

**титул**

**ЛИСТ-ЗАВДАННЯ**

## АНОТАЦІЯ

В магістерській роботі розглянуті питання вдосконалення практичних методів оцінки захисних властивостей текстильних матеріалів для спеціальних костюмів від впливу мінеральних кислот різних концентрацій, у т.ч. сірчаної та соляної. Розроблена класифікація методів оцінки проникності текстильних матеріалів агресивними середовищами, розглянуті особливості конструктивного оформлення методів проникнення волокнистих матеріалів крапельно-рідкою фазою, досліджено вплив розчинів кислот на розривні характеристики проб матеріалів.

**Ключові слова:** кислотозахисний одяг, спеціальні матеріали з полімерним покриттям, мінеральні кислоти, хімічне виробництво.

## SUMMARY

The master's thesis deals with the improvement of practical methods for assessing the protective properties of textile materials for special suits from the effects of mineral acids of different concentrations, including sulfur and salt. The classification of methods for assessing the permeability of textile materials to aggressive media is developed, the peculiarities of the design of methods for the penetration of fibrous materials by the drip-liquid phase are considered, the influence of acid solutions on the breaking characteristics of material samples is investigated.

**Key words:** acid-protective clothing, special materials with polymer coating, mineral acids, chemical production.

## ЗМІСТ

|   |          |
|---|----------|
| <b>ВСТУП.....</b>   | <b>5</b> |
| <b>1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ЗАХИСНИХ КОСТЮМІВ НА ХІМІЧНОМУ ПІДПРИЄМСТВІ.....</b>   | <b>8</b> |
| 1.1. Характеристика спеціальних захисних костюмів для проведення рятувальних робіт на хімічних підприємствах .....                          | 8        |
| 1.2. Характеристика ізолювальних костюмів закордонного виробництва.....   |          |
| 1.3. Аналіз досліджень кислотозахисних властивостей текстильних матеріалів без полімерного покриття .....                                   |          |
| 1.4. Аналіз досліджень кислотозахисних властивостей текстильних матеріалів з полімерним покриттям .....                                     |          |
| <b>2. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.....</b>   |          |
| 2.1. Аналіз існуючих методик вивчення захисних властивостей одягу спеціального призначення .....  |          |
| 2.2. Класифікація методів оцінки проникності текстильних матеріалів для спеціального одягу агресивними середовищами .....                   |          |
| <b>3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....</b>   |          |
| 3.1. Визначення хімічної стійкості спеціальних матеріалів з полімерним покриттям до руйнівного впливу мінеральних кислот .....              |          |
| 3.2. Конструктивне оформлення методів проникності матеріалів з полімерним покриттям об'ємно-рідкою фазою агресивного середовища .....       |          |
| 3.3. Інші методи та пристрої по визначенню проникності матеріалів з полімерним покриттям агресивними середовищами (об'ємно-рідка фаза)..... |          |
| <b>4. СПЕЦІАЛЬНИЙ РОЗДІЛ.....</b>   |          |
| 4.1. Дослідження показників довговічності спеціальних матеріалів до впливу розчинів мінеральних кислот .....                                |          |
| <b>ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....</b>   |          |
| <b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....</b>  |          |

## ВСТУП

Хімічна галузь в теперішній час передбачає багаточисельні та різнобічні технологічні процеси, для виконання яких необхідне використання новітньої апаратури, устаткування та обладнання різних типів і конструкцій. Зростання виробництва призводить також до залучення агресивних та хімічно небезпечних речовин, внаслідок чого збільшується ризик негативного їх впливу. В умовах ринкових відносин промислові підприємства України вимушені не тільки інтенсифікувати виробництво продукції за існуючими на цей час технологіями, але й за принципово новими. Особливо це стосується галузевого напрямку регіону.

Небезпечні та шкідливі виробничі фактори (НШФ), які існують у хімічній промисловості при виробництві мінеральних кислот, набувають особливої актуальності у зв'язку з необхідністю не тільки забезпечувати здійснення якісного процесу нанесення покриттів, переналадки і ремонт обладнання, але й підтримувати необхідну концентрацію реагентів у розчинах складних сполук гальванічних ванн.

Для захисту працівників від агресивних середовищ використовуються кислотозахисні костюми, виготовлені із різноманітних текстильних матеріалів (більше 10 артикулів). Але їх вибір проводиться тільки по відношенню до розчинів сірчаної кислоти 20, 50, 80 і 93 % концентрації (ГОСТ 16166-80 і ГОСТ 11209-85) без врахування соляної, азотної і фосфорної, які в достатньо великих об'ємах задіяні в різних технологічних процесах. А ефективна кислотозахистна спроможність спеціального одягу, в залежності від природи агресивного середовища, часу контакту, концентрації та циклів очищення не досліджується, а визначається терміном експлуатації готового виробу, внесеного в типові галузеві норми. Такий підхід не сприяє покращенню безпеки праці на хімічних підприємствах, оскільки спеціальний матеріал для виготовлення костюмів маркується як кислотозахисний, але тільки від впливу сірчаної кислоти певної концентрації.

Актуальність проблеми забезпечення безпечних умов праці при використанні мінеральних кислот у хімічному виробництві навіть більша, ніж будь де, оскільки за умовами технологічних процесів при використанні працівниками кислотозахисного

одягу є вірогідність його механічного ушкодження.

Тому, зазвичай, кислотозахисний одяг замість 12 місяців за діючими нормативами використовується не більше 4-5 місяців, оскільки матеріал втрачає такі захисні показники, як хімічна стійкість до впливу агресивних рідин та їх проникність, а також можливе отримання механічного пошкодження.

**Мета і задачі дослідження.** Метою магістерської роботи є дослідження показників довговічності спеціальних матеріалів до впливу мінеральних кислот. Відповідно до поставленої мети визначені задачі дослідження:

- характеристика спеціальних захисних костюмів у т.ч. закордонного виробництва;
- характеристика спеціальних матеріалів, які використовуються при виготовленні кислотозахисного одягу;
- аналіз існуючих методик вивчення захисних властивостей одягу спеціального призначення;
- аналіз досліджень кислотозахисних властивостей текстильних матеріалів без полімерного та з полімерним покриттям;
- класифікація методів оцінки проникності текстильних матеріалів для спеціального одягу агресивними середовищами;
- визначення хімічної стійкості спеціальних матеріалів з полімерним покриттям до руйнівного впливу мінеральних кислот.

**Об'єкт дослідження** – вплив мінеральних кислот на захисний одяг.

**Предмет дослідження** – спеціальний одяг, який захищає людину від дії мінеральних кислот на хімічних підприємствах.

**Наукова новизна** отриманих результатів полягає в тому, що автором були розроблені вимоги й норми по хімічній стійкості штучних шкір до впливу мінеральних кислот, де в якості основних контрольованих показників запропоновані розривні навантаження, твердість при вигині і вигиностійкість проб при позитивних (20°C) і негативних (30°C) температурах.

### **Практичне значення отриманих результатів.**

На підставі теоретичних узагальнень і експериментальних досліджень удосконалено класифікацію методів оцінки проникності проб волокнистих матеріалів для спеціального одягу групи А и класифікація методів оцінки проникності проб матеріалів з полімерним покриттям для спеціального одягу групи Б агресивними рідинами різних концентрацій.

# **1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ЗАХИСНИХ КОСТЮМІВ НА ХІМІЧНОМУ ПІДПРИЄМСТВІ**

## **1.1. Характеристика спеціальних захисних костюмів для проведення рятувальних робіт на хімічних підприємствах**

Хімічні підприємства, незалежно від завезеної сировини та готової продукції, що випускається, варто відносити до небезпечних не тільки з погляду екології, але й до таких, які здатні впливати на здоров'я працюючого, особливо при порушенні технологічного процесу, що приводить до виникнення аварійної ситуації. Це стосується в першу чергу тих підприємств, які роблять агресивні, вибухонебезпечні, отруйні, легколетючі, низькокиплячі, органічні та цілий перелік речовин (мінеральні кислоти, ацетон, фосген, аміак, хлор, бензол та інші). А тому їхнє одержання, зберігання й транспортування замовникові, вимагає від виробника високої культури із застосуванням сучасних технологій. Однак якщо врахувати, що практична більшість хімічних підприємств країн СНД працюють, в основному, за застарілими технологіями та на встаткуванні, що зношене на 75-80%, то можливість виникнення непередбачених процесів з важкими наслідками очевидна.

Оскільки аварійні ситуації на зазначених підприємствах виникають досить часто, причина яких не завжди може бути пояснена людським фактором, то проблема їхнього попередження та ліквідація наслідків актуальна і залежить від рівня охорони праці, техніки безпеки й технічного прогресу.

Раніше, як між іншим і тепер, практично на багатьох підприємствах хімічної промисловості, для рішення питань, пов'язаних з можливими аварійними ситуаціями (профілактика небезпечного встаткування, проведення небезпечних робіт, ліквідація аварій та інше), організовані воєнізовані газорятувальні частини (ВГРЧ), які, наприклад в Україні, підкоряються міністерству надзвичайних ситуацій. Вивчення умов їхньої праці показує, що такі підрозділи необхідні, особливо при проведенні пошуково-рятувальних і аварійно-відбудовних робіт на хімічних підприємствах, що потерпіли від аварії.

З урахуванням конкретних ситуацій, режим роботи ВГРЧ підрозділяється на



повсякденну, підвищену і надзвичайну діяльність. Однак, незалежно від виконуваних завдань, природи небезпечних факторів, що впливають на працюючого конкретного хімічного підприємства, рятувальник повинен бути захищений від їхнього впливу. Особливо це стосується тих виробництв, які випускають таку низькокиплячу продукцію як, наприклад, аміак (температура кипіння – мінус 33,5<sup>0</sup>С), виробництво якого розвинуто на Україні.

Відомо, що аміак, продукт сполуки азоту і водню, необхідний практично всім хіміко-технологічним процесам, які проводяться у народному господарстві кожної держави та у різноманітному напрямку (харчове, холодильне, фармацевтичне, фарбувальне, текстильне, та інше). Зазначена сполука отрутна (ГПК – 20 мг/м<sup>3</sup>) та здатна завдати шкоди організму не тільки через органи подиху, але і при влученні її на шкіру людини. Вона небезпечна ще й тим, що при підвищенні температури навколишнього середовища, тобто вище зазначеної температури кипіння, рідина може миттєво перетворитися в газоподібну фазу, захиститися від якої трудніше ніж від рідини.

Таким чином, проведений аналіз умов праці рятувальників показує, що вони повинні мати надійні засоби індивідуального захисту (ЗІЗ) ізолюючого типу, тобто такі, які захищали б їх певний час від впливу шкідливого навколишнього середовища. Тому очевидно, що рятувальник повинен бути екіпірований спеціальним ізолювальним костюмом (ІК), здатним захистити його від впливу небезпечних і шкідливих газоподібних і рідких фаз виробничих факторів (НШВФ), мати герметичну з'єднання із взуттям і засобами захисту рук (рукавиці, рукавички), а також постачатися автономною системою життєзабезпечення (АСЖЗ), тобто дихальним апаратом. Крім того, матеріали, які застосовуються при виготовленні ІК, у тому числі панорамне скло, засоби захисту рук і ніг, повинні бути хімічно стійкими й непроникними до прямого впливу агресивних середовищ кислотного або лужного характеру, а також низької (до мінус 40<sup>0</sup>С) температури, обумовленої не тільки фактором кліматичних умов у холодну пору року, а завдяки фізико-хімічним характеристикам таким низькокиплячим продуктам, що випускаються, як, наприклад, петролейний ефір, фреон, аміак, фосген, хлор та інші, здатних при

активному випаровуванні різко знижувати температуру контактної поверхні, особливо при підвищених температурах навколишнього середовища.

Що ж стосується дихального апарата, наприклад АСВ-2, то його необхідно розміщати усередині ІК, оскільки його тридцятилітні деталі виконані в нехімічно і неморозотривкому варіанті (дихальні трубки, клапани, прокладки та інше), які можуть зруйнуватися в процесі експлуатації при спільному впливі агресивних середовищ і низьких температур.

Однак, незважаючи на існуючі характеристики хімічної продукції, що служать ВГРЧ на 12 місяців експлуатації одержували від держави бавовняні (або брезентові) костюми, шкіряні черевики, бавовняний шолом, гумові рукавички, рукавиці сукняні та інше, які не захищали від зазначених НШВФ. Тому єдино можливим комплектом, який застосовується для проведення аварійних робіт на підприємствах хімічної промисловості, вважався прогумований костюм Л-1, гумові чоботи та гумові рукавички. Зазначений костюм представляє собою куртку з каптуром і напівкомбінезон. Для захисту рук використовуються сукняні рукавиці або прогумовані рукавички, а ніг – осоюзки. Спеціальний костюм Л-1 по функціональному призначенню застосовувався військами цивільної оборони та військами хімічної розвідки для виявлення й контролю за концентрацією бойових отруйних речовин на заданій території.

Виріб Л-1 був найпоширенішим серед контингенту ВГРЧ не за свої захисні властивості, оскільки він не відноситься до асортименту герметичних, а швидше за все через відсутність альтернативи. Крім того, костюми виготовлялися на швейних фабриках військового відомства, були номерними, а природа таких спеціальних матеріалів як Т-15, БЦК із полімерним покриттям, осоюзок, фурнітури та інших тридцятилітніх виробів не відомі й сьогодні. Ці не зовсім обґрунтовано закриті відомості, надавали значимості Л-1 тільки через його приналежність до військової структури. Що ж стосується захисних властивостей в аварійних умовах хімічних підприємств, то багаторічна практика їхнього застосування свідчить про негативні результати в процесі впливу мінеральних кислот середніх і високих концентрацій, висококонцентрованого луку, рідкого й газоподібного аміаку, хлору, а також інших

продуктів відновного та окисного характеру. У процесі цього контакту спеціальні матеріали Т-15 або БЦК, застосовувані для виготовлення костюма Л-1 руйнувалися при пропусканні через товщину агресивні середовища у вигляді крапель та газоподібної фази. Однак, одним з основних недоліків цих матеріалів слід зазначити відсутність стійкості до низьких температур, особливо в динамічних умовах.

Слід зазначити, що крім охарактеризованого костюма, на багатьох підприємствах колишньої держави використовувалися такі вироби як, наприклад, ГК-2, ТУ-1, ІК-117, ПЩК, Епрон, КІХ-4, КІХ-5 та інші, які виготовлялися на спеціальних підприємствах із закритою інформацією як відносно матеріалів, так і відносно застосування готових виробів. Тому багато із зазначених костюмів призначалися для захисту від води й ніякого відношення не мали до впливу мінеральних кислот, лугів, аміаку та інших хімічних речовин. Так, наприклад, костюм ПЩК був призначений для слюсарів з ремонту й чищення підводних частин устаткування гідротехнічних споруджень, цехів водопостачання та нейтралізації промислових стоків. Комплект захисного виробу складався з куртки, штанів, шолом-маски, гумових чобіт, рукавичок і головного убору, матеріали яких практично миттєво руйнуються при контакті з вище зазначеними агресивними середовищами, а також при впливі низьких температур.

Особливу групу становлять пневмокостюми типу ЛГ-В (ЛГ-УС), що представляють собою ізолюючий виріб із примусовою подачею повітря для подиху й вентиляції підкостюмного простору. Як матеріал для його виготовлення застосовуються плівки з полівінілхлориду (ПВХ), або прогумована тканина на його основі. Конструкція костюма дозволяє працюючому самостійно надягати й знімати його без сторонньої допомоги. Зазначений виріб, що є розробкою проф. С.М. Городинського та його колег, призначено для ремонтних, аварійних і дезактиваційних робіт в умовах забруднення навколишнього середовища радіоактивними речовинами, а що стосується хімічних підприємств, що випускають величезний перелік різної продукції, то спеціальні вироби, що дають можливість працювати рятувальникам при наявності екстремальних ситуацій, відсутні.

Таким чином, наведена характеристика існуючих виробів колишнього

вітчизняного виробництва показує їхню недосконалість, зв'язана, в основному, з низькими захисними властивостями спеціальних матеріалів, які застосовувалися для їхнього виготовлення.

## **1.2. Характеристика ізолювальних костюмів закордонного виробництва**

Ізолювальними костюмами закордонного виробництва, які істотно відрізняються від згаданих, протягом багатьох років займаються багато фірм Німеччини, Австрії, Франції, Італії, Швеції й Фінляндії, послугами яких користуються практично всі хімічні підприємства Європи. Розробка й виготовлення ІК, з використанням нових спеціальних матеріалів, фурнітури, технологій, способів герметизації сполучних швів, засобів захисту рук, ніг, органів дихання та іншого, також займаються багато підприємств США й Канади.

Так, фірма “Дрегер” (Німеччина) виготовляє нові ІК різних типів, які охороняють від впливу цілої гами шкідливих хімічних речовин, а підприємства Канади випускають спеціальні захисні костюми й спорядження для персоналу, що займається проведенням аварійно-рятувальних робіт на хімічних підприємствах. Повідомляється також, що фірма розробила серію ізолюючих виробів, які здатні захищати від дії особливо агресивних рідин і газів. Застосовуваний матеріал для виготовлення виробів багатошаровий, підставою якого є високоміцна синтетична тканина, лицьова сторона якої покрита спеціальним покриттям “вітон”, а з виворітної неопреном.

Фірма “Треллеборг” (Швеція) виготовляє ІК різних типів для повного захисту від небезпечних продуктів неорганічного та органічного походження. Так, наприклад, виріб типу “Треллхем Бутив Екстра” призначений для проведення робіт у найбільш важких умовах аварійної ситуації хімічних підприємств, а виріб типу “Треллхем Супер Екстра”, застосовується в менш небезпечних умовах. Причиною такої диференціації застосування є спеціальні матеріали, які йдуть на виготовлення зазначених виробів, тобто для першого випадку використовуються синтетичні тканини на основі поліаміду покритого бутилкаучуком, а для другого випадку – теж

на основі поліаміду з бутилкаучуком, але в сполученні з “вітоном”, неопреном та іншими високомолекулярними речовинами, природа полімерного покриття яких є “ноу-хау” виробників. Крім того, зазначена фірма випускає ІК, виготовлені з 100% плівки ПВХ. Зазначені вироби призначені для виконання пошуково-рятувальних і аварійно-відбудовних робіт на підприємствах хімічної промисловості з різними небезпечними для організму речовинами й факторами.

Багато англійських фірм також розробляють і поставляють споживачам ізолюючі костюми, але вже з вініловим покриттям. Сполучні шви зазначених виробів обробляються спеціальною сполукою, що одночасно забезпечує їхню підвищену міцність, захист, тобто герметичність, однак для наших виробників є невідомими.

Необхідно відзначити фірму “Дюпон” (США), що пропонує костюми – скафандри з поліолефінового матеріалу “тивек”, лицьова сторона якого покрита хімічно стійкою речовиною “саранекс”, що одночасно забезпечує захист від прямого впливу газів, рідини й аерозолів. Зазначені вироби рекомендуються для захисту бійців-газорятувальників при проведенні аварійних робіт на хімічних та інших підприємствах. Як вказується в торговельних каталогах, із зазначеного матеріалу ще виготовляють виріб одноразового застосування, що одягається поверх звичайного бойового одягу газорятувальника та після застосування знищується. Фахівці вважають, що такі костюми економічно вигідні, оскільки не витрачається час і засоби на їхнє знезараження.

Крім того, необхідно відзначити також, що багато підприємств розвинених держав Європи і Америки поєднують свої наукові й виробничі потенціали для розробки та промислового випуску універсального ізолюючого костюма, що забезпечує надійний захист при проведенні аварійних робіт на різних підприємствах з одночасним впливом хімічних агресивних речовин і високих температур.

На підставі проведених розробок був створений спеціальний ізолюючий костюм “8202 СЦВ”, що здатний забезпечити надійний захист при проведенні аварійних робіт на хімічних підприємствах з одночасним впливом високих температур. Перелік агресивних середовищ, температурні інтервали при яких

допускається працювати в даному виробі й характеристика матеріалів, які застосовуються при його виготовленні, відсутні.

У цей час деякими фірмами США випускається скафандр “Асидмастер” двох модифікацій, що також призначений для роботи з хімічними речовинами. Перша модифікація “Кралите-20” призначена для проведення аварійно-рятувальних робіт у теплу пору року, а другий ізолюючий виріб модифікації “Винтеркло-20” – для проведення зазначених робіт у зимових умовах. Як спеціальний матеріал використовується хімічно стійкий ПВХ. Крім зазначених виробів були розроблені ізолюючі костюми, які призначені для захисту рятувальників від цілого ряду хімічних речовин при короткочасній роботі в небезпечній зоні. Елементи костюма мають багат шарову конструкцію зі звареними накладними швами, а як покривний матеріал використовується “тивек”, дубльований з матеріалом “саранекс – 23-Р”, характеристика якого також відсутня.

Німецька фірма “Генріх ОГЦ” у свій час також розробила спеціальний одяг ізолюючого типу, що вважається універсальним і захищає від одночасного впливу високих температур і отруйних хімічних речовин. Виріб, для підвищення зручності при роботі, оснащений знімним панорамним склом, а для захисту рук і ніг застосовуються хімічно- і термостійкі чоботи й рукавички. Відомості про спеціальні матеріали для ІК, а також технології його виготовлення, способів герметизації панорамного скла й швів у доступній літературі відсутні.

Необхідно відзначити, що англійська фірма “Интерспиро ЛТД” інформує про захисний костюм ізолюючого типу, виготовленого з армованої поліамідної тканини з полімерним покриттям з “вітона” і разом з компанією МСА розробила газонепроникний костюм, що здатний захистити людину від 600 видів небезпек різної природи.

