

http://pmse.scu.edu.cn

## 木质素基成炭剂的制备及在膨胀阻燃聚丙烯的应用

杨晓涵, 宋艳, 林肯, 李锦春

(常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164)

**摘要:**以碱木质素为模板、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷为改性剂,一步法合成了含有硅元素和碳碳双键等结构的木质素基成炭剂(MLig)。热失重分析结果表明,MLig具有较好的热稳定性能及成炭能力,明显优于未改性碱木质素。将MLig作为成炭剂,用于制备膨胀阻燃聚丙烯复合材料(MLig/IFR/PP),通过极限氧指数测定仪、垂直燃烧测定仪、热失重分析仪和电子万能试验机等分别对阻燃聚丙烯的阻燃性能、热稳定性能、力学性能等进行了研究。结果表明,当阻燃剂质量分数为30%、MLig与季戊四醇质量比为1:3时,MLig/IFR/PP的极限氧指数(LOI)值可达32%,UL-94垂直燃烧过V-0级,明显优于含未改性木质素膨胀阻燃聚丙烯(Lig/IFR/PP);同时,当阻燃剂质量分数降至25%时,MLig/IFR/PP的阻燃性能仍优于含30%阻燃剂的Lig/IFR/PP。此外,与Lig/IFR/PP相比,MLig/IFR/PP的热稳定性能和力学性能均得到了改善,其中冲击强度提升了80%以上。

**关键词:**碱木质素;成炭剂;聚丙烯;阻燃性能;力学性能

**中图分类号:**

**文献标识码:**A

**文章编号:**1000-7555(2022)12-000

聚丙烯(PP)为五大通用塑料之一,具有良好的耐化学性、易加工性及成本较低等特点,被广泛应用于电子、汽车、纺织工业等领域<sup>[1]</sup>。但PP极限氧指数值一般低于18%,遇火易燃,并在燃烧过程中释放出大量有毒气体,限制了其实际应用领域<sup>[2]</sup>。添加阻燃剂是解决上述问题的有效途径之一。早期,含卤阻燃剂因阻燃效率高且价廉,被广泛用于阻燃聚丙烯材料的阻燃;但含卤阻燃剂在燃烧过程中会产生有毒的烟气、腐蚀性物质等,使其在阻燃高分子材料中的应用日益受到限制<sup>[3]</sup>。因此,开发无卤型阻燃剂成为当今的研究热点。

膨胀型阻燃剂(IFR)作为无卤阻燃剂的主要类型之一,因具有环境友好、低毒、少烟等优点被认为是最有前途的无卤阻燃剂之一<sup>[4]</sup>。IFR一般由酸源、气源和炭源3个部分组成,材料被点燃时其在聚合物基体表面形成膨胀的炭层,起到隔热、隔氧等作用。可见,在IFR阻燃体系中形成的炭层质量的好坏是影响阻燃效率的关键因素。传统小分子成炭

剂(如季戊四醇等)在材料贮存和使用过程中,存在易吸湿、易迁移、与基体材料相容性差等问题,导致材料性能的恶化,而采用大分子成炭剂可解决上述问题<sup>[5]</sup>。目前,常见的大分子成炭剂大多来源于石油基化合物,如三嗪衍生物<sup>[6]</sup>、聚酰胺<sup>[7]</sup>和聚氨酯<sup>[8]</sup>等。随着石油储备量的日益减少,寻求天然可再生的生物基成炭剂已逐渐成为研究的热点之一。木质素是广泛存在于植物体中的无定形的、分子结构中含有氧代苯丙醇或其衍生物结构单元的芳香性高聚物,在自然界中的储量仅次于纤维素<sup>[9]</sup>。工业木质素主要来源于造纸工业废液和生物乙醇制备的副产物,依据回收工艺不同,可分为木质素磺酸盐、硫酸盐木质素、碱木质素、有机溶胶木质素和生物质炼制木质素5类。其中碱木质素产量大、易得,有较好的黏合性、分散性和成炭能力等,但直接使用时效果不理想,因此需对其进行改性<sup>[10]</sup>。据报道,可通过羟甲基化或引入阻燃元素2种手段得到木质素基成炭剂,并可有效用于膨胀阻燃高分子材

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0270

收稿日期:2022-04-16

基金项目:江苏省科技厅产学研联合创新资金(BY2019080);国家自然科学基金资助项目(51473024)

