

## Противохимические свойства модульного защитного материала

В.В. Завьялов<sup>1</sup>, Н.В. Завьялова<sup>1</sup>, В.И. Холстов<sup>1</sup>, В.А. Ковтун<sup>1</sup>, В.К. Гореленков<sup>2</sup>,  
Г.А. Фролов<sup>3</sup>, И.В. Лягин<sup>4</sup>, Н.А. Степанов<sup>4</sup>, Е.Н. Ефременко<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение «27 Научный центр»  
Министерства обороны Российской Федерации, 111024, Российская Федерация,  
г. Москва, проезд Энтузиастов, д. 19

<sup>2</sup> ООО «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов  
и изделий», Российская Федерация, 111024, г. Москва, Перовский проезд, д. 2, стр. 1

<sup>3</sup> НИПУ стали и сплавов, Российская Федерация, 119049, г. Москва,  
Ленинский проспект, д. 4

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический  
факультет, 119234, Российская Федерация, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Поступила 21 января 2022 г. Принята к публикации 20 марта 2022 г.

Ранее нами был разработан принцип построения модульных материалов с заданными свойствами, согласно которому металлоорганические композиты, с введенными в них наноразмерных ферментных комплексов, наносятся на тканевую унифицированную платформу. Полученные композиты становятся новой платформой для гетерогенного биокатализа. Такая платформа имеет высокую стабильность и хорошую каталитическую селективность. Целью работы является изучение свойств тканевой унифицированной платформы и установления возможности придания материалам (тканям) противохимических защитных свойств. В работе проведен анализ научно-практической информации по получению композитных волокнистых материалов с каркасными волокнистыми слоями. Исследуются свойства тканевой унифицированной платформы и механизмы защитного действия за счет нанесенной на нее фермент содержащей рецептуры. В качестве тканевой унифицированной платформы, на которую наносят другие специальные модули, предложено использовать параарамидную защитную ткань (волокно «Русар»), а также другие виды тканей – смесовые арамидно-вискозные, арамиднохлопчатобумажные, арамиднополиакрилатные, метаарамид (волокно «Номекс»). Рассмотрены физические свойства и химическое строение ароматических полиамидов, возможные направления получения арамидных волокон, строение и структура арамидных волокон, механизмы химических процессов в полиинидных композициях различного состава. Определены подходы придания материалам (тканям) противохимических защитных свойств. Изучены каталитические характеристики волокнистых материалов, функционализированных фермент-полиэлектролитными комплексами, осуществляющими гидролиз фосфорорганических соединений и микотоксинов.

**Ключевые слова:** защитные композиционные материалы и ткани; специфические свойства – самоочищение (самодегазация); ферменты деструкции фосфорорганических соединений; противохимические свойства модульных материалов.

**Библиографическое описание:** Завьялов В.В., Завьялова Н.В., Холстов В.И., Ковтун В.А., Гореленков В.К., Фролов Г.А., Лягин И.В., Степанов Н.А., Ефременко Е.Н. Противохимические свойства модульного защитного материала // Вестник РХБ защиты. 2022. Т. 6. № 1. С. 12–27. <https://doi.org/10.35825/2587-5728-2021-6-1-12-27>

Для создания композиционных материалов и тканей со специальными заданными свойствами, такими как самоочищение (самодегазации), бактерицидность и вирулицидность, для изготовления защитной одежды, а также материалов для респираторов, были выбраны более десятка тканевых материалов в качестве унифицированной платформы, на которую можно нанести другие специальные модули. Основным компонентом такой платформы могут быть нити на основе мета- и параарамидов. Эти полимеры обладают сочетанием таких свойств, как прочность, износостойкость наряду с высокой термо- и огнестойкостью.

Для улучшения физико-гигиенических свойств пряжу из этих волокон возможно комбинировать с гигроскопичными волокнами хлопка, вискозы, полиакрилонитрила, полиоксадиазола, а огнестойкость можно достигать путем добавления антипиренов. Благодаря такому подходу, ткани и материалы приобретают комплексные свойства. Наилучшими по комплексу перечисленных свойств являются ткани на основе полиарамида (50 %) и огнезащищенной вискозы (50 %), а также параарамида (50 %) и огнезащищенного полиакрилонитрила (50 %). Поверхностная плотность таких тканей находится в рамках 150–175 г/м<sup>2</sup>. Кроме этого, эти ткани не горят в пламени в течение 15 с, выдерживают воздействие теплового потока 40 кВт/м<sup>2</sup> в течение 5 с без воспламенения и сохраняют целостность [1].

Согласно разработанной стратегии и принципу модульности создания современных средств защиты с заданными свойствами, позволяющими одновременно деструктировать токсичные, физиологически активные химические соединения и уничтожать патогенные микроорганизмы, предусматривается использование единой тканевой унифицированной платформы, на поверхность которой наносятся специальные модули, обеспечивающие защиту человека от различных факторов химической, биологической и физической природы [2–4].

В качестве тканевой унифицированной платформы (модуль «Ткань») – может быть использован слой параарамидной ткани (волокно «Русар») или других видов тканей – арамидно-вискозные, арамиднохлопчатобумажные, арамиднополиакрилатные, метаарамид (волокно «Номекс»). Данный слой становится подложкой для других модулей.

Другие модули как специальные химически нейтральные – «Адгезионный», «Адсорбционный» и «Абсорбционный», так и химически активные, такие как «Дезинфицирующий» («Бактерицидный» и «Вирулицидный») «Дегазирующий» («Биохимический» и «Химический»), наносятся на тканевую уни-

фицированную платформу при соблюдении определенных требований нанесения количества, последовательности, которые не позволяют нейтрализовать или вывести из рабочего состояния специфические модули и не мешают модулям осуществлять свои функции [2–4].

Свойства унифицированной тканевой платформы определяют в целом уровень самоочищения (самодегазации), бактерицидности, вирулицидности защитного материала, так как отвечают следующим основным требованиям:

1. Обуславливать и допускать возможность нанесения на унифицированную тканевую платформу дегазирующего (биохимического и химического) и бактерицидного, вирулицидного модулей.

2. Обуславливать сохранение и поддержание требуемого уровня целевых защитных характеристик остальных модулей при их нанесении на платформу, даже в случае комплексного воздействия всех поражающих факторов.

3. Не допускать взаимного воздействия друг на друга остальных защитных модулей, нанесенных на унифицированную тканевую платформу, а также снижения их защитных характеристик вследствие такого воздействия.

*Целью работы* является изучение свойств тканевой унифицированной платформы и установление возможности придания материалам (тканям) противохимических защитных свойств. Придание материалам (тканям) бактерицидных и вирулицидных свойств, изучение особенностей, характеристик, свойств бактерицидного и вирулицидного модулей и способов их нанесения на тканевую унифицированную платформу будут рассмотрены в следующей статье: «Бактерицидные свойства модульного защитного материала».

**Свойства унифицированной тканевой платформы.** Анализ научно-практической информации по созданию композитных материалов с каркасными волокнистыми слоями показал, что в настоящее время огромный интерес проявляется к мета- и параарамидам в качестве основы различных композитных волокнистых материалов [5]. Эти полимеры отличаются высокой прочностью, стойкостью к истиранию, действию органических растворителей и повышенных температур. Они чувствительны к воздействию кислот и УФ-света [6].

Для выбора материалов (тканей) унифицированной платформы, на которую будут наноситься другие модули, нами были проанализированы свойства ароматических полиамидов, волокна и существующие ткани из них.

**Ароматические полиамиды.** Известно, что ароматические полиамиды являются линейными полиамидами, которые обладают повышенной прочностью, высокими темпера-

Таблица 1 – Название волокон и страны производители (составлена авторами статьи)

| Название волокна                                                                                                               | Страны и фирмы производители                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Кевлар                                                                                                                         | Дю Пон; Торей; ИБЕ Косан; Асах и Косой (США)   |
| Тварон (аналог Кевлар)                                                                                                         | Енка (Германия), Арамид Маатшаппио (Голландия) |
| Технора (аналог Кевлар)                                                                                                        | Тэйдзун (Китай), Конекс (Япония)               |
| Конекс (аналог Фенилон)                                                                                                        | Япония                                         |
| Аренка                                                                                                                         | Енка (Голландия)                               |
| Номекс (Фенилон)                                                                                                               | Дю Пон (США)                                   |
| СВМ (синтетические высокомолекулярные волокна), Армос, Терлон, Русар, Сульфон; КИ: СВМ; Армос; Терлон СД; Терлон С; Терлон СБК | Россия                                         |
| Полисульфонамид (ПСА) Марки: «Сульфон ТИ»; Сульфон 40. ПСА-ЗИ, «Сульфон» ЗИ, волокно «Сульфон И», волокно «Сульфон Т»          | Россия                                         |

турами стеклования ( $T_g > 300^\circ\text{C}$ ) и плавления ( $T_{пл} > 300^\circ\text{C}$ ).

