

消防服外层面料酸碱阻隔性能提升研究

石佩玉^{1a,1b} 肖阳阳^{1a,1b} 孙冰冰^{1a,1b} 吴一兰^{1a,1b} 丁亦^{1a,1b} 王妮^{1a,1b,2}

1. 东华大学 a. 产业用纺织品教育部工程研究中心, b. 纺织学院, 上海 201620;
2. 河北省纤维材料技术创新中心, 河北 石家庄 050035

摘要:采用浸轧法,分别利用含氟整理剂和无氟整理剂对消防服外层面料进行处理,探讨整理剂质量浓度、浸渍时间对织物润湿性和耐酸碱性的影响,并对处理工艺参数进行优化。结果表明:随着整理剂质量浓度和浸渍时间的增加,织物的润湿性能整体呈先增加后趋于平缓的趋势,优化的无氟整理剂质量浓度为 80 g/L、浸渍时间为 30 min;优化的含氟整理剂质量浓度为 60 g/L,浸渍时间为 45 min。在优化工艺参数条件下,经无氟整理剂处理后织物的水接触角最高达 141.7°,碱接触角为 142.5°,具备较好的抗润湿性和耐碱性;经含氟整理剂处理后织物的水接触角最高达 155.4°,碱接触角为 146.1°,酸、碱标准透过时间分别为 8 min 和 17 min,防酸碱渗透性能明显提升,且效果优于无氟整理剂处理的织物。说明通过降低织物表面能构建超疏水表面,能够减少液态危化品对消防服外层面料的溶蚀、穿孔,提升酸碱阻隔性能。

关键词:消防服;危化品;酸碱阻隔;防护

中图分类号:TS 195.57

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2024)08-0045-07

Research on improving the acid-alkali barrier performance of outer fabric of firefighting suits

Shi Peiyu^{1a,1b}, Xiao Yangyang^{1a,1b}, Sun Bingbing^{1a,1b}, Wu Yilan^{1a,1b}, Ding Yi^{1a,1b}, Wang Ni^{1a,1b,2}

a. Engineering Research Center of Technical Textiles, Ministry of Education, b. College of Textiles,

1. Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Technology Innovation Center of Hebei for Fiber Material, Shijiazhuang 050035, Hebei, China

Abstract: Using immersion rolling method, the outer fabrics of firefighting suits were treated with fluorinated and non fluorinated finishing agents. The effects of finishing agent mass concentration and immersion time on the wettability and acid-alkali resistance of fabrics were studied, and the process parameters were optimized. The results showed that as the mass concentration of finishing agent and immersion time increased, the wettability of fabrics showed an overall trend of first increasing and then tending to plateau. The optimized mass concentration of non fluorinated finishing agent was 80 g/L, and the immersion time was 30 minutes. The optimized mass concentration of fluorinated finishing agent was 60 g/L, and the immersion time was 45 minutes. Under optimized

基金项目:国家重点研发计划(2022YFC3006102);中央高校基本科研业务费专项资金资助(2232024G-06-01);东华大学国家大学生创新训练建设项目(202310255044)

收稿日期:2024-05-06

作者简介:石佩玉,女,2000年生,在读硕士研究生,主要研究方向为消防服外层面料液态危化品防护,spy18069235315@163.com

通信作者:王妮,教授,主要研究方向为材料结构、性能与应用,wangni@dhu.edu.cn

process parameters, the fabric treated with non fluorinated finishing agent had a maximum water contact angle of 141.7° and an alkali contact angle of 142.5° , which had good anti wetting and alkali resistance. The water contact angle of the fabric treated with fluorinated finishing agent could reach up to 155.4° , and the alkali contact angle was 146.1° . The acid and alkali standard penetration time was 8 min and 17 min, respectively. The anti acid and alkali penetration performance was significantly improved, and the effect was better than that of fabrics treated with non fluorinated finishing agents. By reducing the surface energy of fabrics and constructing super hydrophobic surfaces, it was possible to reduce the dissolution and perforation of liquid hazardous chemicals on the outer fabric of firefighting suits, and improve the acid-alkali barrier performance.

