

http://pmse.scu.edu.cn

改性木质素的制备及对聚丙烯阻燃和抗氧化性能的影响

丁李杰, 徐卉桐, 吴磊, 买买提江·依米提

(石油天然气精细化工教育部和自治区重点实验室 新疆大学化工学院, 新疆乌鲁木齐 830046)

摘要:以棉杆木质素(LG)为原料制备了尿素基改性棉杆木质素(UM-LG)、酯化木质素(EL)、间苯二胺基改性棉杆木质素(ML)3种改性棉杆木质素,并作为聚合物改性剂,添加到聚丙烯(PP)中,研究了不同改性木质素对PP阻燃和抗氧化性能的影响。结果表明,3种改性木质素对PP的阻燃和抗氧化性能都有所提升。PP中添加15% UM-LG后,与纯PP试样相比较,氧化诱导时间延长了52.9%;在200℃、螺杆转速30 r/min、回流10 min下剪切扭矩提高了50.58%。当PP中添加15% ML后,氧指数达到24.9%;从扫描电镜图中可以发现,3种改性木质素的添加使得PP在燃烧过程中形成了炭层,进一步说明,改性木质素增强了PP的阻燃性能;力学性能测试表明,由于改性木质素的添加,PP的力学性能受到一定程度的影响。

关键词:棉杆木质素;聚丙烯;阻燃性;抗氧化性

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)10-000

新疆是我国主要的棉花产区,每年都会废弃大量的棉杆生物质可再生资源。棉杆组分中有15%~25%木质素,由于木质素分子结构中含有大量的酚羟基,具有很强的捕获自由基的能力,这使得木质素作为天然抗氧化剂在聚合物防老化研究方面具有巨大的应用价值^[1,2]。同时木质素的碳含量丰富,在热分解过程中可以作为碳源,在烯炔类聚合物中添加木质素,使其在热分解过程中具有比较好的成炭能力,可以阻止烯炔类聚合物的燃烧^[3]。木质素作为烯炔类聚合物的阻燃剂和抗氧化剂已经成为近期的研究热点。Pouteau等^[4]用不同方法提取了14种不同的木质素,并通过氧化诱导期的方法考察其对PP老化性的影响,结果表明,影响木质素抗氧化能力的因素有木质素的相对分子质量和羟基含量,但重要的是取决于木质素在基体中的分散性能,好的分散性表现出较好的抗氧化性。Kosikvoa等^[5]将木质素作为抗氧化剂加入到PP中,通过差示扫描量热分析(DSC)计算了材料的防护系数和抗氧化指数,无论在新的PP还是回收PP中,木质素都表现出较好的抗氧化效果。Peng等^[6]在PP试样制备过程中添加了一定量的木质素粉末,研究发现,比不含木质素

的试样其具有更好的耐候性和表面光滑性。Canetti等^[7]研究了木质素与PP共混并通过热重分析发现,无论在氧气还是氮气中,随着木质素用量的增加,材料的最大失重温度均为升高,且残碳率也随之增加,这是木质素的成炭作用所致。Song等^[8]通过碱木质素上接枝磷、氮等阻燃元素制备了改性木质素,并用于PP的阻燃。宗旭等^[9]通过水热法对木质素进行了羟甲基化改性,并作为成炭剂与聚磷酸铵、季戊四醇复配用于制备膨胀阻燃PP复合材料。

本文制备了3种改性木质素,并将其与PP通过双螺杆挤出机进行共混造粒,然后用注塑机注塑制备PP试样样条。通过氧化诱导时间(OIT)、微量混合流变测试、极限氧指数测试和燃烧残渣扫描电子显微镜(SEM)、力学性能测试,研究3种改性木质素的添加量对PP抗氧化性能、阻燃性能及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PP: K8003,均聚纺丝级,相对分子质量7万~24万,熔融流动速率1.8~3.0 g/min,中国石油独山

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0228

收稿日期:2022-02-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21764013)

通讯联系人:买买提江·依米提,主要从事高分子材料老化、防老化及阻燃研究,E-mail: mmtj10@sina.com

口条件下,按照 GB/T1043-1993 测试标准在简支梁冲击试验机 (XJJD-50, 上海金健) 上进行,每个试样平行测试 5 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 红外分析