通讯联系人:李锦春,主要从事无卤阻燃高分子材料的研究,E-mail:lijinchun88@163.com

料的制备<sup>[11, 12]</sup>。此外, Liang 等<sup>[13]</sup>通过一步反应制备了单体型木质素基阻燃剂(F-lignin@APP), 并用于阻燃环氧树脂。当加入质量分数 20% 的阻燃剂后, 环氧树脂的 LOI 值可达到 36.1%, 且抑烟效果较好。

基于此, 本文通过一步法制备了含有阻燃元素(Si)和碳碳双键的木质素基成炭剂, 对其结构及热稳定性能进行了表征; 并将它作为成炭剂, 用于制备新型膨胀阻燃聚丙烯, 借助氧指数测定仪、垂直燃烧测定仪、万能力学测试仪等对阻燃 PP 的阻燃性能、力学性能等进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

PP: T30S 粒料, 陕西延长石油(集团)有限责任公司; 碱木质素(Lig): 工业级, 济南扬海化工有限公司; 甲醛溶液: 分析纯(37%), 国药集团化学试剂有限公司生产; 氢氧化钠(NaOH, 分析纯)、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、聚磷酸铵(APP, 工业级): 江门市高端化工科技有限公司; 季戊四醇(PER): 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

密炼机: US-70C 型, 常州苏研科技有限公司; 平板硫化机: XLB 型, 常州市第一橡塑设备厂。

### 1.2 木质素的活化

为了提高木质素的反应活性, 在笔者课题组的研究基础上对木质素进行羟甲基化处理<sup>[14]</sup>。称取 42.0 g 碱木质素和 1.8 g 氢氧化钠固体(木质素与 NaOH 的质量比为 24:1), 同时量取 23.2 mL 甲醛溶液(木质素与甲醛的质量比为 6:1)加入水热反应釜

中, 充分混合后将其密封, 放入设定温度(80 °C, 100 °C 和 130 °C)的鼓风烘箱中反应 2 h。反应结束后冷却至室温, 粗产物经去离子水洗涤、离心, 并重复上述操作 3~4 次, 直至上层清液 pH 值呈中性。将所得沉淀物置于 80 °C 真空烘箱中干燥至恒重, 即得活化木质素, 将其粉碎、研磨后过 100 mesh 筛, 置于干燥器中待用。上述所得 3 种活化木质素分别记为 Lig-A1, Lig-A2 和 Lig-A3, 通过红外半定量法<sup>[14]</sup>得到其羟甲基相对含量分别为 0.81, 0.95 和 0.88。

### 1.3 木质素基成炭剂(MLig)的制备

称取 0.5 g  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷加入到 100 mL 体积分数 95% 的乙醇水溶液中配制偶联剂溶液, 然后将 10 g 干燥后的活化木质素(Lig-A1, Lig-A2 和 Lig-A3)分别加入到上述配置的硅烷偶联剂溶液中, 在超声波仪内反应 3 h(超声频率 40 kHz), 使偶联剂溶液均匀地裹附在碱木质素表面。结束反应后, 用无水乙醇洗涤, 抽滤, 重复操作 2~3 次, 得到粗产物。然后置于 80 °C 真空烘箱中干燥至恒量, 即得目标产物 MLig-1, MLig-2 和 MLig-3, 粉碎研磨后过 100 mesh 筛, 放置于干燥器中备用。

### 1.4 阻燃聚丙烯的制备

将上述合成的木质素基成炭剂用于膨胀阻燃聚丙烯的制备, 配方见 Tab.1, 得到的样品总质量为 70 g。密炼所需材料需放入 80 °C 的鼓风烘箱中干燥 24 h。将密炼机温度设为 180 °C、转速设置为 30 r/min, 按配方称取试样在密炼机中熔融共混 5 min; 然后用平板硫化机将样品在压力为 10 MPa, 温度为 180 °C

Tab.1 Formulation of flame retardant PP

Samples	Mass fraction/%						
	PP	APP	PER	Lig	MLig-1	MLig-2	MLig-3
PP0	100	0	0	0	0	0	0
PP1	70	18	12	0	0	0	0
PP2	70	18	0	12	0	0	0
PP3	70	18	9	3	0	0	0
PP4	70	18	9	0	3	0	0
PP5	70	18	9	0	0	0	3
PP6	70	18	9	0	0	3	0
PP7	75	15	7.5	0	0	2.5	0
PP8	80	12	6	0	0	2	0

