

氧化铟/硼酸锌对芳纶水刺布阻燃性能的影响

毛凤鸣, 蔡君楠, 胡国樑

(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘要: 以氧化铟(Sb_2O_3)和3.5水硼酸锌($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$)作为阻燃剂,协同聚四氟乙烯(PTFE)乳液对芳纶水刺绝缘布进行阻燃整理。研究不同含量的阻燃剂以及不同配比的复合阻燃剂对芳纶水刺非织造布的燃烧性能、热稳定性能以及力学性能的影响。结果表明,阻燃剂阻燃效果显著,热稳定性能基本不变,断裂强力随阻燃剂用量先减小后增加,阻燃剂用量不宜过大,以5g/100mL为最佳。

关键词: 氧化铟; 硼酸锌; 芳纶水刺布; 阻燃整理

中图分类号: TS176.9

文献标志码: A

0 引言

芳纶1313水刺非织造布是近几年兴起的一种产业用非织造布^[1],是一种良好的绝缘材料,再加上芳纶纤维优良的性能(超高强度、高模量、耐高温等),使该材料的应用领域不断的扩大。被广泛用于变压器、电机、发电机、电器组件、机械设备、电器防护、消防防护、高温气体过滤等需要绝缘、阻燃、耐高温的领域以及其它电气设备,以提高电气绝缘的可靠性。

然而,电气设备在工作时会遇到温度过高或者线路短路的情况,在这种情况下,如果再有火星或者明火,绝缘材料就可能会燃烧,导致火灾的发生,从而造成严重的损失。但是,如果所用的绝缘布具有良好的阻燃性能,就能从源头上避免或切断火灾隐患,提高工作环境的安全性。为使非织造布具有较好阻燃性,最常用的方法是阻燃后整理(即将阻燃剂配制成为阻燃整理液,再对非织造布进行浸渍、烘干)。如今运用最广泛的阻燃剂为卤-锑系阻燃剂,即三氧化二锑与卤系的共同阻燃,硼酸锌作为三氧化二锑的替代品也有在一定程度上的运用。然而由于芳纶纤维本身具有一定的阻燃性,所以对于芳纶水刺布的阻燃研究几乎未见报道。本研究是在不影响芳纶水刺绝缘布使用范围的条件下,运用阻燃剂

对水刺布进行后整理,尽可能提高其阻燃性能^[2-3]。

1 实验部分

1.1 主要原料

芳纶1313水刺非织造布(面密度为75 g/m²); PTFE乳液(工业级);三氧化二锑(Sb_2O_3 ,分析纯);3.5水硼酸锌($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$,分析纯);六偏磷酸钠(分析纯);分散剂-NNO(工业级)。

1.2 工艺流程

采用浸渍烘干的整理工艺对芳纶水刺非织造布进行阻燃整理。阻燃整理液中水的用量为200 mL,PTFE乳液的用量为20 mL。不同的试验工艺其阻燃剂粉末分别为三氧化二锑粉末、3.5水硼酸锌粉末和三氧化二锑与3.5水硼酸锌的混合粉末。其中单一阻燃剂粉末的用量为1、3、5、7、9、11 g/100 mL(阻燃剂用量指的是100 mL水中阻燃剂粉末的质量,以下相同);混合阻燃剂粉末的用量均为5 g/100 mL,其中3.5水硼酸锌与三氧化二锑的比例分别为1:0、2:1、1:1、1:2、0:1。分散剂的用量为:六偏磷酸钠X的2%(设阻燃剂粉末的质量为X),分散剂-NNO为0.4 g。将未整理的芳纶水刺非织造布在阻燃整理液中进行充分浸润后,去除织物上多余的阻燃整理液,在150℃中烘培3 min。其具体的工艺流程如图1所示。

