого материала не высокая.

Таким образом, проведенный анализ современных защитных материалов, пакетов материалов и тканей, используемых в фильтрующих средствах защиты в РФ, показал, что независимо от способа получения таких защитных материалов, на основе активного угля или сорбентов, их общим существенным недостатком является возможность десорбции токсичных веществ. Кроме этого существует ограниченность защитных

свойств сорбционной емкостью АУ (углеродных волокон) и, как следствие этого, ограниченность по длительности периода времени, в течение которого гарантируется отсутствие паров токсичного химиката за слоем защитного материала. Этот период времени, как правило, не превышает 24 ч.

2. Технологии получения металлоорганических каркасных структур для создания средств индивидуальной и коллективной защиты

Металлоорганические каркасные структуры (МОК) – это соединения, состоящие из ионов металлов (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и Zr^{4+}) или кластеров, соединенных между собой жесткими органическими молекулами, таким образом, чтобы формировались одно-, двух- или трехмерные структуры, которые одновременно должны быть пористыми [55, 56].

В ряде источников приведены результаты исследований по использованию МОК в средствах индивидуальной защиты. Так в работе [57] в рамках реализации дорожной карты по разработке экипировки солдата будущей армии Канады в области фильтрации – адсорбции наряду с исследованиями технологий создания порошкообразных рецептур; волокон; текстиля; селективно-проницаемых мембран предусмотрено создание металлоорганических каркасных структур.

N.S. Bobbitt с соавт. проведена сравнительная оценка сорбционных свойств МОФ-5 ($Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}$) и АУ, импрегнированного соединениями меди, серебра, цинка, молибдена, и триэтиллендиамина, известного как АСЗМ-ТЕДА, и установлено, что МОФ-5 неустойчив при влажных условиях. Авторам не удалось использовать

метод мокрой пропитки для модификации МОК, так как это приводило к разрушению микроструктуры и уменьшению удельной поверхности и объема пор [58].

O.V. Gutov с соавт. [59] описаны разработка, синтез и характеристики одного из наиболее перспективных МОК на основе циркония – NU-1100, обладающего высокой механической прочностью и химической стабильностью. В работе отмечено, что такие свойства как высокая сорбционная емкость, твердость, сопротивление истиранию и разрыву, характерные для МОК, особенно важны при эксплуатации сорбционно-фильтрующих материалов.

H. Furukawa с соавт. [60] показано, что МОК превосходят традиционные сорбенты – цеолиты и АУ, поскольку обладают химической стойкостью и высоким уровнем термостабильности в интервале температур 250–500 °С.

Оценены возможности применения МОК для: очистки газов; безопасных систем доставки газа; катализа [61]. Германская фирма «Blücher» сообщила о разработке нескольких типов текстильных фильтров на основе МОК для применения в средствах индивидуальной защиты кожи (СИЗК) и средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД). Для СИЗК этой фирмой были разработаны следующие материалы: нетканый материал с угольным фильтром в сочетании с МОК; фильтр с одним слоем МОК. Требования и испытательные системы для текстильных фильтров, которыми руководствовалась фирма «Blücher», приведены в таблице 7 [61].

В США был запатентован специально разработанный сорбционный фильтрующий материал

Таблица 7 – Требования к текстильным фильтрам

Требование / испытательная система	Защита кожи	Защита органов дыхания
Возможности по циклогексану / GD / NH_3 / H_2S	Изменение цвета <3 % - критерий истощения защитных свойств <50 мкг/(см ² ×ч)	Согласно DIN EN 14387 (ГОСТ 12.4.235-2012)
Условия проведения испытаний	Относительная влажность (70–85) % и (20–80) °С	Относительная влажность (10–80) % и (20–23) °С
Механическая прочность	Скраб тест	Стабильность в противогазовой коробке
Размер частиц (в зависимости от способа обработки)	0,5 мм	50 мкм–2 мм
Средняя толщина фильтра	<1 мм	<50 мм
Масса фильтра	<300 г/м ²	Коробка противогаза 500 г
Проницаемость / перепад давления фильтрующего материала	>100 л/(м ² ×с)	<40 Па/см для 0,064 м/с
Стандарт Oeko Tex*	Экстрагируемые тяжелые металлы: Cu <50 мг/кг	Не применим
*Oeko-Tex Standard 100 – международный стандарт, по которому сертифицируются ткани, пряжа, нитки, а также готовые изделия из текстиля и аксессуаров. Был введен в 1992 г. международной ассоциацией Oeko-Tex, члены которой (восемнадцать независимых институтов) занимаются исследованиями текстильных продуктов и особенностей их производства, а также влияния производства текстиля на окружающую среду и здоровье людей.		

на основе МОК (Zn(BTC), который предназначен для военных и гражданских нужд, в частности, для защиты от ОМП [62]. Следует отметить, что на основе МОК (медь, цинк, или цирконий) разрабатываются и исследуются на стабильность характеристик фильтры для замены угольных фильтров [63]. В частности, разработка МОК на основе циркония ориентирована на отравляющие вещества нервнопаралитического действия (ОВ НПД) типа G, такие как зарин.

Кроме использования МОК в масках и фильтрах предполагается их использование в качестве дегазатора ОВ НПД. Проводятся исследования по разработке негорючего фильтрующего материала, способного защищать как от ОВ, так и ТПХ с использованием МОК на основе кобальта, цинка, циркония, серебра и триэтилендиамина под названием КоЗЗАТ. Потенциал КоЗЗАТ, по мнению ученых, предполагает возможность его использования в таких областях как защитная одежда, дегазаторы и датчики.

В настоящее время, несмотря на большое количество проводимых исследований в области изучения МОК для создания индивидуальных и коллективных средств защиты, для очистки воздуха от ОВ и ТПХ в американской армии по-прежнему продолжают использовать АУ, известный как АСЗМ-ТЕДА, импрегнированный соединениями меди, серебра, цинка, молибдена и триэтилендиаминном. Проведенные исследования не выявили МОК, способные защищать от всего спектра ОВ в средствах индивидуальной защиты органов дыхания при существующих эксплуатационных требованиях (температура, влажность). Попытки использования МОК для защиты от аммиака, монооксида углерода (угарный газ), окислов азота, серосодержащих соединений (H_2S , SO_2) и др. показали превосходный потенциал, но только для отдельных соединений. Как и в случае с ОВ отсутствуют универсальные защитные свойства. Авторы констатируют, что в мире мало лабораторий, занятых защитой от токсичных химикатов с использованием МОК [64].

Анализ работ с МОК на основе циркония – NU-1000 показал его устойчивость к влаге, и это

как раз то свойство, которым не обладают многие МОК [65]. Информация об использовании МОК на основе циркония позволяет создать новые материалы для защитной одежды от ОВ с самодегазирующими свойствами [66]. Гидролитические свойства ряда МОК на основе циркония при гидролизе имитатора ОВ нервно паралитического действия типа G – диметил-4-нитрофенил фосфата (ДМНФ) являются весьма обнадеживающими [67] (таблица 8). В обзоре R.S. Vemuri с соавт. [68] спрогнозированы возможности использования МОК для дегазации ОВ и дезинфекции БА и их имитаторов. В работе J.E. Mondloch с соавт. [69] показана возможность использования ряда МОК для дегазации ОВ (таблица 9).

В работе H. Liang с соавт. [70] в качестве сорбента, обладающего дегазирующими свойствами, использовали одну из самых эффективных структур МОК – UiO-66 (рисунок 8) после его предварительной модификации алкоholesом лития. Y. Liu с соавт. [71] показано, что после закрепления UiO-66 на шелке, последний приобретает свойство самодегазации от ОВ. Такого рода материалы можно использовать как в индивидуальных, так и в коллективных средствах защиты. С использованием имитатора иприта были оценены дегазирующие свойства МОК на основе циркония.

В ряде работ [72, 73] были обобщены результаты четырехлетних исследований МОК на основе циркония (Zr-MOFs), предполагаемых к использованию в качестве катализаторов и сорбентов. Показано, что ряд МОК на основе циркония могут обладать удовлетворительными уровнями адсорбционных и каталитических свойств. Гидролиз как имитаторов – диизопропилфлуорофосфат (ДИФФ), 2-хлорэтилэтилсульфид (ХЭЭС), так и реальных ОВ (зоман GD), сернистый иприт (HD) протекает быстро в водных растворах.

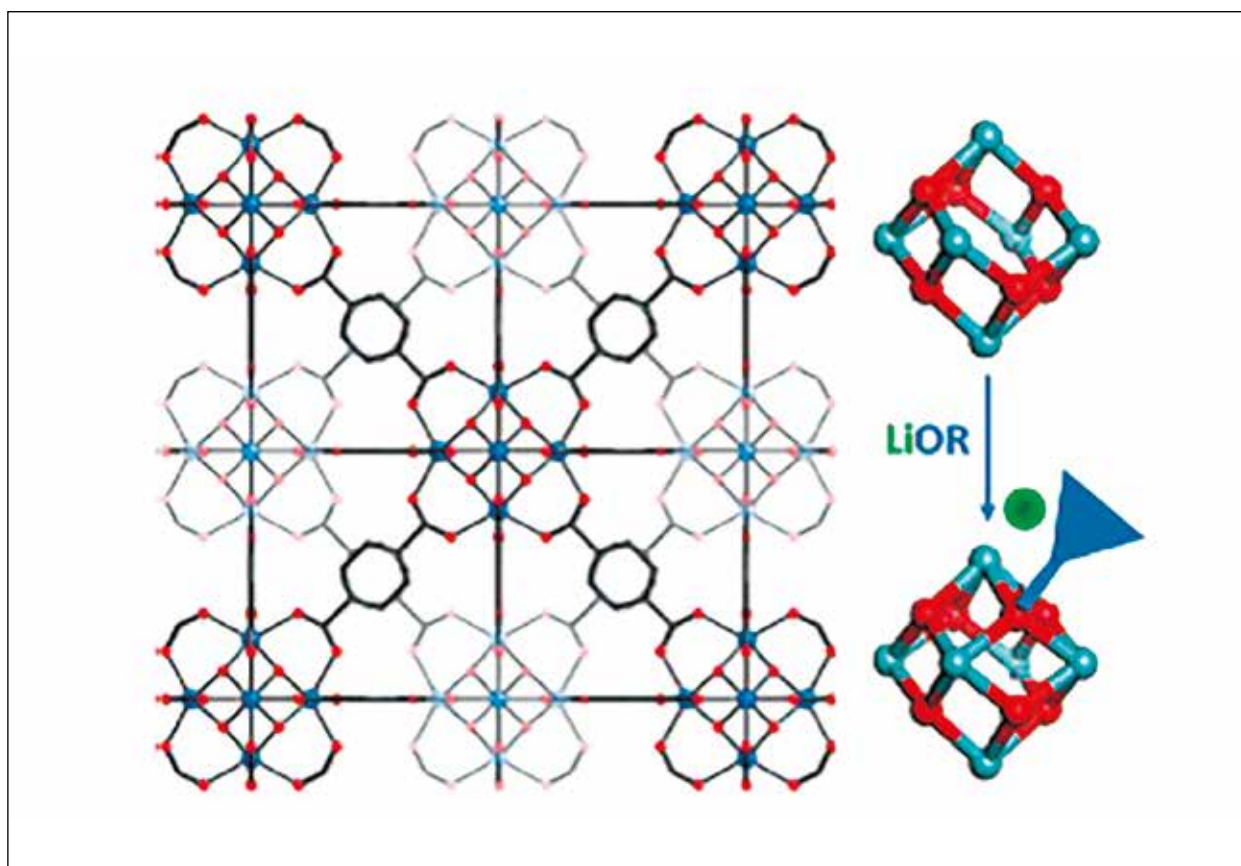
Запатентован ряд МОК для дегазации ОВ на основе циркония [74], и продемонстрирован потенциал МОК типа UiO-66 на основе циркония для индикации алкилфосфонатных ОВ (зарина и его имитатора – ДМНФ) [75]. Сообщается о промышленном производстве западногерманскими

Таблица 8 – Сравнение скорости гидролиза ($t_{1/2}$) ДМНФ с различными МОК [67]

МОК	Количество катализатора, мкмоль	$t_{1/2}$, мин
UiO-66 (12-соед.)	1,5	35
UiO-66-NH ₂ (12-соед.)	1,5	1
NU-1000 (8-соед.)	1,5	15
NU-1000- дегидрированный	1,5	1,5
МОФ-808 (6-соед.)	1,5; 0,7	<0,5

Таблица 9 – Дезазирующие свойства ряда МОК относительно имитаторов ОБ [69]

МОК	Имитатор/ОБ	$t_{1/2}$, мин
НУ-1000-дегидрированный	ДМНП ²	1,5
НУ-1000	ДМНП	15
UiO-66	ДМНП	10
МИЛ-101(Cr) –ДААП ¹	ДЕНФ ³	300
$\{[\text{Ho}_4(\text{dpdo})_8(\text{H}_2\text{O})_{16} \text{ BiW}_{12}\text{O}_{40}](\text{H}_2\text{O})_2\}$	БНФФ ⁴	295,000
НУ-1000	GD-зоман	3 ⁵
НУ-1000	GD-зоман	36 ⁶
НКУСТ-1	GD-зоман	2,880

¹ Диалкиловые amino-пиридины (ДААП);² Диметил-4-нитрофенил фосфат (ДМНП);³ Диэтил 4-нитрофенил фосфат (ДЕНФ);⁴ Бис(4-нитрофенил) фосфат (БНФФ);⁵ В водном растворе в присутствии N-этилморфолинового буфера;⁶ При относительной влажности менее 50 %.Рисунок 8 – Структура UiO-66 – $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_6]$, где (bdc=benzene-1,4-dicarboxylate), и схема включения алкоголята лития LiOR в кластеры Zr_6O_6 [70]

фирмами ряда МОК, данные о которых приведены в таблице 10 [76].

