

# Study on Halogen-Free Fireproof Paper

楊逸婷、彭元興

E-mail: 9607857@mail.dyu.edu.tw

## ABSTRACT

Flame resistant papers are widely applied to honeycomb board, poster board, decorative paper, furniture, lampshades, electronic appliances, sunscreen for automobiles, air filters, wallpaper, ceilings, powder keg etc. There is a dearth of suitable and available flame retardant agents, however. Furthermore, suitable flame retardants for flame resistant papers are often regarded by manufacturers as proprietary knowledge, which causes the existence of very few publicly accessible commercial and academic research information on the subject. There were even fewer reports on additives for making such and their effects on base paper. Therefore, this study aims to establish a research protocol for making halogen-free flame resistant papers and to provide such formulations to both academic and producers as a reference. In the study, a few minerals, including Al(OH)3, CaCO3, kaolin clay, sericite, nano sericite, nano silica, Mg(OH)2, and organic phosphorus-nitrogen compound were applied to base sheets through surface coating and internal addition methods and their flame resistant performances were assayed experimentally. Another part of the study entailed adding Al(OH)3, CaCO3, kaolin clay, sericite, and Mg(OH)2 internally to the base sheets, then using the organic phosphorus- nitrogen compound as surface coating in order to find the optimal proportions of internal addition and coating amounts. Accelerated ageing and water vapor absorption tests of the optimally formulated flame resistant sheets were then conducted to evaluate the changes in the mechanical properties of the sheets. Finally, evaluation on the economic efficiency of the optimal flame resistant paper formulation was made. Surface coating treatment results indicate that Al(OH)3, CaCO3, kaolin clay, sericite, or nano silica alone was unable to attain flame resistant efficacy at the upper coating cap of 80 g m<sup>-2</sup>; only Mg(OH)2 and organic phosphorus-nitrogen compound had such performance as single coating ingredients. Nano-sericite, when mixed with Mg(OH)2, however, produced a synergistic effect to boost flame resistance of the magnesium hydroxide coated paper by about 12.5%. Internal addition treatment of base paper results indicate that all chemicals studies failed to attain flame resistant efficacy at the dosages used in the experiments. The probable reason is that the chemicals generally served as filling agents among fibers which by not covering the fibers fully is unable to enhance their flame resistance. The internal addition plus surface coating treatment results indicate that when CaCO3, kaolin clay, sericite or Mg(OH)2 was added internally at a 10% w/w fraction, and when Al(OH)3 was added at a 30% w/w fraction, in conjunction with a 20 g m<sup>-2</sup> coating of organic phosphorus-nitrogen compound, effective flame resistance of the paper were achieved. Based on the study, these were deemed the optimal formulations for making flame resistant papers.

Keywords : flame retardant agents, dual flame resistant treatment, surface coating flame resistant treatment, internal addition flame resistant treatment, flame resistant papers.

## Table of Contents

封面內頁 簽名頁 授權書 .....	iii 中文摘要 .....	iv 英文摘要 .....	vi
誌謝 .....	viii 目錄 .....	ix 圖目錄 .....	xiv 表目錄
..... xvii 第一章 前言 .....	1 1.1 研究起源 .....	1 1.2 研究動機 .....	
..... 2 1.3 研究目的 .....	3 第二章 背景資料 .....	5 2.1 燃燒三角理論 .....	
..... 5 2.2 抗燃材料之定義 .....	6 2.3 抗燃劑之總論 .....	7 2.3.1 抗燃劑之概述 .....	
..... 7 2.3.2 抗燃劑之發展 .....	7 2.3.3 抗燃劑之抗燃原理 .....	9 2.3.4 抗燃劑之分類 .....	
..... 11 2.4 抗燃紙之總論 .....	16 2.4.1 抗燃紙之抗燃方法 .....	16 2.4.2 抗燃紙之應用狀況 .....	
..... 20 2.4.3 抗燃紙之抗燃劑的選擇 .....	21 第三章 文獻回顧 .....	22 3.1 內部添加法抗燃處理 .....	
紙張基材之研究 .....	22 3.2 含浸法抗燃處理紙張基材之研究 .....	26 3.3 內部添加法及表面塗佈法抗燃 處理紙張基材之研究 .....	
..... 28 3.4 內部添加法抗燃處理木板基材之研究 .....	30 3.5 表面塗佈法抗燃處理木板基材之研究 .....	34	
3.6 真空注入法抗燃處理木材基材之研究 .....	40 3.7 雙重抗燃處理木材基材之研究 .....	42 第四章 實驗設計及方法 .....	
..... 44 4.1 實驗目的 .....	44 4.2 實驗設計與方法 .....	45 4.2.1 表面塗佈處理抗燃實驗 .....	
..... 49 4.2.2 內部添加處理抗燃實驗 .....	53 4.2.3 不同填料比例及不同表面塗佈量實驗 .....	55 4.2.4 內部添加及表面塗佈配方最適化實驗 .....	
58 第五章 實驗結果與討論 .....	62 5.1 表面塗佈處理之抗燃效果 .....	62	
5.1.1 表面塗佈磷氮有機化合物之抗燃實驗 .....	64 5.1.2 表面塗佈氫氧化鎂之抗燃實驗 .....	65 5.1.3 表面塗佈氫氧化鋁之	

