



STIMPEX S.A.
BUCUREȘTI
STRADA NICOLAE TECLU 46 - 48
SECTOR 3, COD POȘTAL 032368
C.P. 7202 O.P. 72

TEL: 004-021-345.21.73
004-021-345.07.01
004-021-345.66.48
004-021-345.66.49
FAX: 004-021-345.15.41
FAX: 004-021-345.30.86
Mobil: 004-0723-199.880



HR. 1564 / DIM 06.12.2022

VĂZUT
Director general
Ing.
Marcel ISTRATE



RAPORT ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC

Denumirea proiectului: *Incintă portabilă pentru izolarea și evacuarea personalului*

Acronimul proiectului: *IzoEvac;*

Denumire program din PN III: *P2 - Creșterea competitivității economiei românești prin cercetare, dezvoltare, inovare;*

Denumire Subprogram: *Subprogramul 2.1-Competitivitate prin cercetare, dezvoltare și inovare;*

Tip proiect: *Proiect de transfer la operatorul economic;*

Cod proiect : *PN-III-P2-2.1-PTE-2021-0357;*

Contract de finanțare: *105PTE/2022*

Consortiu: *CO- STIMPEX SA, P1-Centrul de Cercetare și Inovare pentru Apărare CBRN și Ecologie*

Etapa 1/2022 *Fundamentarea tehnico-științifică privind soluțiile tehnice, inovative, de proiectare a demonstratorului incintă portabilă de izolare și evacuare a personalului în faza laborator, în vederea transferului tehnologic la operatorul economic*

Director de proiect

Ing.

Marcel ISTRATE

Obiectivul general al proiectului constă în transferul tehnologic al produselor rezultate din cercetare, de tipul **Incintelor portabile de izolare și evacuare a personalului contaminat** în/din medii contaminate cu ACR sau agenți patogeni infecțioși, de la Centrul de Cercetare și Inovare pentru Apărare CBRN și Ecologie către partenerul industrial STIMPEX SA, București.

Utilizarea intenționată sau accidentală a agenților chimici de război sau a agenților patogeni foarte infecțioși generează două scenarii distincte cu nevoi și cerințe specifice, din punct de vedere al domeniului de aplicabilitate al produsului supus transferului tehnologic în cadrul proiectului: 1. O zonă curată (necontaminată/ infectată) unde apare nevoia de **izolare și transport a pacienților infectați cu agenți infecțioși** în vederea limitării contaminării personalului medical și a mediului din imediata proximitate, 2. O zonă contaminată cu agenți CBR unde apare nevoia de **izolare temporară (într-un mediu curat) a răniților și transportul** acestora către spitale sau alte facilități medicale.

REZUMAT ETAPA I-2022

Lucrările de cercetare care au făcut obiectul primei etape, intitulată ”**Fundamentarea tehnico-științifică privind soluțiile tehnice, inovative, de proiectare a demonstratorului incintă portabilă de izolare și evacuare a personalului în faza laborator, în vederea transferului tehnologic la operatorul economic**” - contract 105PTE/2022, s-au desfășurat conform **Planului de realizare (Anexa la Contractul de finanțare)** și au constat din următoarele activități:

Activitatea 1.1- Cercetări experimentale privind materialele filtrante/ de reținere a agenților chimici, biologici și radiologici, cu proprietăți superioare, din compunerea subsistemului de filtro-ventilație cu dublu sens.

Activitatea 1.2 - Cercetări experimentale privind soluții și metode de autodecontaminare catalitică și fotocatalitică

Activitatea 1.3 - Cercetări experimentale cu privire la caracteristicile mecanice și de permeație a agenților chimici prin materialele polimerice avansate

Activitatea 1.4 - Cercetări în vederea proiectării demonstratorului tehnologic al produsului incintă portabilă pentru izolarea și evacuarea personalului. Modelări și simulări privind fluxurile de aer în diferite regimuri de funcționare. Modelări și simulări privind comportarea la solicitare hidrodinamică a structurii precum și comportarea la solicitări în timpul decompresiei rapide/ accidentale la transportul aerian

Activitatea 1.5 - Diseminarea pe scară largă, prin comunicarea și publicarea națională/internațională a rezultatelor. Realizare pagină WEB a proiectului

Raportul științific și tehnic al etapei 1/2022 prezintă o sinteză a lucrărilor efectuate în această etapă, de către coordonatorul de proiect – STIMPEX SA – CO, în colaborare cu partenerul implicat în realizarea proiectului – CCIACBRNE – P1, în conformitate cu Acordul Ferm de Colaborare și Parteneriat. Din analiza rezultatelor obținute, se constată că, **obiectivele prevăzute în Planul de Realizare, au fost îndeplinite integral** (conform raportului prezentat în continuare) și au fost create condițiile tehnice pentru trecerea în etapa următoare în cadrul procesului de transfer tehnologic a produsului “**Incintă portabilă pentru izolarea și evacuarea personalului**”.

DESCRIEREA ȘTIINȚIFICĂ ȘI TEHNICĂ A REZULTATELOR

Proliferarea armelor de distrugere în masă (ADM), existența amenințărilor de risc chimic, biologic și radiologic (CBR) pe teritoriul național și în proximitatea acestuia, expansiunea rețelelor teroriste și traficul cu materiale radioactive, agenți chimici și biologici (sau agenți patogeni foarte infecțioși care, chiar dacă nu sunt încadrați ca agenți biologici de război, generează epidemii sau chiar pandemii severe, cu repercursiuni asupra tuturor aspectelor vieții cotidiene - ex. SARS-CoV-2, a cauzat o pandemie al cărei maxim și final încă nu pot fi estimate cu precizie), pot genera amenințări multiple cu puternic impact la adresa securității. Pe lângă amenințările militare sau teroriste (ce includ voința participanților de a utiliza agenți CBR sau chiar arme nucleare), mai există o categorie de amenințări ce provin din eliberarea neintenționată de compuși chimici industriali (TIC) cu toxicitate ridicată, agenți biologici activi sau particule radioactive, ce au impact direct asupra populației din zona lor de acțiune. Amenințările CBR în conflictele moderne pot avea schimbări rapide, ducând la un anumit grad de incertitudine cu privire la nivelul de protecție necesar în timpul operațiunilor.

Activitatea 1.1- Cercetari experimentale privind materialele filtrante/ de reținere a agenților chimici, biologici și radiologici, cu proprietăți superioare, din compunerea subsistemului de filtro-ventilație cu dublu sens.

Eforturile în cercetare la nivel mondial sunt îndreptate continuu spre noi materiale cu proprietăți de adsorbție superioare cu aplicabilitate la îmbunătățirea elementelor filtrante din componența echipamentelor de protecție CBRN (în special pentru protecția respiratorie).

Cercetările recente în domeniul materialelor absorbante/adsorbante se referă în special la deja consacratul cărbune activ precum și la alte posibile alternative de adsorbanti cu aplicabilitate în domeniul militar:

- Materiale bazate pe cărbune activ (noi modele, forme, impregnare);
- Compuși organici structurați (MOFs - matrici organometalice, COFs - matrici organocovalente);
- Compuși anorganici (zeoliți și alte materiale pe bază de siliciu);
- Polimeri organici poroși;
- Polimeri cu microporozitate intrinsecă;
- Compozite carbon-silice.

Cărbunele activ poate fi produs într-un spectru larg de structuri, compoziții și proprietăți, depinzând de natura precursorului organic și parametrii de proces cum ar fi timpul și temperatura de carbonizare, compoziția gazului pe perioada carbonizării, etc. După caz există o multitudine de structuri poroase, pe bază de cărbune, cu diferite suprafețe și dimensiuni ale porilor.

