

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.002

高等级化学防护面料制备及性能

张杰,张婷婷,陈祯,任玮,霍晓兵

(北京邦维高科特种纺织品有限责任公司,北京 100043)

摘要:目前我国化学防护面料开发已具备一定基础,但在防护等级、防护谱系、危化品测试能力等方面与发达国家尚有不小差距。为此,基于聚烯烃膜、聚卤代烯烃膜、阻燃织物的服用性能及防护性能研究,采用将多层高分子材料热压复合成型的方法,开发一种高等级化学防护面料。测试表明,该面料具有优异的断裂、撕破、抗刺穿及耐高低温性能,能够满足化学防护面料的服用性能要求,同时还具备对甲苯、氨水、二乙胺、四氢呋喃和浓硫酸防护 480 min 以上的防护能力,表明开发的化学防护面料防护等级高,面向危化品事故灾害时可满足应急使用的要求。通过各层材料协同作用,实现了在化学防护面料上兼顾阻燃功能的需求,赋予了该产品更强的市场竞争力,可以在一定程度上替代国外进口产品,打破国外高等级化学防护面料的垄断现状。

关键词: 危化品; 化学防护; 膜; 面料

中图分类号: TS172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0006-05

Preparation and Performance of High-Grade Chemical Protective Fabric

Zhang Jie, Zhang Tingting, Chen Zhen, Ren Wei, Huo Xiaobing

(Beijing BW Textile Co., Ltd., Beijing 100043, China)

Abstract : Development of chemical protective fabric in domestic industry has obtained certain achievements, but it is still far from developed countries in related to protective grade, variety, and evaluating ability of hazardous chemicals. So a high-grade chemical protective fabric was developed by lamination of multi-layer polymer materials, based on the research of polyolefin film, polyhalogenated olefin film, and fire resistant fiber. The test results show that the fabric has excellent stretching, tearing, puncture resistance, and temperature resistance, and can meet basic wear demand of protective fabric. Further, the fabric has the ability to protect toluene, ammonia liquor, diethylamine, tetrahydrofuran, sulfuric acid for 480 min. The developed fabric holds high protective-grade and wide protective variety, supporting it can be equipped as personal protective equipment in emergency response tasks. The fabric also gets stronger market competitiveness by inflaming retarding synergy of multiple-layer material. The product can replace imported fabrics, and break their market monopoly in some level.

Keywords : hazardous chemical ; chemical protection ; film ; fabric

事故灾害是影响当今世界和平与发展的重大公共安全问题,也是我国公共安全面临的主要威胁之一^[1]。类似“8.12”天津滨海大爆炸特大危化品生产安全事故,其现场环境恶劣,涉及危化品的毒性大、储量大、种类多、交互复杂,极易对救援处置人员造成重大伤亡^[2]。而且,危化品一旦沾染皮肤,对人体的衍生伤害亦缺乏完善的监测及评估机制。因此,为满足危化品事故灾害中救援处置人员的防护需

求,开发具备危化品广谱防护功能的高等级防护面料显得尤为必要^[3-4]。

化学防护面料在危化品事故环境中向现场救援处置人员提供直接的皮肤防护功能,主要有橡胶类和树脂类两种。橡胶类面料一般采用橡胶涂覆织物的方式,具有良好的防护能力。但是,单一橡胶材料仍然存在诸多缺陷,如丁基橡胶对苯类有机溶剂防护性能差,氟橡胶不耐酮类溶剂腐蚀,氢化丁腈橡

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0802804)

通讯作者: 张杰,博士,高级工程师,主要从事高分子材料及个体防护装备研究 E-mail: zjbw@techtextile.com.cn

收稿日期: 2019-02-16

引用格式: 张杰,张婷婷,陈祯,等. 高等级化学防护面料制备及性能[J]. 工程塑料应用,2019,47(5):6-10.

Zhang Jie, Zhang Tingting, Chen Zhen, et al. Preparation and performance of high-grade chemical protective fabric[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):6-10.

