

新材料技术

阻燃处理瓦楞纸板的性能及表征

杨国超, 丛佳玉, 刘婧, 张求慧

(北京林业大学 材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要: **目的** 研究阻燃处理对瓦楞纸板阻燃性能和物理性能的影响。**方法** 以磷酸脲、纳米二氧化硅、 NH_4Cl 改性 4A 分子筛、甲基纤维素、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 改性 4A 分子筛共混制备无机无卤复合阻燃剂, 利用超声波浸渍的方法制备阻燃型瓦楞纸板, 根据国标对瓦楞纸板的主要物理性能进行测量, 采用垂直燃烧实验和极限氧指数(LOI)测试瓦楞纸板的阻燃效果, 采用热重分析(TG)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、X 射线能谱仪(EDS)和傅里叶红外光谱(FTIR)表征阻燃前后瓦楞纸热稳定性、残炭率、微观形貌、元素组成剂含量以及化学官能团的变化。**结果** 经阻燃处理后, 瓦楞纸板的吸水性、边压强度和耐破度分别提高了 33.3%, 53.7%, 14.5%, 剥离强度下降了 4.5%; 阻燃瓦楞纸板的炭化长度为 20.3 mm, 达到了 GB/T 14656—2009 中的阻燃纸板技术性能指标, 氧指数达到 28% (比对照样提高了 47.4 %); TG 分析显示阻燃瓦楞纸板的成炭率提高了 111.09%; FE-SEM、EDS 和 FTIR 分析结果显示, 阻燃瓦楞纸板的纤维表面存在微米级粒子, 这些粒子中的元素除 C 和 O 外, 还有 N, P, Cu 等阻燃剂成分。**结论** 复合阻燃剂的施加可提高瓦楞纸板的阻燃性能和物理强度, 阻燃剂的覆盖和燃烧时热分解产生的气体均对抑制燃烧起到了重要的凝固相阻燃和气相阻燃作用。

关键词: 瓦楞纸板; 复合阻燃剂; 磷酸脲; 表征

中图分类号: TB484.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2018)17-0037-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.17.007

Properties and Characterization of Corrugated Paperboard by Flame-retardant Treatment

YANG Guo-chao, CONG Jia-yu, LIU Jing, ZHANG Qiu-hui

(College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to study the influence of fire-retardant treatment on the flame retardancy and physical properties of corrugated paperboard. Inorganic halogen-free composite flame retardant was prepared by blending guanidine phosphate, nano-silica, 4A molecular sieves which was modified by NH_4Cl and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and methyl cellulose. Flame-retardant corrugated paperboard was prepared by ultrasonic impregnation. According to the national standard, the main physical properties of corrugated paperboard were measured, and the flame-retardant effect of corrugated paperboard was tested by vertical combustion test and limiting oxygen index (LOI). Thermo gravimetric analysis (TG), field emission scanning (FE-SEM), X ray energy spectrometer (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to characterize thermal stability, carbon residue rate, micro morphology, element composition content and change of chemical functional groups before and after flame-retardant treatment. The water absorption, edge compressive strength and burst strength of corrugated paperboard were increased by 33.3%, 53.7% and 14.5%, respectively. The peeling strength was decreased by 4.5%. The char length of flame-retardant corrugated paperboard was 20.3 mm, which reached technical performance index of flame-retardant board in GB/T 14656—2009, and the oxygen index reached 28% (47.4% higher than the control). TG analysis indicated that the carbon deposition rate of flame-retardant corrugated paperboard was in-

收稿日期: 2018-05-03

基金项目: 国家自然科学基金 (31670564)

作者简介: 杨国超 (1992—), 男, 北京林业大学硕士生, 主攻新型包装材料。

通信作者: 张求慧 (1960—), 女, 博士, 北京林业大学教授、博导, 主要研究方向为包装材料、家具材料等。

creased by 111.09%. The results of FE-SEM, EDS and FTIR showed that there were micron-sized particles on the fiber surface of the flame-retardant corrugated paperboard. Other than C and O, the elements of these particles also included such components of flame retardants as N, P and Cu. The application of composite flame retardant can improve the flame retardancy and physical strength of corrugated paperboard. In addition, both the covering effect of flame retardant and the gas produced by the thermal decomposition during combustion play an important role in inhibiting the combustion with respect to the solidified phase flame resistance and the gas phase flame resistance.

KEY WORDS: corrugated paperboard; composite flame retardant; guanidine phosphate; characterization

瓦楞纸板具有环保、性价比高、易加工等优势,在人类日常生活中扮演着越来越重要的角色,在包装、装饰、建筑、家具等行业都有着广泛的应用^[1-3]。特别是随着电商在国内的兴起,物流包装使用的瓦楞纸板也呈现大幅度增加的态势。据不完全统计,我国目前每天的快递业务量已达到 1 亿件左右,其中 50% 以上使用了瓦楞纸板。瓦楞纸板的主要成分为植物纤维素,在受热时随着温度升高会脱水氧化,常温状态下瓦楞纸板的氧指数仅为 15%^[4]。瓦楞纸板普遍存在消防安全隐患,无论从减少火灾隐患、保护自然环境的角度,还是维护消费者利益和保证交通安全方面,都应重视对瓦楞纸板阻燃性的研究。

现有对纸张进行阻燃改性的研究方向之一是通过浆内添加、成品浸渍、表面涂布等加工工艺,将阻燃剂施加到纸张的内部或者附着在表面,通过阻碍纤维的热分解,抑制可燃性气体的生成,隔绝热和气体,或者稀释可燃性气体等途径来达到阻燃的目的^[5-7]。含卤阻燃剂的纸张阻燃效果较好,应用较广泛,但这种阻燃剂含有卤素,火灾发生时易产生氯化氢、苯乙烯、氰化氢等有害气体,对人体会产生极大的伤害,也会对环境造成严重破坏^[8-9];另一常用的无机阻燃剂是无卤的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,虽能达到一定阻燃效果,但存在易流失、用量大、对纸强度影响大等问题,制约了其在纸张阻燃改性中的应用^[10-11]。

