



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. 1565 / DIM 06.12.2022

VĂZUT
Director general
Ing.
Marcel ISTRATE



RAPORT ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC

Denumirea proiectului: *Costum de protecție CBR filtrant-sorbant cu stres termic redus*

Acronimul proiectului: *LB_ProtSuit;*

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-2021-0403;*

Contract de finanțare: *102PTE/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 Costumului de protecție CBR filtrant-sorbant cu stres termic redus în faza laborator, în vederea transferului tehnologic la operatorul economic*

Director de proiect
Dr.ing.

Veronica ACHIM

Obiectivul general al proiectului constă în transferul tehnologic al produsului rezultat din cercetare, *Costum de protecție cu stres termic redus* de la Centrul de Cercetare și Inovare pentru Apărare CBRN și Ecologie către partenerul industrial STIMPEX SA, București, în vederea fabricării la nivel industrial a unui produs cu proprietăți superioare (capacitate de protecție la agenți CBR, confort termic, proprietăți de autodecontaminare).

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 Costumului de protecție CBR filtrant-sorbant cu stres termic redus în faza laborator, în vederea transferului tehnologic la operatorul economic*” - contract 102PTE/2022, s-au desfășurat conform **Planului de realizare (Anexa la Contractul de finanțare)** și au constat din următoarele activități:

Activitatea 1.1- Cercetari experimentale privind capacitatea de reținere a agenților chimici de război sub formă de vapori, a materialelor filtrant-sorbante inovative, cu proprietati superioare, din compunerea structurii de confecție a produsului.

Activitatea 1.2 - Cercetari experimentale cu privire la caracteristicile fizico-mecanice și de permeație a agenților chimici, biologici și radioactivi prin structuri multistrat inovative (unul dintre straturi fiind materialul filtrant-sorbant), cu posibilă utilizare în realizarea produsului

Activitatea 1.3 - Cercetari experimentale privind soluții de autodecontaminare catalitică și fotocatalitică tratamente speciale, precum și procedee de depunere a materialelor nanostructurate pe suporturi textile

Activitatea 1.4 - Cercetari experimentale cu privire la caracteristicile de confort termic ale structurilor multistrat inovative cu posibilă utilizare în realizarea produsului

Activitatea 1.5 - Cercetare și proiectarea demonstratorului tehnologic al produsului costumul de protecție CBR, filtrant-sorbant cu stres termic redus. Modelari și simulări privind harta temperaturilor/ zonele de supraîncălzire locală pe timpul utilizării produsului în diferite scenarii

Activitatea 1.6 - 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 “ *Costumului de protecție CBR filtrant-sorbant cu stres termic*”.

DESCRIEREA ȘTIINȚIFICĂ ȘI TEHNICĂ A REZULTATELOR

Activitatea 1.1 - Cercetări experimentale privind capacitatea de reținere a agenților chimici de război sub formă de vapori, a materialelor filtrant-sorbante inovative, cu proprietăți superioare, din compunerea structurii de confecție a produsului.

Noul mediu internațional de securitate a adus în atenția opiniei publice, pe lângă statele sau națiunile beligerante (cu armatele și organizarea lor specifică), o serie de organizații teroriste, răspândite pe tot globul, care pot dezvolta capacități asimetrice, inclusiv arme de distrugere în masă, așa cum sunt definite armele ce utilizează agenți chimici, biologici sau radioactivi (CBR), foarte toxici pentru orice ființă vie.

Cele mai recente cercetări în domeniul materialelor adsorbante se referă la deja consacratul cărbune activ precum și la alte posibile alternative de adsorbanți cu aplicabilitate în domeniul de interes al proiectului:

- Materiale bazate pe cărbune activ (noi modele, forme, impregnare);
- Compuși organici structurați (MOFs - matrici organometalice, COFs - matrici organocovalente);
- Polimeri organici poroși;
- Polimeri cu microporozitate intrinsecă;

Calitatea **cărbunelui activ** este determinată în principal de aria **suprafeței de adsorbție a componentelor toxici per masă sau volum precum și de cât de repede acesta intră în contact cu agentul toxic (gaz, vapori)**.

Structura fizică a cărbunelui activ include existența mai multor clase de pori:

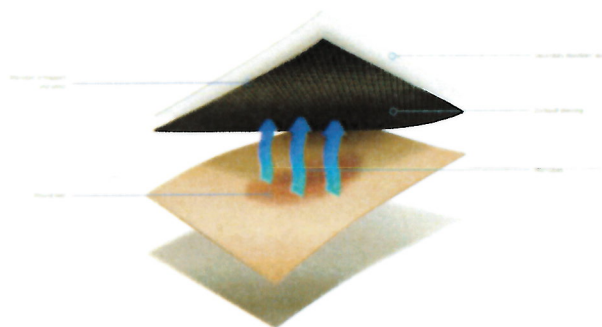
- micropori (raza, sau lățimea medie sub 1 nm: diametrul până la 2 nm)
- mezopori (raza 2 – 25 nm): diametrul până la 50 nm.
- macropori (raza > 25 nm): diametrul peste 50 nm.

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

O aplicabilitate ridicată în domeniul de interes al proiectului o au **fibrelor și tuburile de cărbune activ**. Dacă diametrul fibrei este îndeajuns de mic, materialul oferă pe lângă protecție agenții toxici sub formă de gaze și vapori și protecție la aerosoli, inclusiv la bacterii și viruși. Cu cât diametrul fibrei este mai mic, cu atât eficiența filtrului la aerosoli este mai mare (la aceeași cădere de presiune). Materialele țesute și tricotate de cărbune (ex. Zorflex by Chemviron, fig. 1) sunt disponibile în comerț pentru realizarea echipamentelor de protecție permeabile. Structurile de fibră de carbon tricotate pot suporta întinderea fără compromiterea în mare măsură a protecției.

Fig. 1. Țesătură antimicrobiană de cărbune activ Zorflex, Chemviron (<http://zorflex.com>)



Compuși organici structurați și în special **matricile organometalice (MOFs – metal-organic frameworks)** sunt o clasă relativ nouă de materiale adsorbante cristaline cu porozitate ridicată. 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.*

Pentru o decontaminare/ degradare cu spectru larg a ACR-urilor, preferabil pe un singur suport solid, ar fi recomandat să existe mai multe căi de degradare simultane cum ar fi oxidarea și hidroliza. În acest sens *Liu et al.*, au examinat PCN-222/MOF-245 ca și catalizator cu dublă funcție pentru degradarea concurrentă a doi simulatori ACR (atât iperită cât și un analog neuroparalitic). Acesta este unul dintra puținele experimente identificate în care doi simulatori DMNP și CEES, sunt hidrolizați și respectiv oxidați catalitic la produși netoxici în cadrul aceluiași sistem MOF (fig. 2).

