

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2014.04.002

基于LDHs阻燃剂阻燃纸的制备工艺

刘琴琴, 戴红, 刘跃军

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 通过设计正交试验, 讨论了复配阻燃剂的种类、复配阻燃剂的质量浓度、阻燃剂 pH 值、反应温度、反应时间和层状双羟基金属氧化物 (LDHs) 的质量浓度对 $120 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 阻燃纸阻燃效果的影响。研究表明, 当三聚氰胺 (MA) 的质量浓度为 10 g/L 、阻燃剂 pH 值为 7.0、反应温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 15 min、LDHs 的质量浓度为 30 g/L 时, 所制备的阻燃纸的氧指数 (LOI) 为 31%, 已经达到难燃级; 与空白样原纸 LOI 的 18% 相比, 阻燃纸的阻燃效果提高了 72%。

关键词: 阻燃纸; 正交试验; LDHs

中图分类号: TS761.2

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2014)04-0008-05

Preparation of Flame Retardant Paper with Multiple-Element Layered Double Hydroxides(LDHs) as Flame Retardants

Liu Qinqin, Dai Hong, Liu Yuejun

(Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Through orthogonal experiment design, the flame retardant effects of the following elements on flame retardant paper were discussed including the compound flame retardants' type, mass concentration and pH value, reaction temperature, reaction time and mass concentration of LDHs. The research results showed that under the condition of the mass concentration of melamine(MA) being 10 g/L , pH value 7.0, reaction temperature $50 \text{ }^\circ\text{C}$, reaction time 15 min, and the mass concentration of LDHs 30 g/L , the oxygen index (LOI) of flame retardant paper was 31%. The flame retardant effect has been increased by 72% as compared with the blank sample base paper with LOI of 18%.

Key words: flame retardant paper; orthogonal test; LDHs

0 引言

纸和纸板是人们最早使用的包装材料之一, 其

使用量占有所有包装材料的 40% 以上, 在工业产品的包装中也占有相当大的比例^[1]。然而纸和纸板易于燃烧, 且燃烧速度极快, 已有不少火灾是由于引燃

收稿日期: 2014-07-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11372108), 教育部新世纪优秀人才支持计划基金资助项目 (NCET-10-0161), 湖南省高校创新平台开放基金资助项目 (13K098)

作者简介: 刘琴琴 (1989-), 女, 湖南攸县人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为功能包装材料,

E-mail: 475611699@qq.com

通信作者: 刘跃军 (1970-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事功能包装材料方面的教学与研究,

E-mail: yjliu_2005@126.com

纸质材料造成的。因此,从生命财产安全的角度出发,尤其是被用于包装、建筑等方面的纸和纸板都应该事先经过阻燃处理。目前,国内外生产阻燃纸的方法主要有涂布法、浸渍法和浆内添加法3种^[2]。涂布法生产的纸和纸板中,阻燃剂主要分布于纸的表面,无法赋予纸浆纤维间阻燃性,因而导致其阻燃效果不理想;浸渍法适用于水溶性阻燃剂,因而以该方法得到的阻燃纸的耐水性能较差,变形较大,强度下降显著,且易发黄变硬;浆内添加法适用于各类型纸的生产,阻燃剂能在纸中均匀分布,添加部位灵活,工艺操作较简单,纸的阻燃功能较均一,但是阻燃剂的流失较为严重,因而阻燃剂的选取较为重要。

层状双羟基金属氧化物(layered double hydroxide, LDHs)的分解温度范围较宽,为50~400℃,其中,50~200℃范围内对应LDHs层间水的脱除,250~550℃范围内对应着LDHs层板羟基和层间碳酸根的脱除,其阻燃性能好,是一种高效环保的无机阻燃剂^[3-5]。LDHs与其他阻燃剂复配后应用于纸浆纤维生产阻燃纸,已经引起了国内外科研工作者的关注^[6-7]。然而本科研组成员在前期的探索实验中发现,在纸浆纤维中单独添加LDHs为阻燃剂仍然解决不了纸张易燃的问题。因此,本试验拟将复配阻燃剂的种类、复配阻燃剂的质量浓度、阻燃剂的pH值、反应温度、反应时间和LDHs的质量浓度作为研究对象,设计正交试验;并且以阻燃纸的氧指数(limiting oxygen index, LOI)为主要参考指标,探讨以上诸因素对纸张阻燃性能的影响,以期阻燃纸的工业化生产提供一定的理论参考依据。