抗燃實驗 .....	67	5.1.4 奈米矽酸鹽抗燃紙實驗 .....	67	5.1.5 表面塗佈碳酸鈣、白土及原礦絹 雲母之抗燃實驗 .....	67	
..... 68	5.1.6 表面塗佈奈米絹雲母之抗燃實驗 .....	70	5.2 合併抗燃劑以塗佈法處理之抗燃效果 .....	71	5.2.1 表面塗佈奈米絹雲母及磷氮有機 化合物抗燃實驗 .....	71
..... 72	5.2.3 內部添加處理之抗燃效果 .....	74	5.4 內部添加及表面塗佈處理之抗燃效果 .....	79	5.4.1 最適內添比例及表面塗佈量配方試驗 .....	79
..... 79	5.4.1.1 內部添加Clay 及表面塗佈磷 氮有機化合物 .....	80	5.4.1.2 內添Sericite 及表面塗佈磷氮有 機化合物 .....	82	5.4.1.3 內添CaCO <sub>3</sub> 及表面塗佈磷氮有機化合物 .....	84
..... 86	5.4.1.5 內添Al(OH) <sub>3</sub> 及表面塗佈磷氮 有機化合物 .....	86	5.4.2 抗燃配方最適化之劣化試驗 .....	90	5.4.2.1 劣化試驗對破裂強度之影響 .....	91
..... 92	5.4.2.3 劣化試驗對抗張強度之影響 .....	93	5.4.2.4 劣化試驗對炭化長度之影響 .....	94	5.4.3 抗燃配方最適化之吸濕性試驗 .....	95
..... 95	5.4.3.1 吸濕性試驗對破裂強度之影響 .....	95	5.4.3.2 吸濕性試驗對撕裂強度之影響 .....	95	5.4.3.3 吸濕性試驗對抗張強度之影響 .....	97
..... 97	5.4.3.4 吸濕性試驗對炭化長度之影響 .....	97	5.4.4 抗燃配方最適化經濟效益評估 .....	98	5.4.4 抗燃配方最適化經濟效益評估 .....	100
..... 100	第六章結論與建議 .....	103	6.1 結論 .....	103	6.2 建議 .....	103
..... 106	參考文獻 .....	107	附錄 .....	112		