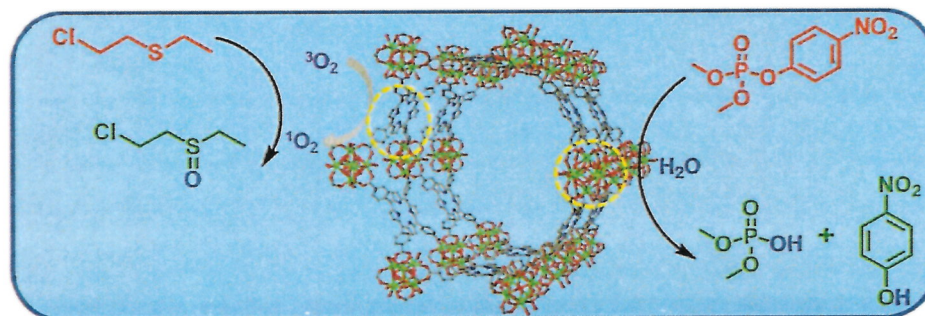


Fig. 2. Degradarea simultană a doi simulatori de ACR cu același MOF.

Cu toate acestea, până la acest moment nu a fost identificată o aplicabilitate practică a MOF-urilor în confecționarea echipamentelor de protecție individuală CBR.

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.

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 individuale de protecție CBR.

Din punct de vedere al *echipamentelor de protecție CBR* trebuie făcută întotdeauna o alegere:

- *costumele izolante*, din materiale plastice sau diverse sorturi de cauciuc, care asigură o bună protecție împotriva agenților CBRN în orice stare de agregare (sub formă de aerosoli, picături sau vapori) dar care nu oferă nici un fel de confort termic ducând implicit la un efort psihic ridicat.

- *costumele filtrant-sorbante* asigură o bună protecție împotriva agenților CBR în formă de vapori și aerosoli, dar protecția la picături este oarecum redusă, însă au avantajul unui stres termic mult redus față de costumele izolante. În condițiile operaționale ale ultimilor ani, în care accentul s-a pus pe îndeplinirea misiunii și nu pe protecția cu orice preț, costumele filtrant-sorbante au ajuns echipamentul de protecție CBR standard al tuturor armatelor moderne.

Un nivel de stres termic și psihic ridicat conduce la pierderea dexterității și la reducerea performanțelor operatorului, lucru care în condițiile operaționale poate duce la neîndeplinirea misiunii.

Realizarea unui costum de protecție CBR filtrant-sorbant presupune identificarea combinațiilor optime de materiale care să prezinte o capacitate de reținere a agenților chimici de război sub formă de vapori în concordanță cu standardele în vigoare.

În urma unei analize amănunțite a soluțiilor tehnice identificate au fost efectuate o serie de determinări experimentale pe următoarele structuri multistrat:

- M + C1; M + C2; M + C3; M + C4
- XA + C1; XA + C2; XA + C3; XA + C4
- Rip1 + C1; Rip1 + C2; Rip1 + C3; Rip1 + C4
- Rip2 + C1; Rip2 + C2; Rip2 + C3; Rip2 + C4
- Nom + C1; Nom + C2; Nom + C3; Nom + C4

Structurile multistrat prezentate anterior sunt realizate din:

- strat exterior –este un strat cu proprietăți fizico mecanice superioare:

- țesătură tip M (codificat M): este o țesătură obținută din fibre mixte (fibre modacrilice + bumbac + fibre paraaramidice), cu tratament de impermeabilizare la apă și produse petroliere, ignifugată.
- țesătură tip XA (codificat XA): este o țesătură obținută din fibre mixte (poliacrilonitril + bumbac + paraaramidă + poliamidă), cu tratament de impermeabilizare la apă și produse petroliere, finisată cu un tratament ignifug.
- țesătură tip Ripstop1 (codificat Rip1) este o țesătură obținută din fibre mixte bumbac cu poliester filamentar, cu tratament oleofob și hidrofob.
- țesătură tip Ripstop2 (codificat Rip2) este o țesătură obținută din fibre mixte peliculizată.
- țesătură tip Nomex (codificat Nom) este o țesătură obținută din fibre poliaramidice impermeabilizată, ignifugată și anti-statizată.

RST- Costum de protecție CBR filtrant-sorbant cu stres termic redus/ Ctr.102PTE/ Etapa 1/2022

- stratul interior - cel de-al doilea strat, reprezintă stratul ce asigură, împreună cu stratul exterior, protecția față de compușii toxici sub formă de picături, vapori sau aerosoli și este realizat din :

- țesătură cărbune activ (codificat C1): este o structură multistrat, constând în cărbune activ sub formă de fibre țesute, depus pe un strat de nețesut, cu un suport textil țesut.
- țesătură cărbune activ (codificat C2): este un tricot din fibre de carbon activate, depuse pe un suport poliesteric.
- țesătură din fibre de carbon (codificat C3) cu un suport textil țesut.
- țesătură din fibre de carbon (codificat C4) cu un suport textil nețesut.

Determinările s-au efectuat cu privire la determinarea capacității de protecție față de agenții chimici de război/ imitatori, sub formă de vapori (DMMP) precum și cu privire la capacitatea de protecție față de agenții chimici de război/ imitatori sub formă de aerosoli (lichizi sau solizi).

În ceea ce privește capacitatea de protecție față de agenți chimici de luptă sub formă de vapori (imitatori/DMMP), au fost obținuți timpi de protecție cuprinși între 1÷5 ore, în timp ce în ceea ce privește coeficienții de penetrație a aerosolilor, aceștia au avut valori foarte variate, cuprinse în intervalul 4÷98%.

În urma rezultatelor experimentale, pentru faza următoare de dezvoltare a produsului ar putea a fi utilizate structurile multistrat în care exterior să fie Rip 1 sau Nom, iar ca strat de cărbune activ C4.

Activitatea 1.2 - Cercetari experimentale cu privire la caracteristicile fizico-mecanice și de permeație a agenților chimici, biologici și radioactivi prin structure multistrat inovative (unul dintre straturi fiind materialul filtrant-sorbant), cu posibilă utilizare în realizarea produsului

Pentru confecționarea costumelor filtrant-sorbante sunt necesare a fi identificate structuri de materiale multistrat specializate, fiecare dintre ele având de îndeplinit un rol în asigurarea caracteristicilor fizico-mecanice, de protecție și confort:

- *stratul exterior* trebuie să fie un material peliculizat, care să asigure un anumit grad de impermeabilitate față de apă, uleiuri și produse petroliere. Materialul trebuie să fie ignifugat, astfel încât să prezinte un timp aprindere cât mai mare, precum și un timp de ardere cât mai scurt după întreruperea contactului cu flacăra. De asemenea materialul trebuie să posede proprietăți mecanice corespunzătoare, pentru a asigura costumului o rezistență mecanică cât mai bună.