Проведений аналіз свідчить про наявність великої кількості фірм за рубежом, які разом з науково-дослідними центрами своїх держав протягом багатьох років розробляють засоби індивідуального захисту від впливу НШВФ на людину, особливо в процесі проведення пошукових і аварійно-рятувальних робіт на підприємствах, що випускають хімічну продукцію. Багато ІК, розроблених й

виготовлених в Європі, широко використовувалися раніше й використовуються тепер масовим попитом на більшості, особливо, хімічних підприємствах, незалежно від їхньої приналежності і форм власності. Так, практично вся промисловість європейської частини постійно забезпечується ізолювальними костюмами різного призначення, виготовленими такими фірмами як “Дрегер” (Німеччина), “Треллеборг” (Швеція), “Такконі” (Італія), “Ауер” (Австрія) і “Нокія” (Фінляндія).

Що ж стосується такого спеціального матеріалу як, наприклад, “вітон-бутілкаучук” і “вітон-пвх”, або синтетичні тканини, що володіють специфічними фізико-хімічними характеристиками, а також герметичні застібки типу “блискавка” централізовано поставляє військово-морські відомства Голландії та фірма “Дрегер” (Німеччина), а засоби захисту ніг, рук і органів дихання (гумові чоботи, рукавички, рукавиці, панорамні маски, дихальні апарати та інше) – багато фірм Франції, Голландії, Австрії й Німеччині.

Такі, з дозволу сказати творчо-економічні об'єднання, незважаючи на те, що, наприклад, фірми Франції також виготовляють спеціальні ізолюючі комбінезони “Атлас” і скафандри “Космос”, із застосуванням таких супер захисних матеріалів як “типалон”, “викора”, “супервикора”, “поливикора” та інші, не стають перешкодою при розробці й серійному виготовленні зазначених виробів для виробничих потреб своїх держав.

У зв'язку із цим стає очевидним, що створення ефективних ЗІЗ ізолюючого типу для рятувальників, які займаються питаннями ліквідації аварійних ситуацій і відновлення їхніх наслідків, є проблематичними і складними.

### **1.3. Аналіз досліджень кислотозахисних властивостей текстильних матеріалів без полімерного покриття**

Кислотозахисні властивості тканих матеріалів спеціального одягу до дії мінеральних кислот визначаються їхньою хімічною стійкістю і проникністю.

Хемостійкість, наприклад, напівшерстяних тканин вивчається тільки після годинного впливу 50, 80 і 93%-ної сірчаної кислоти при нормальній температурі.

Якщо врахувати, що хімічна промисловість застосовує та робить не тільки сірчану, але й соляну, азотну, фосфорну та інші агресивні середовища, що перебувають при різних температурах (від плюс 90°C до мінус 30°C) і концентраціях, то застосування існуючих нормативних документів [3, 4] по оцінці хемостійкості спеціальних тканин для кислотозахисного одягу стає складним.

У зв'язку з цим була розроблена методика, що поширюється на спеціальні текстильні матеріали (крім трикотажних) без полімерного покриття для виготовлення кислотозахисного костюма повсякденної експлуатації устанавлює спосіб технологічної обробки досліджуваних проб розчинами сірчаною, соляною, азотною й фосфорною кислотою.

Сутність пропонованої методики полягає в підготовці проб спеціальних текстильних матеріалів до досліджень в умовах лабораторії, максимально наближених до умов експлуатації виробів на конкретному хімічному підприємстві, з використанням мінеральних кислот (сірчаної, соляної, азотної або фосфорної), заданому часі їхньої експлуатації (експозиції), концентрації агресивного середовища та її температури.

Для проведення випробувань відбирають шість крапкових проб: три – для визначення фізико-механічних показників до обробки агресивним середовищем, а три – для визначення фізико-механічних показників після їхньої обробки. Форма і розміри елементарних проб повинні відповідати умовам, передбаченим діючими нормативними документами (стандартами).

Пристрій МТ-1 для технологічної обробки спеціальних матеріалів агресивними середовищами при різних температурах складається: з термостатної ємності 1, штуцера 2 входу теплоносія, переливної трубки 3, штуцера 4 виходу теплоносія, герметичної прокладки 5, кришки 6, отвору 7, холодильника 8, електроконтактного термометра 9, штуцера 10 для подачі повітря, трубки 11 для перекачування агресивного середовища з резервуара Б у резервуар А, перегородки 12, переливного отвору 13, штуцера 14 відбору проб розчину агресивного середовища для хімічного аналізу.

Пристрій МТ-1 працює в такий спосіб: резервуар А заповнюють агресивним



середовищем заданої концентрації доти, поки за допомогою переливної трубки 3 заповниться резервуар Б (близько 0,3 л), а в резервуарі А її кількість буде такою, щоб модуль контактної ванни, з урахуванням особливостей досліджуваної проби, була рівна 1:40. Якщо експерименти будуть проводитися при температурі, то пристрій за допомогою штуцера 2 входу і штуцера 4 виходу теплоносія підключається до термостата. Пристрій закривається кришкою 6, а в отвір 7 поміщають холодильник 8 і електроконтактний термометр 9, на шкалі якого фіксується задана температура агресивного середовища. До штуцера 10 підключається повітря, за допомогою якого через трубку 11 буде здійснюватися перемішування агресивного середовища, що перебуває в резервуарах А і Б з метою вирівнювання температури по всьому об'єму пристрою і постійної її подачі в реакційну зону для нормального протікання реакції.

При досягненні заданої температури, досліджувані проби поринають у резервуар А, де перебувають певний час. Протягом цього часу експериментатор, за допомогою штуцера 14, може відбирати проби агресивного середовища для визначення продуктів гідролізу (моменту їх появи), застосовуючи фотоколориметричний, полярографічний, хроматографічний та інші методи аналізу.

Після закінчення заданого часу агресивне середовище зливають через штуцер 14, крапкові проби промивають проточною водою до контрольної реакції, витягають із резервуара А, розправляють і висушують в атмосферних умовах лабораторного приміщення. Оброблені в такий спосіб проби агресивним середовищем є підготовленими для подальших досліджень.

#### **1.4. Аналіз досліджень кислотозахисних властивостей текстильних матеріалів з полімерним покриттям**

Якщо характер роботи робочих і бійців-газорятувальників передбачає можливість прямого впливу об'ємно-рідкої або частково газової фази агресивного середовища або одночасний їхній вплив, те їхнє екіпірування повинно складатися з

кислотозахисного костюма групи Б. До складу такого спеціального костюма повинен входити кислотозахисний одяг групи А та кислотозахисний виріб, виготовлений з хімічно стійкої прогумованої тканини або іншого непроникного матеріалу з полімерним покриттям, також хемостійкого до зазначених агресивних середовищ. Тому, для об'єктивної оцінки захисних властивостей спеціальних матеріалів розроблена методика по технологічній обробці проб такими агресивними середовищами як сірчана, соляна, азотна й фосфорна кислота, а також меланжу, залежно від часу експозиції, їхньої концентрації й температури.

Для проведення випробування відбирають шість крапкових проб: три – для визначення фізико-механічних показників до обробки агресивним середовищем і три – для визначення фізико-механічних показників після обробки.

З кожної відібраної крапкової проби, неопрацьованим агресивним середовищем, вирізають елементарні проби, форма і розміри яких повинні бути обумовлені застосовуваними критеріями оцінок їхніх властивостей і умовами, передбаченими в існуючих документах (стандартах).

Для проведення випробувань застосовують пристрій КІМ-1 за допомогою якого проводять технологічну обробку проб спеціальних матеріалів з полімерним покриттям агресивними середовищами, що перебувають при нормальній температурі та пристрій КІМ-2, що дає можливість проводити зазначені роботи при заданій (підвищеній або зниженій) температурі.

Пристрій КІМ-1 складається із крана 1 для зливу агресивного середовища, контактних електродів 2 і 4, бляжа керування 3 з вимірником часу, кришки 5, крана 6 для подачі води, ємності 7 з досліджуванним агресивним середовищем, крана 8 для подачі агресивного середовища, прямокутної закріплюючої рамки 9, досліджуваної крапкової проби 10 і отворів 11 для її кріплення.

Даний пристрій придатний для обробки проб матеріалів з полімерним покриттям агресивним середовищем при нормальній температурі.

При технологічній обробці проб матеріалів з полімерним покриттям агресивним середовищем при заданій (підвищеній або зниженій) температурі застосовується пристрій КІМ-2, що представляє собою термостатну ємність 1, що

містить штуцер 2 для входу і штуцер 8 для виходу теплоносія, герметичну прокладку 3, кришку 4, отвір 5, у який поміщається холодильник 6 і електроконтактний термометр 7. Крім того пристрій КІМ-2 містить також контактні електроди і блок керування з вимірником часу, застосування яких аналогічно.

Пристрій КІМ-1 працює в такий спосіб: за допомогою електрода 4 виставляють необхідний рівень агресивного середовища, що при закритому крані 1 кришці 5 подають через кран 8. Рівень агресивного середовища повинен бути таким, щоб його дзеркало не було вище нижнього краю верхньої планки прямокутної рамки 9. Блок керування 3 одночасно застосовується для контролю агресивного середовища та забезпечення роботи вимірника часу, що необхідний для фіксації моменту закінчення експерименту.

Пристрій КІМ-2 працює в такий спосіб: за допомогою штуцера 2 входу і штуцера 8 виходу теплоносія його приєднують до термостата. У внутрішній резервуар термостатної ємності 1 наливають досліджуване агресивне середовище заданої концентрації, Рівень якого контролюється за допомогою електродів і блоку керування (на малюнку не показані), тобто способом, аналогічним у пристрої КІМ-1, Пристрій ущільнюється за допомогою прокладки 3 і закривається кришкою 4. В отвір 5 поміщають холодильник 6 і електроконтактний термометр 7, на шкалі якого виставлена необхідна температура нагрівання агресивного середовища і який електрично з'єднаний із блоком управління термостата. Пристрій КІМ-2 одночасно із блоком керування містить також вимірник часу, що необхідний для фіксації моменту закінчення експерименту.

Для проведення випробувань на пристрої КІМ-1 досліджувану крапкову пробу 10 складають по довжині на дві рівні частини виворітною стороною усередину та герметично закріплюють її в прямокутній рамці 9 за допомогою притискних фіксаторів.

Прямокутну рамку 9 із закріпленою пробєю 10 поміщають у ємність 7 з досліджуваним агресивним середовищем заданої концентрації до рівня, рівного нижньому краю її верхньої планки. У момент зіткнення електрода 4 з агресивним середовищем, автоматично включається вимірник часу, контролюючи раніше

заданий час експозиції.

Після закінчення часу агресивне середовище зливають через кран 1, а крапкову пробу промивають до нейтральної реакції проточною водою, що подають через кран 6, витягають із прямокутної рамки, розпрямляють і висушують в атмосферних умовах лабораторного приміщення. Оброблені в такий спосіб проби агресивним середовищем є підготовленими для подальших досліджень.

Для проведення випробувань на пристрої КІМ-2, досліджувану крапкову пробу 10 складають по довжині на дві рівні частини виворітною стороною усередину й герметично закріплюють її в прямокутній рамці 9 за допомогою притискних фіксаторів.

Термостатну ємність 1 заповнюють досліджуваним агресивним середовищем заданої концентрації до рівня раніше описаним способом. За допомогою електроконтактного термометра 6 і термостата, необхідна температура агресивного середовища підтримується постійно протягом усього експерименту. Зворотний холодильник необхідний у випадку проведення експерименту з агресивними середовищами, що димлять.

При досягненні заданої температури досліджувану пробу 10, закріплену в прямокутну рамку 9 занурюють в агресивне середовище. Рівень агресивного середовища при цьому піднімається, електрично замикаючи електричний ланцюг, що утворився, що спричиняє включення в роботу вимірника часу.

Після закінчення заданого часу експозиції агресивне середовище зливають, крапкову пробу промивають проточною водою до нейтральної реакції, витягають із прямокутної рамки, розпрямляють і висушують в атмосферних умовах лабораторного приміщення.

Оброблені в такий спосіб проби агресивним середовищем є підготовленими для подальших досліджень.

## **2. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА**

### **2.1. Аналіз існуючих методик вивчення захисних властивостей одягу спеціального призначення**

Захисні властивості текстильних матеріалів, що призначені для виготовлення одягу повинні визначатися в залежності від їх функціонального призначення, відповідними нормативними документами (стандартами, способами), або відповідати вимогам замовника. Так, якщо мати на увазі спеціальний одяг для захисту працюючих від впливу таких агресивних середовищ як мінеральні кислоти, луки та розчини солей на їх основі, то захисні властивості текстильних матеріалів, в основному тканих, які використовуються при його виготовленні, необхідно вивчати, контролюючи хімічну стійкість (хемостійкість) зразків та проникність реагентів через їх товщу.

Об'єктом дослідження є захисні показники текстильних матеріалів одягу спеціального призначення при проведенні робіт з агресивними середовищами.

При вивченні хемостійкості тканих матеріалів, згідно вимог ГОСТ 16166-80, проби матеріалу на протязі одного часу обробляють в контактній ванні, до складу якої входять розчини 50%, 80% або 93% сірчаною кислотою, тобто тією концентрацією, від якої необхідно розробляти кислотозахисний костюм. Модуль ванни при цьому повинен знаходитись у співвідношенні 1:40.

Після цього, проби матеріалу промивають водою до нейтральної реакції, висушують і досліджують зміну розривальних навантажень, використовуючи прилад-динамометр, наприклад, РТ-250 М. Якщо значення указаних характеристик зменшились, але не більше як на 15% від вихідних, то текстильний матеріал вважається хімічно стійким до впливу кислоти заданої концентрації.

Аналогічні способи вивчення хемостійкості текстильних матеріалів рекомендуються ГОСТ 11209-85 і ОСТ 17-345-85, але якщо зважити на те, що окрім сірчаної кислоти в різних галузях промисловості використовуються, або випускаються соляна, азотна, плавикова, фосфорна кислоти різних концентрацій, а

також розчини солей кислотного характеру на їх основі, то очевидно, що указані нормативні документи, пов'язані з вивченням хемостійкості текстильних матеріалів для спеціального одягу, не відповідають вимогам підприємств, що утруднює процес розробки нових конкурентоспроможних матеріалів і обґрунтованого їх вибору із діючого асортименту.

Проведений аналіз доступних літературних джерел свідчить про те, що нормативні документи європейського ґатунку, або інших держав щодо вивчення хемостійкості текстильних матеріалів в процесі впливу указаних агресивних середовищ, в тому числі і гідроксидів калію та натрію, а також розчинів солей на їх основі, теж відсутні.

Як уже було зазначено, що другим, не менше важливим показником при вивченні захисних властивостей текстильних матеріалів, які використовуються при виготовленні спеціального одягу для захисту від впливу агресивних середовищ, слід вважати їх проникність по відношенню до газової, рідинної або газорідинної фази, що може бути у вигляді об'єму, краплі чи аерозолі.

Проникність за класичним її трактуванням і за фізичною суттю – це властивість матеріалу пропускати через свою товщу реагенти при наявності градієнтів тиску, концентрації і температури. Механізм проникнення представляє собою багатофакторну функцію і для його характеристики та визначення використовують дифузійну і фазову теорії.

В першому випадку, а саме дифузійну проникність пов'язують з відсутністю мікропор і тріщин по товщині матеріалу і наявністю градієнтів тиску, температури і концентрації дифузанта, а дифузійні процеси описують рівняннями Фіка. Згідно відомих залежностей, дифузійну проникність оцінюють коефіцієнтом дифузії, який на практиці визначають графічним способом за методом Дейнесса-Барерра.

Що стосується фазової проникності, то вона обумовлена дефектністю структури матеріалу по товщині, тобто наявністю мікро- макропор і тріщин, а тому її механізм розглядається як витікання агресивного середовища із отворів проби що досліджується.

Слід зазначити, що критерієм оцінки при визначенні коефіцієнта дифузії

(дифузійна проникність) є  $\text{м}^2/\text{с}$ , фазової –  $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ . Це приводить до складнощів при проведенні експериментів. Тому, якщо урахувати, що текстильні матеріали, які використовуються для виготовлення захисного спеціального одягу повинні захищати від впливу агресивних середовищ на протязі обумовленого в нормативному документі періоду, то логічно, що критерієм їх оцінки повинен бути час, необхідний для проходження краплі дифузанта, або його слідів через товщину проби. Що стосується об'єму агресивного середовища, то його проникність через таку пористу систему як тканий текстильний матеріал не вивчається.

Умови проведення дослідження проникності спеціальних матеріалів для захисного одягу описані в стандартах.

Сутність способу оцінки проникності проб розчинами сірчаної кислоти 50%, 80% і 93% концентрації полягає в тому, що матеріал круглої форми розміщують на спеціальній підставці лицевою стороною до верху на яку наносять в п'яти різних місцях краплі одного із указаних агресивних середовищ. Контроль за проникненням повинен проходити 20 хвилин. Якщо за 20 хвилин ні одна із крапель не проникла на зворотну сторону проби, то матеріал вважається придатним при виготовленні спеціального одягу для захисту від заданої концентрації.

Що стосується інших мінеральних кислот, лугів та розчинів солей на їх основі, то в указаному стандарті інформація відсутня.

Згідно умов, передбачених стандартом, вивчення проникності текстильних матеріалів проводять по відношенню до впливу 20% сірчаної кислоти.

Сутність цього методу полягає в тому, що нанесені краплі агресивної рідини не повинні проникнути через товщу матеріалу, але уже за 6 годин. Як і в першому випадку, інформація про можливість проведення досліджень проникності відносно інших агресивних середовищ також відсутня. Необхідно зазначити, що проаналізовані нормативні документи мають загальний недолік, а саме – контроль моменту проникності краплі агресивної рідини, або її сліду не проводиться, що було б важливо з точки зору власне захисту від впливу, а візуальне спостереження після закінчення заданого часу малоінформативне і не дає змоги удосконалювати діючий асортимент текстильних матеріалів, або розробляти новий. До недоліків слід

віднести також неможливість проведення експериментів з соляною, азотною та іншими леткими кислотами і розчинами солей на їх основі, оскільки обладнання, що використовується при цьому, не дає технічної змоги проводити указані роботи.

Якщо проаналізувати умови проведення досліджень, які зазначені в нормативному документі, то з їх допомогою вивчається проникність сірчаної та соляної кислот. Контроль проникнення краплі, або її слідів проводиться з допомогою приладу, що важливо, особливо для сірчаної кислоти. Що стосується дослідження проникнення соляної, тобто леткої кислоти, то використання указанного обладнання недоцільне із-за окислення її парами чутливих елементів, що приводить до отримання не коректних результатів.

Для вивчення проникності текстильних матеріалів до впливу 10% лугу використовується ГОСТ 12.4.135-84. Сутність методу заключається в контролюванні часу, на протязі якого проходить проникнення розчину гідроксиду калію або натрію через товщину проби тканих та нетканих матеріалів під впливом гідростатичного тиску в  $687 \pm 7$  Па. Якщо зважити на те, що указані матеріали мають пористу структуру, то доцільність вивчення їх проникності під тиском обґрунтувати практично неможливо.

Метод визначення стійкості матеріалів до проникнення рідин (EN 368:1992, IDT) описаний в ДСТУ EN 368:2002. Сутність методу полягає в тому, що рідка хімічна речовина об'ємом  $10 \text{ см}^3$  з допомогою ін'єкційної голки на протязі 4 або 10 с подається на лицеву поверхню спеціального матеріалу що досліджується у вигляді безперервного струменя чи крапель. Перед цим, під зворотну сторону проби підкладають такої ж площі раніше зважений на вагах фільтрувальний папір разом з прозорою плівкою. Створений таким чином пакет укладають в жолобі, який нахилений під кутом  $45^\circ$  де і проводять випробовування, розмістивши в нижньому його кінці мензурку.

Через 60 с після початку проведення експерименту, фільтрувальний папір і прозору плівку знову зважують, а з допомогою мензурки визначають кількість мілілітрів агресивної рідини, що в цей час стікала по жолобу.



Відношення маси рідкої хімічної речовини, що осіла на фільтрувальному папері та плівці до маси рідкої хімічної речовини, яка впливала на пробу, а це за об'ємом  $10 \text{ см}^3$ , і є критерієм оцінки його проникності, або як зазначено в стандарті – індекс проникання.

Відношення маси рідкої хімічної речовини, що зібрана у мензурку до вихідної маси ( $10 \text{ см}^3$ ), являється індексом непроникності.

Недоліком способу є те, що незалежно від природи рідкої хімічної речовини, концентрації, а відтак густини і маси, її кількість, яка наноситься на пробу матеріалу однакова, тобто  $10 \text{ см}^3$ , що зумовлює проведення досліджень при різних умовах, оскільки тиск реагенту на одиницю площі зразка буде залежати від указаних фізико-хімічних показників. Окрім цього фільтрувальний папір, в разі визначення індексу проникання по відношенню до мінеральних кислот, буде руйнуватися (процес гідролізу), змінюючи свою вихідну масу в залежності від концентрації реактиву, що буде приводити до неточностей при зважуванні. Якщо хімічна речовина летка, наприклад, соляна або азотна кислоти, то проведення експерименту практично не можливе, тому що їх газова фаза, процес дифузії якої передує перед рідкою фазою, не буде зафіксована рекомендованим гравіметричним способом.