Известны данные о промышленно производимых защитных материалах, которые можно

использовать в противогазовых коробках для защиты от ТПХ (циклогексана, NH_3 и H_2S). Изменение цвета частиц МОК (в основном при воздействии циклогексана и H_2S) является индикатором

Таблица 10 – Образцы МОК, изготовленные BASF и доступные на рынке через «Sigma-Aldrich» под торговой маркой Basolite™

Известные МОК планируемые к коммерческой торговле			
Коммерческое наименование	Металл	Органический линкер (в анионной форме)	Тривиальное название
Basolite A100	Al	Al	терефталат
Basolite C300	Cu	1,3,5-бензентрикарбоксилат	HKUST-1, Cu-BTC, Cu ₃ (BTC) ₂ , MOF-199
Basolite F300	Fe		Fe-BTC
Basolite Z1200	Zn	2-метилимидозолят	ZIF-8
Basolite M050	Mg	формиат	–

адсорбции газов. И есть сообщения о возможности использования МОК для обеззараживания воды [77, 78].

Таким образом, анализ работ, опубликованных в 2013–2018 гг. по изучению МОК, показал, что наибольшего внимания в исследованиях по оценке применимости МОК в целях РХБ защиты (дегазация, индикация ОВ, средства индивидуальной защиты, очистка воды) заслуживают МОК на основе циркония, такие как NU-1000, UiO-66 и др.

3. Нанотехнологии, используемые в разработке новых защитных материалов

Перечень новейших образцов защитных материалов различного назначения существенно расширился с появлением нанотехнологий, используемых наночастицы, нанозерна, нанопленки, нановолокна, которые классифицируются как наноструктуры. В научной литературе начало закрепляться новое понятие «умные материалы» – материалы, реагирующие на изменения окружающей среды и изменяющие свои свойства в зависимости от условий.

Нанотехнологии стали одним из важных направлений в современной науке, где все крупные державы мира проводят обширные исследования и разработку новых материалов и изделий из них, в том числе, и в интересах вооруженных сил. Области использования образцов защитных материалов, полученных при помощи нанотехнологий в интересах вооруженных сил могут быть: защита от ОВ, и БА, антибаллистическая защита, придание огнестойкости материалам, маскировка и т. д.

В США полагают, что нанотехнологии должны быть ключевыми для сохранения военного превосходства вооруженных сил США в XXI в. Для этой цели в 2002 г. был создан крупнейший центр разработки нанотехнологий – Институт армейских нанотехнологий (Institute for Soldier Nanotechnologies), при Массачусетском технологическом институте (Massachusetts Institute of Technology), где в том числе прогнозируют возможность использования нанотехно-

логий при разработке элементов экипировки солдата будущего [4, 5, 7].

В качестве защитного материала от ОВ и БА был предложен материал с использованием наночастиц оксидов магния и титана [32]. Авторы отмечали возможность закрепления на хлопке, шерсти, полиамиде и полиэфире наночастиц окиси титана, после чего такие ткани приобретают свойство «самоочищения» от грязи и других примесей. Для придания свойств самодегазации ткани предлагаются к использованию наночастицы оксидов магния и алюминия. Разработанные нанооксиды могут быть применены непосредственно в виде порошка для обеззараживания разных предметов одежды и оборудования, зараженных ОВ и БА [33]. По результатам работы [79] сделано заключение о приобретении свойств самодегазации материалами, обработанными наночастицами окиси титана.

Большое количество работ, связанных с оценкой возможности применения нанотехнологий, посвящены изучению технологий придания тканям антибактериальных свойств с помощью различных наночастиц. Составлены перечни наночастиц, потенциально пригодных для придания антимикробных свойств материалам: серебро, никель, магний, титан и оксиды магния, меди, алюминия, титана и цинка [80–86].

В качестве материала для перспективных СИЗК предлагается использовать нановолокна, полученные электропрядением. Такой фильтрующий материал, обладая свойствами мембран, дополнительно может детектировать, дегазировать ОВ, оставаясь при этом легким. Установлено, что наночастицы металлов (Ag, Mg, Ni, Ti и др.), введенные в нановолокна, усиливают дегазирующие свойства такого материала.

Большое внимание уделяется вопросу очистки воды с помощью нанотехнологий. Используя магниевые наночастицы, полученные британской компанией «Наномагнетик», армией США в Ираке и Афганистане проводили обеззараживание питьевой воды от вирусов, бактерий и грибов [84].

Благодаря нанотехнологиям открылись новые возможности по приданию негорючести материалам одежды включая и (СИЗК) [81, 85], дегазирующих свойств от ОВ типа HD и ви-икс лакокрасочным покрытиям на основе полиуретана с помощью модифицированных наночастиц алюминия [86] и свойства гидроолеофобности фильтрующим СИЗК с помощью наночастиц серебра, кремния, карбоната кальция [87–89]. При наличии свойства гидроолеофобности у фильтрующих СИЗК жидкая фаза не может проникать в нижерасположенный слой, защищающий от паров ОВ.

К настоящему времени большинство выявленных эффектов в области нанотехнологий применительно к материалам СИЗ получено в лабораторных условиях. При внедрении разработок в реальные образцы возникает проблема закрепления наночастиц на тканях. Кроме того, во многих работах обращается внимание на необходимость оценки влияния наноматериалов на здоровье человека, в связи с тем, что многие из них приобретают или усиливают свои физиологически-активные свойства из-за наноразмеров. Поэтому при высоком потенциале свойств наночастиц их внедрение в ткани СИЗ, возможно только в перспективе, исключая нановолокна, получаемые электропрядением, из-за проблемы закрепления и повышенной физиологической активности.

В работе К. Qi, X. Wang и J.H. Xin [84] приведены результаты по применению наночастиц оксида титана (TiO_2) при создании материалов с самодегазирующими свойствами – «умных тканей». Технология получения «умных тканей» предусматривает модификацию, ткани закреплением на ней наночастицы TiO_2 . Защитные свойства этих материалов были оценены с использованием имитаторов ОВ и БА. Такие ткани рассматриваются как наиболее перспективные из-за легкости их синтеза, низкой цены и низкой токсичности. S. Ugur с соавт. [85] разработали способ послойного закрепления наночастиц TiO_2 на хлопчатобумажной ткани, которая может быть использована в производстве защитной одежды.

Экспериментальные данные, полученные несколькими исследовательскими группами, показали, что одежда из хлопчатобумажной ткани с послойно закрепленными наночастицами обладает антибактериальными и самоочищающимися свойствами [89, 90].

В текущем десятилетии изучены механизмы защитного антибактериального действия материалов, содержащих наночастицы разных оксидов металлов [90–96]. Серебро используется с очень давних времен в качестве эффективного антибактериального средства против различных микроорганизмов. Наночастицы серебра

с их уникальными физическими и химическими свойствами, были использованы в качестве альтернативы при разработке новых антибактериальных агентов. В частности, были исследованы поверхности синтетических волокон, модифицированные с использованием наночастиц серебра. Показана возможность придания тканям из полиэстера 100 % (ПЭТ) и полиамида-6 100 % (ПА) антибактериальных свойств с помощью наночастиц серебра [90]. Предлагается проведение дальнейших исследований свойств модифицированных синтетических волокон в комбинации с наночастицами оксида титана (TiO_2). Показано, что наночастицы оксида цинка и материалы на их основе обладают антибактериальными и фунгицидными свойствами [92].

Особый интерес представляют наноструктуры оксида церия, которые потенциально применимы в качестве: катализаторов, носителей катализаторов, химических сенсоров, устройств для хранения водорода и оптических или электрических материалов [93, 94].

Согласно ряду исследований [96, 97], наночастицы оксида церия влияют на выживаемость клеток: наночастицы CeO_2 рассматриваются как возможный перспективный инструмент для терапии нейродегенеративных заболеваний; в ряду веществ, обеспечивающих высокую антиоксидантную защиту, можно назвать нанокристаллический диоксид церия; к специфическим свойствам соединений церия следует также отнести способность к регенерации, которая выражается в том, что наночастицы диоксида церия после участия в окислительно-восстановительном процессе за сравнительно небольшой промежуток времени способны возвращаться к исходному состоянию. Низкая токсичность наряду со специфическими окислительно-восстановительными и противорадикальными свойствами позволяет рассматривать наночастицы диоксида церия как перспективный объект для биомедицинского применения.

По результатам отдельных исследований [98] был сделан вывод о том, что наночастицы CeO_2 могут быть использованы в качестве эффективного антибактериального средства в птицеводстве. Известно, что покрытия из наночастиц оксида церия обладают также антикоррозионными свойствами.

Установлено, что наночастицы оксида циркония (ZrO_2) обладают спектром свойств, пригодных к использованию в экономике и военном деле. В частности, оценен характер взаимодействия наночастиц с имитатором ОВ – диметилметилфосфонатом [99]. S. Kim с соавт. показано, что оксид циркония и другие наночастицы могут быть использованы для детектирования ОВ и БА [100]. O.V. Almjasheva с соавт. выявлено, что смесь

наночастиц окиси циркония и окиси титана положительно влияет на дегазирующую способность в отношении ви-икс, что объясняется их наноразмерами. Сделано заключение о том, что наночастицы оксида циркония негативно влияют на микроорганизмы [101].

Проведенная оценка дегазирующих свойств наночастиц окиси магния относительно иприта, показала их способность разлагать иприт [102]. Также установлено, что наночастицы оксида магния обладают выраженной антибактериальной активностью и антифунгицидными свойствами [103, 104].

S.S. Behera с соавт. установили, что наночастицы оксида (Fe_3O_4), обладают ингибирующим действием, сравнимым с действием наночастиц серебра при наружном применении. Кроме того, они обладают лучшей бактерицидной активностью в отношении грамположительных бактерий по сравнению с грамотрицательными бактериями. Подчеркивается, что возможно применение наночастиц оксида (Fe_3O_4) в качестве антибактериальных агентов, но при этом необходимы дальнейшие исследования по поводу токсичности и канцерогенности для человека [105].

В литературе накоплены данные о воздействии различных наночастиц на лабораторных животных, подтверждающие их потенциальную опасность. Это связано со способностью наночастиц проникать сквозь защитные барьеры организма – трансдермально, через слизистые оболочки дыхательных путей и пищеварительной системы; и через гистогематические барьеры. Экспериментально показано, что введение наночастиц оксидов металлов (TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , CeO_2) лабораторным мышам приводит к изменению профилей специфических гематологических и биохимических параметров крови. Наибольшую опасность представляют наночастицы ZnO , умеренная токсичность выявлена у TiO_2 ; наночастицы Fe_3O_4 и Al_2O_3 проявляют незначительную токсичность лишь при концентрациях 200 мкг/мл. Таким образом, при обращении с наноматериалами требуются респираторы и СИЗК (перчатки). В этой связи при оценке реализации нанотехнологий в СИЗ предстоит решить проблемы закрепления наночастиц в материале и их миграции к телу человека в связи с высокой физиологической активностью большинства наночастиц. Внедрение наночастиц в материалы СИЗ военного назначения в перспективе, исключая нановолокна, получаемые электропрядением, ограничено пока из-за проблемы недостаточной изученности способов возможного закрепления наночастиц на поверхности материала и повышенной их физиологической активности [106].

4. Технологии получения фильтрующе-сорбирующих фермент-содержащих «самоочи-

щающихся» (самодегазирующихся) материалов для средств индивидуальной защиты и фермент-содержащих средств специальной обработки и индикации

Наиболее эффективными для использования в средствах индивидуальной защиты могут быть материалы, обеспечивающие не только эффективную сорбцию и удержание отравляющих веществ, но и осуществляющие их разложение (дегазацию) [3–7, 10, 13, 14].

В настоящее время известны различные фильтрующе-сорбирующие защитные материалы, механизм защитного действия которых основан на применении сорбентов, содержащих различные вещества, катализирующие разложение сорбированных токсичных веществ до существенно менее токсичных продуктов. К таким защитным материалам относятся материалы, в состав которых в качестве сорбентов и одновременно катализаторов разложения токсичных веществ вводят химически активные оксиды алюминия, цинка, магния, титана, церия, серебра (до 65 % от массы сорбента) с добавлением монопероксифталата магния (до 35 % от массы сорбента) [107, 108] или комплексные соли тех же металлов, придающие материалам еще и антимикробные свойства [109].

Однако использование таких химических катализаторов в составе защитных материалов приводит к огромному удорожанию самих материалов, так как для эффективного гидролиза необходима высокая концентрация катализаторов и высокая степень их измельчения (размер гранул до 250 мкм). Кроме того, данные катализаторы способны неспецифично катализировать только первичную деструкцию токсичного химиката, а, как известно, опасность для человека представляют не только сами токсичные химикаты, но и продукты их гидролиза.

Независимо от способа получения таких защитных материалов, на основе АУ или сорбентов, как уже отмечалось в данном обзоре ранее, их общим существенным недостатком является возможность десорбции токсичных веществ. Кроме этого также существует ограниченность защитных свойств сорбционной емкости АУ (углеродных волокон) и, как следствие этого, ограниченность по длительности периода времени, в течение которого гарантируется отсутствие паров токсичного химиката за слоем защитного материала. Этот период времени, как правило, не превышает 24 ч.

Для создания новых высокоэффективных средств защиты, обладающих специальными свойствами (биокаталитической и антимикробной активностью и самодегазацией) могут быть использованы наноразмерные ферментные полиэлектролитные комплексы, катализирующие гидролиз высокотоксичных и

токсичных соединений, токсинов и продуктов их деструкции и наноразмерные металлосодержащие частицы, проявляющие антибактериальные свойства. Указанные ферментные комплексы могут также найти свое применение и для получения средств специальной обработки и индикации.