- *stratul intermediar* trebuie să fie un material adsorbant, pe bază de cărbune activ, strat ce asigură, împreună cu stratul exterior, protecția față de compușii toxici sub formă de picături, vapori sau aerosoli.

- *stratul interior* trebuie să fie realizat dintr-un material cu structură dimensională spațială, cu rol de asigurare a confortului termic. Din punct de vedere al confortului termic, ansamblul de materiale (strat exterior + strat intermediar + strat interior) trebuie să prezinte rezistență termică și o permeabilitate a aerului cât mai ridicată și rezistență la vapori de apă cât mai redusă.

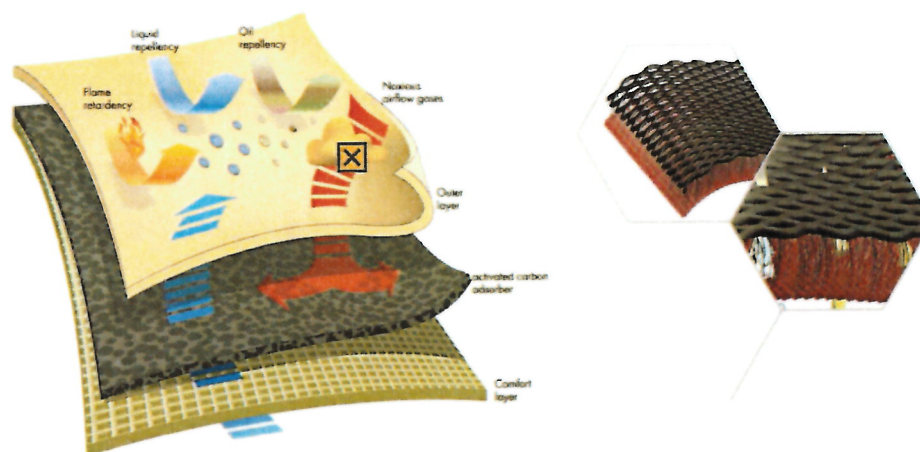


Fig.3 Structură multistrat de confecție echipamente de protecție CBR “air-permeable”

Materialele analizate din punct de vedere al parametrilor fizico-mecanici și de protecție sunt cele din compunerea structurilor prezentate în cadrul activității 1.1.

Evaluările au fost efectuate prin prisma următorilor parametri:

- *masă specifică* – conform **EN 12127** Materiale textile. Determinarea masei pe unitatea de suprafață pe eșantioane mici.
- *rezistență și alungire la rupere* – conform **EN ISO 13934-1** Materiale textile. Proprietăți de tracțiune ale țesăturilor. Partea 1: Determinarea forței maxime și a alungirii la forța maximă prin metoda pe bandă, **EN 29073-3** - Materiale textile. Metode de încercare pentru neșesute. Partea 3: Determinarea rezistenței la tracțiune și a alungirii
- *rezistență la sfâșiere* – conform **EN ISO 13937-2** Materiale textile. Proprietăți de sfâșiere ale materialelor textile plane. Partea 2: Determinarea forței de sfâșiere pe epruvete pantalon
- *rezistență la umezire superficială* – conform **EN 4920** Țesături. Determinarea rezistenței la umezire superficială (încercare prin stropire).
- *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
- *capacitate de protecție față de ACR lichizi (iperită)* – metodă specifică Laboratorului Echipamente de Protecție CBRN/ CCIACBRNE.

În ceea ce privește rezistența la rupere și sfâșiere, din cele cinci materiale cu posibilă utilizare la *stratul exterior* se diferențiază clar 2 dintre ele cu valori pentru rupere și pentru sfâșiere mai mari (fig.4)

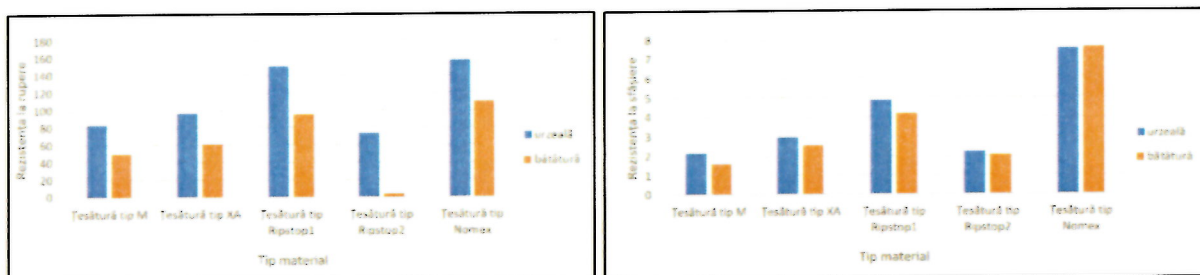


Fig.4 Rezistența la rupere (stg.)/ sfâșiere (dr.) a materialelor pentru stratul exterior

Dacă în ceea ce privește gradul de impermeabilizare la apă valorile sunt comparabile pentru majoritatea materialelor (ISO 5) excepție făcând țesătura tip M care are ISO 3, gradul de oleofobizare al acestor materiale variază între 7 și 4 (7 țesătura tip M și 4 țesătura Nomex).

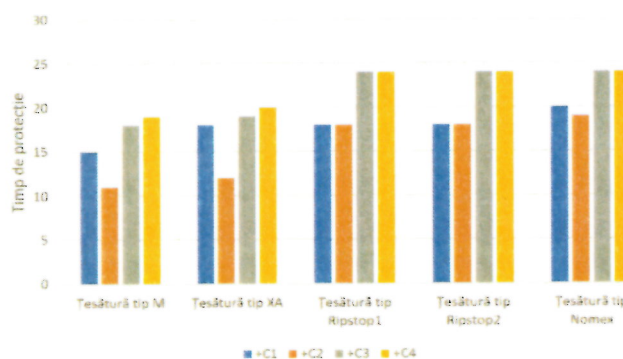
Evaluarea comportării la ardere a acestor materiale a condus la concluzia că 3 dintre cele 5 materiale prezintă același grad de ignifugare, comportându-se în mod similar pe durata efectuării încercărilor. La o aplicare a flăcării timp de 10 s, pe lângă faptul că nici unul dintre materiale nu s-a aprins, la nici unul dintre ele nu s-au format găuri în punctul de aplicare a flăcării, și nici nu s-au produs reziduuri incandescente.

Țesătura tip Ripstop1 deși are rezistență scăzută la aprindere, totuși aceasta nu arde ci se autostinge după 1-2 secunde, nu prezintă găuri, resturi de ardere sau puncte de incandescență după stingerea flăcării.