Окрім указанного, є ще метод визначення проникності матеріалів в агресивних середовищах (ГОСТ 12.4.218-2002, ITD), який описаний в ДСТУ ГОСТ 12.4.218:2004.

Згідно умов, пробу матеріалу круглої форми з допомогою шайби і притискної гайки закріплюють в стакані лицевою стороною до верху, а під її зворотну сторону підкладають фільтрувальний папір і установлюють зверху на касету кільцевих електродів, які підключені до тераметра, а тераметр в свою чергу підключений до потенціометра типу КСП-4.

Якщо проникність матеріалу визначають по відношенню до агресивної рідини у вигляді крапель (не менше трьох крапель в різних місцях на площі проби), чи об'єму, то це повинно бути передбачено в нормативному документі на матеріал. Коли агресивна рідина, або її пари проникають через товщу проби, то вони контактують з фільтрувальним папером, завдяки чому відбувається зміна величини

його питомого поверхневого електричного опору в порівнянні з вихідним значенням, що фіксується на стрічці потенціометра точкою згину потенціометричної кривої.

Якщо проаналізувати цей спосіб, то одних із недоліків слід віднести недостатню точність визначення моменту проникнення агресивної рідини, а якщо взяти до уваги її пари, то провести дослідження практично не буде можливо із-за відсутності чутливості.

Причиною в цьому є касета кільцевих електродів, яка призначена для вимірювання опору всієї поверхні проби і повинна бути щільно до неї притиснута з силою 150 кПа в разі дослідження матеріалів з полімерним покриттям, або з силою 280 кПа, коли вивчається штучне трикотажне хутро, але ці умови відсутні в даному способі. Окрім цього, для того, щоб фільтрувальний папір виконував роль індикатора моменту проникнення, то він повинен по всій площі бути миттєво зволожений дифузантом який проник через товщу матеріалу. Ця умова необхідна для того, щоб тераометр зафіксував на стрічці КСП-4 зміну величини поверхневого електричного опору фільтрувального паперу в порівнянні з його вихідними даними. Указані недоліки проявляються і при локальному проникненні і при дослідженні дифузійних процесів летких агресивних середовищ.

Таким чином, проведений аналіз методик свідчить про наявність актуальної проблеми відносно вивчення захисних властивостей текстильних матеріалів, які використовуються при виготовленні спеціального одягу.

## **2.2. Класифікація методів оцінки проникності текстильних матеріалів для спеціального одягу агресивними середовищами**

Аналіз топографії зношування кислотозахисних костюмів, призначених для повсякденної експлуатації показує, що застосування таких хімічно стійких волокон як лавсанові і поліпропіленові в суміші з іншими, але менш хемостійкими (вовняні, бавовняні), сприяють збереженню їхніх захисних властивостей без руйнування спеціального матеріалу протягом певного періоду часу. Що ж стосується такого

важливого показника як проникність агресивних середовищ, особливо високих концентрацій, то після першого очищення (прання, хімчистка) його значення різко зменшується в результаті міграції гидрофобизуючих препаратів з поверхні волокнистих матеріалів. Тому, для рішення проблеми тривалого збереження кислотозахисних властивостей спеціальних виробів необхідно щоб їхнє застосування відповідало функціональному призначенню. У зв'язку із цим пропонується розробити кислотозахисний костюм групи А, застосовуваний при впливі рідкої-краплинно-рідкої фази агресивного середовища і кислотозахисний костюм групи Б, до складу якого повинен входити костюм групи А + кислотозахисний виріб з хімічно стійкого матеріалу з полімерним покриттям, використовуваний при обливі.

Таким чином, оцінка спеціальних матеріалів на проникність до їхнього впливу повинна проводитися стосовно краплинно-рідкої фази і об'ємно-рідкої фази агресивного середовища конкретної концентрації. Отже, вибір спеціальних матеріалів по проникності для виготовлення кислотозахисного костюма групи А доцільно проводити по методиках і за допомогою пристроїв, що дають можливість впливати на досліджувану пробу у вигляді краплинно-рідкої фази, а для виготовлення кислотозахисного костюма групи Б – у вигляді об'ємно-рідкої фази. Однак існуючі методи не систематизовані, що затрудняє процес визначення якісних показників спеціальних матеріалів, а в остаточному підсумку створення ефективного кислотозахисного одягу. У зв'язку із цим пропонується класифікація методів оцінки проникності волокнистих матеріалів для спеціального одягу групи А (рис. 8) і класифікація методів оцінки проникності матеріалів з полімерним покриттям для спеціального одягу групи Б (рис. 9) агресивними рідинами різних концентрацій.

У розглянутих класифікаціях всі відомі і можливі методи оцінки проникності спеціальних матеріалів представлені з урахуванням різних способів впливу агресивного середовища, механічних напруг на досліджувану пробу та інше [18].

Раніше відзначалося, що застосовувані в цей час стандартні методики по вивченню проникності проб спеціальних матеріалів для кислотозахисного одягу є

суб'єктивними, оскільки обмежені вибором досліджуваного агресивного середовища, її концентрації і температури, а спостереження за витіканням контрольного часу, різного по величині в кожному стандарті, здійснюється візуально [2-4].

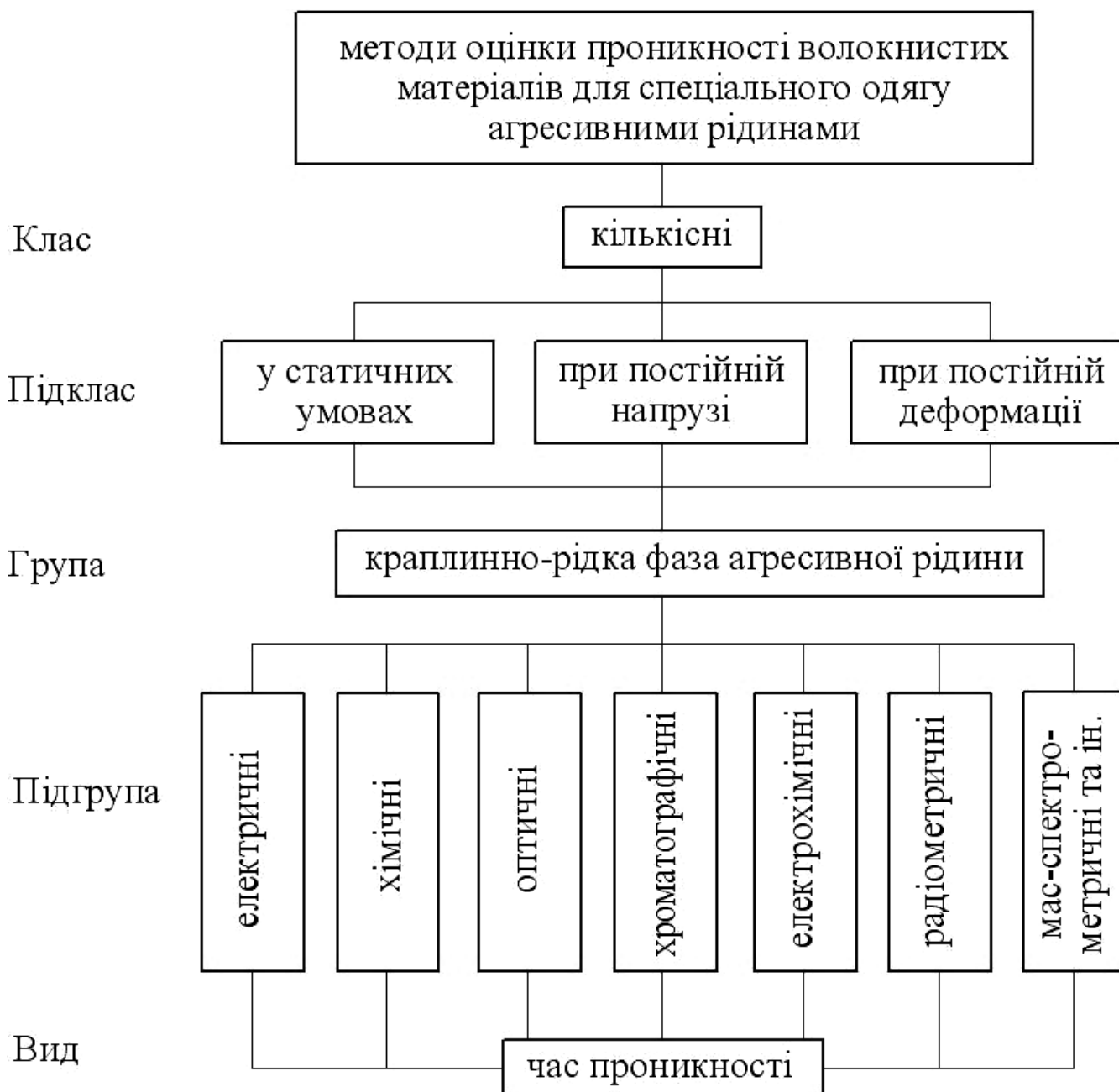


Рис. 8. Класифікація методів оцінки проникності проб волокнистих матеріалів для спеціального одягу групи А агресивних рідин

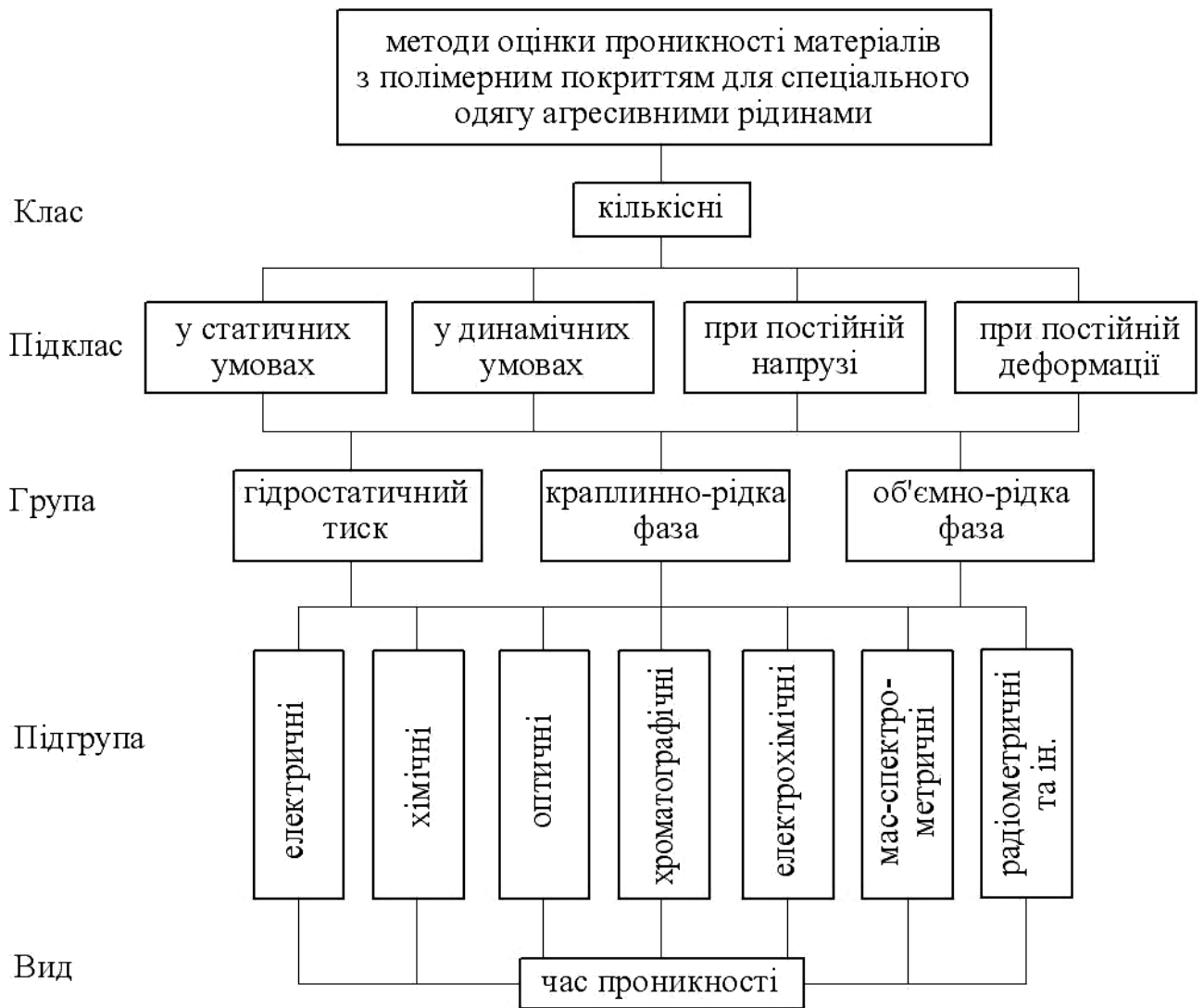


Рис. 9. Класифікація методів оцінки проникності матеріалів з полімерним покриттям для спеціального одягу групи Б агресивними рідинами

З огляду на це в запропонованих класифікаціях поділ на класи виконано по способу оцінки проникності, тобто кількісні; на підкласи с по видах механічних впливів на досліджувану пробу в процесі проведення експерименту, максимально моделюючи їхній вплив на виріб в умовах виробництва; на групи – по способі впливу агресивного середовища на лицьову поверхню проби; на підгрупи – по різновидах контролю моменту проникнення (відомих і можливих) слідів агресивного середовища через товщу матеріалу проби і на види – за критеріями оцінки проникності (рис. 8; 9) [18].

Очевидно, що спосіб розподілу на класи, підкласи, групи, підгрупи і види в запропонованих класифікаціях однаковий. Як і у випадку з текстильними матеріалами, проникність штучних шкір рекомендується вивчати кількісно, тобто визначати час, необхідний для проникнення агресивного середовища через товщу досліджуваної проби. Клас розділений на чотири підкласи, три з яких уже були охарактеризовані, а четвертий, необхідний у зв'язку з тим, що до матеріалу спеціального костюма групи Б пред'являється підвищена вимога, особливо за захисними показниками. Залежно від призначення виробу, а також природи і класу небезпеки агресивного середовища, що можливо впливає на спеціальний матеріал, ступінь його проникності при різних способах – гідростатичний тиск, краплинно-рідка і об'ємно-рідка фаза. Кожний з підкласів ставиться до однієї із трьох груп (рис. 9). Що ж стосується підгруп, тобто різновидів контролю моменту проникності, то вони можуть бути різними, однак кожна обрана для проведення експерименту повинна бути обґрунтована, у першу чергу, призначенням виробу, фізико-механічними властивостями матеріалу, природою, концентрацією і температурою агресивного середовища.

Таким чином, запропоновані класифікації повинні вплинути на прискорення розробки наукового підходу до рішення актуальних проблем по створенню і прогнозуванню ефективного спеціального одягу зазначених груп для захисту від впливу мінеральних кислот різних концентрацій.

### **3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

#### **3.1. Визначення хімічної стійкості спеціальних матеріалів з полімерним покриттям до руйнівного впливу мінеральних кислот**

Ступінь хімічної стійкості тканих матеріалів, застосованих для виготовлення кислотозахисних костюмів залежить від виду волокон (природні, штучні, синтетичні), природи й сили агресивного середовища, її температури й часу експозиції. З огляду на це, а особливо характер взаємодії волокностворюючого полімеру з агресивним середовищем (оборотний або необоротний), можна чекати протікання таких процесів, як набрякання полімеру і його пластифікація без деструкції; набрякання й розчинення без деструкції; деструкція по всьому перетину або по поверхні проби; відщиплення бічних функціональних груп без деструкції полімерних ланцюгів або їхня деструкція. Якщо процес взаємодії волокностворюючого полімеру і агресивного середовища оборотний і викликає тільки його набрякання, то у цьому випадку проявляються два ефекти:

а) зменшення міжмолекулярних взаємодій, що сприяють утворенню мікротріщин у його обсязі і приводить до зменшення міцнісних характеристик;

б) рівномірний розподіл напруг, збільшення гнучкості макромолекул і можливе збільшення ступеня кристалличності, що сприяє також збільшенню показника міцності.

Таким чином, необхідність у вивченні величини розривального навантаження досліджуваної проби тканого матеріалу до і після впливу агресивним середовищем, а також прийняття її як основний критерій оцінки хімічної стійкості, є очевидною і виправданою.

Що ж стосується спеціальних матеріалів з полімерним покриттям (однобічним або двостороннім), основним їхнім структурним елементом є волокнистий матеріал у вигляді тканини, трикотажного або нетканого текстильного полотна. Для виготовлення текстильної основи застосовуються волокна натурального (рослинні, тварини) і хімічного (штучні, синтетичні) походження, а як полімерне покриття

можуть бути використані хлоропренові, ізопренові, бутадиєнові, етиленпропиленові, силоксанові та інші каучуки. Крім зазначених основних структурних елементів, рецептура полімерного покриття, залежно від призначення штучної шкіри, може містити пластифікатори, модифікатори, стабілізатори, наповнювачі, вулканізатори, м'ягчителі, пігменти та інші інгредієнти, що сприяють виготовленню необхідного матеріалу, або нового, випереджального за своїми показниками якості норми, установлені існуючими стандартами.

Таким чином, матеріали з полімерним покриттям являють собою складну, багат шарову структуру, де кожний елемент мікроструктури і кожний шар системи в цілому вносить свій внесок у їх фізико-механічні і захисні властивості, а також гігієнічні показники, що визначають строки експлуатації, ступінь збереження й забезпечення гарантованої довговічності ЗІЗ. Однак необхідно відзначити, що у випадку асортиментів штучних шкір, призначених для виготовлення спеціального одягу, основні вимоги по фізико-механічних характеристиках пред'являються до тканиної основи, а захисні – до полімерного покриття.

У зв'язку із цим, частка величини розривального навантаження тканиної основи при дослідженні проб штучних шкір у середньому становить 88-98,5%, у той час як частка полімерного покриття при двосторонньому його нанесенні 9,5-12%, а при однобічному – від 1,2 до 7,5%. Що ж стосується їхніх захисних функцій, наприклад, пилопроникливості, то максимальний ефект досягається тільки завдяки полімерному покриттю.

Якщо розглядати спеціальний матеріал, призначений для кислотозахисного одягу, то при впливі агресивного середовища, у результаті проходження сорбційних, дифузійних і інших процесів, їх впливу будуть піддані полімерне покриття і тканинна основа. Але оскільки полімерне покриття призначене не тільки для зменшення проникності агресивного середовища через товщу матеріалу, але й для захисту тканиної основи від їх впливу, то стає очевидним, що при вивченні хімічної стійкості проб штучних шкір, вести контроль показників якості тільки за допомогою розривних характеристик недостатньо. А якщо основа виготовлена з кислотостійких волокон, то визначення впливу агресивного середовища на досліджувану пробу



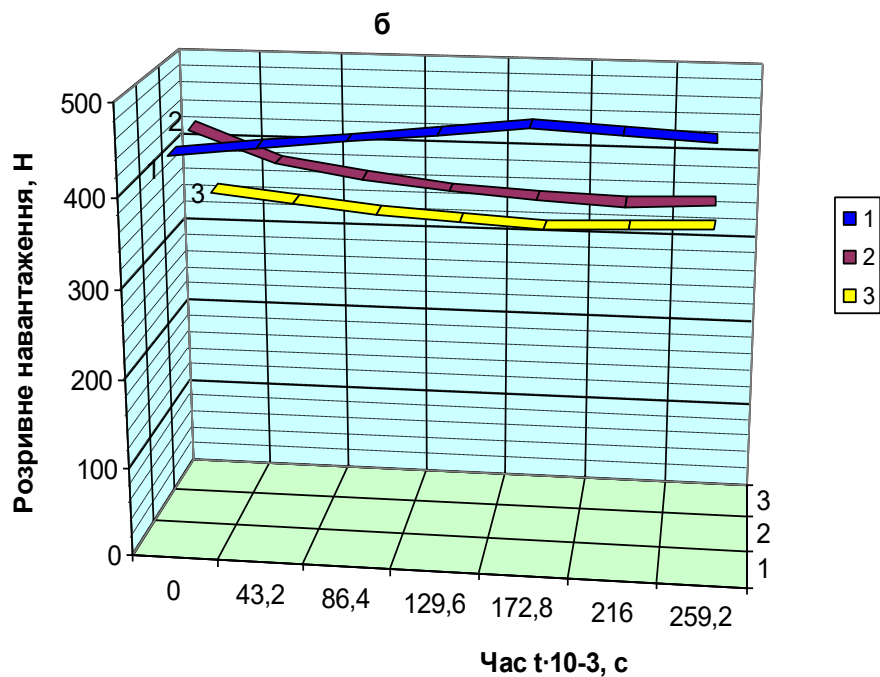
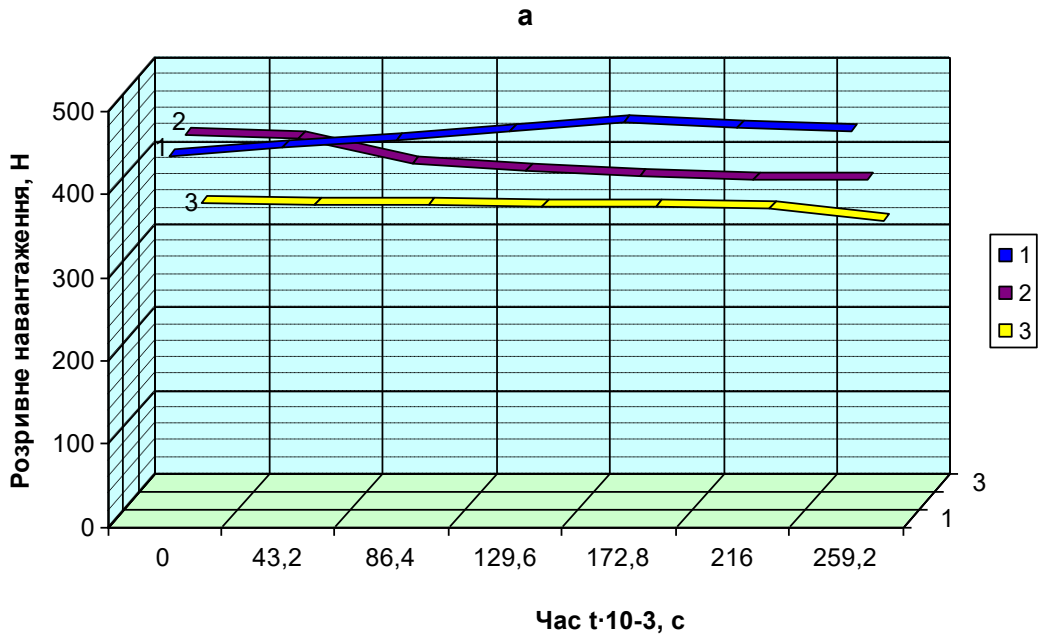
практично неможливо, тому що руйнування полімерного покриття, у силу незначного його впливу на механічні властивості матеріалу, істотно не вплине на їх міцнісні показники. У зв'язку із цим, було б доцільно збільшити кількість контрольованих показників таким розрахунком, щоб з їхньою допомогою можна було б оцінювати досліджувану пробу в цілому, а також тихорецьку основу і полімерне покриття. Крім того, знову запропонована методика повинна відповідати науково-технічному прогресу як з погляду сучасного подання теоретичних основ по хімічній стійкості високомолекулярних з'єднань, так і по апаратному оформленню, що повинне бути доступним.