1 试验

1.1 原料和仪器

1.1.1 试验原料

100%硫酸盐漂白桉木浆,由海南金海浆纸业有限公司生产;

分子量不低于500万的阴离子聚丙烯酰胺(anionic polyacrylamide, APAM):由青岛胶南市华德商贸总公司化工分公司生产;

MgAlZnFe-CO₃ LDHs,实验室自制,所用原料均为山东鲁恒化工有限公司生产;

三聚氰胺(melamine, MA):分析纯,由中国医药集团化学试剂有限公司生产;

聚磷酸铵(ammonium polyphosphate, APP):工业级,由合肥精汇化工研究所生产;

三聚氰胺焦磷酸盐(melamine pyrophosphate, MPP):工业级,由镇江星星阻燃剂有限公司生产;

海藻酸钠(sodium alginate, SA):化学纯,由浙江省温州市东升化学试剂厂生产;

去离子水,实验室自制。

1.1.2 试验仪器

SXJQ-1型数显直流无级调速搅拌器、W-O型水浴锅,均为郑州长城科工贸有限公司生产;

快速纸页成型器, KZC-200A型,长春月明小型试验机有限公司生产;

氧指数测定仪, SH5706型,广州信禾电子设备有限公司生产。

1.2 工艺方法

1.2.1 纸片抄造

首先,将纸浆分散成质量分数为2%的纸浆悬浮液;然后添加阻燃剂,并且采用浆内添加法抄纸,纸张定量为120 g·m⁻²。按设计的正交试验方案,在快速纸页成型器中抄取阻燃纸。

1.2.2 阻燃性能的检测

目前对于阻燃纸的评价没有统一的方法,本文采用较为简单的一种方法进行探讨试验:纸张恒温24 h后,将纸片裁切为120 mm×13 mm的纸条,然后再恒温4 h,采用SH5706型氧指数测定仪测定阻燃纸的氧指数。燃烧所用气源为工业级气体,其中O₂和N₂的体积分数均不低于99.5%,符合GB/T 3863—2008《工业氧》及GB/T 3864—2008《工业氮》标准中的相关要求。

按照国家标准GB/T 2406.2—2009《塑料用氧指数法测定燃烧行为 第2部分:室温试验》中规定的氧指数测定方法来衡量:氧指数在20%以下,阻燃纸为易燃级;氧指数为25%~30%,阻燃纸为难燃级;氧指数为35%~40%,阻燃纸为不燃级。

1.3 正交试验方案的设计

采用添加复配阻燃剂制备阻燃纸试验的影响因素较多,为在最少的试验方案中能得出最适宜的工艺参数,本研究设计了如表1所示的6因素5水平的正交试验方案^[8]。

表1 正交试验因素和水平

Table 1 Orthogonal test factors and levels

因 素	水 平				
	1	2	3	4	5
A: 复配阻燃剂	APP	MPP	MA	SA	APAM
B: 复配阻燃剂质量浓度/(g·L ⁻¹)	5	10	20	30	40
C: 阻燃剂 pH 值	3	5	7	9	11
D: 反应温度/℃	40	50	60	70	80
E: 反应时间/min	5	10	15	20	25
F: LDHs 质量浓度/(g·L ⁻¹)	0	10	20	30	40