胶防毒性能较差。因此,目前橡胶类化学防护面料均是采用多种橡胶并用来提高面料防护性能,导致该类装备较为厚重,且在处置危化品事故后,危化品小分子容易渗入橡胶材料内部,引起“洗消不尽”的问题^[5],给橡胶产品的安全防护能力带来了巨大挑战。为此,国外多家著名个体防护装备厂商均进行了树脂类化学防护面料的开发研究工作^[6-7],该类面料由多层不同功能的树脂复合而成,中间通常含有至少一层化学阻隔膜^[8-9],并夹带一层纤维织物提供必要的力学支撑。在诸多树脂面料中,以杜邦公司高等级化学防护面料 Tychem TK^[10] 最具代表性,其具备对 300 余种化学品的防护能力,包括强酸强碱、剧毒、腐蚀性化学品甚至部分化学战剂。

与国外化学防护面料相比,国产材料不论在防护能力还是在外观手感上,均存在不小差距。国内化学防护面料多采用橡胶涂层^[11]或聚氯乙烯(PVC)双面涂覆方式实现防护目的,亦有部分国内厂商直接采购国外面料进行成衣加工,总体上面料的防护谱系窄、防护等级低。而且,国内化学防护装备供应商尚不具备国外著名公司的品牌公信力,且不能提供面料详细的危化品测试数据及重复使用性数据^[12],防护性能上不能获得客户的信任。面对灾害现场有毒有害物质的无情吞噬,为保障战斗在一线救援处置人员的生命安全,监管部门宁愿高价购买国外装备也不愿“冒险”使用国产装备,导致国内化学防护装备市场被进口产品占领。此外,国内危化品检测评价机制尚不健全,目前没有任何一家第三方有资质的商业检测机构可以承担危化品防护能力检测工作。国内企业只能将面料送至国外测试,但检测费用高昂,致使研究成本大幅增加,开发风险骤增,难以形成系列化产品。

考虑到橡胶材料厚重、耐老化性能差、单一橡胶防护性能不足的现状,而树脂材料具有质量轻、易成型及可设计性高等特点,笔者重点开展了树脂类化学防护面料的研制工作,采用成型层、阻隔层及骨架层热压复合成型的方法,制成新型高等级化学防护面料,并对面料的抗危化品渗透、耐高低温、力学等性能进行了测试与评价,致力于打破国外公司在化学防护面料领域的技术优势及市场垄断,开创高等级化学防护面料国产化的新格局。

1 实验部分

1.1 原材料

98% 浓硫酸、氢氧化钠、四氢呋喃、二氯甲烷:

分析纯,市售;

聚丙烯(PP)均聚树脂:T60,陕西延长中煤榆林能源化工有限公司;

PP 共聚树脂:5908,中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司;

阻燃剂:QB-PN4,石家庄齐博化工有限公司;

聚卤代烯烃膜:FWA50,深圳市伟荣洋商贸有限公司;

聚偏二氯乙烯(PVDC)共挤膜及骨架层织物:自制;

热熔胶膜:EVA15,苏州惠洋胶粘制品有限公司;

聚酰胺(PA)膜:PA15,天津运城塑业有限公司。

1.2 仪器及设备

吹膜机:N40 型,河北宁晋富达塑机公司;

电子织物强力机,YG026PC-1000 型,温州际高检测仪器公司;

高压烫画机,STC-SD05 型,东莞市尚成机械设备有限公司;

(垂直)织物阻燃性能测试仪:YG(B)815-I 型,温州市大荣纺织仪器有限公司;

台式鼓风干燥箱:DHG 型,上海齐欣科学仪器有限公司;

低温保存箱:MDF-60V50 型,安徽中科都菱商用股份有限公司。

1.3 制备方法

首先制备成型层膜材料,将 PP 均聚树脂与共聚树脂以不同比例进行混合,而后添加 10% 阻燃剂并充分混合,经吹膜机吹出成型,挤出温度 185℃,车速 5 m/min,制成厚度约 80 μm 的阻燃 PP 膜。

