

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СВОЙСТВОМ САМООЧИЩЕНИЯ

PERSPECTIVE PROCESSES OF PRODUCTION SORPTION-ACTIVE MATERIALS WITH SELF-PURIFICATION PROPERTY

*Канд. техн. наук Ю.А. Суворова², д-р техн. наук В.Г. Матвейкин²,
канд. техн. наук В.Д. Самарин¹*

Ph.D. Yu.A. Suvorova, D.Sc. V.G. Matvejkin, Ph.D. V.D. Samarin

¹АО «Корпорация «Росхимзащита», ²Тамбовский государственный технический университет

Одним из перспективных направлений совершенствования химической элементной основы для производства средств индивидуальной защиты является создание сорбционно-активных материалов со свойством самоочищения на основе активных наночастиц, способствующих каталитическому разложению токсичных химических веществ. Рассмотрены перспективные процессы получения сорбционно-активных материалов со свойством самоочищения, в том числе с включением металлоорганических соединений в структуру материала. Получен экспериментальный образец сорбционно-активного материала, содержащий активный уголь и металлоорганические соединения. Проведены исследования активной поверхности и пористости по адсорбции азота в сравнении с защитным материалом SARATOGA™, показавшие превышение в 1,7 раза значений удельной поверхности и объема микропор экспериментального образца, тех же показателей защитного материала SARATOGA™.

Ключевые слова: средство индивидуальной защиты человека, сорбционно-активный материал, токсичное химическое вещество, самоочищение, металлоорганическое соединение, контактное формование.

One of the perspective areas for improving the chemical element base for the production of personal protective equipment is the development of sorption-active materials with self-purification properties based on active nanoparticles that catalyze decomposition of toxic chemicals. Perspective processes of production sorption-active materials with self-purification properties, including those with the inclusion metal-organic frameworks in the structure of the material, are considered. An experimental prototype of a sorption-active material containing active carbon and metal-organic frameworks was obtained. The researches of the surface area and porosity by nitrogen adsorption were carried out in comparison with the protective material SARATOGA™. Surface area and pore volume of experimental prototype are 1,7 times higher than the same characteristics of SARATOGA™.

Keywords: personal protective equipment, sorption-active material, toxic chemicals, self-purification, metal-organic frameworks, contact molding.

Опасность воздействия на человека токсичных химических веществ (ТХВ) может возникнуть в условиях чрезвычайных ситуаций, вызванных техногенными авариями, террори-

стическими актами и др., в связи с чем оснащение промышленного персонала, личного состава подразделений спасательных служб высокоэффективными средствами индивидуальной защи-

ты органов дыхания (СИЗОД) и кожи (СИЗК) фильтрующего типа является необходимым требованием жизнеобеспечения человека при выполнении им профессиональных задач [1].

В настоящее время сорбционно-активные материалы, используемые в современных СИЗОД и СИЗК, разрабатываются и выпускаются на основе активного угля и угля-катализатора, модифицированного солями металлов (Cu, Zn) и органическими веществами (триэтилендиамин). Присущие этим адсорбентам и катализаторам недостатки, например, существующая опасность реверса процесса адсорбции ТХВ, свидетельствуют о необходимости разработки новой химической элементной базы, обеспечивающей необратимое удаление ТХВ для исключения его воздействия на пользователя средств индивидуальной защиты.

Как показывает анализ зарубежных публикаций [2, 5, 7, 8], одним из перспективных направлений совершенствования химической элементной базы средств индивидуальной защиты от ТХВ является создание сорбционно-активных материалов на основе наноразмерных химических веществ, имеющих высокую удельную поверхность и пористость, а также на основе веществ, способствующих каталитическому разложению ТХВ, при этом материалы наделяются качественно новой характеристикой — свой-

ством самоочищения. Это позволяет повысить эффективность защиты человека, так как риск контакта органов дыхания и кожи пользователя с ТХВ исключается.

В России катализаторы разложения ТХВ в составе материалов для средств индивидуальной защиты человека не применяются. В связи с этим, актуальными являются проводимые учеными Российской Федерации исследования и разработки, направленные на создание аналогов такого типа материалов [6, 9].

Как показывает анализ информации по разработке новых сорбционно-активных материалов со свойствами самоочищения [5–7], в качестве веществ, катализирующих деструкцию ТХВ, используют соединения, представленные в табл. 1.