În multe cartușe de mască cu utilizare militară, se utilizează cărbune activ sub formă granulară sau pudră. Totuși există câteva forme noi de cărbune activ cum ar fi fibrele, site moleculare de carbon, membrane de carbon poroase, aerogeluri sau criogeluri de carbon precum și tuburi de carbon activat (ACHF - activated carbon hollow fibers). Aceste tipuri de materiale (în special ACHF) conțin micropori (cu dimensiunea porului până la 2 nm) și mezopori (cu dimensiunea porului de 2-50 nm) care prezintă cele mai bune dimensiuni pentru adsorbție.

Calitatea cărbunelui este determinată în principal de aria suprafeței de adsorbție a componentilor toxici per masă sau volum precum și de cât de repede acesta intră în contact cu gazul (cinetica adsorbției).

Pentru protecție respiratorie ar trebui să existe o corelație directă între cantitatea de cărbune necesară pentru asigurarea unui anumit nivel de protecție și căderea de presiune prin acesta (timpul de străpungere și concentrația). Optimizarea necesită minimizarea căderii de presiune pentru un anumit nivel de protecție.

În general, cărbunele activ fără impregnare chimică este un adsorbant bun pentru vaporii organici dar slab pentru gazele polare cu greutate moleculară mică cum ar fi clorul, dioxidul de sulf, formaldehida și amoniacul

Comportarea cărbunilor activi în procesul de utilizare depinde de caracteristicile sale structurale ca: structura fizică și chimică. Structura fizică a cărbunelui activ include existența mai multor clase de pori:

- micropori (raza, sau lățimea medie sub 1 nm: diametrul până la 2 nm
- mezopori (raza 2 – 25 nm): diametrul până la 50 nm.
- macropori (raza > 25 nm): diametrul peste 50 nm.

Micro și mezoporiile oferă cărbunelui activ capacitatea sa de adsorbție. Macroporiile determină accesibilitatea adsorbantului, în timp ce mezoporiile influențează transportul adsorbatului din faza fluidă, către micropori. Microporiile sunt răspunzători pentru suprafața specifică mare a cărbunilor și sunt creați în procesul de activare. Cea mai mare parte a suprafeței specifice interne de adsorbție a unui cărbune activ se regăsește în micropori. Din datele tipice pentru un cărbune activ se poate face următoarea departajare: 1.000 m²/g se regăsesc în micropori, 10 - 100 m²/g în mezopori și 1 m²/g în macropori. Un adsorbant cu un grad mare de activare și, ca urmare, cu un volum total mare de pori va avea o capacitate de adsorbție mai mare (fig. 1).

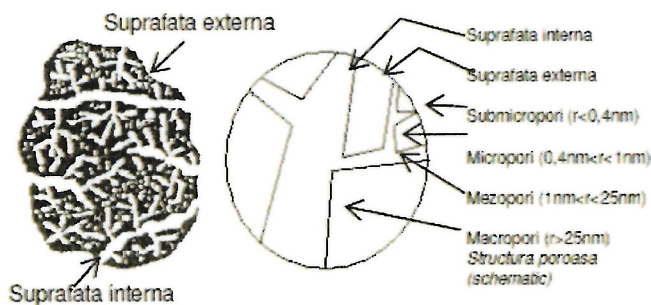


Fig. 1. Modelul schematic al cărbunelui activ

Compuși organici structurați și în special **matricile organometallice (MOFs – metal-organic frameworks)** sunt o clasă relativ nouă de materiale adsorbante cristaline cu porozitate ridicată. Au fost inventate în 1999 de către un grup de cercetare condus de Omar Yogi de la University of California (UCLA). Aceste solide sunt realizate prin legarea centrilor metalici sau grupurilor cu liganzi organici cum ar fi carboxilați sau tetrazolați prin legături coordinative pentru a forma materiale cu porozitate ridicată, densitate scăzută și pori mari astfel încât să permită pătrunderea moleculelor organice. Proprietățile favorabile ale multor MOFs-uri, cum ar fi *suprafața mare, un volum al porilor accesibil și o stabilitate termică ridicată*, au condus la creșterea interesului față de aceste materiale în ultima perioadă.

În urma unui studiu de literatură elaborat, se remarcă faptul că matricile organo-metalice sunt printre puținele alternative de materiale adsorbante studiate în scopul utilizării pentru reținerea cât mai eficientă a agenților chimici de război și a compușilor toxici industriali. În literatura de specialitate am identificat diferite matrici MOF-uri care prezintă proprietăți deosebite atât pentru adsorbția, cât și pentru degradarea ACR-urilor. Spre exemplificare, $[Zn_2Ca(BTC)_2(H_2O)_2](DMF)_2$ este un MOF eficient pentru captarea unui simulant de agent neuroparalitic, acid metilfosfonic (MPA). De asemenea, un analog, MOF-5 format din 3,5-dimetil-4-carboxipirazol are capacitatea de a adsorbi diizopropilfluorofosfat (DIFP), un simulant pentru Sarin. Un alt exemplu îl constituie degradarea simultană a doi simulatori DMNP și CEES care, sunt hidrolizați și respectiv oxidați catalitic la produși netoxici în cadrul aceluiași sistem MOF (fig. 2).

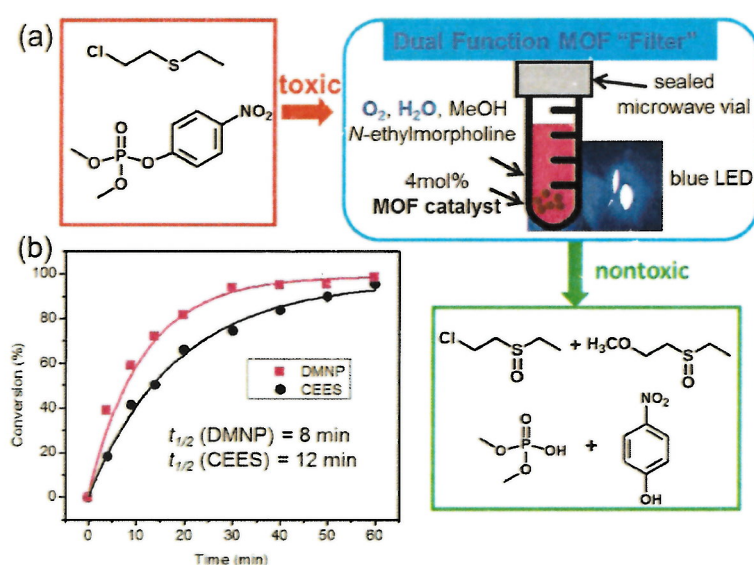


Fig. 2. Mecanismul de reacție pentru MOF-ul dublu funcționalizat pentru degradarea simulatorilor de ACR, DMNP și CEES prin hidroliză și oxidare

Un parametru semnificativ care vine să susțină un grad de reținere a contaminanților net superior îl reprezintă suprafața de adsorbție. Dacă în cazul cărbunelui activ se poate ajunge la suprafețe specifice de până la $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$, în cazul MOF-urilor se obține valori de peste $2.000 \text{ m}^2/\text{g}$. MOF-urile sunt realizate prin legarea centrilor metalici sau grupurilor cu liganzi organici cum ar fi carboxilați sau tetrazolați prin legături coordinative pentru a forma materiale cu porozitate ridicată, densitate scăzută și pori mari astfel încât să permită pătrunderea moleculelor organice. Matricile organo-metalice sunt printre puținele alternative de materiale adsorbante studiate în scopul utilizării pentru reținerea cât mai eficientă a agenților chimici de război și a compușilor toxici industriali.

Cu toate acestea, până la acest moment aplicabilitatea MOF-urilor în domeniul protecție individuale CBR este limitată.