În ceea ce privește materialele cu posibilă utilizare la realizarea *stratului interior*, proprietățile fizico-mecanice ale acestora au un impact redus în evaluarea caracteristicilor fizico-mecanice ale ansamblului de materiale, deoarece rolul primordial al acestora este acela de protecție față de agenții toxici.

Pentru evaluarea **capacității de protecție**, au fost analizate ansamblurile de materiale (strat exterior + strat interior), după cum au fost menționate anterior. Structurile multistrat asigură protecția față de agenții toxici de luptă lichizi pentru durate cuprinse între 11 și peste 24 ore (fig. 5). Testarea capacității de protecție la picături de agenți toxici s-a efectuat cu iperită, aceasta fiind considerată substanța cu cea mai mare capacitate de penetrație prin materiale. Din datele experimentale s-a constatat ca numai structurile care au ca material exterior materiale tip *Ripstop1*, *Ripstop2* și *Nomex* și strat interior țesătura din fibre de carbon C3 și C4 oferă protecție față de agenții toxici de luptă de min 24 ore.

Fig.5 Capacitatea de protecție la picături de de agenți toxici de luptă (iperită)



Activitatea 1.3 - Cercetări experimentale privind soluții de autodecontaminare catalitică și fotocatalitică tratamente speciale, precum și procedee de depunere a materialelor nanostructurate pe suporturi textile

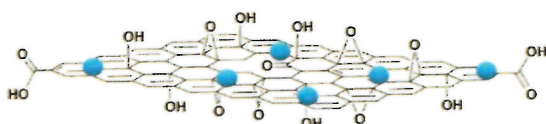
În ultimii ani domeniul textilelor a dobândit un grad ridicat de dezvoltare și inovație, prin integrarea continuă de noi materiale, în vederea obținerii de țesături cu noi funcționalități, destinate aplicațiilor precum rezistența la flacără, reglarea termică, autodecontaminarea, stocarea de energie solară, conducția electrică sau mascarea în spectrul electromagnetic. Această nouă abordare conduce la depășirea percepției textilelor ca simple articole vestimentare.

Textilele pentru aplicații militare trebuie concepute astfel încât să contracareze o multitudine de amenințări precum pericolele biologice, mecanice, chimice și să îndeplinească o varietate de cerințe funcționale precum durabilitate, rezistență împotriva amenințărilor balistice și condițiilor de mediu (radiație UV, umiditate, foc, căldură și vânt), oferind confortabilitate purtătorului. De asemenea, acestea trebuie să ateste un grad ridicat de camuflare pentru o gamă variată de lungimi de undă din spectrul electromagnetic, în diverse condiții de mediu.

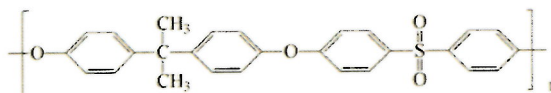
Cecetările experimentale au fost conduse pe 2 direcții complementare: *proprietăți de camuflare antiradar și autodecontaminare*.

Depuneri cu proprietăți de camuflare antiradar.

Au fost realizate soluții de impregnare pe bază de cupru, care au fost depuse pe 3 tipuri de textile militare. Aceste acoperiri sunt concepute pentru a acționa ca o membrană activă cu proprietăți de ecranare radar. Componentele principale ale peliculelor antiradar sunt:



Oxid de grafenă decorat cu Cu^{2+}



Polisulfonă în N,N'-dimetilformamidă

Au rezultate 3 materiale care au fost caracterizate din punct de vedere morfologic și elemental.

Au investigate atât materialele textile de referință, cât și materialele depuse. Acestea au fost codificate astfel:

AF_PS_GO_Cu – fibre aramidice acoperite cu un strat de polisulfonă în N,N'-dimetilformamidă și oxid de grafenă decorat cu Cu^{2+} ;

CB_PS_GO_Cu - țesătură combat acoperită cu un strat de polisulfonă în N,N'-dimetilformamidă și oxid de grafenă decorat cu Cu^{2+} ;

RP_PS_GO_Cu - țesătură ripstop acoperită cu un strat de polisulfonă în N,N'-dimetilformamidă și oxid de grafenă decorat cu Cu^{2+} ;

Cele 3 probe depuse au fost investigate prin spectroscopie de fotoelectroni cu raze X (XPS).