В ряде исследований было показано, что ферменты, являясь альтернативой химическим катализаторам, способны высокоспецифично катализировать гидролиз токсичных веществ со скоростями разложения, превышающими скорости реакций, катализируемых химическими реагентами [110–114]. Это позволяет обеспечивать ту же степень разложения токсичных веществ за тот же период времени, что и в случае химических катализаторов, но при этом существенно снижать концентрации ферментов, вводимые в состав сорбентов, используемых в качестве компонентов фильтрующе-сорбирующих самодегазирующихся материалов [112–123].

К.Е. Le Jeune с соавт. отмечено, что наиболее целесообразным является использование ферментов в иммобилизованной форме, так как она обеспечивает длительное сохранение каталитической активности ферментов и упрощает процедуру их введения в структуру защитных материалов [115, 116].

Защитные свойства новых материалов определяются как каталитической эффективностью действия иммобилизованных ферментов, так и выбором самого фермента и способом его иммобилизации. Установлено, что фермент ортофосфатгидролаза (ОРН) катализирует гидролиз Р-О, Р-Н, Р-С и Р-СН связей в самом широком спектре субстратов, представляющих собой различные производные ортофосфорной и тиофосфоновой кислот. Скорости ферментативного гидролиза ряда фосфорорганических нейротоксинов, осуществляемого ОРН, на 1–2 порядка выше, чем химического. В связи с этим применение именно этого фермента в составе фильтрующе-сорбирующих самодегазирующихся материалов является наиболее перспективным при создании новых средств индивидуальной и коллективной защиты от фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ) [110–114].

В США разработан и запатентован фильтрующе-сорбирующий самодегазирующий материал, представляющий собой полиуретановую губку, содержащую ковалентно иммобилизованную ОРН и частицы АУ [119, 120]. Включение АУ в сорбент и иммобилизация фермента осуществляется непосредственно в процессе полимеризации и формирования полиуретанового носителя. Технология получения такого материала заключается в смешивании двух фаз – водной фазы, состоящей из 1–2 % раствора поверхностно-активного вещества (Плю-

роник П–65, Р–85 или Л–62) и раствора высокоочищенного фермента в соотношении 10:1 по объему, и гидрофобной фазы, представляющей собой полиуретановый преполимер Гипол ТДИ-3000 или Гипол плюс ФШП–5000. Максимальная концентрация фермента в составе такого материала составляет 8 мг/см². Материал предназначен для детоксикации веществ типа зарина, зомана и ви-икс и может быть помещен между несколькими слоями из полиэстера при использовании его в составе индивидуальных средств защиты [119]. Однако пока известны результаты его успешного применения только в отношении фосфорорганических пестицидов. Характеристики материала по деструкции каких-либо токсичных химикатов не выявлены.

Анализ ряда статей, частично раскрывающих свойства материала с иммобилизованной ОРН [123–125], свидетельствует о том, что такой материал при нанесении на его поверхность параоксона (пестицида) в концентрации 0,9 г/м² обеспечивает его нейтрализацию до первичных продуктов разложения на 100 % за 1 ч. Поскольку известно, что каталитическая эффективность действия фермента ортофосфатгидролазы, использованной в составе данного материала, в отношении вещества ви-икс в 103 раз меньше по сравнению с параоксоном, то, следовательно, для нейтрализации такого же количества (0,9 г/м²) нанесенного вещества ви-икс или зарина на тот же материал потребуется, соответственно, в 104 часов больше, то есть больше 1 года, соответственно. Очевидной причиной такой низкой эффективности действия материала в отношении токсичных веществ является крайне низкая каталитическая активность фермента в составе материала, обусловленная, прежде всего выбранным способом иммобилизации фермента.

В литературе известен также фильтрующе-сорбирующий самодегазирующий защитный материал, состоящий из трех слоев [126]:

- верхний слой, выполнен из полипропилена, поликарбоната или бутилированного каучука, контактирует с каплями токсичных веществ и изолирует внутренние слои материала от проникания жидкой фазы токсичных веществ, обеспечивает равномерный подвод их паров к внутренним слоям материала;
- средний слой, предназначен для сорбции паров токсичных веществ и их дегазации и состоит из резины или вспененного пластика с импрегнированными частицами АУ, ферментом фосфорилфосфотазой и ортоидбензойной кислотой;
- нижний слой, предназначен для контакта с кожным покровом и представляет собой целлюлозосодержащий материал.

Разработчики этого материала не приводят никаких фактических данных, отра-

жающих состав компонентов материала в массовом соотношении, а также данных, подтверждающих, эффективность действия этого материала, и отражающих его характеристики. Анализ состава данного самодегазирующегося защитного материала позволяет сделать вывод о том, что он обладает рядом существенных недостатков и не может обладать удовлетворительными характеристиками, так как в составе материала используется фермент, характеризующийся крайне низкой неспецифической каталитической активностью в отношении токсичных веществ, сопоставимой с действием химических реагентов при pH ~8,0 [127].

Введение в состав защитного материала ортофосфорной кислоты (pH <7) приводит к снижению своей каталитической активности использованного фермента и, таким образом, его введение становится совершенно бесполезным, а дегазирующее действие сводится к действию только лишь химического агента. Наличие в микроокружении иммобилизованного фермента резины или вспененного пластика, и, следовательно, отсутствие удерживаемой этими материалами воды в микроокружении фермента, также отрицательно влияет на его каталитические характеристики.

Другим вариантом материала, содержащего ОРН и предназначенного для гидролиза следов фосфорорганических веществ после удаления их с различных твердых поверхностей, в том числе кожи, является ткань, покрытая хитозановыми гелями, обеспечивающими повышенную влагопоглощающую способность материала [128]. Такая ткань может длительное время храниться без микробной контаминации во влажном состоянии в герметичных контейнерах и сохранять готовность к непосредственному применению. Эта разработка была сделана российскими исследователями. А в США тем временем был разработан и запатентован фильтрующе-сорбирующий самодегазирующийся материал, содержащий ковалентно иммобилизованную ОРН на частицах АУ [126].

В России был разработан фермент-содержащий материал, предназначенный для использования в составе средств индивидуальной защиты от ФОВ, действие которого было основано на одновременной абсорбции и детоксикации (гидролизе) ФОВ под действием иммобилизованного фермента, представляющего собой генетическую модификацию известной ОРН – гексагистидинсодержащий полипептид (His_6 -ОРН) [129, 130]. В качестве носителя для физической иммобилизации этого фермента использовался сорбент на основе полиакрилата. Такой фильтрующе-сорбирующий самодегазирующийся материал при нанесении на его поверхность ви-икс, зомана или зарина в концентрации 10 г/м² обеспечивает нейтрализацию паров этих веществ

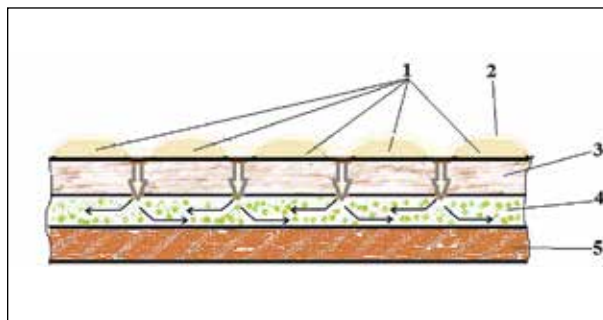


Рисунок 9 – Схема защитного материала на основе иммобилизованной His_6 -ОРН

(1 – капли ФОВ на поверхности материала;
2 – паровая фаза ФОВ в приповерхностном слое;
3 – верхний изолирующий слой; 4 – слой, содержащий иммобилизованный фермент His_6 -ОРН;
5 – нижний гигиенический слой)

при температуре до 45 °С на 100 % за 3–7 ч при pH ~7,8–10,5, гарантируя отсутствие паров ТХВ за слоем защитного материала на протяжении не менее 96 ч. Данный материал сохраняет свои защитные свойства на 100 % после его хранения в герметичной упаковке до 12 мес.

Полипептид His_6 -ОРН, использованный в фермент-содержащем материале, характеризуется существенно улучшенными по отношению к исходному ферменту ОРН каталитическими характеристиками, позволяющими использовать его для гидролиза ФОВ в более широком диапазоне pH и температуры, а также проводить более эффективный и быстрый гидролиз тех же субстратов [129–136].

Материал, в который был введен His_6 -ОРН, содержит верхний слой, изолирующий от проникновения токсичных веществ в виде жидкости. Средний сорбирующий и самодегазирующийся слой содержит сам фермент, а нижний слой выполнен из тканого или нетканого целлюлозосодержащего материала, предназначенного для контакта с кожным покровом. Причем, в виде верхнего слоя материал содержит полиуретановую или фторолеиновую мембранотканевую составляющую (рисунок 9).

Применение полиуретановой или фторолеиновой мембранотканевой составляющей (полиамидхлопчатобумажная ткань с полифторолефиновой или полиуретановой поверхностью, обладающая олеофобными свойствами) в защитном материале, позволяет осуществлять защиту от жидкой фазы различных токсичных веществ, не пропуская ее к нижележащим слоям и кожному покрову. При этом обеспечивается равномерное распределение и дозировка подвода паровой фазы различных ТХ к сорбирующему слою.

В качестве сорбирующего и дегазирующего слоя, как уже было отмечено ранее, ис-

пользуется полимерный сорбент, представляющий собой сшитый акрилат (сополимер акриловый кислоты, частично нейтрализованной раствором гидроксида калия, и акриламида), не растворимый в воде и органических растворителях, набухающий до состояния геля при контакте с водными растворами. При набухании он способен абсорбировать водную фазу, увеличивая собственную массу в 3000 раз [126]. Следовательно сорбент обладает огромной абсорбционной емкостью и может удерживать большие объемы сорбируемых веществ. К тому же данный сорбент абсолютно не токсичен как при пероральном попадании в организм, так и при воздействии на кожные покровы и органы зрения человека и животных, при этом он не проявляет даже минимального раздражающего действия по отношению к коже и глазам.

Испытания защитных свойств материала, в частности, проникновение отравляющих веществ через образцы, изучение кинетики разрушения ФОВ в сорбционном слое, определение механизма и времени деструкции ФОВ были проведены по утвержденным методикам. Исследование защитного материала проводилось на токсичных веществах типа ви-икс, зарин и зоман, токсичность которых существенно превышает токсичность фосфорорганических пестицидов (параксона, метилпаратиона, паратиона, карбофоса и т. п.), относящихся к тому же классу веществ, которые, как известно, легко гидролизуются пептидом с ОРН-активностью.

Определено, что полипептид His₆-ОРН в составе пакетов фильтрующе-сорбирующего самодегазирующегося материала способен осуществлять гидролиз не только Р-О, Р-С и Р-Ф связей в молекулах токсичных фосфорорганических соединений, а также катализировать гидролиз Р-С связи в молекулах первичных продуктов гидролиза отравляющих веществ [114, 132, 137–139]. Установленное время защитного действия разработанного материала от паров вещества типа ви-икс в 27 раз превосходило время защитного действия фильтрующей одежды общевойскового защитного комплекта ОЗК-Ф.

Таким образом, в сорбирующем самодегазирующемся слое созданного материала осуществляется глубокая деструкция сорбированных ТХ под каталитическим воздействием полипептида с ОРН-активностью.

Созданный защитный материал нового поколения, позволяет многократно улучшить характеристики средств индивидуальной защиты и имеет следующие преимущества по сравнению с известными сегодня аналогами:

- материал превосходит по своей способности дегазировать сорбированные токсичные химикаты в 4–8 раз в широком диапазоне рН и температуры;

- количество полипептида с ОРН-активностью, используемого в качестве дегазирующего элемента, который в состав заявляемого материала может быть введен в различной форме, несопоставимо мало по сравнению с количеством металлических катализаторов и биокатализаторов, используемых в аналогах;

- благодаря действию полипептида с ОРН-активностью в составе защитного материала осуществляется более глубокая деструкция высокотоксичных фосфорорганических соединений, чем в аналогах, до образования вторичных продуктов разложения токсичных веществ;

- материал обладает существенно улучшенными защитными свойствами по сравнению с известными аналогами на основе АУ, в частности, период времени, в течение которого гарантируется отсутствие паров высокотоксичных фосфорорганических соединений за слоем защитного материала, увеличен как минимум в 4 раза;

- введение в состав защитного материала антимикробных веществ, создает благоприятные условия для его длительного хранения в герметичном виде (до 12 месяцев) при отсутствии порчи готовой продукции и в состоянии полной готовности к применению потребителями без возрастного ограничения.

Исследования по использованию ферментов в области создания средств специальной обработки и индикации современных отравляющих веществ нервнотоксического действия (ОВ НТД) долгое время выполнялись на уровне лабораторных оценок. На протяжении многих лет дегазирующие растворы на основе ферментов разрабатывались в Эджвудском химико-биологическом центре армии США (U.S. Army Edgewood Chemical Biological Center, ECBC). В 2004 г., в рамках сотрудничества между ECBC и Genencore International (Пало-Альто, СА, США) была разработана коммерческая линия ферментов для дегазации ФОВ под торговым названием DefenseTM. В 2011 г компания DuPont приобрела фирму Genencore International, и информация об этой ферментной продукции ушла со страниц интернета. Однако то, что крупнейшая химическая компания фактически стала биохимической компанией, в которой на одном из первых мест стоят ферментные биокатализаторы, говорит о том, что интерес к ферментам в химических производствах возрос. Потенциал в возможном коммерческом использовании ферментных средств, в том числе для специальной обработки тканей, в настоящее время увеличился с появлением технологии рекомбинантных ДНК и существенного прогресса в развитии биокатализа и биотехнологии.

