

基于可膨胀石墨的阻燃纸板制备和研究

孙俊军¹, 索艳格^{2a}, 张治国^{2a}, 孙耀宇^{2b}, 王长智^{2b}, 胡力萌¹

(1. 浙江大胜达包装有限公司, 杭州 311202; 2. 浙江科技学院 a. 机械与汽车工程学院; b. 生物与化学工程学院, 杭州 310023)

摘要: 采用涂覆法制备了基于可膨胀石墨的阻燃纸板, 运用氧指数(OI)测试方法评价纸板的阻燃性, 探讨了EG/MH/Na₂SiO₃·9H₂O型复合阻燃剂中可膨胀石墨(EG)、氢氧化镁(MH)及硅酸钠(Na₂SiO₃·9H₂O)用量对OI的影响。研究表明, 优化后的复合阻燃剂配方为EG 10 g, MH 5 g, Na₂SiO₃·9H₂O 水溶液中Na₂SiO₃·9H₂O 50 g, 水 50 g。阻燃剂搅拌混合均匀后涂覆于瓦楞纸板上, 采用0.10 mm的涂布厚度, 可以使瓦楞纸板具备阻燃效果, 其OI为28.3%, 属于难燃级别。

关键词: 可膨胀石墨; 阻燃纸板; 氧指数; 氢氧化镁; 硅酸钠

中图分类号: TB484.1

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2016)03-0191-04

Preparation and investigation of flame resistant paperboard based on expandable graphite

SUN Junjun¹, SUO Yange^{2a}, ZHANG Zhiguo^{2a}, SUN Yaoyu^{2b}, WANG Changzhi^{2b}, HU Limeng¹

(1. Zhejiang Dashengda Packaging Company, Ltd., Hangzhou 311202, China; 2a. School of Mechanical and Automotive Engineering; 2b. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Flame resistant paperboard based on expandable graphite was synthesized through coating method. The oxygen index (OI) was tested to evaluate the flame resistant properties of the paperboard. The influences of the contents of expandable graphite (EG), the magnesium hydrate (MH) and Na₂SiO₃·9H₂O contained in the composite flame retardant to the OI were investigated. Results showed that the optimal formula for the composite flame retardant is EG 10 g, MH 5 g, sodium silicate 50 g and water 50 g. The composite flame retardant with 0.1 mm thickness was coated on the surface of corrugated paperboard. The modified corrugated paperboard, with OI of 28.3%, exhibits a superior flame resistant property.

收稿日期: 2016-01-14

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LQ16B030001); 浙江省高校实验室工作研究项目(YB201538); 浙江科技学院学
科交叉预研专项项目(2015JC02Y)

作者简介: 孙俊军(1976—), 男, 陕西省咸阳市人, 高级工程师, 主要从事包装材料和包装设计的研究。

Keywords: expandable graphite (EG); flame resistant paperboard; oxygen index; magnesium hydrate (MH); $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

纸包装行业是包装业中发展最为迅速的领域之一,有着较大的发展空间,瓦楞纸板被认为是最有前途的绿色包装材料^[1]。瓦楞纸箱是由瓦楞纸板制作而成的纸容器包装,广泛用于运输包装。一百多年来,瓦楞纸箱已经成为运输包装的主要包装形式,是全世界应用范围最广的包装材料。然而,纸包装材料仍然具有较多的弱点,如不耐水、不耐火等,限制了一些特殊场景下的纸包装应用,比如易燃、易爆等危险产品的包装。对这类有防火阻燃需求的功能性纸包装,需对纸包装进行阻燃处理以达到消防安全的标准。

