АКТИВИРОВАННАЯ УГЛЕРОДНАЯ ТКАНЬ: ФИЛЬТРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТНОЙ ОДЕЖДЫ

Морозова И.И.¹, Тихонова Н.В.², Махоткина Л.Ю.³

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

Активированная углеродная ткань или волокно представляет сегодня особый интерес в производстве селективно проницаемого текстиля, применяемого для защиты от химических и биологических отравляющих веществ. В статье рассмотрена подборка запатентованных технологий производства тканей на основе активированного углерода, а также проблематика разработки таких материалов и перспективные направления усовершенствования их.

Ключевые слова: активированная углеродная ткань, АУ-волокна, фильтрующая защитная одежда

ACTIVATED CARBON FABRIC: FILTERING MATERIAL FOR CHEMICAL PROTECTIVE CLOTHING

I.Morozova¹, N. Tikhonova², L. Makhotkina³

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

Activated carbon fabric or fiber is of particular interest today in the production of selectively permeable textiles used to protect against chemical and biological agents. The article discusses a selection of patented technologies for the production of fabrics based on activated carbon, as well as

¹ Морозова Ирина Ивановна – асп. каф. «Конструирования одежды и обуви», тел.: +79172651233, e-mail: irinarou@yandex.ru

Irina Morozova – post graduate Student of the Department «Designing Clothes and Shoes», tel.: +7(917)2651233, e-mail: irinarou@yandex.ru

²Тихонова Наталья Васильевна, д.т.н., проф. кафедры «Конструирования одежды и обуви», тел.:+7(917)2347710, e-mail: nata.tikhonova.81@mail.ru

Natalia Tikhonova – Dr. of Tech. Science, Prof of the Department «Designing Clothes and Shoes», tel.:+7(917)2347710, e-mail: nata.tikhonova.81@mail.ru

³Махоткина Лилия Юрьевна, д.т.н., проф, зав. кафедрой «Конструирования одежды и обуви», тел.:+7(927)4293030, e-mail: lili_makh@mail.ru

Makhotkina Liliya – Dr. of Tech. Science, Prof. head of the Department «Designing Clothes and Shoes», tel.:+7(927)4293030, e-mail: lili_makh@mail.ru

the problems of developing such materials and promising directions for improving them.

Keywords: *activated carbon fabric, AU-fibers, filtering protective clothing*

Защита жизни работника на производстве является центральным элементом любой деятельности. В мировой практике при создании эффективных химзащитных материалов (ХЗМ) для изготовления защитной одежды широко используется активированный уголь. Поэтому данная группа материалов особо интересна в производстве химзащитных материалов фильтрующего типа, используемых для изготовления средств индивидуальной защиты и защитной одежды работников производственных, и аварийно-ремонтных бригад, аварийно-спасательных и других групп, а также для создания объектов специального назначения. Химзащитный материал на основе активного углерода и изделия из него предохраняют от воздействия производственных агрессивных сред и сильнодействующих ядовитых веществ.

Одежда фильтрующего типа – это одежда из селективно пропускаемого текстиля, который «фильтрует» молекулы большого размера, поскольку его нанопоры имеют размер меньше этих молекул, но пропускают воздух и пары воды (пот), т. е. это «дышащая» одежда. Фильтрующие СИЗ являются средствами многократного применения и предназначены для защиты кожных покровов человека от токсичных газов. Молекулы вредного газа, способные проникать в текстильную структуру, сорбируются (иммобилизуются) полимером волокна, для чего используют волокнообразующий полимер определенного химического строения. Дополнительно в текстильную структуру вводят частицы наноразмера, сорбирующие токсичный газ и жидкость.

Разработка и производство адсорбционных композиционных материалов для защиты от химических и биологических отравляющих веществ является значимой коммерческой возможностью для создания текстилей на основе активного углерода.