Температура плавления ароматических полиамидов в первую очередь определяется ориентацией фениленовых групп в цепи. Ароматические полиамиды с фениленовыми группами, соединенными преимущественно в парарасположении (СВМ, Терлон, Кевлар), являются высокоплавкими полимерами ( $T_{пл} = 500^\circ\text{C}$ ). Наличие в структуре м-фениленовых групп (Фенилон, Номекс) и, особенно, о-фениленовых групп (Амодел) приводит к снижению температуры стеклования и температуры плавления.

Параароматические полиамиды имеют высокую степень кристалличности, благодаря жесткости и симметрии цепей таких полимеров, и используются для производства таких волокон, как СВМ, Кевлар.

В поли-м-фениленизофталамиде (Фенилон, Номекс) бензольные кольца и амидные связи расположены не в одной плоскости, а почти перпендикулярно друг другу. Полиамиды с м-фениленовыми группами в цепи имеют «волнообразное» расположение фениленовых циклов. Вдоль оси, чередуясь, расположены бензольные кольца под углом 10 и 20 градусов к оси. Амидные группы расположены почти перпендикулярно плоскости бензольных колец, вращение которых обуславливает низкую симметрию ароматических материалов, незначительную упорядоченность, повышенную растворимость, пониженную температуру плавления ( $T_{пл}$ ). Температура стеклования ( $T_g$ ) метарамида (Фенилон, Номекс) равна  $270^\circ\text{C}$ . Температура их плавления ( $T_{пл}$ ) равна  $375\text{--}430^\circ\text{C}$ .

Температура стеклования ( $T_g$ ) парарамида (СВМ, Армос, Кевлар) равна  $290^\circ\text{C}$ , а температура плавления ( $T_{пл}$ ) –  $470^\circ\text{C}$ .

В поли-м-фениленизофталамиде бензольные кольца расположены не вдоль главной оси макромолекулы, а образуют с ней пооче-

редно угол в 5 или 10 градусов. Водородные связи здесь также попеременно расположены по обе стороны главной оси. Вследствие этого макромолекула имеет низкую симметрию, что, в свою очередь, приводит к пониженной, по сравнению с пара-арамидами, температуре плавления. В поли-п-бензомиде ароматические циклы расположены вдоль оси макромолекулы ступенькой, а водородные связи – перпендикулярно циклам. Дипольные моменты направлены все в одну сторону.

В случае поли-п-фенилентерефталанида ароматические циклы также расположены ступенчато, однако дипольные моменты и водородные связи направлены поочередно в противоположные стороны. Это приводит к большей симметрии макромолекулы и повышению температуры плавления до  $600^\circ\text{C}$ .

**Волокна из ароматических полиамидов.** Ароматические полиамиды являются типичными волокнообразующими термопластами со специфической структурой полимерных цепей, причем для параамидов характерно образование в растворах лиотропной жидкокристаллической структуры (волокна СВМ, Кевлар 49).

Разработан большой ассортимент волокон из ароматических полиамидов. В России получены и производятся волокна СВМ, Армос, Терлон СД (и его марки), Русар, Фенилон, Сульфон-Т и др. За рубежом производятся: Кевлар 29, Кевлар 49 (и др. его марки), Номекс, Тварон HD (и др. марки), Технора НМ (и др. марки), Аренка 900 (и др. марки), Конекс. В таблице 1 приведены названия и страны производителей волокон.

**Арамидные волокна.** Для получения твердых арамидных волокон при прядении из раствора используют выпаривание растворителя или экстрагирование в зависимости от способа удаления растворителя процесс называют сухим или мокрым прядением. В процессе сухого прядения растворитель выпаривают. Мокрое прядение основано на том, что раствор

Таблица 2 – Примеры переплетения материалов арамидных волокон [6]

| Тип | Число нитей, см <sup>-1</sup> (текс) | Переплетение | Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup> | Толщина, мкм | Прочность основа/уток, Н/см |
|-----|--------------------------------------|--------------|-------------------------------------------|--------------|-----------------------------|
| 120 | 34(21,6) × 34(21,6)                  | полотно      | 61,0                                      | 114,0        | 438,0/438,                  |
| 143 | 100(42,2) × 20(21,6)                 | саржа (3/1)  | 190,0                                     | 234,0        | 2277/219                    |
| 181 | 50(42,2) × 50(42,2)                  | сатин        | 170,0                                     | 228,0        | 1226/1226                   |
| 243 | 38(126,6) × 18(42,2)                 | саржа (3/1)  | 227,0                                     | 330,0        | 2627/525                    |
| 281 | 17(126,6) × 17(126,6)                | полотно      | 170,0                                     | 254,0        | 1138/1138                   |
| 285 | 17(157,7) × 17(157,7)                | саржа (3/1)  | 170,0                                     | 254,0        | 1138/1138                   |
| 328 | 17(157,7) × 17(157,7)                | полотно      | 231,0                                     | 330,0        | 1226/1226                   |

полимера ekstrудируют в виде волокон в коагуляционную ванну и протягивают их через нее.

При мокром прядении используются разливные системы полимер-растворитель. Фенилон (либо Номекс) легко растворяется в диметилацетамиде, содержащем 5 % LiCl, образуя раствор с концентрацией до 20 % масс. В растворителе суспензию выдерживают при температуре 20 °С в течение 5–6 суток. Волокна Кевлар ekstrудируются из жидкокристаллического (лиотропного) волокнообразующего раствора полимера в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Волокна Русар ekstrудируются из жидкокристаллических волокнообразующих растворов в амидных растворителях. В качестве коагулирующих растворов для волокон Фенилон и Номекс используют воду из смеси 5–15 % диметилацетамида с 5 % водный NaOH, для волокон Кевлар – водный раствор 5–15 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Все перечисленные методы плохо подходят для одновременной функционализации этих волокон с ферментными препаратами. Условия при низких значениях pH будут неприемлемыми для спиртозелей и большинства гидрозелей металлсодержащих наночастиц. В то же время условия при щелочных значениях pH, при мокром прядении, а также вариант с высушиванием могут позволить достичь положительных результатов.

Строение и структура арамидных волокон наиболее полно описываются микрофибрилярной моделью [7]. Согласно этой модели, волокно состоит из несущих структурных единиц (микрофибрил и их агрегатов) и межфибрилярной анизотропной среды (микроматрицы). Удержание воды (4–6 %) происходит в дефектах и аморфных областях (т.е. межфибрилярном пространстве) за счет ад(б)сорбции химически доступными амидными группами. При этом вода находится в диффузионном и капиллярно-конденсированном состояниях и равномерно распределена по волокну. Тем самым, модифицирующие добавки, обладающие высоким сродством к амидным группам (например, белки или отрицательно заряженные

наночастицы), могут в какой-то мере связываться с такими аморфными областями.

**Химическое строение ароматических полиамидов.** В волокнах Терлон и Кевлар 149 элементарное звено полимерной цепи содержит два фениленовых кольца, у одного из которых в пароположении две карбокси группы, у другого – две амидных группы. Оба полузвена соединены ковалентной связью через атомы азота и углерода.

В волокнах СВМ и Армос одно из полузвеньев имеет карбоксильные группы в метаположении. Волокно Кевлар 29 в одном из полузвеньев имеется амидные группы в метаположении. Волокна Фенилон, Номекс в обоих полузвеньях содержит амидные и карбоксильные группы в метаположениях.

Волокно РАСМ в одном полузвене имеет амидную группу в метаположении, второе полузвено имеет карбоксильные группы в ортоположении.

Полиамидгидразид в одном из полузвеньев имеет амидную группу и в пароположении карбоксильную группу с присоединенной гидразидной группой.

**Структура и свойства тканей ароматических полиамидов.** С использованием арамидных волокон выпускаются материалы в виде равнопрочных тканей сатинового (181) и полотняного (120, 220, 281, 285, 328) переплетения (таблица 2).

В таблице 3 приведены характеристики однослойных тканей из арамидных волокон. Большинство таких тканей изготавливают из толстых волокон (127–157 мг/м). Толщина этих тканей составляет 250–330 мкм. Самый тонкий материал типа 120 (толщиной 114 мкм) производится из волокон 21,6 мг/м с полотняным переплетением и плотностью 60 г/м<sup>2</sup>. Впрочем, изменение типа плетения позволяет увеличить и поверхностную площадь, и толщину конечного материала (таблица 3). Сравнительные характеристики различных природных, искусственных и синтетических волокнистых материалов представлены в таблицах 4 и 5.