Matricile organo-covalente (COF) sunt solide organice bidimensionale și tridimensionale cu structuri extinse în care blocurile structurale sunt legate prin legături covalente puternice. Deși COF-urile prezintă și ele însele proprietăți adsorbante semnificative, acestea fiind exploatate în special în cadrul proceselor de separare a gazelor, au aplicabilitate extrem de limitată în ceea ce privește confecționarea echipamentelor individuale de protecție CBR.

Zeoliții sunt minerale aluminosilicaticice, microporoase, cristaline, cu o structură rigidă tridimensională ce constă într-o rețea de canale și spații libere. Zeoliții sunt caracterizați de o structură cubică în formă de fagure cu atomi de Al și Si înconjurați de 4 atomi de oxigen, cu cavități largi sub formă de canale (între 20-50 % din volumul unui zeolit este reprezentat de goluri), care pot îngloba Na, Ca sau alți cationi, molecule de apă și chiar mici molecule organice (fig. 3)

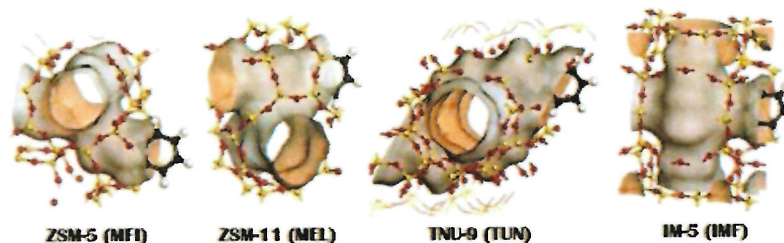


Fig. 3. Exemple de structuri de zeoliți

Unele studii de specialitate sugerează că zeoliții NaX și NaY, pot fi folosiți ca adsorbânți reversibili pentru DMMP. Pe de altă parte, anumiți zeoliți pot fi utilizați drept purtători de catalizatori. De aceea este de așteptat ca utilizarea catalizatorilor să asigure protecție numai pentru un anumit agent. Această abordare *nu este cea mai eficientă în contextul protecției respiratorii*. Pe de altă parte, reactivitatea intrinsecă a zeoliților poate conduce la degradarea agenților chimici de război. Există diferite studii cu privire la utilizarea zeoliților ca adsorbânți distructivi (ex. materiale care sunt capabile să adsorbă ACR și, în același timp să catalizeze o reacție de degradare a ACR în produși mai puțin toxici). Produșii rezultați pot fi desorbiți de pe suprafața zeolitului sau pot rămâne fixați înăuntrul acestuia, în funcție de proprietățile chimice ale ACR și ale zeolitului.

Cu toate acestea, aplicabilitatea în domeniu de interes al proiectului rămâne limitată.

Polimerii organici poroși (POP) sunt o familie de polimeri formați din succedarea unor monomeri organici, în așa fel încât formează o structură organică tridimensională. Acest tip de compuși, alături de cărbunele activ impregnat, *își găsește aplicabilitatea în protecția CBR*.

Polimerii cu microporozitate intrinsecă (PIMs - polymers with intrinsic microporosity) reprezintă o clasă distinctă de polimeri. Deținerea caracteristicilor specifice de reținere a gazelor toxice la presiuni ridicate, face ca în acest stadiu de dezvoltare, aceste materiale să nu fie corespunzătoare pentru integrarea acestora în materiale de confecție a echipamentelor de protecție CBR.

Compozitele carbon-silice sunt un tip de materiale în care porozitatea unei surse de silice este exploatată prin adăugarea unei depuneri pe bază de carbon. Acest lucru este obținut de obicei printr-o reacție de polimerizare în porii de silice. Pezintă proprietăți superioare cărbunelui activ doar prin prisma reținerii unor gaze industriale (Ex. amoniac, dioxid de sulf), nefiind identificată aplicabilitatea în realizarea produsului care face obiectul proiectului.

Standardele europene EN 14387:2021 *Aparate de protecție respiratorie. Filtre împotriva gazelor și filtre combinate* și EN 143: 2021 *Aparate de protecție respiratorie. Filtre de particule. Cerințe, încercări, marcare*, prezintă o clasificare a filtrelor de protecție respiratorie atât din punct de vedere al capacității de reținere a agenților toxici cât și a căderii de presiune/ rezistenței respiratorii prin acestea.

Determinările experimentale au fost efectuate prin prisma determinării capacității de protecție față vapori de agenți chimici de război/ imitatori, a capacității de protecție față de agenții chimici de război/ imitatori sub formă de aerosoli (lichizi sau solizi) precum și căderii de presiune.

Capacitatea de protecție față de ACR vapori a fost evaluată pentru ciclohexan (compus pentru care standardul european mai sus menționat specifică condiții de testare și limite de acceptanță), precum și pentru DMMP (Dimethyl methylphosphonate), un simulant de ACR.

O sinteză a principalelor rezultate favorabile obținute, este prezentată în tabelul 1:

Tabelul 1. Capacitate de reținere ACR (vapori, aerosoli), cădere de presiune

| Parametrul evaluat | | U/M | Valori medii obținute |
|---|---|--------|-----------------------|
| Capacitatea de protecție față de agenți chimici de luptă sub formă de vapori – ciclohexan (debit de 30±0,5 l/min de amestec aer-agent. Concentrația agentului este de 0,5 % (în volum)) | | minute | Peste 35 |
| Capacitatea de protecție față de agenți chimici de luptă sub formă de vapori – DMMP debit de 30±0,5 l/min de amestec aer-agent. Concentrația agentului este de 0,02 % (în volum) | | minute | Peste 600 |
| Coeficient de penetrație aerosoli | NaCl (concentrați: 8±4 mg/mc,debit de aer de testare: 95 l/min) | % | < 3x10 ⁻³ |
| | ulei de parafină. (concentrație: 20±5 mg/mc; debit de aer de testare: 95 l/min) | | < 3x10 ⁻³ |
| Rezistență respiratorie/ cădere de presiune | 30 l/min | Pa | 135÷142 |
| | 95 l/min | | 468÷510 |

De asemenea au fost evaluate o serie de filtre anti aerosoli, necesare filtrării aerului în modul de funcționare cu presiune negativă al produsului. Nivelul de reținere a aerosolilor este definit de clasa acestora, în conformitate cu EN 1822 – Filtre de aer de înaltă eficiență (EPA, HEPA, ULPA).

Au fost efectuate o serie de teste privind căderea de presiune prin filtre tip U15 (eficiență medie de filtrare 99,9995 pentru particule de 0,3 μm). Media rezultatele semnificative obținute pentru diferite debite sunt prezentate în tabelul nr. 2.

Tabelul 2. Căderea de presiune prin filtru anti aerosoli U15

| | | | | | | | |
|----------------------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Debit nominal, m ³ /h | 67 | 100 | 133 | 150 | 165 | 200 | 250 |
| Cădere de presiune, Pa | 13 | 20 | 27 | 31 | 34 | 42 | 52 |

Având în vedere datele prezentate anterior concluzionăm că utilizarea filtrelor combinate (filtru antiaerosoli + cărbune activ) constituie soluția tehnică recomandată pentru proiectarea și realizarea elementelor filtrante din compunerea produsului supus transferului tehnologic. Aplicabilitatea unor materiale alternative (Ex. MOFs - matrici organometalice, COFs - matrici organocovalente, zeoliți și alte materiale pe bază de siliciu, polimeri organici poroși etc) este extrem de limitată și selectivă.

În ceea ce privește elementele filtrante destinate utilizării produsului în regim de presiune negativă, filtrele U15 constituie o soluție tehnică recomandată. Însă în funcție de soluția tehnică constructivă și de testele efectuate pe produs se pot lua în considerare și filtre H15.