Одними из наиболее перспективных для создания защитных сорбционно-активных материалов со свойствами самоочищения являются металлоорганические соединения (МОС) благодаря легкой настройке размера и формы их микро- и мезопор путем варьирования неорганическим фрагментом структуры и органическим линкером. Кроме того, при комбинировании МОС с другими соединениями, свойства получаемых композитов могут быть дополнительно улучшены вследствие расширения их функциональности. Так, в работе [7] описан комбинированный

Таблица 1

Перспективные соединения для каталитической деструкции ТХВ

Группа соединений	Природа соединений	Вещества из группы, сведения об использовании которых для разложения ТХВ известны
Металлоорганические соединения (МОС)	Органо-неорганические комплексы, обладающие пористой кристаллической структурой, образованной комбинацией металлического кластера и органических линкеров	МОС на основе циркония: UiO-66, UiO-66-NH ₂ , MOF-808, Nu-1000
Полиоксометаллаты	Металл-оксидные полядерные комплексы	Полиоксомолибдаты, полиоксониобаты, полиоксовольфраматы
Ферменты	Белковые молекулы или молекулы рибонуклеиновой кислоты, либо их комплексы, которые катализируют химические реакции в биологических системах, не подвергаясь при этом химическим превращениям	Органофосфатгидролаза, фосфорилфосфатаза
Наночастицы соединений металлов	Оксиды металлов, пероксиды металлов	Оксиды магния, титана, церия, пероксид цинка

материал для каталитической деструкции ТХВ с заключенными в наноструктуру МОС ферментами. Показано, что фермент, иммобилизованный в МОС, имеет более высокую активность, чем свободный фермент. В статье [8] описан композит «МОС-активный уголь», синтезированный гидротермальным методом. Координационная сеть МОС сформирована в порах активного угля, в результате чего материал обладает высокой активностью по отношению к ТХВ.

Для практического применения перспективных соединений для каталитической деструкции ТХВ активно разрабатываются технологии их гибридизации с ткаными и неткаными материалами с использованием процессов осаждения атомного слоя, электроспиннинга, функционализации поверхности, аэродинамического формования (табл. 2). Однако, несмотря на продолжительные работы по созданию материалов со свойствами самоочищения, сведения о реализации таких технологий в образцах средств химической и биологической защиты отсутствуют.

Известные способы получения композиционных материалов с активными частицами МОС условно можно разделить на три группы. Первая группа способов основана на адгезионном взаимодействии между ткаными или неткаными материалами и активными частицами. Композиционный материал формируется в процессе по-

слойного нанесения адсорбентов, катализаторов на тканые или нетканые подложки и последующего контактного формования слоев материала с использованием термопластичных адгезивов. Данный процесс прост в аппаратном оформлении, при его реализации практически вся площадь поверхности включенных в материал активных частиц, за исключением мест контакта с адгезивом, остается доступной для взаимодействия ТХВ, однако при использовании материала по назначению возможен унос частиц из материала с потоком очищаемой газовой смеси.

Вторая группа способов включает процессы формования химических волокон с включенными в их структуру активными частицами методами электроформования (electrospinning, ES) и аэродинамического формования в турбулентном газовом потоке (solution blow spinning, SBS). Преимуществом данных процессов является прочное закрепление частиц в структуре волокна, однако может наблюдаться агрегирование частиц в волокне при недостаточно равномерном их диспергировании в растворе (расплаве) для формования, образование полимерной пленки на внешней поверхности частицы, затрудняющей диффузию ТХВ к ее внутренней поверхности.

Третья группа способов связана с синтезом активных соединений на сформированных во-

Таблица 2

Перспективные процессы получения сорбционно-активных материалов со свойствами самоочищения