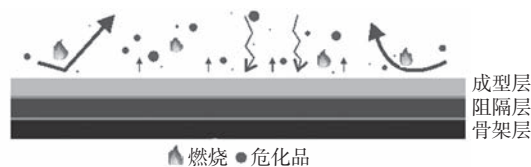


图1 面料结构及其防护示意图

进而将制备的成型膜与骨架层织物及阻隔膜按照图 1 的方式,以热熔胶膜方式经高压烫画机热压成型,热压温度 125℃,时间 10 s,制成化学防护面料。

1.4 测试方法

危化品防护性能:按照 GB/T 23462-2009 测试。

抗刺穿性:按照 GB 24540-2009 测试。

断裂强力和撕破强力:按照 GB/T 3923.1-2013 及 HG/T 2581.1-2009 测试。

阻燃性:按照 GB/T 5455-2014 测试。

耐高温性能:将试样放入 70℃ 的台式鼓风干燥箱中,持续处理 8 h 后取出,在 5 min 之内参照 GB/T 3923.1-2013 测试面料经纬向的强力,并与未经高温处理的试样断裂强力进行对比,计算高温处理后试样的断裂强力下降率,当该数值不低于 30% 时判定面料的耐高温性能合格,同时观察面料表面状态。

耐低温性能:参照 GA 770-2008 测试,将面料折叠 180° 并用夹子夹住,在 -25℃ 下放置 5 min,面料取出后迅速拉直,观察面料表面状态。

2 结果与讨论

2.1 化学防护面料的技术要求

围绕危化品事故环境下应急救援人员的皮肤防护需求,结合化学防护服现行国家标准 GB 24539-2009 和国际标准 ISO 16602-2007,化学防护面料应满足表 1 主要技术指标要求。

表 1 化学防护面料的主要技术要求

项目	指标要求
对危化品防护能力/min	≥ 60
断裂强力/N	≥ 250
撕破强力/N	≥ 40
抗刺穿强力/N	≥ 50
耐高温性	强力降低 ≤ 30%
耐低温性	无裂纹

2.2 各层材料的制备

(1) 成型层。

成型层一般位于化学防护面料的外表层,使面料满足无缝成型加工需要,保证面料接缝处的气密性和基本防护性,同时具备良好的手感及环境适应性。

考虑到常规膜材料如 PVC、聚氨酯、聚乙烯等在长时间高温下发粘变硬的现象比较突出,因此选择稳定性和阻隔性较好的 PP 膜。但是,PP 均聚树脂制成的膜脆性较大,致使其抗撕裂性较差,作为化学防护面料的外层容易破损,影响面料的服用性及防护性。为此,采用 PP 共聚树脂改善均聚树脂的脆性,在均聚树脂中添加一定比例共聚树脂,通过吹膜机吹出牵伸成膜,改性后的 PP 膜手感及耐高温状态见表 2。

由表 2 可知,当吹膜原料全部采用均聚树脂时,

表 2 成型层的手感及高温下状态

均聚树脂含量/%	共聚树脂含量/%	手感	高温状态
100	0	脆硬	不粘
50	50	脆硬	不粘
30	70	较好	不粘
0	100	较好	发粘

成型的膜手感脆硬,但其耐高温性能好。随着共聚树脂量的提高,改性后膜的手感趋于柔软,但当吹膜原料全部采用共聚树脂时,吹出的膜在高温处理下表面有发粘的现象,表明共聚树脂的加入降低了膜的耐高温性。综合考虑,确定均聚/共聚树脂比例为 30/70,此时吹出的膜手感较好,且高温处理后表面没有明显发粘现象。

(2) 阻隔层。

阻隔层材料应具有良好的化学惰性及结构致密性,是化学防护面料的核心防护层。为此,筛选了几种常用的阻隔材料,分别为 PP 膜、PA 膜、PVDC 共挤膜及聚卤代烯烃膜,它们在不同化学品中浸泡 60 min 后的状态如表 3 所示。