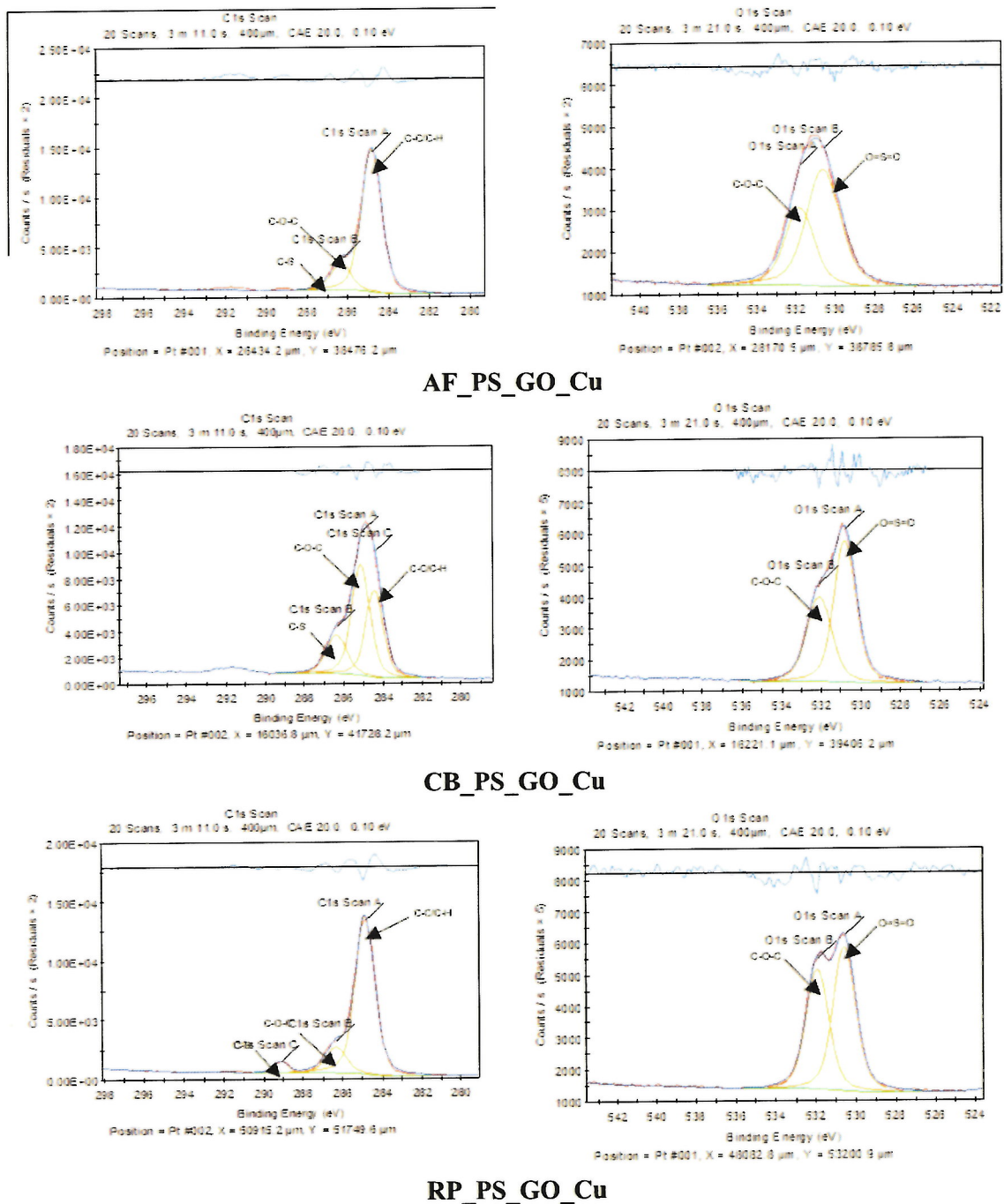


Fig. 6 Rezultate investigații XPS

Pentru verificarea capacității de rezistență la penetrarea agenților chimic de război în stare lichidă, pe fiecare eșantion de 10 cm² a fost depuse câte 2 micropicături de 5 µL de iperită. Iperita este un agent chimic de război cunoscut pentru proprietățile sale vezicante și penetrante. Astfel este considerant cel mai potrivit reprezentant pentru testare rezistenței materialelor la penetrarea agenților chimic de război. Probele au fost monitorizate la fiecare 30 min. timp de 24h. Fiecare tip de eșantion a fost testat triplicat. Niciun material nu a fost penetrat de iperită pe o perioadă de 24h (fig.7-Exemplificare).

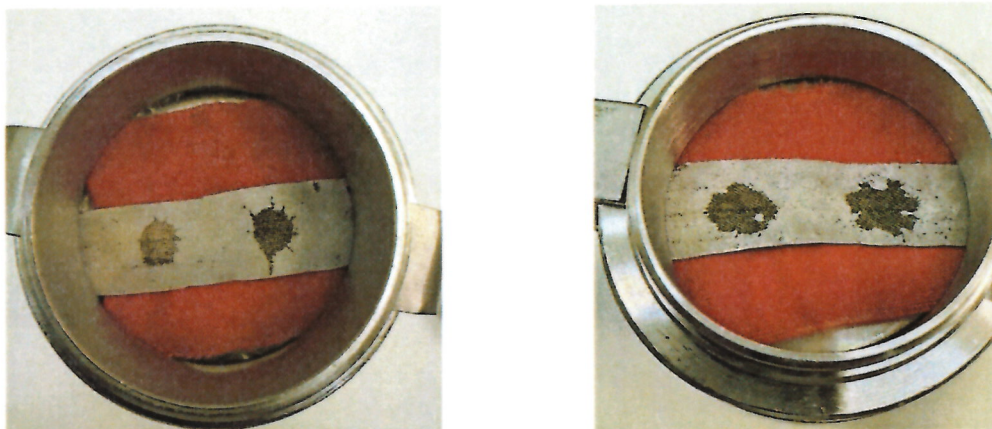


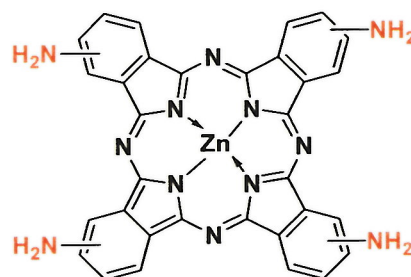
Fig. 7. CB_PS_GO_Cu (stg), RP_PS_GO_Cu (dr.) după 24 de ore de la contaminarea cu 2x5 µl iperită

Acest tip de acoperire este fezabil pentru a fi folosit pe partile expuse la un potențial atac chimic cu agenți lichizi, precum umeri, piept, spate. Aceste zone necesită o protecție avansată ce nu necesită respirabilitate. Zonele ce sunt definite ca fiind respirabile, nu necesită acest tip de acoperire de protecție.

Depuneri cu proprietăți autodecontaminante

Pentru asigurarea proprietăților autodecontaminante au fost folosite acoperiri ce au proprietăți fotocatalitice. Substanțele active folosite sunt tetraamino-ftalocianina de zinc (fig. 8) și nanoparticulele de oxid de ceriu.

Fig. 8 Tetraamino-ftalocianina de zinc (ZnPC)



Au fost realizate 2 soluții reprezentative bicomponente:

- OH-004 (componentă A – PPG 4000 (polypropilenglicol bis 2 amino propileter), difenilhidrazina, ZnPC, componentă B – MDI, acetonă)
- OH-005 (componentă A – PPG 4000 (polypropilenglicol bis 2 amino propileter), difenilhidrazina, CeO₂, ZnPC, componentă B – MDI, acetonă)

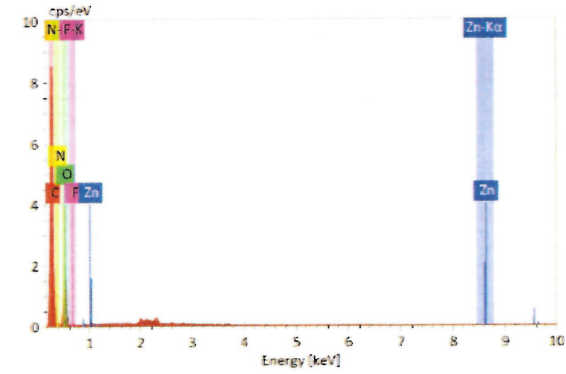
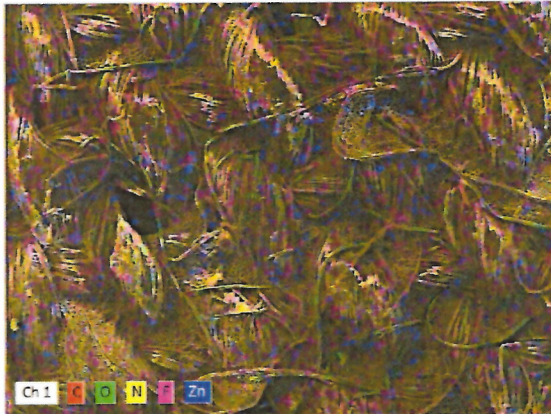
Cele două materiale au fost caracterizate din punct de vedere morfostructural și elemental prin SEM (SE și BSE) și EDX (fig.9). Țesătura este înglobată uniform de pelicula depusa și prezintă foarte puține cavități micronice. Compoziția elementală confirmă compoziția teoretică a peliculei, de asemenea, fiind evidențiată și compoziția țesăturii neacoperite.