**Таблица 3 – Свойства однослойных тканей и их арамидных волокон СВМ [8]**

| Структура ткани                  | Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup> | Толщина, мм | Прочность основа/уток, Н/5см | Относительное удлинение, % основа/уток |
|----------------------------------|-------------------------------------------|-------------|------------------------------|----------------------------------------|
| Сатин 8/3, 14,3 текс, арт. 56313 | 88,0                                      | 0,25        | ≥2350/≥1960                  | ≤7,0/≤8,0                              |
| Сатин 8/3, 29,4 текс             | 158,0                                     | 0,38        | ≥4415/≥4415                  | ≤7,0/≤8,0                              |
| Саржа 2/2, 29,4 текс             | 155,0                                     | 0,27        | ≥3920/≥3920                  | ≤12,0/≤10,0                            |
| Т-39 (СВМ 60 %+ ВМП-500, 40 %)   | 240,0                                     | 0,35        | ≥9810/≥590                   | -/-                                    |
| Сатин 5/3, полутораслойный       | 190,0                                     | 0,26        | ≥7850/≥1960                  | -/-                                    |

**Таблица 4 – Сравнительные свойства волокон разного происхождения [6, 8]**

| Тип волокна                      | Плотность полимера в волокне, г/см <sup>2</sup> | Диаметр филамента, мкм | Прочность, МПа | Относительное удлинение, % | Влагопоглощение, %/КИ                     |
|----------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------|----------------|----------------------------|-------------------------------------------|
| Природные (натуральные)          |                                                 |                        |                |                            |                                           |
| Сизаль                           | 1,45                                            | 100–300                | 530–630        | 3,6–5,2                    |                                           |
| Банановое                        | 1,35                                            | 50,0–250,0             | 110–790        | 2,4–3,6                    |                                           |
| Кокосовое                        | 1,15                                            | 100–450                | 1100,0–1750,0  | 17,0–47,0                  |                                           |
| Джут                             | –                                               | –                      | 405,0          | 0,7–1,8                    |                                           |
| Натуральная шерсть               | 1,32                                            | 16–63                  | 150,0–250,0    | 10,0–15 (28–48)            | 14,0                                      |
| Лен                              | 1,50                                            | 15,0(40,0–85,0)        | 440,0–700,0    | 4,5–6,0                    |                                           |
| Хлопок                           | 1,52–1,54                                       | 20,0–25,0              | 260,0–600,0    | 6,0–10                     | 7,5                                       |
| Искусственные                    |                                                 |                        |                |                            |                                           |
| ГЦ (вискозная нить)              | 1,5                                             | –                      | 680,0          | 15,0(14,0–21,0)            | 12,0                                      |
| Древесное                        | 1,52                                            | 8,0–12,0               | 450,0–650,0    | –                          |                                           |
| Синтетические полимерные         |                                                 |                        |                |                            |                                           |
| ПЭ                               | 0,92                                            | –                      | 450,0–800,0    | 30,0–85,0                  | –                                         |
| ПП                               | 0,91                                            | –                      | 500,0–3400,0   | 30,0                       | –                                         |
| ПЭТФ*                            | 1,26–1,38                                       | 20,0–23,0              | 600,0–1000,0   | 13,0–15,0                  | 0,35                                      |
| Капрон<br>Найлон 924             | 1,14                                            | 25,0                   | 800,0–850,0    | 14,0–15,0                  | 4,5                                       |
| Сульфон-Т                        | 1,20                                            | –                      | 800,0–850,0    | 16,0–18,0                  | –                                         |
| Винол                            | 1,32                                            | –                      | 1200,0–1650,0  | 3,0–5,0                    | 3,0–3,5                                   |
| Винилон, Куранол, Мулон          | 1,32                                            | –                      | 800,0–1300,0   | 5,5–13,0                   | 4,5–5,0/<br>КИ19-22                       |
| Оксалон                          | 1,44                                            | –                      | 700,0–1000,0   | 4,0–7,0                    | 2,3–2,5/<br>КИ22,0-25,0<br>Тс=320,0-350,0 |
| Арамид                           | –                                               | –                      | 800,0–850,0    | 6,0–8,0                    | –                                         |
| Синтетические высокомолекулярные |                                                 |                        |                |                            |                                           |
| ПЭ СВМ*                          | 0,977                                           | –                      | 3800,0–4000,0  | 2,5                        | –                                         |
| Терлон                           | 1,43                                            | –                      | 3600,0–3800,0  | 1,0-2,5                    | 2,0                                       |
| Армос                            | 1,44                                            | –                      | 4500,0–5000,0  | 4,0                        | –                                         |
| СВМ                              | 1,44                                            | –                      | 3800,0–4200,0  | 3,0–4,0                    | 6,0                                       |
| Аренка                           | 1,45                                            | –                      | 3300,0–3600,0  | 2,7–3,5                    | –                                         |

Продолжение таблицы 4

| Тип волокна                                                                                                                       | Плотность полимера в волокне, г/см <sup>2</sup> | Диаметр филамента, мкм | Прочность, МПа | Относительное удлинение, % | Влагопоглощение, %/КИ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------|----------------|----------------------------|-----------------------|
| Винивлон                                                                                                                          | 1,43                                            | –                      | 2400,0–2600,0  | 4,0–8,0                    | 4,0                   |
| Х-500-Полиамидгидразид                                                                                                            | 1,46-1,47                                       | –                      | 2000,0–2400,0  | 3,0–4,0                    | –                     |
| ВМН-88                                                                                                                            | 1,46                                            | –                      | 3700,0–4500,0  | 2,9                        | –                     |
| ПФБТ* Поли-<br>п-фениленбензоби-<br>стиазол                                                                                       | 1,58                                            | –                      | 2700,0–3200,0  | 0,9                        | –                     |
| Кевлар 49                                                                                                                         | 1,44                                            | –                      | 3700,0–400,0   | 1,9–2,3                    | 2,0                   |
| Кевлар 149                                                                                                                        | 1,47                                            | –                      | 3800,0–4200,0  | 2,0–4,0                    | –                     |
| Примечание:<br>*ПЭТФ – Полиэтилентерефталат; ПЭ СВМ – сверхвысокомолекулярный полиэтилен;<br>ПФБТ – Поли-п-фениленбензобистиазол. |                                                 |                        |                |                            |                       |

Необходимо отметить особый вид арамидных полимеров: полиимидов и полиамидоимидов. Они получают в ходе полимеризации ароматических диаминов или диизоцианитов с три- или тетракарбоновыми ароматическими кислотами, за которой следует внутримолекулярная циклизация с образованием гетероциклов (имидов) вдоль полимерной цепи.

Таким образом, полиимиды состоят из чередующихся ароматических и гетероциклических групп, т.е. являются полигетероариленами. Такая химическая природа приводит к тому, что полимерная цепь становится более жесткой, но может ветвиться с образованием трёхмерной (сетчатой) структуры. Эта сетчатая структура может быть значительно расширена различными техническими приёмами при синтезе полиимидов или их постсинтетической модификации.

К числу минусов можно отнести то, что такие полимеры становятся более чувствительными к воздействию щелочей. С другой стороны, существенно расширяется потенциал для дополнительных химических модификаций этих полимеров, например, введением объемных обрамляющих групп (так называемые кардовые полиимиды).

**Свойства полиамидов.** Так как полиамиды являются циклоцепными полимерами, состоящими из чередующихся ароматических и гетероциклических групп, то и показатели предельной тепло- и термостойкости у них имеют значения, характерные как для полигетероариленов, так и для циклоцепных полимеров. Высокая термостойкость (химическая устойчивость при нагреве) полиимидов обусловлена стабилизацией структуры и упрочнением связей за счет эффектов сопряжения благодаря наличию не поделенной электронной пары у гетероатома в цикле (у азота) и атомов с

высокой электроотрицательностью (кислород в карбонильных группах).

Кроме того высокая теплостойкость полиимидов связана с циклоцепным строением макромолекул и межмолекулярным взаимодействием.

Теплостойкость сетчатых полиамидов может превышать теплостойкость линейных полиимидов и термопластичных имидопластов. Технологичность (способность к переработке) полиимидов может быть повышена введением в цепь «шарнирных» атомов и групп (использованием соответствующих кислотных и аминных мономеров) повышающих гибкость макромолекул, использованием принципа разноразветвленности (сополиимиды, полиамидоимиды, полиэфиоимиды), что снижает температуры размягчения и повышает растворимость, благодаря введению объемных обрамляющих групп.