表 3 几种阻隔膜在不同化学品溶液中的溶解状态

阻隔膜	98% 浓硫酸	30% 氢氧化钠	四氢呋喃	二氯甲烷
PP 膜	外观无变化	外观无变化	外观无变化	外观无变化
PA 膜	完全溶解	折皱	折皱	折皱
PVDC 共挤膜	外观无变化	外观无变化	脱层	脱层
聚卤代烯烃膜	外观无变化	外观无变化	外观无变化	外观无变化

由表 3 可知,PA 膜在浓硫酸中快速溶解,且溶解得非常彻底,完全不具备对强酸性化学品的防护能力;PVDC 共挤膜浸泡在四氢呋喃及二氯甲烷中均出现明显的脱层现象,表明 PVDC 共挤膜的致密结构遭到破坏,对其阻隔性影响显而易见;PP 膜尽管化学稳定性较好,浸泡在不同的化学溶剂中外观无变化,但该膜手感较硬,脆性较高,经手工反复揉搓后出现破损现象,表明该膜的服用性能较差,应用于化学防护面料中会存在使用后易破损的问题,致使面料可靠性变差,特别是重复使用的安全性不足。因此,选用聚卤代烯烃膜作为化学防护面料的阻隔层材料,该膜结构致密,化学稳定性极佳,由于含有卤元素,因此不易燃,燃烧特征为炭化,没有熔滴发生。采用该膜作为化学防护面料的阻隔层,将大幅提升整体面料的化学防护能力。

(3) 骨架层。

尽管目前化学防护服国家标准并未对防护面料的阻燃性作出要求,但是考虑到危化品事故存在易燃易爆危化品的现实情况^[13-14],结合防护装备应急使用的特点,需要对危化品事故现场可能存在的

闪燃、爆燃威胁进行防护,因此在骨架层设计上考虑了材料的阻燃性^[15]。另外,骨架层织物提供防护面料基本的骨架支撑,因此应具有良好的力学性能。基于此,试制了几种阻燃骨架织物,它们的阻燃性及断裂强力见表4。

表4 几种阻燃骨架织物的强力及阻燃性

材料	续燃时间 (经/纬)/s	阴燃时间 (经/纬)/s	损毁长度 (经/纬)/mm	断裂强力 (经/纬)/N
芳纶纯纺	0/0	2.6/2.6	14/13	274/455
芳纶混纺	0/0	5.1/4.1	14/17	426/511
聚酰亚胺混纺	0/0	0/0	14/14	450/370
阻燃涤纶	0/0	0/0	121/129	700/540

由表4可知,芳纶纯纺、芳纶混纺及聚酰亚胺混纺织物均具有良好的续燃、阴燃效果及较短的损毁长度,而阻燃涤纶织物的损毁长度超过100 mm,明显差于其它三种阻燃织物。几种阻燃织物均能满足表1中化学防护面料断裂强力大于250 N的要求,其中阻燃涤纶织物的强力最高,芳纶混纺和聚酰亚胺织物居中,而芳纶纯纺织物的强力最低,其经向强力仅为274 N,且经纬向强力差异较大,考虑到化学防护面料制备过程中需经过高温压烫及牵伸处理,可能对骨架层织物的经纬向强力造成损伤。因此,芳纶纯纺织物的风险较高,应予排除。对于强力及阻燃性均较好的芳纶混纺及聚酰亚胺混纺织物,考虑到聚酰亚胺纤维成本约为芳纶的数倍,性价比不高。因此,采用芳纶混纺织物作为化学防护面料的骨料层材料。

2.3 化学防护面料性能评价

采用由以上成型层、阻隔层及骨架层材料按图1方案,利用热熔胶膜将各层材料热压复合成型,制得化学防护面料,并对其基本服用性能、危化品防护能力及阻燃性进行了测试,结果如表5、表6及表7所示。

表5 化学防护面料基本服用性能

服用指标	测试结果
断裂强力/N	665/655(经/纬)
撕破强力/N	194/250(经/纬)
抗刺穿强力/N	86
耐高温性	强力增加10%
耐低温性	无裂纹

