

蒙脱土协同阻燃剂涂覆纸张的制备及其性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.04.002

吴昊¹ 赖登旺¹
操吴言¹ 刘丽¹
刘跃军¹ 杨军²
王进² 熊玉兵³

1. 湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007
2. 株洲时代新材料科技股份有限公司
湖南 株洲 412007
3. 浙江理工大学龙港研究院
有限公司
浙江 温州 325802

摘要: 针对纸张易燃的问题, 基于钠基蒙脱土的吸水膨胀及钠离子交换特性, 分别用钠基蒙脱土吸附尿素(UM)、磷酸二氢铵(ADP)和三聚氰胺(MEL)制成新型复合阻燃剂, 并涂覆于纸张表面制备阻燃纸张。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热重分析(TGA)、垂直燃烧测试、力学性能测试等对阻燃纸张的微观结构、阻燃性能和力学性能进行分析。结果表明, 相比于空白纸张, 利用MMT-UM、MMT-ADP和MMT-MEL涂覆得到的阻燃纸张, 其阻燃性能得到显著提升, 热稳定性得到增强。且随阻燃剂用量的增加, 制备的阻燃纸张的炭化长度明显变短, 断后伸长率、撕裂强度和挺度等力学性能都有不同程度的提升。

关键词: 钠基蒙脱土; 尿素; 磷酸二氢铵; 三聚氰胺; 阻燃纸张

中图分类号: TS727⁺.3; TB484

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)04-0013-08

引文格式: 吴昊, 赖登旺, 操吴言, 等. 蒙脱土协同阻燃剂涂覆纸张的制备及其性能[J]. 包装学报, 2023, 15(4): 13-20.

1 研究背景

纸张是将植物纤维去除半纤维素、部分或全部木质素, 经过抄造工艺得到的一种材料。纸张主要包括包装用纸、印刷用纸、工业用纸、生活用纸等, 已经广泛遍布生活的方方面面^[1]。然而, 纸张的主要成分纤维素, 是一种极易燃烧的材料, 氧指数仅为15%~20%, 每年都有因纸基材料引发的火灾。因此, 对纸张进行阻燃处理是十分必要的。

按照化学成分的不同, 阻燃剂可以分为卤系、无机氢氧化物、磷系、氮系和其他阻燃剂。其中, 卤系阻燃剂具有“低浓高效”的特点, 但存在降解困难、

燃烧时产生有毒气体等问题。无机氢氧化物存在热稳定性差, 需要大量添加才能达到期望的阻燃性能, 容易引起材料力学性能变差等问题^[2]。目前环保型阻燃剂主要是磷系和氮系阻燃剂。磷系和氮系阻燃剂因价格便宜、出色的气相阻燃和凝聚相阻燃性能而被广泛用于纸张、塑料、织物等材料。常用的氮系阻燃剂有三聚氰胺(melamine, MEL)和尿素(urea, UM)。三聚氰胺是一种广泛使用的低成本有机物质, 其分子中含有多个氨基及三嗪环。三聚氰胺受热分解产生大量的氮气, 可以起到散热和稀释氧气浓度的作用, 因而具有优异的气相阻燃作用^[3]。尿素在燃烧过程中会释放出大量二氧化碳和氨气等无毒且不可

收稿日期: 2023-03-30

基金项目: 湖南省教育厅科学研究基金资助项目(20C0585)

作者简介: 吴昊(1998-), 男, 重庆人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为高分子材料阻燃改性,
E-mail: 3334234461@qq.com

通信作者: 赖登旺(1984-), 男, 浙江苍南人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事聚合物基纳米复合材料研究,
E-mail: laidengwang@hut.edu.cn

燃气体,常常被用作膨胀型阻燃剂体系中的气源^[4]。磷系阻燃剂主要是通过材料在材料与氧气、热源之间形成隔离膜来达到阻燃效果。磷酸二氢铵(ammonium dihydrogen phosphate, ADP)作为一种常见的无机磷系阻燃剂,具有价格低廉、含磷量高、环保等优点,符合现代阻燃行业的环保化、低毒化、高效化的发展方向^[5-7]。磷酸二氢铵燃烧时分解成磷的含氧酸,其具有较强的脱水性,能使材料脱水炭化成膜,覆盖于基体表面,保护基体不被继续氧化,抑制燃烧的蔓延。另外,磷酸二氢铵在燃烧时形成 $\text{PO}\cdot$ 自由基,可与火焰中的 $\text{H}\cdot$ 自由基结合,在气相中同样发挥阻燃作用。

目前,磷系、氮系阻燃剂在使用上也存在一定的缺点,如与聚合物的相容性差,会在基体中发生迁移或团聚,从而破坏聚合物基体的抗拉强度、断后伸长率等力学性能。Li X.等^[8]用三聚氰胺脲尿酸盐对尼龙6进行阻燃研究,发现当添加三聚氰胺脲尿酸盐的质量分数达到15%时,尼龙6样条的抗拉强度由80.2 MPa降至72.8 MPa。而且三聚氰胺脲尿酸盐的耐析出和耐迁移性差,容易析出到基体表面,造成阻燃剂分散不均匀,降低阻燃性能。Tao W.等^[9]用改性的三聚氰胺脲尿酸盐改善聚酰胺6的阻燃性能,但断后伸长率显著降低,这是由改性三聚氰胺脲尿酸盐的相容性差以及改性三聚氰胺脲尿酸盐促使基体的相对分子质量降低所致。