添加阻燃剂是降低纸制品燃烧性的主要途径^[2]。尽管化学膨胀型阻燃剂已经运用多年,但是其局限性明显,尤其是其耐候性、盐析性及水溶解性等缺点,使其无法适应海洋气候、露天环境和潮湿环境^[3]。而物理膨胀型阻燃剂以其无卤、无毒、低烟、低热释放及阻燃效果优异等特点,已广泛运用于塑料、泡沫和涂料等领域^[4]。高强度、阻燃性能优异的阻燃纸板符合当今社会功能化包装的发展趋势,具有巨大的市场需求。本研究采用涂覆法制备基于可膨胀石墨(expandable graphite, EG)的阻燃纸板,运用氧指数(oxygen index, OI)测试评价纸板的阻燃性,探讨了复合阻燃剂中 EG、氢氧化镁(magnesium hydrate, MH)及硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)用量对 OI 的影响。另外,还考察了涂覆复合阻燃剂前后纸板的机械性能。

1 实 验

1.1 实验原料

纸制基材, BE 瓦楞纸板, 浙江大胜达包装有限公司生产, 规格为 215 g/m^2 的美卡面纸/ 119 g/m^2 的 B 瓦楞纸/ 125 g/m^2 的 E 瓦楞纸/ 205 g/m^2 的里纸。

EG, 购于青岛天和达公司。本研究以规格为 80 目的 EG 为主要阻燃剂, 它是一种绿色环保的新型无机阻燃剂, 与有机阻燃剂相比, 具有不容易起霜的优点, 因而可用于各种塑料材料的阻燃^[5-6]。

MH, 购于上海跃江钛白化工制品有限公司, 规格为 1 250 目。MH 是一种无毒、无腐蚀的添加型无机阻燃剂, 常用于制浆造纸领域^[7-8]。

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 购于天津市恒兴化学试剂制造有限公司。它具有良好的耐热性能和黏结强度^[9], 可在很多高温试验中用作胶黏剂。

将微溶于水的 MH 分散均匀加入到 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 中, 调制成乳状涂料, 用来涂覆瓦楞纸板。

1.2 实验方法

1.2.1 复合阻燃剂的配制

将 MH 固体置于研钵中研磨后, 按照所需要的比例称取一定量的 EG、MH 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 放入烧杯中, 混合均匀。在烧杯中加入适量的水并在 60°C 的水浴锅中高速搅拌, 配制所需质量分数的复合阻燃剂。

1.2.2 阻燃瓦楞纸板试样的制备

将准备好的 BE 瓦楞纸板置于自动涂布机上, 调节涂布刮刀的高度, 采用 0.10 mm 的涂布厚度将配制的复合阻燃剂涂布在 BE 瓦楞纸板上。待涂覆完成后, 将纸板试样放置在 50°C 的鼓风干燥箱中干燥一定时间。取出干燥好的纸板试样, 反面再重复上述步骤涂布、干燥 1 次, 使复合阻燃剂均匀地涂布到纸板的正反两面上。根据实验要求, 裁剪长度为 $80\sim 150 \text{ mm}$, 宽度为 10 mm 的纸样, 经过适当时间的标准大气压处理, 做 OI 测试。燃烧长度小于 50 mm 的纸样, 通过实验, 升高 OI 继续测试; 反之, 做相反处理。直到 OI 相差小于 1, 且 2 次实验结果相反, 计算平均值, 将其确定为 OI, 备用。

1.3 OI 测定

材料是否易燃, 可通过测定 OI 来加以判断。一般认为, 易燃材料的 OI 小于 22% , 可燃材料的 OI 在 $22\%\sim 27\%$, 难燃材料的 OI 大于 27% ^[10]。OI 的具体测定过程如下:

1) 制备待测样品。根据 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》^[11]及 GB/T 10739—2002《纸、纸板和纸浆试样处理和试验的标准大气条件》^[12],裁切至少 15 个大小为 $(100 \pm 0.5) \text{ mm} \times (6.5 \pm 0.5) \text{ mm}$ 的待测纸板样品。实验环境应在 GB/T 2918—1998《塑料试样状态调节和试验的标准环境》所规定的常温常湿状态下进行^[13]。

