

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ФАЗОПЕРЕХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ

Т. В. Гладышева^{1}, Н. Ф. Гладышев¹, С. И. Дворецкий²,
Е. В. Соломоненко¹, Ю. А. Суворова¹*

¹Научно-образовательный центр «ТГТУ» – ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов, Россия, *e-mail: tamaris55@mail.ru

²Тамбовский государственный технический университет, Россия, г. Тамбов, Россия

Поступила в редакцию 13.03.2017 г.

Разработан новый теплоаккумулирующий композиционный фазопереходный материал для средств регенерации воздуха. Комплексом методов физико-химического анализа исследованы его теплофизические характеристики: температура фазового перехода, теплоемкость и теплопроводность. Исследован состав газовой фазы при нагревании материала до 150°C. Показано, что материал устойчив при температурах эксплуатации и позволяет поддерживать температуру вдыхаемого воздуха не выше 45°C.

Ключевые слова: теплоаккумулирующий материал; парафин; изменение фазы, средства защиты органов дыхания.

ВВЕДЕНИЕ

Важным фактором в разработке средств индивидуальной защиты органов дыхания человека с применением регенеративных продуктов на основе надпероксида калия KO_2 является комфортность дыхания пользователя, что обеспечивается необходимыми концентрациями кислорода и диоксида углерода, содержанием влаги в газовой смеси, невысокими значениями сопротивления дыханию и температуры. Проблема теплоотвода актуальна для средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), поскольку большое количество тепла в газоздушную смесь (ГВС) поступает в процессе экзотермической реакции взаимодействия диоксида углерода CO_2 с надпероксидом калия. В отсутствие охлаждающего элемента температура на вдохе может подниматься вплоть до 100°C, что представляет существенную опасность для здоровья человека.

В промышленных самоспасателях на химически связанном кислороде тепло- и влагообменники, например, в виде элемента Пельтье [1], расположены в маске или колпаке.

В основу конструктивных решений создания средств защиты органов дыхания авторами разработки положено снижение массы и габаритов изделий за счет полного исключения металлических деталей, применения современных полимерных материалов и замены гранулированного регенеративного продукта на пластины, состоящие из нанокристаллического KO_2 , осажденного

на стекловолоконистой матрице [2-8].

Конструктивной особенностью разработанного самоспасателя является размещение теплоаккумулирующего материала (ТАМ) и регенеративного патрона с химпродуктом непосредственно в колпаке. В связи с этим ТАМ должен быть высокоэффективным, так как находится вблизи регенеративного патрона; не должен взаимодействовать с ним и с элементами СИЗОД, не выделять токсичных примесей и не должен содержать металлических элементов. Для такой конструкции дыхательного аппарата целесообразно применять материалы с изменением фазового состояния. Ранее [9] была показана возможность разработки ТАМ на основе полиэтилена высокого давления и низкой плотности (фазопереходный материал) с добавлением стеклоткани (армирующий компонент). Лист многослойной композиции, состоящий из чередующихся слоев указанных материалов, получен термокомпрессионным способом. Готовый листовый материал можно скручивать в виде рулона, нарезать на мелкие детали различной формы, он не теряет прочности и не подвергается деформациям при нагрузках. Начало процесса его плавления (переход фазы «твердое-жидкое») соответствует температуре 75-80°C, при плавлении поглощается теплота (среднее количество теплоты 86 кДж/кг).

Применение ТАМ на основе полиэтилена высокого давления и низкой плотности в составе изолирующего дыхательного аппарата позволяет снизить температуру газо-дыхательной смеси на вдохе с 80 до 50°C при массе композиционного фазопереходного материала, расположенного в колпаке вблизи регенеративного патрона, около 100 г.

Настоящая статья посвящена исследованию процесса эффективного удаления избыточного тепла в СИЗОД с применением фазопереходного ТАМ на основе парафина, обладающего более высокой теплоемкостью и пониженной температурой плавления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционный фазопереходный материал в форме листов или пластин получали путем нанесения расплавленного парафина марки «пищевой парафин П – 2» по ГОСТ 23683-89 на армирующую матрицу из спанбонда (нетканый материал из полипропиленовых волокон) с поверхностной плотностью 17 и 50 г/м².