На основе полиимидов разработан весь традиционный ассортимент полимерных материалов (связующие, наполненные композиции, в том числе с использованием непрерывных высокопрочных волокон и текстильных форм из них).

Для изготовления различных типов составов полиимидов обычно используют циклические полифункциональные кислоты, ангидриды и сложные эфиры кислот, амины. Полиамиды получают взаимодействием хлорангидридов ароматических трикарбоновых кислот с диаминными или ангидридов ароматических трикарбоновых кислот с диизоцианитами.

Волокна из полиамидов, полученные реакцией тканевой матрицы и изоцианитов (непрерывные волокна) Кермель 201 и другие марки имели плотность 1,34–1,39 г/см<sup>2</sup>. Волокна КИ-32, штапельные волокна Кермель 234 были получены продавливанием 15 % раствора полиамидов через фильтры с последующей химиче-

**Таблица 5 – Общая характеристика тканевых материалов, отобранных в качестве тканевой унифицированной платформы (модуль «Ткань») (составлена авторами статьи)**

| № образца | Наименование материала                                    | Артикул | Окраска               | Переплетение     | Строение нити               | Плотность нити          | Плотность нити на единицу поверхности | Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup> |
|-----------|-----------------------------------------------------------|---------|-----------------------|------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1         | Вискоза 100 %                                             | –       | Хаки                  | Саржа            | Пряжа                       | –                       | 30,0/25,0                             | 75,0                                      |
| 2         | Вискоза 100 %                                             | –       | Черная                | Саржа            | Пряжа                       | –                       | 24,0/20,0                             | 230,0                                     |
| 3         | Шелк 100 %                                                | –       | Изумрудная            | Саржа            | Пряжа                       | –                       | 26,0/24,0                             | 60,0                                      |
| 4         | Шелк 100 %                                                | –       | Черная                | Саржа            | Пряжа                       | –                       | 30,0/25,0                             | 95,0                                      |
| 5         | Метаарамид (Номекс) 100 %                                 | –       | Морская волна         | Саржа 1/2        | Пряжа                       | 15,0 ×2 текс.           | 26,0/24,0                             | 220,0                                     |
| 6         | Параарамид (Русар) 100 %                                  | –       | Суровая (без окраски) | Саржа 1/2        | Пряжа                       | 15,0 ×2 текс.           | –                                     | 260,0                                     |
| 7         | Метаарамид 95 %<br>Параарамид 5 %                         | –       | Ярко-синяя            | Саржа 1/2        | Пряжа                       | 16,7 ×2 текс.           | 30,0/24,0                             | 190,0                                     |
| 8         | Полиамидоимид 50 %                                        | –       | Серя                  | Рипстоп, полотно | Пряжа                       | 18,0 ×2 текс.           | 26,0/26,0                             | 175,0                                     |
| 9         | Метаарамид 60 %<br>Параарамид 40 %                        | –       | Камуфляжная           | Полотно          | Пряжа, комбинированная нить | –                       | –                                     | 190,0                                     |
| 10        | Параарамид 40 %<br>Хлопок 60%                             | 5413    | Зеленая               | Саржа 1/2        | Пряжа, комбинированная нить | 14,3 текс. № 50/1       | –                                     | 200,0                                     |
| 11        | Параарамид 50 %<br>Арселон 50 %                           | 5356    | Камуфляжная           | Саржа 1/2        | Комбинированная нить, пряжа | 29,4 текс. 29 текс.     | –                                     | 250,0                                     |
| 12        | Параарамид 50 %<br>Модифицированные полиакрилонитрил 50 % | –       | Хаки                  | Саржа 1/2        | Комбинированная нить, пряжа | 2 текс. 14,3×16,7 текс. | 24,0/20,0                             | 145,0                                     |

ской имидизацией в течение 24 ч и сушкой при 150 °С.

**Тканевая унифицированная платформа.** Для проведения исследований по изучению свойств тканевой унифицированной платформы (модуль «Ткань») были отобраны 12 тканевых материалов и определены их характеристики такие как: обработка тканевых материалов на окраску; определение особенностей строения и структуры переплетения; строение нитей; плотность нитей по основе и утку в тканях; поверхностная плотность тканей, гигроскопичность, паропроницаемость. Общая характеристика отобранных тканевых материалов в качестве унифицированной платформы (модуль «Ткань») представлена в таблице 5.

При исследовании отобранных тканей установлено, что окраска тканей была проведена в основном не яркими защитными оттенками, переплетение в основном саржевое. Плотность нитей на 1 см по основе и утку отличается не существенно. По основе от 24 до 30. А по утку – от 20 до 26. Поверхностная плот-

ность шелковых и вискозных тканей от 60 до 230 г/м<sup>2</sup>. Поверхностная плотность арамидных, полиамидоимидных и смесовых тканей на их основе составляет 145 (для материалов из 50 % параарамида с модифицированным полиакрилонитрилом) до 260 г/м<sup>2</sup> (для материала Русар из 100 % параарамида), и медианное значение составляло 195 г/м<sup>2</sup>. Строение нитей – пряжа, или комбинированные.

Анализ показал, что наименьшей гигроскопичностью обладает чистый параарамид (1 %), а наибольшей – материал чистый метаарамид (Номекс 6 %). Этот показатель может быть несколько увеличен за счет добавления более гидрофильных волокон, например, целлюлозы. В результате для материала из 40 % параарамида с хлопковым волокном гигроскопичность составила 6,8 %, что было несколько меньше, чем для чистого хлопка (7,5 %). Одновременно с увеличением гигроскопичности увеличилась и паропроницаемость у данного материала и была максимальной среди всех исследованных образцов (592 г/м<sup>2</sup>×сут), так, что она оказалась

даже больше, чем в случае чистой вискозы (таблица 5). Хотя 100 % арамидные материалы по паропроницаемости были примерно на одном уровне как в сравнении между собой, так и в сравнении с вискозой, введенной в материал полиакрилонитрила и особенно арселона (полифенилен-1,3,4-оксадиазола) значительно снижало данный показатель (на 22–36 %).

Таким образом, функционизация таких волокнистых материалов сама по себе может оказывать существенное влияние на физико-химические характеристики. Проведенный анализ свойств отобранных тканей в качестве унифицированной платформы позволил нам выделить защитную ткань параарамидная (волокно «Русар») и другие виды тканей такие как: смесовые арамидновискозовые, арамиднохлочатобумажные, арамиднополиакрилатные, метаарамид (волокно «Номекс»), в качестве модуля, который классифицируются как модуль «Ткань».

Придание материалам (тканям) противохимических свойств. Для придания параарамидной (волокно «Русар») ткани, смесовым материалам (тканям): арамидновискозным арамиднохлочатобумажным, арамиднополиакрилатным, а также метаарамидной ткани (волокно «Номекс») противохимических свойств на них наносится (пропитывается) сперва модуль «Адгезионный» он же «Абсорбционный», который представляет собой слой карбоксилатов металлов, в котором в качестве неполярной части молекулы используется природная карбоновая кислота с высоким гидрофобным взаимодействием, а в качестве металлов - алюминий, железо, стронций, барий, медь, марганец, никель, кобальт и цинк. Выбор конкретного карбоксилата металла будет обусловлен его адгезионными и абсорбционными свойствами и задачами, которые будут выполнять эти металлы. «Адгезионный» модуль является универсальным абсорбентом для паров летучих органических веществ, он повышает адгезионное крепление на поверхности ткани (подложки) других агентов. Модуль функционально отвечает также за захват и удерживание молекул фосфорорганических соединений.

После высушивания обработанной ткани, для придания материалам противохимических свойств, на модуль «Ткань», наносят модуль «Химический», слой капсул жидких химически активных компонентов, например алкоголятов металлов, представляющих из себя раствор этилата калия и изопропилата калия в этиловом или изопропиловом спирте соответственно, который заключен в капсулы из поликапролактона или высокомолекулярного полиэтиленгликоля. Этот модуль осуществляет первичную химическую нейтрализацию химических поражающих агентов. А далее наносят

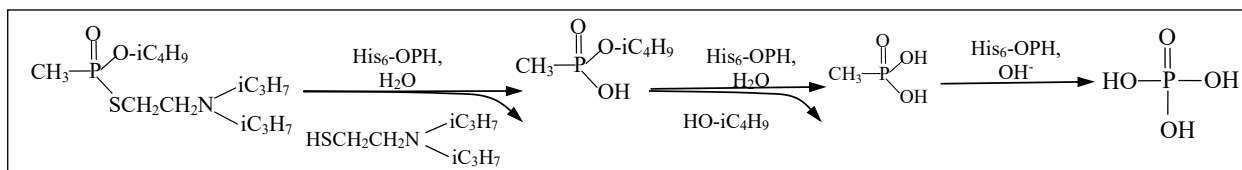
модуль «Биохимический» или «Самодегазирующийся» (самоочищающийся), состоящий из капсул наноразмерных аминокислотных и ферментных комплексов, в присутствии которых проходит каталитический гидролиз токсичных химикатов. Модуль обеспечивает полную дегазацию химических поражающих агентов посредством их разложения до нетоксичных неорганических продуктов.