磷酸胍作为一种针对纤维材料的优良阻燃剂,多用于针对纸质材料、木材、棉布等的阻燃改性。在燃烧过程中,磷酸胍既可以作为酸源,又可以作为气源,实现了一剂多效的功能,磷酸胍在高温条件下分解产生的氨气、二氧化碳等气体并不会对人体及环境造成伤害,相对而言是较理想的阻燃剂之一^[12-13]。磷酸胍在作为阻燃剂使用时,易出现纸吸湿率大、物理性能下降等问题。若在使用磷酸胍的同时,考虑使用适当的协效剂,配置复合阻燃剂使用,则可望避免使用单一阻燃剂时常见的纸性能下降的缺点。同时,优化磷酸胍阻燃剂的使用工艺也有助于提高使用范围、节约成本^[14-15]。由此,以磷酸胍为阻燃剂主剂,同时选取协效剂进行配合使用,可综合提高阻燃瓦楞纸板的性能。

纳米 SiO_2 、Na 型 4A 分子筛等作为阻燃协效剂

具有可延长点燃时间、抑制 CO 生成、降低热释放速率和总热释放量等优点,是良好的阻燃协效剂^[16-17]。若协效剂的颗粒尺寸为纳米级,则可通过量子隧道效应和体积效应使阻燃剂具有强烈的渗透作用,并可渗入到材料的 π 键附近,与其电子云发生重叠,在提高材料物理性能的同时,增强阻燃和耐老化性能^[18]。分子筛作为一种具有孔道和空腔的无机材料,具有一定的抑烟特性,也有助于提高阻燃效果^[19-20]。

这里以瓦楞纸板为研究对象,选取磷酸胍、纳米二氧化硅、甲基纤维素、硝酸铜改性分子筛为组分制备复合阻燃剂,采用超声浸渍的方法对瓦楞纸板进行处理,对改性后的阻燃剂进行表征分析,探究瓦楞纸板阻燃效果、物理性能的变化,以及阻燃剂对处理后板材性能变化的影响机制,以期扩大阻燃瓦楞纸板的研究领域,并为阻燃型瓦楞纸板的产业化生产提供技术支持。

1 实验

1.1 原料与试剂

原料及试剂:瓦楞纸板(B 楞),购自特耐王有限公司,定量为 544.72 g/m^2 ;磷酸胍和三水合硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;甲基纤维素,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;Na 型 4A 分子筛,化学纯,北京怡蔚特化科技发展有限公司;硝酸、盐酸、氯化铵,分析纯,北京化工厂;甲基纤维素,分析纯,北京科百奥生物技术有限公司;纳米二氧化硅,分析纯,西陇化工股份有限公司。

1.2 复合阻燃剂和阻燃瓦楞纸板的制备

1.2.1 NH_4Cl 改性 4A 分子筛的制备

取 20 g Na 型 4A 分子筛,加入 200 g、质量分数为 25% 的 NH_4Cl 溶液中,充分混合均匀后,用盐酸调节 pH 值至 4.5~5;混合物在常压、温度 70°C 的条件下,以 300 r/min 的转速搅拌 4 h 后冷却至室温,将上述悬浊液进行抽滤,抽滤后的产物置于温度 80°C 的电热恒温鼓风干燥箱内(DH-101 电热恒温鼓风干燥箱,天津市中环实验电炉有限公司),干燥至恒质量,粉碎成粉末,过 200 目筛放入干燥器中待用。

1.2.2 Cu(NO₃)₂ 改性 4A 分子筛的制备

借鉴前人的研究结果^[21], 取 50 g Na 型 4A 分子筛、0.1 mol 的 Cu(NO₃)₂·3H₂O 加入 500 mL 去离子水中, 充分搅拌至混合均匀后, 用硝酸调节 pH 值为 4.5~5, 在常压、温度 90 ℃的条件下以 300 r/min 的转速充分搅拌 2 h 后, 抽滤溶液得到滤饼, 在温度 80 ℃的电热恒温鼓风干燥箱内干燥至恒质量, 再将其置于马弗炉内 (WM-2 微波快速马弗炉, 上海屹尧仪器科技发展有限公司), 在空气氛围中以 700 ℃煅烧 4 h 后, 取出冷却至室温, 粉碎成粉末过 200 目筛放入干燥器中待用。

1.2.3 复合阻燃剂的制备

通过单因素试验确定复合阻燃体系中阻燃剂磷酸胍、协效剂 NH₄Cl 改性 4A 分子筛、抑烟剂 Cu(NO₃)₂·3H₂O 改性 4A 分子筛、甲基纤维素、纳米 SiO₂ 的适宜浓度。

通过正交试验, 确定阻燃体系的最优制备方案, 将 16 g 磷酸胍、0.8 g 甲基纤维素、0.4 g 的 Cu(NO₃)₂ 改性 4A 分子筛、1.6 g 的 NH₄Cl 改性 4A 分子筛、0.5 g 的纳米 SiO₂ 添加到 100 mL 去离子水中, 在常压、温度 30 ℃条件下快速充分搅拌, 静置至无沉淀物产生, 即达到分散均匀状态。

