http://pmse.scu.edu.cn

不同种类低共熔溶剂改性木质纤维素制备阻燃复合材料

魏利萍，李翔宇，刘英俊，杜爱华
（青岛科技大学 高分子科学与工程学院，山东 青岛 266042）

摘要：木质纤维素的可燃性给其在纺织、建筑和装饰等领域的应用带来了极大的挑战。文中选用2种低共熔溶剂改性木质纤维素，然后负载聚磷酸铵-氢氧化铝（APP-ATH）双效阻燃剂制备了阻燃复合材料。红外光谱显示改性后的木质纤维素表面基团种类发生变化，扫描电镜图像中改性的木质纤维素表面粗糙，随着阻燃剂含量的增加，负载的阻燃剂量增多。通过锥形量热仪实验，发现与纯木质纤维素相比，改性负载阻燃剂制备的复合材料阻燃效果明显。根据三点弯曲实验得到的力学性能结果，氯化胆碱/腰果酚体系弯曲强度高于氯化胆碱/乙二醇/草酸体系，且氯化胆碱/腰果酚体系的弯曲强度高于纯木质纤维素。这将使木质纤维素基阻燃材料的应用更加广泛和深入。

关键词：低共熔溶剂；木质纤维素；阻燃；力学性能
中图分类号： **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）12-000

木质纤维素主要由纤维素、半纤维素和木质素组成，是一种丰富的可再生自然资源[1]。分子内和分子间的氢键相互作用使致密的纤维素形成微纤维细丝，而半纤维素和木质素与纤维素相互交织，形成非常复杂的网络结构，呈线性状态[2~4]。它的应用范围很广，包括纺织、建材、装饰和造船等。但是，木质纤维素的可燃性提出了一个重大挑战，其燃烧过程中释放的大量热量加剧了火灾危险的程度，大量烟雾和有毒气体的排放造成了中毒和伤亡的威胁，这限制了其潜在的应用范围[5]。

为了解决阻燃问题，常见的方法是复合阻燃剂。阻燃剂已经从卤素基发展到低毒性磷基、氮基或复合体系、双氢氧化物、氢氧化物等[6]。其中卤基阻燃剂和双氢氧化物具有良好的阻燃性，但对环境和人体健康有害[5]。聚磷酸铵-氢氧化铝（APP-ATH）具有协同阻燃作用，具有优异的阻燃性和环保性，在燃烧的过程中，APP-ATH之间的相互作用会形成一种稳定的化合物（偏磷酸铝）覆盖在碳层表面，有效地隔热和屏蔽氧气[7]。

低共熔溶剂（DESs）被认为是一种“绿色”溶剂，室温呈现液体状态。由氢键供体(多元醇、尿素和羧酸)和氢键受体(季铵盐，如氯化胆碱)组成二元和三元共晶体系[8]。由于其制备简单快速、成本低廉、低毒、可生物降解、易于回收再利用等优点，DESs的应用领域逐渐扩大，在生物质处理方面显现出潜力[9, 10]。根据目前的研究，DESs对木质纤维素具有良好的分离效果，这是由于它们能够打破木质素、纤维素和半纤维素之间的强相互作用[8, 10~12]。更重要的是，DESs的生物降解性使得采用更环保的工艺去除木质素和半纤维素成为可能。本文选用不同种类的低共熔溶剂改性木质纤维素，改性后的木质纤维素与APP-ATH阻燃体系结合，得到阻燃复合材料，为未来实施有效的生物质回收实践提供有价值的参考。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0246
收稿日期：2023-11-02
基金项目：华南理工大学聚合物成型加工工程教育部重点实验室开放课题（KFKT2301）；国家自然科学基金资助项目（52103058）；山东省自然科学基金资助项目（ZR2021QE104）
通讯联系人：刘英俊，主要从事高性能橡胶纳米复合材料的多层设计、可控制备及结构解析研究，E-mailyjliu@qust.edu.cn；杜爱华，主要从事高分子材料的纳米补强、微孔发泡及动态性能研究，E-mail：aihuadu@qust.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