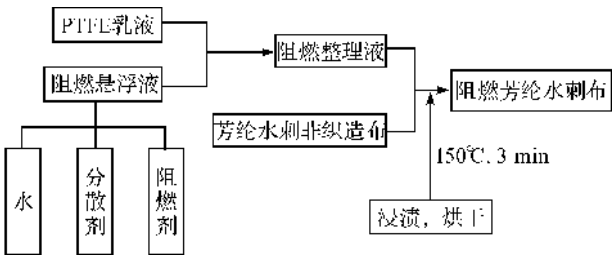


图 1 阻燃芳纶水刺非织造布制备工艺流程

1.3 试样的性能测试

极限氧指数:参照 GB/T 5454—1997,在极限氧指数测试仪上测试。

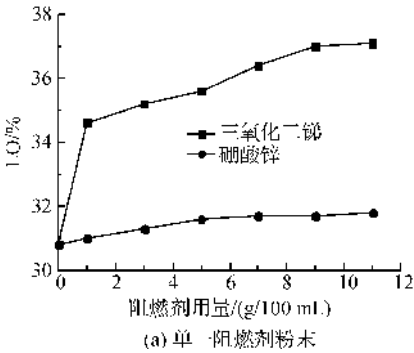
拉伸强力:参照 FZ/T 60005—1991,在多功能电子织物强力机上测试。

热失重分析:参照 ASTM E2402—2005,在热重分析仪上测试。

表面形态:在扫描电子显微镜上观察。

2 结果与讨论

三氧化二锑是常用的无机阻燃剂,且当 Sb_2O_3



与卤系阻燃剂并用时会产生协效作用,从而增强阻燃效果^[4]。硼酸锌的价格较三氧化二锑的低,可单独或部分代替三氧化二锑用作卤系阻燃剂的增效剂。本实验中的 PTFE 乳液既是卤系阻燃剂,又可作为阻燃剂与基底的结合剂。

芳纶水刺非织造布的各项性能如表 1 所示。

表 1 芳纶水刺非织造布的规格与性能

性能	指标
面密度/(g/m ²)	75
厚度/mm	0.10
纵向断裂强力/N	318
极限氧指数/%	27
表面比电阻/ Ω	2.32×10^{11}

2.1 阻燃剂对芳纶水刺非织造布阻燃性能的影响

阻燃剂粉末的用量(0 表示阻燃整理液中未加阻燃剂粉末,只加了 PTFE 乳液,以下图表的表述相同)对芳纶水刺非织造布极限氧指数的影响如图 2 所示。

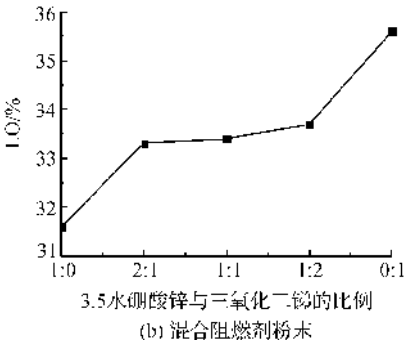


图 2 阻燃剂对非织造布极限氧指数的影响

由表 1 可知,原芳纶水刺布的极限氧指数是 27%。图 2 显示,三氧化二锑的阻燃性能要优于硼酸锌,加入少量三氧化二锑就有效地增大了芳纶水刺非织造布的极限氧指数,提高非织造布的阻燃性能。当未加入阻燃剂粉末,只用 PTFE 乳液进行阻燃时,非织造布的极限氧指数达到 30.8%,说明单一的 PTFE 乳液对水刺布的阻燃效果显著。但是硼酸锌的加入并没有在很大程度上提高非织造布的极限氧指数,即在阻燃过程中硼酸锌与卤素的协效作用不是很明显,单一卤素或硼酸锌的阻燃作用占主导地位。随着阻燃剂粉末加入量的增大,非织造布的极限氧指数提高不大,特别是硼酸锌加入量达 5 g/100 mL 之后,非织造布的极限氧指数基本保持平稳。这其中主要有两方面的原因:一是阻燃整理液中的 PTFE 乳液的量一定,当阻燃剂达到一定量时,阻燃剂粉末与卤系阻燃剂的协效作用基本完成,