表6 化学防护面料的防护性能

化学品	防护时间/min
甲苯	480
氨水	480
二乙胺	480
四氢呋喃	480
浓硫酸	480

表7 化学防护面料的阻燃性

阻燃指标	测试结果
续燃时间/s	4.3/5.6(经/纬)
阴燃时间/s	2/2(经/纬)
损毁长度/mm	30/31(经/纬)
燃烧特征	炭化
燃烧时是否有滴落物	无

由表5可知,化学防护面料经、纬向的断裂强力分别为665 N和655 N,撕破强力分别为194 N和250 N,抗刺穿强力为86 N,均满足表1要求。在此基础上,进一步验证了化学防护面料的耐高温性能,在70℃条件下恒温处理8 h后,化学防护面料的强力不降反升,这是由于面料由热熔胶复合而成,初始复合条件下热熔胶与材料结合时间短,面料内部热熔胶涂覆不均,而经一定的热条件处理后,热熔胶在防护面料内部分布相对更均匀,以致整体面料力学分布趋于平均,因而提升了面料整体的断裂强力。除此之外,化学防护面料还具备优异的耐低温性能,在-25℃条件下对折放置5 min后,面料表面无裂纹出现。因此,研制的化学防护面料在高温和低温环境中使用及储存并不会影响其服用性能,具有优异的环境适应性和可靠性。

由表6可知,化学防护面料对甲苯、氨水、二乙胺、四氢呋喃、浓硫酸具有良好的防护能力,防护时间均达到了480 min,该数值是目前国际上化学防护能力检测的极限值,亦代表了面料化学防护能力的最高等级。未来基于更广泛的化学品种类测试评价,该面料可以进一步拓宽其防护对象,达到与进口产品相同的防护等级及防护谱系,实现高等级化学防护面料的国产化,代替进口材料。

由表7可知,化学防护面料还具有良好的阻燃性,其续燃时间≤6 s,阴燃时间为2 s,燃烧特征为炭化,无熔滴物,可以满足消防员化学防护服装的阻燃要求,在瞬时高温作业环境下,具有优异的热防护能力,燃烧过程中不会产生熔滴,防止人体被二次烫伤。面料的损毁长度约30 mm,其在燃烧后仍能维持基本的织物骨架,防止面料大面积破损,为危化品事故下应急救援作业人员快速逃生提供了更全面的防护。

3 结论

通过多层高分子材料复合成型,将聚烯烃膜、聚卤代烯烃膜、阻燃纤维制成化学防护面料。该面料具备良好的断裂、撕破、抗刺穿、耐高低温性能,对甲苯、氨水、二乙胺、四氢呋喃和浓硫酸防护时间达

到 480 min 以上。在此基础上,通过各层材料协同阻燃,赋予化学防护面料优异的阻燃性,其续燃时间 ≤ 6 s,阴燃时间为 2 s,损毁长度约 30 mm,且面料燃烧特征为炭化、无熔滴物,对于危化品事故中潜在的闪燃、爆燃威胁具备良好的防护能力,可以为事故处置人员争取宝贵的逃生时间。