阻燃剂的直接添加虽然改善了基材的阻燃性能,但会在基材中发生迁移或团聚,降低其力学性能。本研究拟利用钠基蒙脱土吸水膨胀及层间富含可交换钠离子的特性,用钠基蒙脱土吸附尿素、磷酸二氢铵和三聚氰胺来提高它们的耐析出和耐迁移性能,制备夹心状的高阻燃性能 MMT-UM、MMT-ADP 和 MMT-MEL 阻燃剂,制备流程图如图1所示。钠基蒙脱土吸水膨胀后,利用机械搅拌使蒙脱土(montmorillonite, MMT)层间打开,分别加入阻燃剂尿素、磷酸二氢铵和三聚氰胺;再利用蒙脱土片层间的钠离子进行阳离子交换,将阻燃剂吸附至蒙脱土层间;然后将制备好的 MMT-UM、MMT-ADP、MMT-MEL 涂覆于纸张表面。在进行阻燃纸张燃烧时,尿素和三聚氰胺能够在气相中发挥作用,它们能分解产生大量的氨气、氮气和二氧化碳等气体,稀释氧气浓度,达到阻燃效果。磷酸二氢铵在凝聚相和气相中同时发挥作用,磷酸二氢铵受热分解会产生氨气、水蒸气和磷酸;产生的磷酸能促进纸张脱水和交联,

形成致密的隔离层,阻止火焰向纸张内部蔓延;氨气和水蒸气的产生带走凝聚相的热量,起到很好的气相阻燃效果。

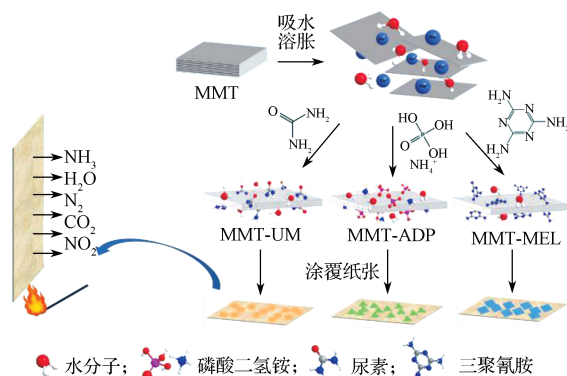


图1 MMT-UM、MMT-ADP 和 MMT-MEL 阻燃纸张的制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of MMT-UM, MMT-ADP and MMT-MEL flame retardant paper

2 实验部分

2.1 原料及试剂

A4 纸, 芬欧汇川(中国)有限公司; 钠基蒙脱土, 工业级, 浙江丰虹新材料股份有限公司; 蒸馏水, 屈臣氏集团有限公司; 尿素、磷酸二氢铵、三聚氰胺, 均为分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

2.2 设备与仪器

精密增力测速电动搅拌器, JJ-1BA 型, 上海汗诺仪器有限公司; 集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限责任公司; 万能拉力测试机, EUT2503 型, 济南兰光机电技术有限公司; MIT 耐折强度试验机, QHT-609 型, 弘达玻璃仪器有限公司; 可调式涂膜器, BEVS1806 型, 贝沃斯实业有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR spectrometer), Nicolet380 型, 美国 Nicolet 公司; 热重分析仪(thermogravimetric analyzer, TGA), TGA Q50 型, 美国 TA 公司; 电子挺度测定仪, ZTD-10A 型, 济南辰驰试验仪器有限公司。

2.3 蒙脱土溶液的制备

蒙脱土与水的不同配比决定了共混体系的分散程度, 蒙脱土分散效果越好, 能吸附的阻燃剂也越多。蒙脱土与水的合理配比是实验成功的关键因素之一。本研究配制一系列不同浓度梯度的蒙脱土水溶液, 通

过观察蒙脱土溶胀后的效果, 探究最佳蒙脱土与水的配比。通过观察溶胀效果, 最终选定蒙脱土与水的质量比为 1:20。

2.4 MMT-UM、MMT-ADP 和 MMT-MEL 阻燃纸张的制备

取制备好的蒙脱土溶液于三颈烧瓶, 温度设置为 25 ℃, 转速设置为 200 r/min, 再分别称取不同质量配比的尿素 / 磷酸二氢铵 / 三聚氰胺 (见表 1) 加入到三颈烧瓶中, 继续搅拌 4 h, 分别得到 MMT-UM、MMT-ADP 和 MMT-MEL 溶液。将 A4 纸张裁剪成 20 mm × 100 mm 的矩形纸条, 运用可调式涂膜器以及玻璃棒辅助, 将阻燃剂溶液均匀涂布在小纸条上, 进行自然风干处理。