无法再提高布的氧指数,只能通过单独的阻燃粉末进行阻燃,而三氧化二锑与硼酸锌的单独处理其阻燃效果欠佳,此外硼酸锌的阻燃性能要比三氧化二锑差,因此阻燃粉末达到一定量时,非织造布的氧指数提高缓慢,特别是以硼酸锌作为阻燃剂的非织造布其氧指数基本保持不变;二是该试验用的芳纶水刺布的厚度较小,布上附着的阻燃剂的量一定,即使阻燃整理液中阻燃剂的百分数提高,附着布上的阻燃剂达到一定量时就不再增加,这很大程度上限制了极限氧指数的提高。图 3 显示出了单一阻燃剂其附着率随着阻燃剂用量的增加的变化趋势(阻燃剂附着率指试样整理前后的质量差与整理前质量的百分比)。

2.2 阻燃剂对芳纶水刺非织造布的热失重曲线

不同的阻燃剂对芳纶水刺非织造布耐热性能的影响如图 4 所示(其中两种经单一阻燃剂处理过的非织造布的阻燃剂用量均为 5 g/100 mL)。

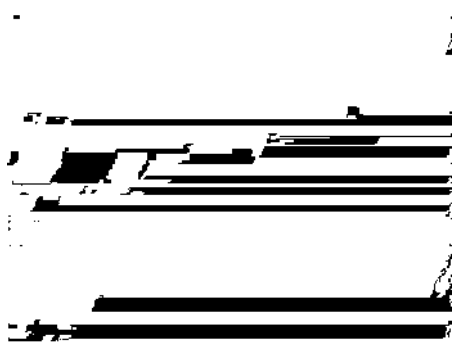


图3 阻燃剂用量对非织造布质量变化的影响

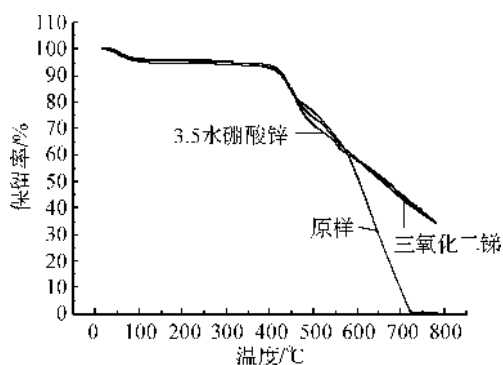
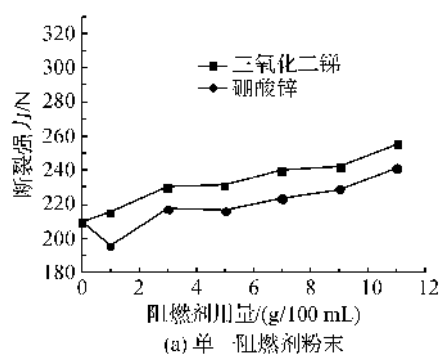


图4 不同阻燃剂处理非织造布的热失重曲线

图4可以看出,600℃之前,阻燃处理后的非织造布与原布样的热失重曲线基本相同,即阻燃剂的加入没有在很大程度上影响芳纶水刺布的耐热性能;600℃之后,原布样的质量随着温度的升高迅速下降,而经过阻燃整理的非织造布的质量下降速度远低于原布样;725℃时,原布样的质量基本为零,而整理过的非织造布在接近800℃时仍剩余35%左右。这说明非织造布经过阻燃整理后,热失重速率明显降低,剩炭率增加,表明其阻燃性能得到一定的提高^[5-6]。