木质纤维素：120目，潍坊市纤易德生物科技有限公司；氢氧化铝（ATH）：78.00 MW，上海麦克林生化科技有限公司；聚磷酸铵（APP）：n=30~50，水溶性<4 g/100 mL，上海麦克林生化科技有限公司；氯化胆碱、草酸：国药集团化学试剂有限公司；乙二醇：天津市富宇精细化工有限公司；腰果酚：济宁华凯树脂有限公司。

平板硫化机：XLB-023，佳鑫电子设备科技（深圳）有限公司；傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）：Vertex 70型，德国Bruker公司；X射线衍射仪（XRD）：Ultima IV，日本理学；扫描电子显微镜（SEM）：JSM-7500F，日本电子株式会社；热重分析仪（TGA）：TGA-7型，美国Perkine Elmer公司；锥形量热仪：PX-07-007，苏州菲尼克斯质检公司；电子拉力机：AL-7000M，高铁科技有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 氯化胆碱/腰果酚体系：氯化胆碱为氢键受体，腰果酚为氢键受体，在100 ℃的油浴锅中的三口烧瓶内加入69.5 g氯化胆碱与451.4 g腰果酚反应约1 h生成透明液体，然后加入65 g木质纤维素反应24 h，加入质量比为1:1的聚磷酸铵和氢氧化铝（APP-ATH与木质纤维素的质量比设定为0%，4%，8%和10%），继续加热搅拌反应3 h，结束试验，真空过滤5次后在80 ℃的真空烘箱中干燥4 h获得改性木质纤维素，标记为ChCl/Cardano体系。同时对最高含量的APP-ATH的复合材料做对照实验。

1.2.2 氯化胆碱/乙二醇/草酸体系：氯化胆碱为氢键受体，乙二醇为氢键受体，草酸为第3组分。在50 ℃将275.2 g氯化胆碱与244.8 g乙二醇加入油浴锅中的三口烧瓶内反应1.5 h生成透明的液体，然后将46.8 g草酸加入获得的透明澄清的液体，并升温至80 ℃，20 min后再次获得透明澄清液体，随后加入65 g木质纤维素，在此条件下反应24 h，最后加入质量比为1:1的聚磷酸铵和氢氧化铝（APP-ATH与木质纤维素的质量比设定为0%，4%，8%，10%和12%），加热搅拌3 h。试验结束后，将试样真空过滤5次后在80 ℃的真空烘箱中干燥4 h获得改性木质纤维素，标记为ChCl/EG/OA体系。同时对最高含量的APP-ATH的复合材料做对照实验。

1.2.3 试样制备：改性负载阻燃剂的木质纤维素在特定的自制模具中模压成片，尺寸为100 mm×100 mm×4 mm。模压时，人工压2~3次后，先冷压（压力15 MPa，时间2 min），后热压（温度180 ℃，压力20 MPa，时间30 min），最后冷压（压力10 MPa，时间5 min）[13]。

1.3 测试与表征

1.3.1 化学基团分析：采用FT-IR分析木质纤维素表面的化学基团和种类，探究不同种类DESs改性处理木质纤维素的效果。扫描范围为400~4000 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}，溴化钾压片，透射扫描模式。

1.3.2 晶体结构分析：采用XRD分析木质纤维素改性前后的晶体结构。扫描范围5°~70°，速度2(°)/min，电流25 mA，电压36 kV。

1.3.3 热稳定性能分析：采用热重分析仪分析木质纤维素改性前后的热稳定性。测试温度为35~800 ℃，升温速率为10 ℃/min，N_2气氛。

1.3.4 阻燃性能测试：采用锥形量热仪，参照ISO 5660，样品尺寸为100 mm×100 mm×4 mm，外热为35 kW/m^2。

1.3.5 力学性能测试：参照国标GB/T 9341-2008，使用电子拉力试验机测定试样的弯曲强度。拉伸速率为1 mm/min。试样尺寸为100 mm×10 mm×4 mm，数量为5个，算术平均值为最终试验结果。

1.3.6 形貌表征和元素分析：采用SEM观察木质纤维素及其复合材料的表面形貌。将木质纤维素及其复合材料试样加入装有乙醇的离心管中超声20 min，然后用毛细管吸入少量液体滴在附有铝箔的SEM的样品台上，待酒精挥发后对试样喷金。加速电压为5 kV下对C，O，N，P，Al元素的含量采用元素分析仪（EDS）测得。