表 1 MMT-UM、MMT-ADP 和 MMT-MEL 阻燃体系配方

Table 1 Formula of MMT-UM, MMT-ADP and MMT-MEL flame retardant systems

试样	阻燃剂复配质量比	阻燃剂质量分数 /%
1		0
2	$m_{\text{MMT}} : m_{\text{尿素}} = 1 : 0.6$	7.4
3	$m_{\text{MMT}} : m_{\text{尿素}} = 1 : 0.8$	8.3
4	$m_{\text{MMT}} : m_{\text{尿素}} = 1 : 1.0$	9.1
5	$m_{\text{MMT}} : m_{\text{ADP}} = 1 : 0.6$	7.4
6	$m_{\text{MMT}} : m_{\text{ADP}} = 1 : 0.8$	8.3
7	$m_{\text{MMT}} : m_{\text{ADP}} = 1 : 1.0$	9.1
8	$m_{\text{MMT}} : m_{\text{MEL}} = 1 : 0.6$	7.4
9	$m_{\text{MMT}} : m_{\text{MEL}} = 1 : 0.8$	8.3
10	$m_{\text{MMT}} : m_{\text{MEL}} = 1 : 1.0$	9.1

2.5 表征与测试

将待测纸张放在 60 ℃ 烘箱中干燥 24 h 后再进行相关测试。

1) FTIR 表征。采用傅里叶变换红外光谱仪对样品的官能团进行表征, 测试方法为 KBr 压片法, 测试范围为 400~4000 cm^{-1} 。

2) 可燃性测试。采用垂直燃烧测试法, 将 20 mm × 100 mm 的纸张样条在酒精灯上点火 12 s, 每种样品做 3 次平行试验。

3) 热重分析测试。利用热重分析仪测定纸张的热稳定性。设置测试的温度范围为室温至 600 ℃, 升温速度为 10 ℃ / min, 保护气氛为氮气。

4) 力学性能测试。采用万能拉力测试机测定纸张的抗张强度, 具体方法: 将纸张裁剪成 50 mm × 250 mm, 拉伸速度为 20 mm/min, 每种样品做 5 次平行试验。采用电子挺度测定仪测定纸张的挺度,

具体方法: 将试样裁切成 70 mm × 38 mm 的矩形样条, 纵、横向各取 5 个平行试样进行测试。采用纸张撕裂度测试仪测定纸张的撕裂强度, 具体方法: 将试样裁切成尺寸为 75 mm × 63 mm 的矩形样条, 纵、横向各取 5 个平行试样进行测试。

3 结果与讨论

3.1 FTIR 分析

空白纸张、试样 4、试样 7 和试样 10 阻燃纸张的红外谱图如图 2 所示。由图可知, 3620 cm^{-1} 为蒙脱土片层间水分子—OH 键的伸缩振动^[10], 538 cm^{-1} 和 468 cm^{-1} 处的吸收峰分别归因于 Si—O 和 Al—O 弯曲振动, 由此说明蒙脱土已存在于阻燃纸张中。1045 cm^{-1} 为 Na-MMT 硅酸盐骨架中 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰^[11]。在试样 4 的红外光谱图中, 尿素分子中 N—H 基团的吸收峰出现在 3414 cm^{-1} 处, C=O 基团的吸收峰出现在 1638 cm^{-1} 处, C—N 基团的吸收峰出现在 1440 cm^{-1} 处^[12]。在试样 7 的红外光谱图中, 1630~1690 cm^{-1} 范围内同时存在吸收峰, 该特征峰是 (O=P—OH) 的特征谱带之一。在试样 10 的红外光谱图中, 三聚氰胺在 3469, 3415, 3330 cm^{-1} 左右的特征峰归因于 N—H 的拉伸振动^[13], 在 1652 cm^{-1} 处的特征峰归因于三嗪环中—NH₂ 基团的弯曲振动^[14], 1546 cm^{-1} 和 1436 cm^{-1} 处的吸收峰归因于三嗪环中碳氮双键和碳氮单键的伸缩振动^[15-16], 在 804 cm^{-1} 处尖锐的吸收峰归因于三嗪环的弯曲振动^[17], 由此说明三聚氰胺实现了离子交换, 进入了蒙脱土层间。

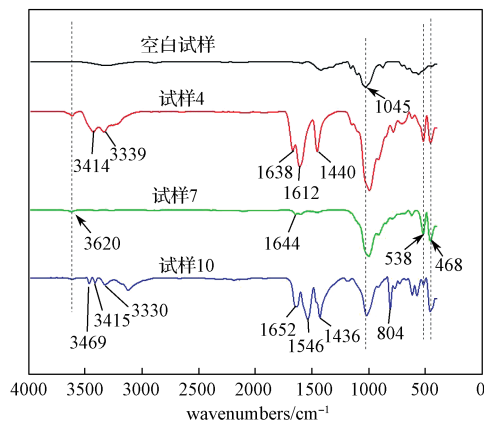


图 2 空白纸张和阻燃纸张的 FTIR 光谱

Fig. 2 FTIR spectra of blank paper and flame retardant paper

3.2 热稳定性分析

空白纸张及阻燃纸张试样在氮气气氛下的 TGA 曲线、DTG 曲线如图 3~4 所示。

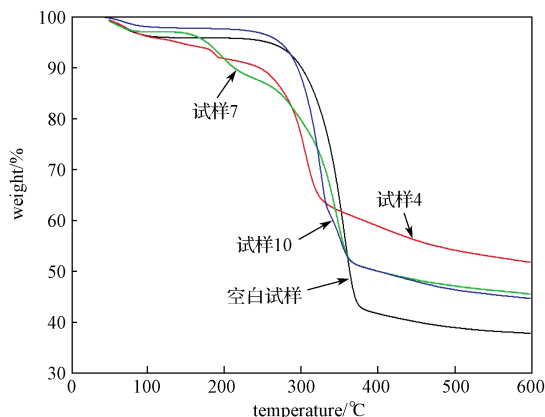


图 3 空白纸张和阻燃纸张的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA curves of blank paper and flame retardant paper

