

# 偏二甲肼防护服涂覆层橡胶材料的研究

陆宁<sup>1</sup>,唐竹弟<sup>1</sup>,丛继信<sup>2</sup>,丁文国<sup>3</sup>,侯立江<sup>1</sup>

(1.中国化工集团曙光橡胶工业研究设计院有限公司,广西 桂林 541004;2.总装后勤部防疫大队,北京 100101;  
3.总装防化军事代表局,北京 100083)

**摘要:**对偏二甲肼防护服涂覆层橡胶材料进行研究。结果表明:氯化丁基橡胶(CIIR)、丁基橡胶和三元乙丙橡胶(EPDM)胶片耐偏二甲肼溶胀性能较好,氟橡胶和天然橡胶胶片的耐溶胀性能较差;CIIR胶膜耐偏二甲肼和芥子气的渗透性能均优于EPDM胶膜;用聚酰胺织物作骨架材料的CIIR涂覆织物性能达到相应国家或行业标准要求,满足供需双方对肼类防护服验收规范的要求,用其制做的偏二甲肼专用防护服防护时间长,防护效果好。

**关键词:**偏二甲肼;防护服;涂覆层;氯化丁基橡胶;三元乙丙橡胶

**中图分类号:**TQ336.8;TQ333.4/6 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)04-16-04

我国广泛使用的液体火箭推进剂肼类燃料(如甲基肼、偏二甲肼、无水肼)具有沸点低、易挥发、腐蚀性和吸附穿透性强等特点,尤其是偏二甲肼接触氧化物极易燃烧爆炸,因此在偏二甲肼生产、贮运和加注过程中,操作人员必须穿戴有效的防护服。据统计,世界航天发射史上60%以上的重大事故归因于推进剂泄漏,这极易导致人员死亡<sup>[1]</sup>。长期以来,我国一直使用防化部队防护服作为偏二甲肼的防护服,尚未有专用的偏二甲肼防护服,但防化部队防护服对偏二甲肼的防护时间短,表面易发粘和降解。对偏二甲肼耐受性较好的胶种包括乙丙橡胶和丁基橡胶(IIR)等<sup>[2]</sup>。目前接触偏二甲肼的橡胶制品主体材料多采用三元乙丙橡胶(EPDM),但EPDM气密性较差,物理性能也有一定不足。

本工作研究不同橡胶材料耐偏二甲肼溶胀性能和渗透性能的影响,为选择偏二甲肼专用防护服提供思路。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

氯化丁基橡胶(CIIR),牌号HT1068,美国埃克森美孚公司产品;IIR,牌号Butyl301,加拿大宝

兰山公司产品;氟橡胶(FMQ),牌号2601,中昊晨光化工研究院有限公司产品;EPDM,牌号EP35,日本合成橡胶株式会社产品;天然橡胶(NR),1<sup>#</sup>烟胶片,印度尼西亚中联橡胶股份有限公司产品;聚酰胺织物,型号58827,成都海蓉特种纺织品有限公司产品;偏二甲肼(质量分数不小于0.97),市售品。

### 1.2 配方

胶料配方见表1。

### 1.3 主要仪器和设备

35 L翻转式密炼机,广州橡胶机械厂有限公司产品;XK-450型开炼机,江苏凯博传动设备有限

表1 胶料配方 份

组 分	1 <sup>#</sup> 配方	2 <sup>#</sup> 配方	3 <sup>#</sup> 配方	4 <sup>#</sup> 配方	5 <sup>#</sup> 配方	6 <sup>#</sup> 配方
CIIR	100	0	0	0	50	0
IIR	0	100	0	0	0	0
FMQ	0	0	100	0	0	0
EPDM	0	0	0	100	50	0
NR	0	0	0	0	0	100
炭黑	20	20	20	20	20	20
氧化锌	5	5	5	5	5	5
氧化镁	4	4	15	4	4	4
硬脂酸	2	2	0	2	2	2
防老剂	2	2	0	2	2	2
硫黄	2	2	0	0	0	2
3 <sup>#</sup> 硫化剂	0	0	3	0	0	0
过氧化物	0	0	0	5	5	0
促进剂	适量	适量	0	适量	适量	适量
吸酸剂	0	0	10	0	0	0