На первой стадии нарезают полоски из спанбонда с поверхностной плотностью 50 г/м² размером, например, 40 x 200 мм и погружают в расплав парафина. После нанесения жидкого парафина на матрицу, ее покрывают с двух сторон нетканым материалом с поверхностной плотностью 17 г/м² так, чтобы слои прочно соединились, после чего пластину из комбинированных слоев «матрица-парафин» вновь погружают в расплавленный парафин. Эти стадии можно повторять многократно, в зависимости от требуемой толщины ТАМ. Масса парафина при однократном нанесении на спанбонд плотностью 50 г/м² составляет примерно 0,165 г, а при плотности 15 г/м² - 0,095 г.

Термические и теплофизические характеристики композиционного ТАМ

были исследованы комплексом методов физико-химического анализа.

Термическую устойчивость веществ исследовали на термоанализаторе модульного типа TAG – 24 французской фирмы «SETARAM» (комплекс, объединяющий ДТА и ДТГ), в интервале температур от 20°C до 400°C, на анализ брали навеску массой 10–50 мг, нагревание вели со скоростью 5 и 10 °/мин и на термогравиметрическом/дифференциальном термическом анализаторе EXSTAR TG/DTA 7200 (SII NanoTechnology, Япония) при следующих условиях:

- метод взвешивания – дифференциальный метод определения массы;
- динамический диапазон изменения массы ± 400 мг;
- метод измерения сигнала ДТА – дифференциальная термопара;
- динамический диапазон ДТА ± 1000 мкВ;
- скорость изменения температуры – от 0,01 до 150°C/мин (дискретность 0,01 °C/мин);
- температурный диапазон – от комнатной температуры до 1100°C;
- масса навески образца от 15 до 80 мг;
- среда – азот;
- линейная скорость нагрева 5 и 10 °C/мин.

Термические и тепловые характеристики парафина представлены на рис. 1.

В интервале температур 20-80°C на кривой ДТА парафина наблюдаются два перекрывающихся эндо-эффекта с максимумами при 50 и 67,6°C. Эндо-эффекты в рассмотренном интервале температур относятся к процессу плавления вещества. Наличие двух максимумов у парафина, вероятно, связано со сложным составом вещества, так как парафин - это техническая смесь твердых предельных углеводородов различной структуры. Относительная термостабильность парафина без потери массы находится в интервале температур 20-180°C, что подтверждается характером термической кривой. При более высоких температурах наблюдается деструкция парафина.

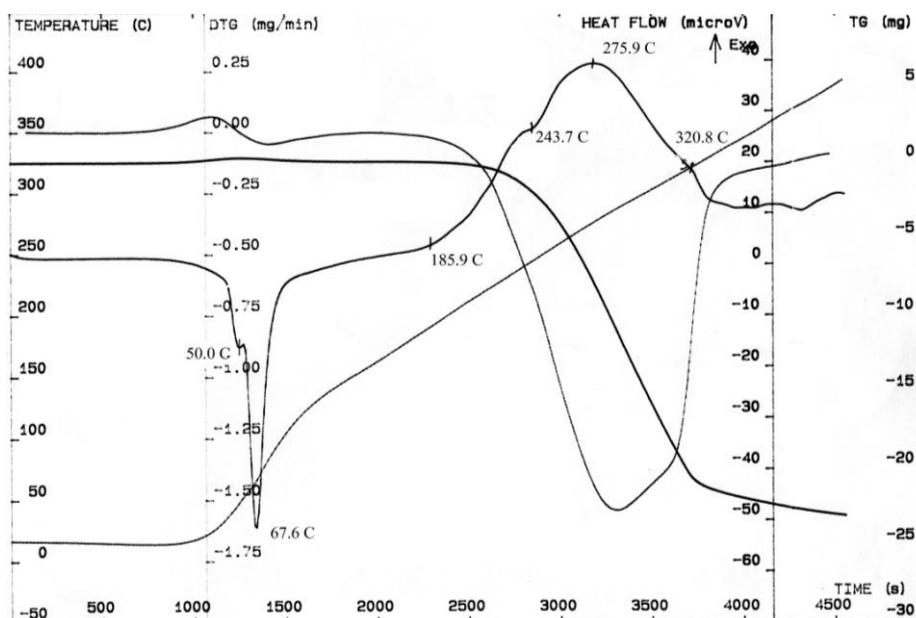


Рис. 1. Термические исследования парафина.

В интервале температур 20-80°C характер кривых ТГА и ДТА идентичен кривым на рис. 1, это область плавления парафина.