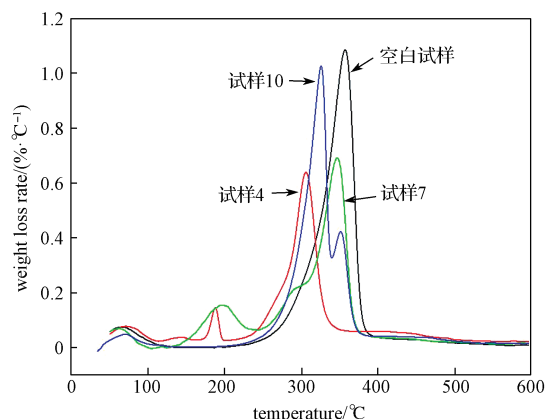


图 4 空白纸张和阻燃纸张的 DTG 曲线

Fig. 4 DTG curves of blank paper and flame retardant paper

结合图 3~4 可以看出, 空白纸张在氮气气氛下的失重分为 2 个阶段。第一阶段 (200 °C 以下) 为纸张的初始热解阶段, 失重率为 3.37%, 主要为纸张中水分的蒸发失重及纤维素分子脱水失重; 第二阶段 (200 °C 以上) 为纸张失重的高峰期, 失重率为 58.1%, 该阶段主要为纸内纤维素的裂解。

对比图 3~4 中试样 4, 7, 10 阻燃纸张的曲线可知, 蒙脱土吸附不同阻燃剂制备的阻燃纸张热解过程发生了较大的变化, 在氮气气氛下的失重分为 3 个阶段, 试样 4 阻燃纸张的初始热解温度发生在 160 °C 之前, 该阶段主要为阻燃纸张中水分的蒸发失重。第二阶段, 在 160~200 °C 出现一个小峰, 这是尿素分解所致, 尿素加热至 160 °C 发生分解, 产生氨气同时生成氰酸, 氨气可以带走热量, 稀释可燃气体, 氰酸类物质促进纸张纤维催化成炭, 覆盖在纸张表面, 隔绝空气, 阻止材料进一步燃烧。第三阶段 (200~600 °C), 该阶段主要为纤维素的裂解, 伴随着氰酸继续分解为氨气和二氧化碳^[18], 稀释可燃气体, 进一步阻止材料燃烧。

试样 7 阻燃纸张的热解过程和试样 4 阻燃纸张类似, 试样 7 阻燃纸张的初始热解温度发生在 110 °C 之前, 该阶段同样是阻燃纸张中水分的蒸发失重。第二阶段, 在 110~240 °C 同样出现一个小峰, 这是磷酸二氢铵的分解所致。加热到 130 °C 时磷酸二氢铵逐步分解产生氨气和水, 降低可燃气体的浓度, 同时形成偏磷酸铵和磷酸的混合物, 覆盖在纸张表面, 隔绝可燃气体, 阻止材料进一步燃烧^[19-20]。磷酸二氢铵还释放含磷的自由基 ($\text{PO}\cdot$ 和 $\text{HPO}\cdot$), 这些自由基可以与空气中的 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{OH}\cdot$ 反应^[21]。第三阶段 (240~600 °C), 该阶段阻燃纸张质量迅速降低, 此时纤维素和半纤维素剧烈分解并挥发, 为纸张失重的高峰期, 失重率为 42.35%。

试样 10 阻燃纸张的热解过程不同于试样 4 和试样 7, 初始热解温度 (第一阶段) 在 160 °C 以前, 该阶段为纸张的水分蒸发。主要热解温度 (第二阶段) 发生在 160~339 °C, 该阶段主要为纤维素的热解和挥发, 失重率为 37.31%。第三阶段 (339 °C 以上), 三聚氰胺分解产生氮气和二氧化碳^[17, 22], 同时伴随纤维素残渣热解, 失重率为 16.03%。

空白纸张、阻燃纸张的热重分析主要参数如表 2 所示。I、II、III 分别代表纸张热解的 3 个阶段: 初始热解阶段、第一热解阶段和第二热解阶段; T_1 、

表 2 纸张热重分析的主要参数

Table 2 Main parameters of thermogravimetric analysis of paper samples

试样	I		II		III		$T_{\text{max}}/\text{°C}$	600 °C 残碳量 /%
	$T_1/\text{°C}$	$M_1/\%$	$T_{\text{II}}/\text{°C}$	$M_{\text{II}}/\%$	$T_{\text{III}}/\text{°C}$	$M_{\text{III}}/\%$		
空白纸张	约 200	3.37	200 以上	58.10			356.42	37.83
试样 4	约 160	5.08	160~200	2.52	200 以上	40.81	305.24	51.78
试样 7	约 110	2.09	110~240	9.26	240 以上	42.35	346.27	45.53
试样 10	约 160	3.78	160~339	37.31	339 以上	16.03	325.32	44.68