经三氧化二锑(阻燃剂)处理过的非织造布,燃烧时存在卤-锑阻燃系统,温度的提高使三氧化锑与卤系阻燃剂分解生成的卤化氢作用,生成三卤化锑或卤氧化锑,生成的卤氧化锑又可继续分解成为三卤化锑(其中,卤氧化锑的分解为吸热反应,吸收了大量的热量,从而降低了阻燃材料的温度和分解速度)。高密度的三卤化锑蒸气发挥稀释和覆盖作用,可有效地抑制非织造布的热裂解和氧气向非织造布内部穿透。另一方面卤-锑系统热裂解生成的炭层覆盖在非织造布的表面,有效阻止了热量向芳纶水刺非织造布的内部传递和可燃性气体向空气中扩散,提高了残渣中炭的含量及残渣的热稳定性。因此,卤-锑系统的一系列物理化学变化缓解了芳纶水刺非织造布燃烧,起到良好的阻燃作用^[7]。

硼酸锌作为三氧化二锑的理想替代用品,除了与卤族元素反应之外,温度的升高使硼酸锌进行热分解,释放出结晶水,起到吸热冷却和稀释空气中氧气的作用;另一方面,在高温下硼酸锌分解生成 B_2O_3 ,附着在非织造布的表面形成一层覆盖层,此覆盖层可抑制可燃性气体的产生与逸出,也可阻止氧化反应和热分解作用。此外,硼酸锌在温度升高过程中能形成玻璃态无机膨胀层,促进炭化。

因此,三氧化二锑、硼酸锌及PTFE乳液的加入使非织造布第二阶段的热失重速率降低,剩炭率增加,从而提高芳纶水刺布的阻燃性能。

2.3 阻燃剂对芳纶水刺非织造布机械性能的影响

阻燃剂的用量对芳纶水刺非织造布断裂强力的影响如图5所示。

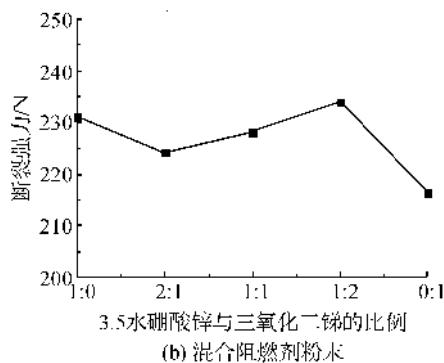


图5 阻燃剂对非织造布断裂强力的影响

表1可知,未经阻燃整理的芳纶水刺非织造布的断裂强力为318 N。由图5可知,经阻燃的芳纶水刺布的强力明显低于原布样,但随着阻燃剂粉末用量的增加强力有所提高。阻燃整理之后的非织造布的断裂强力均比原布样的要低,究其原因可能有两个方

面:一是整理过程中需经过150℃的高温烘干3 min,这在一定程度上损伤了芳纶纤维,使纤维的断裂强力有所下降,从而导致了芳纶水刺布的机械性能变差;二是阻燃剂粉末附着在非织造布纤维的表面,破坏了纤维网的连续性结构,导致非织造布断裂强力下降。

而断裂强力随着阻燃乳液中阻燃剂含量的增加而有所上升,可能是因为阻燃剂粉末增多,使非织造布在浸渍过程中更容易附着阻燃整理液中的 PTFE,PTFE 在后期烘干过程中形成一层薄膜,从而加强了纤维之间的连接力,使非织造布的断裂强力得到一定的提高。