2 结果与分析

2.1 正交试验结果

本研究中, 所得正交试验结果如表2所示, 其结果极差分析见表3。

表2 正交试验结果

Table 2 The orthogonal experiment results

Sample	A	B	C	D	E	F	LOI/%
1	APP	5	3	40	5	0	17
2	APP	10	5	50	10	10	18
3	APP	20	7	60	15	20	19
4	APP	30	9	70	20	30	18
5	APP	40	11	80	25	40	19
6	MPP	5	5	60	20	40	25
7	MPP	10	7	70	25	0	20
8	MPP	20	9	80	5	10	18
9	MPP	30	11	40	10	20	19
10	MPP	40	3	50	15	30	31
11	MA	5	7	80	10	30	25
12	MA	10	9	40	15	40	27
13	MA	20	11	50	20	0	19
14	MA	30	3	60	25	10	21
15	MA	40	5	70	5	20	22
16	SA	5	9	50	25	20	24
17	SA	10	11	60	5	30	27
18	SA	20	3	70	10	40	25
19	SA	30	5	80	15	0	17
20	SA	40	7	40	20	10	20
21	APAM	5	11	70	15	10	18
22	APAM	10	3	80	20	20	21
23	APAM	20	5	40	25	30	25
24	APAM	30	7	50	5	40	27
25	APAM	40	9	60	10	0	18

表3 正交试验结果极差分析

Table 3 Orthogonal experiment result range analysis

Sample	LOI/%					
	A	B	C	D	E	F
均值 1	18.2	21.8	21.6	21.6	22.2	18.2
均值 2	22.6	22.6	21.4	23.8	21.0	19.0
均值 3	22.8	21.2	22.2	22.0	22.4	21.0
均值 4	22.6	20.4	21.0	20.6	20.6	25.2
均值 5	21.8	22.0	20.4	19.4	21.8	24.6
极差	4.6	2.2	1.8	4.4	1.8	7
因素主次	F>A>D>B>C=E					
优方案	A ₃ B ₂ C ₃ D ₂ E ₃ F ₄					

分析表2和表3可知, 所设定的各因素对阻燃纸LOI的影响如下: F>A>D>B>C=E, 即阻燃剂LDHs用量对阻燃纸性能的影响最为显著, 其次是复配阻燃剂的种类和反应温度, 最后是复配阻燃剂的用量、阻燃剂pH值和反应时间。从而可初步得出阻燃纸的较佳工艺条件是: 三聚氰胺MA的质量浓度为10 g/L, 阻燃剂pH值为7.0, 反应温度为50℃, 反应时间为15 min, LDHs的质量浓度为30 g/L。

要保证阻燃纸的阻燃效果最好, 还需要对试验结果进行单因素试验验证, 最终得到较为合理的工艺参数条件。

2.2 复配阻燃剂对阻燃纸LOI的影响

在复配阻燃剂的质量浓度为10 g/L, 阻燃剂pH值为7.0, 反应温度为50℃, 反应时间为15 min, LDHs的质量浓度为30 g/L的基础上, 进一步探索复配阻燃剂种类对阻燃纸LOI的影响, 所得结果如图1所示。

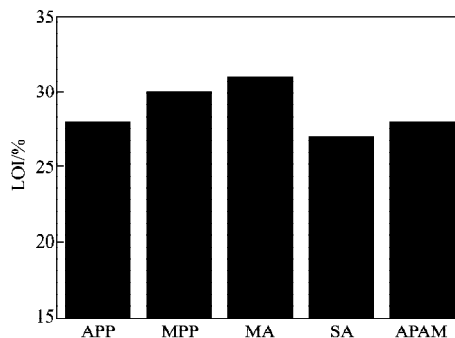


图1 LOI随复配阻燃剂种类的变化

Fig. 1 The oxygen index along with the change of distribution of flame retardant type

图1所示各类复配阻燃剂中, APP、MPP和MA是常用阻燃剂, 而SA和APAM是造纸常加试剂。众多文献也表明复配阻燃剂比单一阻燃剂对纸张的阻燃效果更佳^[9]。由图1可看出, 各复配阻燃剂与LDHs复配后的阻燃效果依次为: MA>MPP>APP>APAM>SA。以MA作为复配阻燃剂时, 阻燃纸的LOI达31%, 达到难燃级。试验过程中还发现, 添加膨胀型阻燃剂聚磷酸三聚氰胺MPP, 燃烧时会在纸浆纤维表面形成一层均匀的膨胀炭层, 该层具有较好的隔热和隔氧功能, 因而也表现出较佳的阻燃性能^[10]。