T_{II} 、 T_{III} 分别代表每个阶段的热解区间; T_{max} 代表主要热解阶段的最大热失重速率温度; M_I 、 M_{II} 、 M_{III} 分别代表每个阶段的失重率。

由表2数据可以看出,阻燃纸张初始热解阶段的温区上限与空白纸张相比降低。最大热分解温度降低,同时最大热失重速率降低,相比空白纸张最大热失重速率1.086%/℃,试样4、试样7和试样10阻燃纸张的最大热失重速率分别为0.639%/℃、0.692%/℃和1.027%/℃,分别降低了41.2%、36.3%和5.4%。阻燃纸张较空白纸张600℃的残碳量增加,试样4、试样7和试样10阻燃纸张比空白纸张分别提高了13.95%、7.7%和6.85%。说明蒙脱土吸附阻燃剂体系参与了纸张的热解反应,改变了热解反应途径,稀释可燃气体和对纸张纤维催化脱水、成炭作用提高了纸张的热稳定性和阻燃性能^[23]。

3.3 阻燃体系浓度对纸张阻燃性能的影响

图5为空白纸张和试样4、7、10阻燃纸张的燃烧性能测试对比结果。由图5可知,空白纸张在接触火焰时很快被点燃,并且出现明火,火势很快蔓延,6 s后燃尽,且炭层结构不完整。而蒙脱土吸附不同阻燃剂制备的阻燃纸张,都产生了阻燃效果。试样4、试样7和试样10阻燃纸张均难以点燃,过火处没有明火,接触火源12 s后,炭层结构依旧完整,且不易破碎^[24]。由此表明,由MMT-UM、MMT-ADP和MMT-MEL涂覆纸张制备的阻燃纸张具有优异的阻燃性能。

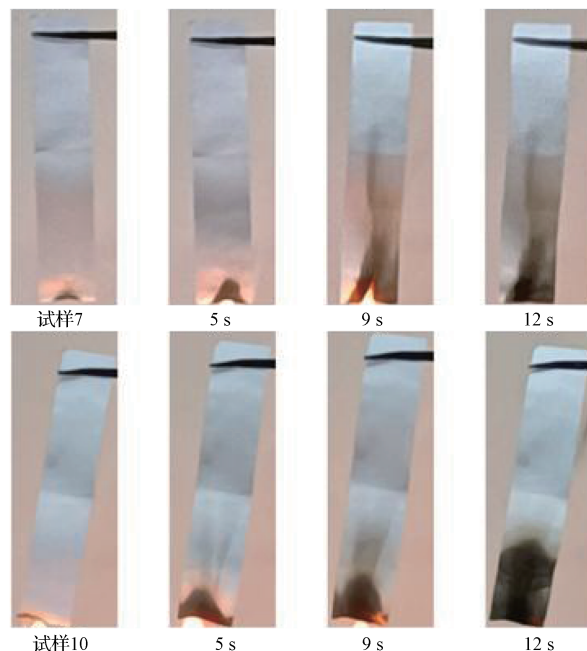
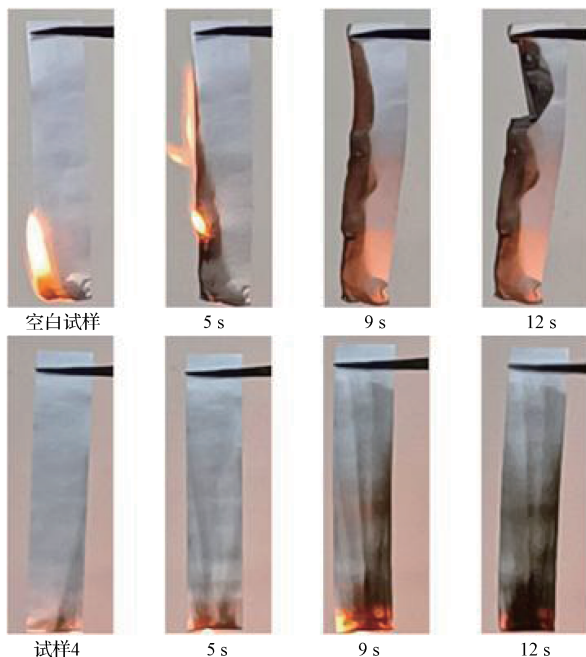


图5 空白纸张和阻燃纸张的垂直燃烧图

Fig. 5 Vertical combustion of blank paper and flame retardant paper

MMT-UM、MMT-ADP和MMT-MEL阻燃纸张都具有阻燃效果,但它们的阻燃效果各不相同。不同体系浓度的MMT-UM、MMT-ADP和MMT-MEL对阻燃纸张燃烧情况的影响如表3所示。