时制成 2 mm 和 3 mm 厚的板材,先热压时间 5 min,然后再冷压 3 min,所得板材在室温放置 24 h 后进行裁样测试。

## 1.5 表征与测试

**1.5.1 红外光谱(FT-IR)分析:**采用美国 NICOLET IS 10 傅里叶变换红外光谱仪对样品的结构进行表征。所有样品均采用粉末和 KBr 压片制样。扫描次数 16 次,分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描范围  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

**1.5.2 极限氧指数(LOI)测试:**按照国标 GB/T 2406-2008《塑料用氧指数法测定燃烧行为》,采用江宁县分析仪器厂的 JF-3 型氧指数测试仪测定 PP 及阻燃 PP 的极限氧指数。样品尺寸为  $125\text{ mm}\times 6.5\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 。

**1.5.3 垂直燃烧(UL-94)测试:**按照国标 GB/T 2408-2008《塑料燃烧性能的测定 水平法和垂直法》,采用江宁县分析仪器厂的 CZF-2 型垂直燃烧测定仪测定 PP 和 PP 的垂直燃烧等级。样品尺寸为  $125\text{ mm}\times 12\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 。

**1.5.4 热失重(TGA)分析:**采用美国 Perkin Elmer 公司的 STA 6000 型热重分析仪进行热分解测试。称取 5~10 mg 样品,升温速率  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,温度变化范围  $30\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,气体流量为  $20\text{ mL}/\text{min}$ ,在空气和氮气氛围中测试。

**1.5.5 拉伸强度测试:**按照国标 GB/T 1040.2-2006《塑料拉伸性能的测定》,采用 CTM5504 型万能力学测试机(深圳市新三思材料测试有限公司)测定 PP 及阻燃 PP 的拉伸强度。样品厚度为 2 mm,拉伸速率  $10\text{ mm}/\text{min}$ 。

**1.5.6 缺口冲击强度测试:**按照国标 GB/T 1843-

2008,采用深圳三思纵横科技股份有限公司的 PTM1200-B1 型悬臂梁冲击试验机测定 PP 及阻燃 PP 的冲击强度。样品厚度为 4 mm,缺口深度为 2 mm。

**1.5.7 扫描电镜(SEM)分析:**采用 JSM-6360 型 SEM(日本电子株式会社)对阻燃 PP 力学冲击实验后的截面进行观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 木质素基成炭剂的结构表征及热稳定性

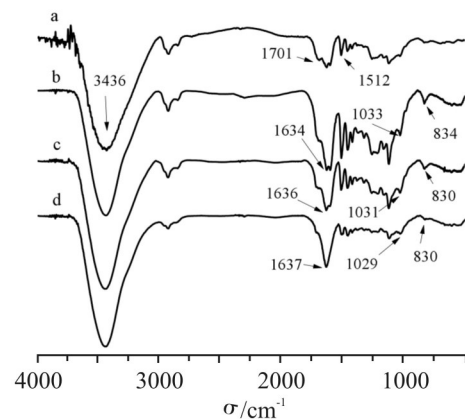


Fig.1 FT-IR spectra of (a)Lig, (b)MLig-1, (c)MLig-2 and (d)MLig-3

Lig 和木质素基成炭剂 (MLig-1, MLig-2 和 MLig-3) 的红外光谱图见 Fig.1。Lig 在  $1512\text{ cm}^{-1}$  处为苯环骨架上 C=C 的伸缩振动特征吸收峰;在  $3436\text{ cm}^{-1}$  处和  $1701\text{ cm}^{-1}$  处分别出现了羟基和羰基的特征吸收峰;在  $2835\sim 2970\text{ cm}^{-1}$  和  $1459\sim 1599\text{ cm}^{-1}$  分别出现了一  $\text{CH}_3$ 、一  $\text{CH}_2$ — 的特征吸收峰。改性之后,3 种木质素基成炭剂在上述位置出现了相同的特征吸