1.2.4 阻燃瓦楞纸的制备

将分散均匀的阻燃液倒入玻璃皿中, 将需测试的瓦楞纸板浸渍至阻燃液中, 超声浸渍 10 s (KQ-500DE 型数控超声波清洗器, 昆山市超声波仪器有限公司), 取出后的瓦楞纸板至 60 ℃的热恒温鼓风干燥箱内干燥 50 min, 干燥后的瓦楞纸板在检测前 24 h, 按照 GB/T10739—2002《纸、纸板和纸浆试样处理和试验的标准大气条件》进行预处理。

1.3 检测与表征

1) 瓦楞纸板的物理力学性能。边压强度测定按照 GB/T2679.17—1997《瓦楞纸板边压强度的测定(边缘补强法)》中的规定执行; 剥离强度测定参照 GB/T 6548—2011《瓦楞纸板粘合强度的测定》中的规定执行; 耐破度测定按照 GB/T 6545—1998《瓦楞纸板耐破强度的测定法》中的规定执行; 吸水性测定按照 GB/T 1540—2002《纸和纸板吸水性的测定可勃法》

中的规定执行。

2) 瓦楞纸板的阻燃性能和热重分析。燃烧性能测定按照 GB/T 14656—2009《阻燃纸和纸板燃烧性能试验方法》中的规定执行 (CZF-3 型水平垂直燃烧测定仪, 南京江宁分析仪器有限公司); 氧指数测定参照 GB/T5454—1997《纺织品燃烧性能试验-氧指数法》中的规定执行 (LFY-605 自动氧指数测定仪, 山东省纺织科学研究院); 热重分析是在 N₂ 氛围下, 利用热重分析仪 (Q50 热重分析仪, 美国 TA 仪器公司) 对瓦楞纸板的热分解性能进行测定。

3) 瓦楞纸板的微观形貌。采用 FE-SEM 进行观测, 利用仪器配置的 X 射线能谱仪进行 EDS 定量分析 (JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜, 日本电子株式会社), 测试时的参数确定根据 GB/T17359—2012《微束分析能谱法定量分析》中的具体规定执行。

4) 瓦楞纸板的 FTIR 分析。对阻燃前后瓦楞纸板燃烧剩余物进行官能团的分析测定, 由于剩余物为黑色, 因此测定采用衰减全反射法 (6700 傅里叶变换红外光谱仪, 赛默飞世尔科技公司)。

2 结果与讨论

2.1 阻燃处理对瓦楞纸板物理强度和吸水性的影响

阻燃处理前后瓦楞纸板的物理强度与吸水性的变化情况见表 1。对照样是指未经阻燃处理的空白试样 (后同)。可以看出, 阻燃处理使瓦楞纸板的边压强度和耐破度分别提升了 53.7%和 14.5%。这是由于复合阻燃剂的颗粒填充了瓦楞纸板的空隙, 提高了其芯纸和面纸的挺度, 同时分散剂甲基纤维素的增稠作用也增加了瓦楞纸的挺度, 对阻燃瓦楞纸板的抗压、耐压方面的应用具有积极的促进作用, 此结果与前人的研究成果^[22—23]吻合。

另一方面, 阻燃处理也对瓦楞纸板的性能产生了负面影响, 主要是剥离强度略微下降 (减少了 4.5%) 和吸水性提高 (增加 33.3%)。剥离强度下降的原因可主要归结为: 超声波浸渍处理破坏了芯纸与面纸之间胶膜, 导致胶层粘合作用大大降低; 阻燃剂颗粒的存在破坏了纸板的光滑性, 使胶层难以形成连续的胶膜, 影响了瓦楞纸芯纸与面纸之间的结合面。即使如此, 阻燃瓦楞纸板仍为优等品, 其强度满足

表 1 瓦楞纸板物理强度及吸水性能测试结果
Tab.1 Test results of physical strength and water absorption of corrugated paperboard

测试指标	边压强度/(kN·m ⁻¹)	剥离强度/(N·cm ⁻¹)	耐破强度/kPa	吸水量/(g·m ⁻²)
对照样 (平均值)	5.4	15.7	1288	1.83
AD 对照样	0.14	1.163	86.83	0.34
阻燃瓦楞纸板 (平均值)	8.3	15	1301	2.44
AD 阻燃瓦楞纸板	0.27	1.311	53	0.44

GB/T6544—2008《瓦楞纸板》中的强度指标要求。由于复合阻燃剂成分中的磷酸胍为白色结晶粉末,本身具有一定的吸湿性,甚至可以吸收空气中的水,因此阻燃瓦楞纸板的吸水性较高。为了解决此问题,可考虑在保证瓦楞纸板达到一定载药量的基础上,缩短浸渍时间,添加增稠剂来减少水分对阻燃瓦楞纸板的影响。

2.2 瓦楞纸板阻燃性能

瓦楞纸板垂直燃烧试验和极限氧指数(LOI)测试相关数据见表2。与对照样相比,垂直燃烧后阻燃瓦楞纸板在实验条件下,与试样脱离的炭化材料长度(炭化长度)明显下降。同时在实验条件下,移开燃烧器火焰后试样持续有焰燃烧的时间(续燃时间)与试样停止燃烧后试样持续灼热燃烧的时间(灼燃时间)也显著下降,符合GB/T 14656—2009《阻燃纸和纸板燃烧性能试验方法》关于非耐洗阻燃纸和纸板

燃烧性能技术要求(平均续燃时间 ≤ 5 s,平均灼燃时间 ≤ 60 s,平均炭化长度 ≤ 115 mm)。

考虑到目前尚无针对瓦楞纸板氧指数测定的标准,这里参照GB/T5454—1997《纺织品燃烧性能试验-氧指数法》对对照样和阻燃瓦楞纸进行氧指数的测定,在规定的实验条件下,氮氧混合物中材料刚好保持燃烧状态所需要的最低氧浓度(极限氧指数LOI)可以直观地表征出材料的易燃程度,该指标被认为是测定材料燃烧性能的权威方法之一,测试结果表明阻燃瓦楞纸板LOI比对照样提高了47.4%,达到27%,阻燃效果明显。