Активированная углеродная ткань или волокно (ActivatedCarbonFabric - ACF) - это новый углеродсодержащий материал с исключительно высокой скоростью адсорбции и большей адсорбционной емкостью, который стал восходящей звездой в области адсорбентов. Ткань активированного угля механически слаба, но сильно пориста в природе. Благодаря этому она обладает уникальными характеристиками по сравнению с другими пористыми материалами, такими как гранулированный активированный уголь и порошок-

образный активированный уголь, с точки зрения адсорбционной способности, четко определенной микропористой структуры, стабильности, гибкости и легкости ламинирования с различными субстратами [1].

Для получения углеродных волокон исследованы почти все типы химических и природных волокон, но по ряду причин практическое применение нашли в качестве прекурсоров такие материалы как: вискозный, ацетатный, полиакрилонитрильный. Из полиакрилонитрильного волокна (так называемого ПАН-волокна) углеродистые волокна получаются с наиболее высокой прочностью и упругостью [2].

ACF или волокна обычно получают способом, включающим стабилизацию, карбонизацию и активацию предшественников. Ожидается, что ткани ACF с непревзойденной структурой пор и поверхностными характеристиками будут играть ключевую роль в разнообразных экологических, оборонных и гражданских применениях. Основная сложность в получении такого рода материала заключается в способе закрепления активного угля на поверхности или в массе какого-либо носителя.

Защитная фильтрующая одежда на основе активированного угля, представляет собой пакет материалов из трех слоев. Внешний - проницаемый для воздуха слой из термо- и химически устойчивой ткани. Средний слой, поглощающий пары токсичных химических веществ, содержит активированные углеродные (АУ) волокна в виде тканей полотняного, саржевого и других переплетений. Внутренний слой обеспечивает гигиенические свойства и выполнен из натуральной ткани. Все три слоя ткани механически скреплены между собой, например, простеганы или склеены.

Анализ данных отечественной литературы, показал, что большинство созданных к настоящему моменту отечественных фильтрующе-сорбирующих материалов основывается на использовании АУ-волокон, что подтверждается высокой патентной активностью.

Первые разработки материала для защитной одежды от химических отравляющих веществ на основе АУ выполнены следующим образом: слои накладываются друг на друга, увлажняются аэрозольным способом до 10%-ной влажности и пропускаются между валками с подогревом до температуры плюс 100 °С. За счет физико-химических свойств углеродной ткани происходит адгезионное связывание всех трех слоев. Недостатками материала являются высокая поверхностная плотность (1600-2600 г/м²) и низкое адгезионное сцепление слоев [3].

Перспективность дальнейших исследований в разработке фильтрующе-сорбирующих материалов определило изобретение, в котором использовался способ добавления активированного угля в целлюлозную массу (угленаполненная бумага) [4]. В основе способа были использованы волокна целлюлозы, которые служили матрицей и на которых закреплялись частицы активированного угля. Недостатками данного изобретения являются низкие физико-механические и химзащитные свойства предлагаемого материала.

Известен химзащитный материал для защитной одежды, содержащий в качестве основы угленаполненную крепированную (способ отделки бумаги, который применяется для повышения относительного удлинения и придания мягкости и эластичности) бумагу, армированную с двух сторон материалом с дискретным термоклеевым покрытием [5]. Использование в качестве армирующих слоев ткани с термоклеевым покрытием позволяет создать трехслойный материал с прочной адгезией слоев. В процессе крепирования угленаполненная бумага приобретает такие свойства, как растяжимость и эластичность, близкие к аналогичным свойствам армирующей ткани. Однако при длительной эксплуатации происходит разрушение сорбционного слоя, что снижает защитные свойства и срок эксплуатации готового изделия.

В дальнейшем основными направлениями создания защитных материалов на основе активированного угля стали изыскания способов повышения физико-механических свойств материала с сохранением необходимых химзащитных и физико-гигиенических характеристик, а также улучшения прочностных свойств сорбционного слоя за счет добавления связующих компонентов.