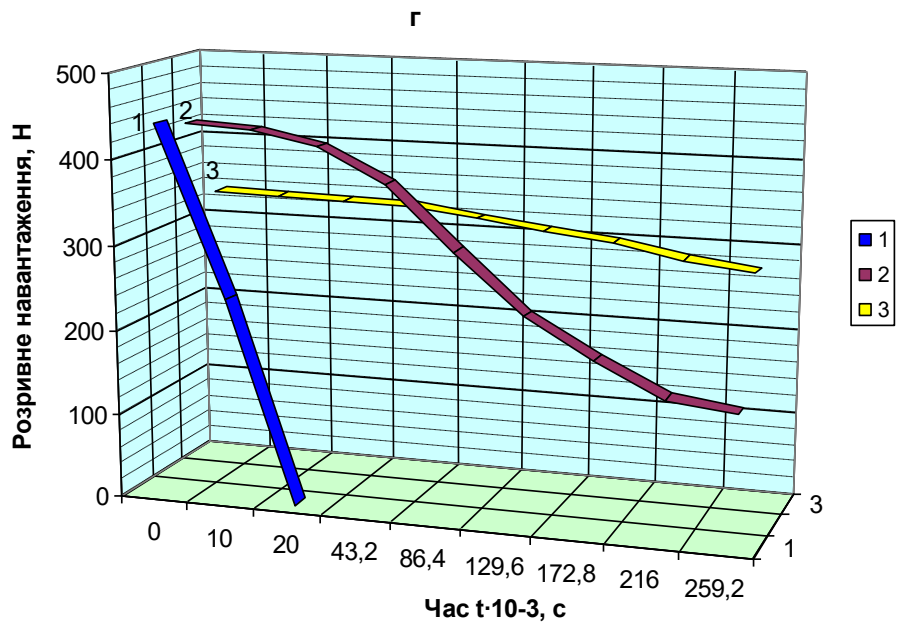
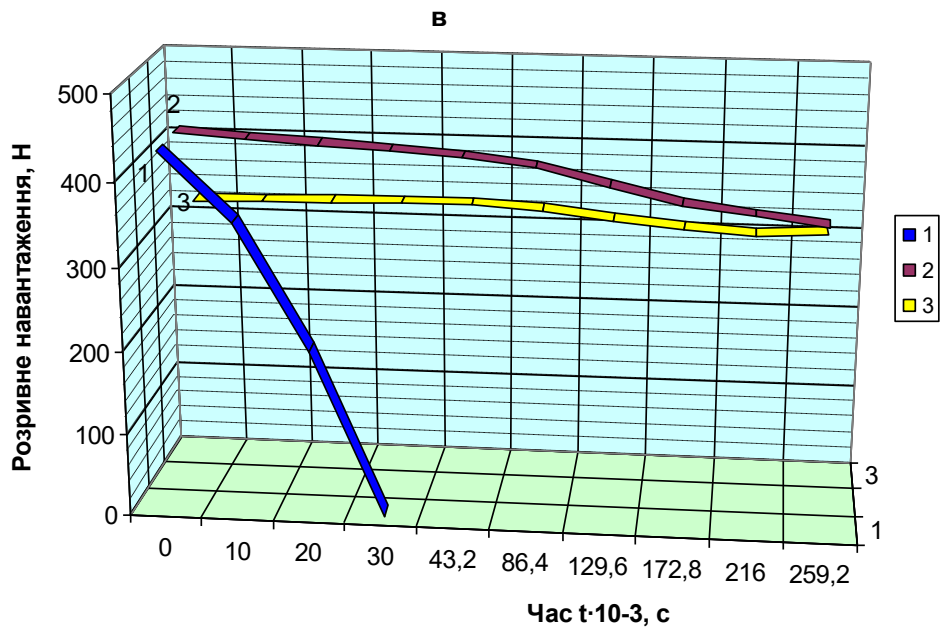
Хімічну стійкість спеціальних матеріалів, застосовуваних для виготовлення костюмів вивчають за допомогою таких механічних показників, як розривальне навантаження, розривна напруга, робота розриву та інші, стосовно до руйнуючих методів контролю. Однак, в процесі проведення досліджень і аналізу даних з'ясувалося, що крім зазначених показників значимими по оцінці хемостійкості проб штучних шкір для ЗІЗ можуть бути такі, як їхня стійкість до багаторазового вигину при заданих (позитивних і негативних) температурах, довговічність і твердість при вигині. Експерименти проводили із пробами, підготовленими зі штучних шкір СК-8, вінілшкіра-Т. Час експозиції 72 години при інтервалі 12 годин. Як агресивне середовище була використано сірчана кислота марки "Ч" ГОСТ 4204-77 різних концентрацій (20, 40, 60, 80 і 96%). Результати експериментів оброблялися методом математичної статистики. На підставі отриманих даних при обраній довірчій імовірності 0,95 встановлено, що для проведення досліджень із помилкою, що не перевищує коливання коефіцієнта варіації в межах 11%, досить однієї групи з 5-8 проб.

Аналіз отриманих даних показав, що штучна шкіра СК-8 може вважатися хімічно стійкою тільки до впливу 20 і 40%-вої сірчаної кислоти, подальше підвищення концентрації якої приводить до повного руйнування проб, про що свідчить зміна величини розривального навантаження (рис. 1, а-д, 1).

Проби з вінілшкіри-Т за 72 години обробки 20%-вою сірчаною кислотою втрачають міцність на 9,5%; 40%-вою – на 14,3%; 60%-вою – на 19%; 80%-вою – на 69% і 96%-вою – на 76,2% (рис. 1, а-д, 2) [6].

Експерименти показали, що найбільше хімічно стійкою є вінілшкіра-Т агресивностію, розривні характеристики проб якої істотно змінилися (зменшилися) на 20,6% при 72 годинному впливі 80%-вої сірчаної кислоти і на 64,7 – 96%-вої її концентрації (рис. 1, а-д, 3).





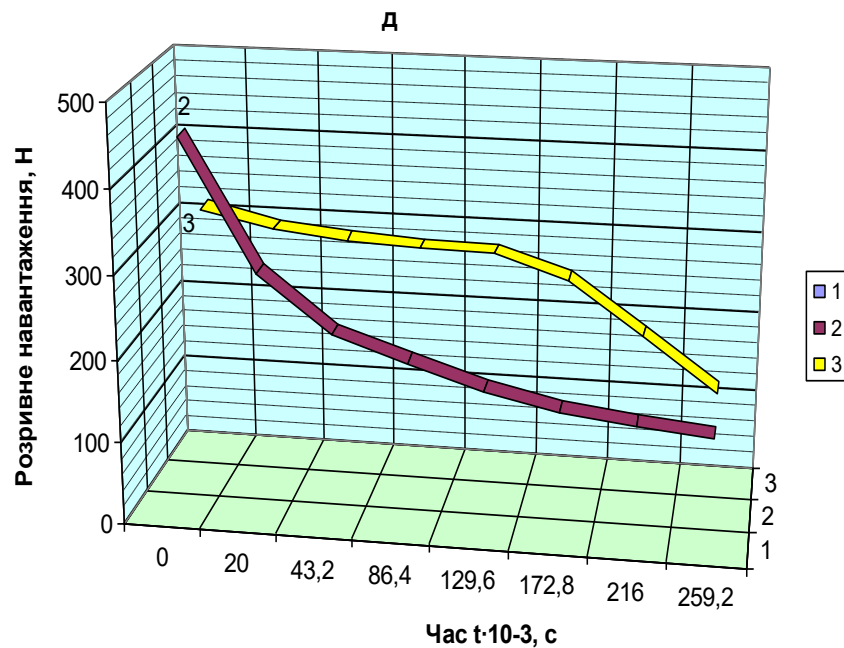
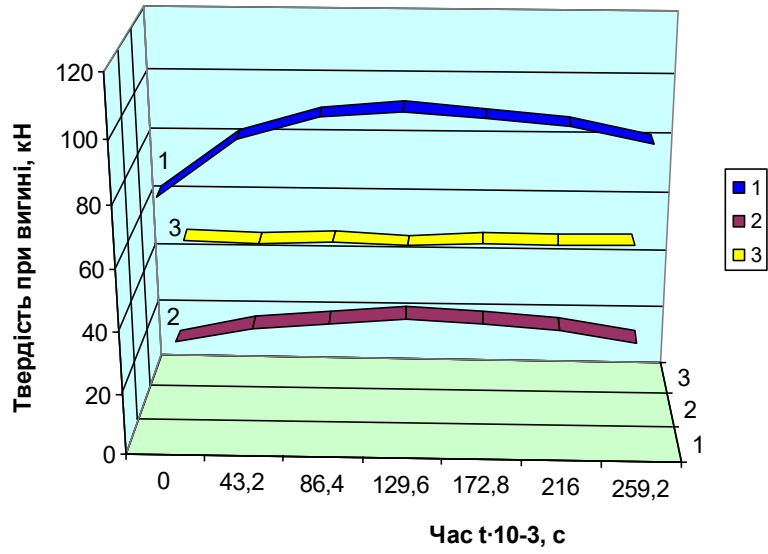


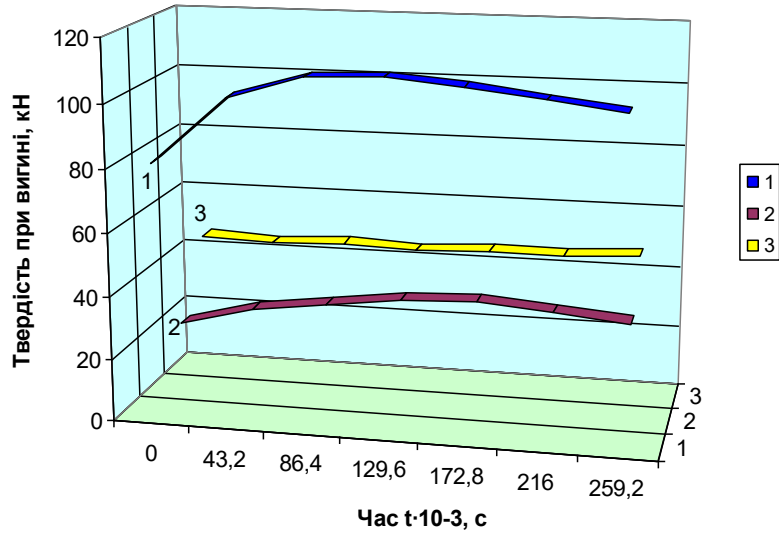
Рис. 1. Залежність величини розривального навантаження проб штучних шкір (1 – СК-8; 2 – вінілшкіра-Т; 3 – вінілшкіра-Т агресивностійка) від часу впливу сірчаної кислоти: а – 20%; б – 40%; в – 60%; г – 80%; д – 96%

У процесі проведення експериментів було встановлено, що крім міцнісних характеристик відбувається зміна (збільшення) і показника твердості при вигині. Дослідження проводилися на приладі ПЖУ-12 методом кільця (ГОСТ 8977-74). Аналіз отриманих результатів показав, що штучна шкіра СК-8 і вінілскожа-Т після закінчення експерименту в розчинах 20 і 40%-вої сірчаної кислоти, збільшує показник твердості на 25%; 27%; 28% і 45% відповідно (рис. 2, а, б, 1, 2), у той час як проби з вінілскожи-Т агресивностійкою залишаються без змін (рис. 2, а, б, 3). З підвищенням концентрації агресивного середовища до 60%, матеріал СК-8 зруйнувався, вінілскожа-Т збільшила твердість до 72%, а вінілскожа-Т агресивностійка – тільки до 14% (рис. 2, в, 2, 3). При 80%-вій сірчаній кислоті досліджувані проби вінілскожи-Т збільшили показник твердості до 90%, а при впливі 96%-вої сірчаної кислоти протягом 24 годин, його значення зросло до 272% з наступним зменшенням у часі до 181% (рис. 2, г, д, 2). Проби вінілскожи-Т агресивностійкої також збільшили свою твердість на 24% при впливі 80%-вої сірчаної кислоти і на 100% – при 96%-вій її концентрації (рис. 2, г, д, 3).

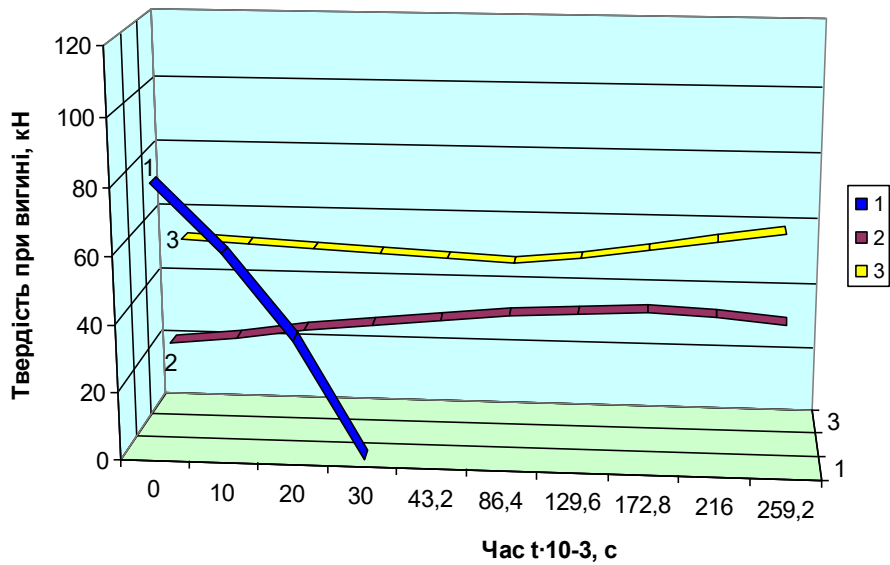
**a**



**б**



**в**



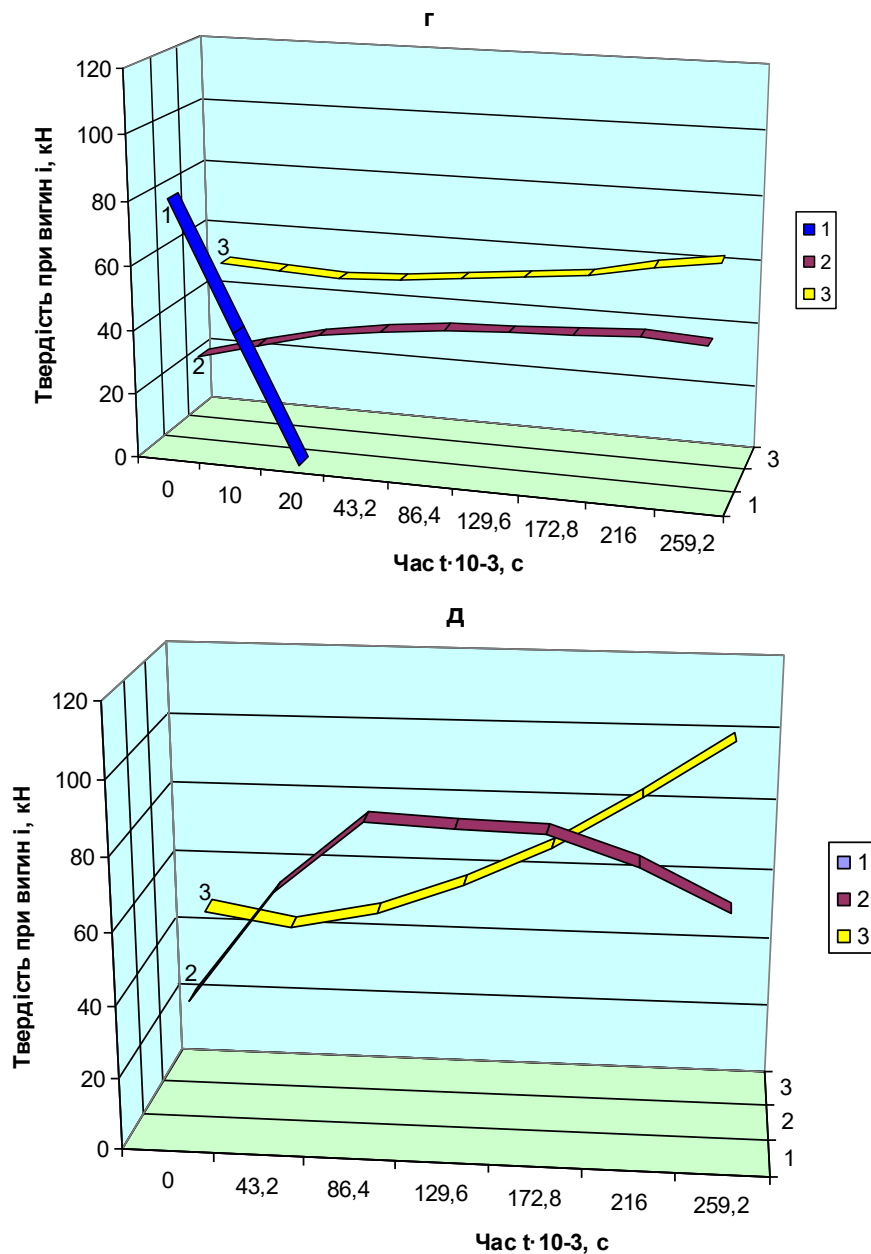


Рис. 2. Залежність величини твердості при вигині проб штучних шкір СК-8 [1], вініліскожи-Т [2] і вініліскожи-Т агресивностійкої [3] від часу впливу сірчаної кислоти: а – 20%; б – 40%; в – 60%; г – 80%; д – 96%

У процесі виконання робіт на технологічному устаткуванні, розміщеному не тільки в приміщенні, але й на відкритих площадках, спеціальні матеріали ЗІЗ одночасно піддаються впливу агресивних середовищ різних концентрацій і метеорологічних факторів, особливо температурним (позитивним і негативним). Раніше проведені експерименти показали, що час експлуатації виробів, виготовлених з вінілшкіри-Т обмежено у зв'язку зі зміною розривних навантажень

досліджуваних проб у процесі впливу сірчаної і соляної кислоти та низьких (до мінус 30°C) температур [12].

Аналіз отриманих результатів показує, що вихідні проби, неопрацьовані зазначеними агресивними середовищами, збільшують міцнісні характеристики в міру зростання абсолютного значення негативних температур. Попередня їхня обробка розчинами сірчаної кислоти 20, 40 і 60%-вої концентрації змінює характер залежності "розривне навантаження-температура". У діапазоні температур 20...0°C і спостерігається збільшення розривних навантажень, в області температур 0...-10°C відбувається їхнє різке падіння з наступним зростанням в області температур -10...-30°C [12].

Проби, оброблені 10%-вою соляною кислотою, збільшують свої міцнісні характеристики в області температур 20...0°C, а в інтервалі 0...-20°C – зменшують із наступним їхнім збільшенням, тобто процес, що відбувається, практично аналогічний тому, що має місце при 20, 40 і 60%-вій сірчаній кислоті. Подальше підвищення концентрації соляної кислоти (до 20 і 30%) порушує ці закономірності та утворює нові, сутність яких полягає в тім, що зі зниженням температури, величина розривних навантажень різко зменшується, а потім збільшується, причому для проб, оброблених 20%-вою соляною кислотою цей процес спостерігається при –10°C, а 30%-вою – при 0°C [12]. Додатково проведені експерименти з полівинилхлоридними (ПВХ) плівками і тихорецькою основою, виробленою з віскозних ниток (інгредієнти вініліскожи-Т) показали, що зниження температур не тільки збільшує значення характеристики міцності досліджуваних проб, але й різко підвищує їхню твердість при вигині, особливо для плівок. Віскозні тканини підвищують розривні характеристики на всьому протязі досліджуваного температурного інтервалу, а (при -10...-20°C) зменшують і в цій області спостерігається лінійна залежність між зазначеними величинами. Що ж стосується ПВХ плівки, то зі зниженням температури також спостерігається ріст значень величини розривального навантаження, особливо в інтервалі температур 20...-10°C, подальше зменшення яких приводить до різкого її падіння.