Отечественные ученые также оценивают в качестве перспективной технологию фермента-

тивного гидролиза ФОС, в том числе и для ОБ НПД [137]. В настоящее время некоторые ферментные дегазирующие системы являются коммерчески доступными. При этом, большинство из них эффективны только против GB и GD, однако, сообщается о некоторых ферментных системах, способных разрушать ви-икс, HD и БА [140]. По мнению специалистов [141], дегазирующая ферментная система на основе диизопропилфторфосфатазы, ацетилхолинэстеразы и параоксоназы соответствует критериям НАТО для дегазации ОБ НПД типа G, но не соответствует требованиям применительно к ви-икс

Работы по использованию ферментов для индикации отравляющих веществ нервнопаралитического действия сернистого иприта оказались более удачными. Известно о разработке

образца средств индикации ОБ под торговой маркой ФидоTM С2. Важной особенностью этой технологии является очень высокая скорость протекания реакций. При распылении раствора ферментов на поверхность, зараженную ОБ (типа G, типа ви-икс и сернистый иприт), выявляются участки реального заражения по изменению окраски. Чувствительность метода достаточно высокая и составляет от нескольких мкг до 1 г на 1 м² поверхности. Кроме того, возможна оценка зараженности поверхности после проведения специальной обработки. Срок годности раствора ферментов более 3 лет при хранении при температуре ниже 25 °С.

Таким образом, можно заключить, что в ближайшем будущем в интересах вооруженных сил системы на основе ферментов могут быть



Рисунок 10 – Образцы российских комплектов защитной одежды, представленные на 5-ом Международном военно-техническом форуме «Армия-2019» и выпускаемые швейной фабрикой «Славянская» (www.slavyanica.ru)

(А – комплект ОЗК-Ф, Б – костюм ЗК-А, В – комплект ОЗК-Ф для Арктического региона, Г – комплект СИЗ-3, Д – комплект СИЗ-5, Е – комплект защитного костюма Л-1М)

приняты на снабжение в перспективе в качестве средств специальной обработки и индикации ОВ.

Для обоснования и выбора конструкции эффективного фильтрующе-сорбирующего «самоочищающегося» (самодегазирующегося) материала, который может быть использован в средствах индивидуальной и коллективной защиты, необходимо проведение исследований с готовыми изделиями индивидуальной и коллективной защиты от воздействия ТПХ и ФОВ, их оценки и выбора. Иной подход к обеспечению безопасности в отношении ФОВ за счет создания защитных фермент-содержащих средств был продемонстрирован при разработке компанией Reactive Surface, Ltd. (США) биокаталитических латексных красок, имеющих торговую марку ОРТОХТМ. Данная разработка подтверждает возможность использования ферментов в качестве основного действующего компонента защитного материала, наносимого на какую-либо поверхность (транспорт, стены помещений, реакторы и др.). Исследование эффективности гидролитического действия биоактивных красок в отношении ФОВ позволило установить, что степень конверсии токсичных веществ не достигает 100 %, по-видимому, вследствие ограничения каталитической реакции по наличию в микроокружении фермента воды. В то же время показано, что смачивание поверхности, покрытой биоактивной краской, содержащей рекомбинантную ОРН, позволяет активировать ферментативный катализ. В целом, приведенные данные подтверждают перспективность применения стабилизированных форм фермента для разложения ФОВ в составе защитных материалов и препаратов, а также отражают существующий и растущий к ним интерес.

5. Выбор современных направлений разработки технологий получения материалов и тканей для защиты от токсичных химикатов и болезнетворных микроорганизмов и обладающих свойствами «самоочищения» (самодегазации)

Проведенный анализ литературных данных по разработке технологий (нанотехнологии, технологий получения металлоорганических каркасных структур, электропрядения, химико-биологических биокаталитических технологий, по созданию фильтрующе-сорбирующих «самоочищающихся» материалов для средств индивидуальной защиты, а также средств индикации и специальной обработки), позволил оценить способность существующих на сегодняшний день известных и новейших технологий получения материалов и тканей, способных осуществлять защиту от токсичных химикатов, болезнетворных микроорганизмов и «самоочищение» (самодегазацию).

Анализ существующих научных достижений и имеющихся реализованных технических решений (рисунок 10) позволяет сделать вывод о том, что современные разработки находят реальное применение на практике, в том числе в выпуске конкретных образцов защитной одежды. Так, например, в РФ сегодня выпускается целый ряд комплектов современной защитной одежды с сорбирующими материалами, имеющими дегазирующие, детоксификационные и дезинфекционные свойства, представленные на рисунке 10, предназначены для использования, в том числе и многоразового, с целью защиты от воздействия иприта, люизита, их смесей, фосфорорганических ОВ, а также от бактериальных и вирусных инфекций в условиях пожара и в Арктическом регионе, при повышенных (плюс 40 °С) и пониженных (минус 40 °С) температурах окружающей среды, влажности от 30 до 99 % и в присутствии прямого воздействия радиации. Вместе с тем создание новых подобных материалов и изделий из них представляет собой актуальную задачу на данном этапе развития науки о защитных материалах и на будущую перспективу.

Обозначенные выше специальные свойства, которыми должны обладать применяемые защитные материалы – антимикробная и биокаталитическая активность, «самоочищение» (самодегазация) могут приобретаться за счет их функционализации при использовании наноразмерных металлосодержащих частиц, проявляющих антибактериальные свойства, а также наноразмерных ферментных полиэлектролитных комплексов, катализирующих гидролиз ряда высокотоксичных и токсичных соединений, токсинов и продуктов их деструкции и обеспечивающих «самоочищение» (самодегазацию) материалов.

Эти научные разработки и изыскания продолжают сегодня развиваться, чтобы в ближайшем будущем на их основе были созданы средства индивидуальной и коллективной защиты, а также средства специальной обработки и индикации, отвечающие современным требованиям к новым защитным материалам.

Заключение

Проведенный анализ созданных современных новых защитных материалов, пакетов материалов и тканей, используемых в фильтрующих средствах защиты, показал, что независимо от способа получения таких защитных материалов, на основе активного угля или сорбентов, их общим существенным недостатком является возможность десорбции токсичных веществ. Кроме этого также существует ограниченность защитных свойств сорбционной емко-

стью активного угля (углеродных волокон) и, как следствие, ограниченность по длительности периода времени, в течение которого гарантируется отсутствие паров токсичного химиката за слоем защитного материала. Этот период времени, как правило, не превышает 24 ч.

Оценка современных новых защитных материалов, тканей и фильтров, используемых в фильтрующих средствах защиты, показала, что в ближайшее десятилетие на снабжение вооруженных сил зарубежных государств могут поступить созданные на основе достижений новых технологий средства защиты кожи и органов дыхания с высокими защитными и эргономическими характеристиками, в полной мере отвечающие современным требованиям военных ведомств.

Основываясь на данных по разработке новых защитных материалов, полученных электропрядением и нанесением наночастиц металлов и их окислов можно констатировать, что в перспективе технология электропрядения, как сама по себе, так и в комбинации с нанотехнологиями, позволит создать широкий спектр материалов с различными свойствами, в том числе противоаэрозольными, дегазирующими, индицирующими и антимикробными и т. д.

Анализ работ по изучению МОК, выполненных за последнее время, выявил, что наибольшего внимания в исследованиях по оценке применимости МОК в целях РХБ защиты (дегазация, индикация ОВ, средства индивидуальной защиты, очистка воды) заслуживают внимания, особенно на основе циркония, NU-1000, UiO-66.

Следует отметить, что большинство выявленных к настоящему времени эффектов в области нанотехнологий применительно к материалам СИЗ получено только в лабораторных условиях. При внедрении в реальные образцы одной из главных становится проблема закрепления наночастиц. Кроме того, во многих работах указывается на необходимость оценки влияния наноматериалов на здоровье человека, в связи с тем, что многие из них приобретают или усиливают свои физиологически-активные свойства из-за наноразмеров. Поэтому даже

при высоком потенциале свойств наночастиц и успешном их внедрении в ткани СИЗ, применение их возможно только в перспективе после проведения дополнительных исследований и уточнений.

Для обоснования и выбора конструкции эффективного фильтрующе-сорбирующего фермент содержащего «самоочищающегося» (самодегазирующегося) материала, который мог быть использован в средствах индивидуальной и коллективной защиты, необходимо также проведение дополнительных исследований, но уже с готовыми изделиями индивидуальной и коллективной защиты от воздействия сильнодействующих ядовитых и отравляющих фосфорорганических веществ.

Выбор химико-биологических биокаталитических технологий, по созданию фильтрующе-сорбирующих «самоочищающихся» (самодегазирующихся), антимикробных материалов для средств индивидуальной защиты требует также более детального изучения процессов взаимодействия (синергизма или антагонизма) наночастиц металлов, обеспечивающих антимикробные свойства материалам, и наноразмерных ферментных полиэлектrolитных комплексов, гарантирующих материалам биокаталитические и «самоочищающиеся» (самодегазирующиеся) свойства, обеспечивающих каталитический гидролиз ряда высокотоксичных и токсичных соединений, токсинов и продуктов их деструкции, который не изучен в мире до сих пор.

Поэтому, можно заключить, что в ближайшем будущем в интересах Вооруженных Сил, системы на основе ферментов могут быть приняты на снабжение в перспективе только в качестве средств специальной обработки и индикации ОВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-17069).

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 двойное рецензирование двумя рецензентами, специалистами в данной области. Рецензии находятся в редакции журнала.

Список источников

1. Ellison D. Hank. Handbook of Chemical and Biological Warfare Agents (Second ed.), CRC Press, 2008.
2. Khalil E. A technical overview on protective clothing against chemical hazards // AASCIT J. Chem. 2015. V. 2. P. 67–76. <https://doi.org/10.6084/M9.FIGSHARE.1435935>
3. Duncan S. Functional materials for CB protection against the asymmetric threat. Head/Soldier and Systems Protection Group Chemical and Biological Defence Section DRDC Suffield Defence R&D Canada. 2006. <https://ndiastorage.blob.core.usgovcloudapi.net/ndia/2006/cbip/duncan.pdf> (дата обращения: 19.12.2018).
4. Future Soldier 2030 Initiative; US Army Natick Soldier Research, Development and Engineering Centre. 2009.
5. Slotter L. Overview of nanotechnology & nanomanufacturing within the Department of defense // American Vacuum Society International Symposium and Exhibition Baltimore, Maryland. USA. 2014. <https://avs.org/AVS/files/d3/d388692a-70b1-472d-bec6-44df3b06126e.pdf> (дата обращения: 14.05.2018).
6. Tomar S. Nanotechnology: the emerging field for future military applications. IDSA Monograph Series No. 48. 2015.
7. Snakes and ladders – Brazil's COBRA future soldier programme. 2014. <http://www.defence-and-security.com/features/featuresnakes-and-ladders-brazils-cobra-4483929/>.
8. Патент РФ № 2281798 (2006).
9. Патент РФ № 281800 (2006).
10. Патент США № 6403653 (2002).
11. Патент США № 6410603 (2003).
12. Царев Л. Разработки новых средств индивидуальной защиты в интересах Сухопутных войск США // Зарубежное военное обозрение. 2013. № 8. С. 51–54.
13. Борисов А. Развитие средств индивидуальной защиты кожи фильтрующего типа в ведущих зарубежных странах // Зарубежное военное обозрение. 2016. № 9. С. 52–55.
14. Калиничев Б. Совершенствование экипировки военнослужащих в ведущих странах мира // Зарубежное военное обозрение. 2007. № 5. С. 30–36.
15. Tripathi K., Singh V.V., Sathe M. et al. Activated carbon fabric: an adsorbent material for chemical protective clothing Nagesh// Defence Sci. J. 2018. V. 68. № 1. P. 83–90. <https://doi.org/10.14429/dsj.68.11734>
16. Medical aspects of Chemical Warfare / Eds. Tuorinsky S.D., Lenhart M.K. Walter Reed Army Medical Center. Washington. 2008.
17. Tyvek® and Tychem®. Protective Clothing. Technical Handbook. 2005.
18. Патент США № 8266726B2 (2007).
19. Catalog. O'CPU® Chemical Protective Undergarment. <https://www.ouvry.com/en/produit/ocpu-chemical-protective-undergarment/> (дата обращения: 21.06.2019).
20. Army, marine corps, navy, air force; multiservice tactics, techniques, and procedures for nuclear, biological, and chemical (NBC) protection. FM 3-11.4 (FM 3-4). 2003.
21. Future Chemical/Biological Ensemble Ground Soldier System (FCBE-GSS) Technology Demonstration. Natick Soldier Research. Development & Engineering Centre. 2011. <https://ru.scribd.com/document/168831050/Future-Chemical-Biological-Ensemble-Ground-Soldier-System-DTIC> (дата обращения: 21.06.2019).
22. Arnol A. Undurchdringlich & unsichtbar «Schutz vor chemie und biologie visueller Schutz». Blücher Gruppe. Germany. 2010.
23. Сайфутдинова И.Ф. Разработка текстильного материала с мембранным слоем для изготовления защитной одежды. Дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2014.
24. Martini S. Clothing and protection in the Norwegian soldier modernisation program Normans. FFI. Principal Scientist. 2004.
25. Boopathi M., Singh B., Vijayaraghavan R. A review on NBC body protective clothing // Open Textile J. 2008. № 1. P. 1–8.
26. Boyé P. NBC Protective Suit Tompadef Model. Air-Permeable NBC Protective Suit/Overall. Shalon Chemical Ind. Ltd <http://www.shalon.co.il/WEB/8888/NSF/Web/1114/shalon%20prospect%20suit-2.pdf> (дата обращения: 21.06.2019).
27. Li H., Yang W. Electrospinning technology in non-woven fabric manufacturing // Non-woven Fabrics / Ed. Han-Yong Jeon. IntechOpen, 2016. <https://doi.org/10.5772/62200>.
28. Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites // Composites Sci. Technology. 2003. V. 63. № 15. P. 2223–2253.
29. Mirjalili M., Zohoori S. Review for application of electrospinning and electrospun nanofibers technology in textile industry // J. Nanostructure in Chemistry. 2016. V. 6. № 3. P. 207–213.
30. Graham K., Gogins M. Incorporation of electrospun nanofibers into functional structures // INJ Summer. 2004. P. 21–27.
31. Walker J., Schreuder-Gibson H., Yeomans W. et al. Development of self-detoxifying materials for chemical protective clothing // Proc. Joint Service Scientific Conf on Chemical and Biological Defense Research. Nov 19–21, 2002.
32. Thilagavathi G., Raja A.S.M., Kannaian T. Nanotechnology and protective clothing for defence personnel // Defence Sci. J. 2008. V. 58. № 4. P. 451–459.
33. Štengl V., Štastný M., Janoš P. et al. From the decomposition of chemical warfare agents to the decontamination of cytostatics // Industrial Engineering Chemistry Research. 2018. V. 57. № 6. P. 2114–2122.
34. Senić Ž, Bauk S., Vitorović-Todorović M. et al. Application of TiO₂ nanoparticles for obtaining self-decontaminating smart textiles // Sci. Techn. Rev. 2011. V. 61. № 3-4. P. 63–72.