Keywords: firefighting suit; hazardous chemical; acid-alkali barrier; protect

新时代背景下,我国经济发展迅速,化工行业产品需求量不断增加,危化品仓库数量和规模快速增长,虽然这满足了行业的仓储需求,但也增大了危化品事故发生的概率。据调查统计,2001—2020年全国共发生较大以上危化品事故186起,遇难1262人,受伤2772人,平均每起事故遇难6.68人,受伤14.67人^[1];2023年全国发生危化品事故共652起,死亡327人。由此可见,危化品事故的隐患较大,对社会造成的损失严重。灭火救援现场复杂多变、危险系数高,且存在大量有毒有害物质,这对消防救援行动产生了诸多不利影响,更有可能造成消防员中毒、昏迷甚至死亡。消防服作为一种特殊的防护装备,其主要作用是在火灾等紧急情况下为实施救援行动的消防员提供安全保障^[2]。然而,现有消防服外层面料对液态危化品的阻隔功能不足,亟需在满足热防护性能的基础上,提升其对危化品的阻隔功能。

通过降低织物表面能,构建超疏水表面(接触角 $\geq 150^\circ$,滚动角 $\leq 5^\circ$),可以有效减少油类、乙醇、强酸强碱和其他液态危化品与织物的接触时间^[3],从而减少织物溶蚀、穿孔的发生,使织物具备防危化品渗透功能。大量研究表明,润湿状态下的超疏水表面由于空气阻隔了一部分腐蚀性离子或物质的侵入,同时较低的表面能使腐蚀性液体从表面空隙挤出,因而具有较好的耐腐蚀性能。超疏水材料在构建自清洁表面、减少水渍和防止化学品侵蚀等方面具有显著优势,可应用于航空器、船体和无人机等领域^[4]。

市场上通常使用含氟整理剂或无氟整理剂降低材料表面张力,赋予材料拒水性能。氟碳类防水整

理剂的防水、防油性能取决于其碳链的长度(即氟化物含量),嵌入碳链上的氟化物越多,碳链越长,分子之间的稳定性越好,防水、防油效果也越好^[5];无氟整理剂通常为烷烃长链类及有机硅类整理剂^[6],其更加安全环保,同时符合欧美等国家和地区对防水性能的要求。因无氟整理剂中硅、碳等原子的表面能高于氟原子,故无氟整理剂的拒水拒油性能不及含氟整理剂^[7]。

本文采用浸轧法,对消防服外层面料进行处理,研究不同整理剂质量浓度、浸渍时间对织物润湿性能的影响,优化工艺参数并进一步探究织物的液态危化品阻隔性能。研究为通过后整理工艺提升消防服酸碱阻隔性能提供支撑。

1 试验部分

1.1 试验原料

织物:由Nomex纤维/Kelvar纤维/导电纤维(质量比为93/5/2)制成的接结双层组织,面密度为 210 g/m^2 。

试剂:无氟防水剂(上海先拓精细化工有限公司)、六碳氟防水防油剂(浙江传化化学集团)、交联剂(上海先拓精细化工有限公司)、去离子水。

1.2 主要设备及仪器

P-AO型卧式轧车(宁波大禾仪器有限公司),DHG-9145型电热鼓风干燥箱(上海右一仪器有限公司),OCA15EC型接触角测量仪(德国Dataphysics公司),T452型酸碱渗透测试仪(上海索彤仪器科技有限公司)。

1.3 试验工艺

取适量的整理剂用去离子水稀释,配制成质量浓度为 50~90 g/L 的乳液,加入一定量的交联剂搅拌均匀。将洗涤烘干后的织物在乳液中分别浸渍 15~60 min,浴比为 1:50。调整轧车的压力对织物进行一浸一轧处理(压强 0.15 MPa,转速 10 r/min,轧余率 90%~100%)。处理后的织物先在 120 °C 下预烘 5 min,再在 160 °C 下焙烘 2 min。最后,测定织物的接触角和耐酸碱性。

1.4 测试与表征

1.4.1 润湿性测试

根据 GB/T 42694—2023《纺织品 表面抗润湿性能的检测和评价 接触角和滚动角法》^[8],采用接触角测量仪对织物试样进行润湿性测试,测试结果用接触角表征。液滴体积为 5 μ L,针头规格为 0.51 mm。润湿性测试用液体为去离子水,每块试样选取 5 个不同的区域测试,采用拟合法计算并记录测得的水接触角。