Отримані результати не суперечать выводам роботи [13], у якій показан вплив зміни деформаційних властивостей текстильного матеріалу при зниженні температури на його механічні показники, обумовлені зменшенням кінетичної енергії макромолекул волокностворюючого полімеру. Найбільша зміна (збільшення) розривних навантажень спостерігається в початковий період охолодження, а при наявності достатньої кількості вологи у волокні, що впливає на особливості фазового переходу вода-лід, можливо деяке їхнє зниження з наступним зростанням.

Різке падіння величини розривального навантаження проб ПВХ плівки при цьому також обумовлено зміною фізичної структури полімеру, що сприяє його переходу з еластичного в склообразний стан. У результаті цього відбувається інтенсивна концентрація напруг по мікротріщинах, що приводить до зниження механічних властивостей, причому у випадку системи полімерне покриття + текстильна основа в першу чергу руйнується полімерне покриття.

Застосування спеціальних виробів, виготовлених зі штучних шкір обмежено не тільки недостатньою їх хемостійкістю, але й у зв'язку зі зменшенням такої важливої характеристики як вигиностійкість у процесі впливу агресивних середовищ і мінусових температур. Моделювання умов експлуатації матеріалів з вініліскожи-Т, агресивностію в умовах певних негативних температур, здійснювалося за допомогою приладу МИРМ за методикою, викладеної в ГОСТі 20876-75.

Попередня технологічна обробка проб розчинами сірчаної кислоти протягом 2-х годин вироблялася за методикою №2.

Аналіз отриманих результатів показав, що вигиностійкість досліджуваних проб, неопрацьованих агресивним середовищем значно вище як при позитивних, так і при негативних температурах. Однак, при зниженні температури від 0°C до мінус 10°C, вигиностійкість різко знижується від  $390 \cdot 10^3$  циклів до  $170 \cdot 10^3$  циклів, а при мінус 30°C – практично дорівнює нулю (рис. 3, 1). Надалі ступінь стійкості проб на вигин залежить не тільки від абсолютного значення температурного фактора, але й від концентрації сірчаної кислоти, впливу яких вони піддавалися. Так, при концентрації кислоти в 20% і температурі мінус 10°C, вигиностійкість проб була рівної  $150 \cdot 10^3$  циклів, а при концентрації, рівної 40% і зазначеній температурі  $-53 \cdot 10^3$  циклів, тобто



зменшилася на 64,7% (рис. 3, 2, 3). Зі збільшенням концентрації агресивного середовища й зниженням температури, контрольований показник різко зменшується, а при мінус 30°C, його величина для всіх без винятку проб стає рівної нулю, тоді як при позитивних температурах вигиностійкість більшою мірою залежить від її концентрації.

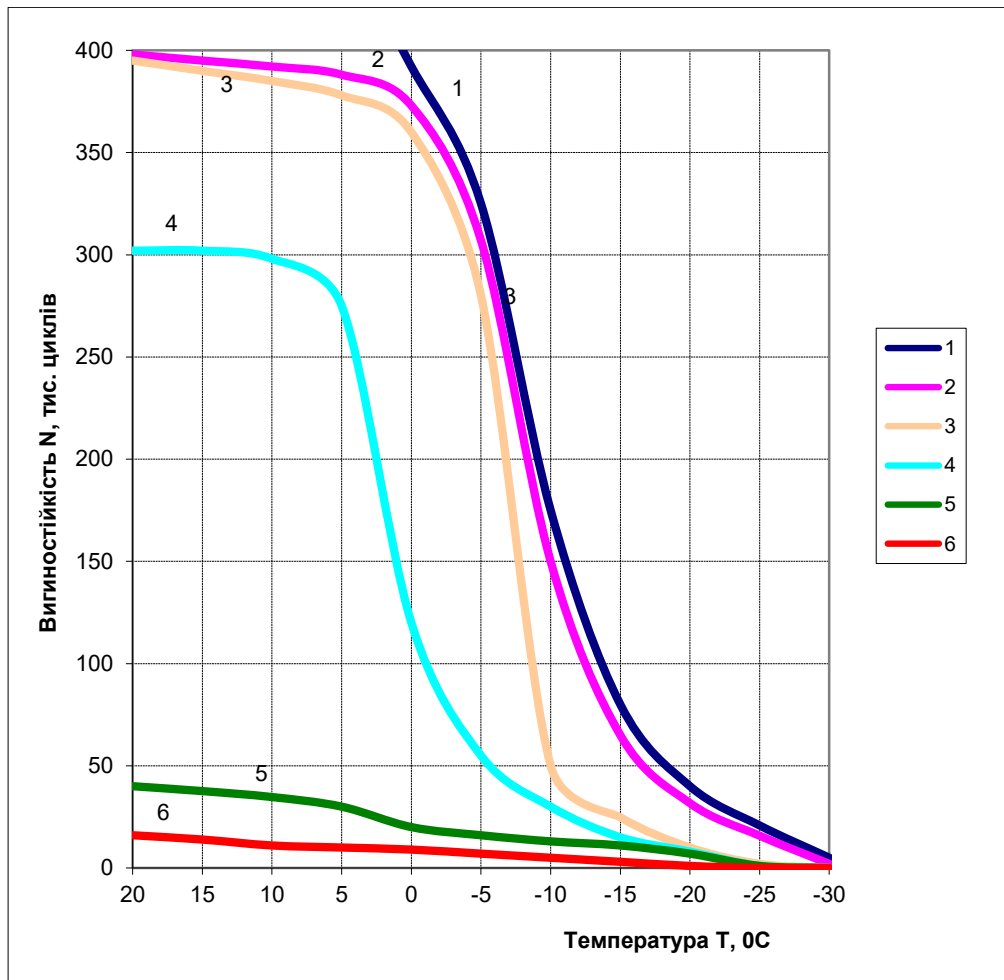


Рис. 3. Залежність вигиностійкості вінілшкіри-Т агресивностійкої від температури і концентрації сірчаної кислоти: 1 – вихідна проба (неопрацьована); 2 – 20%; 3 – 40%; 4 – 60%; 5 – 80%; 6 – 96%

Таким чином, якщо проаналізувати отримані результати досліджень, зміни величини розривних навантажень, твердості при вигині й вигиностійкості проб при різних (позитивних і негативних) температурах, то стає очевидним, що на відміну від зазначених одиночних показників властивостей, комплексна їхня оцінка дає можливість зробити виводи про хімічну стійкість спеціального матеріалу. Сказане можна досить

переконливо проілюструвати на досліджуваних пробах з вінілшкіри-Т, агресивностію при впливі 40%-вої сірчаної кислоти протягом двох годин: розривна характеристика практично не змінилася (рис. 1, б, 3), як твердість при вигині (рис. 2, б, 3). По цим двом показникам (або по кожному окремо) можна було б робити висновки щодо хемостійкості досліджуваного матеріалу. Однак, при вивченні вигиностійкості від температури (мінус 10°C), цей показник зменшується від  $380 \cdot 10^3$  циклів до  $53 \cdot 10^3$  циклів, тобто на 86% (рис. 3, 3), що надає право затверджувати, що зазначений спеціальний матеріал не може бути використаний для виготовлення кислотозахисних ЗІЗ, застосовуваних при низьких температурах.

У процесі проведення експериментальних робіт з вивчення захисних властивостей спеціальних штучних шкір до впливу мінеральних кислот, а також практика їхнього використання безпосередньо в умовах різних виробництв показали, що позитивну роль при оцінці якості проб, у визначенні області застосування виробів, а також у встановленні строків їхньої експлуатації можуть зіграти технічні вимоги або норми стосовно досліджуваного показника (наприклад, хемостійкості), значення яких відсутні у діючих стандартах. У зв'язку з цим автором були розроблені вимоги й норми по хімічній стійкості штучних шкір до впливу мінеральних кислот, де в якості основних контрольованих показників запропоновані розривні навантаження, твердість при вигині і вигиностійкість проб при позитивних (20°C) і негативних (30°C) температурах. На підставі аналізу результатів експериментальних даних і їхньої статистичної обробки стало очевидним, що випускаються в справжній час спеціальні штучні шкіри для виготовлення захисних виробів, по ступеню хімічної стійкості до мінеральних кислот різних концентрацій (час експозиції 60 с, температура-нормальна) їх можна розділити на три групи (табл. 1).

До першої групи відносяться ті штучні шкіри, які в процесі експерименту змінюють зазначені раніше контрольовані показники в найменшому ступені, а саме: розривне навантаження до твердісті при вигині до 4%, вигиностійкість при плюс 20°C до 3%, а при мінус 30°C – до 5% (табл. 1).

Таблиця 1

## Вимоги по хімічній стійкості штучних шкір до впливу мінеральних кислот

| Позначення<br>групи по<br>хемостійкості<br>штучних шкір<br>для ЗІЗ | Норми показників хемостійкості проб штучних шкір для ЗІЗ |   |   |   |  |  |
|--|--|---|---|---|--|--|
|  | Зміна<br>розривних<br>навантажень,<br>%                  | Зміна<br>твердості<br>проб при<br>вигині, % | Зміна<br>вигиностійкос<br>ті при +20 <sup>0</sup> С,<br>% | Зміна<br>вигиностійкості<br>при -20 <sup>0</sup> С, % (*) | Зміна<br>показника<br>довговічност<br>і, % | Методи випробувань,<br>ГОСТ, додаток             |
|  | А  | Б   | В   |   | Г  |  |
| Перша група,<br>№ (1)  | 0-8,0  | 0-10,0                                      | 0-5,0   | 0-10,0  | 0-15,0                                     | А – ГОСТ 3813-72                                 |
| Друга група,<br>№ (2)  | понад 8,0<br>до 19,0                                     | понад 10,0<br>до 20,0                       | понад 5,0<br>до 10,0                                      | понад 10,0<br>до 15,0                                     | понад 15,0<br>до 25,0                      | Б – ГОСТ 8977-74                                 |
| Третя група,<br>№ (3)  | понад 19,0<br>до 35,0                                    | понад 20,0<br>до 50,0                       | понад 10,0<br>до 30,0                                     | понад 15,0<br>до 35,0                                     | понад 25,0<br>до 40,0                      | У – ГОСТ 20876-75<br>Г – методика<br>ДержНДІТБХП |

Примітка: (\*) – обробка проб матеріалів агресивним середовищем необов'язкова.

Для другої й третьої групи спеціальних матеріалів також установлені норми хемостійкості до впливу досліджуваних агресивних середовищ.

Практична перевірка виробів в умовах виробництва, виготовлених згідно запропонованих норм, показала, що якщо спеціальний матеріал застосовується як штучна шкіра першої групи, то захисний костюм експлуатується один рік; якщо другої групи – дев'ять місяців; а якщо третьої – то шість місяців у тих самих умовах впливу агресивного середовища.

Результати дослідницької і практичної роботи є підставою для розробки власної методики, а також ГОСТ 12.4.146-84 "Матеріали з полімерним покриттям для спеціального одягу і засобів захисту рук. Метод визначення стійкості до дії кислот і лугів" [5].

### **3.2. Конструктивне оформлення методів проникності матеріалів з полімерним покриттям об'ємно-рідкою фазою агресивного середовища**

Захист робочих основних професій від дії рідкої-, об'ємно-рідкої фази мінеральних кислот повинна проводитися за допомогою спеціального костюма групи Б. До складу комплексу повинна входити кислотозахисний одяг групи А і кислотозахисний виріб, виготовлений зі спеціального матеріалу з полімерним покриттям. Зазначений спеціальний матеріал повинен бути хемостійким і непроникним до конкретних агресивних середовищ, а також вигиностійким при низьких температурах. Такі високі вимоги до виробу обумовлені ймовірною можливістю прямого облива агресивним середовищем, що може перебувати ще й при високій температурі. Тому умови лабораторних досліджень по вивченню захисних властивостей спеціальних матеріалів, зокрема проникності, повинні максимально моделювати можливі виробничі ситуації. У зв'язку із цим, проби спеціальних матеріалів з полімерним покриттям, призначені для виготовлення захисного комплексу групи Б, повинні бути вивчені до дії рідкої-об'ємно-рідкої фази агресивного середовища при заданій температурі.

Для розробки методики, а в наслідку й пристрою по визначенню проникності проб спеціальних матеріалів з полімерним покриттям необхідно було провести ряд експериментальних досліджень, щоб визначити ступінь впливу обсягу і концентрації агресивного середовища, а також додаткового тиску на дифузійні процеси, що відбуваються.

Раніше було показано [16], що ступінь проникнення агресивного середовища, наприклад, сірчаної кислоти стосовно проб спеціальної кислотозахисної тканини арт. 6929 залежить як від концентрації, так і від її обсягу. Так зменшення часу проникнення рідкої-краплинно-рідкої фази сірчаної кислоти відбувається при збільшенні її концентрації, а у випадку рідкої-об'ємно-рідкої фази – при збільшенні обсягу, про що свідчить результат експерименту, проведений з водою.

Очевидно, що висока проникність тканих матеріалів до рідкої-об'ємно-рідкої фази води зумовлена наявністю в їхній структурі наскрізних пор, за допомогою яких в умовах гідростатичного тиску й здійснюється інтенсивний масоперенос. Передбачається, що для інтенсивних механізмів переносу – ламінарного або турбулентного потоків – характерне зростання проникності пропорційно надлишковому тиску.

Збільшення тиску приводить до росту водопроникності. Що ж стосується лінійної залежності між зазначеними величинами, те як затверджують [26], вона можлива тільки в досить широких капілярах – понад  $8 \cdot 10^4$  нм. Гідравлічний опір у капілярах менших розмірів приводить до того, що приріст потоку йде повільніше підвищення тиску середовища. Якщо напір досліджуваного середовища великий, то її перенос через товщу високопористого матеріалу стає турбулентним і залежність цього процесу описується нелінійними законами [26].

Зміна характеру проникнення залежно від обсягу флюїду спостерігається не тільки для води, але й для розчинів лугу (гідроксид натрію). Порівняльні експерименти показали, що процес проникнення краплинно-рідкої фази лугу різної концентрації через товщу спеціального матеріалу з полімерним

покриттям являє собою складну залежність і тривалість у часі. При об'ємно-рідкій фазі процес проникнення різко збільшився, залишаючись на всьому протязі експерименту нелінійним.

Аналогічні залежності були отримані й при вивченні проникності проб спеціального матеріалу TP-3 до дії об'ємно-рідкої фази 5, 60 і 90%-вої сірчаної кислоти (рис. 27).

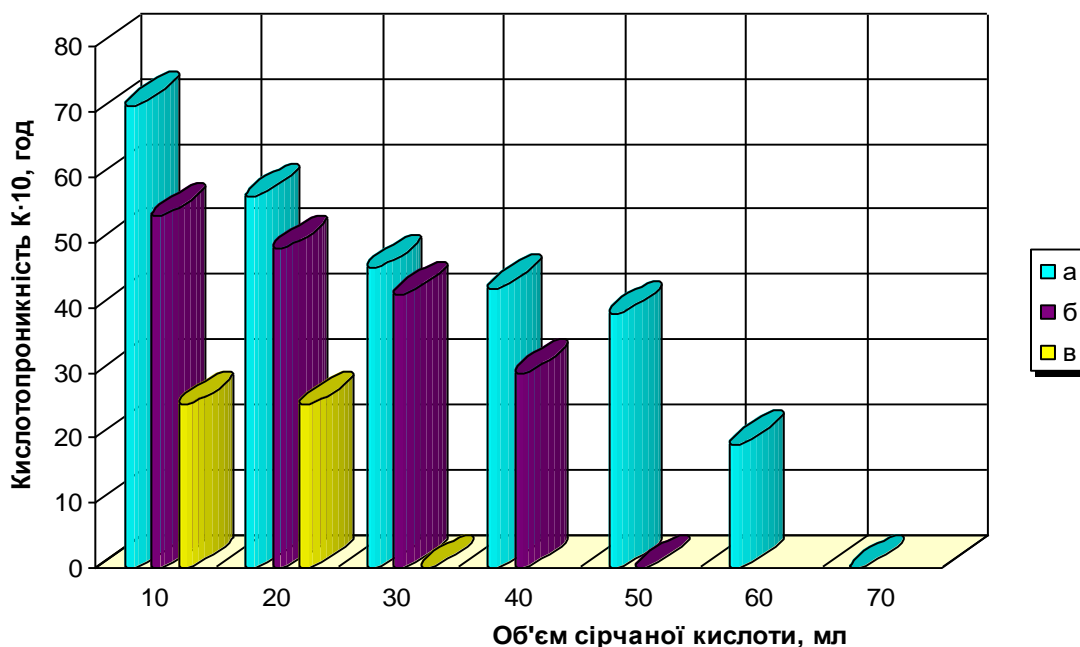


Рис. 27. Залежність кислотопроникливості проб спеціального матеріалу TP-3 від обсягу сірчаної кислоти наступних концентрацій: а – 5%; б – 60%; в – 90%

Аналіз результатів свідчить про те, що не тільки обсяг, але і концентрація агресивного середовища впливають на дифузійні процеси досліджуваної системи. Тому варто припустити, що при достатньої хемостійкості матеріалу, основну роль у масопереносі буде грати обсяг кислоти конкретної концентрації, тобто питомий її тиск на одиницю площі проби. А якщо матеріал недостатньо хемостоек, той головний вплив концентрації середовища очевидно. Так матеріал TP-3 відносно хімічно стійкий до впливу сірчаної кислоти при концентраціях 5-60% і в цій області, практично спостерігаються однакові

показники по проникності, особливо при збільшенні обсягів. Це говорить про те, що в цьому випадку перенос середовища через товщу проби здійснюється за рахунок обсягу, тобто її тиску. При цьому маса 70 мл 5%-вої і 50 мл 60%-вої сірчаної кислоти мало відрізняється, тобто 72,3 і 75 грам відповідно (рис. 27, а і б).

При впливі 90%-вої сірчаної кислоти матеріалу TP-3 руйнується. Це сприяє збільшенню процесу проникнення агресивного середовища і уже при обсязі рівному 30 мл (маса дорівнює 54,4 гр), захисні властивості проби відсутні (рис. 27, в).

У зв'язку з отриманими результатами попередніх експериментів стає очевидно, що процес проникнення рідкої-об'ємно-рідкої фази мінеральної кислоти через товщу спеціальних матеріалів з полімерним покриттям при нормальній температурі істотно впливають два фактори: обсяг розчину і його концентрація.

Зміна обсягу розчину, що впливає на поверхню досліджуваної проби, площа якої постійна, приведе до зміни гідростатичного тиску. Якщо тиск буде збільшуватися, то буде зростати і кислотопроникливість, тому для одержання порівняльних характеристик, необхідно щоб експерименти проводилися при однакових його значеннях.

Іншим фактором, що істотно впливає на проникнення мінеральної кислоти, є її концентрація, зі збільшенням якої одночасно можуть проходити процеси, не пов'язані із властиво дифузією, але сприятливому переносу речовини. Крім того, з ростом концентрації кислоти при постійному обсязі, збільшується і маса розчину, оскільки змінюється її щільність, що також необхідно враховувати при проведенні експериментів, а отже при розробці методики і пристрою.

У процесі проведення досліджень із летючими мінеральними кислотами було відзначено, що відтворюваність результатів утруднена через окислювання твердого електрода, розташованого, як правило, під виворітною стороною матеріалу. Тому, як і у випадку з краплинно-рідкою фазою, проба досліджуваного матеріалу також повинна міститися в підставу приладу на

рідкий електрод, у якості якого може застосовуватися вода або інша електропровідна рідина. Обсяг води повинен бути обґрунтованим, оскільки, як свідчать результати експериментів, змінюючи його ми створюємо різний тиск під пробій і одержуємо такі ж показники проникності.

Так, наприклад, при відсутності тиску під пробій (матеріал стосується поверхні рідкого електрода) 10%-на соляна кислота (обсяг 10 мл) проникає через товщу спеціального плівкового матеріалу обр. 2 за 8,4 години (рис. 28, а). При збільшенні тиску під пробій до 100 Па, проникнення агресивного середовища відбулося за 7,9 години (рис. 28, б), до 200 Па – за 5 годин (рис. 28, в), а до 250 Па – за 4,6 години (рис. 28, г), тобто дифузійний процес активізувався на 6; 40,5 і 45,2% відповідно в порівнянні з вихідним результатом. Зазначена закономірність зберігається протягом усього експерименту тільки в області значних обсягів соляної кислоти (> 60 мл), час її проникнення практично перебуває в границях двох-одного-двох порядків чисельного ряду по проникності.