35. Ravishankar Rai V., Jamuna Bai A. Nanoparticles and their potential application as antimicrobials // *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances* / Ed. Méndez-Vilas A. FORMATEX. 2011. P. 197–209.
36. Gokarneshan N., Gopalakrishnan P.P., Jeyanthi B. Influence of nanofinishes on the antimicrobial properties of fabrics // *ISRN Nanomaterials*. 2012. Article ID193836. 8 p.
37. Rivero P.J., Urrutia A., Javier Goicoechea J., Aragua F.J. Nanomaterials for functional textiles and fibers // *Nanoscale Res. Lett.* 2015. V. 10. № 1. P. 501. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1195-6>
38. Марченко Л.А., Полуляхова Н.Н., Боковикова Т.Н., Новоселецкая О.В. Синтез неорганических сорбентов на основе гидроксидов и металлов их систем // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки*. 2005. № 1S (129). С. 54–62.
39. Аракелян И.А. Химзащитный материал на основе неуглеродных сорбентов для фильтрующей защитной одежды. Дис. ... канд. техн. наук. 2009. Казань.
40. Сомин В.А., Комарова Л.Ф. Использование природных материалов на основе бентонитовых глин и древесных опилок для очистки воды от соединений металла // *Ползуновский вестник*. 2009. № 3. С. 356–360.
41. Ефременко Е.Н., Завьялова Н.В., Гудков Д.А. и др. Экологически безопасная биodeградация реакционных масс, образующихся при уничтожении фосфорорганических отравляющих веществ // *Журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева*. 2010. Т. LIV, № 4. С. 19–24.
42. Фархутдинов Р.Х., Жилев Г.Г. О некоторых принципах создания СИЗК. Защитные фильтрующие материалы // *Рабочая одежда*. 2006. № 4. С. 35.
43. Патент РФ № 2388511 (2008).
44. Патент РФ № 2445605 (2010).
45. Патент Великобритании № 1476762 (2003).
46. Патент РФ № 2390592 (2008).
47. Патент РФ № 2330134 (2008).
48. Патент РФ № 2399700 (2010).
49. Патент РФ № 2469867 (2012).
50. Патент РФ № 2388608 (2010).
51. Патент РФ № 2469867 (2012).
52. Патент РФ № 2200603 (2003).
53. Фархутдинов Р.Х. Инновационные решения в области разработки СИЗ человека от последствий чрезвычайных ситуаций. 2012. <http://ntcspoisk.ru/innovacionnye-resheniya-v-oblasti-r> (дата обращения: 15.12.2018).
54. Шай Е.П., Комиссаров А.Н., Шай Ю.А. К вопросу изготовления перспективных химзащитных материалов методом печати: влияние компонентов печатной пасты на предельный объем адсорбционного пространства активного угля // *Российский химический журнал*. 2010. Т. 14. № 4. С. 116–119.
56. Lee Y.-R., Kim J., Ahn W.-S. Synthesis of metal-organic frameworks: a mini review // *Korean J. Chem. Eng.* 2013. V. 30. № 9. P. 1667–1680.
57. Soldier systems technology roadmap / Capstone report and action plan/Supporting the future soldier supporting Canadian industry. Government of Canada. <https://www.defenceandsecurity.ca/UserFiles/Uploads/publications/reports/files/document-10.pdf> (дата обращения: 25.12.2018).
58. Bobbitt N.S., Mendonca M.L., Howarth A.J. et al. Metal-organic frameworks for the removal of toxic industrial chemicals and chemical warfare agents // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 3357–3385.
59. Gutov O.V., Bury W., Gomez-Gualdron D.A. et al. A highly stable zirconium-based metal-organic framework material with high surface area and gas storage capacities // *Chemistry A European J.* 2014. V. 20. P. 12389–12393.
60. Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks // *Science*. 2013. V. 341. № 6149. P. 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
61. Project final report № 228604 Nanoporous metal-organic frameworks for production (nano MOF). FP7-NMP-2008-LARGE-2 Project's coordinator: Dr. Wulf Grählert, Fraunhofer IWS. (01/06/2009 – 30/05/2013). <https://cordis.europa.eu/docs/results/228604/final1-nanomof-final-report-final.pdf> (дата обращения: 25.12.2018).
62. Патент США № 8647419B2 (2014).
63. Howarth A.J., Liu Y., Li P. et al. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks // *Nat. Rev. Mater.* 2016. V. 1. P. 15018.
64. De Coste J.B., Peterson G.W. Metal-organic frameworks for air purification of toxic chemicals // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. № 11. P. 5695–5727.
65. Planas N., Mondloch J.E., Tussupbayev S. et al. Defining the proton topology of the Zr6-based metal-organic framework NU-1000 // *J. Phys. Lett.* 2014. V. 5. P. 3716–3723.
66. López-Maya E., Montoro C., Rodríguez-Albelo L.M. et al. Textile/metal-organic-framework composites as self-detoxifying filters for chemical-warfare agents // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2015. V. 54. № 23. P. 6790–6794.
67. Moon S.-Y., Liu Y., Hupp J.T., Farha O.K. Instantaneous hydrolysis of nerve-agent simulants with a six-connected zirconium-based metal-organic framework // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2015. V. 54. № 23. P. 6795–6799.
68. Vemuri R.S., Armatas P.D., Bontha J.R. et al. An overview of detection and neutralization of chemical warfare agents using metal organic frameworks // *J. Bioterror Biodef.* 2015. V. 6. № 3. <https://doi.org/10.4172/2157-2526.1000137>
69. Mondloch J.E., Katz M.J., Isley III W.C. et al. Destruction of chemical warfare agents using metal-organic frameworks // *Nature Materials*. 2015. V. 14. P. 12–516.
70. Liang H., Yao A., Jiao X. et al. Fast and sustained degradation of chemical warfare agent simulants using flexible self-supported metal-organic framework filters // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. № 24. P. 20396–20403.

71. Liu Y., Howarth A.J., Hupp J.T., Farha O.K. Selective photooxidation of a mustard-gas simulant catalysed by a porphyrinic metal-organic framework // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015. V. 54. № 31. P. 9001–9005. <https://doi.org/10.1002/anie.201503741>
72. Øien-Ødegaard S. Preparation, structure and reactivity of functionalized zirconium metal-organic frameworks. Dissert. Ph.D., Oslo. Norway. 2016. <https://doi.org/10.1055/s-0034-1381039>
73. Gil-San-Millan R., López-Maya E., Hall M. et al. Chemical warfare agents detoxification properties of zirconium metal-organic frameworks by synergistic incorporation of nucleophilic and basic sites // *CS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. № 28. P. 23967–23973.
74. Патент США 9623404B2 (2017).
75. Stassen I., Bueken B., Reinsch H. et al. Towards metal-organic framework based field effect chemical sensors: UiO-66-NH₂ for nerve agent detection // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. № 9. P. 5827–5832. <https://doi.org/10.1039/C6SC00987E>.
76. Silva P., Vilela S.M.F., Tome J.P.C., Paz F.A. A multifunctional metal-organic frameworks: from academia to industrial applications // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 6774–6803.
77. Dias E.M., Petit C. Towards the use of metal-organic frameworks for water reuse. A review of the recent advances in the field of organic pollutants removal and degradation and the next steps in the field // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. № 45. P. 22484–22506.
78. Tomar S. Nanotechnology the emerging field for future military applications. IDSA 2015, Monograph Series № 48.
79. Czerwinska M. Military nanomaterial's applications // *Chemic*. 2014. V. 68. P. 536–543.
80. Ahmeda T., Imdad S., Yaldram K. et al. Emerging nanotechnology-based methods for water purification: a review // *Desalination Water Treatment*. 2013. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.801789>
81. Alongi J., Tata J., Carosio F. et al. A comparative analysis of nanoparticle adsorption as fire-protection approach for fabrics // *Polymers*. 2015. V. 7. № 1. P. 47–68.
82. Bhuiyan M.A.R., Wang L., Shaid A. et al. Advances and applications of chemical protective clothing system // *J. Industrial Textiles*. 2019. V. 49. № 1. P. 97–138. <https://doi.org/10.1177/1528083718779426>
83. Ramaratnam K., Iyer S.K., Kinnan M.K. et al. Ultrahydrophobic textiles using nanoparticles: lotus approach // *J. Engineered Fibers Fabrics*. 2008. V. 3. № 4. <https://doi.org/10.1177/155892500800300402>
84. Qi K., Wang X., Xin J.H. Photocatalytic self-cleaning textiles based on nanocrystalline titanium dioxide // *Textile Research J.* 2011. V. 81. № 1. P. 101–110.
85. Ugur S., Merih Sarıusık M., Aktas H. The fabrication of nanocomposite thin films with TiO₂ nanoparticles by the layer-by-layer deposition method for multifunctional cotton fabrics // *Nanotechnology*. 2010. V. 21. № 32. P. 325603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/32/325603>
86. Chen L. New generation of electrospun textiles for chemical and biological protection and air filtration. Massachusetts Institute of Technology. Massachusetts, 2009.
87. Navale G.R., Late D.J., Shinde S.S. Antimicrobial activity of ZnO nanoparticles against pathogenic bacteria and fungi // *JSM Nanotechnol Nanomed*. 2015. V. 3. P. 1033.
88. Pei Z., Ma X., Ding P. et al. Study of a QCM dimethyl methylphosphonate sensor based on a ZnO-modified nanowire-structured manganese dioxide film // *Sensors (Basel)*. 2010. V. 10. № 9. P. 8275–8290.
89. Jones N., Ray B., Ranjit K.T., Manna A.C. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms // *FEMS Microbial. Lett.* 2008. V. 279. № 1. P. 71–76. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.01012.x>
90. Smiechowicz E., Niecraszewicz B., Kulpinski P., Dzitko K. Antibacterial composite cellulose fibers modified with silver nanoparticles and nanosilica // *Cellulose*. 2018. V. 25. P. 3499–3517. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1796-1>
91. Gold K., Slay B., Knachstedt M., Gaharwar A.K. Antimicrobial activity of metal and metal-oxide based nanoparticles // *Adv. Therap.* 2018. V. 1. № 3. P. 1100033. <https://doi.org/10.1002/adtp.201700033>
92. Xie Y., He Y., Irwin P.L., Jin T., Shi X. Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni* // *Appl. Environ. Microbiol.* 2011. V. 77. № 7. P. 2325–2331. <https://doi.org/10.1128/AEM.02149-10>
93. Патент США 7534453B1 (2009).
94. Щербakov A.Б., Жолобач Н.М., Иванов В.К. и др. Наноматериалы на основе диоксида церия; свойства и перспективы использования в биологии и медицине // *Биотехнология*. 2011. Т. 4. № 1. С. 9–28.
95. Ravikumar S., Gokulakrishnan R. The inhibitory effect of metal oxide nanoparticles against poultry pathogens // *Int. J. Pharm. Sci. Drug Res.* 2012. V. 4. P. 157–159.
96. Gordon W.O. Metal oxide nanoparticles: optical properties and interaction with chemical warfare agent simulants. Dis. Ph.D. Blacksburg, Virginia, USA. 2006.
97. Khanna V.K. Nanoparticle-based sensors // *Defence Sci. J.* 2008. V. 58. № 5. P. 608–616.
98. Teng V., Bakardjieva S., Murafo N., Opluštil F. Zirconium doped titania: destruction of warfare agents and photocatalytic degradation of Orange 2 dye // *Open Process Chem. J.* 2008. V. 1. P. 1–7.
99. Doskocz N., Załęska-Radziwiłł M. Effects of zirconium oxide nanoparticles on bacterial growth // *PhD Interdisciplinary J.* 2015. P. 161–166.
100. Kim S., Ying W.B., Jung H. et al. Zirconium hydroxide-coated nanofiber mats for nerve agent decontamination // *Chem. Asian J.* 2017. V. 12. № 6. P. 698–705. <https://doi.org/10.1002/asia.201601729>.
101. Almjashveva O.V., Garabadzhiu A.V., Kozina Yu.V. et al. Biological effect of zirconium dioxide based nanoparticles // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2017. V. 8. № 3. P. 391–396. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-3-391-396>