1.4.2 耐酸碱性测试

耐酸碱性测试用液体分别为质量分数 30% 的氢氧化钠 (NaOH) 溶液和质量分数 96% 的硫酸 (H_2SO_4) 溶液,使用移液枪滴 5 μ L 液体至织物试样表面,采用接触角测量仪观察其接触角变化并记录测试结果。

1.4.3 酸碱渗透性测试

根据 GB 24539—2021《防护服 化学防护服》^[9]和 GB/T 23462—2009《防护服 化学物质渗透试验方法》^[10],采用酸碱渗透测试仪对织物试样进行酸碱渗透性测试。设定标准渗透量为 2.5 μ g/cm²,测试用液体为质量分数 30% 的 NaOH 溶液和质量分数 96% 的 H_2SO_4 溶液。标准透过时间指测试用液体渗透量达到标准渗透量所需的时间。酸碱渗透性测试结果用试样的标准透过时间表征。

测试前所有织物均在标准温湿度条件下平衡 24 h。

2 工艺参数优化

2.1 整理剂质量浓度

经不同质量浓度的整理剂整理后,织物外层的水接触角测试结果如图 1 所示。可见,在其他工艺

参数不变的情况下,织物试样的接触角随着无氟整理剂质量浓度的增加整体呈先增大后减小的趋势。整理剂质量浓度较低时,试样的疏水性较差,这是因为形成的薄膜无法完全覆盖纤维表面。无氟整理剂质量浓度为 80 g/L 时,试样的水接触角最大,为 141.7°,继续增加无氟整理剂质量浓度至 90 g/L,试样的水接触角略微下降。随着含氟整理剂质量浓度的增加,织物试样的水接触角整体呈先增加后趋于平缓的趋势,含氟整理剂质量浓度为 80 g/L 时,试样的水接触角最大,为 155.4°,具备超疏水性。

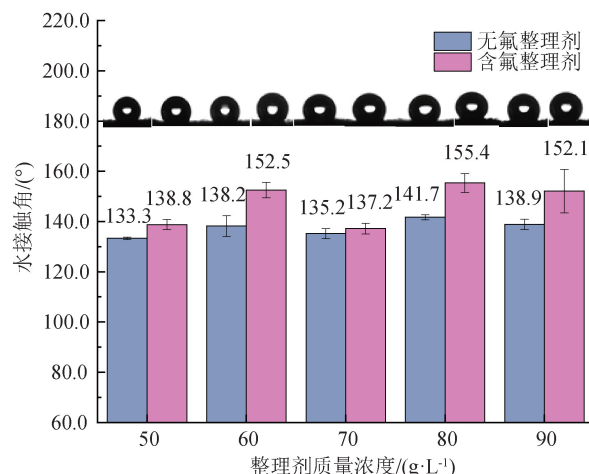


图 1 不同质量浓度整理剂处理后织物外层的水接触角
Fig. 1 Water contact angles of outer layer of fabrics treated with different mass concentrations of finishing agents

采用质量分数为 30% 的 NaOH 溶液进行织物的耐碱性能测试。经不同质量浓度无氟整理剂处理后织物外层的碱接触角测试结果如图 2a) 所示。可见,未处理织物的碱接触角在碱液滴加于织物表面 60 min 时为 83.2°,当整理剂质量浓度为 80 g/L 时,碱液滴加于织物表面 60 min 时的碱接触角为 139.4°,具备较好的耐碱性。这是由于 NaOH 是水溶性物质,而织物具有防碱渗透功能的首要条件是能够防水,因此在织物外层进行防水整理可以降低织物表面能,使碱液在织物表面不易黏附^[11]。

不同质量浓度含氟整理剂处理前后织物外层的碱接触角测试结果如图 2b) 所示。可见,含氟整理剂质量浓度为 50 g/L 时,碱接触角在碱液滴加于织物表面 60 min 时下降至 89.5°,耐碱性最差;含氟整理剂质量浓度为 60 g/L 时,碱液滴加于织物表面 60 min 时的碱接触角为 127.6°,具备较好的耐碱性;随着含氟整理剂质量浓度继续增加,织物表面的