Температурный диапазон 115-150°C (рис. 2) отвечает плавлению армирующей подложки из полипропиленовых волокон (спанбонд). Предполагаемая температурная область применения ТАМ на основе парафина в составе СИЗОД - не выше 100°C.

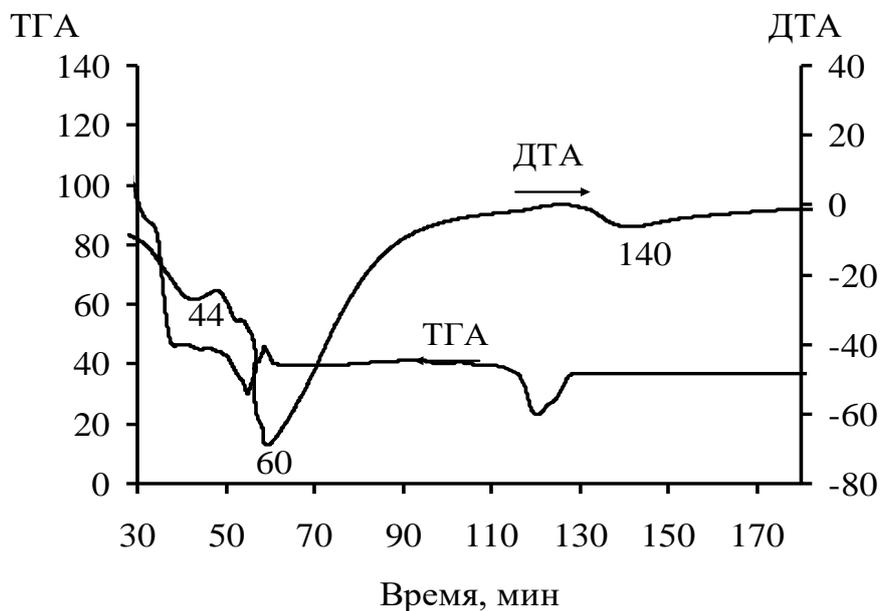


Рис. 2. Термические исследования композиционного фазопереходного материала на основе парафина.

Микроснимки поверхности образцов ТАМ получали с помощью сканирующего электронного микроскопа марки Neon 40 фирмы Carl Zeiss. СЭМ изображение поверхности композиционного материала представлено на рис. 3, где видно, что парафин равномерно распределен на армирующей подложке, образует однородный слой без трещин.

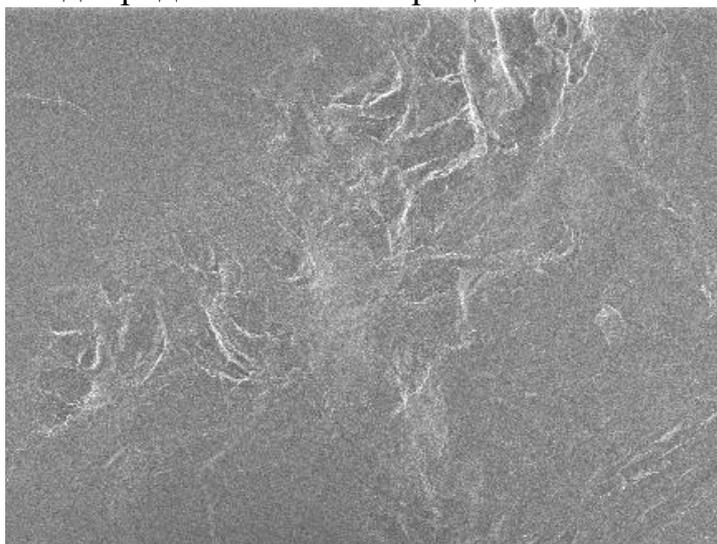


Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности парафина, нанесенного на спанбонд.

Методом монотонного нагрева получены теплофизические характеристики (теплопроводность и теплоемкость). Исследования проводили на приборе ИТ-с-400, ИТ-λ. Оценочные теплофизические характеристики образцов: теплопроводность – 0,05-0,95 Вт/(мК), температуропроводность – $(0,7-1,5) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, температура плавления 40-75°C, теплоемкость – 1000-3500 Дж/(кг·К).