## REFERENCES

- 中文部份 1. 余鳳兒 , 2004 , 改質聚氨酯/聚矽氧烷耐燒蝕材料研究 , 博士論文 , 國立中山大學材料科學研究所 2. 林翰謙、黃金城 , 2004 , 柳杉造林幕應用熱壓處理製造抗燃壁 板之研究 , 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告 , NSC92-2313-B-415-020 3. 林勝傑、李鴻麟 , 2002 , 抗燃合板製造之研究 , 台灣林業科學 , 17(2):231-239 4. 林勝傑、李鴻麟、張上鎮 , 1994 , 防火劑塗佈處理對合板抗燃 效應之評估 , 林業試驗所研究報告季刊 , 9(1):51-60 5. 林勝傑 , 1996 , 發泡型防火塗料處理合板抗燃效應之評估 , 台 灣林業科學 , 11(1):95-101 6. 林勝傑 , 1998 , 無機鹽類對木材抗燃性改善之研究 , 台灣林業 科學 , 13(3):243-249 7. 林曉洪 , 2003 , 抗燃藥劑雙重擴散處理對合板抗燃性效應之改 善研究 , 博士論文 , 國立中興大學森林系 8. 沈熙嚴 , 2004 , 紙張的種類、規格及品質標準及物理性質試驗 法 , 經濟部工業局工業技術人才培訓計畫 , p.112-145 , 7 月28-30 日 , 台中 9. 邱俊雄 , 1982 , 防火紙張之製造 , 漆與紙雜誌 , 4(22):36-38 10. 莊智勝、蔡匡忠、柯淳涵 , 2006 , 不同配方膨脹型防火塗料對 於合板燃燒性質之影響 , 中華林學會學術論文 , p.365-372 , 台北 11. 紙業時代社編 , 1991 , 紙加工技術(上冊) , 輕工業出版社 , 北京 12. 紙業時代社編 , 1991 , 紙加工技術(下冊) , 輕工業出版社 , 北京 13. 陳紀何 , 2004 , 抗硝化甘油滲移抗燃層開發 , 碩士論文 , 國立 中山大學材料科學研究所 14. 陳詩雯 , 2005 , 含磷 難燃環氧樹脂環保基材之研究 , 碩士論文 , 元智大學化學工程與材料科學系 15. 蔡金木 , 2000 , 防火塗料之配方與效應 , 行政院國家科 學委員 會專題研究計畫成果報告 , NSC 89-2313-B-0002-127 16. 劉仁慶、黃秀珠等人 , 2004 , 紙張指南(第二版) , 中國輕工業 出版社 , 北京 17. 劉仁慶 , 2004 , 紙張解說 , 中國鐵道出版社 , 北京 18. 鄭至均 , 2004 , 聚氯乙烯與聚乙烯摻混微奈米粒子之研究 , 碩 士論文 , 南台科技大學化學工程研究所 19. 歐育湘 , 1998 , 抗燃劑-製造、性能及應用 , 兵器工業出版社 , 北京 20. 羅豪偉 , 1997 , 電子用複合材 料積層板原紙之研究 , 碩士論文 , 中國文化大學造紙印刷研究所造紙組 21. 藍浩繁、郭蘭生、蕭英倫等人 , 2003 , 填料填充纖維紙張之抗 燃性 , 台大實驗林研究報告 , 17(4):219-230 22. 蘇裕昌 , 2005 , 紙力的形成與紙力增強劑 , 經濟部工業局工業 技術人才培訓計畫 , p.114-147 , 8 月23-25 日 , 台中 23. 蘇裕昌、王益真、陳鴻財等人 , 1999 , 特種紙張的研製-抗燃 紙及防銹紙 , 台灣林業科學 , 14(4):385-395 24. 蕭世明 , 2001 , 含磷/氮難燃高分子之製備與熱穩定性質 , 碩 士論文 , 國立中興大學化學工程研究所 25. 鐘仲毅 , 2001 , 無鹵素基板材料之抗燃特性及其它物理性質研 究 , 碩士論文 , 義守大學材料科學與工程學系 26. 中國環氧樹脂固化劑應用網網 頁: <http://www.epoxy-c.com/flame/2004014.htm> 27. 中國抗燃技術網網 頁: [http://www.flameretardant.cn/Html/FR-TechnicalData/205345948\\_2.html](http://www.flameretardant.cn/Html/FR-TechnicalData/205345948_2.html) 28. 中國建材信息網網 頁: <http://www.bm.cei.gov.cn/index.asp> 29. 國際煙花網網 頁: <http://www.infofireworks.com/News/NewsDetails.asp?id=6727> 英文部份 1. Arledta HF. 1954. Use of inorganic synthetic fiber paper. Tappi Journal 37(7):152A-157A. 2. Battista OA. 1964. Synthetic fiber in paper making, p.97-117. Inter Science Publishers, N.Y. 3. Brickmann WJ. 1973. Chemical modicfication of cellulose for new end uses by tricarbonate redrafting. Tappi Journal 56(3):97-100. 4. Chiou CH. 1982. Studies on the manufacturing of flame-resistant paper. National Science Council Monthly 10(3):223-78. 5. Eickner HW. 1966. Fire-retardant-treated wood. Journal of Materials 1(3):625-644. 6. Grexa O, Horvathova E, Be?inova O, Lehocky P. 1999. Flame retardant treated plywood. Polymer Degradation and Stability 64:529-533. 7. Giudice CA, Benitez JC. 2001.Zinc borates as flame-retardant pigments in chlorine-containing coatings. Progress in Organic Coatings 42:82-88. 8. Grexa O, Lubke H. 2001. Flammability parameters of wood tested on a cone calorimeter. Polymer Degradation and Stability 74:427-432. 9. Grexa O, Poutch F, Manikova D, Martvonova H. 2003. Inturnescence in fire retardancy of lignocellulosic panels. Polymer Degradation and Stability 82:373-377. 10. Hashim R, How LS, Kumar RN, Sulaiman O. 2005. Some of the properties of flame retardant medium density fiberboard made from rubberwood and recycled containers containing aluminum trihydroxide. Bioresource Technology 96:1826-1831. 11. Lyons JW. 1970. The chemistry and uses of fire retardants. p.166. Wiley-Interscience, N.Y. 12. Sutker BJ, Mazzarella ED. 1966. Manufacturing and marketing aspects of flame-resistant paper. Tappi Journal 49(12):138A-144A. 13. Smook GA. 1992. Handbook for pulp and paper technologists, 2nd edition. TAPPI & CPPA. 14. Youngs RW. 1997. Flame retardant paper and paperboad: manufacture & use. FRC Technologies.