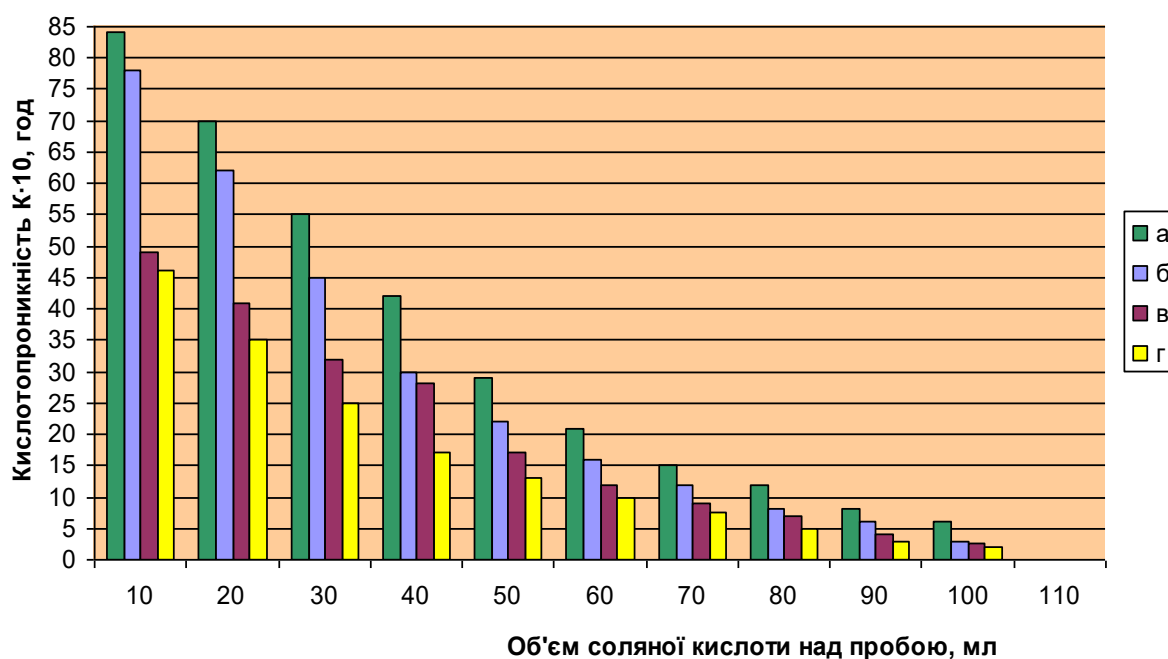


Рис. 28. Залежність кислотопроникливості проб плівкового матеріалу обр. 2 від обсягу розчину 10%-вої соляної кислоти і різного тиску під пробєю: а – без тиску; б – 100 Па; в – 200 Па; г – 400 Па



Тому, на підставі проведених досліджень і аналізу отриманих результатів, визначення моменту проникнення агресивного середовища через товщу проби повинні проводитися із застосуванням нижнього рідкого електрода при її постійному гідростатичному тиску на матеріал, рівному 638 Па.

Підставою для розробки методики і пристрою по визначенню проникності спеціальних матеріалів з полімерним покриттям до дії об'ємно-рідкої фази різних мінеральних кислот стали ГОСТ 12.4.147-84 "Штучні шкіри для засобів захисту рук. Метод визначення проникності кислот і лугів" [25]. Сутність запропонованого методу полягає також у вимірі часу, протягом якого відбувається проникнення агресивної середовища через випробувану пробу.

Пристрій ПМК-1 призначений для визначення моменту проникнення агресивних середовищ через товщу матеріалу, що впливають на його лицьову сторону у вигляді рідкої-об'ємно-рідкої фази. Даний пристрій складається із блоку керування 1 з вимірником часу, кришки 2, контактних електродів 3 (верхнього) і 16 (нижнього) ущільнювального кільця 4, притискної гайки 5, порожнього циліндра 6, ємності 7 агресивного середовища 8, рідкого електрода 9, прокладки 10, досліджуваної проби 11, повітровідводячих каналів 12 і 15, магнітної мішалки 13 і вертушки 14 магнітної мішалки (рис. 29).

Робота приладу ПМК-1 викладена в літературі [25]. Сутність визначення моменту проникнення слідів рідкої-об'ємно-рідкої фази агресивного середовища 8 через товщу досліджуваного матеріалу 11 полягає в тому, що тільки вона з'явиться на виворітній стороні, між верхнім електродом 3 і рідким електродом 9 з'являється струмопровідне середовище, що сприяє утворенню електричного сигналу. Отриманий у такий спосіб сигнал надходить на блок керування 1 з вимірником часу, що видає команду на його зупинку. Критерієм проникності, як і у всіх уже згаданих способах, є час.

Очевидно, що за допомогою розробленого приладу є можливість вивчати захисні здатності спеціальних матеріалів з полімерним покриттям по відношенню тільки до електропровідних агресивних середовищ. А застосування рідкого електрода, розташованого під виворітною стороною

проби, робить зазначений винахід універсальним, оскільки можна вивчити проникнення летучих і нелетучих мінеральних кислот. Крім того, залежно від поставленого завдання, експерименти модно проводити при однакових або різних агресивних середовищах і їхніх обсягах по різні сторони досліджуваної проби.

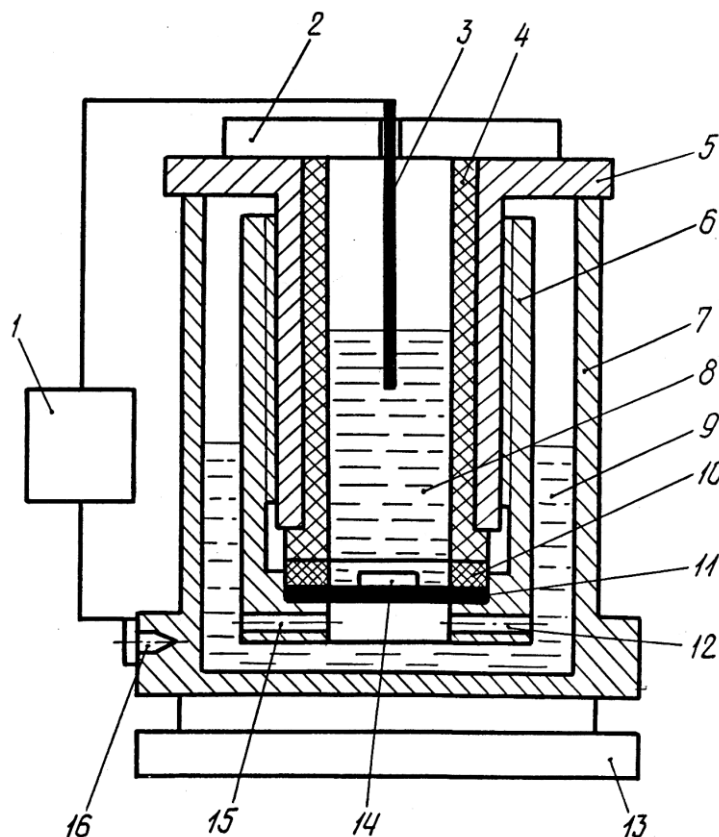


Рис. 29. Пристрій ПМК-1 для визначення проникності проб спеціальних матеріалів об'ємо-рідкою фазою агресивного середовища: 1 – блок керування з вимірником часу; 2 – кришка; 3, 16 – контактні електроди; 4 – ущільнювальне кільце; 5 – притискна гайка; 6 – порожній циліндр; 7 – ємність; 8 – агресивне середовище; 9 – рідкий електрод; 10 – прокладка; 11 – досліджувана проба; 12, 15 – повітровідводячі канали; 13 – магнітна мішалка; 14 – вертушка магнітної мішалки

Таким чином, прилад ПМК-1, згідно "класифікації методів..." (рис. 9), можна віднести до класу кількісних, за допомогою якого проводяться

експерименти в статичних умовах (підклас) при впливі на пробу об'ємно-рідкої фази агресивного середовища (група) і працюючому на принципі її електропроводки (підгрупа).

При проведенні аналізу умов праці основних професій було визначено, що у виробництві сірчаної кислоти значна частина технологічного процесу проводиться при підвищеній температурі, у результаті чого готовий продукт різних концентрацій (від 50% і вище) тривалий час перебуває при температурі 80°C. У зв'язку із цим спеціальний одяг робітника також повинна бути розрахована на прямий контакт (обливши) із зазначеним агресивним середовищем і забезпечити його захист протягом часу, необхідного, наприклад, для нейтралізації виробу або усунення технічних неполадок. Тому при розробці спеціальних матеріалів, а в наслідку виробів, що відповідають вимогам виробництва необхідно, щоб ще на стадії їхнього створення всі науково-дослідні роботи, зокрема, вивчення захисних властивостей, проводилися по методиках максимально наближеним до умов експлуатації.

Для визначення моменту проникнення краплинно-рідкої фази нелетучого агресивного середовища, що перебуває при заданій температурі через товщу текстильного матеріалу, був запропонований прилад ПТМ-2. Його конструкція, особлива наявність дозуючий клапан-електрода й керуючих їм елементів, дають можливість вивчити проникність проб і стосовно об'ємно-рідкої фази досліджуваній мінеральній кислоті (рис. 19).

Розроблені прилади ПМК-1 і ПТМ-2 стали основою при створенні методик по вивченню спеціальних матеріалів з полімерним покриттям до впливу розчинів мінеральних кислот.

### **3.3. Інші методи та пристрої по визначенню проникності матеріалів з полімерним покриттям агресивними середовищами (об'ємно-рідка фаза)**

Відомо, що міграція досліджуваного, зокрема, низькомолекулярної речовини через товщу проби походить із області з підвищеним хімічним

потенціалом у напрямку його зменшення [19]. Інтенсивність масопереносу при цьому може бути виражена наступною залежністю:

$$A = KR_1 \quad (11)$$

де  $K$  – коефіцієнт проникності;

$R_1$  – рушійна сила масопереносу.

Рушійна сила масопереносу  $R_1$  визначається структурними особливостями досліджуваної проби й залежно від цього, проникнення середовища може йти шляхом грузлого плинину за рахунок наявності градієнта напору середовища або гравітаційних сил, різниці капілярних або осмотичних тисків, градієнта концентрацій та інше.

У теорії фільтрації проникність – це властивість пористого матеріалу пропускати рідину через товщу під дією прикладеного градієнта тиску по обох його сторони. Дана властивість в ізотермічних умовах описується лінійним законом Дарси:

$$\frac{dg}{dt} = K \frac{dF d\Delta P}{zdl} \quad (12)$$

де  $F$  – площа проби;

$\Delta P$  – перепад тиску;

$z$  – динамічна в'язкість середовища;

$l$  – загальна довжина капілярів;

$t$  – час.

Аналіз рівняння (12) показує, що інтенсивність проникнення досліджуваного середовища залежить від її надлишкового тиску, що у випадку, наприклад, сірчаної кислоти можна створювати збільшенням обсягу при постійній концентрації (щільності) або збільшенням її концентрації (щільності) при постійному обсязі.

Для визначення впливу зазначених величин на захисні властивості спеціальних матеріалів, автором була розроблена методика і пристрій, який дає

можливість вивчати проникність проб при наростаючому обсязі, тобто тиску агресивного середовища заданої концентрації.

Пристрій ПМ-1 містить ємність 1 для агресивного середовища, нижній електрод 2, досліджувану пробу 3, прокладку 4, повний циліндр 5, притискну гайку 6, ущільнювальне кільце 7, капіляр-електрод 8, кришку 9, агресивне середовище 10, електромагніт 11, реле часу 12, лічильник 13, блок керування 14 і вимірник часу 15 (рис. 30).

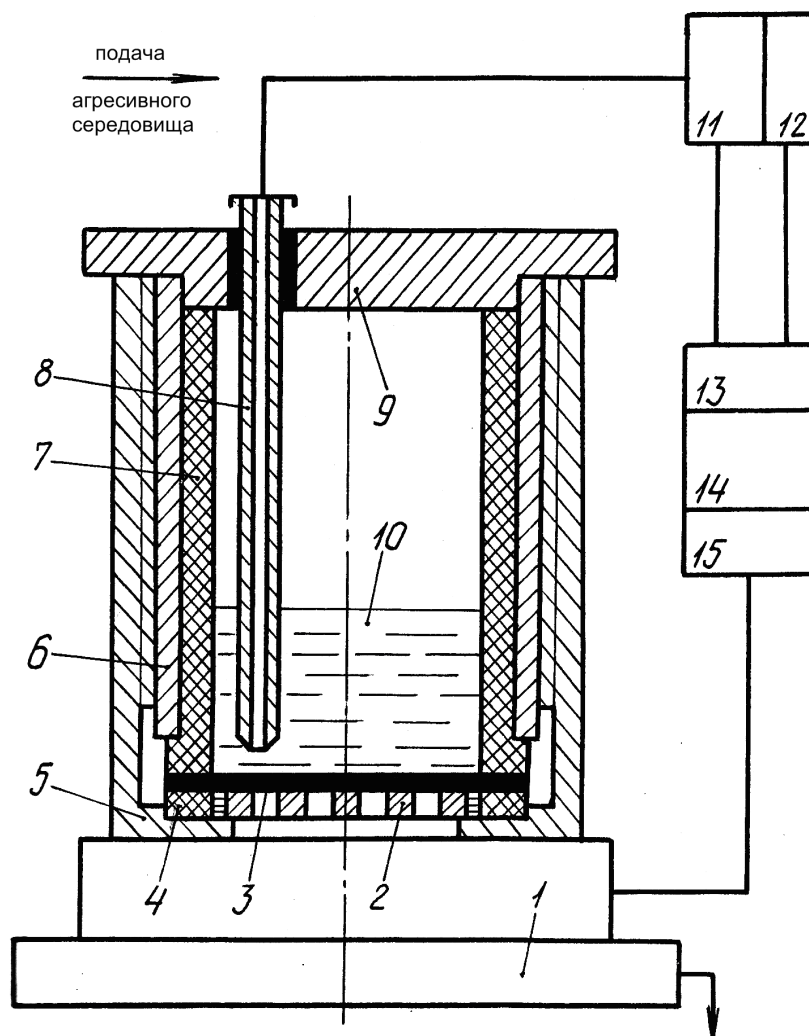


Рис. 30. Пристрій ПМ-1 для визначення проникності проб спеціальних матеріалів при наростаючому обсязі агресивного середовища: 1 – ємність для агресивного середовища; 2 – нижній електрод; 3 – досліджувана проба; 4 – прокладка; 5 – порожній циліндр; 6 – притискна гайка; 7 – ущільнювальне кільце; 8 – капіляр-електрод; 9 – кришка; 10 – агресивне середовище; 11 – електромагніт;

12 – реле часу; 13 – лічильник; 14 – блок керування; 15 – вимірник часу

Прилад ПМ-1 працює в такий спосіб: досліджувану пробу 3, за допомогою прокладки 4, ущільнювального кільця 7 і притискної гайки 6 закріплюють і поміщають у повний циліндр 5 лицьовою стороною вгору, що закріплюють кришкою 9 з розміщеним у ній капіляр-електродом 8.

За допомогою лічильника 13, реле часу 12, електромагніта 11 і блоку керування 14 встановлюють режим подачі агресивного середовища на лицьову поверхню досліджуваної проби 3. У момент проникнення рідини через товщу матеріалу, блок керування 14 видає команду на зупинку всіх елементів схеми, у тому числі й вимірника часу 15, показання якого є критерієм захисних властивостей проби, а лічильник 13 укаже обсяг, тобто тиск агресивного середовища при яких цей процес відбувся. Очевидно, що прилад ПМ-1 ставиться до групи "гідростатичний тиск" і до підгрупи "електричні" (рис. 9), оскільки з його допомогою можна визначати момент проникнення тільки електропровідних рідин.

Для вивчення проникності матеріалів по відношенню як до електропровідних, так і до неелектропровідних агресивних середовищ, автором був розроблений прилад, принцип дії якого здійснюється на відомій теорії фотоколориметричного методу аналізу [24].

Блок-схема пристрою складається з опорної підставки 1, освітлювача 2, кювети 3, досліджуваної проби 4, що закріплює елемента 5, клапана 6 з електромагнітним керуванням, об'ємно-рідкої фази агресивного середовища 7, фотоелектричного перетворювача 8, індикаторного розчину 9, блоку керування 10 і вимірника часу 11 (рис. 31).

Запропонований пристрій працює в такий спосіб: кювету 3 заповнюють індикаторним розчином 9 і поміщають усередині опорної підставки 1. Досліджувану пробу 4 розташовують над кюветою лицьовою стороною вгору і над пробію встановлюють закріплюючий елемент 5, виконаний у вигляді

циліндра з наскрізним В-Образним отвором для заповнення агресивним середовищем і вмонтованим клапаном 6 з електромагнітним керуванням. При необхідності агресивне середовище можна підігрівати (або прохолоджувати) до заданої температури.

Після проходження агресивного середовища через товщу проби фарбування індикаторного розчину миттєво змінюється, що викликає зміну характеристик світлового потоку, що йде від освітлювача 2 через кювету на фотоелектричний перетворювач 8. Сигнал від фото перетворювача подається на блок керування 10, що видає команду на закриття клапана і зупинка раніше включеного вимірника часу 11.

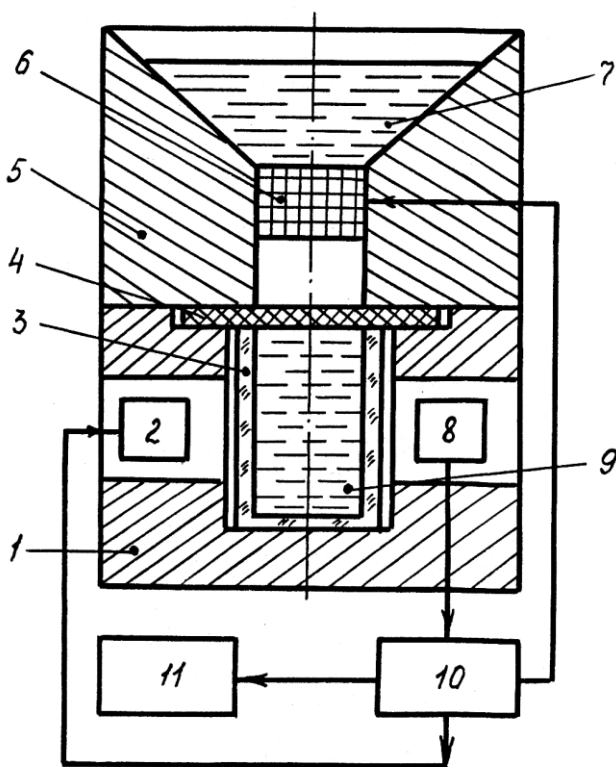


Рис. 31. Блок-схема пристрою для визначення моменту проникності проб спеціальних матеріалів агресивними рідинами (об'ємно-рідка фаза): 1 – опорна підставка; 2 – освітлювач; 3 – кювети; 4 – досліджувана проба; 5 – закріплюючий елемент; 6 – клапан з електромагнітним керуванням; 7 – об'ємно-рідка фаза агресивної рідини; 8 – фотоелектричний

перетворювач; 9 – індикаторний розчин; 10 – блок керування; 11 – вимірник часу

Час, зареєстрований вимірником, є основною характеристикою досліджуваного матеріалу.

Вивчати проникність спеціальних матеріалів до дії агресивних середовищ мінерального й органічного походження можна також і за допомогою пристрою, принцип роботи якого заснований на електрохімічних явищах, що відбуваються в розчині при проходженні електричного струму.

Так, якщо до електропроводів, опущеним у розчин електроліту прикласти різниця потенціалів і цю різницю поступово збільшувати до величини, достатньої для його розкладання, то сила струму різко зростає від нульового до максимального значення. По характерній кривій зміни сили струму від прикладеної напруги, можна з достатнім ступенем точності визначити якісний і кількісний состав аналізованого в розчині речовини.

Ці методи аналізу при яких використовуються процеси поляризації на ртутному краплинному електроді, називаються полярографічними [24]. Якщо в розчині присутні іони, здатні відновлюватися, то по досягненні певного потенціалу, так званого потенціалу відновлення, іони починають розряджатися й через розчин проходить струм. Нові кількості іонів доставляють до поверхні ртутного краплинного електрода шляхом дифузії, швидкість якого пропорційна різниці їхніх концентрацій. У результаті цього через розчин буде проходити граничний або дифузійний струм, що не зростає при збільшенні потенціалу. Тому дифузійний струм пропорційний концентрації обумовленого іона в розчині. Залежність сили дифузійного струму від концентрації виражається рівнянням Ільковича [24]:

$$j=605n \cdot \ddot{A}^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C \quad (13)$$

де  $n$  – число електронів, прийнятих іоном при відновленні;

$D$  – коефіцієнт дифузії іона;



$m$  – маса ртуті, що випливає з капіляра в 1 с;

$t$  – період крапання або час життя однієї краплі ртуті, що випливає з капіляра;

$C$  – концентрація обумовленого іона.

Аналіз рівняння Ільковича показує, що якщо полярографічне дослідження проводять із яким-небудь одним типом іонів, то для них  $n$  і  $D$  є величинами постійними, а якщо працюють із тим самим капіляром і з однієї й тією же швидкістю витікання ртуті, то добуток  $m^{2/3} t^{1/6}$  також буде величиною постійної, тобто  $605n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} = K$ , тоді

$$j = KC \quad (14)$$

Отже, щоб різко змінити величину дифузійного струму, необхідно в полярографічному осередку збільшити концентрацію однотипних іонів – це один спосіб. А другий полягає в тім, що полярографічний осередок заповнюється індиферентним розчином і дифузійним струмом змінюється тільки тоді, коли в неї попадає досліджуваний іон.

У нашій випадку другий спосіб має перевага, оскільки наявний на практиці досвід готування індиферентних розчинів, збільшує перелік досліджуваних речовин мінерального й органічного походження. Крім того, відмінними рисами запропонованого методу визначення моменту проникності є швидкість виявлення "сторонніх" іонів в індиферентному розчині, більша чутливість (до  $10^{-6}$  моль/л) при дуже малих кількостях досліджуваного середовища, що дуже важливо при роботі з особливо небезпечними речовинами, а також можливість одночасно вести аналіз змішаних флюїдів.