Наноразмерный ферментативный комплекс, модуль «Биохимический» или «Самодегазирующийся» (самоочищающийся), содержит в своем составе гексагистидин-содержащую органофосфатгидролазу, карбоксипептидазу А, лактоназы, входящие в состав фермент-полиэлектролитного комплекса  $\text{His}_6\text{-ОРН/ПГК}_{50}$ .

Ранее было установлено при изучении ферментативного гидролиза фосфорорганических соединений (ФОС), что высокоэффективный катализ обеспечивает фермент гексагистидин-содержащая органофосфатгидролаза ( $\text{His}_6\text{-ОРН}$ ) [9–11]. Показано, что не только высокотоксичные ФОС (ви-икс), но и продукты их деструкции, а также метилфосфоновая кислота и ее эфиры подвергаются полной деградации с образованием ортофосфорной кислоты, которая образуется только при расщеплении С–Р связи между атомом фосфора и метильным радикалом в молекуле метилфосфоновой кислоты. При этом необходимо отметить, что использованные в исследовании ви-икс и метилфосфоновая кислота перед началом экспериментов были подвергнуты тщательной проверке на наличие примесей. Установлено, что ортофосфорная кислота исходно при этом обнаружена не была [10].

Проведенные исследования и полученные результаты позволили авторам разработать общую схему реакции гидролиза вещества ви-икс под действием фермента  $\text{His}_6\text{-ОРН}$ . Общая схема ферментативного гидролиза ви-икс с разрушением С–Р связи и образованием ортофосфорной кислоты, под воздействием  $\text{His}_6\text{-ОРН}$  представлена на рисунке 1.

Далее этими же авторами был разработан ферментосодержащий материал, предназначенный для использования в составе средств индивидуальной защиты от фосфорорганических отравляющих веществ. Было показано, что действие данного материала основано на одновременной абсорбции и детоксификации (гидролизе) фосфорорганических веществ под действием иммобилизованного на сорбенте (на основе акрилата) фермента  $\text{His}_6\text{-ОРН}$  [12]. Впоследствии авторы провели исследования и подтвердили механизм защитного действия ферментсодержащих материалов, при нанесении на них вещества ви-икс.



**Рисунок 1 – Общая схема ферментативного гидролиза ви-икс с разрушением С–Р связи под действием His<sub>6</sub>-ОРН (схема авторов)**

Таким образом, было установлено, что фермент His<sub>6</sub>-ОРН, являющийся основой ферментсодержащей рецептуры, нанесенной на защитный материал, способен катализировать расщепление как Р–S и Р–О, Р–F и Р–CN связей, так и С–Р связи, и способен осуществлять деградацию высокотоксичных фосфорорганических отравляющих веществ и первичных продуктов их гидролиза, до образования ортофосфорной кислоты - неорганического соединения, т.е. проводить минерализацию фосфорорганических токсичных химикатов [13–15].

Было установлено, что ферментативный гидролиз ви-икс, под действием органофосфатгидролазы, является наиболее трудноосуществимым, поэтому стали считать данное токсическое вещество «тест-веществом» по ферментативному гидролизу фосфорорганических соединений так же, как иприт, который давно является «тест-веществом» по проникновению через защитные материалы [13].

**Каталитические характеристики волокон и волокнистых материалов, функционализированных фермент-полиэлектролитным комплексом.** В предварительных исследованиях по изучению воздействия, волокнистых материалов на активность самого фермента гексагистидин-содержащей органофосфатгидролазы, катализирующей гидролиз фосфорорганических нейротоксинов и микотоксинов была определена остаточная активность сорбированного фермента в 38 композитных материалах.

Средняя активность изученных образцов находилась на уровне 60–80 % от теоретически возможной, исходя из наноси-

мого количества. При этом ряд волокнистых материалов приводил к существенной и даже полной инактивации нанесенного фермента, некоторые материалы демонстрировали 80 % и более сохранность активности, и, следовательно, могут представлять интерес для их дальнейшей функционализации данным ферментом. Кроме того, было исследовано как влияние pH, так и влияние выдерживания функционализированных материалов в течение 113 суток при 8 оС на сохранение активности фермента, а также влияние многократного использования функционализированных волокнистых материалов. Эксперименты показали, что максимальный уровень активности нанесенного фермента наблюдался при pH 7–7,5. Отсутствие ковалентной сшивки His<sub>6</sub>-ОРН с волокнистым материалом влияло на быстрое вымывание фермента из него. Остаточная активность на втором и последующем цикле составляла менее 10% от той, что наблюдалась на первом цикле использования. При хранении образцов волокнистых материалов, функционализированных His<sub>6</sub>-ОРН, остаточная активность была в диапазоне от 65 до 13 %.

Как уже отмечалось выше, на основании полученных результатов с очищенным ферментом His<sub>6</sub>-ОРН, были отобраны волокнистые материалы под шифром № 2.1, 5.4 и 5.5, для их дальнейшей функционализации фермент-полиэлектролитным комплексом His<sub>6</sub>-ОРН/ПГК<sub>50</sub> с блок-сополимером полиэтиленгликоля с полиглутаминовой кислотой (ПГК<sub>50</sub>), разработанным в работе [16], и проведения гидролиза

**Таблица 6 – Характеристики волокнистых материалов отобранных для их функционализации фермент-полиэлектролитным комплексом His<sub>6</sub>-ОРН/ПГК<sub>50</sub> [6, 8]**

| Шифр материала | Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup> | Гидрофильность или гидрофобность        | Гигроскопичность масс. % | Волокно-поглощение масс. % | Паропроницаемость г/(м <sup>2</sup> ·24 ч) г/(м <sup>2</sup> ·ч) | Предел прочности, Н/см |
|----------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------|
| 2.1            | 380                                       | Гидрофильность средняя                  | 10,0                     | 400,0                      | 47,0/2,0...22,0                                                  | 164,0<br>200,0         |
| 5.4            | 35,0                                      | Гидрофобный с гидрофильными включениями | 2,8                      | 83,1                       | 367,0/24,0...30,0                                                | н/д                    |
| 5.5            | 55,0                                      | Гидрофобный с гидрофильными включениями | 4,4                      | 75,1                       | н/д                                                              | н/д                    |

**Таблица 7 – Каталитические характеристики фермент-полиэлектролитных комплексов His<sub>6</sub>-ОРН/ПГК<sub>50</sub> в составе функционализированных материалов № 2.1, 5.4 и 5.5, исследованные в реакциях гидролиза параоксона в 0,1 М карбонатном буфере (рН 10,5) (составлена авторами статьи)**

| Шифр материала | V <sub>max</sub> , мкМ/с | K <sub>m</sub> , мкМ | V <sub>max</sub> /K <sub>m</sub> 10 <sup>3</sup> с <sup>-1</sup> |
|----------------|--------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------------|
| 2.1            | 1,97 ± 0,25              | 324 ± 1,08           | 6,08 ± 2,80                                                      |
| 5.4            | 2,51 ± 0,09              | 585 ± 48,0           | 4,29 ± 0,51                                                      |
| 5.5            | 2,22 ± 0,23              | 343 ± 94,0           | 6,47 ± 2,44                                                      |