2.3 阻燃瓦楞纸板与对照样的燃烧前后微观形态及化学元素含量分析

阻燃瓦楞纸板与对照样燃烧前后场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)照片见图1。将图1a对照样与图1c阻燃瓦楞纸板进行比较可以明显看出,阻燃瓦楞

表2 垂直燃烧试验和极限氧指数(LOI)测试
Tab.2 Vertical burning test and limiting oxygen index (LOI) test

样品	垂直燃烧性能			LOI/%
	平均续燃时间/s	平均灼燃时间/s	炭化长度/mm	
对照样	46.8	38.5	完全燃烧	19
阻燃瓦楞纸板	2.7	3.9	20.3	27

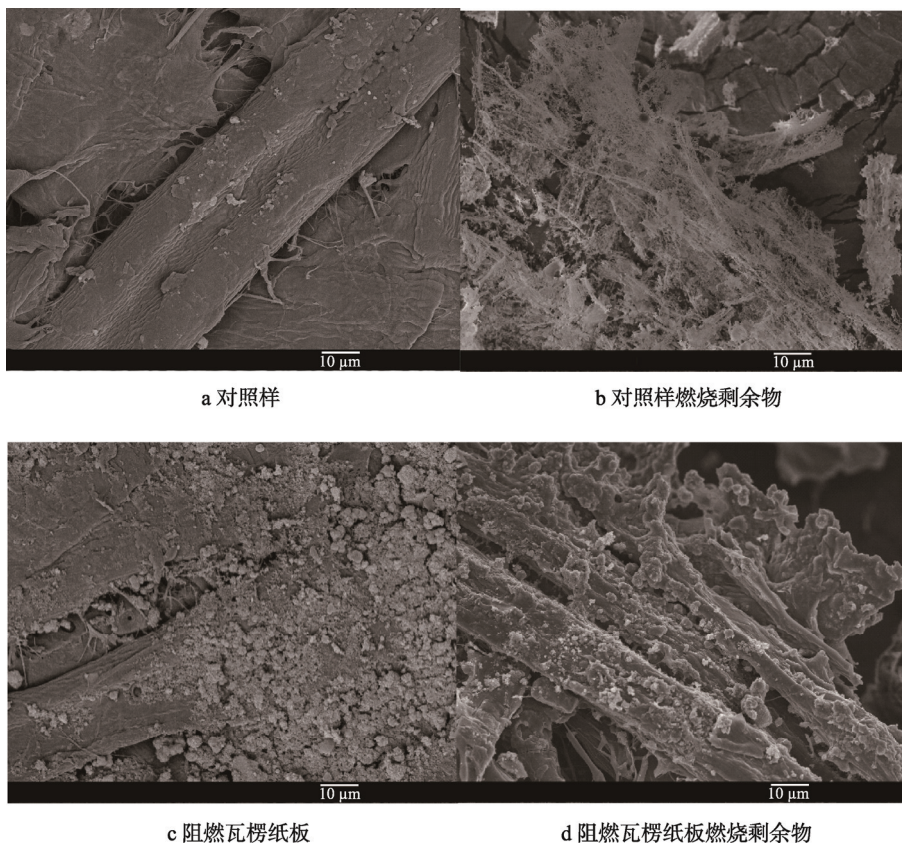


图1 FE-SEM 照片
Fig.1 FE-SEM images

纸板表面附着物相较于对照样显著增加。这是因为纸板在超声波浸渍后，附着在纸板上的阻燃液干燥后形成了微米级颗粒。

纸板燃烧后的照片见图 1b 和图 1d，对照样燃烧后的剩余物呈现为灰白色状，结构松散，无任何完整的纤维状结构；阻燃瓦楞纸板燃烧后的燃烧剩余物呈现为黑色炭状，结构致密，其纤维形态与阻燃瓦楞纸

板图相比有收缩但保存完整，阻燃瓦楞纸板图表明纤维表面附着有细小颗粒物和发泡层状结构物质，将纤维与外界环境隔绝，对纸板纤维起到了阻燃保护的效果。

阻燃瓦楞纸板与对照样燃烧前后场能谱定量分析选区（左）和能谱（右）见图 2。通过对定量能谱进行分析整理，得到不同试样的元素种类及含量，见表 3。EDS 能谱测试对照样、对照样燃烧剩余物数据