Блок-схема пристрою складається із закріплюючого елемента 1, досліджуваної проби 2, клапана 3 з електромагнітним керуванням, об'ємно-рідкої фази агресивного середовища 4, краплинного ртутного електрода 5, постійного еталонного опору 6, генератора 7, граничного пристрою з вимірником часу 8, блоку керування 9, донною ртуті-електрода 10, осередку 11 і індиферентного розчину 12 (рис. 32).

Для вивчення захисних властивостей досліджувану пробу 2 поміщують у закріплюючий елемент 1 і встановлюють під осередком 11, що містить донну ртуть-електрод 10, індиферентний розчин 12 і краплинний ртутний електрод 5. На лицьову сторону проби наносять об'ємно-рідку фазу агресивного середовища 4 і за допомогою блоку керування 9 (при працюючому краплинно-ртутному електроді 5) виводять показання граничного пристрою в нульове положення.

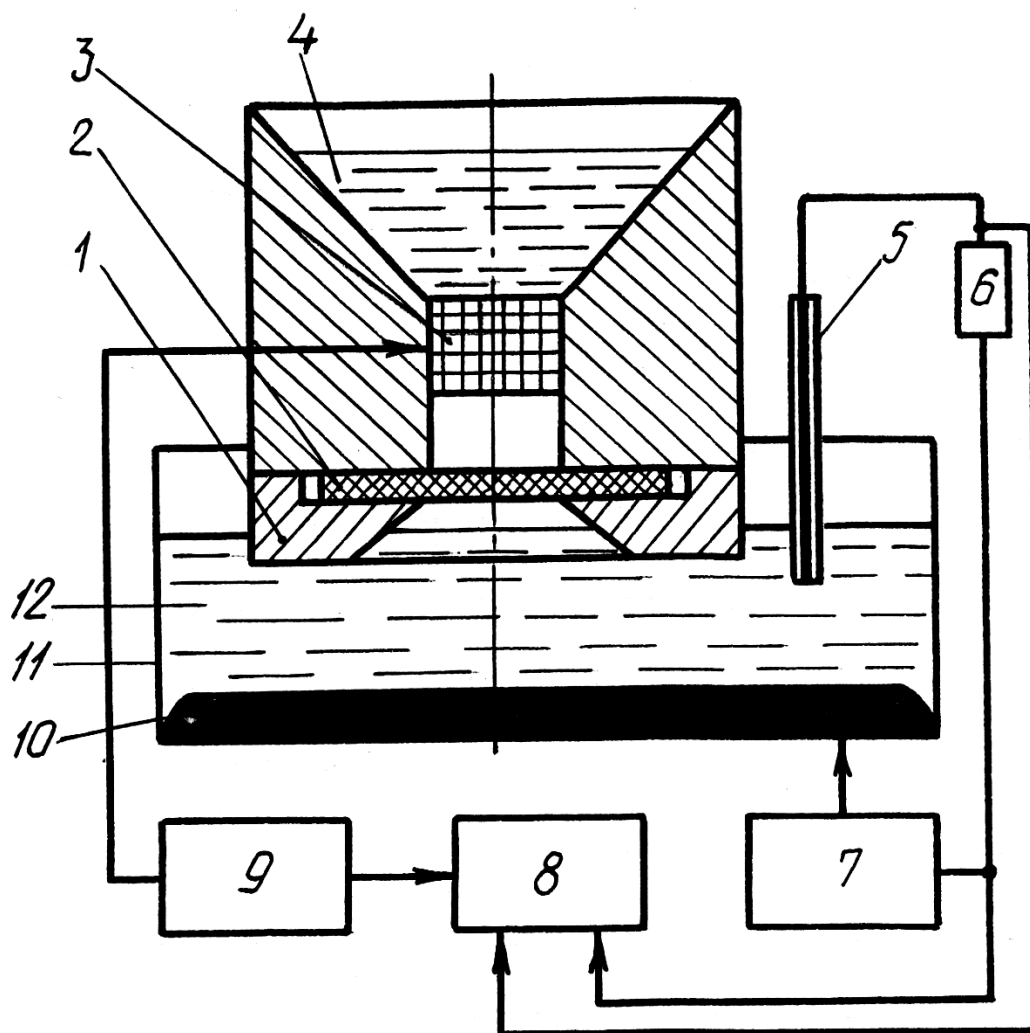


Рис. 32. Блок-схема пристрою для визначення моменту проникності проб спеціальних матеріалів агресивними рідинами (об'ємно-рідка фаза): 1 – закріплюючий елемент; 2 – досліджувана проба; 3 – клапан з електромагнітним керуванням; 4 – об'ємно-рідка фаза агресивної рідини; 5 – краплинний ртутний електрод; 6 – постійний еталонний

опір; 7 – генератор; 8 – граничний пристрій з вимірником часу; 9 – блок керування; 10 – донна ртуть (електрод); 11 – осередок; 12 – індиферентний розчин

При досягненні агресивним середовищем заданої температури, по команді блоку керування 9, відкривається клапан 3 з електромагнітним керуванням і одночасно включається вимірник часу 8, що містить граничний пристрій.

У момент проходження агресивного середовища через товщу досліджуваної проби й влучення її в індиферентний розчин, на краплинно-ртутному електроді, під дією прикладеної різниці потенціалів, відбуваються електрохімічні процеси, що сприяють зміні характеристик дифузійного струму. Сигнал від цих змін надходить на блок керування, що видає команду на зупинку раніше включеного вимірника часу.

Згідно "класифікації методів..." (рис. 9) розроблений прилад відноситься до підкласу "у статичних умовах", до групи "об'ємно-рідка фаза" і до підгрупи – "електрохімічні".

Спільно з фахівцями Інституту біофізики МЗРФ був розроблений спосіб визначення проникності проб спеціальних матеріалів об'ємно-рідкою фазою агресивним середовищем і пристрій для його здійснення. Метою винаходу є розширення класу досліджуваних рідин і підвищення точності реєстрації моменту юс проникнення.

Спосіб здійснюється в такий спосіб: досліджувана проба, рівномірно розтягнута за допомогою спеціального пристосування, приводиться в зіткнення з досліджуваним середовищем шляхом занурення в неї нижньою стороною. Із протилежної сторони, у момент занурення, починають реєструвати зміна в часі поверхневої провідності й фіксують час перевищення її певного порога.

Реєстрація зміни в часі поверхневої електричної провідності протилежної поверхні проби дозволяє проконтролювати момент проникнення через її товщу досліджуваного середовища з різними діелектричними властивостями й тим самим розширити діапазон агресивних середовищ.

Пристрій містить тримач 1, на який кріплять за допомогою гайок 2 підпружинену пружинами 3 касету електродів 4. Кожний електрод постачений трьома стрижнями 5 з різьбленням. Касета електродів являє собою комплект з'єднаних між собою паралельно проводами 6 замкнутих кільцевих пар робочих електродів 7 і заземленого охоронного електрода 8. Центральний електрод 9, виконаний у вигляді стрижня, і вкрай робочі електроди з'єднуються зі стабілізованим джерелом живлення постійного струму, підсилювачем постійного струму й потенціометром, об'єднаними в загальний вимірювальний блок 10. Притискна гайка 11 закріплює пробу досліджуваного матеріалу 12 на тримачі 1, а агресивне середовище міститься в ємність 14 (рис. 33).

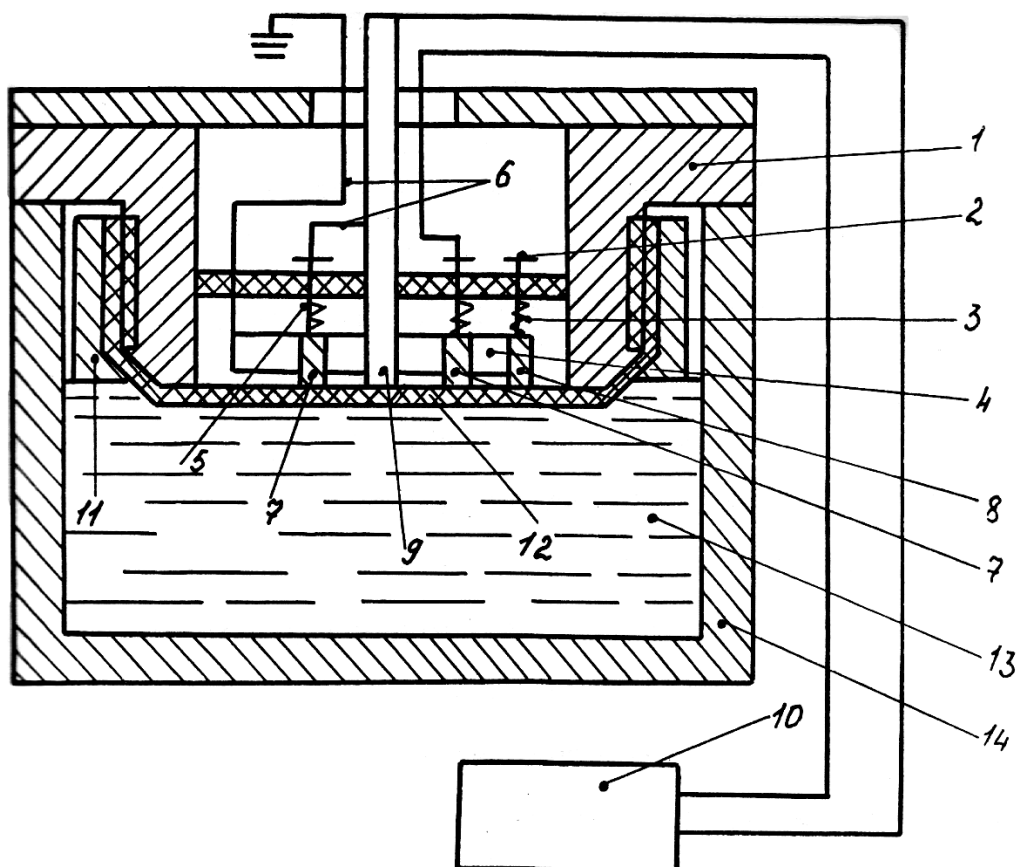


Рис. 33. Пристрій для визначення моменту проникності проб спеціальних матеріалів агресивними рідинами (об'ємно-рідка фаза): 1 – тримач; 2 – кріпильна гайка; 3 – пружини; 4 – касета електродів; 5 – стрижні; 6 – струмоведучі проведення; 7 – робочі електроди; 8 – охоронний електрод; 9 – центральний електрод; 10 – вимірювальний

електрод (блок); 11 – притискна гайка; 12 – досліджувана проба; 13 – агресивна рідина; 14 – ємність

Робота пристрою описана в патенті, відповідно до якого в момент дифузії агресивної середовище на виворітну сторону проби, відбувається зміна її поверхневого електричного опору, що фіксується електродами 7 і 9 за допомогою вимірювального блоку 10. Отриманий час є критерієм оцінки проникності спеціального матеріалу, застосовуваного для виготовлення ЗІЗ.

Крім уже розглянутих методів і пристроїв, у лабораторії спецЗІЗ нашого інституту був розроблений – спосіб і прилад по визначенню моменту проникнення об'ємно-рідкої фази агресивного середовища підвищеної в'язкості через товщу різних текстильних матеріалів, у тому числі і матеріалів з полімерним покриттям.

Спосіб здійснюється в такий спосіб: досліджуване агресивне середовище наноситься на лицьову поверхню проби. Після її проникнення через товщу матеріалу вона вступає в контакт із поверхнею нескінченної, що рухається під виворітною стороною проби, стрічкою, змінюючи коефіцієнт тертя між ними. По моменті зміни коефіцієнта тертя реєструють час проникнення агресивного середовища.

Даний пристрій складається з порожнього циліндра 1, притискної гайки 2, досліджуваної проби 3, об'ємно-рідкої фази агресивного середовища 4, що направляють ведених валів 5, що веде вала 6, нескінченної (у вигляді кільця) стрічки 7, натяжного рухливого вала 8, притискної регульованої пружини 9, нерухливого контакту 10, рухливого контакту 11, вимірника часу 12 і електродвигуна 13 (рис. 34).

Згідно патенту [1], після проникнення агресивного середовища 4 через товщу досліджуваної проби 3, вона вступає в контакт із нескінченною стрічкою, що рухається, 7, змінюючи при цьому коефіцієнт тертя між дотичними поверхнями проби й стрічки. Це приводить до зростання навантаження на ведучому валу 6, у результаті чого відбувається перерозподіл

навантаження уздовж нескінченної стрічки, що рухається, що приводить до зміни положення натяжного рухливого вала 8. Зміщаючись, натяжний рухомий вал 8 замикає нерухливий 10 і рухливий 11 контакти, за допомогою яких і відбувається зупинка раніше включеного вимірника часу.

Таким чином, розроблені методики і пристрої по визначенню проникності спеціальних матеріалів об'ємно-рідкою фазою агресивних середовищ будуть сприяти рішенню науково-технічних питань при створенні ЗІЗ для працюючої хімічної й нафтопереробної промисловості.

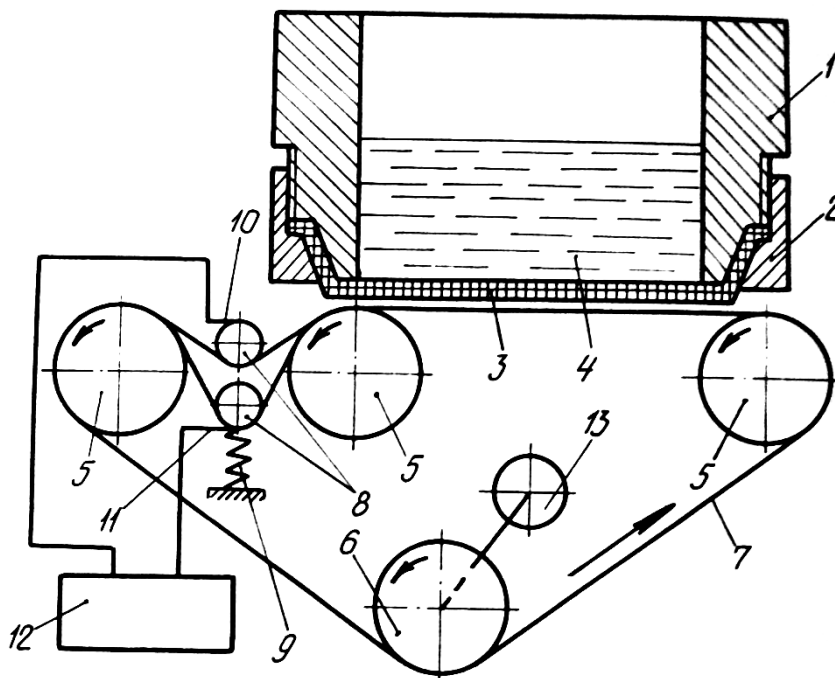


Рис. 34. Пристрій для визначення проникності рідини через матеріали: 1 – порожнистий циліндр; 2 – притискна гайка; 3 – досліджувана проба; 4 – об'ємно-рідка фаза агресивного середовища; 5 – напрямні ведених валів; 6 – провідний вал; 7 – нескінченна (у вигляді кільця) стрічка; 8 – натяжний рухливий вал; 9 – притискна регульована пружина; 10 – нерухливий контакт; 11 – рухливий контакт; 12 – вимірник часу; 13 – електродвигун

## 4. СПЕЦІАЛЬНИЙ РОЗДІЛ

### 4.1. Дослідження показників довговічності спеціальних матеріалів до впливу розчинів мінеральних кислот

Вивчаючи вплив агресивних середовищ на фізико-механічні властивості спеціальних матеріалів для ЗІЗ можна відзначити, що при деформуванні полімерних матеріалів у рідких середовищах їхні механічні характеристики змінюються в порівнянні з тими, які спостерігаються при деформуванні на повітрі. У той же час попереднє витримування проб полімерних матеріалів у різних середовищах з наступною оцінкою контрольованих механічних показників найчастіше не викликає істотної зміни, тобто дослідження кислотостійкості традиційними методами дозволяє дати лише відносну характеристику зміни, наприклад, міцності, оскільки її щире значення за даних умов не визначається. Вивчення зміни межі міцності двох видів натуральних шкір (УКС) і юхтової термостійкої і розривального навантаження двох видів штучних шкір (СК-8 і вініліскожи-Т агресивно-стійкої) при їхньому контакті з 20%-вою і 40%-вою сірчаною кислотою показало, що після  $43,2 \cdot 10^3$  с контакту із зазначеними агресивними середовищами, значення контрольованих показників неоднозначно. Так, проби штучних шкір зменшують розривні навантаження всього на 3-4%, у той час як проби натуральної шкіри УКС знижують межу міцності на 24 і 77% відповідно, а шкіри юфтевої термостійкої, при впливі 40%-вої сірчаної кислоти – підвищують показники на 1,5-2% [16]. Зі збільшенням часу впливу агресивного середовища показники міцності проб продовжують зменшуватися і, в остаточному підсумку, стабілізуються, за винятком шкіри УКС, обробленої 40%-вою сірчаною кислотою, що повністю руйнується після  $86,4 \cdot 10^3$  с експозиції. Деякі особливості можна виділити і при вивченні хемостійкості шкіри СК-8, зниження розривних навантажень проб яких відбувається тільки в початковий період контакту з 20 і 40%-вою сірчаною кислотою, а потім спостерігається їхнє збільшення з наступною стабілізацією на рівні, близькому до вихідного значення [16].

У такий спосіб стає очевидно, що аналіз отриманих результатів дозволяє тільки дати порівняльну характеристику хімічної стійкості досліджуваним матеріалам і визначити відносну зміну їхніх показників міцності залежно від тривалості впливу агресивного середовища. У той же час установити гранично припустиму зміну цих показників і необхідну тривалість контакту досліджуваних проб агресивним середовищем, при якій воно повинне бути визначене, з метою можливості прогнозування реальних строків експлуатації виробів в умовах виробництва, досить важко. Отже, питання про правильність вибору методики, що враховує всі існуючі і можливі фактори, що впливають на спеціальний матеріал для ЗІЗ, надзвичайно важливі, а багаторічна практика роботи в даному напрямку показує, що механізм його руйнування при постійній нарузі задовільно описується за допомогою дефектної і молекулярно-кінетичної теорії міцності, тобто довговічність є тривалість часу від моменту нагруження до руйнування досліджуваної проби.

Методи визначення довговічності, довгостроковій міцності і повзучості спеціальних матеріалів для ЗІЗ в агресивних середовищах як і всіх текстильних матеріалів не стандартизовані, тому в цей час існує велика кількість різноманітних установок за допомогою яких, як показав аналіз літератури, вирішити поставлені питання важко. У зв'язку із цим був розроблений спеціальний пристрій, призначений для визначення довговічності і повзучості матеріалів в агресивних середовищах, що захищений авторським посвідченням [17].

Пристрій складається з основи 1, ємності 2, нерухливого захвата 3, досліджуваної проби 4, об'ємно-рідка або краплинно-рідка фази агресивного середовища 5, направляючих 6, рухливого захвата 7, блоку керування 8, вимірника часу 9, датчика переміщення 10, вузла нагруження 11, гвинта 12 для переміщення клина, У-образної скоби 13, притискної пластини 14, клина 15 і отвору 16 для напрямних.

Сутність пропонованої методики полягає у визначенні часу від моменту додатка навантаження (заданої деформації) до моменту руйнування



досліджуваної проби матеріалу при одночасному впливу (або без впливу) агресивного середовища заданої концентрації.

Для проведення випробувань відбирають по чотири крапкові проби від кожного виду досліджуваного матеріалу. Одна крапкова проба призначена для визначення величини розривального навантаження як по основі і по утку (спеціальні текстильні матеріали), так і в поздовжньому і поперечному напрямках (спеціальні матеріали з полімерним покриттям). Друга проба призначена для визначення довговічності досліджуваного матеріалу. Третя проба піддається технологічній обробці агресивним середовищем, відповідно до умов "Методики №1", призначеної для спеціальних текстильних матеріалів або "Методики №2" – для спеціальних матеріалів з полімерним покриттям, з наступним визначенням їхньої довговічності. Четверта крапкова проба призначена для вивчення довговічності в процесі впливу агресивного середовища заданої концентрації.

Підготовка до випробування полягає в тому, що з кожної крапкової проби, обробленої і необробленої агресивним середовищем, вирізують елементарні проби.

Форма й розміри елементарних проб для визначення величини розривального навантаження (по основі, утку, у поздовжньому й поперечному напрямках) повинні бути рівними  $(25 \pm 1/x/180 \pm 1)$  мм, а для визначення довговічності –  $(25 \pm 1/x/80 \pm 1)$  мм.

Пристрій для випробування матеріалів на повзучість і довговічність у агресивних середовищах працює в такий спосіб: досліджувану пробу 4, виготовлену зі спеціального матеріалу з полімерним покриттям закріплюють між У-образною скобою 13 і клином 15 за допомогою гвинта 12, нерухливого 3 і рухливого 7 захватів, пробу 4, виготовлену зі спеціальних текстильних матеріалів, закріплюють між торцевою частиною клина 15 і притискною пластиною 14 також за допомогою гвинта 12 по зазначеному способі. Вибирають програму випробувань, задають необхідні умови нагрівання вузлом 11 і в процесі дослідження за допомогою блоку 8 керування, вимірника

часу 9 і датчика переміщення 10 реєструють зміни показника повзучості й час до руйнування досліджуваної проби, тобто довговічність.