Задача повышения физико-механических свойств материала с сохранением адсорбционных и физиолого-гигиенических характеристик и обеспечения более длительного сохранения защитных адсорбционных свойств материала решалась за счет добавления в сорбционный слой поливинилспиртовых (ПВС) волокон. Это позволило создать в структуре материала упрочняющую сетку, не блокирующую активные зоны сорбента, сохранению более длительного срока высоких адсорбционных свойств, в том числе и после мокрых обработок. Кроме того, поверхностные поливинилспиртовые волокна играют положительную роль, усиливая адгезию, при армировании угленаполненной бумаги подстиляющим и покровным слоями [6].

Одним из основных требований, предъявляемых к химзащитному материалу, является сохранение им защитных свойств во влажном со-

стоянии. Для этого при получении фильтровальных материалов в композицию добавляют связующие добавки.

Усовершенствование материала осуществлялось за счет добавления в сорбционный слой латекса синтетического марок ДВХБ-70, БСМ-65. Это привело к заметному увеличению влагостойкости бумаги - в 1,6 раза по сравнению с прототипом, существенному снижению водоемкости - более чем в 2,5 раза. Значительно увеличилась паро- и воздухопроницаемость, при этом возросла стойкость к истиранию ХЗМ [7].

Одна из последних работ по разработке фильтрующего ХЗМ является изобретение, в котором в качестве полимерного связующего использованы полимерные композиции на основе жидких кремнийорганических полимеров (силиконов) или полимерных смесей, например, смеси кремнийорганического полимера с полиуретаном. При этом активированный уголь размещен внутри полимерного связующего, причем полимерное связующее в виде покрытия размещено либо с одной, либо с обеих сторон материала. Технический результат заявляемого решения заключается в улучшении эксплуатационных характеристик фильтрующего химзащитного материала путем снижения его жесткости при сохранении химзащитных свойств, а также в значительном сокращении времени изготовления материала [8].

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.

Запатентован многослойный сорбционный волокнистый защитный материал, содержащий покрытие из серебра на поверхности АУ, обеспечивающий высокую паро- и воздухопроницаемость, что позволяет отводить избыток влаги от поверхности кожного покрова человека. При этом 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 [9].

Однако все 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 холстопрошивного полотна одежда испытывает нагрузки на излом и растяжение. В первую очередь начинает разрушаться сорбционный слой, что снижает защитные свойства в процессе эксплуатации [10].

К настоящему времени за рубежом сконструирован ряд слоистых воздухопроницаемых материалов, внутренние слои которых могут состоять из углесодержащей нетканой ткани; углесодержащей фланели; импрегнированной углем пены, покрытой тканью; слоя сферических гранул АУ, помещенного между двумя слоями ткани. Так, например, в Великобритании в качестве основы-носителя используют нетканый материал, а в США, ФРГ и Франции - пеннополиуретан.

Существенным недостатком таких материалов является их высокая стоимость, обусловленная сложностью закрепления при изготовлении активного угля на поверхности или в массе какого-либо носителя. Технология закрепления адсорбента на ткани, используемая в зарубежном производстве фильтрующих тканей, сложна и специфична, требует специального оборудования [11].

Значительным шагом на пути усовершенствования технологии получения химзащитного материала на основе углеродного сорбента стало использование углей сферической формы с очень прочной оболочкой, закрепленных на ткани «в точке». Материал получил название «Саратога». Фиксация сорбента на материалах-носителях для обеспечения необходимых эксплуатационных свойств защитной одежды осуществляется за счет использования клеевых систем. Материал обладает высокими защитными характеристиками и прочностью, сохраняют свои защитные свойства при попадании пота, морской воды и загрязнителей. Из него производят средства индивидуальной защиты в вооруженных силах многих зарубежных стран. В таблице 1 представлено сравнение оболочковых и фильтрующих материалов в зарубежных комплектах защитной одежды [12].