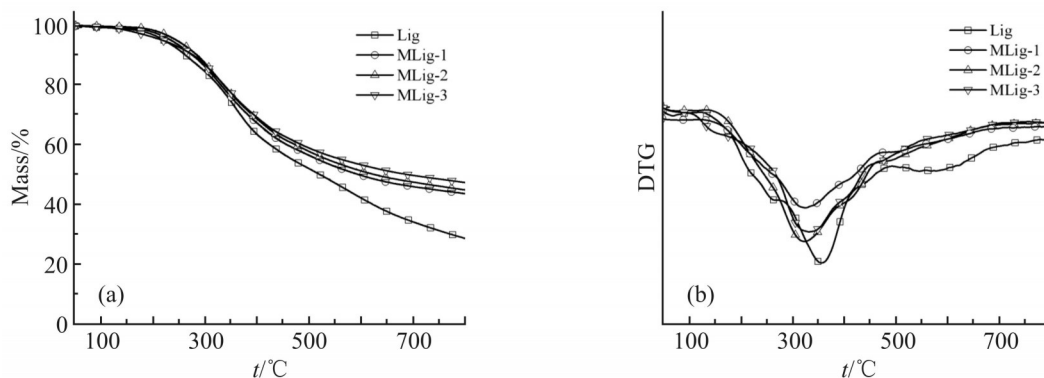


Fig.2 (a) TG and (b)DTG curves of Lig and MLig in  $\text{N}_2$

收峰;此外,在  $830\text{ cm}^{-1}$  左右和  $1031\text{ cm}^{-1}$  左右出现了新的特征吸收峰,分别归属于 MLig 中的 Si—O—C 键和 Si—O 键<sup>[15]</sup>; C=C 双键的特征吸收峰在  $1636\text{ cm}^{-1}$  左右,与 Lig 的特征峰相重叠。综上所述,3 种木质素基成炭剂已经成功制备,所得红外谱图没有较大差别。

通过热失重对 Lig 和木质素基成炭剂 (MLig-1, MLig-2 和 MLig-3) 的热稳定性能进行了研究,氮气气氛下的 TG 曲线和 DTG 曲线见 Fig.2,主要热失重参数见 Tab.2。初始降解温度 ( $T_{5\%}$ )、最大热失重速率对应温度 ( $T_{\max}$ ) 和残炭量是衡量材料热稳定性能的主要参数。在 3 种改性木质素基成炭剂 (MLig-1, MLig-2 和 MLig-3) 氮气条件下的热降解过程中,  $250\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间的降解阶段与 Lig 的  $T_{\max1}$  相比,降低了  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右,说明 MLig 能够在较低温度发生降解,形成稳定炭层,保护基体材料不被燃烧,延长基体材料的分解时间。与 Lig 相比,3 种改性木质素的  $T_{5\%}$  均有提高,其中 MLig 上升了  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;同时  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  时的残炭量均在 40% 以上,明显高于 Lig 的 28.9%。

Lig 和木质素基成炭剂 (MLig-1, MLig-2 和

MLig-3) 在空气气氛中的 TG 曲线和 DTG 曲线见 Fig.3,主要热失重参数见 Tab.3。3 种木质素基成炭剂在空气气氛中的热降解过程主要分为 2 个阶段,分别为  $300\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $450\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,与 Lig 相比更具明显优势且  $T_{\max1}$  均有明显提升。Lig 在  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、空气条件下几乎不成炭,残炭量仅为 1.8%,而改性后的木质素基成炭剂在此温度时的残炭量可达 34.3%,这意味着木质素基成炭剂在高温条件下热解释放可燃气体的能力大幅度降低,可以降低材料的可燃性,可能的原因是接枝在木质素表面的改性剂中含有的 Si—O 键和 C=C 双键能在热解过程中促进成炭。综上所述,可将 MLig 作为成炭剂用于膨胀阻燃聚丙烯材料。

## 2.2 阻燃性能分析

由于 MLig 具有较为优异的热稳定性能和成炭能力,能够满足成炭剂的基本要求,因此将 MLig 作为制备膨胀阻燃聚丙烯的成炭剂,并对其阻燃性能进行了研究。极限氧指数 (LOI) 和垂直燃烧 (UL-94) 是评价阻燃性能比较常用的参数,利用这 2 种参数探究了木质素基成炭剂的不同取代量对膨胀阻

Tab.2 Thermal degradation parameters of Lig and MLig in  $\text{N}_2$

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$		Residue at $800\text{ }^{\circ}\text{C}/\%$
		$T_{\max1}$	$T_{\max2}$	
Lig	225	355	572	28.9
MLig-1	239	326		44.0
MLig-2	250	325		45.2
MLig-3	227	336		47.7

