·空气滤纸·

三聚氰胺甲醛树脂在阻燃型空气滤纸中的应用

作者简介：洪　莉女士，在读硕士研究生；主要研究方向：高性能纸基复合材料。

洪　莉　胡　健　徐桂龙　梁　云
（华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室，广东广州，510640）

摘　要：采用磷系阻燃剂制备内燃机用阻燃型空气滤纸，并用三聚氰胺甲醛树脂替代部分苯丙乳液进行增强，研究其对阻燃剂用量的影响。结果表明，15%的三聚氰胺甲醛树脂和85%的苯丙乳液进行复配后，阻燃剂的留着率在14%时即可获得优异的阻燃性能，可节约22%的阻燃剂用量，且不会降低滤纸的力学性能。

关键词：空气滤纸；阻燃；三聚氰胺甲醛树脂；P-N协效阻燃

中图分类号：TS762.7　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**0254-508X(2011)09-0028-04

Application of Melamine Formaldehyde Resin in Fire-retardant Air Filter Paper

HONG Li*　HU Jian　XU Gui-long　LIANG Yun
(*State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong Province*, 510640)
(*E-mail: 493184776@qq.com)

Abstract: The fire-retardant air filter paper for internal-combustion engine was prepared by using phosphorus flame retardant, part of styrene-acrylic emulsion was replaced by melamine formaldehyde resin, and the role played by melamine formaldehyde resin was studied in this paper. The results showed that: when the emulsion was replaced by 15% melamine formaldehyde resin, the flame retardant properties was excellent when the retention rate of the flame retardant was 14%, 22% flame retardant was saved, while the mechanical properties of the filter paper would not reduced.

Key words: air filter paper; flame retardant; melamine formaldehyde resin; P-N synergistic flame retardant

空气滤纸是制造汽车发动机空气滤清器的核心材料，由于空气滤清器位于发动机的进气系统中，且发动机在工作时通常会放出大量的热，因此通常希望这一空气过滤介质具备一定的抗热性或耐温性。特别是近年来，由于空气滤纸的燃烧而引起的汽车爆炸事故频发，越来越多的发动机主机厂商对空气滤纸的阻燃性能提出了要求。目前，日本阿波、美国HV、韩国奥斯龙及德国Gessner等公司已推出含磷系阻燃剂的环保型空气滤纸或具有持久性阻燃效果的空气滤纸。国内也有少数厂家生产出了相应产品，但由于其阻燃剂添加量过大，导致滤纸的力学性能受到了较严重的影响。国内市场上阻燃型空气滤纸的稀缺导致一些滤清器企业只能依托进口来满足客户的需求。所以，研发高效阻燃且环保的空气滤纸成了一个亟待解决的课题[1]。

本课题选用环保型磷系阻燃剂来研制阻燃型空气滤纸，并用三聚氰胺甲醛树脂（简称MF树脂）替代部分苯丙乳液进行增强。由于MF树脂分子中含有大量的氮，在燃烧过程中有氮气逸出，使制品具有自熄灭性，常作为阻燃树脂使用。并且单一的苯丙乳液浸渍的纸其抗热水性能常不尽人意，故在汽车用工业滤纸及其他浸渍纸制作时常用合成胶乳[2]与适量水性MF树脂共用，在明显提高抗水性的同时，还使纸张耐破度有所提高[3]。本实验采用苯丙乳液和MF树脂进行复配，研究MF树脂对滤纸性能及阻燃剂用量的影响。

1　实　验

1.1　实验原料

滤纸原纸（广州元建特种材料有限公司生产，

收稿日期：2011-05-06(修改稿)

定量 100 g/m^2）、苯丙乳液（广州华创化工生产，固含量 32%）、TOP 阻燃剂（美国陶氏化学公司生产，水溶性有机磷系阻燃剂，固含量 55%，pH 值 5.5）、MF 树脂（济南乾来环保技术有限公司生产，水溶性树脂，固含量 49%）。