Для проведення випробувань, одні з досліджуваних проб (вихідні), підготовлені за умовами, викладеними у ГОСТі 3813-72, випробовують на машині РТ-250М для визначення величини розривального навантаження, а інші, підготовлені відповідно до Методик №1 або №2, закріплюють у пристрій і за допомогою вузла нагрівання піддають навантаженню, величина якого повинна бути рівної 65% від розривної. Одночасно із цим включають блок керування з вимірником часу і датчиком переміщення.

Досліджувані проби, виготовлені зі спеціального матеріалу з полімерним покриттям, можна випробовувати при впливі краплинно-рідкої фази агресивного середовища або об'ємно-рідкої, кількість якої повинна бути рівним  $(20 \pm 0,1)$  см<sup>3</sup>, а виготовлену зі спеціального текстильного матеріалу необхідно випробовувати при впливі тільки рідкої-краплинно-рідкої фази.

У момент руйнування проби, блок керування видає команду на зупинку вимірника часу, за допомогою якого реєструється довговічність, і датчика переміщення, на стрічці якого зареєстрована повзучість.

За показник довговічності приймається час (у секундах), рівний його проміжку від початку нагрівання проби до моменту її руйнування.

Показник повзучості відлічується з діаграмної стрічки відомим способом.

За результат випробування приймають середнє арифметичне трьох паралельних визначень.

Відхилення, що допускається, від середнього значення не повинне перевищувати 10%.

Для вивчення довговічності і повзучості спеціальних матеріалів за допомогою розробленого пристрою і запропонованої методики були взяті синтетична шкіра СК-8, шкіра юхтова термостійка хромового дублення і шкіра водостійка УКС, які відрізняються друг від друга хімічним складом, міцністними показниками, товщиною та інше. Як агресивне середовище була використана сірчана кислота марки "Ч" ГОСТ 4204-77 різних концентрацій (20,

40, 60, 80 і 96%), а також дистильована вода.

Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що характер залежності довговічності  $I_{gt}$  досліджуваних проб від величини напруги  $\sigma$  і концентрації сірчаної кислоти неоднаковий. Так, довговічність СК-8 в області малих навантажень (4 МПа) більшою мірою залежить від концентрації сірчаної кислоти (рис. 6, 1). Виникаюча напруга істотно не впливає на швидкість розвитку тріщин, а гідроліз, що відбувається, поліефіруретанового покриття більш активно проявляється тільки при впливі високих концентрацій, у зв'язку із чим довговічність зазначених проб при обробці 60%-вою сірчаною кислотою дорівнює  $97 \cdot 10^4$  с, 80%-вою –  $5 \cdot 10^3$  с і 96%-вою –  $12 \cdot 10^2$  с (рис. 6, 1).

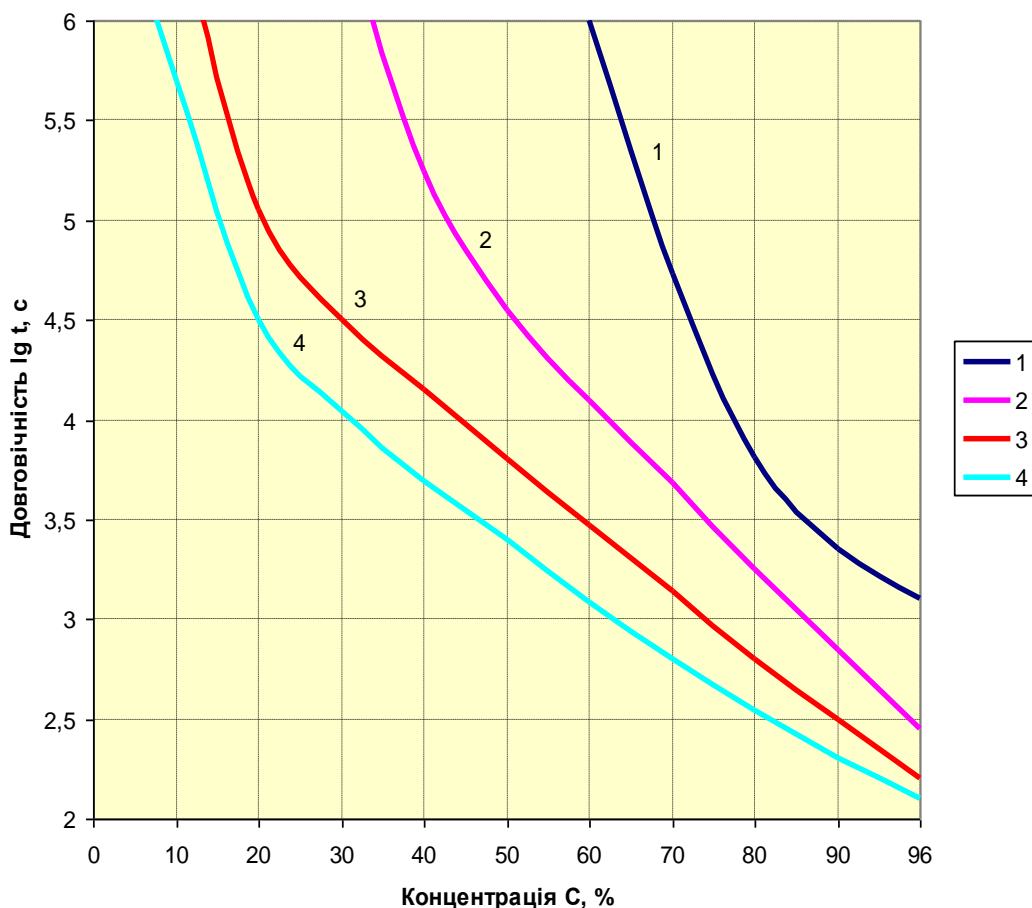


Рис. 6. Залежність довговічності шкіри СК-8 від концентрації сірчаної кислоти і напруги: 1 – 4 МПа; 2 – 7 МПа; 3 – 10 МПа; 4 – 13 МПа

Зі збільшенням навантажень до середніх значень (7 МПа) довговічність досліджуваного матеріалу різко зменшується, що обумовлено сумарним впливом прикладених факторів. У цьому випадку спостерігається вплив 40%-вого розчину сірчаної кислоти (рис. 6, 2), а при напругах, рівних 10 і 13 МПа – 20%-вого (рис. 6, 3, 4).

Отже, прикладені напруги, особливо в області великих навантажень, значною мірою сприяє доступу розчинів агресивного середовища до дефектних ділянок матеріалу по їхній глибині, також утворенню нових, що приводить до об'єктивності при прогнозуванні. Отримані результати свідчать про те, що синтетична шкіра СК-8 не може бути рекомендована для виготовлення кислотозахисного взуття через недостатню довговічність і впливу досліджуваних розчинів сірчаної кислоти.

Аналогічні закономірності спостерігаються і при вивченні довговічності натуральних шкір. Однак тут можна виділити і деякі особливості. Так, отримані залежності  $\lg t - C$  (де  $C$  – концентрація сірчаної кислоти), які в загальному виді також мають нелінійний характер, в області певних концентрацій сірчаної кислоти різко міняють свій напрямок при всіх досліджуваних напругах. Для шкіри юхтової термостійкої така зміна відбувається при впливі 60%-вої сірчаної кислоти, а шкіри УКС-40%-вої, але менш виражене, оскільки і при 20%-вій концентрації агресивного середовища спостерігається зменшення значення довговічності залежно від навантаження [17].

При одночасній дії на матеріали напруги і агресивних середовищ розвиваються значні деформації, величина яких залежить від часу, навантажень, виду агресивного середовища і температури. Вивчення розвитку зазначених деформацій (повзучості) залежно від величини напруги і концентрації сірчаної кислоти подає додаткову інформацію і поряд з довговічністю є важливим параметром при визначенні експлуатаційних властивостей спеціальних матеріалів для ЗІЗ.

У роботі [17] показано, що процес повзучості полімерних матеріалів складається із трьох стадій. На першій стадії швидкість повзучості поступово

знижується і проявляється первинна або нестала повзучість. На другій стадії швидкість повзучості залишається незмінною та проявляється вторинна або стала повзучість. На останній стадії швидкість повзучості різко зростає і з'являється третинна або прискорена повзучість. Співвідношення цих стадій багато в чому залежить від виду матеріалу, величини прикладеної напруги, температури, а також від виду агресивного середовища, що впливає на пробу матеріалу.

Аналіз діаграми повзучості синтетичної шкіри СК-8 в умовах впливів сірчаної кислоти різних концентрацій при постійній нарузі (13 МПа) підтверджує наведені теоретичні міркування. Отримані криві повзучості можна розділити на дві групи (рис. 7). До першої групи можна віднести ті криві, які є відображенням того, що в дослідженому інтервалі часу руйнування проб, деформуємих на повітрі (рис. 7, 1) і при впливі дистильованої води (рис. 7, 2) змін не відбулося. На наведених діаграмах можна виділити тільки дві початкові, тобто перші стадії повзучості, причому при деформуванні випробуваної проби на повітрі та у воді тривалість зазначеної стадії становить  $27 \cdot 10^2$  с. До другої групи ставляться інші криві, оскільки випробовувані проби, деформуємі в умовах контакту з 20, 40, 60, 80 і 96%-вою сірчаною кислотою, зруйнувалися. На зазначених діаграмах можна виділити всі три стадії процесу повзучості, співвідношення між якими в значній мірі залежить від концентрації сірчаної кислоти. Найбільш значна по величині деформація (66%) випробовуваного матеріалу розвивається в пробах, що контактують із 20%-вою сірчаною кислотою (рис. 7, 3). Швидкість повзучості зазначених проб матеріалу на першій стадії порівняна з вихідними пробами; друга стадія повзучості мало виражена і швидко переходить у заключну стадію, швидкість повзучості різко зростає, величина деформації швидко досягає критичного значення з наступним руйнуванням проби (рис. 7, 4, 5, 6, 7).

Аналогічна закономірність спостерігається і при впливі на шкіру УКС розчинів 60, 80 і 96%-вої сірчаної кислоти [17]. Однак слід зазначити, що з підвищенням концентрації агресивного середовища величина критичної

деформації зменшується до 41,5; 33,5 і 29,4% відповідно.

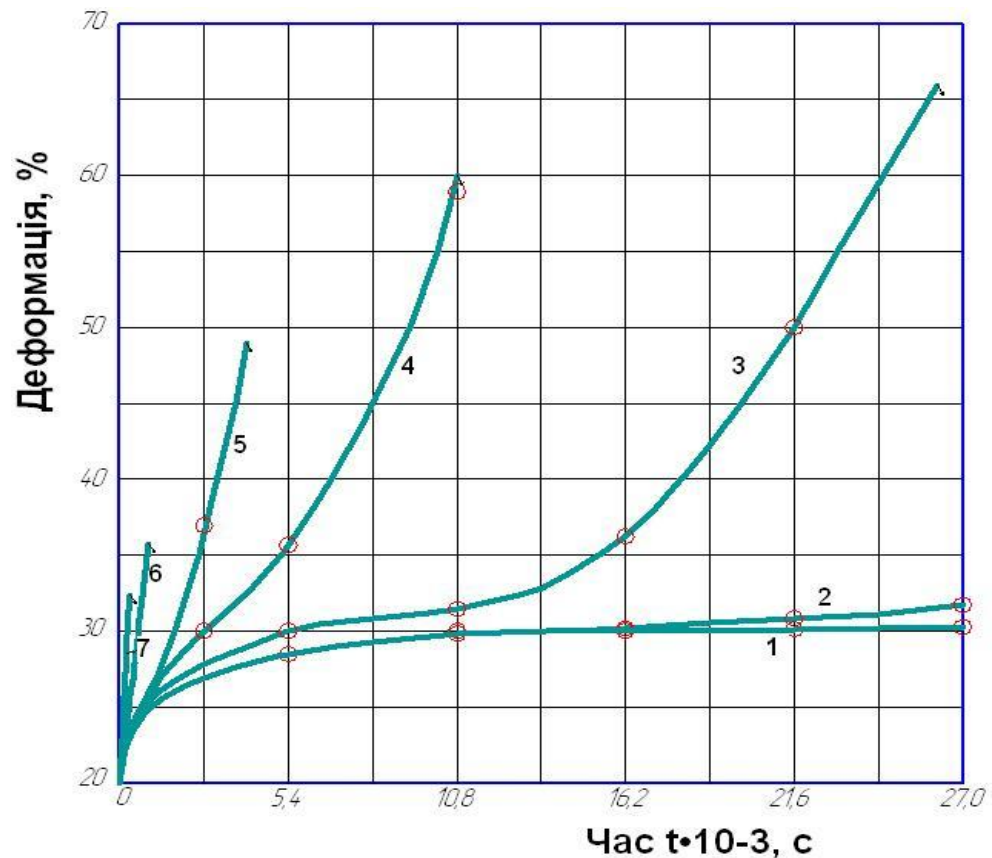


Рис. 7. Діаграма повзучості шкіри СК-8 при впливі напруги  $\sigma = 13$  МПа і різних середовищ: 1 – вихідна проба; 2 – вода і сірчана кислота різних концентрацій: 3 – 20%; 4 – 40%; 5 – 60%; 6 – 80%; 7 – 96%

Це пов'язане з тим, що збільшення концентрації кислоти істотніше впливає на утворення тріщин і проходження процесу гідролізу, що сприяє прискореному руйнуванню проб. Що ж стосується проб, виготовлених з вінілскожи-Т агресивностійкої, де як за основу застосовують тканину, то при вивченні їхньої повзучості можна виділити деякі особливості.

Так, при збереженні в цілому раніше описаної закономірності, процес повзучості в пробах, які зруйнувалися в досліджуваному інтервалі часу, практично відсутня третя стадія процесу або прискорена повзучість [6]. Це пояснюється тим, що в зазначених матеріалах деформаційні показники

насамперед визначаються властивостями тканної основи. У зв'язку із цим, при досягненні агресивним середовищем тканної основи, що є не хімічно стійкої, але несе основне навантаження, відбувається тендітне руйнування досліджуваного матеріалу.

У результаті проведених експериментів і аналізу отриманих даних можна зробити висновок, що вивчення довговічності і повзучості матеріалів в агресивних середовищах дозволяє зтверджувати про наявність параметра її безпечної концентрації (Кб) і на підставі цього видавати рекомендації про можливість використання досліджуваного спеціального матеріалу в умовах конкретних виробництв.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Вивчено методики і пристрої по технологічній обробці проб спеціальних матеріалів (крім трикотажних), застосовуваних для виготовлення кислотозахисних костюмів групи А, а також проб спеціальних матеріалів з полімерним покриттям, застосовуваних для виготовлення кислотозахисних костюмів групи Б, розчинами мінеральних кислот різних концентрацій і при різних температурах. Одна з розроблених методик і пристрій включені в ГОСТ 12.4.146-84.

2. Розроблено методику по визначенню хемостійкості спеціальних матеріалів з полімерним покриттям до впливу мінеральних кислот різних концентрацій. Для оцінки величини хемостійкості проб різних матеріалів залежно від концентрації агресивного середовища, часу її експозиції й температури, експериментальним способом запропоновані такі основні показники як побиття розривних навантажень, твердості при вигині (метод кільця), вигиностійкості (при мінус 40°C) значення довговічності.

3. На підставі аналізу існуючих нормативних документів, вивчення умов праці, топографії зношування (руйнування) існуючих: ЗІЗ і проведених лабораторних експериментів, були удосконалені вимоги по хемостійкості проб матеріалів з полімерним покриттям до впливу мінеральних кислот.

4. Основними показниками якості, за допомогою яких оцінюється значення хемостійкості, є зміну розривних характеристик, твердості при вигині, довговічності, а також вигиностійкості досліджуваних проб при мінус 40°C.

5. Залежно від величини зміни зазначених контрольованих показників, тобто хемостійкості, всі штучні шкіри для ЗІЗ розділені на три групи, а результати дослідницької й практичної роботи з'явилися підставою для розробки властиво методики й ГОСТ 12.4.146-84.

6. У роботі наведені також теоретичні обґрунтування й результати експериментів про можливість застосування спектрофотометричних, тобто



неруйнуючих методів дослідження для якісної оцінки хемостійкості проб спеціальних матеріалів з полімерним покриттям.

7. Удосконалено класифікацію методів оцінки проникності проб волокнистих матеріалів для спеціального одягу групи А и класифікація методів оцінки проникності проб матеріалів з полімерним покриттям для спеціального одягу групи Б агресивними рідинами різних концентрацій.

8. Відповідно до запропонованих класифікацій, захисні властивості проб матеріалів для спеціального одягу групи А, вивчаються до впливу краплинно-рідкої фази агресивного середовища, а для спеціального одягу групи Б – до впливу об'ємно-рідкої, краплинно-рідкої фази й гідростатичного тиску.

9. На підставі зазначеної класифікації, вивчено методи і пристрої по визначенню проникності проб спеціальних матеріалів капельно- і об'ємно-рідкою фазою різних мінеральних кислот (летучих і нелетучих), що перебувають при нормальних і заданих (підвищених або знижених) температурах.

10. Встановлено, критерієм оцінки проникності є час.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. А.с. №1427241 (СССР). Способ определения проницаемости жидкостей через материалы (Очкуренко В.И., Горбатко Ю.В., Мычко А.А., Бегун В.П.). ОИПОТЗ, 1988, №36
2. ГОСТ 16166-80. Ткани полушерстяные для кислотозащитной одежды. Технические условия. Издательство стандартов.
3. ГОСТ 11209-85. Ткани хлопчатобумажные и смешанные для спецодежды. Технические условия. Издательство стандартов.
4. ОСТ 17-345-85. Ткани из химических волокон и их смесей с хлопчатобумажными и кислоторегулирующей пропиткой для спецодежды. Технические условия. Издательство стандартов.
5. ГОСТ 12.4.146-84. ССБТ. Материалы с полимерным покрытием для спецодежды и способов защиты рук. Метод определения стойкости к действию кислот и щелочей. ИЗД-во стандартов, 1984
6. Очкуренко В.И. Разработка методов оценки и исследование свойств материалов для верха кислотозащитной специальной обуви. Диссертация канд.тех.наук. – Л.:1990. – 229с.
7. А.с.№424072 (СССР). Устройство для определения кислотозащитных свойств тканей /Мычко А.А., Краснощекоев Н.А., Кожухов Н.И., Крячко Н.И., Кукленко Н.Е./ ОИПОТЗ, 1974, №14.
8. А.с. №679872 (СССР). Устройство для определения кислотозащитных свойств ткани /Мычко А.А., Свиридов В.И./ - ОИПОТЗ, 1979, №30.
9. ГОСТ 12.4.101-80. Ткани хлопчатобумажные и смешанные для спецодежды. Метод определения щелопроницаемости. Изд-во стандартов.
10. А.с. №742794 (СССР). Устройство для определения гидропроницаемости материалов (Ефремов В.А., Скрыпник Ю.А., Свиридов Н.М., Мычко А.А., Савченко Е.И.) ОИПОТЗ, 1980, №23.

11. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. – М.: Химия, 1974, - 269с.
12. Очкуренко В.И., Мычко А.А., Перепелкин К.Е. Изучение влияния минеральных кислот и жидких температур на некоторые механические свойства искусственных шкур.// Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности, 1987, №2, – 72-76с.
13. Бузов Б.А., Никитин А.В. Исследование материалов для одежды в условиях пониженной температуры. – М.: Легпромбиздат, 1980, – 224с.
14. Kubelka P., Munk F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. Z.tech. Physik., 12,593 (1931).
15. Джадд Д., Вышенки Г. Цвет в науке и технике. – М.: Мир, 1978,-592с.
16. Очкуренко В.И., Мичко А.А., Перепелкин К.Е. Методы и критерии оценки химической устойчивости материалов для средств индивидуальной защиты. Сообщение 1// Известия Вузов. Технология легкой промышленности, 1988, №5, – 51-53с.
17. А.с. №1357798 (СССР). Устройство для испытания материалов на ползучесть и долговечность в агрессивных средах/ Очкуренко В.И., Мичко А.А., Квасова Р.И., Тур Р.И./ – ОИПОТЗ, 1987, №45
18. Очкуренко В.И., Мичко А.А., Квасова Р.И. Классификация методом оценки защитных свойств материалов для верха спецобуви// Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Разработка средств индивидуальной защиты для работников химической промышленности и методов их оценки» Северодонецк, октябрь, 1986 - Черкассы. 1986.- 75-77с.
19. Перлин С.Н., Макаров В.Г. Химическое сопротивление стеклопластиков. – М.: Химия, 1983, - 184с.
20. Лабораторный практикум по материаловедению швейного производства/ Под общей редакцией Б.А. Бузова. – 3 – е изд., испр., доп.- М.: Легкая индустрия, 1979, – 360с.

21. А.с. №1596243 (СССР). Устройство для определения кислотозащитных свойств тканей (Бегун В.П., Мычко А.А., Очкуренко В.И., Перепелки К.Е.) ОИПОТЗ, 1990, №36.
22. А.с. №1580226 (СССР). Устройство для определения проницаемости материалов (Бегун В.П., Мычко А.А., Очкуренко В.И.) ОИПОТЗ, 1990, №27.
23. Геворкян Р.Г., Шепель В.В. Курс общей физики. – М.: Высшая школа, 1972, - 289 – 291с.
24. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. – М.: Химия, 1974, - 536с.
25. ГОСТ 12.4.147-84. Искусственные кожи для средств защиты рук. Метод определения кислот и щелочей. Издательство стандартов.
26. Угинчус А.А., Чугуева Е.А. Гидравлика. – Л.: Стройиздат, 1971, - 351с.