**Таблица 8 – Каталитические характеристики волокнистых материалов № 2.1, 5.4 и 5.5, функционализированных фермент-полиэлектролитным комплексом термолизин/ПГК<sub>50</sub> или His<sub>6</sub>-ОРН/ПГК<sub>50</sub> в реакциях гидролиза микотоксинов в 50 мМ фосфатном буфере (рН 7,5) (составлена авторами статьи)**

| Ферментный комплекс                     | № образца ткани | V <sub>max</sub> , мг/л/с | K <sub>m</sub> , мг/л | V <sub>max</sub> /K <sub>m</sub> , с <sup>-1</sup> |
|-----------------------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------|
| Зеараленон                              |                 |                           |                       |                                                    |
| Термолизин/ПГК <sub>50</sub>            | 2.1             | 11,01 ± 1,61              | 1131 ± 79             | 9,7 ± 2,1                                          |
| Термолизин/ПГК <sub>50</sub>            | 5.4             | 9,85 ± 0,97               | 1108 ± 126            | 8,9 ± 1,9                                          |
| Термолизин/ПГК <sub>50</sub>            | 5.5             | 10,50 ± 0,72              | 1098 ± 86             | 9,6 ± 1,4                                          |
| Охратоксин                              |                 |                           |                       |                                                    |
| Термолизин/ПГК <sub>50</sub>            | 2.1             | 5,92 ± 1,32               | 489 ± 82              | 12,1 ± 4,7                                         |
| Термолизин/ПГК <sub>50</sub>            | 5.4             | 6,27 ± 1,47               | 495 ± 62              | 12,7 ± 4,6                                         |
| Термолизин/ПГК <sub>50</sub>            | 5.5             | 6,26 ± 1,27               | 492 ± 44              | 12,7 ± 3,7                                         |
| Стеригматоцистин                        |                 |                           |                       |                                                    |
| His <sub>6</sub> -ОРН/ПГК <sub>50</sub> | 2.1             | 1,70 ± 0,13               | 86,8 ± 9,5            | 19,6 ± 3,6                                         |
| His <sub>6</sub> -ОРН/ПГК <sub>50</sub> | 5.4             | 2,35 ± 0,24               | 84,8 ± 13,1           | 27,7 ± 7,1                                         |
| His <sub>6</sub> -ОРН/ПГК <sub>50</sub> | 5.5             | 1,95 ± 0,05               | 72,2 ± 4,0            | 27,0 ± 2,2                                         |

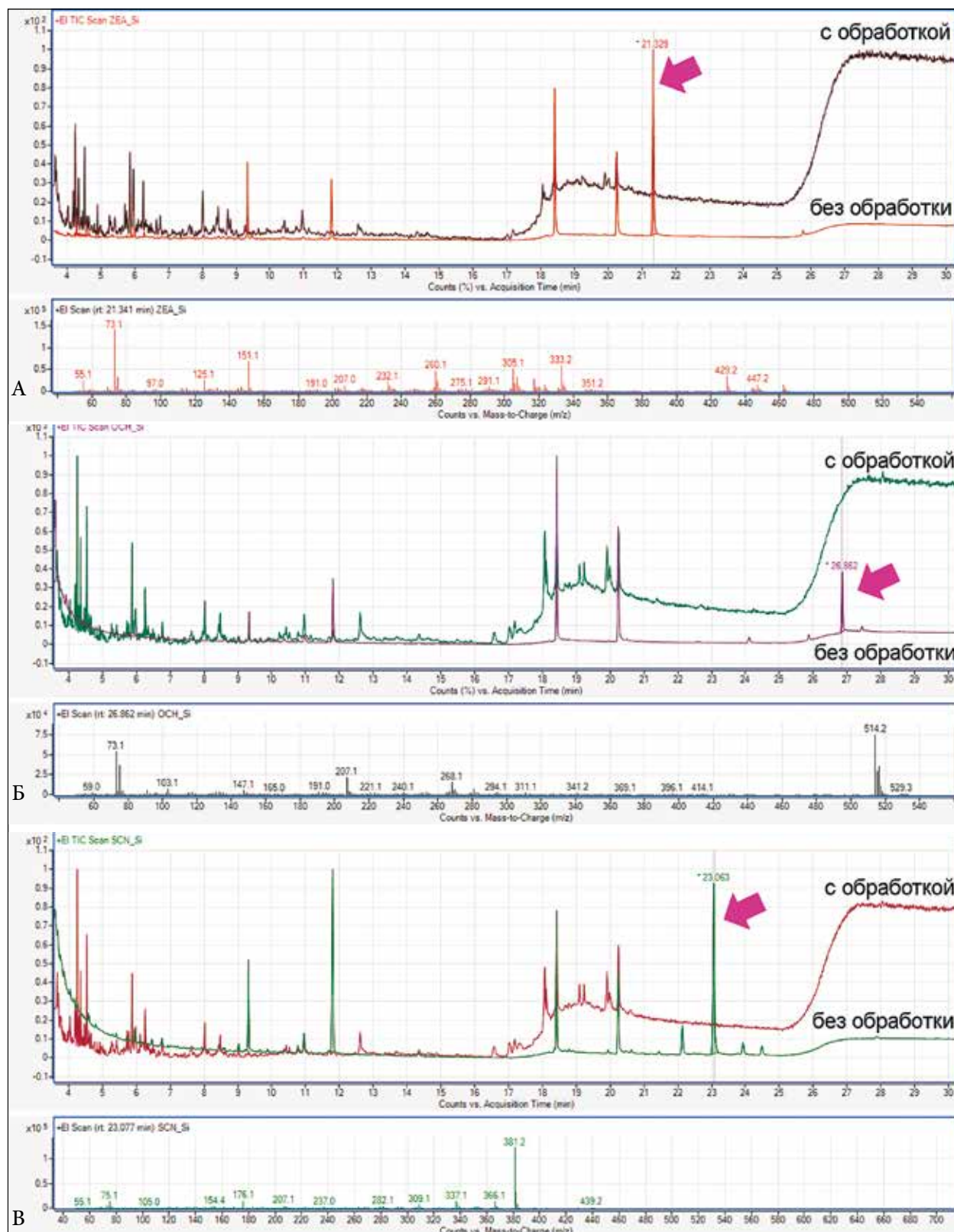
фосфорорганических соединений и токсинов. Характеристики волокнистых материалов, отобранных для исследования, представлены в таблице 6. Необходимо отметить, что все отобранные волокнистые материалы, положительно проявившие себя, с точки зрения максимизации ферментативной активности, содержат в своём составе вискозное волокно в различных пропорциях.

Одной из причин такого проявления может быть большое количество сульфидных групп в вискозе.

**Каталитические характеристики волокнистых материалов, функционализированных ферментными наночастицами, осуществляющих гидролиз фосфорорганических соединений и микотоксинов.** Для дальнейших исследований материалы под шифром № 2.1, 5.4 и 5.5, были функционализированы фермент-полиэлектролитным комплексом His<sub>6</sub>-ОРН/ПГК<sub>50</sub>, после чего определены их каталитические характеристики в реакции гидролиза токсичного фосфорорганического соединения – параоксона. Зависимости каталитических характеристик полученных

материалов, проявляемых ими в реакциях гидролиза параоксона, от типа волокнистых материалов, используемых для функционализации их ферментными наночастицами. Как видно из данных, приведенных в таблице 7, все эти функционализированные материалы с большой долей вероятности обладают близкими каталитическими характеристиками. Однако материал № 5.4 при многократном использовании демонстрировал большее сохранение первоначальной активности в относительных единицах. В результате для достижения уровня 10 % остаточной активности (от первоначальной) ему требовалось 5 рабочих циклов, в то время как материалы № 2.1 и 5.5 характеризовались тем же уровнем остаточной активности уже после 2-го и 4-го цикла, соответственно.

Установлено, что определённые ферменты катализируют гидролиз различных микотоксинов, выделяемых микроскопическими грибами [17, 18]. Среди таковых следует отметить ранее указанный фермент His<sub>6</sub>-ОРН, а также термолизин. В этой связи при создании материалов, самоочищающихся от микотоксинов,



**Рисунок 2** – Газово-хроматографический с масс-селективным детектированием анализ реакционных сред с и без обработки микотоксинов волокнистым материалом № 5.4, функционализированным фермент-полиэлектrolитным комплексом термолизин/ПГК50 (для зераленона (А) и охратоксина А(Б)) или комплексом His<sub>6</sub>-ОРН/ПГК<sub>50</sub> (для стеригматоцистина (В)) № 5.4. Основной пик силилированного адукта микотоксина отмечен стрелкой, а его полный m/z спектр представлен на врезке (составлена авторами статьи)

были использованы эти ферменты в стабилизированном виде, то есть в составе полиэлектrolитных комплексов – термолизин/ПГК<sub>50</sub> или His<sub>6</sub>-ОРН/ПГК<sub>50</sub>. Для исследования гидролиза микотоксинов ранее обсуждавшиеся материалы № 2.1, 5.4 и 5.5 были функционализированы фермент-полиэлектrolитными комплексами, и далее каталитические характеристики материалов определялись в отношении самых распространенных и токсичных (за исключением афлатоксинов, обладающих канцерогенностью) микотоксинов – зераленона, охратоксина А и стеригматоцистина (предшественника биосинтеза афлатоксинов).