Activitatea 1.2 - Cercetări experimentale privind soluții și metode de autodecontaminare catalitică și fotocatalitică

Materialele noi identificate prezintă proprietăți de auto-decontaminare sau funcții de detecție colorimetrică a agenților chimici. Detoxifierea sau detecția substanțelor toxice a fost realizată prin aplicarea unei interacțiuni specifice a materialului funcțional cu compusul țintă. În acest caz, substanțele toxice pot fi captate pe suprafețele materialelor, pe baza interacțiunilor de

tip van der Waals, interacțiunilor electrostatice, legăturilor de hidrogen, legăturilor covalente sau interacțiunilor hidrofobe ale suprafețelor cu substanțele țintă. Reacțiile chimice precum oxidarea și hidroliza, au fost aplicate pentru realizarea decontaminării, rezultând în mare parte în modificări ale structurii chimice ale materialului și/sau substanțelor toxice. „Decontaminarea” este definită ca rezultat al captării agenților toxici de către un material, rezultând în formarea de noi legături chimice (de exemplu, legătură covalentă) sau declanșarea descompunerii agenților toxicilor în compuși netoxici. Decontaminarea este esențială în vederea asigurării protecției complete, oferite de materialul EIP, fără o post-contaminare.

În raportul de experimentare aferent acestei activități, au fost prezentate detaliat o serie de aspecte teoretice și practice referitoare la *degradarea ACR prin unități polimerice reactive* precum și *prin catalizatori care contin metale*.

În corelație directă cu rezultatele obținute în cadrul activității 1.1. anumite compozite MOF/polimer, cu aplicabilitate în decontaminarea ACR, tind să utilizeze catalizatori MOF similari, fie variind polimerul utilizat (materialul suport), fie modificând procesarea materialului hibrid, pentru inducerea diferitor calități/caracteristici. Cel mai utilizat MOF pentru decontaminarea ACR pe suporturi textile a fost UiO-66-NH₂, urmat de MOF-808. MOF/compozitele polimerice pot fi electrofilate în fibre, procesate în pelicule subțiri sau membrane de tip „sandwich” și formate în microcapsule MOF încapsulate. Figura 4 ilustrează gama de polimeri utilizați până la acest moment pentru decontaminarea ACR tip MOF/polimer.

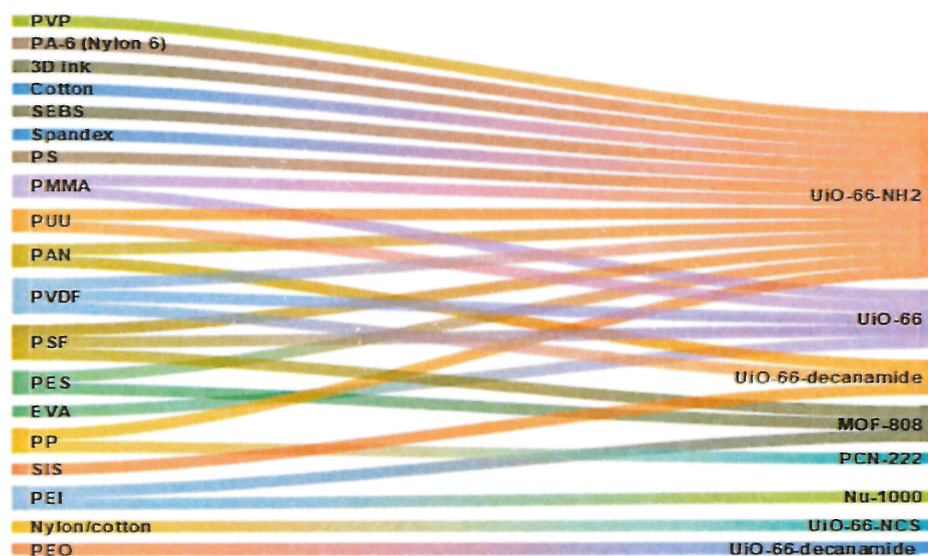


Fig. 4. Diagrama care ilustrează gama largă de polimeri utilizați până în prezent ca și catalizatori MOF pentru decontaminarea ACR. Polimerii sunt enumerați pe stânga, iar catalizatorii MOF în dreapta. Panglicile colorate indică cu ce MOF polimerul a fost combinat

Determinările experimentale au pornit cu sinteza de acoperiri cu proprietăți de autodcontaminarea, depunerea acestora și evaluarea gradului de autodecontaminare.

Acoperirile au fost sintetizate ca soluții vâscoase, cu compoziții diferite, compatibile pentru depunerea pe suporturi textile/ poliesterice militare. Aceste acoperiri au la bază o matrice de poliuree, care se obține în urma finalizării reacției dintre o diamină și un diizocianat. Sunt concepute să acționeze ca o membrană activă, cu proprietăți de autodecontaminare la interacțiunea cu agenți chimici de război.

Pentru atingerea scopului lucrării, au fost preparate șapte tipuri de soluții, fiecare dintre acestea fiind obținute prin punerea în contact a două componente: o componentă diaminică A, respectiv o componentă diizocianat, B.

Diferența dintre cele șapte soluții a constat în compoziția componentei A, componenta B fiind aceeași pentru toate cele șapte tipuri de soluții

Componenta A a fost constituită majoritar din poli(propilen glicol) bis(2-aminopropil eter) (PPG 4000) (Fig. 5(a)), o diamină care are rolul de a conferi flexibilitate filmului polimeric. Ca extender de lanț s-a utilizat difenilhidrazina (DPH) (Fig. 5(b)). Compușii fotoactivi utilizați sunt enumerați în continuare (Fig. 6): 4,4',4'',4'''-(porfirin-5,10,15,20-tetrail)tetrafenol (porfirina), tetraamino ftalocianina de zinc (ZnPC), (N,N'-bis(2-hidroxietil)-1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4:9,10-bis(dicarboximida) (PDI) și nanoparticule de CeO₂. Componenta B a fost constituită dintr-un prepolimer cu grupări funcționale diizocianat – Metilen difenil diizocianat (MDI) (Fig. 7). Solventul utilizat a fost acetona.