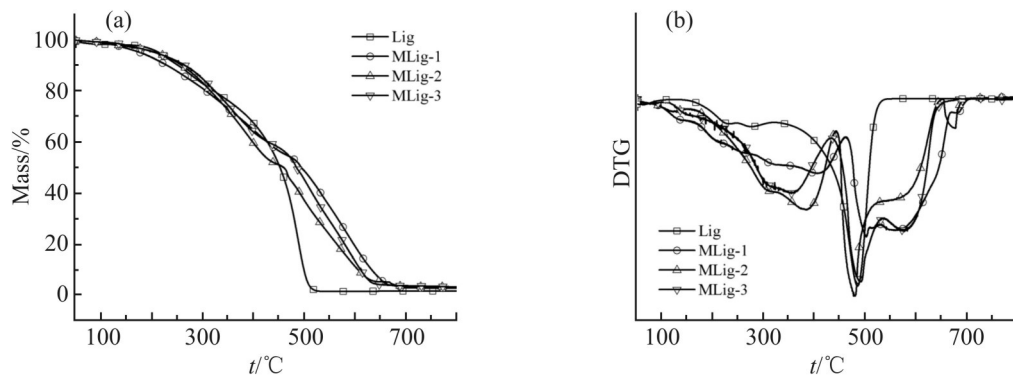


Fig.3 (a)TG and (b)DTG curves of Lig and MLig in air

Tab.3 Thermal degradation parameters of Lig and MLig in air

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$		Residue at 550 $^{\circ}\text{C}/\%$
		$T_{\text{max1}}$	$T_{\text{max2}}$	
Lig	211	274	478	1.8
MLig-1	182	406	501	34.3
MLig-2	213	381	480	23.2
MLig-3	213	351	489	28.6

Tab.4 LOI and UL-94 testing results of PP and flame retardant PP

Samples	LOI/%	UL-94			
		Rating	Dripping	$t_1/\text{s}$	$t_2/\text{s}$
PP0	18.0	NR	Yes		
PP1	32.0	V-0	No	0	0
PP2	21.0	NR	Yes		
PP3	29.0	V-2	Yes	3.2	10.0
PP4	31.5	V-0	No	0	2.8
PP5	31.0	V-0	No	0	2.1
PP6	32.0	V-0	No	0	0
PP7	29.5	V-1	No	0	11.5
PP8	27.5	NR	Yes	1.3	

燃聚丙烯的影响。为了便于比较,制备了未加木质素基成炭剂的传统膨胀阻燃聚丙烯(APP/PER/PP)体系。由 Tab.4 可知,PP 的 LOI 值仅为 18.0%,加入阻燃剂之后,PP 复合材料的 LOI 值均有明显提高。当膨胀型阻燃剂(IFR)的质量分数为 30%,Lig 完全取代传统 IFR 体系中的 PER 时,PP2(Lig/APP/PP)的 LOI 值为 21.0%,没有垂直燃烧等级;当 Lig 部分取代 PER,  $m(\text{APP})/m(\text{PER})/m(\text{Lig})=6:3:1$  时,PP3(Lig/IFR/PP)的 LOI 值为 29.0%,但垂直燃烧 UL-94 仅过 V-2 级,并且伴有严重的熔滴行为,能够点燃脱脂棉。将 MLig 取代 Lig 以后,PP4(MLig-1/IFR/PP),PP5(MLig-3/IFR/PP)和 PP6(MLig-2/IFR/PP)的 LOI 值均在 31.0%以上,且都通过了垂直燃烧 UL-94 V-0 级。其中,PP6 的阻燃性能最佳,LOI 值为 32.0%,此结果也与其热稳定性测试结果相一致。上述结果可能是因为没有改性木质素与 PER 作为成炭剂使用时基团的含量无法与 APP(酸源和气源的提供者)构成最佳配比来充分发挥作用,当 MLig 代替

Lig 与 PER 和 APP 构建新型 IFR 体系时,羟基、C=C 双键、C=O 双键及 Si 元素的含量与 APP 达到较好的配合反应效果。同时,MLig 中含有的 C=C 双键和 C=O 双键可能在燃烧过程中与基体材料发生部分交联,进一步提高阻燃高分子材料的阻燃性能<sup>[14]</sup>。另外,在保持相同阻燃剂配比的条件下,当阻燃剂质量分数降为 25%时,PP7(0.25IFR/PP)的垂直燃烧 UL-94 能达到 V-1 级别,阻燃性能仍优于木质素添加 3%、阻燃剂质量分数为 30%(Lig/IFR/PP)的阻燃性能,较 PP3(Lig/IFR/PP)有明显改善。