SEM MAG: 150 x SEM HV: 20.00 kV
Det: SE
Device: VEGA II LMU
OH-004_150x_SE



SEM MAG: 150 x SEM HV: 20.00 kV
Det: BSE
Device: VEGA II LMU
OH-004_150x_BSE



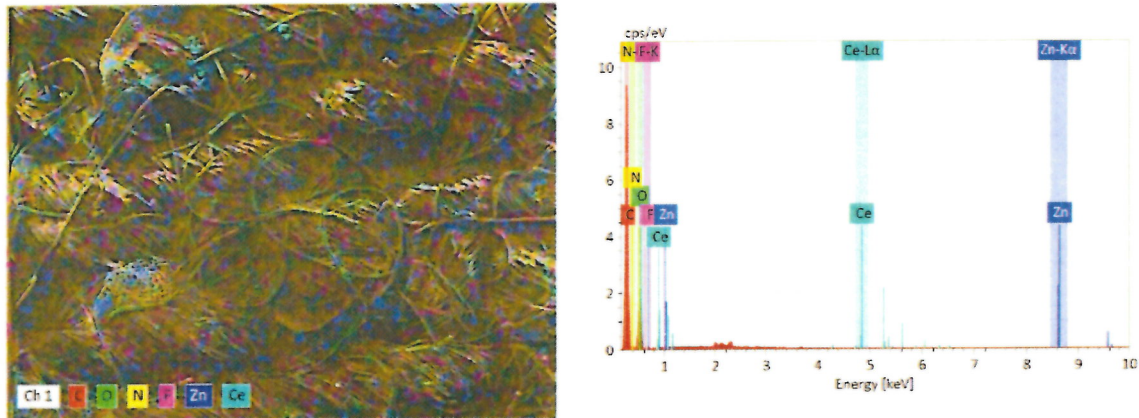
OH-004



SEM MAG: 144 x SEM HV: 20.00 kV
Det: SE
Device: VEGA II LMU
OH-005_150x_SE



SEM MAG: 144 x SEM HV: 20.00 kV
Det: BSE
Device: VEGA II LMU
OH-005_150x_BSE



OH-005

Fig. 9. Analiză SEM/EDX

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.

După verificarea capacității de rezistență la penetrarea iveritei, eșantioanele au fost extrase cu un solvent organic în vederea investigațiilor GC-MS pentru *verificarea proprietăților autodecontaminante*. 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 marcate 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 de $62\pm 1\%$ pentru proba OH-004, respectiv $59\pm 4\%$ pentru proba OH-005.

În ambele cazuri s-a demonstrat o degradare a iveritei mai mare de 20% comparativ cu proba blank, numai la nivelul interfeței material – picătura de toxic.

Se poate concluziona astfel, că acoperirile ce conțin substanțe fotocatalitice de tip ftalocianat de zinc și oxid de ceriu prezintă proprietăți autodecontaminante și sunt susceptibile a folosite la confecționarea costumelor de protecție CBR.

Activitatea 1.4 - Cercetari experimentale cu privire la caracteristicile de confort termic ale structurilor multistrat inovative cu posibilă utilizare în realizarea produsului

Cuvântul „confort” are o varietate de semnificații în ceea ce privește îmbrăcămintea și purtătorul ei. Cel mai important dintre acestea pentru îmbrăcămintea militară este noțiunea de „confort termic”, adică confortul sau disconfortul asociat variațiilor de temperatură. Confortul termic este strâns asociat cu modificări ale variabilelor fiziologice, cum ar fi temperatura pielii și a corpului, și este o funcție a variabilelor de mediu, de exemplu temperatura, umiditatea și viteza vântului, a nivelului de activitate al individului și a caracteristicilor îmbrăcămintei, cum ar fi nivelul de izolare a țesăturii și permeabilitatea la vapori de apă. Din cauza asocierii cu modificările fiziologice, confortul termic a fost adesea cuantificat folosind parametri fiziologici.

Cu toate acestea, „confortul” termic este un concept psihologic. Confortul termic al unui individ este un concept relativ care poate fi doar evaluat prin aprecieri subiective făcute de acesta.

Conform STANAG 2333 *Combat clothing performance and protective properties and trial guidance*, confortul termic se definește ca modul în care proprietățile sistemului de îmbrăcăminte de luptă cooperează cu sistemul de termoreglare al corpului uman (al soldatului). Confortul termic este subiectiv deoarece se bazează pe modul în care fiecare individ își experimentează propria bunăstare într-un climat cald/rece/umed/vânt. Proprietățile articolelor de îmbrăcăminte care afectează confortul termic sunt definite ca izolație, respirabilitate, permeabilitate la aer, permeabilitate la vapori de umiditate și uscare.

Materiale de ultimă generație cu proprietăți de creștere a gradului de confort termic au structuri dimensionale spațiale, unidirecționale, ce permit eliminarea căldurii și a transpirației generate în corpul uman pe timpul purtării echipamentelor de protecție.

Evaluarea gradului de *confort termic* s-a realizat prin efectuarea a o serie de determinări experimentale pe structurile multistrat definite la activitatea 1.1. în ceea ce privește rezistența termică și la vapori de apă (în conformitate cu *EN ISO 11092:2015 - Materiale textile. Efecte fiziologice. Măsurarea rezistenței termice și a rezistenței la vapori de apă în regim staționar (încercare cu placa încălzită menținută în stare transpirată)*). Acești parametri reprezintă măsurători ale transferului termic și ale transportului vaporilor de apă prin structurile de confecție.

O sinteză a rezultatelor obținute este prezentată și figura 10.

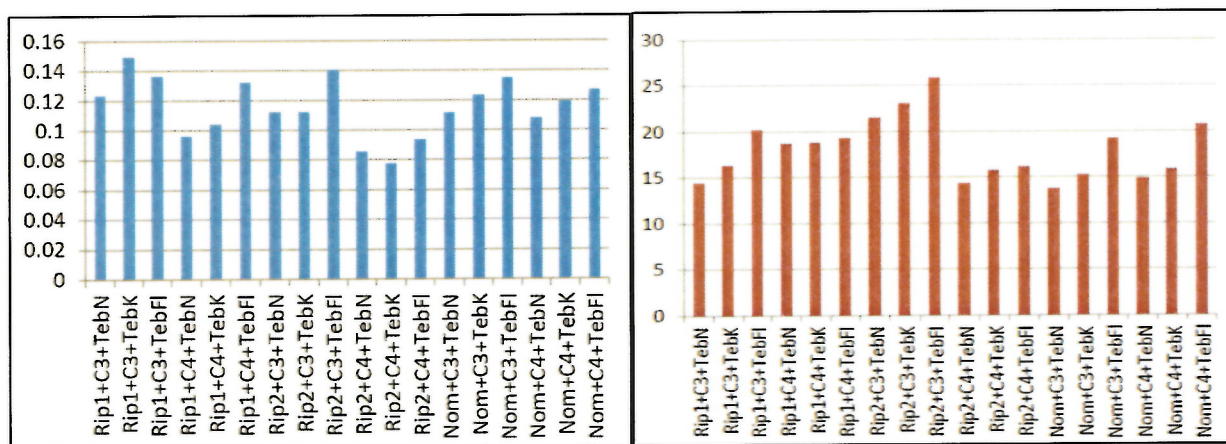


Fig. 10. Rezistența termică [m²K/W], (stg.), rezistența la vapori de apă [m²Pa/W] (dr.)