2)给每个试样标线,标在距点燃端 10 mm 和 60 mm 处(采用扩散点燃法)。

3)点燃试样上端,当火焰的前锋到达第一条刻线时开始计时,当火焰的前锋到达第二条刻线时停止计时。如果试样燃烧在 3 min 以内,说明氧体积分数高,则须降低氧体积分数;反之则须提高氧体积分数,直至 3 min 刚好燃烧完 50 mm 的标距,这个值为最接近被测试材料的氧体积分数值。多做几遍实验,计算出平均值,这个值一般作为被测试样的氧体积分数值。

4)OI 的计算公式:

$$Y_{\text{OI}} = \frac{X_{\text{O}_2}}{X_{\text{O}_2} + X_{\text{N}_2}} \times 100\%,$$

式中: Y_{OI} 为氧指数值; X_{O_2} 为氧的体积流量, L/min; X_{N_2} 为氮的体积流量, L/min^[10]。

由于 EG、MH 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 三者都有防火阻燃的效果,因此,将分别讨论三者用量对 OI 的影响。

2 结果与讨论

2.1 EG 用量对 OI 的影响

由于单组分 EG 粉末无法很好地吸附在纸板上,因此,本研究以一定质量分数的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液作为胶黏剂,将不同用量的 EG 粉末加入其中搅拌均匀,用涂布机将其涂布到纸板上。 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液由 60 g 水和 40 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制而成。

考察 EG 用量对纸板 OI 的影响,观察并记录实验数据(表 1)。由表 1 可知,EG 的添加量越大,阻燃纸板的 OI 就越高。当 EG 添加到 16 g 后,阻燃纸板的 OI 为 31.7%,达到难燃级别,已符合实验要求。结合实验要求和成本方面的考虑,EG 的添加量 16 g 比较合适。因此,阻燃剂配方为 EG 16 g, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 40 g、水 60 g。

2.2 MH 用量对 OI 的影响

除了 EG 有良好的阻燃性能外, MH 也常作为制造阻燃纸的无机阻燃填充料来使用,而且还具有阻燃消烟的功能。考虑到 EG 的成本因素,因此,在上述阻燃剂配方中减少 EG 用量的同时加入 MH,考察不同用量 MH 对阻燃纸板 OI 的影响(表 2)。在阻燃剂配方中减少 EG 用量后的配方:EG 12 g, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 40 g, 水 60 g。由表 2 可知,随着 MH 用量的增加, OI 随之增加。在添加 MH 5 g 时, OI 达 27.1%, 阻燃纸板达到难燃级别。因此,阻燃剂配方为 EG 12 g, MH 5 g, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 40 g、水 60 g。

2.3 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 用量对 OI 的影响

在复合阻燃剂中, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液既起到了胶黏剂的作用,也起到了阻燃剂的作用。由上述可知,在 100 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中,复合阻燃剂的 EG 和 MH 的用量分别为 12 g 和 5 g 比较合适。但是,因为 EG 成本的原因,用量越少越好。所以,在复合阻燃体系中适当减少 EG 的用量,以考察 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液的质量分数对纸板阻燃性能的影响(表 3)。阻燃剂配方中 EG 和 MH 的用量分别为 10 g 和 5 g。由表 3 可知,随着 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液质量分数的提高,阻燃纸板的 OI 随之提高。

表 1 EG 用量对 OI 的影响

Table 1 Effect of EG usage on oxygen index

EG 用量/g	OI/%	EG 用量/g	OI/%
12	18.9	28	39.2
16	31.7	32	42.7
20	33.5	36	45.9
24	37.3	40	47.1

表 2 MH 用量对 OI 的影响

Table 2 Effect of MH usage on oxygen index

MH 用量/g	OI/%	MH 用量/g	OI/%
1	16.7	5	27.1
2	18.8	6	29.7
3	21.2	7	32.4
4	25.9	8	35.3

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液质量分数为 50% 时, 阻燃纸板达到难燃级别。而 60% 以上的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液由于太过黏稠, 不利于涂布。因此, 阻燃剂配方为 EG 10 g, MH 5 g, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 50 g、水 50 g。