2.3 MA浓度对阻燃纸LOI的影响

在复配阻燃剂为三聚氰胺, 阻燃剂pH值为7.0, 反应温度为50℃, 反应时间为15 min, LDHs的质量浓度为30 g/L的基础上, 进一步探讨三聚氰胺质量浓度对阻燃纸LOI的影响, 所得结果如图2所示。

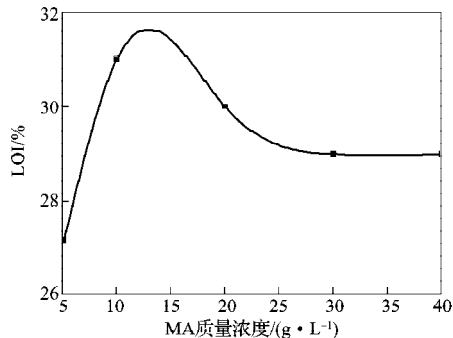


图2 LOI随MA质量浓度的变化

Fig. 2 The oxygen index change with the concentration of the MA

从图2可看出, 阻燃纸的LOI随MA的质量浓度呈先上升后下降的变化趋势, 在设定的几个浓度值中, 当MA的质量浓度增加到10 g/L时, 阻燃纸的LOI最大。这可能是因MA强热(250~450 °C)分解时, 吸收大量的热, 同时释放出含NH₃、N₂及CN—的有毒烟雾, 并形成多种缩聚物。MA有助于高聚物成炭, 并影响高聚物的熔化行为^[11]。

2.4 阻燃剂 pH 值对阻燃纸 LOI 的影响

在三聚氰胺的质量浓度为10 g/L, 反应温度为50 °C, 反应时间为15 min, LDHs的质量浓度为30 g/L的基础上, 进一步探讨阻燃剂pH值对阻燃纸LOI的影响, 所得结果如图3所示。

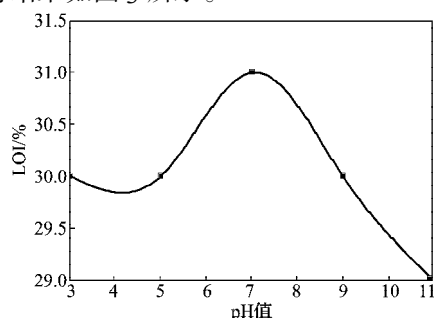


图3 LOI随阻燃剂pH值的变化

Fig. 3 The oxygen index along with the change of pH value

从图3可看出, 阻燃剂pH值在7.0以下时, 阻燃纸的LOI变化不大, 而当其pH值在7.0以上时, 阻燃纸的LOI下降趋势较为明显。这是因为, LDHs是用共沉淀法, 并调节反应液的pH值始终保持在9~10时反应生成的; 而当纸浆内添加的浆料pH值在4.5~5.0时, 阻燃剂的留着率最高。综合各因素, 选择纸浆阻燃剂的pH值为7.0。

2.5 反应温度对阻燃纸 LOI 的影响

在三聚氰胺的质量浓度为10 g/L, 阻燃剂pH值为7.0, 反应时间为15 min, LDHs的质量浓度为30 g/L的基础上, 进一步探讨反应温度对阻燃纸LOI的影响, 所得结果如图4所示。