**作者简介:**陆宁(1970—),男,广西梧州人,中国化工集团曙光橡胶工业研究设计院有限公司工程师,学士,主要从事橡胶新材料研究工作。

公司产品;360 mm×400 mm电热式平板硫化机,江苏振邦试验机械厂产品;450 mm×1 200 mm压延机,无锡双象橡塑机械有限公司产品;1 700 mm×4 000 mm卧式电加热硫化罐,诸城市众泰达机械有限公司产品;GL-1型介质渗透仪,自制。

## 1.4 试样制备

### 1.4.1 胶片和胶膜

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行。混炼工艺为:生胶和小料 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 压压砣 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 提压砣 $\rightarrow$ 清扫 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow{4\text{ min}}$ 提压砣 $\rightarrow$ 清扫 $\rightarrow$ 压压砣 $\xrightarrow{1\text{ min}}$ 排胶。

二段混炼在开炼机上进行,混炼时间为15~19 min,前辊温度为35~40℃,后辊温度为40~45℃,辊距为3~4 mm。混炼工艺为:一段混炼胶 $\rightarrow$ 混炼至回软 $\rightarrow$ 包辊 $\rightarrow$ 硫化剂和促进剂 $\rightarrow$ 打卷 $\rightarrow$ 清扫 $\rightarrow$ 捣胶 $\rightarrow$ 打三角包4次(辊距调至0.5 mm) $\rightarrow$ 捣胶 $\rightarrow$ 下片(辊距调至4 mm)。

将混炼胶在平板硫化机上硫化制成胶片(厚度为2 mm)和胶膜,硫化条件为(158±2)℃/10 MPa×40 min。

### 1.4.2 涂覆织物

混炼胶在开炼胶上混炼回软,然后在压延机上与聚酰胺织物压延,压延织物用硫化罐硫化。压延速度为10 m·min<sup>-1</sup>,温度为(150±5)℃(根据胶种适当调整),厚度为(0.40±0.05) mm。

## 1.5 性能测试

胶膜耐渗透性能采用介质渗透仪测试,介质渗透面积为24 cm<sup>2</sup>,试验温度为(23±2)℃。

胶料其他性能按照相应标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 耐溶胀性能

在介质中的溶胀程度与表面状态通常作为材

料耐介质性能的重要指标。橡胶与介质的内聚能密度与橡胶在介质中的溶胀程度密切相关。二者内聚能密度越相近,橡胶与介质作用力越大,介质越容易被吸附并造成橡胶交联键结构松弛,使橡胶对介质的耐溶胀性能下降。内聚能密度通常用溶解度参数表示,即橡胶与介质之间溶解度参数越接近,橡胶对该介质的耐溶胀性能越差。偏二甲胍与橡胶的密度和溶解度参数见表2。

表2 偏二甲胍与橡胶的密度和溶解度参数

材 料	密度/ (Mg·m <sup>-3</sup> )	溶解度参数/ (J·cm <sup>-3</sup> ) <sup>1/2</sup>
偏二甲胍	0.793	21.689 <sup>1)</sup>
CIIR	0.920	16.162
IIR	0.920	16.042
FMQ	1.840	21.178
EPDM	0.870	16.267
NR	0.913	19.574

注:1)计算分子官能团内聚能密度推算的近似值<sup>[4]</sup>。

从表2可以看出:CIIR,IIR和EPDM与偏二甲胍的溶液度参数相差较大,说明这3种橡胶耐偏二甲胍溶胀性能较好;FMQ和NR橡胶与偏二甲胍的溶液度参数接近,说明FMQ和NR橡胶耐偏二甲胍溶胀性能较差。

浸泡偏二甲胍后胶片的质量变化率见表3。从表3可以看出:CIIR,IIR和EPDM胶片在偏二甲胍中浸泡后质量变化率较小,说明这3种胶片耐偏二甲胍溶胀性能较好;IIR胶片表面轻微发粘,这是由于IIR交联密度较小,在偏二甲胍中会发生降解,而CIIR胶片在保持对偏二甲胍良好耐溶胀性能的同时,表面发粘现象改善;NR和FMQ胶片溶胀程度大,甚至溶化,说明其不适宜制作接触偏二甲胍的橡胶制品。