Таким образом, к тканям, обладающим отличным адсорбционным потенциалом на основе активированного угля и их разработке проявляется высокий интерес в России, и за рубежом. Однако в производстве этих материалов существует значительная проблема – это закрепление активированного угля на поверхности или в объеме основы-носителя без применения разрушающих способов изготовления. Закрепление активированного угля с помощью термопластичного адгезива снижает защитные и физико-гигиенические свойства материала. Кроме этого, также существует ограниченность защитных свойств материалов 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 [12].

Таблица 1 - Сравнение зарубежных комплектов защитной одежды

Наименование КЗО, страна	Комплект		
	Саратога Hammer, США	Саратога JSLIST, США	NM 143, Норвегия
Верхний отта- ливающий жид- кость слой	Из хлопка (100 %)	Из хлопка с нейлоном (50%/50 %)	Плотный не- тканый материал
Нижний углесод- ержащий ад- сорбирующий слой	A 1195 Полиэфирная вязаная ткань (джерси) с фиксирован- ным на ней сферическим АУ. Диаметр частиц <0,5 мм	A 0756 Полиэфирная ткань-трико с фиксирован- ными частицами АУ. Диаметр частиц <0,56 мм	Пенополиуре- тан, Импрегниро- ванный АУ

Дальнейшие разработки фильтрующих материалов должны основываться на технологии получения микропористого воздухопроницаемого угленасыщенного материала с высокой прочностью и усиленными физико-механическими характеристиками. При этом целесообразными представляются направления совершенствования СИЗ путем придания используемым материалам каталитических (самодегазиру-

ющих) и биоцидных свойств, повышенных защитных свойств от тонкодисперсных аэрозолей. Основой для создания таких образцов могут послужить нанотехнологии [13, 14].

Список использованных источников

1 Nagesh K. Tripathi, Virendra V. Singh, Manisha Sathe, Vikas B. Thakare, and Beer Singh Activated Carbon Fabric: An Adsorbent Material for Chemical Protective Clothing Defence Science Journal, Vol. 68, No. 1, January 2018, pp. 83-90

2 Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон – М.: Химия, 1974. — 321 с.

3 Патент РФ №5009636/12, 20.11.1991 Материал для защитной одежды от химических отравляющих веществ Николаев В.Г. // Патент России № 2060037.1996

4 Патент РФ №93054022/26, 12.02.1993 Способ изготовления фильтросорбирующего материала Патрушева В.С. // Патент России № 2068295.1996

5 Патент РФ №2001102678/12, 29.01.2001 Химзащитный материал для защитной одежды Иванова В.С. // Патент России № 2200603.2003

6 Патент РФ №2004113984/15, 05.06.2004 Химзащитный термоклеевой композиционный материал для защитной одежды Иванова В.С. // Патент России № 2281800.2006

7 Патент РФ №2008140235/15, 09.10.2008 Химзащитный термоклеевой композиционный материал для изготовления химзащитной одежды Фатхутдинов Р.Х. // Патент № 2388511. 2010

8 Патент РФ №2019101039, 01.10.2019 Фильтрующий химзащитный материал Журко А.В. // Патент России № 2706317. 2019

9 Патент РФ №2008143278/12, 01.11.2008 Многослойный сорбционный волокнистый защитный материал Гореленков В.К. // Патент России № 2390592. 2010

10 Фатхутдинов Р.Х. Инновационные решения в области разработки СИЗ человека от последствий чрезвычайных ситуаций. 2012. <http://ntcpoisk.ru/innovacionnye-resheniya-v-oblasti-r> (Дата обращения: 04.05.20).