表3 MMT-UM、MMT-ADP和MMT-MEL阻燃体系浓度对纸张燃烧情况的影响

Table 3 Effects of the concentration of MMT-UM, MMT-ADP and MMT-MEL flame retardant systems on paper combustion

试样	阻燃剂质量分数	炭化长度/mm	续燃时间/s	续灼时间/s
1	空白纸张	100	6	6
2	7.4%MMT-UM	75	4	2
3	8.3%MMT-UM	69	0	0
4	9.1%MMT-UM	46	0	0
5	7.4% MMT-ADP	50	0	0
6	8.3% MMT-ADP	39	0	0
7	9.1% MMT-ADP	20	0	0
8	7.4%MMT-MEL	51	0	0
9	8.3%MMT-MEL	46	0	0
10	9.1%MMT-MEL	39	0	0

由表3可知,对于MMT-UM阻燃体系,试样2至试样4阻燃纸张燃烧后的炭化长度由75 mm减至46 mm,阻燃效果提高38.7%。对于MMT-ADP阻燃体系,试样5至试样7阻燃纸张燃烧后的炭化长度由50 mm减至20 mm,阻燃效果提高60%。对

于 MMT-MEL 阻燃体系, 试样 8 至试样 10 阻燃纸张燃烧后的炭化长度由 51 mm 减至 39 mm, 阻燃效果提高 23.5%。由此可以推断, 在阻燃剂添加量相同的情况下, MMT-ADP 阻燃体系相比于 MMT-UM 和 MMT-MEL 阻燃体系的阻燃效果更佳, 且随阻燃剂含量的增加, MMT-ADP 阻燃体系的阻燃效果提升更显著。这可能是由于 MMT-ADP 阻燃体系相比于 MMT-UM 和 MMT-MEL 阻燃体系在气相阻燃和凝聚相阻燃共同作用下产生了更好的阻燃效果。

3.4 阻燃体系浓度对纸张力学性能的影响

表 4 为空白纸张和 3 大阻燃体系不同浓度的阻燃纸张的力学性能结果。

表 4 MMT-UM、MMT-ADP 和 MMT-MEL 阻燃体系浓度对纸张的力学性能的影响

Table 4 Effects of the concentration of MMT-UM, MMT-ADP and MMT-MEL flame retardant systems on the physical properties of paper samples

试样	阻燃剂 质量分数	抗张强度 / kN	断后伸 长率 /%	撕裂强 度 /mN	挺度 / (N·m)	
					正面	反面
1	空白纸张	3.62	0.8	9.0	2.0	2.0
2	7.4%MMT-UM	2.99	1.3	11.1	6.5	7.3
3	8.3%MMT-UM	2.78	1.4	10.8	7.5	8.3
4	9.1%MMT-UM	2.54	1.5	11.0	8.5	9.0
5	7.4% MMT-ADP	3.71	1.2	12.1	21.4	29.3
6	8.3% MMT-ADP	3.94	1.3	12.2	23.2	28.1
7	9.1% MMT-ADP	4.15	1.4	11.9	23.5	30.0
8	7.4%MMT-MEL	3.46	1.2	20.4	15.3	14.3
9	8.3%MMT-MEL	3.51	1.4	21.8	10.3	10.5
10	9.1%MMT-MEL	3.53	1.3	19.0	9.5	7.5

由表 4 可以看出, 相比于空白纸张, MMT-UM、MMT-MEL 阻燃纸张的抗张强度有所下降, MMT-ADP 的抗张强度则有所提升; MMT-UM、MMT-ADP、MMT-MEL 阻燃纸张的断后伸长率、撕裂强度和挺度均有所增大。且随阻燃剂用量的增加, 3 种阻燃纸张的断后伸长率变化不明显; MMT-UM、MMT-ADP 的撕裂强度变化不明显, 但 MMT-MEL 的撕裂强度随着用量的增加先上升后下降; MMT-UM、MMT-ADP 的挺度随阻燃剂用量的增加而增大, 但 MMT-MEL 的挺度却减小。

4 结论

本研究利用钠基蒙脱土中钠离子的交换功能, 设计了一种夹心工艺, 制备了 MMT-UM、MMT-ADP 和 MMT-MEL 3 种绿色高效阻燃剂, 并将其涂覆于纸

张上得到了具有优异阻燃效果的阻燃纸张。作为新型复合阻燃剂 MMT-UM、MMT-ADP 和 MMT-MEL 涂覆的阻燃纸张, 随阻燃剂用量的增加, 阻燃纸张炭化长度变短。当 MMT-UM、MMT-ADP 和 MMT-MEL 阻燃纸张的阻燃剂质量分数达到 9.1% 时, 阻燃纸张的炭化长度由空白纸的 100 cm 减少到 46 cm、20 cm 和 39 cm。在热降解过程中, 阻燃纸张中纤维素的初始热解温度比空白纸张的提前, 最大热失重速率降低, 制备的 MMT-UM、MMT-ADP 和 MMT-MEL 阻燃剂提高了纸张的热稳定性。同时, 阻燃纸张的断后伸长率、撕裂强度和挺度相比于空白纸张的均有所增大。综上, 钠基蒙脱土能够有效吸附尿素 / 磷酸二氢铵 / 三聚氰胺制备新型复合阻燃剂, 制备的阻燃纸张兼具良好的阻燃性能和力学性能。