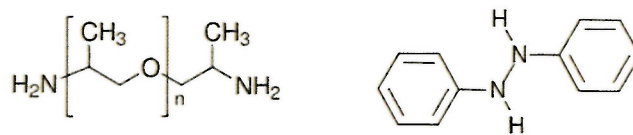


Fig. 5. Formulele structurale pentru (a) PPG 4000; (b) DPH

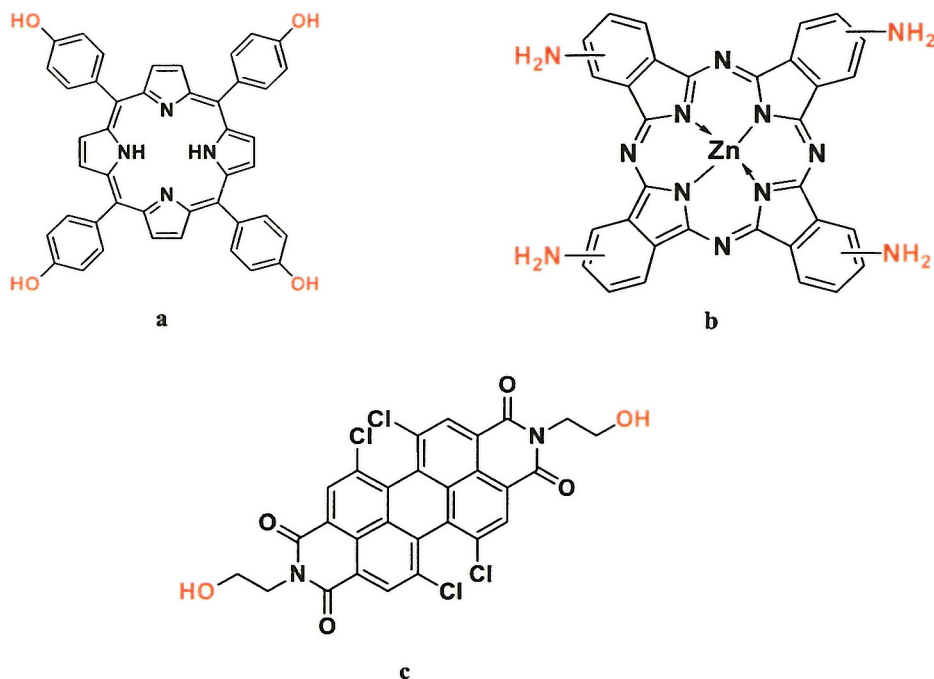


Fig. 6 Formulele structurale pentru: (a) Porfirina; (b) ZnPC; (c) PDI

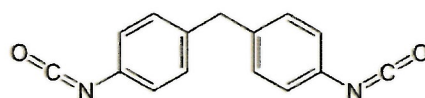


Fig. 7. Formula structurală a MDI

Cele șapte soluții pentru depunerea pe suporturi textile/ poliesterice (codificate corespunzător) au fost aplicate pe o serie de eșantioane. Eșantioanele depuse au fost lăsate la temperatura camerei, în vederea evaporării solventului, finalizării reacției de obținere a poliureei și formării peliculei pe materialul textil/ plșoesteric (Fig. 8).



Fig. 8. Eșantioane depuse, lăsate la temperatura camerei (OH-001...OH-007)

În urma obținerii celor șapte tipuri de depuneri cu compoziții diferite, s-a optat și pentru realizarea unor acoperiri textile cu matrice polimerică poliuretanică.

Ultima acoperire textilă a fost obținută prin amestecul a doi polioli comerciali, PETOL 28 și PETOL 10, amestec reticulat ulterior cu izofofondiizocianat IPDI (Fig. 9).

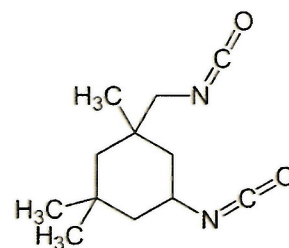
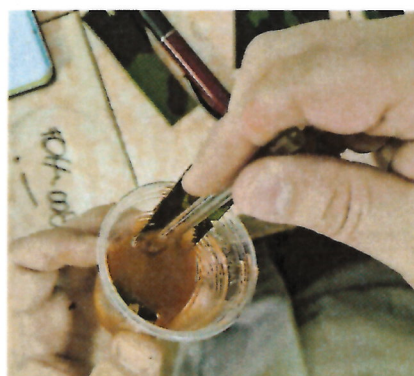


Fig. 9 Formula structurală a IPDI

Soluția rezultată a fost depusă pe cinci eșantioane de material militar textil prin pensulare (Fig. 10(a).), iar pe un al șaselea eșantion soluția a fost depusă prin imersare în soluția polimerică în formare (Fig. 10(b)).



a



b

Fig. 10. Depunerea compoziției FOH-008 pe textilul militar prin (a) pensulare; (b) imersare

Eșantioanele textile pe care au fost depuse soluțiile polimerice au fost depuse pe o suprafață plană și au fost lăsate la temperatura camerei în vederea evaporării solventului și formării peliculei (Fig. 11.).



Fig. 11. Eșantioane depuse cu compoziția FOH-008 lăsate la temperatura camerei

Investigarea morfologică a materialelor depuse s-a folosit un microscop electronic de baleiaj (SEM) VEGA II LMU dotat cu o unitate de microanaliză prin dispersie de radiații X (EDX) Spre exemplificare, în fig. 12 sunt prezentate imagini SEM/EDX pentru compoziția OH-004.

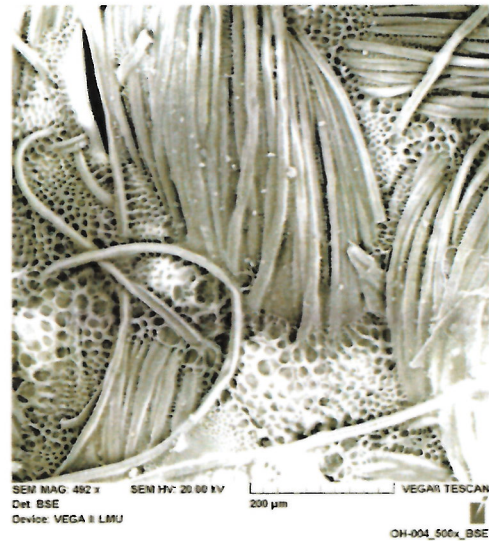
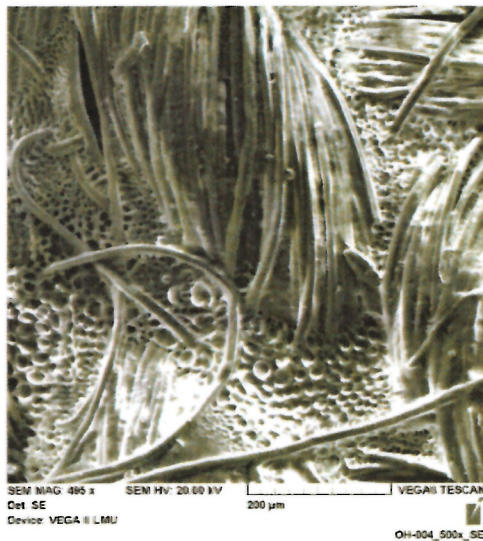


Fig. 12. Imagini SEM/EDX OH-004

Testarea privind rezistența materialului la penetrarea ACR, s-a realizat pe câte 3 eșantioane din fiecare tip de probă, fiecare demonstrând rezistența la penetrarea iveritei pentru 24 h. (Ex. fig. 13)



Fig. 13. Comportarea diferitelor eșantioane după 24 ore de la contaminarea cu iverită

Pentru evaluarea *proprietăților autodecontaminante*, După verificarea capacității de rezistență la penetrarea iveritei, eșantioanele au fost extrase cu un solvent organic în vederea investigațiilor GC-MS.

Analiza GC-MS are ca scop cuantificarea iveritei existente inițiat pe eșantion și după cele 24h de contact cu suprafața cu proprietăți fotocatalitice.

În paralel cu testele de penetrație, 3 eșantioane curate de material textil au fost marcare cu 10 μ L (2 picături) de iverită. După 24h de expunere în condiții de laborator, probele au fost extrase cu acetonitril timp de 10 min, cu agitare puternică. Conform investigațiilor GC-MS s-a constatat o recuperare a iveritei din probele blank de $84\pm 2\%$.

Eșantioanele celor 2 materiale acoperite au fost supuse aceleași proceduri și au fost analizate prin GC-MS. S-a constatat o recuperare cuprinsă între $53\pm 3\%$ și $66\pm 1\%$ pentru probele testare. S-a demonstrat astfel o degradare a iveritei de cel puțin 18% comparativ cu proba blank, numai la nivelul interfeței material – picătura de toxic.

Se poate concluziona astfel, că acoperirile ce conțin substanțe fotocatalitice prezintă proprietăți autodecontaminante și *sunt susceptibile a folosite la confecționarea incintelor portabile pentru izolarea și evauarea personalului*, fără a fi supuse unui alt pericol de contaminare externă.