Fig.1 是不同改性棉秆木质素的红外光谱图。在 3414 cm^{-1} 处是 -OH 的吸收峰, $1026\sim 1689\text{ cm}^{-1}$ 处主要是 LG 的 3 种基本单元即愈创木基、紫丁香基和对羟基苯基的芳香骨架振动吸收区域。UM-LG 在 3347 cm^{-1} 处的吸收峰明显比 LG 强,且出现了一定的偏移,是由于棉秆木质素与甲醛羟甲基化反应,成功地链接了 $\text{-OH}^{[12]}$, UM-LG 在 1630 cm^{-1} 有明显的吸收峰,此处为尿素中 C=O 的伸缩振动吸收峰。同 LG 相比, EL 在 2964 cm^{-1} 出现了很强的吸收峰,此处为 CH_3 的 C-H 的吸收峰, 1741 cm^{-1} 处是酯键中 C=O 的吸收峰, 1130 cm^{-1} 处的 C-O-C 吸收峰强度增强,证明木质素和丁酸酐通过酯化反应生成了酯键,酯化木质素成功制备。同 LG 相比, ML 在 754 cm^{-1} 出现了吸收峰,此处为 -NH_2 的伸缩振动吸收峰^[13]。

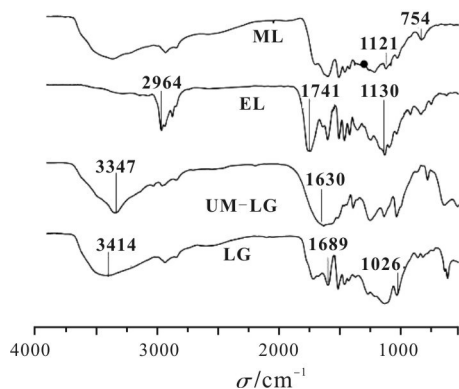


Fig.1 FT-IR spectra of modified cotton stalk lignin

2.2 TG 分析

Fig.2 是改性棉秆木质素 UM-LG, EL 和 ML 的 TG 曲线。在成型加工过程中, PP 的注塑温度在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,为了防止改性木质素在注塑过程中分解,首先确定改性木质素的热稳定性,其分解温度应高于注塑温度,从图可知,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 之前,由于改性木质素的一些自由水和结合水,和一些光挥发物质等小分子的受热挥发,出现少量的质量损失^[14]。在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,改性木质素的质量保持率在 95% 以上。在温度超过 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,改性木质素仍有 35% 以上的质量剩余,其中 ML 更达到了 60% 以上,改性木质素分子结构中有很多的碳骨架结构,一般情况下物质的残炭质量保持率和其阻燃性成正比,改性木

质素具有一定的阻燃性能。

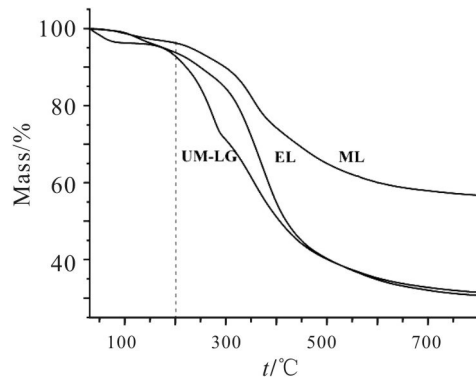


Fig.2 TG curves of modified cotton stalk lignin

2.3 氧化诱导时间分析

OIT 是材料在一定的条件下进行催化氧化的时间,可用来评判材料的抗老化性能^[15]。Fig.3 是不同配方的 PP 试样的 OIT 图,从图中可以发现,纯 PP 的 OIT 为 3.61 min,添加改性木质素后,PP 的氧化诱导时间得到了不同程度的提升,说明改性木质素具有一定的抗氧化性能,随着不同改性木质素 UM-LG, EL 和 ML 的添加量的增加,PP 试样的 OIT 时间延长,其中当添加 15%UM-LG 时,PU-15 的 OIT 达到了 5.52 min,和纯 PP 相比提升了 52.9%。