### 2.3 阻燃聚丙烯的热稳定性

材料的热稳定性是影响其阻燃性能的重要因素,选择 PP6(MLig-2/IFR/PP)的热稳定性进行了研究,PP 与阻燃 PP 在空气气氛中的 TG 曲线与 DTG 曲线见 Fig.4,所得主要热降解参数见 Tab.5。纯 PP 的初始降解温度( $T_{5\%}$ )为 268  $^{\circ}\text{C}$ ,在 400  $^{\circ}\text{C}$ 时几乎全部降解。PP3(Lig/IFR/PP)的  $T_{5\%}$ 较 PP 略有降低,可能的原因是加入的成炭剂会先于基体材料分解,在

基体表面形成有效炭层,从而阻止基体树脂材料的燃烧,进一步达到保护基体材料的目的。PP6 (MLig-2/IFR/PP)的  $T_{5\%}$ 与改性前的阻燃PP相比几乎不变,略有增长,这一结果表明, Si元素和 C=C双键的引入可以使木质素基成炭剂在基体材料中具备更高的热稳定性能。如 Fig.4(b)所示, PP3 (Lig/IFR/PP)和 PP6 (MLig-2/IFR/PP)的热降解主要呈2个阶段,分别是温度区间 250~450 °C和 550~650 °C。其中, PP6 (MLig-2/IFR/PP)具有更好的热稳定性能,  $T_{5\%}$ 和 550 °C时的残炭量都略高于 PP3 (Lig/IFR/PP),分别为 272 °C和 22%。此外,与 PP1 (APP/PER/PP)相比,改性木质素基成炭剂的加入能够显著提升材料的残炭量,提高基体材料的成炭能力,这一结果表

明, MLig作为成炭剂应用于阻燃PP中,可以提高阻燃PP的稳定性能和成炭能力。

#### 2.4 阻燃聚丙烯的力学性能

此外,为了探究木质素改性对阻燃PP力学性能的影响,对其力学性能进行了测试,结果见 Tab.6。纯PP的拉伸强度是 32.7 MPa,阻燃剂的加入通常会使得力学性能降低,这一结果与文献报道相一致<sup>[16]</sup>。与未改性的木质素(Lig/IFR/PP)相比,添加相同质量分数的膨胀阻燃剂时, PP6 (MLig-2/IFR/PP)的拉伸强度没有明显变化,冲击强度和断裂伸长率明显增加。这可归因于木质素中 Si元素和 C=C双键等非极性基团的引入使其表面的非极性增强,改善了 IFR与PP之间的相容性,木质素经过改性后在PP中

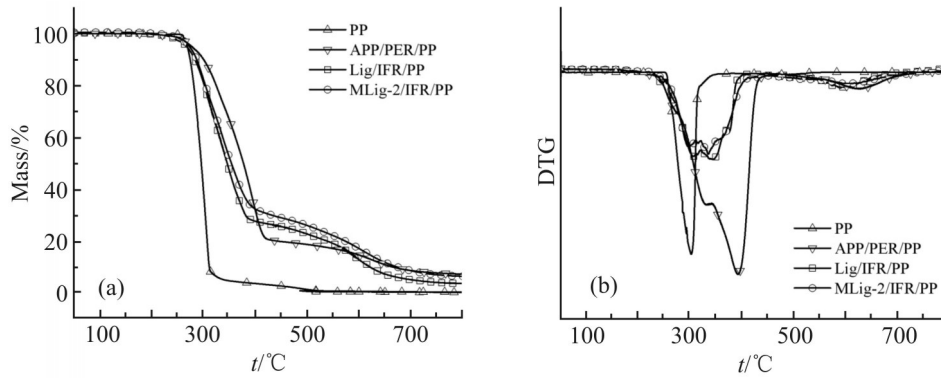


Fig.4 (a) TG and (b)DTG curves of PP and flame retardant PP in air

Tab.5 Thermal degradation parameters of PP and flame retardant PP in air

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$			Residue at 550 °C /%
		$T_{\text{max1}}$	$T_{\text{max2}}$	$T_{\text{max3}}$	
PP0	268	302			0.5
PP1	276	333	391	628	17.0
PP3	267	306	344	598	19.0
PP6	272	296	336	615	22.0

Tab.6 Mechanical properties of PP and flame retardant PP

Samples	Tensile strength/MPa	Impact strength/(kJ·m <sup>-2</sup> )	Elongation at break/%
PP0	32.7±0.5	3.5±0.2	14.2±0.7
PP3	20.6±0.5	2.3±0.1	7.9±0.3
PP6	20.7±0.4	4.2±0.2	9.9±0.8