Исследована теплоемкость образцов ТАМ в диапазоне температур 40-90°C при различном соотношении парафин/спанбонд: образец № 1 - 80,5/19,5; № 2 - 94,6/5,4; № 3 - 88,5/11,5. Характерные кривые изменения теплоемкости указанных образцов представлены на рис. 4, из которого следует, что теплоемкости образцов ТАМ на основе парафина незначительно отличаются друг от друга и составляют примерно 2500 Дж/(кг·К).

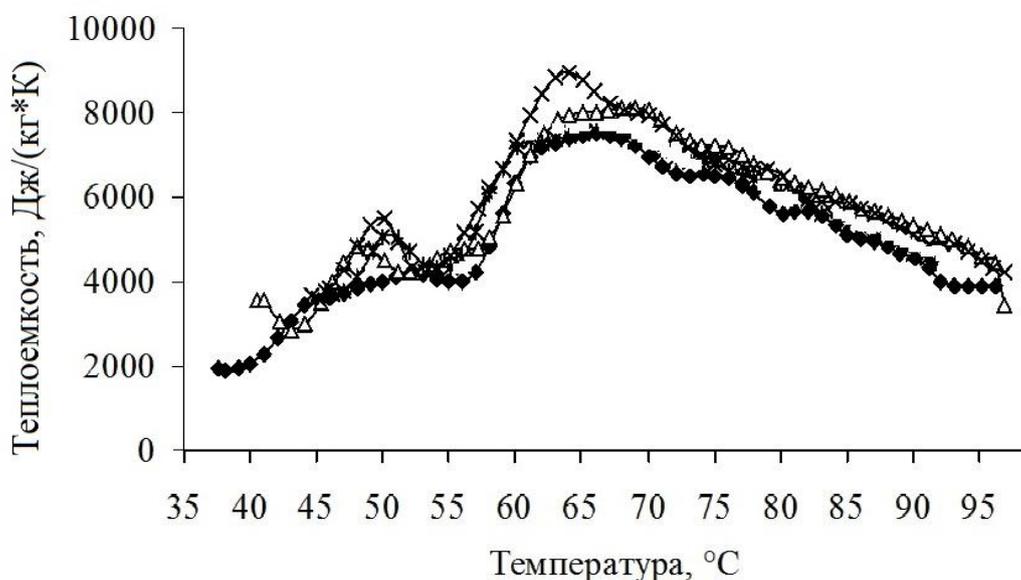


Рис. 4. Теплоемкость образцов при различном соотношении парафина и спанбонда в образцах: ♦ - № 1; Δ - № 2; x - № 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На кривой зависимости теплоемкости образцов ТАМ на основе парафина от температуры наблюдается два пика при температурах 45-50°C и 55-60°C, которые относятся к процессу плавления парафина и хорошо согласуются с данными ДТГ (рис. 2).

На рисунке 5 представлены кривые зависимости теплоемкости образцов ТАМ на основе парафина и полиэтилена от температуры.

Из полученных результатов (рис. 5) можно сделать следующие выводы:

- плавление ТАМ на основе парафина происходит при более низкой температуре, чем ТАМ на основе полиэтилена;
- теплоемкость ТАМ на основе парафина и полиэтилена приблизительно одинаковая и составляет для ТАМ на основе парафина около 2500 Дж/(кг·К), а для ТАМ на основе полиэтилена – 3000 Дж/(кг·К).

Для всех образцов определили количество поглощенной теплоты. Для этого исходную зависимость теплоемкости от температуры, $c_p = f(T)$

проинтегрировали методом трапеций в заданном температурном интервале.

На рисунке 6 для примера расчета представлена кривая зависимости теплоемкости образца ТАМ на основе парафина от температуры.