Activitatea 1.3 - Cercetări experimentale cu privire la caracteristicile mecanice și de permeație a agenților chimici prin materialele polimerice avansate

Pentru caracterizarea din punct de vedere al proprietăților mecanice și de permeanței la ACR lichizi, a fost făcută o analiză privind materialele cu posibilă utilizare a incintei de protecție a produsului. Astfel, materialele cu aplicabilitate ridicată sunt:

- **Polimerii termoplastici (TP)**

Se poate spune în general că polimerii TP cu structură cristalină și temperaturi de înmuiere mai mari de 100°C sunt foarte rezistenți la acțiunea ACR, astfel: poliesterii, poliamidele, poliformaldehidele, polisulfonele și policarbonații, atât fire cât și pelicule au proprietăți satisfăcătoare pentru utilizarea lor la realizarea EIP CBRN izolante. Întrucât unii polimeri TP sunt

rigizi, introducerea de plastifianți pentru a crește gradul de flexibilitate al peliculelor determină penetrări inacceptabil de mari a ACR. Astfel, pelicula pe bază de polietilentereftalat plastifiată este penetrată relativ ușor de vaporii de iverită. Pelicula de policarbonat nu poate fi utilizată în scopul protecției CBRN datorită microfisurilor care apar la temperaturi scăzute.

Clorura de polivinil (PVC), atât în stare pură cât și ca copolimer cu mici cantități de acetat de vinil rezistă bine la acțiunea AC. Un adaos mai mare de 10% plastifiant pentru flexibilizarea peliculei face ca timpul de penetrație al ACR să fie de ordinul minutelor printr-o grosime standard de 500μm. Clorura de poliviniliden (Diofan, Saran ș.a.) are o rezistență excepțională la permeația (penetrația) ACR, un film de 15μm fiind penetrat de iverita sub formă de vapori în mai mult de 3 zile.

Materialele poliolefinice (polietilena, polipropilena ș.a.) permit o permeație relativ ușoară a ACR, fiind utilizate la un număr limitat de aplicații. Dacă totuși sunt folosite în straturi de tip sandwich poliolefină-strat barieră-poliolefină, se pot utiliza cu succes în protecția CBRN. O peliculă tipică utilizată la fabricarea EIP CBRN cu o singură întrebuințare (în unele armate NATO) este Rolamit-ul..

• Elastomerii

Ca și în cazul celorlalți polimeri, atunci când se cercetează calitățile de protecție ale unei pelicule de elastomer la acțiunea ACR se studiază modul în care interacționează picătura de ACR cu suprafața de protecție, urmărindu-se două aspecte, să le spunem majore:

- sorbția directă în structura materialului și
- penetrația prin material.

La ora actuală se consideră că dacă un polimer rezistă la iverită el va fi cu atât mai rezistent la alți ACR. Dacă o peliculă de polimer se utilizează în protecție la un anumit ACR, atunci testul la acel ACR este necesar și relevant pentru a se cunoaște performanțele de protecție a respectivului produs.

Dintre elastomerii cunoscuți până în prezent, primul verificat la vapori de iverită (grosimea stratului 500μm) a fost cauciucul natural, care a dat un timp de permeație de 50 minute. Ceilalți elastomeri au cam aceleași valori de protecție (50 minute-2 ore) existând și trei excepții:

a) *Cauciucul silionic*. Acesta are timp de protecție foarte scăzut (de ordinul a 4 minute), fiind folosit ca membrană în detecția AC;

b) *Cauciucurile perfluorocarbonate* (Viton, Fluorel ș.a.) au timp de protecție de aproximativ 7 zile. Sunt cei mai performanți elastomeri, dar nu se utilizează în protecția CBRN din următoarele motive: sunt costisitori, necesită la prelucrare substanțe toxice, dau probleme de incompatibilitate cu pielea și nu pot fi utilizați la temperaturi scăzute deoarece își pierd foarte repede proprietățile elastice;

c) *Cauciucul butilic* (CB) dar și amestecurile bazate pe CB au timp de protecție de aproximativ 2 zile, indiferent de copolimerul utilizat sau de proprietățile acestuia și indiferent dacă CB a fost halogenat sau nu.

Pornind de la referințele de literatură și disponibilitatea de piață a diferitelor materiale cu destinație specială, pentru confecționarea incintei de protecție au fost identificate 4 tipuri de materiale cu posibilă utilitate și anume:

- pânză opanol (cauciuc natural depus pe un suport de bumbac), OP;
- cauciuc butilic depus pe suport poliesteric tip Pandora de generația a doua, BP/SP2;
- cauciuc brombutilic depus pe suport poliesteric, CBrB;
- țesătură poliesterică acoperită pe o singură față cu cauciuc brombutilic ignifugat, PolBrB.

Pentru monitorizarea răniților/ personalului contaminat transportat, incinta portabilă este prevăzută cu ferestre realizate din folie multistrat (polietilenă-poliamidă-polietilenă) sau folie transparentă rezistentă la agenți chimici.

Evaluările au fost efectuate prin prisma următorilor parametri:

- *rezistență și alungire la rupere* – conform **EN ISO 1421** Suporturi textile acoperite cu cauciuc sau mase plastice. Determinarea rezistenței la tracțiune și a alungirii la rupere, **EN ISO 527-3** Materiale plastice. Determinarea proprietăților de tracțiune. Partea 3: Condiții de încercare pentru filme și folii
- *rezistență la sfâșiere* – conform **EN ISO 4674-1** Suporturi textile acoperite cu cauciuc sau materiale plastice. Determinarea rezistenței la rupere. Partea 1: Metode cu viteză de rupere constantă, **EN ISO 6383-1** Materiale plastice. Filme și folii. Determinarea rezistenței la sfâșiere. Partea 1: Metoda de sfâșiere tip pantalon
- *comportare la ardere* – conform **EN ISO 6940** Materiale textile. Comportarea la foc. Determinarea ușurinței de a se aprinde a epruvetelor orientate vertical, **SR EN ISO 15025** Îmbrăcăminte de protecție. Protecție împotriva căldurii și flăcărilor. Metoda de încercare pentru propagarea limitată a flăcării,
- *impermeabilitate la hidrocarburi și produse petroliere* – conform **EN ISO 14419** Materiale textile. Oleofobizare. Încercări de rezistență la hidrocarburi
- rezistenței la penetrarea apei. Determinarea rezistenței la presiune hidrostatică – conform **EN ISO 811:2018**. Țesături. Determinarea rezistenței la penetrarea apei. Încercare la presiunea hidrostatică., **SR 9569:2008** Țesături. Determinarea rezistenței la pătrundere a apei. (Încercarea la presiunea hidrostatică).
- *capacitate de protecție față de ACR lichizi (iperită)* – metodă specifică Laboratorului Echipamente de Protecție CBRN/ CCIACBRNE.

Rezultatele detaliate ale determinărilor experimentale sunt prezentate în raportul de experimentare aferent acestei activități. În figurile următoare sunt prezentate sintetic câteva dintre acestea.

În ceea ce privește rezistența la rupere și sfâșiere, din cele patru materiale cu posibilă utilizare pentru incintă se diferențiază clar două materiale cu valori pentru rupere și pentru sfâșiere mai mari (fig.14).