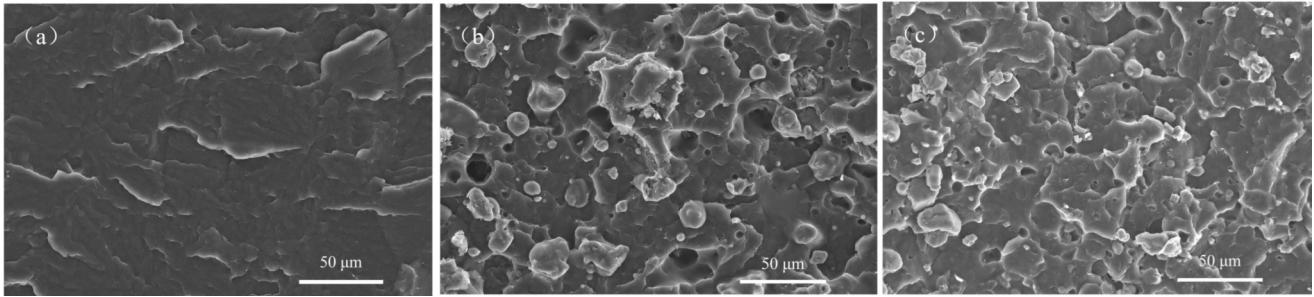


Fig.5 SEM images of fracture surface of flame retardant PP after impact  
(a)PP; (b): Lig/IFR/PP; (c): MLig-2/IFR/PP

的分散更均匀,从而使得阻燃PP的力学性能提高。

PP6(MLig-2/IFR/PP)力学性能的提高可能是由于IFR体系在基体中具有良好的分散性和相容性。SEM是观察材料微观结构最直观的方法,可以清楚地观察到材料界面的相容性,所以利用SEM对纯PP, PP3(Lig/IFR/PP)和PP6(MLig-2/IFR/PP)冲击后的截面进行了表征,结果见Fig.5。PP3(Lig/IFR/PP)的断裂面未出现明显的聚集形态,但具有明显的海岛结构和较大的孔洞,表明膨胀阻燃体系与PP的相容性较差。而PP6(MLig-2/IFR/PP)的断裂面更加平整,分散也更加均匀,拔出孔洞的大小和数量都在减小,由此可以证明IFR体系在PP中具有更好的分散性和相容性,这进一步揭示了PP6(MLig-2/IFR/PP)体系的力学性能相对提高的原因。

### 3 结论

(1)以 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和碱木质素(Lig)为原料,通过一步法成功获得了3种含有Si元素和C=C双键的木质素基成炭剂,且具有较高的热稳定性和成炭能力。

(2)将合成的3种木质素基成炭剂用于制备膨胀阻燃聚丙烯高分子复合材料,当阻燃剂质量分数为30%、APP/PER/MLig的质量比为6:3:1时,阻燃性能最佳。PP6(MLig-2/IFR/PP)的极限氧指数(LOI)为32%、垂直燃烧等级UL-94过V-0级;在相同的IFR配比的基础上,当阻燃剂质量分数为25%时,PP7(0.25IFR/PP)的阻燃性能仍优于含未改性木质素且IFR总质量分数为30%的膨胀阻燃PP复合材料(Lig/IFR/PP)。

(3)与未改性木质素PP3(Lig/IFR/PP)相比,PP6(MLig-2/IFR/PP)的力学性能明显优于前者,且冲击强度提升了82.6%。由冲击后的SEM照片可知,

PP6(MLig-2/IFR/PP)中分散更加均匀,体系与基体之间的相容性增强。

可见,MLig作为成炭剂具有较好的应用前景,为后续的功能化提供了理论依据,后期也将继续开展探究其阻燃机理的相关工作。

#### 参考文献:

- [1] Vahabi H, Wu H, Saeb M R, *et al.* Electrospinning for developing flame retardant polymer materials: current status and future perspectives[J]. *Polymer*, 2021,217: 123466.
- [2] Huang P, Wu F, Pang Y, *et al.* Enhanced dispersion, flame retardancy and mechanical properties of polypropylene/intumescent flame retardant composites via supercritical CO<sub>2</sub> foaming followed by defoaming[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 171: 282-290.
- [3] Zhao W, Kundu C K, Li Z, *et al.* Flame retardant treatments for polypropylene: strategies and recent advances[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 145: 106382.
- [4] Ma Z, Wang X, Wei H, *et al.* Flame retardation of dibromoneopentyl glycol on intumescent flame-retardant/low-density polyethylene composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 132: 41244.
- [5] Prieur B, Meub M, Wittemann M, *et al.* Phosphorylation of lignin to flame retard acrylonitrile butadiene styrene (ABS)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 127: 32-43.
- [6] Ma D, Li J. Synthesis of a bio - based triazine derivative and its effects on flame retardancy of polypropylene composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137: 47367.
- [7] 蒋铭豪. 环保型无卤阻燃聚酰胺复合材料的研究[D].常州:江苏理工学院, 2021.  
Jiang M H. Research on environmentally friendly halogen-free flame retardant polyamide composites[D]. Changzhou: Jiangsu Institute of Technology, 2021.
- [8] Yao Z, Qian L, Qiu Y, *et al.* Flame retardant and toughening behaviors of bio-based DOPO-containing curing agent in epoxy