Процесс получения материала	Сущность
Контактное формование	Нетканые/тканые материалы, активные частицы, адгезивы накладываются послойно (возможна дополнительная пропитка связующим) с последующим уплотнением
Электроформование волокнистых материалов	Процесс, использующий сильное электрическое поле для формования из полимерных растворов (расплавов) микроволокнистых материалов. В раствор (расплав) для формования предварительно диспергируют активные частицы катализаторов
Аэродинамическое формование волокнистых материалов в турбулентном газовом потоке	Процесс изготовления полимерных нетканых материалов из растворов (расплавов) под действием нагретого сжатого газа или воздуха. В раствор для формования предварительно диспергируют активные частицы катализаторов
Осаждение атомного слоя	Процесс нанесения сверхтонких нанополюнок катализатора на поверхность волокон из газовой фазы, при котором происходят последовательные химические реакции, при этом прекурсоры реагируют с поверхностью волокон последовательно
Осаждение из растворов	Нетканое полотно последовательно помещают в химические ванны с прекурсорами, в результате этого на нем происходит синтез и осаждение активных частиц

локнистых материалах с использованием процессов осаждения атомного слоя, осаждения из растворов. Полученные материалы характеризуются высокой доступностью кристаллов МОС и прочностью их закрепления на волокне. Процессы, как правило, происходят при высоких температурах в течение длительного времени, что дополнительно усложняет их реализацию.

Для получения многослойных материалов средств индивидуальной защиты человека, сочетающих в себе несколько функций, таких как фильтрация аэрозолей ТХВ, реализуемая с помощью микроволокнистых материалов, адсорбция паров, реализуемая с помощью высокопористых адсорбентов, и деструкция ТХВ, реализуемая с помощью перспективных катализаторов, в качестве базового процесса необходимо рассмотреть контактное формование.

В АО «Корпорация «Росхимзащита» методом контактного формования получен экспериментальный образец сорбционно-активного материала, содержащего дробленый активный уголь из полимерного сырья (Россия, АО «ЭНПО «Неорганика») в количестве 35–40 % масс. и порошок МОС (Россия, АО «Корпорация «Росхимзащита») в количестве 5–7 % масс., равномерно распределенные по тканой подложке. В качестве адгезива использовали полиамид. Исследованы характеристики активной поверхности и пористости экспериментального образца по адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности Autosorb iQ фирмы Quantachrome Instruments, США. Исследования проводили при температуре жидкого азота 77,35 К, значение удельной поверхности рассчитывали по методу БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера), объем микропор — по методу Дубинина-Радушкевича, объем мезопор по методу БДХ (Баррета-Джойнера-Халенды). Для сравнения, в аналогичных условиях исследован образец зарубежного за-

щитного материала SARATOGA™ [4], состоящего из микросферического активного угля, полученного из полимерного сырья (Германия, Blücher GmbH). Материал SARATOGA™ имеет высокие технические характеристики и широко применяется для изготовления защитной одежды фильтрующего типа во многих зарубежных странах. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Как следует из данных, представленных в табл. 3, у экспериментального образца защитного материала, содержащего МОС, значения удельной поверхности и объема микропор в 1,7 раз превышают значения тех же показателей защитного материала SARATOGA™, при этом образец имеет развитую мезопористость, что свидетельствует о его большей потенциальной сорбционной емкости по более широкому спектру ТХВ с различным размером молекул. Полученные экспериментальные образцы могут быть использованы в качестве сорбционно-активных материалов для перспективных средств индивидуальной защиты человека. При этом у средств индивидуальной защиты человека, создаваемых на базе такого материала будет значительно (примерно в 1,7 раза) снижена масса по сравнению с аналогом, при сохранении уровня защитных характеристик.

Проведенное исследование свидетельствует о том, что разработка сорбционно-активных материалов нового поколения становится возможной благодаря использованию наноматериалов — уникальных продуктов для целенаправленного молекулярного «строительства». Создание таких материалов открывает, в свою очередь, перспективные направления и широкие возможности для создания принципиально новых технических и технологических решений в области конструирования средств индивидуальной защиты человека с улучшенными техническими характеристиками и качественно новыми свойствами.