Как видно из данных таблицы 8, волокнистый материал под шифром № 5.5, функционализированный фермент-полиэлектrolитным комплексом термолизин/ПГК<sub>50</sub>, был более эффективен по сравнению с тканями № 2.1 и 5.4. В случае модификации материалов комплексом His<sub>6</sub>-ОРН/ПГК<sub>50</sub>, материалы № 5.4 и 5.5 оказались более каталитически активными по отношению к микотоксинам, аналогично тому, что было выявлено ранее по отношению к ФОС.

Реакционные среды с микотоксинами, после их обработки функционализированными материалами были проанализированы с помощью ГХ-МС. На рисунке 2 приведен ГХ-МС анализ реакционных сред до и после обработки микотоксинов волокнистым материалом № 5.4, функционализированным фермент-полиэлектrolитным комплексом термолизин/ПГК<sub>50</sub> (для зераленона и охратоксина А) или комплексом His<sub>6</sub>-ОРН/ПГК<sub>50</sub> (для стеригматоцистина). Во всех трех случаях в результате гидролиза под действием разработанных волокнистых материалов ни зераленон, ни охратоксин А, ни стеригматоцистина обнаружены не были, или же их концентрации были ниже уровня детекции.

Таким образом, проведенные исследования показали, что разработанные волокнистые материалы, функционализированные гидролитическими ферментами, способны гидролизовать как фосфорорганические соединения, так и токсины, относящиеся к различным классам.

#### **Вклад авторов/Authors Contribution**

Все авторы внесли свой вклад в концепцию рукописи, участвовали в обсуждении и написании этой рукописи, одобрили окончательную версию. Все авторы прочитали и согласились с опубликованной версией рукописи. / All authors contributed to the conception of the manuscript, the discussion, and writing of this manuscript, approved the final version. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

#### **Информация о конфликте интересов**

Авторы заявляют, что исследования проводились при отсутствии любых коммерческих или финансовых отношений, которые могли бы быть истолкованы как потенциальный конфликт интересов.

#### **Заключение**

Проведенные исследования по изучению свойств тканевой унифицированной платформы и установлению возможности придания материалам (тканям) противохимических защитных свойств показали, что:

- благодаря принципу модульного построения материалов с заданными свойствами, можно создать металлоорганические композиты, с введенными в них наноразмерных ферментных комплексов, путем нанесения их на тканевую унифицированную платформу;

- унифицированная тканевая платформа, обладающая высокой стабильностью и хорошей каталитической селективностью, становится новой платформой для гетерогенного биокатализа;

- композитные волокнистые материалы с каркасными волокнистыми слоями приобретают свойства тканевой унифицированных платформ и механизмы защитного действия за счет нанесенной на них фермент содержащей рецептуры;

В качестве тканевой унифицированной платформы, на которую наносят другие специальные модули, предложено использовать параарамидную защитную ткань (волокно «Русар»), а также другие виды тканей – смесовые арамидновискозные, арамиднохлочатобумажные, арамиднополиакрилатные, метарамида (волокно «Номекс»).

Определены подходы к приданию материалам (тканям) противохимических защитных свойств и каталитических характеристик волокнистым материалам за счет их функционализации фермент-полиэлектrolитными комплексами, осуществляющими гидролиз фосфорорганических соединений (до их минерализации) и микотоксинов.

Придание материалам (тканям) бактерицидных и вирулицидных свойств, их особенности, характеристики, и свойства бактерицидных и вирулицидных модулей, а также способы нанесения этих модулей на тканевую унифицированную платформу будут рассмотрены в следующей статье: «Бактерицидные свойства модульного защитного материала».

**Сведения о рецензировании**

Статья прошла открытое рецензирование двумя рецензентами, специалистами в данной области. Рецензии находятся в редакции журнала и в РИНЦе.

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-29-17069).

**Список источников/References**

1. Патент РФ № 2429319 (2011).  
Patent RU No. 2429319 (2011) (in Russian).
2. Завьялов В.В., Завьялова Н.В., Холстов В.И. и др. Стратегия разработки современных средств защиты на основе металлорганических комплексов с заданными свойствами // Вестник войск РХБ защиты. 2020. Т. 4. № 3. С. 303–335. <https://doi.org/10.35825/2587-5728-2020-4-3-303-335>
- Zavyalov V.V., Zavyalova N.V., Kholstov V.I. et al. Strategy for development of modern protective equipment based on organometallic complexes with desired properties // Journal of NBC Protection Corps. 2020. V. 4. № 3. P. 303–335. <https://doi.org/10.35825/2587-5728-2020-4-3-303-335> (in Russian).
3. Завьялов В.В., Завьялова Н.В., Холстов В.И. и др. Использование модульности как принципа построения материалов на основе металлорганических каркасных структур с заданными свойствами для создания современных средств защиты // Вестник войск РХБ защиты. 2021. Т. 5. № 2. С. 165–172. <https://doi.org/10.35825/2587-5728-2021-5-2-162-172>
- Zavyalov V.V., Zavyalova N.V., Kholstov V.I. et al. Use of modularity as a principle of design of metal-organic framework-based materials with specified properties for creating modern protective equipment // Journal of NBC Protection Corps. 2021. V. 5. № 2. P. 165–172. <https://doi.org/10.35825/2587-5728-2021-5-2-162-172> (in Russian).
4. Завьялов В.В., Кужелко С.В., Завьялова Н.В. и др. Современные направления создания новых защитных материалов и тканей для средств индивидуальной и коллективной защиты от токсичных химикатов и клеток патогенов // Вестник войск РХБ защиты. 2019. Т. 3. № 3. С. 117–148. <https://doi.org/10.35825/2587-5728-2019-3-3-217-254>
- Zavialov V.V., Kujelko S.V., Zavialova N.V. et al. Modern directions of creating new protective materials and tissues for means of individual and collective protection against toxic chemicals and pathogenic microorganisms // Journal of NBC Protection Corps. 2019. V. 3. № 3. P. 217–254. <https://doi.org/10.35825/2587-5728-2019-3-3-217-254> (in Russian).
5. Yang G., Park M., Park S.-J. Recent progresses of fabrication and characterization of fibers-reinforced composites: a review // Compos. Commun. 2019. V. 14. P. 34–42.
6. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. С.-П.: «Профессия». 2006. 624 с.
- Mikhaylin Yu.A. Heat-resistant polymers and polymer materials. S.P.: "Profession". 2006. 624 p. (in Russian).
7. Kong H., Xu Q., Yu M. Microstructural changes of aramid fiber due to Reaction with toluene 2,4-diisocyanate under tension in scCO<sub>2</sub> // Polymers. 2019. V. 11. № 7. e1110. <https://doi.org/10.3390/polym11071110>
8. Кудрявцев Г.И., Варшавский В.Я., Щетинин А.М., Казаков М.Е. Армирующие химические волокна для композиционных материалов. М.: Химия. 1992. 236 с.
- Kudryavtsev G.I., Varshavsky V.Ya., Shchetinin A.M., Kazakov M.E. Reinforcing chemical fibers for composite materials. Moscow: Chemistry. 1992. 236 p. (in Russian).
9. Ефременко Е.Н., Завьялов В.В., Завьялова Н.В. и др. Разрыв С-Р связи в фосфонатах под действием ферментных биокатализаторов // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 3. С. 47–54.
- Efremenko E.N., Zavyalov V.V., Zavyalova N.V. et al. Breaking of the C-P bond in phosphonates under the action of enzyme biocatalysts // Theoretical and Applied Ecology. 2015. № 3. P. 47–54 (in Russian).
10. Фосфорорганические нейротоксины: монография / Под ред. Варфоломеева С.Д., Ефременко Е.Н. М.: РИОР, 2020. 380 с. ISBN: 978-5-369-02026-5. <https://doi.org/10.29039/02026-5>.
- Organophosphorus Neurotoxins: monograph / Eds. Varfolomeev S.D., Efremenko E.N. Moscow: RIOR. 2020. 380 p. <https://doi.org/10.29039/02026-5> (in Russian).
11. Lyagin I.V., Andrianova M.S., Efremenko E.N. Extensive hydrolysis of phosphonates as unexpected behaviour of the known His6-organophosphorus hydrolase // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2016. V. 100. № 13. P. 5829–5838. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7407-x> (in Russian).
12. Патент РФ №2330717 (2008).
- Patent RU No 2330717 (2008) (in Russian).
13. Ефременко Е.Н., Лягин И.В. Современные биокатализаторы на основе гексагистидинсодержащей фосфорорганической гидролазы для химической и биологической защиты // Вестник войск РХБ защиты. 2019. Т. 3. № 2. С. 111–116.
- Efremenko E.N., Lyagin I.V. Advanced biocatalysts based on hexahistidine-containing organophosphorus hydrolase for chemical and biological defense // Journal of NBC Protection Corps. 2019. V. 3. № 2. P. 111–116 (in Russian).
14. Efremenko E.N., Lyagin I.V., Klyachko N.L. et al. A simple and highly effective catalytic nanozyme scavenger for organophosphorus neurotoxins // J. Control. Release. 2017. V. 247. P. 175–81. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.05.031>

org/10.1016/j.jconrel. 2016.12.037

15. Lyagin I., Efremenko E. Enzymes, reacting with organophosphorus compounds as detoxifiers: diversity and functions // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 1761. <https://doi.org/10.3390/ijms22041761>

16. Lyagin I.V., Efremenko E.N. Biomolecular engineering of biocatalysts hydrolyzing neurotoxic organophosphates // Biochimie. 2018. V. 144. P. 115–121.