碱接触角并未明显提高,表明含氟整理剂质量浓度为 60 g/L 时,织物表面已形成了一定厚度的聚合物薄膜,具有良好的防水效果^[12],且此时薄膜的表面能已达到稳定平衡状态,继续增加含氟整理剂质量浓度,碱接触角不再继续增大^[13]。

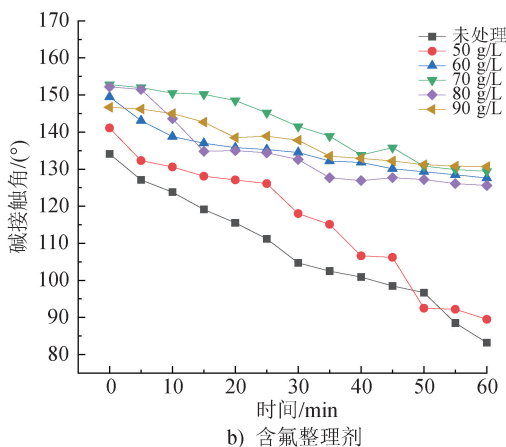
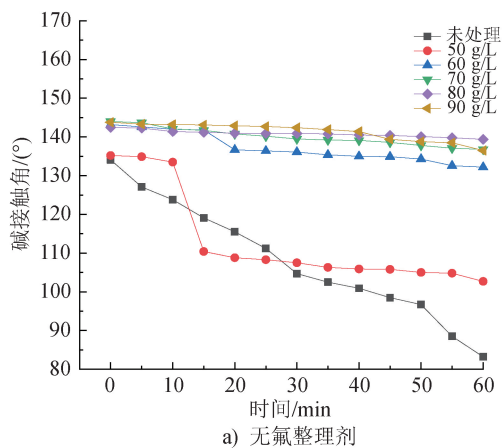


图2 不同质量浓度整理剂处理前后织物外层的碱接触角
Fig. 2 Alkaline contact angles of outer layer of fabrics before and after treated with different mass concentrations of finishing agents

采用质量分数为 96% 的 H_2SO_4 溶液进行织物试样的耐酸性能测试。经不同质量浓度含氟整理剂处理的织物外层的酸接触角测试结果如图 3 所示。可见,含氟整理剂质量浓度为 60 g/L 时,初始酸接触角(酸液滴加于织物表面即测得的接触角)为 115.2° 。随着整理剂质量浓度的增加,织物的初始酸接触角增大趋势较缓。这是织物表面的低表面能物质已达到饱和所致。且由于 H_2SO_4 具有强腐蚀性,芳纶纤维大分子结构中的酰胺键在强酸作用下会发生水解断裂,导致织物的酸接触角减小^[14]。酸液接触织物 2 min 后,酸接触角随着时间的延长整

体呈增大趋势,这是因为 H_2SO_4 具有吸水性,会进一步吸附织物与空气中的水分,导致酸接触角增大。

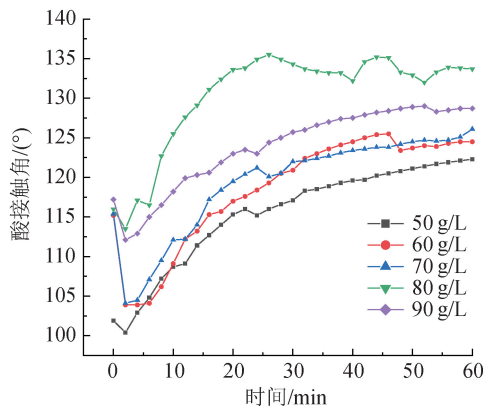


图3 不同质量浓度含氟整理剂处理后织物外层的酸接触角
Fig. 3 Acid contact angles of outer layer of fabrics before and after treated with different mass concentrations of fluorinated finishing agents

无氟整理剂的耐酸性较差,易被 H_2SO_4 浸润,因此综合考虑润湿性和耐碱性,优选无氟整理剂质量浓度为 80 g/L;含氟整理剂会对环境产生一定的不利影响,因此在兼顾润湿性、耐酸碱性的情况下,优选含氟整理剂质量浓度为 60 g/L。