参考文献:

- [1] 张同玲. 生物基阻燃剂的制备及其在纸张中的应用研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2020.
ZHANG Tongling. Study on Preparation of Bio-Based Flame Retardant and Its Application in Paper[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [2] 张旭, 李洁. 阻燃聚酰胺的研究进展和发展趋势 [J]. 精细与专用化学品, 2017, 25(11): 10-13.
ZHANG Xu, LI Jie. Research Progress and Development Trend of Flameing Retarding Polyamide[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2017, 25(11): 10-13.
- [3] REN X Y, SONG M Y, JIANG J G, et al. Fire-Retardant and Thermal-Insulating Cellulose Nanofibril Aerogel Modified by in Situ Supramolecular Assembly of Melamine and Phytic Acid[J]. Advanced Engineering Materials, 2022, 24(8): 2101534.
- [4] 温叶平. 尿素-氯化铵阻燃特性的研究 [D]. 临汾: 山西师范大学, 2021.
WEN Yeping. Study on Flame Retardant Characteristics of Urea-Ammonium Chloride[D]. Linfen: Shanxi Normal University, 2021.
- [5] 马亚男, 沈军炎, 骆晓蕾, 等. 高效无卤阻燃棉织物的制备及其结构与性能 [J]. 纺织学报, 2021, 42(3): 122-129.
MA Yanan, SHEN Junyan, LUO Xiaolei, et al. Preparation and Properties of High Efficiency Halogen-Free Flame-Retardant Cotton Fabrics[J]. Journal of Textile Research, 2021, 42(3): 122-129.
- [6] 崔飞, 颜龙. 磷-硼协效阻燃的云南松燃烧性能

- 和热解动力学[J]. 中国安全科学学报, 2018, 28(7): 38-44.
- CUI Fei, YAN Long. Flame Retardancy and Pyrolysis Kinetics of Pinus Yunnanensis Flame-Retarded Synergically by $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and Borax[J]. China Safety Science Journal, 2018, 28(7): 38-44.
- [7] 王琮琮, 钱俊, 林鹏, 等. 磷酸氢二铵复配硼酸锌处理麦秸秆纤维板的阻燃性能[J]. 林产工业, 2016, 43(11): 50-52.
- WANG Congcong, QIAN Jun, LIN Peng, et al. Fire Resistance of Wheat Straw Fiberboard Treated by Diammonium Hydrogen Phosphate and Zinc Borate[J]. China Forest Products Industry, 2016, 43(11): 50-52.
- [8] LI X. Influence of Melamine Cyanurate and Boehmite on Flame Retardancy of PA6[J]. Iranian Polymer Journal, 2022, 31(8): 975-981.
- [9] TAO W, LI J. Melamine Cyanurate Tailored by Base and Its Multi Effects on Flame Retardancy of Polyamide 6[J]. Applied Surface Science, 2018, 456: 751-762.
- [10] 秦建雨, 赵翰鹏, 姚金雨, 等. 有机磷阻燃剂插层钙基蒙脱土纳米复合物的制备和表征[J]. 材料工程, 2022, 50(9): 78-88.
- QIN Jianyu, ZHAO Hanpeng, YAO Jinyu, et al. Preparation and Characterization of Organophosphorus Flame Retardant Intercalated Calcium Montmorillonite Nanocomposites[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(9): 78-88.
- [11] 田瑶, 吕若昀, 彭亚, 等. 有机蒙脱土对 PLA/PBS 共混物相结构及性能的影响[J]. 塑料, 2022, 51(6): 99-105.
- TIAN Yao, LÜ Ruoyun, PENG Ya, et al. Effect of Organic Montmorillonite on Phase Structure and Properties of PLA/PBS Blends[J]. Plastics, 2022, 51(6): 99-105.
- [12] 黄益婷, 程献伟, 关晋平, 等. 磷/氮阻燃剂对涤纶/棉混纺织物的阻燃整理[J]. 纺织学报, 2022, 43(6): 94-99, 106.
- HUANG Yiting, CHENG Xianwei, GUAN Jinping, et al. Phosphorus/Nitrogen-Containing Flame Retardant for Flame Retardant Finishing of Polyester/Cotton Blended Fabric[J]. Journal of Textile Research, 2022, 43(6): 94-99, 106.
- [13] NABIPOUR H, WANG X, SONG L, et al. Organic-Inorganic Hybridization of Isorecticular Metal-Organic Framework-3 with Melamine for Efficiently Reducing the Fire Risk of Epoxy Resin[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 211: 108606.
- [14] LU J H, JIANG P, CHEN Z L, et al. Flame Retardancy, Thermal Stability, and Hygroscopicity of Wood Materials Modified with Melamine and Amino Trimethylene Phosphonic Acid[J]. Construction and Building Materials, 2021, 267: 121042.
- [15] 曹煜祺, 张慧. 氮化碳/碳复合光催化剂及其光解水产氢性能[J]. 江苏理工学院学报, 2020, 26(2): 9-15.
- CAO Yuqi, ZHANG Hui. Carbon Nitride/Carbon Composite Photocatalyst and Its Photodegradation Performance for Hydrogen Production[J]. Journal of Jiangsu University of Technology, 2020, 26(2): 9-15.
- [16] CHENG L, WANG J W, QIU S L, et al. Supramolecular Wrapped Sandwich Like SW-Si₃N₄ Hybrid Sheets as Advanced Filler Toward Reducing Fire Risks and Enhancing Thermal Conductivity of Thermoplastic Polyurethanes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 603: 844-855.
- [17] ZHANG T L, WU M, KUGA S, et al. Cellulose Nanofibril-Based Flame Retardant and Its Application to Paper[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(27): 10222-10229.
- [18] 唐工凡, 赵江平, 王亚超, 等. 硅油改性聚氨酯膨胀型阻燃剂的制备与表征[J]. 中国安全生产科学技术, 2020, 16(11): 82-88.
- TANG Gongfan, ZHAO Jiangping, WANG Yachao, et al. Preparation and Characterization of Silicone Oil Modified Urea-Based Intumescent Flame Retardant[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2020, 16(11): 82-88.
- [19] 崔飞, 颜龙. 磷酸二氢铵与硼酸对木材的阻燃和抑烟作用[J]. 消防科学与技术, 2018, 37(4): 523-526.
- CUI Fei, YAN Long. Effect of Ammonium Dihydrogen Phosphate and Boric Acid on the Flame Retardancy and Smoke Suppression Properties of Wood[J]. Fire Science and Technology, 2018, 37(4): 523-526.
- [20] 胡来勇, 俞马宏. 硼酸铵-磷酸氢二铵协效阻燃杨木单板的制备与表征研究[J]. 西南林业大学学报(自然科学), 2017, 37(2): 197-202.
- HU Laiyong, YU Mahong. Preparation and Characterization of Ammonium Borate-Diammonium Phosphate Synergistic Flame Retardant Poplar Veneer[J]. Journal of Southwest Forestry University (Natural Sciences), 2017, 37(2): 197-202.
- [21] 钱翌, 段英慧, 李颖, 等. 利用磷酸二氢铵改性赤泥基制备的层状双金属氢氧化物及其在热塑性聚氨酯中的阻燃应用[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2022, 43(4): 61-68.
- QIAN Yi, DUAN Yinghui, LI Ying, et al. Preparation