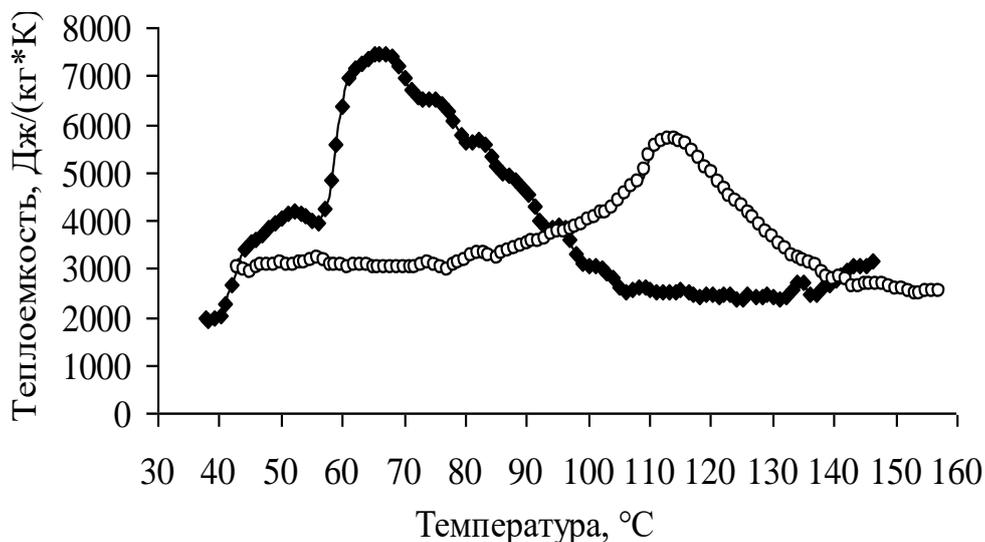


Рис. 5. Кривые зависимости теплоемкости образцов ТАМ на основе парафина и полиэтилена от температуры ◆ - ТАМ на основе парафина; ○ - ТАМ на основе полиэтилена.

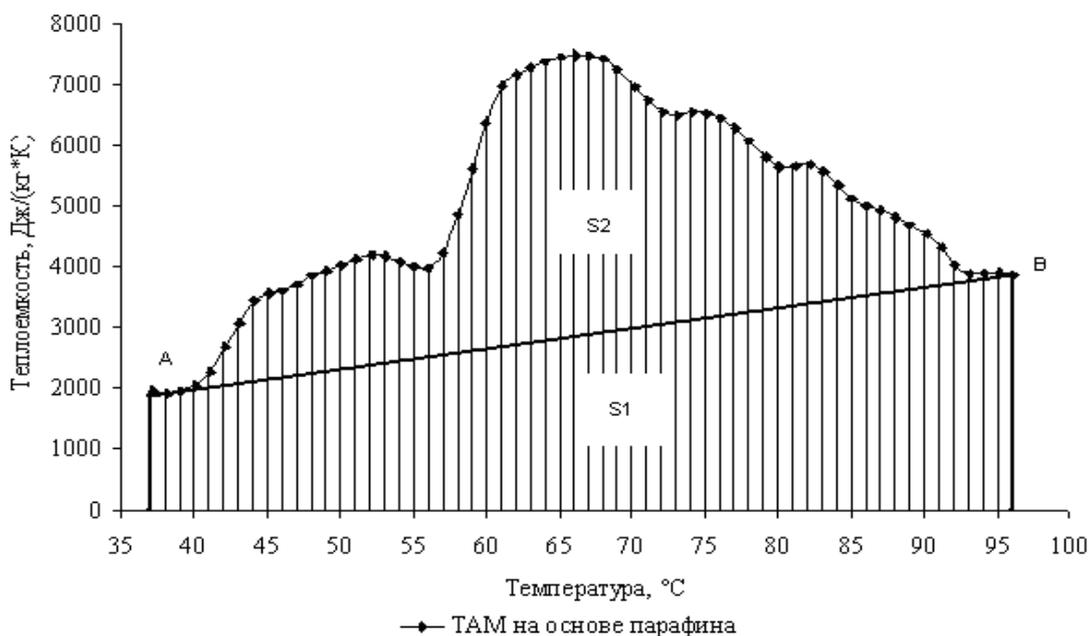


Рис. 6. Кривая зависимости теплоемкости образца ТАМ на основе парафина от температуры.

Отрезок АВ, соединяющий начало и конец кривой (точка А и точка В, соответственно), отсекает поверхность, в пределах которой происходит плавление образца. Площадь этой поверхности (S_2) есть количество теплоты, поглощенное при плавлении парафина. Площадь S_2 можно рассчитать по формуле:

$$S_2 = S - S_1,$$

где S – общая теплота системы; S_1 – теплота, не идущая на плавление парафина.

Расчет показал, что образцы ТАМ на основе парафина поглотили при плавлении в среднем 123,01 кДж/кг, а ТАМ на основе полиэтилена – 86 кДж/кг.