2.4 阻燃剂对芳纶水刺非织造布表观性能的影响

阻燃整理后,阻燃剂粉末附着在芳纶纤维的表面,影响其表观性能。图 6 为不同含量的 Sb_2O_3 阻燃剂的非织造布表面 SEM 图。

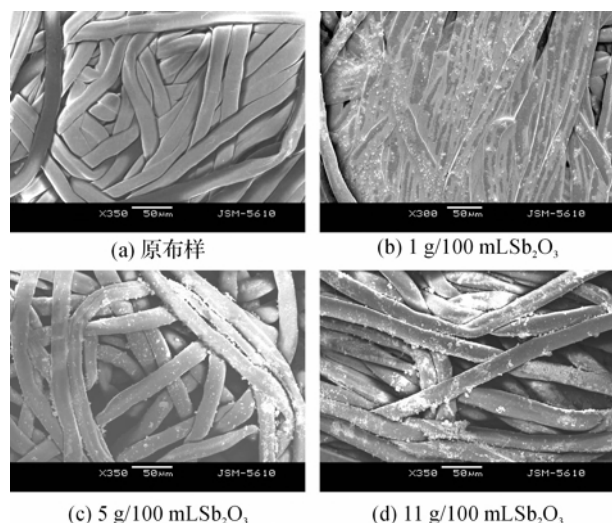


图 6 不同含量的 Sb_2O_3 阻燃剂的非织造布表面 SEM 图

从图 6 可以看出,随着 Sb_2O_3 阻燃剂加入量的不断增多,非织造布的纤维表面及其孔隙中附着的阻燃剂粉末也不断增加。当阻燃剂的含量达到 11 g/100 mL 时,非织造布的表面(即孔隙中)阻燃剂粉末已经达到很大的附着量,因此即使阻燃剂乳液中 Sb_2O_3 的含量再增加,非织造布中所含的阻燃

剂的量也不能增加。所以,考虑到成本与阻燃效果,在对本实验的芳纶水刺非织造布进行阻燃处理时,其阻燃乳液中的阻燃剂含量不宜过大。

3 结 论

三氧化二锑与硼酸锌协同聚四氟乙烯对芳纶水刺非织造布的阻燃效果显著,加入少量的阻燃剂粉末就可以达到良好的阻燃效果,其中三氧化二锑的阻燃效果较好。非织造布极限氧指数随着阻燃剂粉末的增加而不断增加,断裂强力呈现减小后增加的趋势。由于芳纶非织造布厚度较小,限制了阻燃剂粉末的含量增加,再加上阻燃剂乳液中 PTFE 含量一定,因此阻燃剂粉末用量不宜过大,选用三氧化二锑作为阻燃剂,用量 5 g/100 mL 为最佳。

参考文献:

- [1] 王 璐. 芳纶水刺非织造布的结构及性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2011.
- [2] 李荣勋, 李超勤. 十溴二苯乙烷协同三氧化二锑阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯[J]. 塑料工业, 2004, 32(5): 5-7.
- [3] 秦 峰, 黄中权, 周 强, 等. 十溴二苯乙烷阻燃剂处理涤纶织物的工艺研究[J]. 印染助剂, 2008, 25(3): 23-26.
- [4] 蒋义赏. 芳纶/玻纤针刺毡的阻燃性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2012.
- [5] 杜兆芳, 刘晓华, 程贤生, 等. 大麻纤维针刺毡 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 整理后的热性能分析[J]. 纺织学报, 2010, 31(3): 68-71.
- [6] 王冬青. 阻燃整理对纯棉与纯涤纶织物性能影响的研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2012.
- [7] 欧育湘, 李建军. 阻燃剂: 性能、制造及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 25-26.

Effect of Antimony Oxide/Zinc Oxide on Flame Retardation Property of Aramid Spunlaced

MAO Feng-ming, CAI Jun-nan, HU Guo-liang

(School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Flame retardant treatment was conducted for aramid spunlaced empire cloth with Sb_2O_3 and $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ together with PTFE to study effects of fire retardant with different content and composite flame retardant with different proportions on combustion performance, thermal stability and mechanical property of aramid spunlaced nonwoven. The results show that the fire retardant has significant flame retardant efficiency; thermal stability remains unchanged basically; the breaking strength first drops and then rises with the dosage of fire retardant. The dosage of fire retardant should not be excessive, and 5 g/100 mL is the best dosage.

Key words: antimony oxide; zinc oxide; aramid spunlaced; flame retardant treatment

(责任编辑: 张祖尧)