- thermoset[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31: 461-471.
- [9] 孙楠, 邸明伟. 木质素在聚合物材料中应用的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(5): 141-148.
- Sun N, Di M W. Research progress on the application of lignin in polymer materials[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(5): 141-148.
- [10] Yoo C G, Meng X, Pu Y, *et al.* The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: a comprehensive review[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 301: 122784.
- [11] 宗旭, 宋艳, 白毓黎, 等. 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, Bai Y L, *et al.* Preparation and flame retardant properties of intumescent flame retardant polypropylene composites containing hydroxymethylated lignin[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(11): 56-63.
- [12] Song Y, Zong X, Wang N, *et al.* Preparation of  $\gamma$ -divinyl-3-aminopropyltriethoxysilane modified lignin and its application in flame retardant poly (lactic acid)[J]. *Materials and Design*, 2018, 11: 1505.
- [13] Liang D, Zhu X, Dai P, *et al.* Preparation of a novel lignin-based flame retardant for epoxy resin[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 259: 124101.
- [14] 宋艳, 宗旭, 张鑫, 等. 水热法制备羟甲基化木质素工艺研究[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2021, 33(2): 8-16.
- Song Y, Zong X, Zhang X, *et al.* Study on the preparation of hydroxymethylated lignin by hydrothermal method [J]. *Journal of Changzhou University (Natural Science Edition)*, 2021, 33(2): 8-16.
- [15] Mallakpour S, Madani M. The effect of the coupling agents KH550 and KH570 on the nanostructure and interfacial interaction of zinc oxide/chiral poly (amide- imide) nanocomposites containing l- leucine amino acid moieties[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49: 5112-5118.
- [16] 武淑娟, 朱照琪, 刘超, 等. 阻燃聚合物的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(10): 40-43.
- Wu S J, Zhu Z Q, Liu C, *et al.* Research progress of flame retardant polymers [J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(10): 40-43.

## Preparation of Lignin-Based Char-Forming Agent and Its Application in Intumescent Flame Retardant Polypropylene

Xiaohan Yang, Yan Song, Ken Lin, Jinchun Li

(School of Material Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**ABSTRACT:** The lignin-based char-forming agent (MLig) containing silica element and carbon-carbon double bond was successfully synthesized in one step using alkali lignin as template and  $\gamma$ -methacryloxypropyl trimethoxy silane as modifier. The results of thermogravimetric analysis (TGA) show that MLig has the better thermal stability and charring ability, which is significantly better than the unmodified alkali lignin. MLig was used as char-forming agent for the preparation of intumescent flame retardant polypropylene composites (MLig/IFR/PP). The flame retardancy, thermal stability and mechanical properties of flame retardant polypropylene were investigated by limiting oxygen index analyzer, vertical burning analyzer, thermogravimetric analyzer and electronic universal analyzer. The results show that when the mass fraction of flame retardant is 30% and the mass ratio of MLig to pentaerythritol is 1:3, the limiting oxygen index (LOI) value of MLig/IFR/PP could reach 32% and vertical burning UL-94 is over V-0 rating, which are significantly better than intumescent flame retardant polypropylene with unmodified lignin (Lig/IFR/PP). Meanwhile, the flame retardancy of MLig/IFR/PP is still better than Lig/IFR/PP with 30% flame retardant when the total mass fraction of flame retardant added is reduced to 25%. In addition, the thermal stability and mechanical properties of MLig/IFR/PP are improved compared with Lig/IFR/PP, in which the impact strength is improved by more than 80%. It can be seen that the lignin-based char-forming agent has good application prospects in the field of intumescent flame retardant polymers.

**Keywords:** alkali lignin; char-forming agent; polypropylene; flame retardancy; mechanical properties