Результаты исследований состава газовой среды после термообработки образцов ТАМ представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты оценки газовой смеси при термообработке материалов

Наименование материала	Суммарная массовая концентрация вредных примесей в ГВС, мг/м ³			ПДК _{м.р.} (ПДК _{р.з.}) мг/м ³
	t = 50°C	t = 80°C	t = 100°C	
Спанбонд	не обн.	не обн.	Не обнаружено	
Латекс	не обн.	не обн.	ацетальдегид - 9,76 ацетон - 7,02 этилацетат - 15,27	0,1 (5,0) 0,35 (200) 0,1 (200)
Композиционный ТАМ	не обн.	не обн.	не обн.	-
ТАМ, латекс, фторопласт, пенопропилен	не обн.	не обн.	ацетальдегид - 3,39 ацетон - 0,59 этилацетат - 1,62	0,1 (5,0) 0,35 (200) 0,1 (200)

Из таблицы 1 видно, что исследованные материалы устойчивы при заданных температурах. Не выявлены вредные вещества ВВ в ГВС при испытании как самого ТАМ на основе парафина, так и при совместном испытании ТАМ на основе парафина с материалами, используемыми в средствах защиты изолирующего типа.

Газохроматографический метод - измерение массовой концентрации вредных органических примесей в газо-воздушной смеси. Исследования проводили на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» с программным обеспечением «Хроматек Аналитик».

Испытания разработанных ТАМ в составе СИЗОД проводили на стенде-имитаторе внешнего дыхания человека «Искусственные легкие» в соответствии с ГОСТ Р 53260-2009 и нормами пожарной безопасности РФ НПБ 169-2001 и Европейского стандарта EN 13794.

На рисунке 7 представлены кривые изменения температуры на входе газовой смеси в процессе испытаний самоспасателя СЭЗ с композиционным фазопереходным ТАМ на основе парафина (испытания №№ 1-3) и без ТАМ (испытание № 4).

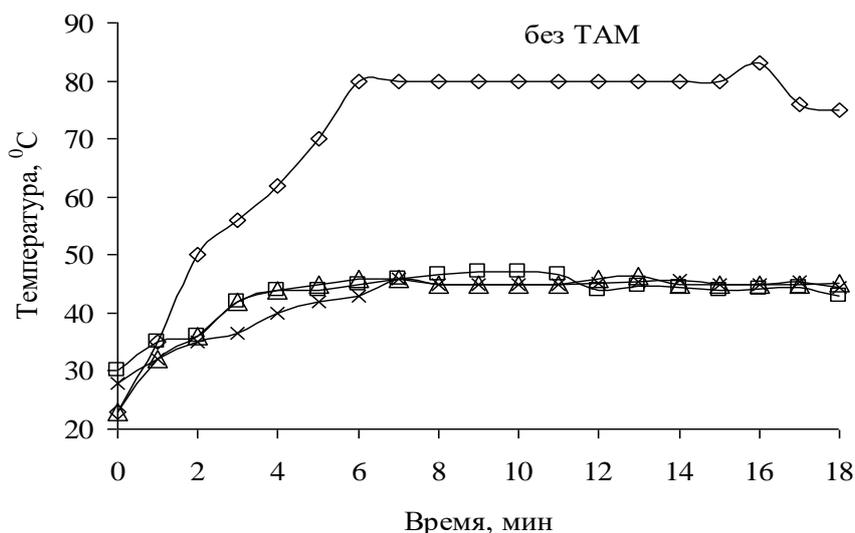


Рис. 7. Изменение температуры на входе в процессе испытаний самоспасателя СЭЗ: Δ - № 1; \square - № 2; \times - № 3.

На рисунке 8 представлены сравнительные кривые изменения температуры на входе в процессе испытаний самоспасателя СЭЗ с применением ТАМ на основе полиэтилена и парафина.