### 2.2 耐渗透性能

耐介质渗透性是对防护服的基本要求。接触

表3 浸泡偏二甲胍后胶片的质量变化率

胶 片	主体材料	浸泡时间[(23±2)℃]/h						表面状态
		1	2	6	6	6	6	
1#配方	CIIR	0.274	0.276	0.548	0.573	1.010	1.020	正常
2#配方	IIR	0	0.130	0.290	0.135	0.140	—	轻微发粘
3#配方	FMQ	—	—	—	—	—	—	溶化
4#配方	EPDM	-0.475	-0.477	-0.592	-0.594	-0.581	0.585	正常
5#配方	EPDM/CIIR	0.450	0.460	0.540	0.420	0.720	0.720	正常
6#配方	NR	2.800	3.100	7.880	8.350	17.690	18.000	发粘,轻微溶化

橡胶表面后,介质在表面能的作用下会引起橡胶交联网络分子键能下降,降低介质分子通过胶膜的阻力。由于热运动,介质分子在橡胶网络结构中呈跳跃式位移。因浓度形成的压差使介质分子从接触面(高浓度)逐渐扩散进入胶膜内层并穿透到另一表面。介质对橡胶的渗透能力与橡胶分子结构特性和介质分子特性密切相关。偏二甲肼渗透胶膜的时间见表4。从表4可以看出,CIIR胶膜耐偏二甲肼渗透性能最好,EPDM次之,NR较差。

为进一步考核CIIR与EPDM胶膜耐其他介质渗透性能,按GJB 535—1993《材料对芥子气“液-

气”渗透时间测试方法》测试芥子气渗透CIIR与EPDM胶膜的时间,见表5。从表5可以看出,CIIR胶膜耐芥子气渗透性能比EPDM胶膜好得多。

表5 芥子气渗透CIIR与EPDM胶膜的时间

胶膜	主体材料	胶膜厚度/mm	渗透时间/min
1 <sup>#</sup> 配方	CIIR	0.33~0.36	240(未渗透)
4 <sup>#</sup> 配方	EPDM	0.38~0.40	20~25

表4 偏二甲肼渗透胶膜的时间

胶膜	主体材料	胶膜厚度/mm	渗透时间/min	单位厚度渗透时间/(min·mm <sup>-1</sup> )
1 <sup>#</sup> 配方	CIIR	0.40	>150	>375.0
4 <sup>#</sup> 配方	EPDM	0.40	30~50	75.0~125.0
6 <sup>#</sup> 配方	NR	1.05	130	123.8
6 <sup>#</sup> 配方	NR	1.78	190	106.7

### 3 成品性能

#### 3.1 CIIR涂覆织物

从以上试验可以看出,耐偏二甲肼溶胀性能和渗透性能都较好的胶种为CIIR。因此,选用CIIR作涂覆层与聚酰胺织物压延制作涂覆织物,其性能见表6。从表6可以看出,CIIR涂覆织物性能已达到相应国家标准或行业标准要求,满足供需双方对肼类防护服验收规范的要求,可用于制造偏二甲肼专用防护服。

表6 CIIR涂覆织物性能

项 目	测试值	指标	测试方法
涂覆织物厚度 <sup>1)</sup> /mm	0.38~0.40	0.40±0.05	HG/T 3050.3—2001《橡胶或塑料涂覆织物 整卷特性的测定 第三部分:测定厚度的方法》
拉伸强度/(kN·m <sup>-1</sup> )			HG/T 2580—2008《橡胶或塑料涂覆织物拉伸强度和拉伸伸长率的测定》
经向	1 025	≥750	
纬向	955	≥750	
撕裂强度/N			HG/T 2581.2—2009《橡胶或塑料涂覆织物 耐撕裂性能的测定 第2部分:冲击摆锤法》
经向	15	≥8	
纬向	12	≥8	
140℃×8h老化后	不发粘,不脆	不发粘,不脆	GB/T 24135—2009《橡胶或塑料涂覆织物 加速老化试验》
40℃×5min下折叠180°	无裂纹	无裂纹	GJB 2063—1994《隔绝式防毒衣通用规范》
偏二甲肼渗透时间/min	≥150	≥100	供需双方协议标准QJB/SGS 146—2014《肼类防护服验收规范》
偏二甲肼浸泡1h后性能			供需双方协议标准QJB/SGS 146—2014《肼类防护服验收规范》
涂覆织物表面	不发粘,无裂纹	不发粘,无裂纹	
拉伸强度下降率/%	3.5	≤50	
90d天候老化后	不发粘	不发粘	