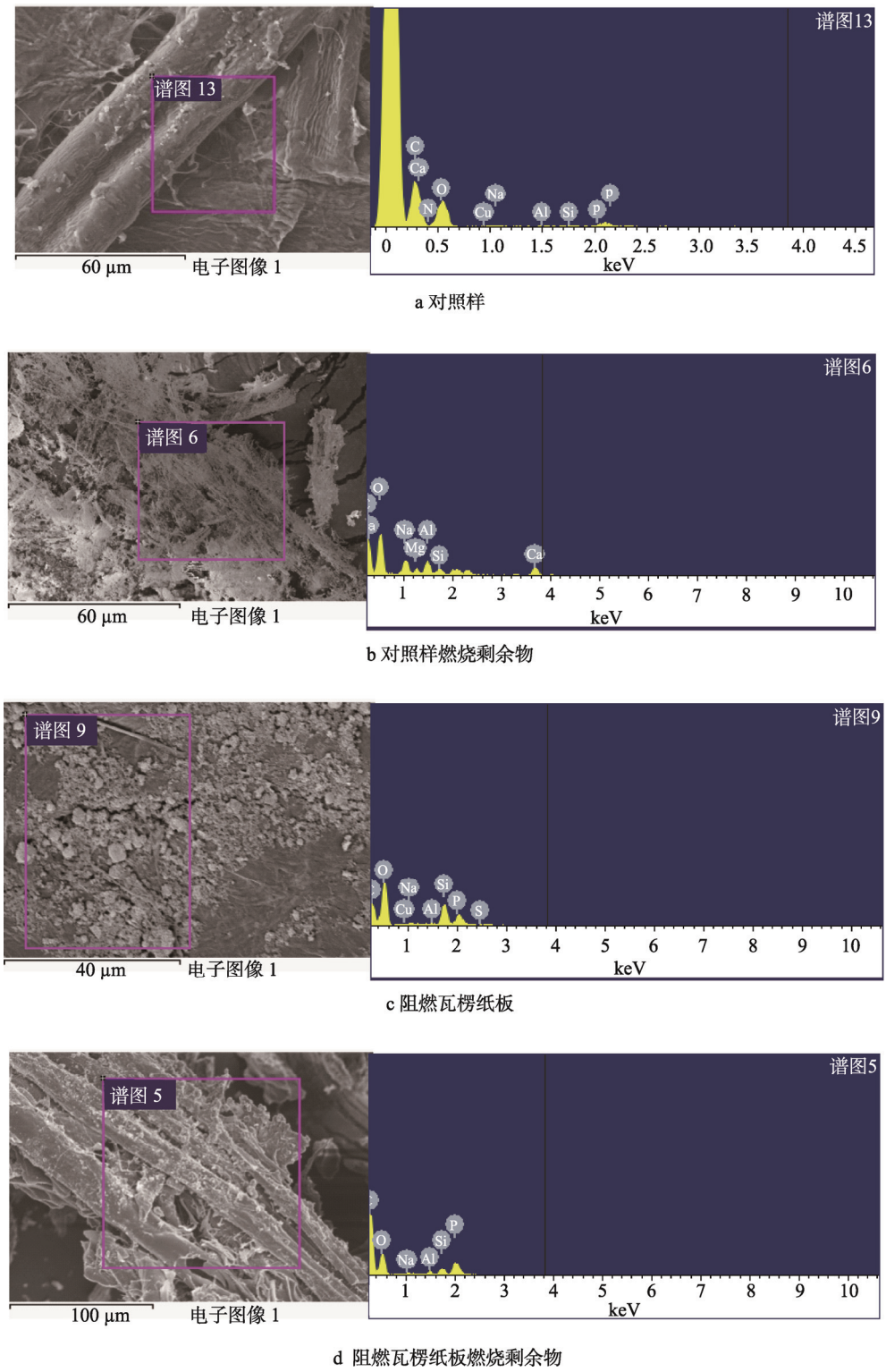


图 2 选区图（左）与 EDS 谱（右）
Fig.2 Selected maps (left) and the EDS spectrums (right)

显示对照样燃烧剩余物与燃烧前变化明显, C 和 O 元素质量分数的变化造成纸纤维在热解过程中 C 元素被氧化, 从而使 O 元素的质量分数提高; 含 N 元素的物质在高温条件下分解成气体而逸散, 造成对照样氮元素含量的急剧减小; Mg, Ca, Al, Si 元素含量的变化, 表明对照样燃烧剩余物为对照样充分燃烧后产物, 造纸过程中的助剂均已裸露在剩余物表面 (EDS 能谱探样深度主要为被测物质浅层 10~100 nm), 剩余物基本为燃烧后残存的氧化物, 微量 P 元素在对照样中的微量存在可能是由于造纸过程中助剂中存在少量添加物质, 也可能是造纸纤维在生长过程中富集而成的。

通过对阻燃瓦楞纸板和阻燃瓦楞纸板燃烧剩余物的数据进行对比发现, 阻燃瓦楞纸板剩余物表面 C、Si 元素质量分数增加明显, O 元素质量分数下降。这是由于阻燃瓦楞纸表面在阻燃剂的作用下纤维脱水成炭, 从而形成含有难燃物质的阻燃层。同时阻燃剂中 P、N 元素的微量变化表明, 阻燃剂在高温作用下以气相和固相 2 种方式产生阻燃效果; 微量 Cu 元素的存在表明, 阻燃剂中起催化作用的成分分布在表面, 可以有效地发挥作用; Mg 元素、Ca 元素等造纸

助剂中元素含量变化不明显, 表明阻燃瓦楞纸板燃烧剩余物的纤维交织形成的网状结构并未出现垮塌, 在燃烧剩余物浅层形成了一层以碳元素为主要组成成分的层状物质, 且硅元素在炭层中显著存在。

2.4 对照样与阻燃瓦楞纸板热稳定性分析

阻燃瓦楞纸板和对照样的 TG 曲线 (左)、DTG 曲线 (右) 见图 3。由 TG 热重分析可以看出, 对照样在 200 °C 前质量损失约为 4%, 损失的为样品纤维中结合的水和少量自由水, 说明造纸纤维在 200 °C 之前是吸收热量的阶段, 纤维分解温度在 200 °C 以上; 在温度 200~300 °C 之间时, 纤维开始缓慢分解, 分解约 6%, 但随着温度的升高, 分解速率也在升高, 说明纤维在温度 200 °C 以上开始分解, 并且分解速率在加快; 在温度 300~350 °C 之间时, 纤维迅速分解, 分解速率越来越快, 质量损失率约为 60%, 说明纤维素在这个温度区间是一个迅速且剧烈的分解反应; 在温度 350~385 °C 之间时, 分解速率快速下降, 质量损失率约为 5%; 在温度 385~750 °C 时, 质量损失率逐渐下降, 最后趋于 0, 质量损失率约为 12%, 最终剩余物约为 18.58%^[24]。