11 Фатхутдинов Р.Х., Гайдай В.В., Миронова О.Ю., Ковальчук А.Н. Новые перспективы в создании материалов для защитной одежды на базе достижений инновационных технологий // Бутлеровские сообщения. 2007. Т.11. №3, г. Казань <http://butlerov.com/readings/> (Дата обращения: 04.05.20)

12 Завьялов В.В., Кужелко С.В., Завьялова Н.В., Ковтун В.А., Холстов В.И., Таранченко Ю.Ф., Сластилова Л.М., Ефременко Е.Н., Синьке-лев А.П. Современные направления создания новых защитных материа-

лов 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> (Дата обращения: 04.05.20)

13 Батырев В.В. «Основные проблемы совершенствования российских средств индивидуальной и коллективной защиты» // Вестник войск РХБ защиты. 2017. Т. 1. № 2. С. 28–38.

14 Генис А.В., Кузнецов А.В. «Новые виды волокнистых фильтрующе-сorbирующих композиционных материалов для создания современных средств индивидуальной защиты» // Полимерные материалы. 2017. № 4. С. 48–52.

References

1 Nagesh K. Tripathi, Virendra V. Singh, Manisha Sathe, Vikas B. Thakare, and Beer Singh Activated Carbon Fabric: An Adsorbent Material for Chemical Protective Clothing Defence Science Journal, Vol. 68, No. 1, January 2018, pp. 83-90

2 Rogovin Z.A. Fundamentals of chemistry and technology of chemical fibers - Moscow: Chemistry, 1974. - 321 p

Patent RF № 5009636 / 12, 20.11.1991 Material for protective clothing against chemical poisonous substances VG Nikolaev. // Patent of Russia № 2060037. 1996

3 Patent RF № 93054022/26, 12.02.1993 Method of manufacturing filter sorbent material Patrushev V.S. // Patent of Russia № 2068295. 1996

4 Patent RF № 2001102678/12, 29.01.2001 Chemical protective material for protective clothing Ivanov VS. // Patent of Russia № 2200603. 2003

5 Patent RF № 2004113984/15, 05.06.2004 Chemical protective hot-melt composite material for protective clothing Ivanov VS // Patent of Russia № 2281800. 2006

6 Patent RF № 2008140235/15, 09.10.2008 Chemical protective hot-melt composite material for the manufacture of chemical protective clothing R.Kh. Fatkhutdinov. // Patent № 2388511. 2010

7 Patent RF № 2019101039, 01.10.2019 Chemical protective filtering material Zhurko A.V. // Patent of Russia № 2706317. 2019

8 Patent RF № 2008143278/12, 01.11.2008 Multilayer sorption fibrous protective material VK Gorelenkov. // Patent of Russia № 2390592. 2010

9 Farkhutdinov R.Kh. Innovative solutions in the development of human PPE from the consequences of emergency situations. 2012. <http://ntcpoisk.ru/innovacionnye-resheniya-v-oblasti-r> (Conversion: 04.05.20).

10 Fatkhutdinov R.Kh., Gaidai V.V., Mironova O.Yu., Kovalchuk A.N. New perspectives in the creation of materials for protective clothing based on

the achievements of innovative technologies // Butlerov Communications. 2007. T.11. No. 3, Kazan <http://butlerov.com/readings/> (Conversion: 04.05.20)

11 Zavyalov V.V., Kuzhelko S.V., Zavyalova N.V., Kovtun V.A., Kholstov V.I., TaranchenkoYu.F., Slastilova L.M., Efremenko E.N., Sinkelev A.P. Modern trends in the creation of new protective materials and fabrics for individual and collective protection against toxic chemicals and pathogen cells "// Bulletin of the RCB Defense Troops. 2019.Vol. 3.No. 3.P. 217–254 <https://doi.org/10.358.25/2587-5728-2019-3-3-217-254> (Conversion: 04.05.20)

12 Batyrev V.V. "The main problems of improving Russian means of individual and collective protection" // Bulletin of the troops of the NBC protection. 2017.Vol. 1.No. 2.P. 28–38.

13 Genis A.V., Kuznetsov A.V. "New types of fibrous filtering-absorbing composite materials for the creation of modern personal protective equipment" // Polymer materials. 2017. No. 4. P. 48–52.