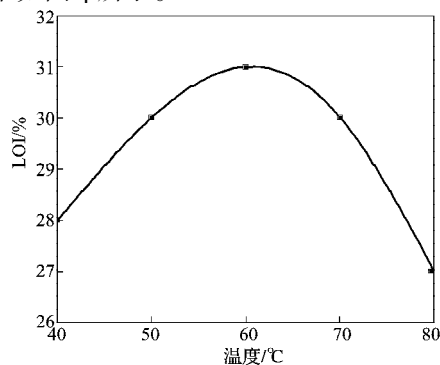


图4 LOI随反应温度的变化

Fig. 4 The oxygen index with reaction temperature changes

从图4中可看出, 随着反应温度的升高, 阻燃纸的LOI相应升高, 当反应温度为60 °C时达最高值。而后, 随着反应温度的继续升高, 阻燃纸的LOI呈现出下降趋势。这是因为, 当反应温度升高时, 阻燃剂能很好地溶解在去离子水中, 从而提高其留着率。而当反应温度继续升高时, 对阻燃剂和纸浆本身都存在很大的影响, 从而使阻燃纸的LOI下降。

2.6 反应时间对阻燃纸 LOI 的影响

在三聚氰胺的质量浓度为10 g/L, 阻燃剂pH值为7.0, 反应温度为50 °C, LDHs的质量浓度为30 g/L的基础上, 进一步探讨反应时间对阻燃纸LOI的影响, 所得结果如图5所示。

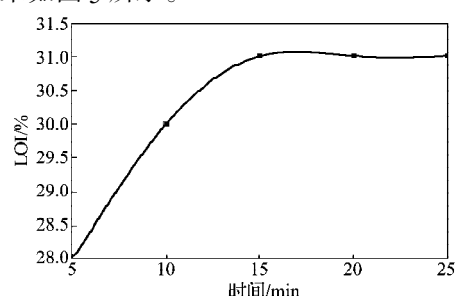


图5 LOI随反应时间的变化

Fig. 5 The oxygen index changes over reaction time

从图5中可看出, 随着反应时间的延长, 阻燃纸的LOI逐渐提高; 而在反应时间达15 min后, LOI基本趋于不变。这是由于, 反应时间较短时, 阻燃剂之间没有很好地协同; 而在反应时间达15 min后, 阻燃剂之间的协同效果已达最佳, 故进一步延长反应时间对阻燃纸的LOI影响不大。

2.7 LDHs 的质量浓度对阻燃纸阻燃效果的影响

在三聚氰胺的质量浓度为10 g/L, 阻燃剂pH值为7.0, 反应温度为50 °C, 反应时间为15 min的基础上, 进一步探讨LDHs的质量浓度对阻燃纸LOI的影响, 所得结果如图6所示。

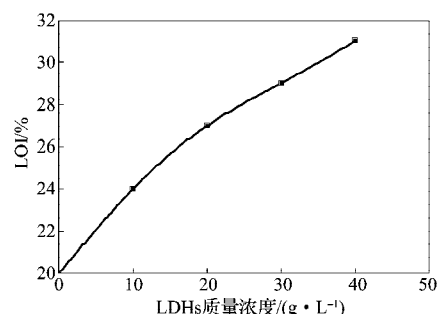


图6 LOI随LDHs质量浓度的变化

Fig. 6 The Oxygen Index with different amount of LDHs

从图6中可看出, 随着LDHs质量浓度的增加, 阻燃纸的LOI逐渐增大, 表明其阻燃效果逐渐增强。LDHs受热时会释放层板表面的吸附水, 同时层间水

合阴离子分解,其释放出的水蒸气带走部分热量,释放出的 CO_2 可以冲淡可燃性气体,故传递给火焰上部纸张的热量相对减少,导致纸的燃烧延缓;LDHs受热分解为金属氧化物,其包覆在纸张表面,能隔绝空气进入,并可防止挥发性气体扩散出来。同时,LDHs的分解产物呈碱性,可以吸收纸纤维燃烧释放的酸性烟气,起到抑烟作用。

3 结论

通过对以上正交试验和单因素试验的结果综合分析可知:

1) 基于LDHs阻燃剂阻燃纸的最佳制备工艺条件为选用三聚氰胺(MA)为复配阻燃剂,且其质量浓度为10 g/L,阻燃剂pH值为7.0,反应温度为50℃,反应时间为15 min,LDHs的质量浓度为30 g/L。