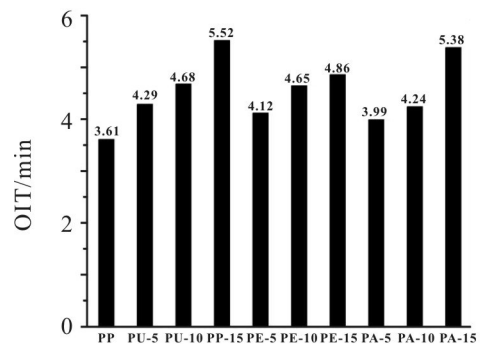


Fig.3 Oxidation induction time of PP samples with different formulations

2.4 静态毛细管流变分析

Fig.4 是不同配方的 PP 的扭矩和时间的关系图。从图中可以发现,在 1 min 时纯 PP 的扭矩值为 $0.085\text{ N}\cdot\text{m}$,随着时间的延长,纯 PP 的扭矩值变小,流动阻力与黏度降低,说明 PP 试样热氧老化比较明显,当添加不同配方的改性木质素后,PP 试样的扭矩值不同程度的增加,随着改性木质素的添加量增加,PP 试样的相对分子质量也不断变大,材料熔融时的黏度增加,扭矩越大,改性木质素可以增强 PP 的抗氧化性能,其中当 UM-LG 的质量分数为 15% 时,PU-15 的 1 min 时的扭矩值达到了 $0.128\text{ N}\cdot\text{m}$,比纯 PP 增加了 50.58%。

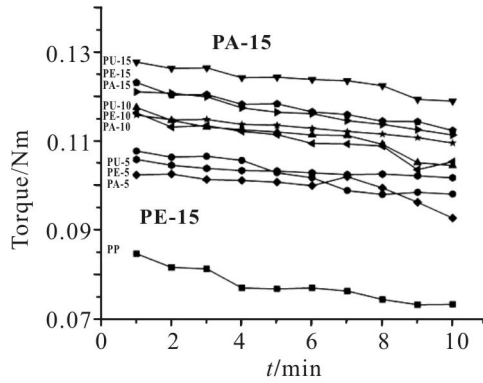


Fig.4 Relationship between torque and time of PP samples with different formulations

2.5 热性能分析

用DSC对所制备的PP试样的热性能进行评价。材料的熔融温度和结晶温度是设定成型加工温度的重要指标^[6]。因此,不同的添加量对PP热性能的影响非常重要。从 Fig.5 (a)可知,PP, PU-15, PE-15 和 PA-15 的熔融温度分别为 147.73 °C, 147.47 °C, 166.38 °C 和 166.67 °C,改性木质素 UM-LG 的添加对PP的熔融温度几乎不影响,EL和ML的添加提高了PP的熔融温度,和纯PP相比分别提高了12.6%和12.8%。Fig.5 (b) 是不同配方PP试样的结晶温度,PP, PU-15, PE-15 和 PA-15 的结晶温度分别为

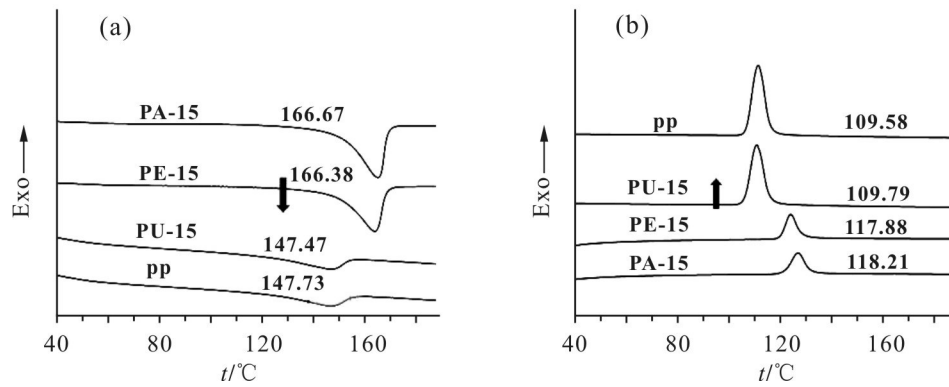


Fig.5 DSC curves of PP samples
(a): melting temperature ; (b): crystallization temperature

Tab.2 Limiting oxygen index of PP samples

No.	PP	PU-5	PU-10	PU-15	PE-5	PE-10	PE-15	PA-5	PA-10	PA-15
LOI/%	17.9	19.2	23.8	24.4	19.5	22.7	23.6	19.9	24.2	24.9

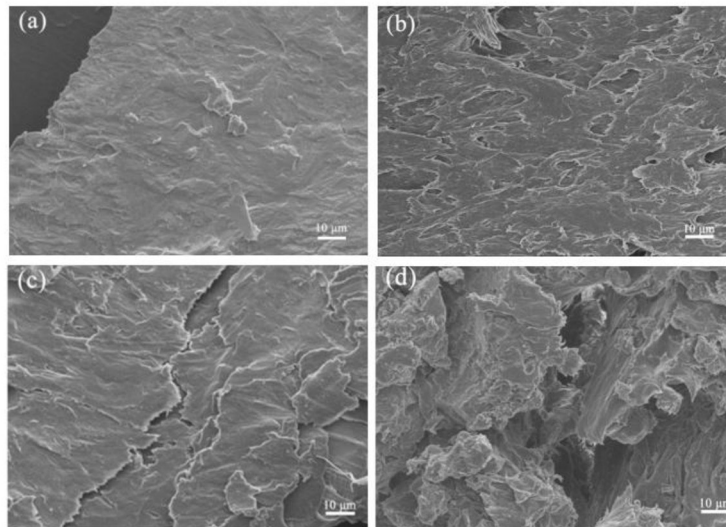


Fig.6 SEM images of the combustion residues of (a)PP, (b)PU-15, (c)PE-15 and (d)PA-15 samples