1.2　实验仪器

DHG-9070B 型电热恒温鼓风干燥箱（上海申贤恒温设备厂）、YG461E 型电脑式透气性测试仪（宁波纺织仪器厂）、TMI 79-25-00-0002 型弯曲挺度测定仪（日本 The TMI Group of Companies）、L&W-180 型耐破度测定仪（瑞典 Lorentzen & Wettre 公司）、ZBY-1 型阻燃纸和纸板燃烧试验仪（南京宏达试验仪器应用研究所）、Q500 型热重分析仪（MET 公司，实验条件：在氮气状态下升温速率 10℃/min）、Q200 型差热分析仪（MET 公司，实验条件：在氮气状态下升温速率 10℃/min）。

1.3　实验方法

1.3.1　试样的制备

（1）将原纸置于鼓风烘箱中干燥，称得其绝干质量 m_1。

（2）根据不同的留着率需求，将苯丙乳液或苯丙乳液与 MF 树脂的混合液与阻燃剂按不同的质量比混合均匀，调整其浓度后浸渍原纸纸样，然后将纸样移入鼓风烘箱中干燥 30 min。称其质量 m_2。

滤纸经上述步骤处理前后的质量 m_1、m_2 以及留着率 G 满足下列关系式：

$$G = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$$

各体系留着率与理论值的偏差控制在 ±1% 以内。

1.3.2　试样性能测试

（1）垂直燃烧性能：根据 GB/T14656—1993 测定垂直燃烧性能。

（2）物理性能：根据 GB/T 454—2002、GB/T 2679.3—1996、GB/T 458—2002 测定挺度、耐破度和透气率。

2　结果与讨论

2.1　阻燃剂对滤纸性能的影响

将固含量为 55% 的阻燃剂与固含量为 32% 的苯丙乳液按不同质量比混合后浸渍原纸，得到不同留着率的浸渍滤纸，放置在 120℃ 的鼓风风箱中干燥 30 min，有关阻燃性能的测试结果如表 1 所示，力学性能和透气性能的测试如表 2 所示。

由表 1 可知，添加 20% 的苯丙乳液后，阻燃剂添加量达到 18% 时，滤纸阻燃性满足 GB/T14656—1993 的阻燃要求。提高苯丙乳液的留着率至 25%，阻燃滤纸的炭化长度略有增加，但变化不大，提高苯丙乳液的留着率至 30% 时，滤纸全部燃烧，这是因为苯丙乳液易燃的缘故。

表 1　留着率对滤纸阻燃性能的影响

留着率 /%	苯丙乳液与阻燃剂的质量比	续焰时间 /s	续灼燃时间 /s	平均碳化长度/mm
30.2	20:10	6.0	0	完全燃烧
34.2	20:14	12.0	0	完全燃烧
38.6	20:18	0	0	73
42.1	20:22	0	0	71
45.8	20:26	0	0	61
43.9	25:18	0	0	86
48.7	30:18	0	0	完全燃烧

表 2　留着率对滤纸的力学性能和透气性能的影响

留着率 /%	苯丙乳液与阻燃剂的质量比	挺度 /mN·m	耐破度 /kPa	透气率 /mm·s^{-1}
20.5	单一乳液	1.47	190	380
34.2	20:14	1.08	170	298
38.6	20:18	1.05	152	267
42.1	20:22	1.04	149	237
45.8	20:26	1.04	168	212
43.9	25:18	1.12	194	248
48.7	30:18	1.26	211	219

注　表中挺度的测试角为 7.5°。

由表 2 可知，随着阻燃剂用量的增加，滤纸的物理强度和透气率均呈下降趋势。在苯丙乳液添加量为 20% 时，加入 18% 的水溶性阻燃剂后，滤纸的挺度下降约 29%，耐破度下降约 20%，透气率下降约 30%，由此可看出，该阻燃剂对滤纸的挺度和透气率影响较明显，对耐破度的影响相对较小。当苯丙乳液留着率至 25% 时，阻燃剂留着率为 18% 时，滤纸的耐破度为 194 kPa，与只浸渍 20% 的苯丙乳液的滤纸的耐破度相当。故可通过适当增加苯丙乳液的留着率来提高滤纸的强度性能。