表 3 不同试样的元素种类及含量
Tab.3 Types and content of elements in different samples

元素	试样中元素的质量分数/%			
	对照样	对照样燃烧剩余物	阻燃瓦楞纸板	阻燃瓦楞纸板燃烧剩余物
C	2.05	2.01	3.38	3.77
O	2.66	3.56	4.62	4.21
N	0.53	0.00	2.79	2.70
Na	0.04	0.46	0.02	0.11
Mg	0.00	0.14	0.00	0.00
Ca	0.04	0.71	0.00	0.00
Al	0.01	0.37	0.03	0.15
Si	0.02	0.22	0.04	0.86
P	0.04	0.00	0.40	0.34
Cu	0.00	0.00	0.02	0.03

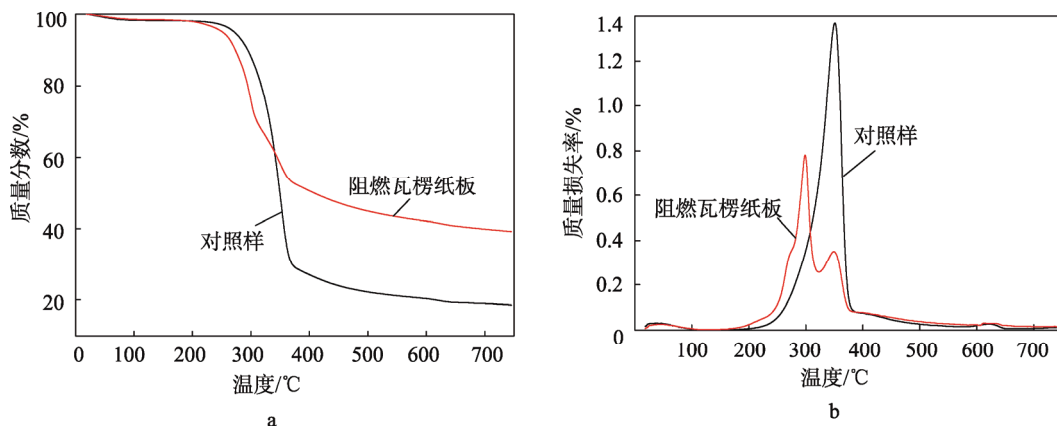


图 3 阻燃瓦楞纸板和对照样的 TG 曲线 (左) 和 DTG 曲线 (右)

Fig.3 TG curves (left) and DTG curves (right) of flame-retardant corrugated paperboard and control sample

在温度 200 ℃ 以下, 阻燃瓦楞纸板与对照样变化趋势相同, 阻燃瓦楞纸板在温度 200~250 ℃ 之间开始缓慢分解, 质量损失率高于对照样。这是由于在纤维素分解的同时, 阻燃体系中的主要阻燃成分磷酸胥发生分解, 成为磷酸和胥, 磷酸同时继续脱水分解生成偏磷酸和焦磷酸, 偏磷酸和焦磷酸附着在纤维表面, 成为玻璃状; 随着温度的升高, 抑烟剂 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 改性 4A 分子筛及磷酸胥分解, 产生酸性环境, 对纤维素的分解存在一定的催化、促进作用, 同时前一阶段生成的胥也开始分解, 生成挥发气体 NH_3 和 CO_2 , 因此在温度 250~320 ℃ 之间质量损失率呈现为先快速升高, 之后出现缓慢升高的趋势, 而后又开始快速上升的趋势, 最终出现下降的趋势, 表明胥分解产生的 NH_3 和 CO_2 对燃烧起到了抑制作用, 同时 NH_4Cl 改性 4A 分子筛中 NH_4^+ 离子受热易分解成为氨气, 也抑制了质量损失率的增长。气体的产生使前面形成的炭层开始膨胀, 从而更好地达到阻燃效果。在 320~380 ℃ 之间也出现与对照样类似的质量损失变化趋势, 但是阻燃瓦楞纸板损失率最高值为每升高 1 ℃ 损失的质量分数为 0.3%, 远低于对照样 (每升高

1 ℃ 损失的质量分数为 1.35 %)。说明由于前阶段在阻燃剂作用下形成的炭层起到了很好的阻燃隔热作用, 很好地抑制了纤维的进一步分解, 提高了材料的热稳定性。在 380 ℃ 以后, 质量损失率逐渐降低趋于 0, 最终剩余物约为 39.22%。

2.5 对照样与阻燃瓦楞纸板燃烧剩余物官能团分析

阻燃瓦楞纸板和对照样燃烧剩余物的傅里叶变换红外光谱测试曲线见图 4。与对照样对比, 阻燃瓦楞纸板燃烧后在 2798.86 cm^{-1} 处有一较弱的吸收峰, 此系饱和醛中碳氢键的伸缩振动引起, 同时在 1767.17 cm^{-1} 处存在由于醛羰基吸收引起的吸收峰的右偏移^[25]。在 1586.10 cm^{-1} 处有一处明显的吸收峰出现在图谱阻燃瓦楞纸板燃烧剩余物曲线上, 此处系杂芳环中的吡啶官能团伸缩振动引起的。同时在指纹区, 在 792.90 cm^{-1} 处出现了一个尖锐的吸收峰, 印证了上述推断。在 NH_4Cl 改性 Na 型 4A 分子筛催化作用下, 纤维素发生了热解和芳构化反应, 从而形成杂芳环附着在燃烧物表面。