2.4 阻燃瓦楞纸板试样的机械性能

由于复合阻燃剂中的主要成分是粉末状的 EG、MH 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 因此, 必须分析涂覆复合阻燃剂对瓦楞纸板机械性能的影响, 以判断阻燃纸板的使用性能, 结果见表 4。由表 4 可知, 涂覆复合阻燃剂后的 BE 瓦楞纸板机械性能略有提高, 不影响阻燃纸板的正常使用。

表 4 阻燃瓦楞纸板试样的机械性能

Table 4 Mechanical properties of flame retardant corrugated board

对比条件	耐破强度/kPa	边压强度($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)	戳穿强度/J
涂覆前	1 440	9 180	10.997
涂覆后	1 656	10 465.2	12.647

3 结 语

本文研究了 EG/MH/ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 型复合阻燃剂。该复合阻燃体系以 EG 和 MH 为主要阻燃物质, 混合在可耐高温的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 胶黏剂中。与有机阻燃剂相比, 该复合阻燃剂具有更优异的阻燃性能; 与无机阻燃剂相比, 该复合阻燃剂具有绿色环保的特点, 不会产生卤素、腐蚀性气体。此外, 无机阻燃剂添加量过大会对瓦楞纸板的性能造成影响, 而 EG/MH/ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 型复合阻燃剂能有效降低此影响, 并且减少阻燃剂的制造成本。

经优化后的复合阻燃剂配方为, EG 10 g, MH 5 g, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 50 g、水 50 g。搅拌混合均匀后涂覆于瓦楞纸板上, 采用 0.10 mm 的涂布厚度, 可以使瓦楞纸板具备阻燃效果。根据相关国家标准, 涂覆后的瓦楞纸板 OI 为 28.3%, 已达到难燃级别。而且经该复合阻燃剂涂覆后的纸板能使普通瓦楞纸板的机械性能有所提高, 不影响纸板正常使用。研究结果表明, EG/MH/ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 型复合阻燃剂是一种有效的新型纸板阻燃剂, 在纸板的阻燃应用中具备广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] 李念, 杨坚. 纸包装材料的发展趋势[J]. 中国包装, 2006, 26(1): 49.
- [2] 何为, 刘雨佳, 唐林生. 复合阻燃剂制备的阻燃纸[J]. 造纸科学与技术, 2014, 33(6): 46.
- [3] 张泽江. 可膨胀石墨在阻燃材料中的应用与发展[J]. 消防技术与产品信息, 2001(7): 21.
- [4] 石建江, 陈宪宏, 肖鹏. 无卤阻燃剂的应用现状[J]. 塑料科技, 2007, 35(1): 74.
- [5] 林雪梅, 潘功配. 可膨胀石墨的应用研究进展[J]. 江苏化工, 2005, 33(6): 13.
- [6] 寇波, 谈玲华, 杭祖圣. 可膨胀石墨协同阻燃的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(9): 84.
- [7] 姬连敏, 李丽娟, 聂锋, 等. 国内氢氧化镁阻燃剂的研究现状[J]. 盐湖研究, 2007, 15(2): 62.
- [8] 王丹, 毛欣怡, 陈焕章. 环保型阻燃剂的研究进展[J]. 中国塑料, 2013, 27(11): 18.
- [9] 林振. 水玻璃凝胶复合植物纤维发泡材料力学性能的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2013: 12.
- [10] 杨艳玲, 张新昌. 一种无卤抑烟阻燃功能型瓦楞纸板的性能研究[J]. 包装工程, 2012, 33(5): 62.
- [11] 国家标准局信息分类编码研究所. 塑料 用氧指数法测定燃烧行为 第 2 部分: 室温试验: GB/T 2406.2—2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [12] 国家标准局信息分类编码研究所. 纸、纸板和纸浆试样处理和试验的标准大气条件: GB/T 10739—2002 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [13] 国家标准局信息分类编码研究所. 塑料试样状态调节和试验的标准环境: GB/T 2918—1998 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.