Un nivel de confort termic ridicat trebuie să prezinte o rezistență termică cât mai ridicată și rezistență la vapori de apă cât mai redusă.

Compararea directă între rezistența termică și rezistența la vapori de apă, se va face folosind noțiunea de **indice de permeabilitate** (adimensional), care reprezintă raportul dintre rezistența termică și rezistența la vapori de apă (fig.11).

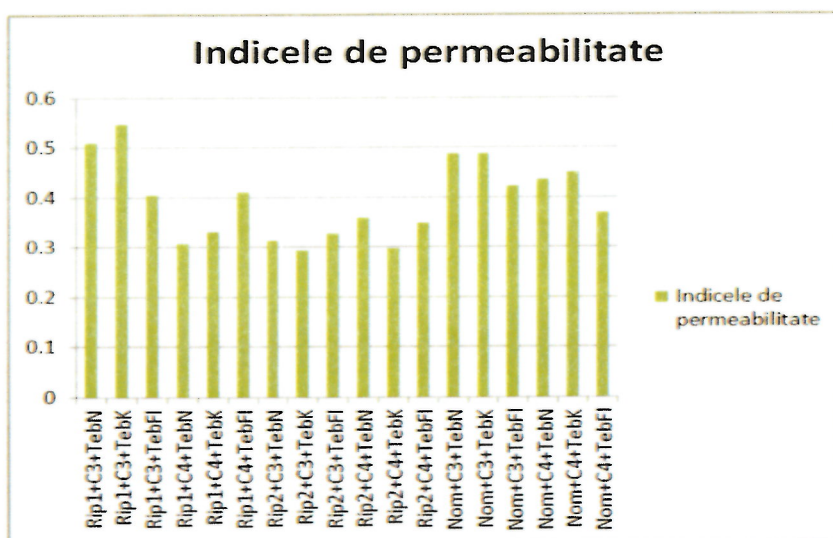


Fig. 11. Valori ale indicelui de permeabilitate

Din analiza datelor prezentate anterior, constatăm că, din punct de vedere al confortului termic, toate structurile analizate ar putea fi utilizate la confecționarea costumului de protecție CBR filtrant-sorbant. Alegerea soluției optime trebuie făcută luând în considerare toți parametrii analizați: capacitate de protecție la ACR/TIC, proprietăți mecanice, confort termic, proprietăți de autodecontaminare etc.

Activitatea 1.5 - Cercetare și proiectarea demonstratorului tehnologic al produsului costumul de protecție CBR, filtrant-sorbant cu stres termic redus. Modelari și simulări privind harta temperaturilor/ zonele de supraîncălzire locală pe timpul utilizării produsului în diferite scenarii

Modelul utilizat în simulare a fost realizat din 15 părți componente, pentru a testa diferite configurații de poziționare și orientare. Varianta aleasă este prezentată în figura 12.



Fig. 12. Modelul CAD utilizat pentru corp

Pentru modelul costumului, s-a realizat o nouă geometrie, de tip "surface", obținută prin definirea unui offset (fig. 13) față de suprafața modelului principal, de 2mm. După definirea acestuia, în cadrul simulării s-au utilizat cele două modele, păstrând cel inițial de tip solid, iar geometria de suprafață tip "shell", unde i s-au definit grosimea și proprietățile de material (rezistență termică 0,08 m²K/W).

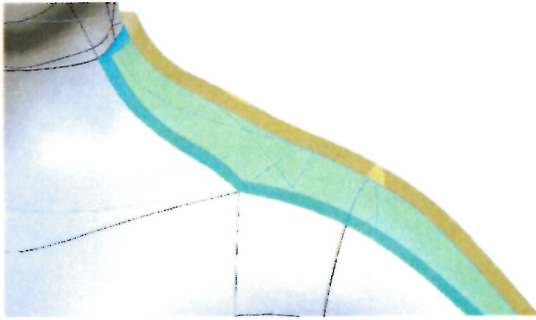


Fig. 13. Definirea suprafeței prin offset, pentru simularea efectelor de izolare a costumului

Interacțiune dintre fiecare element în parte din ansamblul principal al corpului a fost setată “bonded”, iar suprafața interioară a costumului față de corp cu rezistența termică aferentă.

Pentru generarea sursei de căldură, s-a definit corpul principal ca sursă de căldură. Puterea a fost distribuită în întreg corpul, pe fiecare suprafață, și a fost variată între 80-1000 W. În același timp, pe fiecare suprafață a fost definite pierderea de căldură radiativă, cu o emisivitate de 0.98. Căldura radiativă a fost setată ca și pierdere de la suprafață la mediul ambiant, precum și ca interacțiune suprafață-suprafață, atât între elementele corpului cât și corp-suprafață interioară costum.

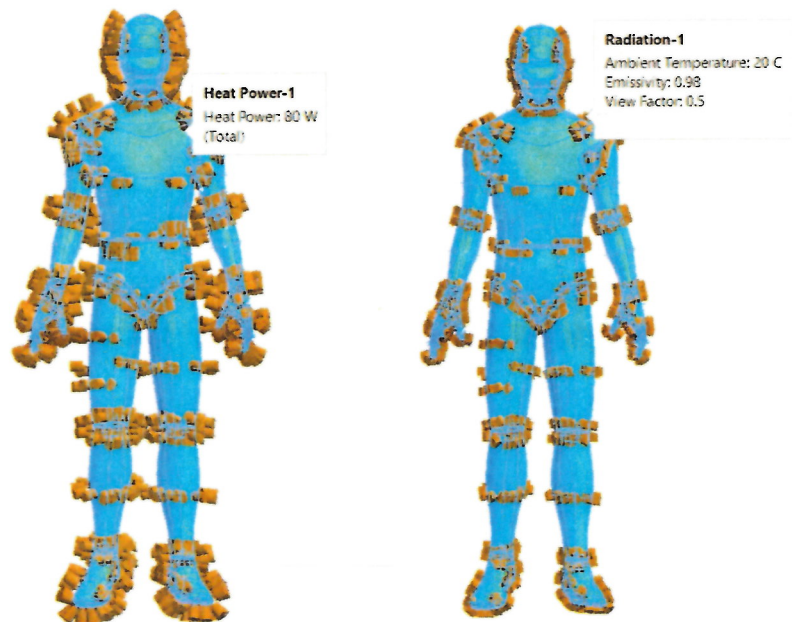


Fig. 14. Definirea surselor de căldură și a emisiei radiative

Pentru temperatura mediului ambiant, s-a definit o curbă de variație a temperaturii (fig. 15), pentru a surprinde nivelul de izolare produs de costum în diferite situații.