- of Ammonium Dihydrogen Phosphate/Red Mud Based LDHS and Its Flame-Retardant Application in TPU[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2022, 43(4): 61–68.
- [22] LIU L X, HUANG Z C, PAN Y, et al. Finishing of Cotton Fabrics by Multi-Layered Coatings to Improve Their Flame Retardancy and Water Repellency[J]. Cellulose, 2018, 25(8): 4791–4803.
- [23] 贺磊, 魏信义, 黄慧, 等. 酚醛树脂/蒙脱土浸渍改性杉木工艺及密实化研究[J/OL]. 西南林业大学学报(自然科学)[2023-03-20]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/53.1218.S.20230326.1250.002.html>.
- HE Lei, WEI Xinyi, HUANG Hui, et al. Research on Technology and Densification of Phenolic Resin/Montmorillonite Impregnated Modified Cunninghamia Lanceolat[J/OL]. Journal of Southwest Forestry University (Natural Science). [2023-03-20]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/53.1218.S.20230326.1250.002.html>.
- [24] 黎瑶, 沈文涛, 许苗军. 钠基蒙脱土协效阻燃、抑烟环氧树脂[J]. 塑料, 2023, 52(1): 11–14.
- LI Yao, SHEN Wentao, XU Miaojun. Sodium Montmorillonite Synergistic Flame Retardant and Smoke Suppression Epoxy Resin[J]. Plastics, 2023, 52(1): 11–14.

(责任编辑: 李玉华)

Preparation and Properties of Montmorillonite Co-Flame Retardant Coated Paper

WU Hao¹, LAI Dengwang¹, CAO Wuyan¹, LIU Li¹, LIU Yuejun¹,

YANG Jun², WANG Jin², XIONG Yubing³

(1. College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Zhuzhou Times New Materials Technology Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412007, China;

3. Zhejiang Sci-Tech University Longgang Research Institute Co., Ltd., Wenzhou Zhejiang 325802, China)

Abstract: Based on the water-absorbing and swelling properties of sodium montmorillonite and the sodium ion exchange properties of sodium montmorillonite, a new type of composite flame retardant was made from sodium montmorillonite by adsorption of urea (UM), ammonium dihydrogen phosphate (ADP), and melamine (MEL), respectively, which was coated on the surface of the paper to prepare flame-retardant paper. The microstructure, flame retardancy and mechanical properties of flame-retardant paper were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), vertical combustion test and mechanical test. Research shows that, compared to blank paper, the flame-retardant paper obtained by coating with MMT-UM, MMT-ADP and MMT-MEL has significantly improved flame-retardant properties and enhanced thermal stability. With the increase of flame retardant dosage, the carbonization length is obviously shorter, and the mechanical properties such as elongation at break, tear strength and stiffness of the prepared flame retardant paper were improved to different degrees.

Keywords: sodium montmorillonite; urea; ammonium dihydrogen phosphate; melamine; flame retardant paper