参考文献

- [1] 李有望. 从天津港-8.12-特别重大火灾爆炸事故论企业危险化学品管理[J]. 中国新技术新产品, 2017(10):146-148.
- Li Youwang. Discussion on business management of hazardous chemicals based on massive explosion in tianjin[J]. New Technology & New products of China, 2017(10):146-148.
- [2] 王悦. 危险化学品事故的危害及处置措施[J]. 广东化工, 2014, 41:128-129.
- Wang Yue. The discussion about the harm and disposition measure of dangerous chemical[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41:128-129.
- [3] 李珍, 丛继信, 张光友. 化学防护服及其在火箭推进剂作业中的使用[J]. 职业与健康, 2012, 28(13):1 651-1 653.
- Li Zhen, Cong Jixin, Zhang Guangyou. Application of chemical protective clothing in rocket propellant operation[J]. Occup and Health, 2012, 28(13):1 651-1 653.
- [4] 崔雪梅, 郝新敏, 张建春. 化学防护服综述[J]. 中国个体防护装备, 2004(1):28-30.
- Cui Xuemei, Hao Xinmin, Zhang Jianchun. Overview of chemical protective clothing[J]. China Personal Protection Equipment, 2004, (1):28-30.
- [5] 霍瑞亭, 顾振亚. 化学防护服材料及其应用[J]. 产业用纺织品, 2006, 24 (8):1-5.
- Huo Ruiting, Gu Zhenya. Chemical protective clothing materials and its application[J]. Technical Textiles, 2006, 24(8):1-5.
- [6] Khalil E. A technical overview on protective clothing against chemical hazard[J]. AASCIT Journal of Chemistry, 2015, 2(3):67-76.
- [7] Murray S L, Simon Y L, Sheng L. The effects of chemical protective suits on human performance[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2011, 24:774-779.
- [8] Xiang F M, Ward S M, Givens T M. Super stretchy polymer multilayer thin film with high gas barrier[J]. ACS Macro Letters, 2014(3):1 055-1 058.
- [9] 李长金, 焦志伟, 王乾. 微层 PP/(PP+EVOH) 复合材料的结构与阻隔性能[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(10):83-86.
- Li Changjin, Jiao Zhiwei, Wang Qian. Structure and barrier property of PP/(PP+EVOH) microlayered composite[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(10):83-86.
- [10] 王得印, 李小银, 黄强. 国内外隔绝式皮肤防护装备的现状与发展趋势[J]. 中国个体防护装备, 2015(6):17-22.
- Wang Deyin, Li Xiaoyin, Huang Qiang. Status and development trend of isolated type skin protective equipments in domestic and overseas[J]. China Personal Protective Equipment, 2015(6):17-22.
- [11] 朱华, 李双会, 赵阳. 工业用化学防护服概述[J]. 上海纺织科技, 2007, 35(11):1-4.
- Zhu Hua, Li Shuanghui, Zhao Yang. Summary of chemical industrial use protective clothing[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2007, 35(11):1-4.
- [12] Gao P F, Tomasovic B, Stein L. Performance evaluation of 26 combinations of chemical protective clothing materials and chemicals after repeated exposures and decontaminations[J]. Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 2011(8):625-635.
- [13] Mao N. High performance textiles for protective clothing [M]// Lawrence C A. High performance textiles and their applications. Woodhead Publishing, 2014:91-143.
- [14] 马倩, 王可. 化学防护服及新材料应用[J]. 纺织科技进展, 2013(4):10-12.
- Ma Qian, Wang Ke. Chemical protective clothing and new material application[J]. Progress in Textile Science & Technology, 2013(4):10-12.
- [15] 曹永强, 王利民, 李瑜璋. 消防员防生化服装阻燃面料的研究[J]. 中国个体防护装备, 2006(5):8-10.
- Cao Yongqiang, Wang Limin, Li Yuzhang. Flame resistance of the material for biology and chemical protective clothing for firefighters[J]. China Personal Protection Equipment, 2006(5):8-10.
- [12] Zhang H B, Zheng W G, Yan Q, et al. The effect of surface chemistry of graphene on rheological and electrical properties of polymethylmethacrylate composites[J]. Carbon, 2012, 50(14):5 117-5 125.
- [13] Najafi N, Heuzey M C, Carreau P J, et al. Rheological and foaming behavior of linear and branched polylactides[J]. Rheologica Acta, 2014, 53(10):779-790.
- [14] Sheng Ping. Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials[J]. Physical Review B, 1980, 21(6):347-349.
- [15] Liu Wei, He Shicheng, Zhou Hongfu. Effect of octa(epoxy-cyclohexyl) POSS on thermal, rheology property, and foaming behavior of PLA composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018.doi:10.1002/app.46399.

(上接第 5 页)