

УДК 66.017:621.796.8

DOI: 10.15372/KhUR20180112

Защитный облегченный прорезиненный материал на основе хлорсульфированного полиэтилена с повышенной стойкостью к агрессивным средам и открытому пламени*

Ю. Н. ХАКИМУЛЛИН¹, В. М. ЗАРИПОВА²¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

E-mail: hakim123@rambler.ru

²Казанский химический научно-исследовательский институт, Казань, Россия

(Поступила 01.06.17; после доработки 22.01.18)

Аннотация

Выполнены исследования по разработке облегченного защитного огнестойкого прорезиненного материала с комплексом защитных свойств от агрессивных сред (кислот, щелочей), газообразных высокотоксичных веществ (хлора, аммиака), растворителей, масел. Изучено влияние состава резин на их защитные свойства. На основе хлорсульфированного полиэтилена в сочетании с хлоропреновым каучуком получены резины с улучшенными защитными свойствами. Установлено значительное влияние природы поперечных связей и типа вулканизирующего агента на стойкость резин к агрессивным средам. Разработана группа антипиренов с общим содержанием 60 мас. ч., обеспечивающих получение самозатухающей резины при сохранении остаточной прочности. По результатам экспериментов изготовлен защитный облегченный материал, обладающий низкой поверхностной плотностью и высокими защитными свойствами по сравнению с аналогами.

Ключевые слова: хлорсульфированный полиэтилен, вулканизация, защитный материал, антипирены, агрессивные среды

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы растет число аварий и техногенных катастроф на химически опасных объектах, участились случаи террористических актов, совершаемых с применением особо опасных технологий, технических средств и материалов (химических, биологических, радиационных) и сопровождающихся человеческими жертвами и значительным экономическим

ущербом. Интенсивная производственно-хозяйственная деятельность также способствует загрязнению окружающей среды вредными промышленными и другими отходами.

Сохраняет остроту и проблема защиты человека от воздействия открытого пламени в случае пожаров на промышленных объектах и в жилом секторе.

В чрезвычайной ситуации реальную защиту могут обеспечить только средства индивидуальной (СИЗ) или коллективной защиты. Известно, что СИЗ – наиболее экономически доступная и одновременно эффективная мера предотвращения или снижения воздействия на человека опасных химических и биологических факторов, сохранения здоровья людей [1, 2].

*Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Инновационные пути развития систем жизнеобеспечения в условиях современных вызовов и угроз», 10 ноября 2016 г., Казань, Республика Татарстан.

Максимальная степень защиты от паров и жидкой фазы (аэрозолей и капель) токсичных и агрессивных веществ достигается при использовании защитной одежды изолирующего типа из прорезиненных тканей. Поэтому одним из важнейших направлений разработок в этой области является создание новых материалов с улучшенными функциональными свойствами. Важно, чтобы материалы, используемые при ликвидации последствий техногенных аварий, также были негорючими.

Один из контролируемых показателей материалов для изготовления защитных костюмов – их поверхностная плотность, определяющая массу защитного костюма, и как следствие, продолжительность непрерывной работы в нем. Применяемые защитные прорезиненные материалы отечественного и зарубежного производства, как правило, обладают высокой поверхностной плотностью (500–600 г/м²), что значительно сокращает время работы в костюмах из них. Кроме того, при их изготовлении используются сложные и дорогостоящие технологии, такие как методы напыления, нанесение дополнительных пленочных и адгезионных слоев, послойное нанесение каучуков различной природы.

В этой связи актуальны разработка облегченного (не более 350 г/м²) изолирующего материала с повышенной огнестойкостью, обладающего комплексом защитных свойств от газообразных токсичных веществ, жидких агрессивных сред, стойкостью к маслам и растворителям, с улучшенными эксплуатационными и эргономическими характеристиками, а также создание на их основе СИЗ постоянного или длительного ношения в условиях регламентных и ремонтных работ на промышленных предприятиях, при угрозе техногенных аварий или терроризма, загрязнении окружающей среды или воздействию открытого пламени.

ПРОРЕЗИНЕННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Защитные свойства прорезиненных материалов в первую очередь определяются природой каучука. Учитывая требования, предъявляемые к защитным резиновым покрытиям, представляют интерес каучуки с низкой газопроницаемостью, маслостойкостью, стойкостью к агрессивным средам, огнестойкостью и широким температурным интервалом эксплуатации. Кроме того, они должны быть доступны по стоимости и выпускаться в промышленных масштабах. Наиболее полно перечисленным требованиям отвечают бутилкаучук, фторкаучук и в особенности хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ) [3–7]. Последний отличается высокой стойкостью к ультрафиолету, озону, радиации, кислотам, щелочам и широко применяется в составе защитных и антикоррозионных покрытий [8].

При изучении влияния природы каучука и поперечных связей вулканизаторов на его основе на химическую стойкость резин установлено, что в наиболее распространенных химически агрессивных средах (газообразный хлор и аммиак, концентрированная серная и соляная кислоты, натриевая щелочь) максимальной стойкостью обладают резины на основе ХСПЭ и хлоропренового каучука в соотношении 75 : 25, отвержденные радиацией (γ -излучение Co^{60}) и γ -аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ) [9–12].

Помимо защитных свойств, прорезиненные материалы должны обеспечивать защиту от открытого пламени. Повышенную огнестойкость исследуемым резинам придают хлорированные каучуки. Вместе с тем при длительном воздействии открытого пламени резины на основе ХСПЭ полностью сгорают. В этой

ТАБЛИЦА 1

Зависимость огнестойкости материала от массы резинового слоя

Масса резинового слоя, г/м ²	Стойкость к открытому пламени, с	Остаточное горение, с
50±5	3±1	2–3
100±5	7±1	2–3
150±7.5	15±1	Отсутствует
250±10	35±1	Отсутствует

ТАБЛИЦА 2

Устойчивость материала к действию газообразных высокотоксичных сред

Тип вулканизирующего агента	Поверхностная плотность, г/м ²	Время защитного действия, ч, при воздействии	
		хлора	аммиака
Радиация	250	Не менее 10	Не менее 6
	350	Не менее 10	Не менее 6,5
АГМ	250	Не менее 10	Не менее 7,5
	350	Не менее 10	Не менее 9

связи в состав резин на основе ХСПЭ предложено вводить антипирены.

Изучено влияние антипиренов (как индивидуально, так и в комбинации) на физико-механические свойства резин и огнестойкость: остаточную прочность резин, т. е. прочность, которая сохраняется после воздействия открытого пламени в течение 3, 5, 7 с, а также остаточное горение и тление. Неизменность остаточной прочности, отсутствие остаточного горения и тления позволяют сохранить целостность и эксплуатационные свойства материала после прекращения воздействия открытого пламени.

В качестве антипиренов использованы триоксид сурьмы, декабромдифенилоксид, полифосфат аммония, гидроксид алюминия, терморасширяющийся графит. Принцип подбора антипиренов основан на различном механизме их действия и эффектах синергизма [13–15]. В результате исследований определен состав и содержание (60 мас. ч.) антипиренов, обеспечивающих высокий уровень огнезащиты резины: при воздействии открытого пламени до 7 с резина сохраняет остаточную прочность, а остаточное горение и тление отсутствует, т. е. резина обладает свойством самозатухания.

Определены оптимальные составы огнестойких резин, вулканизованных радиацией и АГМ для изготовления прорезиненного материала.

В качестве ткани-основы для изготовления материалов выбрана полиэфирная ткань (поверхностная плотность 100 г/м²), обеспечивающая необходимую прочность и агрессивостойкость защитного материала. По конструкции материал двусторонний: на изнаночную сторону наносится два слоя резинового покрытия, на лицевую – как минимум пять слоев (в зависимости от требуемой массы 1 м² материала).