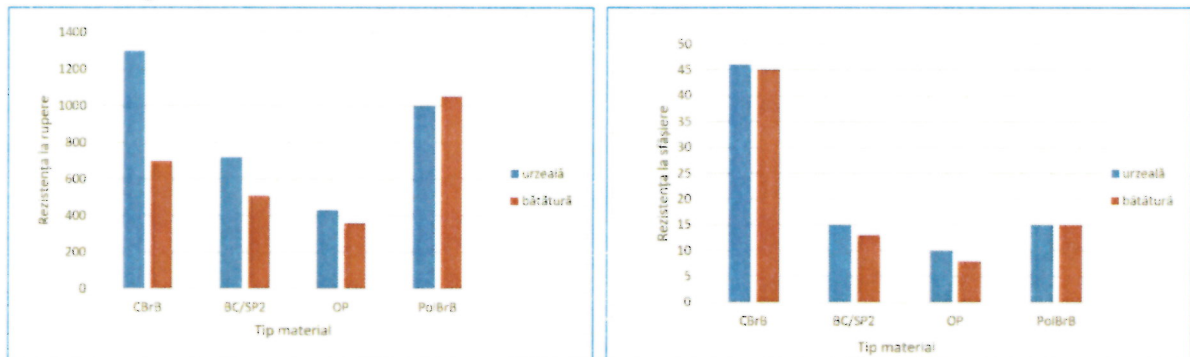


Fig.14 Rezistența la rupere (stg.)/ sfâșiere (dr.) a materialelor pentru incinta de protecție

În ceea ce privește gradul de impermeabilizare la apă, oleofobizare și presiune hidrostatică valorile sunt comparabile pentru majoritatea materialelor.

În ceea ce privește caracteristicile foliilor de confecție a ferestrelor, acestea sunt comparabile pentru cele 2 tipuri de materiale identificate.

Pentru evaluarea **capacității de protecție**, au fost analizate atât materialele pentru confecție incintă cât și materialele de confecție a ferestrelor. Pentru testare s-a ales iperita pentru evaluarea capacității de protecție la picături de agenți toxici, deoarece este considerat agentul cu cea mai mare capacitate de penetrație prin materiale și prin urmare cel mai indicat pentru teste de penetrație. Dacă un material rezistă la penetrația iperitei, el va fi cu atât mai rezistent la ceilalți agenți chimici în formă lichidă.

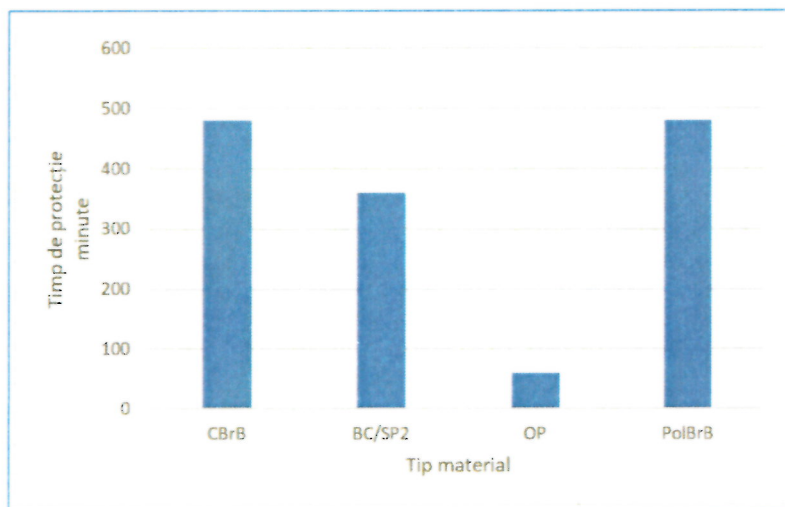


Fig.15 Capacitate de protecție la picături de ACR (iperită)

În urma efectuării testelor s-au diferențiat 2 materiale cu posibilă utilizare la confecționarea incintei (CBrB, PolBrB) în timp ce materialele propuse pentru realizarea ferestrelor au valori comparabile.

Activitatea 1.4 - Cercetări în vederea proiectării demonstratorului tehnologic al produsului incintă portabilă pentru izolarea și evacuarea personalului. Modelări și simulări privind fluxurile de aer în diferite regimuri de funcționare. Modelări și simulări privind comportarea la solicitare hidrodinamică a structurii precum și comportarea la solicitări în timpul decompresiei rapide/ accidentale la transportul aerian

Pentru analiza comportamentului sistemului, s-au realizat simulări de curgere a aerului în diferite regimuri de funcționare. Detaliile au fost prezentate pentru fiecare caz în parte, dar sistemul (modelul 3D) supus analizei este același, și va fi descris în cele ce urmează.

Modelul este creat din 56 de piese definite după geometria generală a ansamblului, fiecare dintre acestea având mase și volume caracteristice.

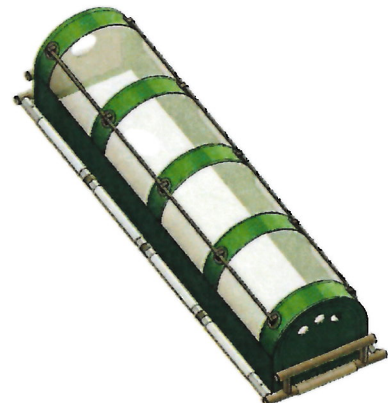


Fig. 15. Modul CAD supus simulării (zona ventilatorului și a gurilor de ieșire a aerului nu este reprezentată, deoarece s-a definit ventilatorul, iar la ieșire suprafețe poroase)

Studiul efectuat a fost unul de tip Static (Sistemul este considerat a fi în echilibru, iar diferenții parametri determinați nu sunt dependenți de timp). Discretizarea sistemului s-a considerat pentru un corp solid, iar efectele termice au fost incluse. Modelul de bază este prezentat în figura 16.

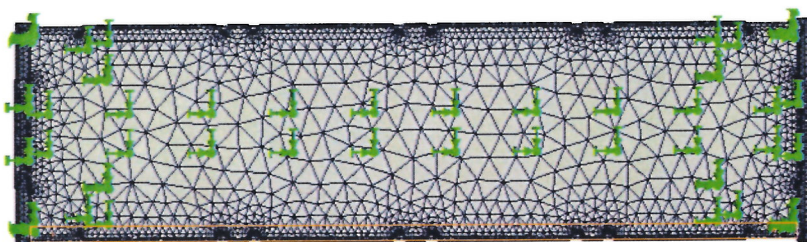


Fig. 16. Geometria fixă

Pentru realizarea simulării s-au definit elemente geometrice fixe (față de care se calculează forțele rezultante pentru întreg sistemul) pe suprafața inferioară a modelului. Domeniul computațional a fost setat la o dimensiune de 75x85x270 cm, pentru a acoperi întreg volumul modelului și a lua în calcul o distanță minimă de observare a fluxurilor de aer înainte de intrarea, respectiv după ieșirea din model.

Pentru elementele componente au fost definite modele de material, pentru care s-au stabilit o serie de parametri precum: *tipul materialului, rezistența la tracțiune, modulul elastic, coeficientul lui Poisson, densitate, modul de rigiditate.*

Discretizarea domeniului computațional (fig. 17) s-a definit astfel încât dimensiunea maximă a unui element să fie de 25x27x25mm. Discretizarea s-a efectuat pe un număr de 40x100x40 de elemente (160.000).

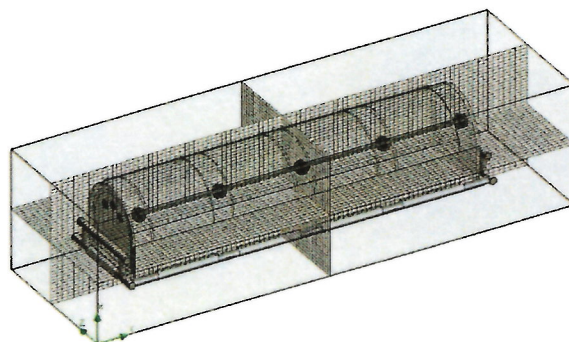


Fig. 17. Discretizarea domeniului

Pentru generarea fluxurilor de aer, s-a definit un model de ventilator, a cărui diagramă cădere de presiune/ debit este prezentată în fig. 18.