在图谱 B 曲线上连续出现 1081.01, 1029.66,

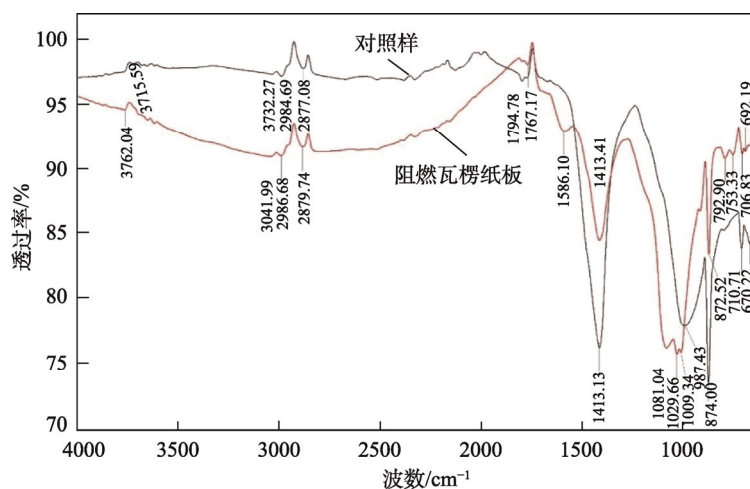


图 4 ATR-FTIR 曲线

Fig.4 ATR-FTIR curves

1009.34 cm^{-1} 等 3 个连续的吸收峰构成一个强吸收带, 是仲氨-NH 基团的典型红外吸收特征 (磷酸胥受热分解产生仲氨基团, NH_4Cl 改性 4A 分子筛受热也会分解产生仲氨基团), 同时也是 Si-O 键、P-O-Ar 键存在的佐证。在指纹区 792.90 , 753.33 , 692.19 cm^{-1} 处存在吸收峰, 从而推断为 Si-C 伸缩振动峰, 形成了 Si-O-C 键, 可以得出在高温作用下促进纳米 SiO_2 、分子筛与分解后的纤维素形成 Si-C 键和 Si-O-C 键, 增强纤维表面, 隔绝了助燃气体与纤维素的接触, 保持了燃烧残存物的完整性。结合 SEM-EDS 分析及 TG-DTG 分析可以得出, 燃烧残炭表面由杂芳环、焦磷酸、偏磷酸、硅碳化合物、硅氧化合物构成致密的

壳体, 在壳体内部存在受高温易分解胥, 部分胥分解产生难燃气体, 缓慢溢出使得壳体发生膨胀, 同时抑制了燃烧的扩展与蔓延, 壳体具有较好的隔热性能, 使内部物质难以继续燃烧, 达到阻燃的目的。

3 结语

采用超声波浸渍工艺制备的阻燃型瓦楞纸板, 边压强度为 8.30 kN/m , 耐破度为 15.0 N/cm , 物理强度可达到优等品级别, 剥离强度为 1301 kPa , 吸水量为 2.44 g/m^2 , 符合 GB/T6544—2008《瓦楞纸板》中关于瓦楞纸板的强度要求。阻燃处理后碳化长度为

20.3 cm, 极限氧指数为 27%, 达到阻燃效果, 符合 GB/T 14656—2009《阻燃纸和纸板燃烧性能试验方法》中关于纸板阻燃的要求。

在高温条件下, 阻燃瓦楞纸板的成炭率为 39.22%, 与对照样相比提高了 111.09%; 以微米级颗粒状态分布在瓦楞纸板表面的阻燃剂发生了脱水、分解反应, 生成了偏磷酸和焦磷酸附着在纤维表面, 呈现为无色玻璃状, 能在一定程度上隔绝纤维与空气的接触。同时在阻燃剂作用下, 燃烧时瓦楞纸板表面形成了一层以碳、氧、硅为主要组成元素, 存在含有—C—C—, —C—Si—, —Si—O—C 等官能团化合物的难燃型炭层, 能够达到阻燃效果, 阻燃体系中的改性分子筛有效地抑制了烟气的产生。

参考文献:

- [1] 舒悦. 瓦楞纸构建空间的创新应用研究[J]. 包装工程, 2014, 35(24): 133—136.
SHU Yue. Creative Application of Corrugated Paper in Space Construction[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(24): 133—136.
- [2] 李忠文, 熊涛涛, 孟海. 瓦楞纸产品在生活中的应用研究[J]. 家具与室内装饰, 2010(9): 56—57.
LI Zhong-wen, XIONG Tao-tao, MENG Hai. The Application Research of Corrugated Paper's Production in Life[J]. Furniture & Interior Design, 2010(9): 56—57.
- [3] GAO De, WANG Yu, LU Fu-de. Cushioning Packaging Design of Article Based on Polyethylene Foam Constitutive Model[C]//Thirteenth National Conference on Packaging Engineering, 2010: 51—55.
- [4] TJEERDSMA B F, MILITZ H. Chemical Changes in Hydrothermal Treated Wood: FTIR Analysis of Combined Hydrothermal and Dry Heat-treated Wood[J]. Holz als Roh- und Werkstoff, 2005, 63(2): 102—111.
- [5] BAI X L, JOHNSTON P, SADULA S, et al. Role of Levoglucosan Physicochemistry in Cellulose Pyrolysis[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2013, 99: 58—65.
- [6] YAN K, XIE X, LI J, et al. Preparation, Characterization, and Catalytic Application of MgCoAl-Hydroxalite Like Compounds[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2007, 16(4): 371—376.
- [7] SHAH A U R, PRABHAKAR M N, SONG J I. Current Advances in the Fire Retardancy of Natural Fiber and Bio-based Composites—a Review[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology, 2017, 4(2): 247—262.
- [8] 路风辉, 冯岸红, 陈满英, 等. 珠三角表层沉积物的有机碳及其与卤系阻燃剂的关系[J]. 地球与环境, 2015, 43(1): 49—54.
LU Feng-hui, FENG An-hong, CHEN Man-ying, et al. Total Organic Carbons and Their Correlations with Halogenated Flame Retardants in Surface Sediments from the Pearl River Delta, China[J]. Earth and Environment, 2015, 43(1): 49—54.
- [9] MO Li, WU Jiang-Ping, LUO Xiao-Jun, et al. Dechlorane Plus Flame Retardant in Kingfishers (Alcedo atthis) from an Electronic Waste Recycling Site and A Reference Site, South China: Influence of Residue Levels on the Isomeric Composition[J]. Environmental Pollution, 2013, 174(5): 57—62.
- [10] 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 Yue-jun, HAO Zong-xian, LIU Yi-wu. Manufacture of Flame Retardant Paper with Multiple-element Layered Double Hydroxides (LDHs) as Filler[J]. China Pulp & Paper, 2012, 31(7): 17—21.
- [11] 魏微. 高效无卤阻燃纸制备工艺及阻燃性能研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2017.
WEI Wei. Study on the Preparation Process of Paper with Non-halogen Flame Retardant and its Efficient Property on Fire[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2017.
- [12] WANG N, LIU Y, LIU Y, et al. Properties and Mechanisms of Different Guanidine Flame Retardant Wood Pulp Paper[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2017, 128: 224—231.
- [13] 孙昊, 倪敏娜, 张新昌, 等. 阻燃型包装纸板材料的阻燃剂制备及性能研究[J]. 包装工程, 2014, 35(23): 63—67.
SUN Hao, NI Min-na, ZHANG Xin-chang, et al. Preparation of a Flame Retardant Agent for Flame Retardant Type Packaging Paperboard and Its Properties[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(23): 63—67.
- [14] 夏寅, 金芳芳, 毛纵文, 等. 填料对不同膨胀型阻燃体系的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(5): 44—50.
XIA Yin, JIN Fang-fang, MAO Zong-wen, et al. Effects of Fillers on Different Intumescent Flame-Retardant Systems[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(5): 44—50.
- [15] 刘应杰, 郭玉忠, 陈冬华. 磷氮系水基型纤维阻燃剂[J]. 材料导报, 2010, 24(S2): 477—479.
LIU Ying-jie, GUO Yu-zhong, CHEN Dong-hua. The Water-based Fire Retardant of Nitrogen Phosphorus for Fibers[J]. Materials Review, 2010, 24(S2): 477—479.
- [16] 李为义, 赵丽娟, 张求慧. 纳米有机蒙脱土在膨胀型阻燃剂中的协效和抑烟性[J]. 材料导报, 2016, 30(S1): 90—94.
LI Wei-yi, ZHAO Li-juan, ZHANG Qiu-hui. Synergistic Effect and Smoke Suppression Performance of Nanometer Organic Montmorillonite in Intumescent Flame Retardant[J]. Materials Review, 2016, 30(S1): 90—94.
- [17] 王冬. 含磷氮阻燃单体和功能化二氧化硅的设计与阻燃不饱和聚酯的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大

- 学, 2017.
- WANG Dong. Design of Phosphorus and Nitrogen-containing Monomers and Functionalized Silica and Investigation on Flame Retardance of Unsaturated Polyester Resin[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017.
- [18] 马海云, 宋平安, 方征平. 纳米阻燃高分子材料: 现状、问题及展望[J]. 中国科学: 化学, 2011, 41(2): 314—327.
- MA Hai-yun, SONG Ping-an, FANG Zheng-ping. Flame Retarded Polymer Nanocomposites: Development, Trend and Future Perspective[J]. Scientia Sinica (Chemica), 2011, 41(2): 314—327.
- [19] 张蕾, 常晓雅, 吴静, 等. 4A 分子筛对膨胀型木材阻燃涂料阻燃性能的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2015, 32(1): 156—161.
- ZHANG Lei, CHANG Xiao-ya, WU Jing, et al. Fire-retardant Properties of an Intumescent Fire Retardant Coating for Wood Using 4A Zeolite[J]. Journal of Zhejiang A & F University, 2015, 32(1): 156—161.
- [20] 田梁材, 胡云楚, 夏燎原, 等. 金属改性 13x 分子筛在木材阻燃中的抑烟减毒作用[J]. 中南林业科技大学学报, 2015, 35(2): 103—108.
- TIAN Liang-cai, HU Yun-chu, XIA Liao-yuan, et al. Study on Smoke Suppression and Toxicity Reducing by Metal-modified 13x Molecular Sieves in Wood Flame Retardant[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2015, 35(2): 103—108.
- [21] 宋晓卉. 分子筛的改性对无卤阻燃聚丙烯复合材料燃烧性能的影响[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- SONG Xiao-hui. Effects of Modified Zeolite on Fire Performance of Halogen Free Polypropylene Composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [22] 常建栋. 硅灰石的改性及其在造纸工业中的应用[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
- CHANG Jian-dong. Modification of Wollastonite and its Application in Papermaking Industry[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2014.
- [23] 张培. 表面施胶对高强瓦楞芯纸强度和防潮性的影响[J]. 造纸科学与技术, 2010, 29(4): 28—30.
- ZHANG Pei. Effect of Surface Sizing on Strength and Moisture-proof of High-strength Corrugating Medium[J]. Paper Science & Technology, 2010, 29(4): 28—30.
- [24] ESTEVES B M, PEREIRA H M. Wood Modification by Heat Treatment: a Review[J]. Bioresources, 2009, 4(1): 370—404.
- [25] 宁永成. 有机波谱学谱图解析[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- NING Yong-cheng. Interpretation of Organic Spectra [M]. Beijing: Science Press, 2010.