2.2　MF 树脂在阻燃型空气过滤纸中的应用

2.2.1　MF 树脂对滤纸强度的影响

将苯丙乳液和 MF 树脂按不同比例复配，得到留着率为 20% 左右的浸渍滤纸，放置在 150℃ 的鼓风风箱中干燥 30 min，其相关性能如表 3 所示。

由表 3 可以看出，与单一的苯丙乳液体系浸渍相

表 3　MF 树脂对滤纸力学性能的影响

留着率 /%	苯丙乳液与 MF 树脂的质量比	挺度 /mN·m	耐破度 /kPa
19.3	单一乳液	1.27	190
19.3	95:5	1.32	236
19.3	90:10	1.28	244
19.3	85:15	1.27	233
19.3	80:20	1.26	229
19.5	75:25	1.23	218

比较，一定比例的苯丙乳液和 MF 树脂的复配体系能明显提高滤纸耐破度，对滤纸挺度影响较小。当 MF 树脂的含量占合成胶乳总量的 5% 时，滤纸的挺度最大，继续增加 MF 树脂的含量，滤纸的挺度变化不明显。随着 MF 树脂含量的增加，滤纸的耐破度先增大后减小，在 MF 树脂含量为 10% 时最大，比纯的苯丙乳液浸渍提高了约 28%。继续增加 MF 树脂的量，滤纸的耐破度呈下降趋势。当 MF 树脂的含量占合成胶乳总量的 25% 时，滤纸的耐破度为 218 kPa，仍大于纯的苯丙乳液浸渍时的耐破度。

因 MF 树脂具有自熄性，理论上复配液中其含量越高，滤纸达到阻燃效果所需阻燃剂的用量就越少。但是，MF 树脂是一种热固型树脂，由于独特的三嗪环刚性结构使得树脂固化后硬度大，不易弯曲，脆性高，几乎没有韧性[4]。若 MF 树脂的含量过高，则会导致纸张发脆，影响滤纸的机械加工性能。根据上述实验结果，用量 15% 的 MF 树脂与用量 85% 的苯丙乳液复配较合理。

2.2.2　MF 树脂与磷系阻燃剂的协效阻燃

将复配液与阻燃剂按不同比例混合后浸渍原纸，得到不同留着率的浸渍滤纸，其中复配液及阻燃剂留着率的比例关系及相关性能如表 4 所示。

表 4　复配液对滤纸阻燃性能的影响

留着率 /%	复配液与阻燃剂的质量比	续焰时间 /s	灼燃时间 /s	平均碳化长度/mm
30.9	20:10	11.4	0	完全燃烧
34.0	20:14	0	0	77
38.0	20:18	0	0	67

从表 4 可看出，用量 15% 的 MF 树脂与用量 85% 的苯丙乳液复配后，当阻燃剂的用量为 14% 时，滤纸阻燃性已满足要求，阻燃剂用量较复配前节约了 22%，这说明 MF 树脂与含磷阻燃剂有一定的协同作用。从表 5 可以看出，复配后，滤纸的挺度、耐破度、透气率均变化不大。可能是因为 TOP 阻燃剂是水溶性的，在成膜过程中会分布在乳胶粒表面，和 MF 树脂在乳胶粒表面竞争，造成交联剂与乳胶粒接触点少，阻碍了交联，所以未能达到理想的增强效果。

表 5　复配液对滤纸力学性能和透气性能的影响

样品	留着率 /%	复配液与阻燃剂的质量比	挺度 /mN·m	耐破度 /kPa	透气率 /mm·s^{-1}
①	20.5	单一乳液	1.47	190	380
②	34.0	20:14	1.09	178	292
③	38.0	20:18	1.07	161	269