Таблица 3

Результаты экспериментальных исследований удельной поверхности и пористости

Наименование образца	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Объем микропор, см ³ /г	Объем мезопор, см ³ /г
Экспериментальный образец сорбционно-активного материала	608	0,264	0,316
Материал SARATOGA™	364	0,167	0,043

Литература

1. Завьялов В.В., Кужелко С.В., Завьялова Н.В., Ковтун В.А. и др. 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. Том 3. № 3. С. 217–254.
2. Peterson G.W., DeCoste J.B., Fatollahi-Fard Farzin, and Britt D.K. Engineering UiO-66-NH₂ for Toxic Gas Removal // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. № 53 (2). P. 701–707. URL: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ie403366d>
3. Muñoz-Senmache J.C., Kim S., Arrieta-Pérez R.R. et al. Activated Carbon Metal Organic Framework Composite for the Adsorption of Contaminants of Emerging Concern from Water // ACS Appl. Nano Mater. 2020. URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acsanm.0c00190>
4. SARATOGA™. Permeable Chemical Protective Clothing. Blücher GmbH. URL: <https://www.bluecher.com>
5. Alexey L. Kaledin, Darren M. Driscoll, etc. Impact of ambient gases on the mechanism of [Cs8Nb6O19]-promoted nerve-agent decomposition // Chem. Sci. 2018. № 9. P. 2147–2158. URL: <https://doi.org/10.1039/C7SC04997H>
6. 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. Том 2. № 2. С. 18–50.
7. Immobilization of enzymes in metal-organic framework materials for catalysis / Deleted Profile, Joseph Hupp, Omar Farha. URL: <https://www.researchgate.net/project/Immobilization-of-enzymes-in-metal-organic-framework-materials-for-catalysis>
8. Carlos Alberto Fernandes de Oliveira. MOF@activated carbon: A new material for adsorption of aldicarb in biological systems // Chem. Commun. 2013. № 49. P. 6486–6488. URL: <https://doi.org/10.1039/c3cc40449h>
9. Завьялов В.В., Завьялова Н.В., Холстов В.И. Стратегия разработки современных средств защиты на основе металлоорганических комплексов с заданными свойствами // Вестник войск РХБ защиты. 2020. Том 4. № 3. С. 305–337.

References

1. Zav'yalov V.V., Kuzhelko S.V., Zav'yalo-va N.V., Kovtun V.A. et al. Sovremennyye napravleniya sozdaniya novykh zashchitnykh materialov i tkanej dlya sredstv individual'noj i kollektivnoj zashchity ot toksichnykh himikatov i kletok patogenov // Vestnik vojsk RHB zashchity 2019. Vol. 3. № 3. P. 217–254.
2. Peterson G.W.; DeCoste J.B.; Fatollahi-Fard Farzin, and Britt D.K. Engineering UiO-66-NH₂ for Toxic Gas Removal // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. № 53 (2). P. 701–707. URL: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ie403366d>
3. Muñoz-Senmache J.C.; Kim S.; Arrieta-Pérez R.R., et al. Activated Carbon Metal Organic Framework Composite for the Adsorption of Contaminants of Emerging Concern from Water // ACS Appl. Nano Mater. 2020. URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acsanm.0c00190>
4. SARATOGA™. Permeable Chemical Protective Clothing. Blücher GmbH. URL: <https://www.bluecher.com>
5. Alexey L. Kaledin, Darren M. Driscoll, etc. Impact of ambient gases on the mechanism of [Cs8Nb6O19]-promoted nerve-agent decomposition // Chem. Sci. 2018. № 9. P. 2147–2158. URL: <https://doi.org/10.1039/C7SC04997H>
6. Filimonov I.V., Yankovskaya A.A., Kuzhelko S.V. et al. Issledovaniya v sfere perspektivnogo ispol'zovaniya himiko-biologicheskikh i medicinskih biokataliticheskikh tekhnologij v interesah vooru-zhennyh sil // Vestnik vojsk RHB zashchity. 2018. Vol. 2. № 2. P. 18–50.
7. Immobilization of enzymes in metal-organic framework materials for catalysis / Deleted Profile, Joseph Hupp, Omar Farha. URL: <https://www.researchgate.net/project/Immobilization-of-enzymes-in-metal-organic-framework-materials-for-catalysis>
8. Carlos Alberto Fernandes de Oliveira. MOF@activated carbon: A new material for adsorption of aldicarb in biological systems // Chem. Commun. 2013. № 49. P. 6486–6488. URL: <https://doi.org/10.1039/c3cc40449h>
9. Zav'yalov V.V., Zav'yalova N.V., Holstov V.I. Strategiya razrabotki sovremennykh sredstv zashchity na osnove metalloorganicheskikh kompleksov s zadannymi svojstvami // Vestnik vojsk RHB zashchity. 2020. Vol. 4. № 3. P. 305–337.