102. Bakardjieva S., Šubrt J., Štengl V. et al. Magnesium oxide nanoparticles as destructive sorbent for toxic agents // *Microscopy Microanalysis*. 2004. V. 10. P. 476–477.
103. Sundrarajan M., Suresh J., Gandhi R.R. A comparative study on antibacterial properties of MgO nanoparticles prepared under different calcination temperature // *Digest J. Nanomaterials Biostructures*. 2012. V. 7. № 3. P. 983–989.
104. Tang Z.-X., Lv B.-F. MgO nanoparticles as antibacterial agent: preparation and activity // *Brazilian J. Chem. Engineering*. 2014. V. 31. № 3. P. 591–601.
105. Behera S.S., Patra J.K., Pramanik K. et al. Characterization and evaluation of antibacterial activities of chemically synthesized iron oxide nanoparticles // *World J. Nano Sci. Engineering*. 2012. V. 2. P. 196–200.
106. Зейналов О.А., Комбарова С.П., Багров Д.В. и др. О влиянии наночастиц оксидов металлов на физиологию живых организмов // *Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии*. 2016. Т. 14. № 3. С. 24–33.
107. Yang Y.C., Baker J.A., Ward J.R. Decontamination of chemical warfare agents // *J. Chem. Rev.* 1992. V. 92. P. 1729–1743.
108. Ramaseshan R., Sundarajan S., Liu Y. et al. Functionalized polymer nanofibre membranes for protection from chemical warfare stimulants // *J. Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 2947–2953.
109. Lee Y., Chadha S., Riecker A. et al. Dynamic nanocomposite self-deactivating fabrics for the individual and collective protection. DTIC OAI Technical Report № ADA481575. Waltham, MA: Foster-Miller Inc., 2006. P. 9.
110. Ефременко Е.Н., Варфоломеев С.Д. Ферменты деструкции фосфорорганических нейротоксинов // *Успехи биол. химии*. 2004. Т. 44. С. 307–340.
111. Ефременко Е.Н., Сергеева В.С. Органофосфатгидролаза – фермент, катализирующий деградацию фосфорсодержащих отравляющих веществ и пестицидов // *Известия АН. Серия химическая*. 2001. Т. 10. С. 1743–1749.
112. Le Jeune K.E., Dravis B.C., Yang F. et al. Fighting nerve agent chemical weapons with enzyme technology // *J. Ann. N.Y. Acad. Science*. 1998. V. 864. P. 153–170.
113. Lyagin I., Efremenko E. Theoretical evaluation of suspected enzymatic hydrolysis of novichok agents // *Catalysis Commun.* 2019. V. 120. P. 91–94. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.11.019>
114. Lyagin I.V., Andrianova M.S., Efremenko E.N. Extensive hydrolysis of phosphonates as unexpected behaviour of the known His₆-organophosphorus hydrolase // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2016. V. 100. № 13 P. 5829–5838. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7407-x>
115. Le Jeune K.E., Wild J.R., Russel A.J. Nerve agents degraded by enzymatic foams // *Nature*. 1998. V. 395. № 6697. P. 27–28.
116. Le Jeune K.E., Russell A.J. Biocatalytic nerve agent detoxification in fire fighting foams // *J. Biotechnol. Bioeng.* 1999. V. 62. № 6. P. 659–665.
117. Efremenko E.N., Lyagin I.V., Klyachko N.L. et al. A simple and highly effective catalytic nanozyme scavenger for organophosphorus neurotoxins // *J. Control. Release*. 2017. V. 247. P. 175–181.
118. Kolakowski J.E., De Frank J.J., Harvey S.P. et al. Enzymatic hydrolysis of the chemical warfare agent Vx and its neurotoxic analogues by organophosphorus hydrolase // *J. Biocatal. Biotrans.* 1997. V. 15. P. 297–312.
119. Патент США № 6642037 (2003).
120. Le Jeune K.E., Mesiano A.J., Bover S.B. et al. Dramatically stabilized phosphotriesterase-polymers for nerve agent degradation // *J. Biotechn. Bioengin.* 1997. V. 54. P. 105–114.
121. Efremenko E., Lyagin I., Gudkov D. et al. Immobilized biocatalysts for detoxification of neurotoxic organophosphorus compounds // *J. Biocatal. Biotransfor.* 2007. V. 25. № 2–4. P. 359–364.
122. Caldwell S.R., Raushel F.M. Detoxification of organophosphate pesticides using a nylon based immobilized phosphotriesterase from *Pseudomonas diminuta* // *J. Appl. Biochem. Biotechnol.* 1991. V. 31. P. 59–72.
123. Caldwell S.R., Raushel F.M. Detoxification of organophosphate pesticides using an immobilized phosphotriesterase from *Pseudomonas diminuta* // *J. Biotechnol. Bioengin.* 1991. V. 37. P. 103–109.
124. Gill I., Ballesteros A. Degradation of organophosphorus nerve agents by enzyme-polymer nanocomposites: efficient biocatalytic materials for personal protection and large-scale detoxification // *J. Biotechn. Bioengin.* 2000. V. 70. № 4. P. 400–410.
125. Патент WO 2004/112482 (2004).
126. Патент РФ № 2330717 (2008).
127. McDaniel C.S., McDaniel J., Wales M.E., Wild J.R. Enzyme-based additives for paints and coatings // *Progress in Organic Coatings*. 2006. V. 55. № 2. P. 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.09.013>
128. Efremenko E., Peregudov A., Kildeeva N., et al. New enzymatic immobilized biocatalysts for detoxification of organophosphorus compounds // *Biocatal. Biotransform.* 2005. V. 23. № 2. P. 103–108.
129. Вотчицева Ю.А., Ефременко Е.Н., Алиев Т.К., Варфоломеев С.Д. Свойства гексагистидинсодержащей органофосфатгидролазы // *Биохимия*. 2006. Т. 76. № 2. С. 216–222.
130. Гудков Д.А., Вотчицева Ю.А., Ефременко Е.Н. Гидролиз параоксона, катализируемый органофосфатгидролазой, содержащей полигистидиновую последовательность на С-конце молекулы белка // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2006. Т. 47. № 1. С. 15–20.
131. Lyagin I.V., Efremenko E.N. Biomolecular engineering of biocatalysts hydrolyzing neurotoxic organophosphates // *Biochimie*. 2018. V. 144. P. 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2017.10.023>
132. Ефременко Е.Н., Лягин И.В., Завьялов В.В. и др. Разрыв С-Р связи в фосфонатах под действием ферментных биокатализаторов // *Теоретическая и прикладная экология*. 2015. № 3. С. 47–54.

133. Ефременко Е.Н., Лягин И.В., Завьялов В.В. и др. Ферменты в технологии уничтожения фосфорорганических веществ // Российский химический журнал. 2007. LI, № 2. С. 24–29.

134. Efremenko E., Votchitseva Y., Plieva F. et al. Purification of His6-organophosphate hydrolase using monolithic supermacroporous polyacrylamide cryogels developed for immobilized metal affinity chromatography // Appl. Microb. Biotech. 2006. V. 70. № 5. P. 558–563.

135. Патент РФ № 2615176 (2017).

136. Ефременко Е.Н., Лягин И.В., Гудков Д.А. и др. Имобилизованные биокатализаторы на основе органофосфатгидролазы в процессах разложения фосфорорганических отравляющих веществ // Теоретическая и прикладная экология. 2011. № 4. С. 26–31.

137. Филимонов И.В., Янковская А.А., Кужелко С.В. и др. Исследования в сфере перспективного использования химико-биологических и медицинских биокаталитических технологий в интересах Вооруженных Сил // Вестник войск РХБ защиты. 2018. Т. 2. № 2. С. 18–50.

138. Антипов В.Б., Завьялова Н.В., Ефременко Е.Н. и др. Перспективы использования нанотехнологий в интересах Вооруженных Сил // Докл. Академии военных наук. АВН Поволжское отделение, Военный институт внутренних войск МВД России. 2016. № 4 (68). С. 82–89.

139. Ефременко Е.Н., Лягин И.В., Сенько О.В. и др. Имобилизованные гетерогенные биокатализаторы для разложения С-Р связи в продуктах уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ // Вестник РУДН. Серия. Экология и безопасность жизнедеятельности. 2011. № 1. С. 61–66.

140. Prokop Z., Koudelakova T., Bidmanova S., Damborský J. Enzymes for detection and decontamination of chemical warfare agents // RSC Catalysis Series, Chapter 18, 2018, P. 539–565. <https://doi.org/10.1039/9781788010450-00539>

141. Masson P., Rochu D. Catalytic bioscavengers against toxic esters, an alternative approach for prophylaxis and treatments of poisonings // Acta Naturae. 2009. № 1. P. 68–78.

Об авторах

Федеральное государственное бюджетное учреждение «27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации, 105005, г. Москва, Бригадирский переулок, д. 13.

Завьялов Василий Владимирович. Научный руководитель диссертации на соискание ученой степени канд. хим. наук С.В. Кужелко. Канд. хим. наук, проф. акад. АВН.

Кужелко Сергей Владимирович. Старший офицер отдела.

Завьялова Наталья Васильевна. Главный научный сотрудник, д-р биол. наук, проф. акад. АВН.

Таранченко Юрий Федорович. Научный сотрудник отдела, канд. хим. наук, снс.

Ковтун Виктор Александрович. Начальник центра, канд. хим. наук, доцент.

Холстов Виктор Иванович. Член дисс. совета на базе 27 НЦ МО РФ, д-р хим. наук, проф., почетный химик РФ, академик РАЕН и АВН, член-кор. РАН.

Сластилова Любовь Михайловна. Младший научный сотрудник отдела.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119234, г. Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 3.

Ефременко Елена Николаевна. Зав. лабораторией, д-р биол. наук, проф.

ОАО «Корпорация «Росхимзащита», 392680, Российская Федерация, г. Тамбов, Моршанское шоссе, д. 19.

Синькелев Александр Петрович. Заместитель директора обособленного структурного подразделения, канд. техн. наук, доцент.

Контактная информация для всех авторов: 27nc_1@mil.ru
Контактное лицо: Завьялова Наталья Васильевна; 27nc_1@mil.ru

Modern Directions of Creating New Protective Materials and Tissues for Means of Individual and Collective Protection against Toxic Chemicals and Pathogenic Microorganisms

V.V. Zavialov¹, S.V. Kujelko¹, N.V. Zavialova¹, V.A. Kovtun¹, V.I. Kholstov¹,
Yu.F. Taranchenko¹, L.M. Slastilova¹, E.N. Efremenko², A.P. Sin'keliov³

¹*Federal State Budgetary Establishment «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Brigadirskii Lane 13, Moscow 105005, Russian Federation*

²*Faculty of Chemistry, The M.V. Lomonosov Moscow State University, Lenin's Hill, 1/3, Moscow, 119991, Russian Federation*

³*«Roshimzaschita» Corporation, Morshanskoe Avenue 19, Tambov City 392680, Russian Federation*

The purpose of this work is to identify technologies of the production of materials and fabrics that provide protection against toxic chemicals and pathogens for the development of personal and collective protective equipment. These materials and tissues should have specific properties of «self-cleaning» (self-degassing). The article is dedicated to the consideration of the results of the use of new protective materials and fabrics during the creation of modern filtering and sorbing protective equipment of the «soldier of the future». It is shown in the article, that regardless of the method of producing protective materials on the basis of activated carbon or sorbents, they do not possess the «self-cleaning» properties. Their common significant drawback is the possibility of desorption of toxic substances. In addition, there is also a limitation of their protective properties by the sorption capacity of activated carbon (carbon fibers). As a result, the absence of toxic vapors behind the layer of protective material can be guaranteed for a limited period of time. As a rule, this period of time does not exceed 24. In the nearest future the electrospinning technology, used to obtain filtering fabrics, will create a wide range of materials with various properties, including anti-aerosol, degassing, antimicrobial, etc. The metal organic frameworks (MOFs) based on zirconium, NU-1000, UiO-66, seem to be the most attractive among the MOFs for the creation of means of degassing and indication of toxic agents. The analysis of data obtained in the field of creation of filtering and sorbing «self-cleaning» (self-degassing) materials for personal protective equipment showed that these materials can acquire such properties due to their functionalization while using nanosized metal-containing particles with antibacterial properties, as well as enzymes that catalyze hydrolysis of certain highly toxic compounds and their degradation products.

Keywords: biocatalytic technologies, enzymes; protective materials and tissues; protective materials with antibacterial and antitoxic effects; organometallic frame structures; nanotechnologies; personal and collective protective equipment; means of special processing and indication; filtering-sorbing «self-cleaning» («self-degassing») material.