2.3　阻燃机理分析

将表 5 中的①号与②号样品分别进行热重分析（见图 1）和差热分析（见图 2）。

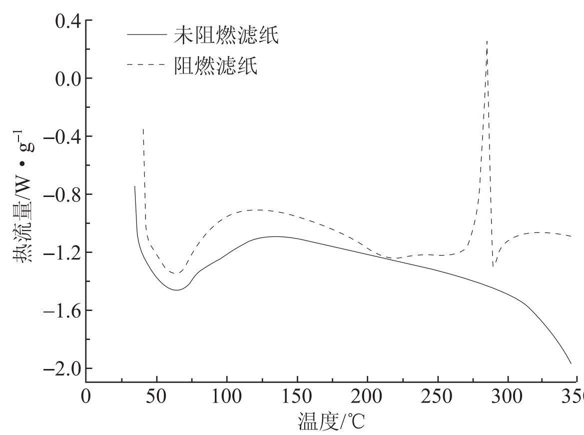

图 1　差热分析图

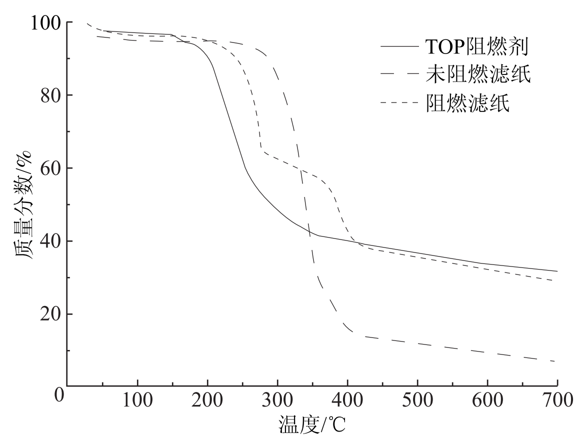

图 2　热重分析图

从图 1 差热分析和图 2 热重曲线可以看出，阻燃滤纸和未阻燃处理的滤纸在 55℃ 处均有一个明显的吸热峰，未阻燃处理的滤纸在 350℃ 以前一直处于吸热状态，阻燃滤纸在 275℃ 处有个尖锐的放热峰。未阻燃处理的滤纸初始分解温度在 290℃ 附近，阻燃滤

纸的初始分解温度在230℃附近。两者在干燥阶段的失重率相当，350℃以前，阻燃滤纸的失重速度较快，350℃以后，未阻燃处理的滤纸失重速度较快。700℃时，未阻燃处理的滤纸残重为14%，阻燃滤纸的残重为30%。

由于滤纸中水分的蒸发是一个吸收热量的过程，故在55℃会有明显的吸热峰。从热重曲线可看出，阻燃剂的分解温度约为160℃，低于植物纤维的分解温度，未阻燃处理时，滤纸在350℃以前没有发生燃烧放热反应，所以一直处于吸热状态；阻燃处理后，阻燃剂和阻燃树脂先发生分解，产生含磷的酸及阻燃性气体NH_3，含磷的酸可与纤维素发生酯化脱氢反应，促使其碳化[5]，结果是滤纸的初始分解温度提前，阻燃剂在275℃处有个尖锐的放热峰，高温下滤纸的残炭率增加。

由此可看出，体系的阻燃机理是P-N协同阻燃。燃烧时，MF树脂释放出NH_3，起到稀释氧气的作用；磷系阻燃剂与滤纸发生反应，使滤纸表面形成一层致密的碳化层，有利于隔绝热量的传递，阻止氧气向滤纸内部扩散，从而中断滤纸的燃烧。

3 结 论

3.1 在苯丙乳液留着率为20%的条件下，滤纸的挺度、耐破度和透气率都随磷系阻燃剂留着率的增加而下降，这说明阻燃剂的用量过大会直接影响滤纸的力学性能及透气性。

3.2 15%的三聚氰胺甲醛树脂与85%的苯丙乳液复配后，当阻燃剂的用量为14%时，滤纸即能满足GB/T14656—1993的阻燃要求，节约了22%的阻燃剂用量，并且不会对滤纸的力学性能及透气性产生影响。

3.3 三聚氰胺甲醛树脂与磷系阻燃剂的阻燃机理是P-N协效阻燃，在气相和凝聚相同时发挥阻燃作用。

参 考 文 献

[1] 杨 军，梁 云，徐桂龙，等. 内燃机用阻燃型空气过滤纸的研制[J]. 中国造纸，2010，29(6)：6.

[2] 刘 毅，陈均志，王 瑾，等. 汽车滤纸浸渍树脂研究进展[J]. 热固型树脂，2008，23(6)：49.

[3] 唐立生，刘文波. 聚乙二醇改性三聚氰胺甲醛树脂对汽车空气滤纸性能的影响[J]. 中国造纸，2011，30(3)：17.

[4] 朱小兰，吴问陶，黄刚堂. 三聚氰胺甲醛树脂的改性及应用[J]. 川化，2010(4)：28.

[5] 鲍治宇. 膨胀阻燃技术及应用[M]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2005. CPP

（责任编辑：赵旸宇）

·消息·

2012年《中国造纸》征订启事