2.2 浸渍时间

设定无氟整理剂质量浓度为 80 g/L、含氟整理剂质量浓度为 60 g/L,在其他工艺参数不变的情况下,探讨浸渍时间对织物润湿性与耐酸碱性的影响。

不同浸渍时间处理后,织物外层的水接触角测试结果如图 4 所示。可见,随着浸渍时间的增加,织物的水接触角整体呈增大趋势,并最终趋于平衡。原因是随着时间的推移,织物与整理剂之间的结合达到饱和,无法使更多的低表面能物质暴露在最外层,因此接触角基本保持不变^[15]。经含氟整理剂处理后,织物外层的水接触角在浸渍时间为 30 min 时达到最大值 152.5° 。这是由于随着浸渍时间的增加,织物中的纤维与整理剂的接触更加充分,整理效果更好,但浸渍时间过长可能会导致纤维损伤。

经不同浸渍时间无氟整理剂处理后,织物外层的碱接触角测试结果如图 5a) 所示。可见,当浸渍时间为 15 min 时,初始碱接触角(碱液滴加于织物表面即测得的接触角)为 141.0° ,碱液滴加于织物表面 60 min 时,碱接触角下降了 6.0° ;当浸渍时间为 30 min 时,初始碱接触角为 142.5° ,碱液滴加于

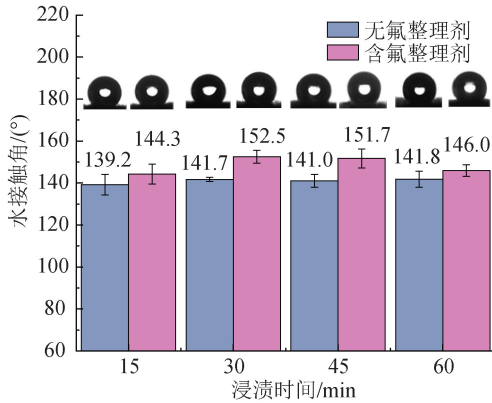


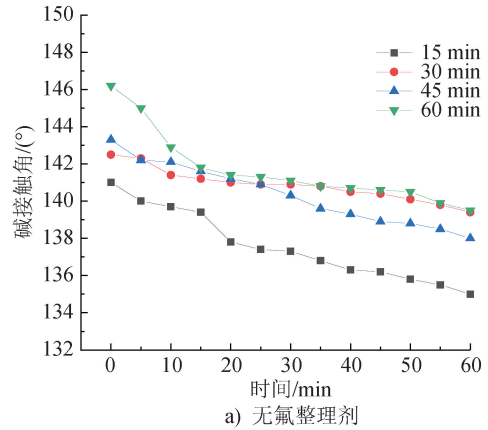
图 4 不同浸渍时间处理的织物外层的水接触角
Fig. 4 Water contact angles of outer layer of fabrics treated with different immersion time

织物表面 60 min 时,碱接触角下降至 139.4°,仅下降了 3.1°,接触角下降趋势变缓,表明织物耐碱性有所提升;但继续增加浸渍时间,织物的耐碱性未出现明显的提升,这是由于织物已被整理剂充分且均匀地浸润,继续增加浸渍时间并不能进一步降低织物的表面能,提升织物的耐碱性。

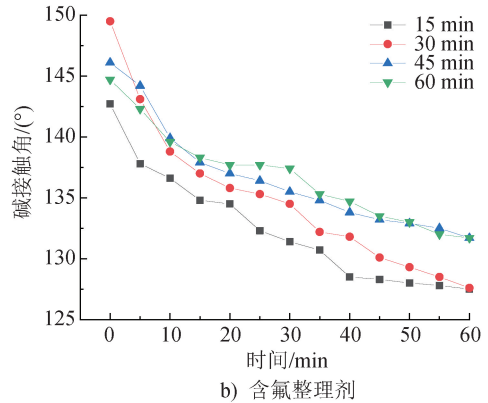
不同浸渍时间含氟整理剂处理的织物外层的碱接触角测试结果如图 5b) 所示。可见,当浸渍时间为 15 min 时,初始碱接触角为 142.7°,碱液滴加于织物表面 60 min 时,碱接触角下降了 15.0°;当浸渍时间为 45 min 时,初始碱接触角为 146.1°,碱液滴加于织物表面 60 min 时,接触角下降至 131.7°,仅下降了 14.4°,耐碱性较好。