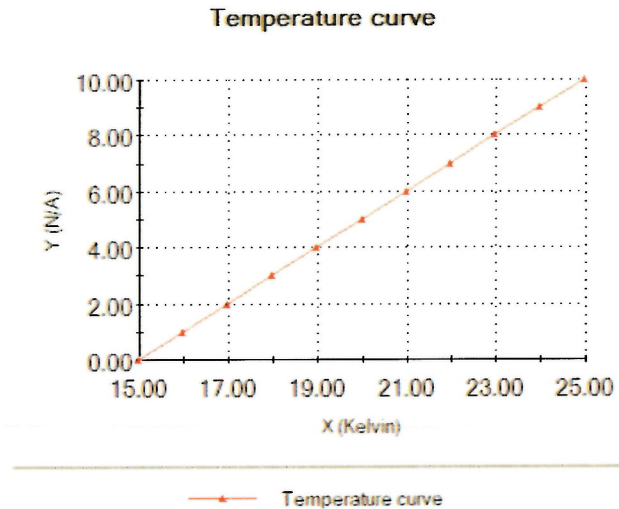


Fig. 15. Curbă de variație a temperaturii mediului ambiant

Discretizarea modelului s-a realizat folosind metoda “blended curvature-based mesh”, datorită geometriei modelului.

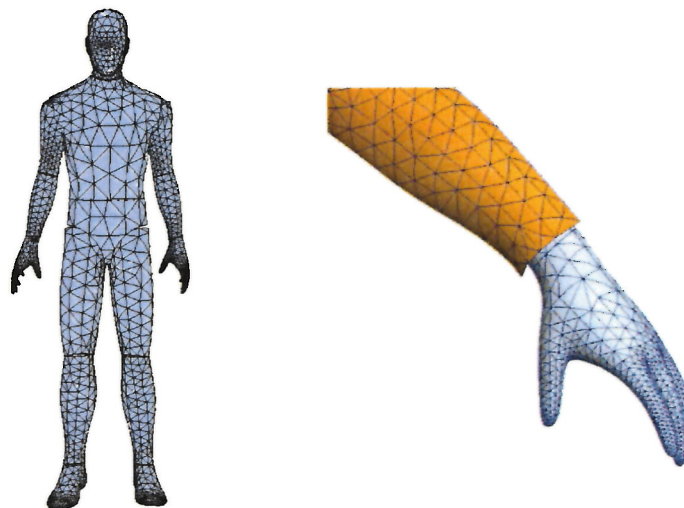


Fig 16. Modelul corpului discretizat și un detaliu (în secțiune) pentru vizualizarea celor două tipuri de structuri (mesh)

Rezultatele critice sunt prezentate în figura 17, unde s-au reprezentat doar rezultatele pentru o putere de 130 W (echivalentul unui efort moderat), și temperatură ambientală de 15-25°C. Se poate observa că pentru temperaturi ridicate și efort susținut, zonele de disconfort termic au un efect considerabil, dar pentru valori mai mici ale temperaturii exterioare, zonele de disconfort sunt menținute la un nivel agreabil.

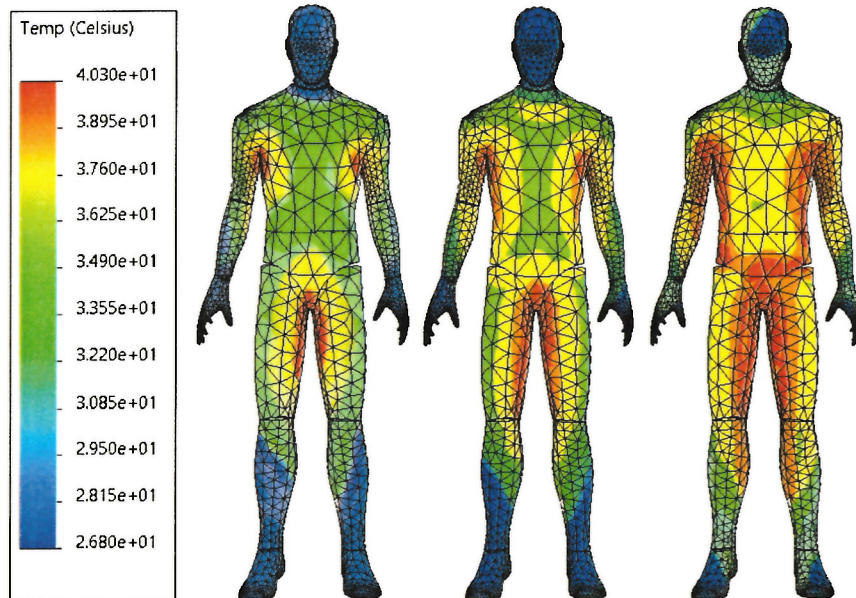


Fig. 17. Rezultate pentru un efort mediu susținut, la temperatura ambientală de 15 °C, 20 °C, respectiv 25°C

Activitatea 1.6 - 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 capacitatea de reținere a materialelor filtrant-sorbante a agenților chimici de război sub formă de vapori
- Raport de experimentare privind caracteristicile fizico-mecanice și de permeație a agenților chimici, biologici și radioactivi prin structuri multistrat inovative (pe bază de materiale filtrant-sorbante)
- Raport de experimentare privind decontaminarea catalitică și fotocatalitică a agenților chimici de război, tratamente speciale, precum și procedee de depunere a materialelor nanostructurate pe suporturi textile.
- Raport de experimentare privind caracteristicile de confort termic ale structurilor multistrat cu posibilă utilizare la realizarea produsului.
- Studiu privind modelări și simulări privind zonele de supraîncălzire locală pe timpul utilizării produsului în diferite scenarii

P1 – CCIACBRNE a participat la diseminarea rezultatelor proiectului aferente Etapei 1/2022 la o conferință științifică internațională astfel:

- Oana HOZA, Raluca GINGHINĂ, Iulian ANTONEAC, Ștefan VOICU, Adriana BRATU, Gabriela TOADER, Alice PODARU, Research on New Coatings for Military Textiles, 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://stimpex.ro/ro/research/costum-de-protectie-cbr-filtrant-sorbant-cu-stres-termic-reducus/>

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.