Материалы показали устойчивость к истиранию – не менее 1000 циклов, что соответствует ГОСТ Р ИСО 16602–2010 для материалов, применяемых в одежде для химической защиты (не ниже класса 3, стойкость к истиранию – более 500 циклов).

Изучено влияние массы резинового покрытия на свойства прорезиненного материала. Согласно данным табл. 1, для получения материала с повышенной огнестойкостью требуется нанести не менее 150 г резины на 1 м² ткани-основы.

Получены также облегченные прорезиненные материалы с поверхностной плотностью 250 и 350 г/м². Их устойчивость к открытому пламени определяли согласно ГОСТ Р 12.4.200–99. Огнестойкость полученных материалов в зависимости от поверхностной плотности составила не менее 16 (вулканизация АГМ) и не менее 20 с (вулканизация радиацией).

ТАБЛИЦА 3

Время защитного действия материалов при воздействии агрессивных сред, растворителей и масла

Тип вулканизирующего агента	Поверхностная плотность, г/м ²	Время защитного действия при воздействии, ч, не менее					
		H ₂ SO ₄	HCl	p-p NaOH (30 %)	Масло СЖР-3	Смесь бензин/этилацетат (1 : 1)	Толуол
Радиация	250±10	5	6	6	6	4	5
	350±10	6	6	6	6	5	6
АГМ	250±10	5	6	6	6	2	3
	350±10	5	6	6	6	3	3

В табл. 2 и 3 приведены результаты испытаний прорезиненных материалов на устойчивость к воздействию газообразных хлора и аммиака, а также жидких агрессивных сред.

Видно, что материалы, вулканизованные АГМ, менее стойки к действию смеси растворителей бензин/этилацетат, чем материалы, вулканизованные облучением. Однако их можно использовать при воздействии агрессивных сред в отсутствие растворителей.

Испытания материалов показали, что наиболее универсальными защитными свойствами (стойкость к открытому пламени, время защитного действия и потеря прочности при воздействии газообразных высокотоксичных и жидких агрессивных сред) обладают материалы, вулканизованные радиацией. Установле-

на хорошая корреляция результатов оценки стойкости прорезиненных материалов и резин к агрессивным средам.

По результатам проведенных исследований на промышленном оборудовании выпущена опытная партия прорезиненного материала. Материал получен послойным нанесением на ткань-основу раствора резиновой смеси на основе ХСПЭ в смеси растворителей бензин/этилацетат (1 : 1) на линии нанесения резинового покрытия Siltex по шпрединовой технологии. Вулканизация полученного материала осуществлялась радиацией с использованием установки РВ 1200 (ОАО «Казанский завод синтетического каучука») с дозой облучения 150 кГрей.

Сравнительный анализ разработанного и известных промышленных материалов (мар-

ТАБЛИЦА 4

Сравнительная характеристика защитных материалов

Показатели	Материалы		
	ОЗМ	Т-9т	УНКЛ-АС
Масса 1 м ² , г	250±10	620±20	420±20
Разрывная нагрузка при растяжении полоски ткани шириной 50 мм, Н			
– по основе	1200±20	1156±20	686±20
– по утку	1180±20	793±20	490±20
Сопротивление раздиранию, Н			
– по основе	22±3	45±3	29±3
– по утку	30±3	42±3	24±3
Устойчивость к воздействию открытого пламени, с,	15±1	Н/д	5±1
Стойкость к истиранию, циклов	1000±30	Н/д	Н/д
Морозостойкость, °С	-40±2	-40±2	-40±2
Время защитного действия по газообразным веществам, мин:			
– хлор, концентрация (3010±60) мг/л	200±10	60±10	180±10
– аммиак, концентрация (710±30) мг/л	200±10	60±10	180±10
– сероводород, концентрация (1420±60) мг/л	200±10	Н/д	Н/д
Время защитного действия по жидким веществам, мин:			
– гидроксид натрия (40 %)	360±20	90±10	60±10
– серная кислота (96 %)	180±10	90±10	60±10
– азотная кислота (65 %)	240±15	Н/д	Н/д
– соляная кислота (37 %)	360±20	Н/д	60±10
– фтористоводородная кислота (40 %)	360±20	Н/д	Н/д
– масло СЖР	360±20	20±5	10±2
– бензин	360±20	Н/д	10±2
– толуол	360±20	Н/д	30±5