采用质量分数为 96% 的 H_2SO_4 进行织物的耐酸性能测试。不同浸渍时间含氟整理剂处理的织物外层的酸接触角测试结果如图 6 所示。可见,随着浸渍时间的增加,酸液滴加于织物表面的初始酸接触角呈缓慢增大的趋势,当浸渍时间为 45 min 时,初始酸接触角为 115.2°,且酸接触角于酸液滴加于织物表面 2 min 时降至最低,为 103.9°,仅下降了 11.3°,下降幅度最小,表明浸渍时间为 45 min 时织物的耐酸性最佳。

由于无氟整理剂的耐酸性较差,易被 H_2SO_4 浸润,因此综合考虑防水、耐碱性和时间成本,优选无氟整理剂处理的浸渍时间为 30 min;含氟整理剂会对环境产生一定的不利影响,因此在兼顾织物润湿性和耐酸碱性的情况下,优选含氟整理剂处理的浸渍时间为 45 min。



a) 无氟整理剂



b) 含氟整理剂

图 5 不同浸渍时间处理的织物外层的碱接触角
Fig. 5 Alkaline contact angles of outer layer of fabrics treated with different immersion time

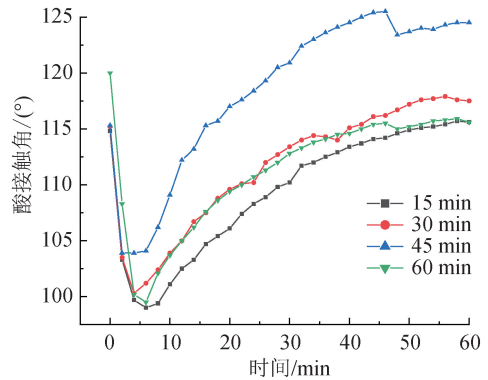


图 6 不同浸渍时间含氟整理剂处理后织物外层的酸接触角
Fig. 6 Acid contact angles of outer layer of fabrics treated with fluorinated finishing agents at different immersion time

3 酸碱阻隔性能测试与分析

优选无氟整理剂质量浓度为 80 g/L、浸渍时间为 30 min;含氟整理剂质量浓度为 60 g/L、浸渍时间为 45 min,进一步测试分析整理后织物的润湿性与

酸碱渗透性能。

3.1 润湿性能

优选工艺条件下,不同类型整理剂处理前后织物外层的水接触角测试结果如图 7 所示。可见,未处理织物的水接触角为 119.3° ,经无氟整理剂处理的织物外层的水接触角为 141.7° ,相比未处理织物提升了 18.8%;经含氟整理剂处理的织物外层的水接触角 $>150^\circ$,说明整理后织物具有超低的表面能,实现了超疏水功能。

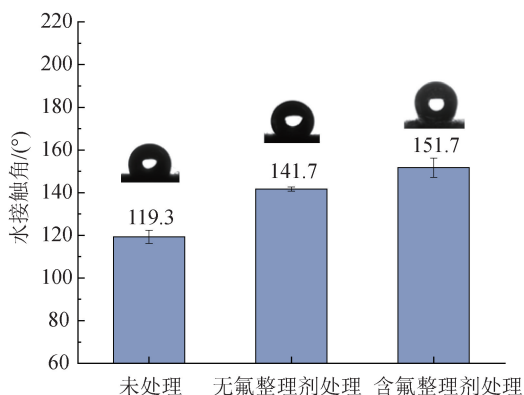


图 7 不同类型整理剂处理前后织物外层的水接触角

Fig. 7 Water contact angles of outer layer of fabrics before and after treated with different types of finishing agents