注:1)骨架材料厚度为0.15mm,涂覆层厚度为0.23~0.25mm。

#### 3.2 偏二甲肼专用防护服

用CIIR涂覆织物制作全密封偏二甲肼专用防护服,在基地进行了低温(冬季)和高温(夏季)试用。评审认为,偏二甲肼专用防护服性能良好,达到使用要求。目前,偏二甲肼专用防护服已生产几千套并投入使用,用户反馈,该防护服比原防护服对偏二甲肼的防护时间更长,防护效果也更好。

### 4 结论

(1) CIIR, IIR和EPDM胶片耐偏二甲肼溶胀性能较好,FMQ耐偏二甲肼溶胀性能较差,NR和FMQ胶片在偏二甲肼中溶胀程度大,甚至溶化。

(2) CIIR胶膜耐偏二甲肼渗透性能最好,EPDM次之,NR较差;CIIR胶膜耐芥子气渗透性能优于EPDM胶膜。

(3) CIIR耐偏二甲肼溶胀性能和渗透性能都较好。用聚酰胺织物作骨架材料的CIIR涂覆织物性能达到相应国家或行业标准要求,满足供需双方对肼类防护服验收规范的要求,可用于制作偏二甲肼专用防护服。

(4) 用CIIR涂覆织物制作的全密封偏二甲肼专用防护服对偏二甲肼的防护时间长,防护效果好,适

合接触偏二甲肼的工作人员使用。

#### 参考文献:

- [1] 丛继信,张光友,陈培让,等. 红烟硝酸防护服的研制[J]. 导弹与航天运载技术,2005(3):51-55.
- [2] 国防科工委后勤部. 火箭推进剂监测防护与污染治理[M]. 长沙:国防科技大学出版社. 1993:440-444.

收稿日期:2016-10-19

## Study on Rubber Materials for Coating of Unsymmetrical Dimethylhydrazine Protective Clothing

LU Ning<sup>1</sup>, TANG Zhudi<sup>1</sup>, CONG Jixin<sup>2</sup>, DING Wenguo<sup>3</sup>, HOU Lijiang<sup>1</sup>

(1. ChemChina Shaoguang Rubber Industry Research and Design Institute Co., Ltd, Guilin 541004, China; 2. Epidemic Prevention Division, General Assembly Department, Beijing 100101, China; 3. Anti-chemical Military Representative Bureau, General Assembly Department, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The coating rubber materials of unsymmetrical dimethylhydrazine protective clothing were studied. The results showed that chlorinated butyl rubber (CIIR), butyl rubber and ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) sheet had good swelling resistance against unsymmetrical dimethylhydrazine, and the swelling resistance of fluorine rubber and natural rubber sheet was poor. It was found that CIIR film had lower permeability of unsymmetrical dimethylhydrazine and mustard gas than EPDM film. CIIR coated fabric with polyamide fiber as the framework material showed good performance which met the requirements of corresponding national standards and industry standards and met the requirements specification of customer. CIIR coated protective clothing had long service life and good protective performance.

**Key words:** unsymmetrical dimethylhydrazine; protective clothing; coating; chlorinated butyl rubber; ethylene-propylene-diene rubber

### 普利司通公司开发可持续橡胶材料

中图分类号:TQ333.3;TQ332 文献标志码:D

据美国《橡胶与塑料新闻》网站2017年2月24日消息,日本普利司通公司宣称在分子科学领域取得了一项突破,合成出一种性能优于天然橡胶(NR)的聚异戊二烯橡胶(IR),而且这种新型IR可来源于可再生物质,符合公司到2050年力争使其轮胎用原材料100%来自可持续材料的目标。

传统的IR合成催化剂为锂、钛或钨系催化剂。该技术开发了一种专用的钨基催化剂,它可以在高于38℃的条件下使用,这是聚合物合成常用的温度范围,而以前的钨基催化剂使用温度局限于0℃以下。采用新型钨基催化剂可以更精确

地控制聚合物的分子结构,使合成的IR分子微观结构极接近NR,使IR产品获得更好的性能。

普利司通公司表示,未来将研究这种新型IR投入规模化生产和商业化应用的必备条件,并确定如何保证稳定供应,以使新型IR在2020年能够投入实际应用。

为了实现轮胎用原材料100%来自可持续材料的目标,普利司通公司除了开发性能更佳的IR外,还致力于研究NR资源多样化及提高其生产率和产量的途径,例如提高橡胶树的生产率和产量,基于基因改进的优良树种的选择和培植,研发病害早期诊断和预防技术,研究NR替代品如银菊橡胶或俄罗斯蒲公英橡胶。

(朱永康)