Примечание. ОЗМ – облегченный защитный материал, Т-9т – термоагрессивостойкий материал (ОАО «НИИЭМИ»), УНКЛ-АС – разработка АО «КазХимНИИ».

ки Т-9т и УНКЛ-АС) показывает, что разработанный нами материал при меньшей массе обладает более высокими показателями по огнестойкости и защитным свойствам от газообразных токсичных веществ, агрессивных сред и растворителей (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с учетом ранее разработанных резин на основе ХСПЭ и хлоропренового каучука с высокой стойкостью к жидким и газообразным агрессивным средам и огнестойкостью разработан облегченный изолирующий материал для изготовления средств индивидуальной защиты кожи и органов дыхания (включая самоспасатели, дыхательные мешки и защитную одежду) для персонала предприятий химической промышленности, подразделений МЧС, эксплуатирующих СИЗ в условиях вероятного воздействия открытого пламени и вредных веществ, при проведении ремонтных, дегазационных и дезактивационных работ, ликвидации последствий аварий и ЧП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мальшев В. П. // Стратегия гражданской защиты: проблемы и исследования. 2013. Т. 3, №2(5). С. 54–67.
- 2 Зарипова В. М., Хакимуллин Ю. Н., Карасева И. П., Пухачева Э. Н., Уваев В. В., Фатхутдинов Р. Х. // Безопасность жизнедеятельности. 2013. № 3. С. 11–14.
- 3 Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1972. 392 с.
- 4 Федюкин Д. Л., Махлис Ф. А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1989. 400 с.
- 5 Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. Наука и технология: монография. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.
- 6 Захарченко П. И., Ящунская Ф. И., Евстратов В. Ф., Орловский П. Н. Справочник резинщика. Материалы резинового производства. М.: Химия, 1971. 608 с.
- 7 Резниченко С. В., Морозов Ю. Л. Большой справочник резинщика. М.: Техинформ, 2012. 744 с.
- 8 Донцов А. А., Лозовик Г. Я., Новицкая С. П. Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979. 232 с.
- 9 Зарипова В. М., Хакимуллин Ю. Н. // Каучук и резина. 2013. № 2. С. 20–22.
- 10 Зарипова В. М. Разработка резин и прорезиненного материала на основе хлорсульфированного полиэтилена, стойких к агрессивным средам и открытому пламени: дис.... канд. тех. наук. 2016. 136 с.
- 11 Зарипова В. М., Хакимуллин Ю. Н. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2014. Т. 17, № 12. С. 71–73.
- 12 Зарипова В. М., Хакимуллин Ю. Н., Уваев В. В., Тарасов Л. А., Пухачева Э. Н., Матвеева В. Ю. // Матер. XXXV Всерос. конф., посвященной 70-летию Победы. Миасс, 2015. С. 53–58.
- 13 Калинина Н. К., Аркар Со, Костромина Н. В., Осипчик В. С. // Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 10. С. 29–33.
- 14 Ксантос М., Кулезнева В. Н. Функциональные наполнители для пластмасс. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 462 с.
- 15 Игнатенкова Е. Б., Чернова Н. С., Зыбина О. А. // Проблемы развития кинематографа и телевидения: Сб. науч. тр. С.-Петербург. гос. ун-та кино и телевидения 2010. Вып. 22. С. 202–205.