3.2 碱渗透性能

采用质量分数为 30% 的 NaOH 溶液进行织物试样的碱渗透性能测试。不同类型整理剂处理的织物的碱渗透率测试结果如图 8 所示。可以看出,当无氟整理剂质量浓度为 80 g/L 时,碱标准透过时间为 10 min;当含氟整理剂质量浓度为 60 g/L 时,碱标准透过时间为 17 min。尽管该碱渗透率测试结果未达到 GB 24539—2021 规定的喷射液密型化学防护服(3 型)的抗渗透性能要求,但相较未处理织物,处理后织物的碱渗透性能明显提升。这是因为,NaOH 仅破坏了织物表层的防水膜,并未对织物本身造成侵蚀,而整理剂通过氢键、范德华力及疏水键作用附着于纤维,由于分子间作用力小,低表面能化合物在溶液中自内部转移至表面,显著降低了织物的表面张力,使织物具有疏碱效果^[16]。其中,含氟整理剂对织物防碱渗透性能的提升效果优于无氟整理剂。

3.3 酸渗透性能

采用质量分数为 96% 的 H_2SO_4 进行织物的酸渗透性能测试,不同类型整理剂处理的织物的酸渗

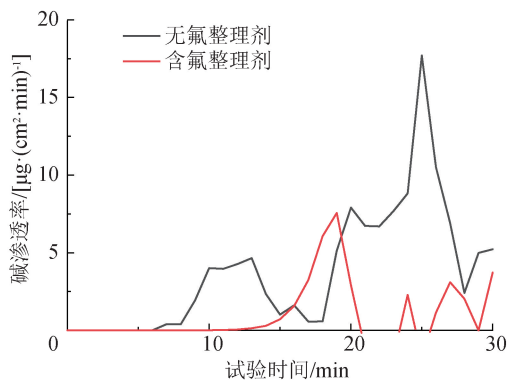


图 8 不同类型整理剂处理后织物的碱渗透率

Fig. 8 Alkali permeability of fabrics treated with different types of finishing agents

透率如图 9 所示。可见,无氟整理剂处理后织物的酸标准透过时间仅为 2 min,防酸渗透效果差,而含氟整理剂处理后织物的酸标准透过时间最长可达 8 min。与处理前的织物(酸标准透过时间 0 min)相比,处理后织物的防酸渗透性能均有所提升。

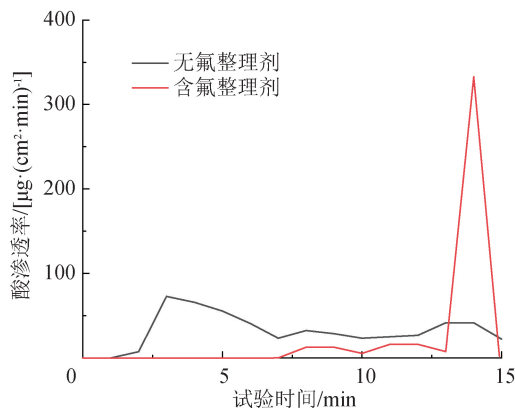


图 9 不同类型整理剂处理后织物的酸渗透率

Fig. 9 Acid permeability of fabrics treated with different types of finishing agents

酸渗透测试前后织物的表面形态如图 10 所示。可见,经酸渗透测试后织物表面腐蚀严重,部分区域出现溶蚀穿孔现象,且无氟整理剂处理的织物测试后受损程度更大。这是因为浓 H_2SO_4 对芳纶具有极强的腐蚀性,芳纶纤维大分子结构中的酰胺键在强酸作用下会发生水解断裂,从而出现透过效果^[17]。含氟整理剂中含有高化学稳定性的氟化分子,能够保护碳主链及其他分子免受浓 H_2SO_4 的腐蚀^[18],处理后的织物具备超疏水性,表面能较低,因此含氟整理剂对织物防酸渗透性的提升效果优于无氟整理剂的。