2) 在所探讨的影响因素中,阻燃剂LDHs的用量对阻燃纸的影响最为显著,其次是复配阻燃剂的种类和反应温度,最后是复配阻燃剂的用量、阻燃剂pH值和反应时间。

3) 在所得最适宜工艺条件下制备的阻燃纸的LOI为31%,达到难燃级,与空白样原纸LOI的18%相比较,阻燃纸的阻燃效果提高了72%。

参考文献:

- [1] 骆光林,王经武.包装材料学[M].北京:印刷工业出版社,2006:131.
Luo Guanglin, Wang Jingwu. Packaging Materials[M]. Beijing: Printing Industry Press, 2006: 131.
- [2] 潘泉利,徐程程,刘明友,等.阻燃剂在造纸中的应用与发展[J].中国造纸,2006,25(5):39-42.
Pan Quanli, Xu Chengcheng, Liu Mingyou, et al. Application of Flame Retardant in Paper[J]. China Pulp & Paper, 2006, 25(5): 39-42.
- [3] 王松林,陈夫山.镁铝类水滑石的合成及其在纸张阻燃中的应用[J].中国造纸,2008,27(10):18-21.
Wang Songlin, Chen Fushan. Preparation of Mg-Al Hydrotalcites and Its Application as Flame Retardant in Flame Retardant Paper[J]. China Pulp & Paper, 2008, 27(10): 18-21.
- [4] Han Yinfeng, Li Hongjuan, Ma Xiangrong, et al. Preparation and Formation Process of $\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{CO}_3^{2-}$ LDHs Materials with High Crystallinity and Well-Defined Hexagonal Shapes[J]. Solid State Sciences, 2009, 11(12): 2149-2155.
- [5] 刘跃军,高鑫.雾式锥形反应器:中国,2011202-33098.7[P].2012-09-05.
Liu Yuejun, Gao Xin. The Fog Type Cone Reactor: China, 201120233098.7[P]. 2012-09-05.
- [6] 刘跃军,郝宗贤,刘亦武.多元层状双羟基金属复合氧化物用作阻燃填料制备阻燃纸[J].中国造纸,2012,31(7):17-21.
Liu Yuejun, Hao Zongxian, Liu Yiwu. Manufacture of Flame Retardant Paper with Multiple-Element Layered Double Hydroxides(LDHs) as Filler[J]. China Pulp & Paper, 2012, 31(7): 17-21.
- [7] Birgül Z K, Ahmet N A. Layered Double Hydroxides-Multifunctional Nanomaterials[J]. Chemical Papers, 2012, 66(1): 1-10.
- [8] 方开泰,马长兴.正交试验与均匀设计实验[M].北京:科学出版社,2001:40-51.
Fang Kaitai, Ma Changxing. Orthogonal Design and Uniform Design Experiment[M]. Beijing: Science Press, 2001: 40-51.
- [9] 李超,刘忠,惠岚峰.镁铝水滑石制备阻燃纸的研究[J].中华纸业,2011,32(2):39-42.
Li Chao, Liu Zhong, Hui Lanfeng. Studies on Preparation of Fire-Retardant Paper with Mg-Al Hydrotalcites as a Flame Retardant[J]. China Pulp & Paper Industry, 2011, 32(2): 39-42.
- [10] 王婷婷,黄国波,徐丹丹,等.聚磷酸三聚氰胺/季戊四醇/水滑石阻燃体系改性EVA热塑性弹性体的研究[J].特种橡胶制品,2011,32(3):5-8.
Wang Tingting, Huang Guobo, Xu Dandan, et al. Study on EVA Thermoplastic Elastomer Modified with Melamine Polyphosphate/Pentaerythritol/Layered Double Hydroxide Flame-Retardant Systems[J]. Special Purpose Rubber Products, 2011, 32(3): 5-8.
- [11] 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,2006:243-247.
Ou Yuxiang, Li Jianjun. Flame Retardant Performance, Manufacturing and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 243-247.

(责任编辑:廖友媛)