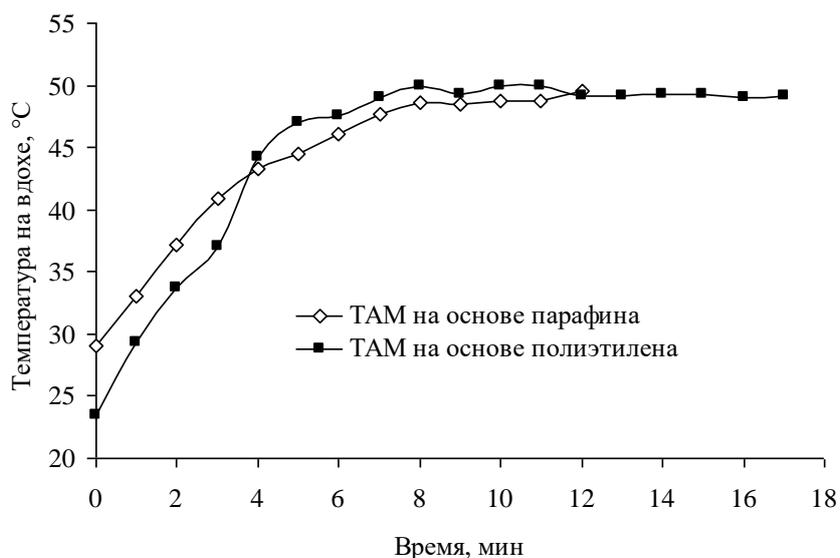


Рис. 8. Изменение температуры на входе в процессе испытаний самоспасателя СЭЗ с применением ТАМ на основе полиэтилена и парафина.

Пластины ТАМ на основе парафина после испытания СЭЗ не изменили своей формы, визуально не отмечено оплывания и стекания парафина с матрицы. Для одного испытания самоспасателя в составе СЭЗ использовали ТАМ на основе парафина массой (37 ± 2) г вместо 100 г ранее применяемого ТАМ на основе полиэтилена, при этом, как следует из рис. 8, температурные кривые идентичны, т.е. замена компонента в теплоаккумулирующем материале полиэтилена на парафин позволила снизить массу теплоаккумулирующего материала примерно на 60 г без изменения технических характеристик СЭЗ, что

является положительным результатом при разработке СЭЗ нового поколения.

Как видно из представленных данных, использование теплоаккумулирующего материала на основе парафина в составе СЭЗ позволяет значительно снизить температуру вдыхаемого воздуха с 80°C до 45°C.

Полученные результаты исследования позволят в дальнейшем разработать более эффективные СИЗОД, не содержащие металлических элементов и обеспечивающие комфортное дыхание пользователя в экстренных ситуациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ получения ТАМ на основе парафина в форме пластин. Изучены теплофизические и токсические свойства полученного ТАМ в интервале температур 40-150°C. Разработанный ТАМ не выделяет вредных примесей до температуры 150°C.

Показано, что теплофизические характеристики ТАМ позволяют использовать его для кондиционирования воздуха по температуре в экстремальных ситуациях. Экспериментально установлено, что использование ТАМ в средствах защиты органов дыхания позволяет поддерживать температуру вдыхаемого воздуха не выше 45°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного заказа.

Список литературы:

1. Pat. 3295522 US, 1967.
2. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Дворецкий С.И. и др. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 10. С. 82.
3. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Дворецкий С.И. и др. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 10. С. 67.
4. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Дворецкий С.И. Нанокристаллический регенеративный продукт. Синтез. Свойства. Применение. М.: Издательский дом «Спектр», 2014. 120 с.
5. Пат. 2568572 РФ, 2015.
6. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Путин С.Б. и др. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. LVII. № 1. С. 130.
7. Карелин А.И., Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В. // Журнал неорг. химии. 2014. Т. 29. № 4. С. 517.
8. Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И. // Неорг. материалы. 2016. Т. 52. № 5. С. 505.
9. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Симаненков Э.И. и др. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2013. Т. LVII. № 1. С. 109.

PHASE-TRANSITION DRIVEN COMPOSITE MATERIALS FOR PROTECTION OF HUMAN RESPIRATORY SYSTEM

T. V. Gladysheva^{1}, N. F. Gladyshev¹, S. I. Dvoretiskii², E. V. Solomonenko¹, and Yu. A. Suvorov¹*

¹Research and Education Center, Tambov State Technical University & OAO Korporatsiya Roskhimzashchita, Tambov, Russia, *e-mail: tamaris55@mail.ru

²Tambov State Technical University, Tambov, Russia

Received March 13, 2017

Abstract – A novel thermal-retaining phase-transition based composite material for air regeneration devices was developed. A combination of physical-chemical analytical methods was used for studying its thermo-physical characteristics, i.e. temperature of phase transition, heat capacity, thermal conductivity, etc. A composition of the gas phase was investigated in the process of heating the material up to 150°C. It was revealed that the material could withstand the targeted operating temperatures of respiratory protective equipment and allow to reduce significantly the temperature of inhaled air at the level not higher than 45°C.

Keywords: heat-retaining material; paraffin; phase change, respiratory protective equipment.