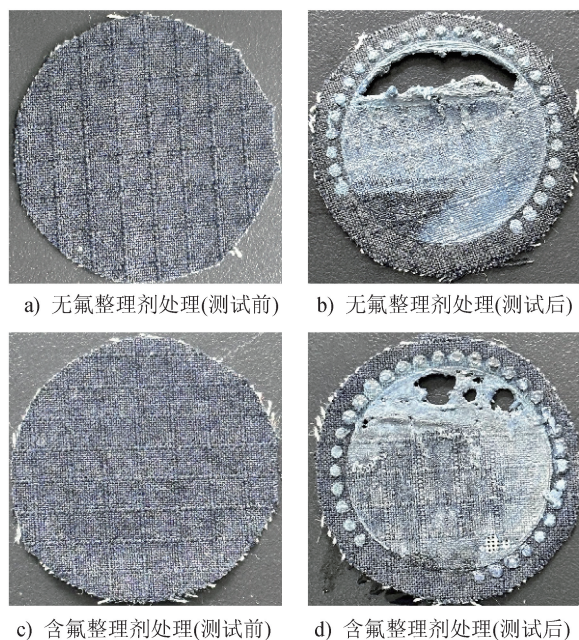


图 10 酸渗透测试前后织物的形态
Fig. 10 Morphological images before and after acid penetration testing of fabrics

4 结论

本文通过对消防服外层面料进行低表面能处理,提升外层面料对液态危化品的阻隔性能,主要得到以下结论:

(1)整理剂质量浓度、浸渍时间等工艺参数影响织物的润湿性和酸碱渗透性能,优化的工艺参数如下:无氟整理剂质量浓度 80 g/L、浸渍时间 30 min;含氟整理剂质量浓度 60 g/L、浸渍时间 45 min。

(2)经含氟整理剂处理后,织物的水接触角最高达 155.4°,碱接触角为 146.1°;经无氟整理剂处理后,织物的水接触角最高达 141.7°,碱接触角为 142.5°。2 种整理剂均能有效降低织物表面能,提升织物的抗润湿性。

(3)2 种整理剂均能有效提升织物的酸碱渗透性能。经含氟整理剂处理后织物的酸、碱标准透过时间分别为 8 min 和 17 min,相较处理前的织物酸、碱标准透过时间 0 min,酸碱阻隔性能明显提升,且使用含氟整理剂处理的织物的酸碱阻隔性能提升效果优于无氟整理剂的。



期刊采编平台



中国知网下载

参考文献

- [1] 宋亚红,沈同强,张静静. 危化品事故总体形势及应对策略研究:基于 2001—2020 年全国危化品事故案例的分析[J]. 中国应急救援, 2022, 17 (5): 68-72.
- [2] 张士进,刘红,田明伟. 消防服智能化改进的研究进展[J]. 服装学报, 2023, 8(4): 323-329.
- [3] ZHAO B, XU L, LIN P, et al. Properties of superhydrophobic and acid-alkali-resistant polyester fabric produced using plasma processing[J]. Coatings, 2023, 13(12): 2007.
- [4] WU Y, WU X Y, YANG F, et al. The preparation of cotton fabric with super-hydrophobicity and antibacterial properties by the modification of the stearic acid [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138 (29/30): 1-9.
- [5] 方娟娟,高妍,顾浩. 无氟防水整理剂的应用现状与发展趋势[J]. 纺织导报, 2022 (3): 57-62.
- [6] 李勇. 防水剂的发展及无氟防水剂 WF 的应用[J]. 纺织检测与标准, 2023, 19(2): 8-11.
- [7] 杨兴,何陆春. 纺织品用无氟防水整理剂的现状及进展[J]. 印染助剂, 2022, 39(5): 11-15.
- [8] 全国纺织品标准化技术委员会. 纺织品 表面抗润湿性能的检测和评价 接触角和滚动角法:GB/T 42694—2023[S]. 北京:中国标准出版社,2023.
- [9] 中华人民共和国应急管理部. 防护服装 化学防护服:GB 24539—2021[S]. 北京:中国标准出版社,2021.
- [10] 全国个体防护装备技术委员会. 防护服装 化学物质渗透试验方法:GB/T 23462—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [11] 李静,王红卫,马珮珮,等. 防酸碱抗静电防护织物的开发 [J]. 针织工业, 2022, 50(10): 37-40.
- [12] 杨森,王荣武. 聚醚砜微纳纤维防水透湿材料的制备及性能分析[J]. 产业用纺织品, 2023, 41(1): 30-37.
- [13] 于丹凤,黄佳胜,伍家忠,等. 双交联长链烷烃/有机硅防水剂的制备及其耐磨性能[J]. 精细化工, 2023, 40 (3): 600-607.