<https://doi.org/10.1016/j.biochi.2017.10.023>

17. Lyagin I., Efremenko E. Enzymes for detoxification of various mycotoxins: origins and mechanisms of catalytic action // Molecules. 2019. V. 24. № 13. P. 2362. <https://doi.org/10.3390/molecules24132362>

18. Патент РФ № 2634914 (2017).

Patent RU No. 2634914 (2017) (in Russian).

### Об авторах

Федеральное государственное бюджетное учреждение «27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации – Организация, представляющая условия для реализации Проекта, Российская Федерация, 111024, г. Москва, проезд Энтузиастов, д. 19.

*Завьялов Василий Владимирович.* Старший научный сотрудник отдела, канд. хим. наук, профессор АВН, член коллектива, выполняющего грант.

*Завьялова Наталья Васильевна.* Главный научный сотрудник управления, д-р биол. наук, профессор, академик АВН, руководитель научного коллектива, выполняющего грант.

*Холстов Виктор Иванович.* Член дисс. совета на базе 27 НИЦ МО РФ, д-р хим. наук, профессор, руководитель научной школы, почетный химик Российской Федерации, академик РАЕН и АВН, член-корр. РАН и АН.

*Ковтун Виктор Александрович.* Начальник «27 Научного центра» Министерства обороны Российской Федерации, канд. хим. наук, доцент.

ООО «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий», Российская Федерация, 111024, г. Москва, Перовский проезд, д. 2, стр. 1.

*Гореленков Валентин Константинович.* Ведущий научный сотрудник, д-р хим. наук, профессор, член коллектива, выполняющего грант.

НИПУ стали и сплавов, Российская Федерация, 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4.

*Фролов Георгий Александрович* Доцент кафедры, канд. хим. наук, доцент, член коллектива, выполняющего грант.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119234, Российская Федерация, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3.

*Лягин Илья Владимирович.* Старший научный сотрудник, канд. хим. наук, член коллектива, выполняющего грант.

*Степанов Николай Алексеевич.* Научный сотрудник, канд. тех. наук, член коллектива, выполняющего грант.

*Ефременко Елена Николаевна.* Зав. лабораторией, д-р биол. наук, профессор, член коллектива, выполняющего грант.

**Контактная информация для всех авторов:** 27nc\_l@mil.ru

**Контактное лицо:** Завьялова Наталья Васильевна, 27nc\_l@mil.ru

# Anti-Chemical Properties of Modular Protective Material

V.V. Zavyalov<sup>1</sup>, N.V. Zavyalova<sup>1</sup>, V.I. Kholstov<sup>1</sup>, V.A. Kovtun<sup>1</sup>,

V.K. Gorelenkov<sup>2</sup>, G.A. Frolov<sup>3</sup>, I.V. Lyagin<sup>4</sup>, N.A. Stepanov<sup>4</sup>, E.N. Efremenko<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Federal State Budgetary Establishment «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Entuziastov passage, 19, Moscow, 111024, Russian Federation

<sup>2</sup> Limited Liability Company «Scientific Research Institute of Elastomer Materials and Products». Perovsky Passage 2, Moscow 111004, Russian Federation

<sup>3</sup> National University of Science and Technology MISIS. Leninsky Avenue 4, Moscow 119049, Russian Federation

<sup>4</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry. Lenin Hills 1-3, Moscow 119991, Russian Federation

Received 21 January 2022. Accepted for publication 20 March 2022

Previously, we developed the principle of constructing modular materials with specified properties, according to which organometallic composites, with nanoscale enzyme complexes introduced into them, are applied to a unified fabric platform. The resulting composites become a new platform for heterogeneous biocatalysis. Such a platform has high stability and good catalytic selectivity. The aim of the work is to study the properties of a unified fabric platform and to establish the possibility of giving materials (tissues) anti-chemical protective properties. The paper analyzes scientific and practical information on the production of composite fibrous materials with frame fibrous layers. The properties of a unified tissue platform and the mechanisms of protective action due to the enzyme-containing formulation applied to it are investigated. As a unified fabric platform on which other special modules are applied, it is proposed to use para-aramid protective fabric (Rusar fiber), as well as other types of fabrics – mixed aramid-viscose, aramid-cotton, aramid-polyacrylate, metaaramid (Nomex fiber). The physical properties and chemical structure of aromatic polyamides, possible directions for the production of aramid fibers, the structure and structure of aramid fibers, the mechanisms of chemical processes in polyimide compositions of various compositions are considered. Approaches to giving materials (tissues) anti-chemical protective properties are determined. The catalytic characteristics of fibrous materials functionalized by enzyme-polyelectrolyte complexes carrying out hydrolysis of organophosphorus compounds and mycotoxins have been studied.

**Keywords:** anti-chemical properties of modular materials; enzymes of destruction of organophosphorus compounds; protective composite materials and fabrics; specific properties – self-purification (self-degassing).

**For citation:** Zavyalov V.V., Zavyalova N.V., Kholstov V.I., Kovtun V.A., Gorelenkov V.K., Frolov G.A., Lyagin I.V., Stepanov N.A., Efremenko E.N. Anti-Chemical Properties of Modular Protective Material // Bulletin of the RCB protection. 2022. V. 6. № 1 C. 12–27. <https://doi.org/10.35825/2587-5728-2021-6-1-12-27>

## Conflict of interest statement

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationship that could be construed as a potential conflict of interest.

## Peer review information

The article has been peer reviewed by two experts in the respective field. Peer reviews are available from the Editorial Board and from Russian Science Citation Index database.

**Funding.** This work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (RFBR) (Grant № 18-29-17069).

### References

See P. 24–25.

### Authors

Federal State Budgetary Establishment «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Entuziastov passage, 19, Moscow 111024, Russian Federation.

*Vasily Vladimirovich Zavyalov*. Senior Researcher. Candidate of Chemical Sciences. Professor of the Academy of Military Sciences. Grant team member.

*Natalya Vasilyevna Zavyalova*. Leading Researcher. Doctor of Biological Sciences, Professor. Academician of the Academy of Military Sciences. Grant team member.

*Viktor Ivanovich Kholstov*. Member of the Dissertation Council of the «27 Scientific Centre» of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Doctor of Chemical Sciences, Professor. Honored Chemist of the Russian Federation. Academician of the Russian Academy of Natural Sciences and the Academy of Military Sciences. Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences and the Russian Academy of Rocket and Artillery Sciences.

*Viktor Aleksandrovich Kovtun*. Head of the Centre. Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor.

Limited Liability Company «Scientific Research Institute of Elastomer Materials and Products». Perovsky Passage 2, Moscow 111024, Russian Federation.

*Valentin Konstantinovich Gorelenkov*. Leading Researcher. Doctor of Chemical Sciences, Professor. National University of Science and Technology MISIS. Leninsky Avenue 4, Moscow 119049, Russian Federation. Grant team member.

National University of Science and Technology MISIS. Leninsky Avenue 4, Moscow 119049, Russian Federation.

*George Alexandrovich Frolov*. Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor. Grant team member.

National University of Science and Technology MISIS. Leninsky Avenue 4, Moscow 119049, Russian Federation.

*George Alexandrovich Frolov*. Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor. Grant team member.

*Ilya Vladimirovich Lyagin*. Senior Researcher. Candidate of Chemical Sciences. Grant team member.

*Nikolaj Alekseevich Stepanov*. Candidate of Technical Sciences. Grant team member.

*Elena Nikolayevna Efremenko*. Laboratory Chief. Doctor of Biological Sciences, Professor. Grant team member.

**Contact information for all authors:** 27nc\_1@mil.ru

**Contact person:** Natalya Vasilyevna Zavyalova; 27nc\_1@mil.ru