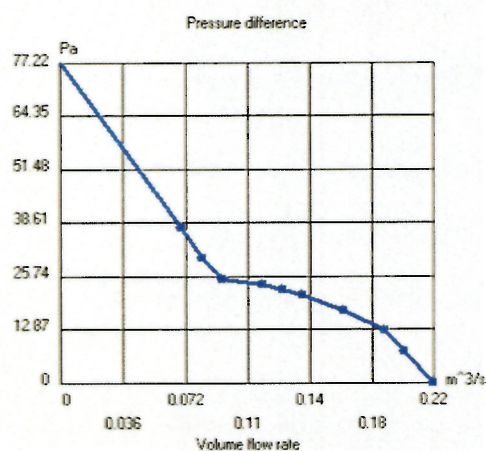


Fig. 18. Diagrama cădere de presiune/ debit

Simulările s-au realizat în două regimuri de funcționare (de presiune pozitivă și de presiune negativă).

Se poate observa formarea regimurilor de turbulență și apariția unor zone de recirculare a aerului în proximitatea ventilatorului, la funcționarea acestuia în regim de presiune pozitivă (fig. 19.)

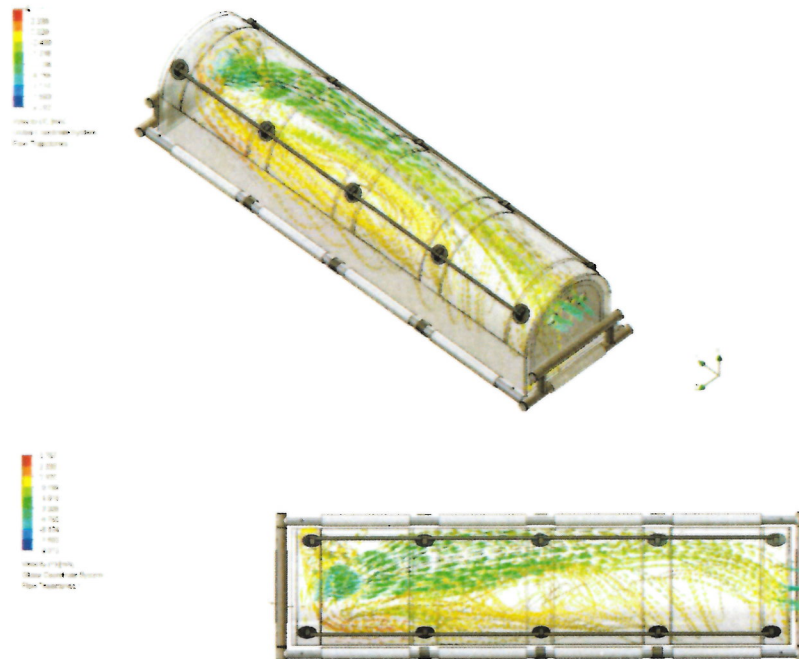


Fig. 19. Comportarea incintei portabile de izolare în modul de funcționare cu presiune pozitivă.

Pentru estimarea tensiunilor ce se dezvoltă la nivelul materialului, s-au exportat datele de presiune și s-au importat într-o simulare mecanică, plecând de la același model de bază. (fig. 20)

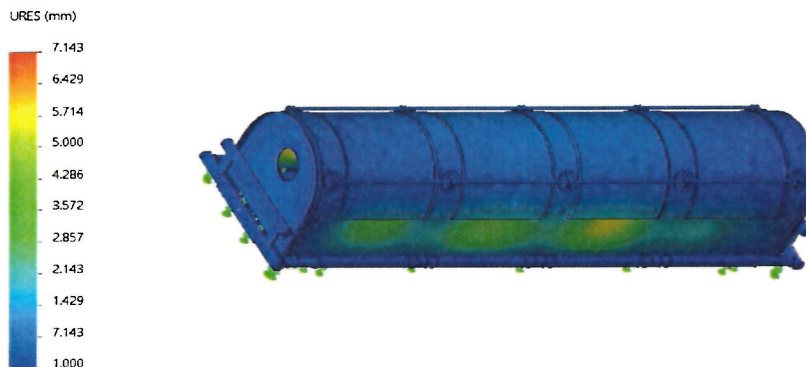


Fig. 20. Tensiuni induse în materiale de confecție a incintei portabile.

La nivelul de prototip de cercetare, produsul a urmat o serie de teste pentru evaluarea modului de comportare la transportul pacienților infectați, cu aceste incinte de izolare, cu aeronavele – teste efectuate la *camera barometrică* din cadrul Institutului Național de Medicină Aeronautică și Spațială. Rezultatele testelor au condus la concluzia ca produsul poate fi folosit în *condiții de siguranță până la zboruri la înălțimi de peste 10.000 m.*

Activitatea 1.5 - Diseminarea pe scară largă, prin comunicarea și publicarea națională/internațională a rezultatelor. Realizare pagină WEB a proiectului

Principalele rezultate obținute în cadrul etapei sunt:

- Raport de experimentare privind caracteristicile de filtrare și a căderii de presiune pentru structurile multistrat - filtre combinate complex
- Raport de experimentare privind decontaminarea catalitică și fotocatalitică a agenților chimici de război
- Raport de experimentare privind rezistența mecanică și la acțiunea agenților chimici a materialelor cu posibilă utilizare la realizarea produsului
- Studiu privind modelarea și simularea fluxurilor de aer în diferite regimuri de funcționare, comportarea la solicitări hidrodinamice a structurii și comportarea la solicitări în timpul decompresiei accidentale la transportul aerian.

P1 – CCIACBRNE a participat la diseminarea rezultatelor proiectului aferente Etapei 1/2022 la 2 manifestări științifice internaționale și la redactarea unui articol ISI astfel:

- Articol ISI:
 - Gabriela TOADER, Andreea MOLDOVAN, Aurel DIACON, Florin Marian DIRLOMAN, Edina RUSEN, Alice PODARU, Traian ROTARIU, Raluca Elena GINGHINA, Oana Elisabeta HOZA, Effect of aromatic chain extenders on polyurea/polyurethane coatings designed for defense applications, Polymers MDPI (manuscris)
- Conferințe internaționale:
 - Adriana BRATU, Raluca GINGHINĂ, Izabela STANCU, Gabriela TOADER, Oana HOZA, Florina ZORILĂ, Tudor-Viorel ȚIGĂNESCU, Hydrogels for wounds caused by blister agents, The International Symposium "PRIORities of CHEMistry for a sustainable development" PRIOCHEM XVIII th Edition, Bucharest, ROMANIA - October 26 – 28, 2022.
 - Raluca GINGHINĂ, Adriana BRATU, Gabriela TOADER, Tudor-Viorel ȚIGĂNESCU, Nanoparticles - Enriched Compositions with Applications in Chemical Warfare Agents Neutralization Textiles, 9th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMAT 2022, Bucharest, ROMANIA - November 24 – 25, 2022.
 - Daniel CĂLINESCU, Gabriela TOADER, Andreea MOLDOVAN, Raluca GINGHINĂ, Florentina ALEXE, Alice PODARU, Florin DARLOMAN, Mihai ALEXANDRU, Florina ZORILĂ, Ecological Effervescent Tablets for Decontamination Applications, 9th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMAT 2022, Bucharest, ROMANIA - November 24 – 25, 2022.

Pagina web a proiectului a fost actualizată la adresa: <http://stimex.ro/ro/research/izoevac-incipinta-portabila-pentru-izolarea-si-evacuarea-personalului/>

CONCLUZII: Având în vedere rezultatele obținute în cadrul etapei, se poate considera că toate activitățile prevăzute în planul de realizare au fost derulate cu atingerea obiectivelor propuse.