For citation: Zavialov V.V., Kujelko S.V., Zavialova N.V., Kovtun V.A., Kholstov V.I., Taranchenko Yu.F., Slastilova L.M., Efremenko E.N., Sin'keliov A.P. Modern Directions of Creating New Protective Materials and Tissues For Means of Individual and Collective Protection Against Toxic Chemicals and Pathogenic Microorganisms // *Journal of NBC Protection Corps*. 2019. V. 3. № 3. P. 217–254. <https://doi.org/10.358.25/2587-5728-2019-3-3-217-254>

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. Ellison D. Hank. Handbook of Chemical and Biological Warfare Agents (Second ed.), CRC Press, 2008.
2. Khalil E. A technical overview on protective clothing against chemical hazards // AASCIT J. Chem. 2015. V. 2. P. 67–76. <https://doi.org/10.6084/M9.FIGSHARE.1435935>
3. Duncan S. Functional materials for CB protection against the asymmetric threat. Head/Soldier and Systems Protection Group Chemical and Biological Defence Section DRDC Suffield Defence R&D Canada. 2006. <https://ndiastorage.blob.core.usgovcloudapi.net/ndia/2006/cbip/duncan.pdf>.
4. Future Soldier 2030 Initiative; US Army Natick Soldier Research, Development and Engineering Centre. 2009.
5. Slotter L. Overview of nanotechnology & nanomanufacturing within the Department of defense // American Vacuum Society International Symposium and Exhibition Baltimore, Maryland, USA. 2014. <https://avs.org/AVS/files/d3/d388692a-70b1-472d-bec6-44df3b06126e.pdf>.
6. Tomar S. Nanotechnology: the emerging field for future military applications. IDSA Monograph Series No. 48. 2015.
7. Snakes and ladders – Brazil's COBRA future soldier programme. 2014. <http://www.defence-andsecurity.com/features/features-snakes-and-ladders-brazils-cobra-4483929/>.
8. Patent RF № 2281798 (2006) (in Russian).
9. Patent RF № 281800 (2006) (in Russian).
10. US Patent № 6403653 (2002).
11. US Patent № 6410603 (2003).
12. Tsarev L. The development of new personal protective equipment for the US Land Forces // Foreign Military Review. 2013. № 8. P. 51–54 (in Russian).
13. Borisov A. The development of personal protective equipment of skin in the leading world countries // Foreign Military Review. 2016. № 9. P. 52–55 (in Russian).
14. Kalinichev B. The improvement of military equipment in the leading world countries // Foreign Military Review. 2007. № 5. P. 30–36 (in Russian).
15. Tripathi K., Singh V.V., Sathe M. et al. Activated carbon fabric: an adsorbent material for chemical protective clothing Nagesh // Defence Sci. J. 2018. V. 68. № 1. P. 83–90. <https://doi.org/10.14429/dsj.68.11734>
16. Medical aspects of Chemical Warfare / Eds. Tuorinsky S.D., Lenhart M.K. Walter Reed Army Medical Center. Washington. 2008.
17. Tyvek® and Tychem®. Protective Clothing. Technical Handbook. 2005.
18. US Patent № 8266726B2 (2007).
19. Catalog. O'CPU® Chemical Protective Undergarment. <https://www.ouvry.com/en/produit/ocpu-chemical-protective-undergarment/>.
20. Army, marine corps, navy, air force; multiservice tactics, techniques, and procedures for nuclear, biological, and chemical (NBC) protection. FM 3-11.4 (FM 3-4). 2003.
21. Future Chemical/Biological Ensemble Ground Soldier System (FCBE-GSS) Technology Demonstration. Natick Soldier Research, Development & Engineering Centre. 2011. <https://ru.scribd.com/document/168831050/Future-Chemical-Biological-Ensemble-Ground-Soldier-System-DTIC>.
22. Arnol A. Undurchdringlich & unsichtbar «Schutz vor chemie und biologie visueller Schutz». Blücher Gruppe. Germany. 2010.
23. Saifutdinova I.F. The development of textile material with membrane layout for protective clothing... Cand. Diss. Techn. Sciences. Kazan, 2014 (in Russian).
24. Martini S. Clothing and protection in the Norwegian soldier modernisation program Normans. FFI. Principal Scientist. 2004.
25. Boopathi M., Singh B., Vijayaraghavan R. A review on NBC body protective clothing // Open Textile J. 2008. № 1. P. 1–8.
26. Boyé P. NBC Protective Suit Tompadef Model. Air-Permeable NBC Protective Suit/Overall. Shalon Chemical Ind. Ltd <http://www.shalon.co.il/WEB/8888/NSF/Web/1114/shalon%20prospect%20suit-2.pdf>.
27. Li H., Yang W. Electrospinning technology in non-woven fabric manufacturing // Non-woven Fabrics / Ed. Han-Yong Jeon. IntechOpen, 2016. <https://doi.org/10.5772/62200>.
28. Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites // Composites Sci. Technology. 2003. V. 63. № 15. P. 2223–2253.
29. Mirjalili M., Zohoori S. Review for application of electrospinning and electrospun nanofibers technology in textile industry // J. Nanostructure in Chemistry. 2016. V. 6. № 3. P. 207–213.
30. Graham K., Gogins M. Incorporation of electrospun nanofibers into functional structures // INJ Summer. 2004. P. 21–27.
31. Walker J., Schreuder-Gibson H., Yeomans W. et al. Development of self-detoxifying materials for chemical protective clothing // Proc. Joint Service Scientific Conf on Chemical and Biological Defense Research. Nov 19–21, 2002.
32. Thilagavathi G., Raja A.S.M., Kannaian T. Nanotechnology and protective clothing for defence personnel // Defence Sci. J. 2008. V. 58. № 4. P. 451–459.
33. Štengl V., Štátný M., Janoš P. et al. From the decomposition of chemical warfare agents to the decontamination of cytostatics // Industrial Engineering Chemistry Research. 2018. V. 57. № 6. P. 2114–2122.
34. Senić Ž., Bauk S., Vitorović-Todorović M. et al. Application of TiO₂ nanoparticles for obtaining self-decontaminating smart textiles // Sci. Techn. Rev. 2011. V. 61. № 3–4. P. 63–72.
35. Ravishankar Rai V., Jamuna Bai A. Nanoparticles and their potential application as antimicrobials // Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances / Ed. Méndez-Vilas A. FORMATEX. 2011. P. 197–209.
36. Gokarneshan N., Gopalakrishnan P.P., Jeyanthi B. Influence of nanofinishes on the antimicrobial properties of fabrics // ISRN Nanomaterials. 2012. Article ID193836. 8 p.
37. Rivero P.J., Urrutia A., Javier Goicoechea J., Aragua F.J. Nanomaterials for functional textiles and fibers

// Nanoscale Res. Lett. 2015. V. 10. № 1. P. 501. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1195-6>

38. Marchenko L.A., Polulyakhova N.N., Bokovikova T.N., Novoseletskaia O.V. Synthesis of inorganic sorbents on the basis of hydroxides and metals of their systems // Proceedings of higher educational institutions. North Caucasus region. Technical Sciences Series. 2005. № 1S (129). P. 54–62 (in Russian).

39. Arakelyan I.A. Chemical protective material on the basis of not carbon sorbents for the filtering protective clothes. Cand.Diss. Techn. Sciences. Kazan, 2009 (in Russian).

40. Somin V.A., Komarova L.F. Use of natural materials on the basis of bentonite clays and wood sawdust for the purification of water from metal compounds // Polzunov Bulletin. 2009. № 3. P. 356–360 (in Russian).

41. Ecologically safe biodegradation of the reactionary masses, formed during the destruction of organophosphorus toxic agents // Journal of D.I. Mendeleev Russian Chemistry Society. 2010. T. LIV, № 4. P. 19–24 (in Russian).

42. Farkhutdinov R.Kh., Zhilyaev G.G. Several principles of the elaboration of personal protective equipment of skin. The protective filtering materials // Working clothes. 2006. № 4. P. 35 (in Russian).

43. Patent RF № 2388511 (2008) (in Russian).

44. Patent RF № 2445605 (2010) (in Russian).

45. Great Britain Patent № 1476762 (2003).

46. Patent RF № 2390592 (2008) (in Russian).

47. Patent RF № 2330134 (2008) (in Russian).

48. Patent RF № 2399700 (2010) (in Russian).

49. Patent RF № 2469867 (2012) (in Russian).

50. Patent RF № 2388608 (2010) (in Russian).

51. Patent RF № 2469867 (2012) (in Russian).

52. Patent RF № 2200603 (2003) (in Russian).

53. Farkhutdinov R.Kh. Innovative solutions in the field of PPE development. 2012. <http://ntcpoisk.ru/innovacionnye-resheniya-v-oblasti-r>.

54. Shay E.P., Komissarov A.N., Shay Yu.A. Production of perspective chemical protective materials by a press method: influence of components of printing paste on the extreme volume of the adsorptive space of active coal // Russian chemical magazine. 2010. V. 14. № 4. P. 116–119 (in Russian).

56. Lee Y.-R., Kim J., Ahn W.-S. Synthesis of metalorganic frameworks: a mini review // Korean J. Chem. Eng. 2013. V. 30. № 9. P. 1667–1680. 57. Soldier systems technology roadmap / Capstone report and action plan/Supporting the future soldier supporting Canadian industry. Government of Canada. <https://www.defenceandsecurity.ca/UserFiles/Uploads/publications/reports/files/document-10.pdf>.

58. Bobbitt N.S., Mendonca M.L., Howarth A.J. et al. Metal–organic frameworks for the removal of toxic industrial chemicals and chemical warfare agents // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3357–3385.

59. Gutov O.V., Bury W., Gomez-Gualdrón D.A. et al. A highly stable zirconium-based metal-organic framework material with high surface area and gas storage capacities // Chemistry A European J. 2014. V. 20. P. 12389–12393.

60. Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi

O.M. The chemistry and applications of metalorganic frameworks // Science. 2013. V. 341. № 6149. P. 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>

61. Project final report № 228604 Nanoporous metalorganic frameworks for production (nano MOF). FP7-NMP-2008-LARGE-2 Project's coordinator: Dr. Wulf Grähler, Fraunhofer IWS. (01/06/2009 – 30/05/2013). <https://cordis.europa.eu/docs/results/228604/final1-nanomof-final-reportfinal.pdf>.

62. US Patent № 8647419B2 (2014).

63. Howarth A.J., Liu Y., Li P. et al. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks // Nat. Rev. Mater. 2016. V. 1. P. 15018.

64. De Coste J.B., Peterson G.W. Metal-organic frameworks for air purification of toxic chemicals // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 11. P. 5695–5727.

65. Planas N., Mondloch J.E., Tussupbayev S. et al. Defining the proton topology of the Zr6-based metal–organic framework NU-1000 // J. Phys. Lett. 2014. V. 5. P. 3716–3723.

66. López-Maya E., Montoro C., Rodríguez-Albelo L.M. et al. Textile/metal-organic-framework composites as self-detoxifying filters for chemical-warfare agents // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2015. V. 54. № 23. P. 6790–6794.

67. Moon S.-Y., Liu Y., Hupp J.T., Farha O.K. Instantaneous hydrolysis of nerve-agent simulants with a six-connected zirconium-based metal–organic framework // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2015. V. 54. № 23. P. 6795–6799.

68. Vemuri R.S., Armatis P.D., Bontha J.R. et al. An overview of detection and neutralization of chemical warfare agents using metal organic frameworks // J. Bioterror Biodef. 2015. V. 6. № 3. <https://doi.org/10.4172/2157-2526.1000137>

69. Mondloch J.E., Katz M.J., Isley III W.C. et al. Destruction of chemical warfare agents using metal–organic frameworks // Nature Materials. 2015. V. 14. P. 12–516.

70. Liang H., Yao A., Jiao X. et al. Fast and sustained degradation of chemical warfare agent simulants using flexible self-supported metal-organic framework filters // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 24. P. 20396–20403.

71. Liu Y., Howarth A.J., Hupp J.T., Farha O.K. Selective photooxidation of a mustard-gas simulant catalysed by a porphyrinic metal–organic framework // Angew. Chem. Int. Ed., 2015. V. 54. № 31. P. 9001–9005. <https://doi.org/10.1002/anie.201503741>

72. Øien-Ødegaard S. Preparation, structure and reactivity of functionalized zirconium metal-organic frameworks. Dissert. Ph.D., Oslo, Norway. 2016. <https://doi.org/10.1055/s-0034-1381039>

73. Gil-San-Millan R., López-Maya E., Hall M. et al. Chemical warfare agents detoxification properties of zirconium metal–organic frameworks by synergistic incorporation of nucleophilic and basic sites // CS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 28. P. 23967–23973.

74. US Patent 9623404B2 (2017).

75. Stassen I., Bueken B., Reinsch H. et al. Towards metal–organic framework based field effect chemical sensors: UiO-66-NH2 for nerve agent detection // Chem. Sci. 2016. V. 7. № 9. P. 5827–5832. <https://doi.org/10.1039/C6SC00987E>.

76. Silva P., Vilela S.M.F., Tome J.P.C., Paz F.A. A multifunctional metal–organic frameworks: from academia

to industrial applications // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 6774–6803.

77. Dias E.M., Petit C. Towards the use of metalorganic frameworks for water reuse. A review of the recent advances in the field of organic pollutants removal and degradation and the next steps in the field // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. № 45. P. 22484–22506.

78. Tomar S. Nanotechnology the emerging field for future military applications. IDSA 2015, Monograph Series № 48.

79. Czerwinska M. Military nanomaterial's applications // *Chemic*. 2014. V. 68. P. 536–543.

80. Ahmeda T., Imdad S., Yaldram K. et al. Emerging nanotechnology-based methods for water purification: a review // *Desalination Water Treatment*. 2013. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.801789>

81. Alongi J., Tata J., Carosio F. et al. A comparative analysis of nanoparticle adsorption as fire-protection approach for fabrics // *Polymers*. 2015. V. 7. № 1. P. 47–68.

82. Bhuiyan M.A.R., Wang L., Shaïd A. et al. Advances and applications of chemical protective clothing system // *J. Industrial Textiles*. 2019. V. 49. № 1. P. 97–138. <https://doi.org/10.1177/1528083718779426>

83. Ramaratnam K., Iyer S.K., Kinnan M.K. et al. Ultrahydrophobic textiles using nanoparticles: lotus approach // *J. Engineered Fibers Fabrics*. 2008. V. 3. № 4. <https://doi.org/10.1177/155892500800300402>

84. Qi K., Wang X., Xin J.H. Photocatalytic selfcleaning textiles based on nanocrystalline titanium dioxide // *Textile Research J*. 2011. V. 81. № 1. P. 101–110.

85. Ugur S., Merih Sarusik M., Aktas H. The fabrication of nanocomposite thin films with TiO₂ nanoparticles by the layer-by-layer deposition method for multifunctional cotton fabrics // *Nanotechnology*. 2010. V. 21. № 32. P. 325603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/32/325603>

86. Chen L. New generation of electrospun textiles for chemical and biological protection and air filtration. Massachusetts Institute of Technology. Massachusetts, 2009.