Tab.3 Mechanical properties of different PP samples

No.	PP	PU-5	PU-10	PU-15	PE-5	PE-10	PE-15	PA-5	PA-10	PA-15
Tensile strength/ MPa	34.4 ±0.48	34.0 ±0.32	31.3 ±0.35	34.8 ±0.38	33.3 ±0.46	32.7 ±0.30	32.1 ±0.15	33.7 ±0.23	33.1 ±0.42	32.5 ±0.31
Elongation at break/%	676 ±65	540 ±44	534 ±42	453 ±35	528 ±37	514 ±48	446 ±44	532 ±42	508 ±55	438 ±41
Impact strength/ (kJ·m ⁻²)	25.2 ±0.21	23.4 ±0.24	22.3 ±0.23	20.6 ±0.3	23.5 ±0.12	21.7 ±0.15	20.1 ±0.21	23.8 ±0.24	21.5 ±0.09	19.5 ±0.16

109.58 °C, 109.79 °C, 117.88 °C 和 118.21 °C, 不同改性木质素的添加对 PP 的结晶温度有不同程度的提高, 分别提高了 0.19%, 7.57% 和 7.87%。

2.6 极限氧指数测试

Tab.2 为不同配方的 PP 试样的 LOI, PP 的 LOI 为 17.9%、PU-5 为 19.2%、PU-15 为 24.4%。UM-LG 的添加具有提高 PP 阻燃的作用, 是因为 UM-LG 的添加有助于 PP 燃烧过程中形成炭层从而达到阻燃的作用, 同时 UM-LG 分解产生氨类气体稀释氧气达到阻燃的作用, PE-5, PE-10 和 PE-15 的 LOI 分别 19.5%, 22.7% 和 23.6%; EL 的添加, 使得 PP 在燃烧过程中形成炭层达到隔热隔氧的作用, 增强了 PP 试样的阻燃性能, PA-5, PA-10 和 PA-15 的 LOI 分别 19.9%, 24.2% 和 24.9%; ML 的添加增强了 PP 的阻燃性能, 随着改性木质素添加量的增大, PP 的阻燃性越好, 改性木质素具有一定的阻燃性可以增强 PP 的阻燃性能。

2.7 燃烧残渣形貌分析

Fig.6(a~d) 分别是 PP, PU-15, PE-15 和 PA-15 试样燃烧残渣的 SEM 图, 从图中可以看出, 纯 PP 在燃烧过程中几乎没有炭层的形成, PU-15, PE-15 和 PA-15 都出现了不同程度的炭层结构, UM-LG, EL 和 ML 的添加可以使 PP 在燃烧过程中形成炭层, 提高对热氧的阻隔能力, 提高 PP 的阻燃性能。

2.8 力学性能分析

与纯 PP 相比, 改性木质素分子的分子链较长, 分子具有刚性, 加入改性木质素后, PP 试样的拉伸强度有所降低。随着不同种类的改性木质素添加量的增加, 与 PP 的相容性变差, 导致韧性下降, 断裂伸长率降低, 冲击强度也降低。

3 结论

本文利用棉秆木质素为原料制备木质素基改性

产物并作为 PP 的添加剂, 探索改性木质素对 PP 阻燃和抗氧化性能的影响。改性木质素的添加增强了 PP 的阻燃和抗氧化性能, 对 PP 的力学性能产生了一定的影响。同时使新疆地区废弃的棉花秸秆更加充分得到利用, 丰富了 PP 的抗氧剂和阻燃剂的种类。

参考文献:

- [1] Huang P K, Wu M H. Ultrastrong, flexible and lightweight anisotropic polypropylene foams with superior flame retardancy [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 116: 180-186.
- [2] An L, Wang G. Fractionation of enzymatic hydrolysis lignin by sequential extraction for enhancing antioxidant performance[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 99: 674-681.
- [3] Gregorová A, Cibulková Z, Koíková B, *et al.* Stabilization effect of lignin in polypropylene and recycled polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 89: 553-558.
- [4] Pouteau C, Dole P, Cathala B, *et al.* Antioxidant properties of lignin in polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81: 9-18.
- [5] Alexy P, Kosikova B, Crkonova G, *et al.* Modification of lignin-polyethylene blends with high lignin content using ethylene-vinylacetate copolymer as modifier [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94: 1855-1860.
- [6] Peng Y, Liu R, Cao J Z. Characterization of surface chemistry and crystallization behavior of polypropylene composites reinforced with wood flour, cellulose, and lignin during accelerated weathering[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 332: 253-259.
- [7] Canetti M, Chirico A D. Morphology crystallization and melting properties of isotactic polypropylene blended with lignin[J].

- Journal of Applied Polymer, 2004, 91: 1435-1442.
- [8] Song R J, Zhang B Y. Synergistic effect of supported nickel catalyst with intumescent flame-retardants on flame retardancy and thermal stability of polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102: 5988-5993.
- [9] 宗旭, 宋艳. 含羟甲基化木质素膨胀阻燃聚丙烯复合材料的制备及阻燃性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(11): 56-63.
- Zong X, Song Y. Preparation and flame-retardant properties of expanded flame-retardant polypropylene composites containing hydroxymethylated lignin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(11): 56-63.
- [10] Gvlmira H, Dilhumar M. Study on extraction of cotton stalk lignin by different methods and its antioxidant property in polypropylene [J]. Separation Science and Technology, 2022, 57: 263-273.
- [11] 岳小鹏, 李坚, 徐永建, 等. 酯化木质素在膨胀阻燃改性PBS试样中的应用与性能研究[J]. 陕西科技大学学报, 2020, 38(3): 1-7.
- Yue X P, Li J, Xu Y J, *et al.* Application and performance of esterified lignin in intumescent flame retardant modified PBS samples [J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2020, 38(3): 1-7.
- [12] Huo S P, Kong Z W, Chen J, *et al.* Synthesis and chemical structure characterization of lignin aminated polyol[J]. Chemistry & Industry of Forest Products, 2010, 30: 93-99.
- [13] 刘小婧, 程贤甦. 新型酶解木质素阻燃剂的合成及其阻燃性能的研究[J]. 橡胶工业, 2011, 58(10): 610-615.
- Liu X J, Cheng X S. Synthesis of a new type of enzymatically hydrolyzed lignin flame retardant and its flame retardant properties[J]. China Rubber Industry, 2011, 58(10): 610-615.
- [14] 潘蕊. 杨木热解动力学及其固定床热解基础研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2014.
- Pan R. Poplar pyrolysis kinetics and basic experimental research on fixed bed pyrolysis [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2014.
- [15] He M Y, Sawut A, Guan L, *et al.* Study on the weathering performance of poly propylene by artificial accelerated aging and natural aging[J]. Journal of Polymer Materials, 2021, 38: 191-203.
- [16] Zhao J H, Liu X, Yang R, *et al.* Disappearance of the filler-An interesting interfacial evolution during the photooxidative aging of polypropylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 92: 69-76.

Preparation of Modified Lignin and Its Effect on Flame Retardant and Antioxidant Properties of Polypropylene

Lijie Ding, Huitong Xu, Lei Wu, Mamatjian Yimit

(Ministry of Education and Autonomous Region Key Laboratory of Petroleum and Natural Gas Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

ABSTRACT: Using cotton stalk lignin as raw material, three kinds of lignin, urea-based modified cotton stalk lignin, esterified lignin and m-phenylenediamine-based modified cotton stalk lignin were prepared and added to polypropylene as polymer modifier. Effects of different modified lignin on the flame retardant and antioxidant properties of polypropylene were studied. The results show that the three kinds of modified lignin improve the flame retardant and antioxidant properties of polypropylene. After adding 15% urea-based modified cotton stalk lignin to polypropylene, the oxidation induction time is increased by 52.9% compared with the pure polypropylene sample; the shear torque is increased by 50.58% at 200 °C, screw speed 30 r/min, and reflux for 10 min. However, after adding 15% m-phenylenediamine-based modified cotton stalk lignin, the oxygen index reaches 24.9%. It can be found in the SEM images that the addition of modified lignin makes polypropylene form a carbon layer during the combustion process, which further demonstrate that the modified lignin enhances the polypropylene flame retardant properties. The mechanical properties results show that with the addition of modified lignin, the mechanical properties of polypropylene are affected to a certain extent.

Keywords: cotton stalk lignin; polypropylene; flame retardancy; oxidation resistance