87. Navale G.R., Late D.J., Shinde S.S. Antimicrobial activity of ZnO nanoparticles against pathogenic bacteria and fungi // *JSM Nanotechnol Nanomed*. 2015. V. 3. P. 1033.

88. Pei Z., Ma X., Ding P. et al. Study of a QCM dimethyl methylphosphonate sensor based on a ZnO modified nanowire-structured manganese dioxide film // *Sensors (Basel)*. 2010. V. 10. № 9. P. 8275–8290.

89. Jones N., Ray B., Ranjit K.T., Manna A.C. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms // *FEMS Microbial. Lett*. 2008. V. 279. № 1. P. 71–76. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.01012.x>

90. Smiechowicz E., Niecraszewicz B., Kulpinski P., Dzitko K. Antibacterial composite cellulose fibers modified with silver nanoparticles and nanosilica // *Cellulose*. 2018. V. 25. P. 3499–3517. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1796-1>

91. Gold K., Slay B., Knachstedt M., Gaharwar A.K. Antimicrobial activity of metal and metal-oxide based nanoparticles // *Adv. Therap*. 2018. V. 1. № 3. P. 1100033. <https://doi.org/10.1002/adtp.201700033>

92. Xie Y., He Y., Irwin P.L., Jin T., Shi X. Antibacterial

activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni* // *Appl. Environ. Microbiol*. 2011. V. 77. № 7. P. 2325–2331. <https://doi.org/10.1128/AEM.02149-10>

93. US Patent 7534453B1 (2009).

94. Scherbakov A.B., Zholobak N.M., Ivanov V.K. et al. Nanomaterials on the basis of cerium dioxide; properties and the prospects of use in biology and medicine // *Biotechnology*. 2011. V. 4. № 1. P. 9–28 (in Russian).

95. Ravikumar S., Gokulakrishnan R. The inhibitory effect of metal oxide nanoparticles against poultry pathogens // *Int. J. Pharm. Sci. Drug Res*. 2012. V. 4. P. 157–159.

96. Gordon W.O. Metal oxide nanoparticles: optical properties and interaction with chemical warfare agent simulants. Dis. Ph.D. Blacksburg, Virginia, USA. 2006.

97. Khanna V.K. Nanoparticle-based sensors // *Defence Sci. J*. 2008. V. 58. № 5. P. 608–616.

98. Tengl V., Bakardjieva S., Murafa N., Opluštil F. Zirconium doped titania: destruction of warfare agents and photocatalytic degradation of Orange 2 dye // *Open Process Chem. J*. 2008. V. 1. P. 1–7.

99. Doskocz N., Załęska-Radziwiłł M. Effects of zirconium oxide nanoparticles on bacterial growth // *PhD Interdisciplinary J*. 2015. P. 161–166.

100. Kim S., Ying W.B., Jung H. et al. Zirconium hydroxide-coated nanofiber mats for nerve agent decontamination // *Chem. Asian J*. 2017. V. 12. № 6. P. 698–705. <https://doi.org/10.1002/asia.201601729>

101. Almjasheva O.V., Garabadzhiu A.V., Kozina Yu.V. et al. Biological effect of zirconium dioxide based nanoparticles // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2017. V. 8. № 3. P. 391–396. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-3-391-396>

102. Bakardjieva S., Šubrt J., Štengl V. et al. Magnesium oxide nanoparticles as destructive sorbent for toxic agents // *Microscopy Microanalysis*. 2004. V. 10. P. 476–477.

103. Sundrarajan M., Suresh J., Gandhi R.R. A comparative study on antibacterial properties of MgO nanoparticles prepared under different calcination temperature // *Digest J. Nanomaterials Biostructures*. 2012. V. 7. № 3. P. 983–989.

104. Tang Z.-X., Lv B.-F. MgO nanoparticles as antibacterial agent: preparation and activity // *Brazilian J. Chem. Engineering*. 2014. V. 31. № 3. P. 591–601.

105. Behera S.S., Patra J.K., Pramanik K. et al. Characterization and evaluation of antibacterial activities of chemically synthesized iron oxide nanoparticles // *World J. Nano Sci. Engineering*. 2012. V. 2. P. 196–200.

106. Zeynalov O.A., Kombarova S.P., Bagrov D.V. et al. On the influence of metal oxides nanoparticles on physiology of live organisms // *Reviews on a clinical pharmacology and medicinal therapy*. 2016. V. 14. № 3. P. 24–33 (in Russian).

107. Yang Y.C., Baker J.A., Ward J.R. Decontamination of chemical warfare agents // *J. Chem. Rev*. 1992. V. 92. P. 1729–1743.

108. Ramaseshan R., Sundarrajan S., Liu Y. et al. Functionalized polymer nanofibre membranes for protection from chemical warfare stimulants // *J. Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 2947–2953.

109. Lee Y., Chadha S., Riecker A. et al. Dynamic nanocomposite self-deactivating fabrics for the individual and collective protection. DTIC OAI Technical Report № ADA481575. Waltham, MA: Foster-Miller Inc., 2006. P. 9.
110. Efremenko E.N., Varfolomeyev S.D. Enzymes of destruction of organophosphorous neurotoxins // *The Success of Biological Chemistry*. 2004. V. 44. P. 307–340 (in Russian).
111. Efremenko E.N., Sergeeva V.S. Organophosphorus hydrolase – the enzyme catalyzing degradation of phosphorus-containing toxic agents and pesticides // *Proceedings of the Academy of Sciences. Chemistry Series*. 2001. V. 10. P. 1743–1749 (in Russian).
112. Le Jeune K.E., Dravis B.C., Yang F. et al. Fighting nerve agent chemical weapons with enzyme technology // *J. Annals. N.Y Acad. Science*. 1998. V. 864. P. 153–170.
113. Lyagin I., Efremenko E. Theoretical evaluation of suspected enzymatic hydrolysis of novichok agents // *Catalysis Commun.* 2019. V. 120. P. 91–94. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.11.019>
114. Lyagin I.V., Andrianova M.S., Efremenko E.N. Extensive hydrolysis of phosphonates as unexpected behaviour of the known His₆-organophosphorus hydrolase // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2016. V. 100. № 13. P. 5829–5838. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7407-x>
115. Le Jeune K.E., Wild J.R., Russel A.J. Nerve agents degraded by enzymatic foams // *Nature*. 1998. V. 395. № 6697. P. 27–28.
116. Le Jeune K.E., Russell A.J. Biocatalytic nerve agent detoxification in fire fighting foams // *J. Biotechnol. Bioeng.* 1999. V. 62. № 6. P. 659–665.
117. Efremenko E.N., Lyagin I.V., Klyachko N.L. et al. A simple and highly effective catalytic nanozyme scavenger for organophosphorus neurotoxins // *J. Control. Release*. 2017. V. 247. P. 175–181.
118. Kolakowski J.E., De Frank J.J., Harvey S.P. et al. Enzymatic hydrolysis of the chemical warfare agent Vx and its neurotoxic analogues by organophosphorous hydrolase // *J. Biocatal. Biotrans.* 1997. V. 15. P. 297–312.
119. US Patent № 6642037 (2003).
120. Le Jeune K.E., Mesiano A.J., Bover S.B. et al. Dramatically stabilized phosphotriesterase- polymers for nerve agent degradation // *J. Biotechn. Bioengin.* 1997. V. 54. P. 105–114.
121. Efremenko E., Lyagin I., Gudkov D. et al. Immobilized biocatalysts for detoxification of neurotoxic organophosphorous compounds // *J. Biocatal. Biotransfor.* 2007. V. 25. № 2–4. P. 359–364.
122. Caldwell S.R., Raushel F.M. Detoxification of organophosphate pesticides using a nylon based immobilized phosphotriesterase from *Pseudomonas diminuta* // *J. Appl. Biochem. Biotechnol.* 1991. V. 31. P. 59–72.
123. Caldwell S.R., Raushel F.M. Detoxification of organophosphate pesticides using an immobilized phosphotriesterase from *Pseudomonas diminuta* // *J. Biotechnol. Bioengin.* 1991. V. 37. P. 103–109.
124. Gill I., Ballesteros A. Degradation of organophosphorous nerve agents by enzyme-polymer nanocomposites: efficient biocatalytic materials for personal protection and large-scale detoxification // *J. Biotechn.* Bioengin., 2000. V. 70. № 4. P. 400–410.
125. Patent WO 2004/112482 (2004).
126. Patent RF № 2330717 (2008) (in Russian).
127. McDaniel C.S., McDaniel J., Wales M.E., Wild J.R. Enzyme-based additives for paints and coatings // *Progress in Organic Coatings*. 2006. V. 55. № 2. P. 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.09.013>
128. Efremenko E., Peregudov A., Kildeeva N., et al. New enzymatic immobilized biocatalysts for detoxification of organophosphorus compounds // *Biocatal. Biotransform.* 2005. V. 23. № 2. P. 103–108.
129. Votchintseva Yu. A. Efremenko E.N., Aliyev T.K., Varfolomeyev S.D. His₆-organophosphate hydrolase properties // *Biochemistry*. 2006. V. 76. № 2. P. 216–222 (in Russian).
130. Gudkov D.A., Votchitseva Yu.A. Efremenko E.N. The hydrolysis of a paraoxon catalyzed by the His₆-organophosphorus hydrolase // *Bulletin of the Moscow State University. Ser. 2. Chemistry*. 2006. V. 47. № 1. P. 15–20 (in Russian).
131. Lyagin I.V., Efremenko E.N. Biomolecular engineering of biocatalysts hydrolyzing neurotoxic organophosphates // *Biochimie*. 2018. V. 144. P. 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2017.10.023>
132. Efremenko E.N., Lyagin I.V. et al. Rupture of S-R in phosphonates under the influence of enzymatic biocatalysts // *Theoretical and applied ecology*. 2015. № 3. P. 47–54 (in Russian).
133. Efremenko E.N., Lyagin I.V., Zavyalov V.V. et al. The enzymes in the technology of destruction of organophosphorus substances // *Russian chemical magazine*. 2007. LI, № 2. P. 24–29 (in Russian).
134. Efremenko E., Votchitseva Y., Plieva F. et al. Purification of His₆-organophosphate hydrolase using monolithic supermacroporous polyacrylamide cryogels developed for immobilized metal affinity chromatography // *Appl. Microb. Biotech.* 2006. V. 70. № 5. P. 558–563.
135. Patent RF № 2615176 (2017) (in Russian).
136. Efremenko E.N., Lyagin I.V. Gudkov D.A. et al. The immobilized biocatalysts on the basis of His₆-organophosphate hydrolase in the processes of decomposition of organophosphorus toxic agents // *Theoretical and Applied Ecology*. 2011. № 4. V. 26–31 (in Russian).
137. Filimonov I.V., Yankovskaya A.A., Kuzhelko S.V. et al. Researches in the sphere of perspective use of chemical and biological and medical biocatalytic technologies for the benefit of Armed Forces // *Journal of NBC protection Corps*. 2018. V. 2. № 2. P. 18–50 (in Russian).
138. Antipov V.B., Zavyalova N.V., Efremenko E.N. et al. The prospects of use of nanotechnologies for the benefit of Armed Forces // *The Report of the Academy of Military Sciences. Academy of Military Sciences, Volga Branch. Military institute of internal troops of the Ministry of Internal Affairs of Russia*. 2016. № 4 (68). P. 82–89 (in Russian).
139. Efremenko E.N., Lyagin I.V., Senko O.V. et al. The immobilized heterogeneous biocatalysts for decomposition of S-R connection in degradation products of organophosphorus toxic agents // *Bulletin of the Peoples' Friendship University of Russia. Series Ecology*. 2011. № 1.

P. 61–66 (in Russian).

140. Prokop Z., Koudelakova T., Bidmanova S., Damborský J. Enzymes for detection and decontamination of chemical warfare agents // RSC Catalysis Series, Chapter 18, 2018, P. 539–565. <https://doi.org/10.1039/9781788010450-00539>

org/10.1039/9781788010450-00539

141. Masson P., Rochu D. Catalytic bioscavengers against toxic esters, an alternative approach for prophylaxis and treatments of poisonings // Acta Naturae. 2009. № 1. P. 68–78.

Authors

Federal State Budgetary Establishment «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Brigadirskii Lane 13, Moscow 105005, Russian Federation

Vasily Vladimirovich Zavyalov. Candidate of Chemical Sciences.

Natalya Vasilyevna Zavyalova. Leading Researcher. Doctor of Biological Sciences, Professor, Academician of the Academy of Military Sciences.

Sergey Vladimirovich Kuzhelko. Senior Officer of the Department. Zavyalov V.V. . Candidate of Chemical Sciences.

Viktor Aleksandrovich Kovtun. Head of the Centre. Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor.

Viktor Ivanovich Kholstov. Member of Dissertation Council of the 27 Scientific Centre of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Doctor of Chemical Sciences, Professor.

Lubov Mikhaylovna Slastilova. Junior Researcher.

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry. Leninskie Gory 1-3, Moscow 119234, Russian Federation.

Elena Nikolaevna Efremenko. Head of Laboratory of Ecobiocatalysts of Chemical Enzymology Department, Doctor of Biological Sciences, Professor.

«Roshimzaschita» Corportion, Morshanskoe Avenue 19, Tambov City 392680, Russian Federation.

Alexandr Petrovich Sin'keliov. Deputy Head of the Separate Department. Candidate of Technical Sciences, Associate Professor.

Contact information for all authors: : 27nc_1@mil.ru

Contact person: Natalya Vasilyevna Zavyalova; 27nc_1@mil.ru