2 结果与讨论

2.1 木质纤维素结构与性能的表征

2.1.1 红外光谱分析：对于2种不同种类低共熔溶剂改性的木质纤维素，与纯木质纤维素相比，改性后的木质纤维素的O—H基团的吸收峰以3377 cm^{-1}和3375 cm^{-1}为中心趋于扩大，是由于木质纤维素表面的O—H键与APP-ATH颗粒之间的相互作用造成

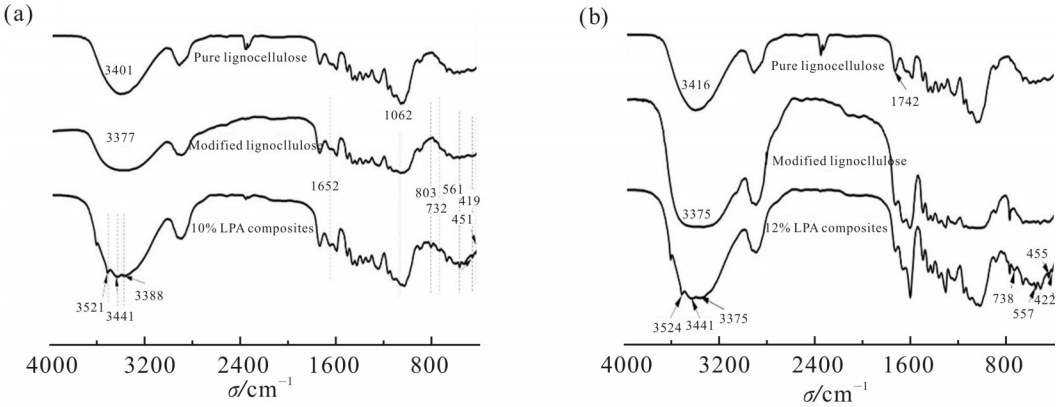


Fig. 1 FT-IR spectra of pure lignocellulose, modified lignocellulose and LPA composites
(a): ChCl/Cardano system; (b): ChCl/EG/OA system

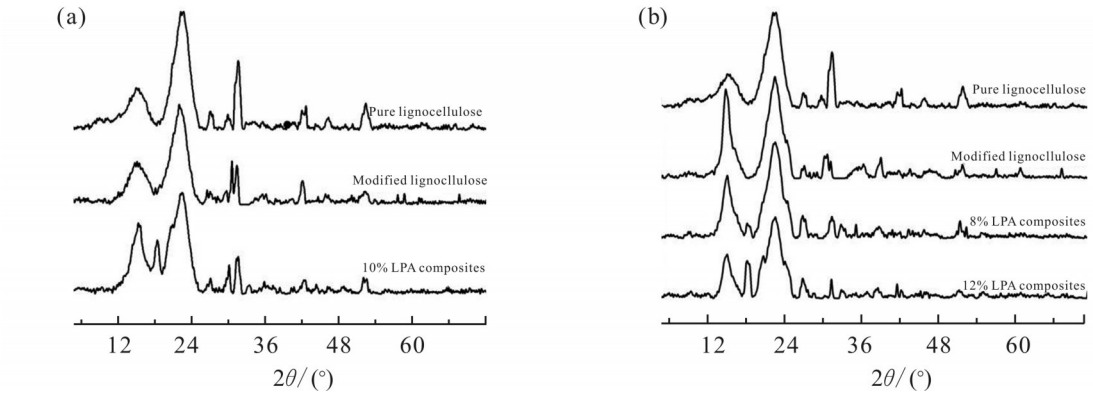


Fig. 2 XRD patterns of pure lignocellulose, modified lignocellulose and LPA composites
(a): ChCl/Cardano system; (b): ChCl/EG/OA system

的，说明APP-ATH被吸附在木质纤维素上。在ChCl/EG/OA体系中，红外光谱中1742 cm^{-1}处的吸收峰消失，说明半纤维素和木质纤维素之间的醚键断裂。3524 cm^{-1}，3441 cm^{-1}和3375 cm^{-1}对应N—H的峰，说明APP附着在木质纤维素上。吸收峰2913 cm^{-1}，1325 cm^{-1}，1064 cm^{-1}和738 cm^{-1}分别对应木质纤维素中—CH_3的伸缩振动、O—H弯曲振动、C—O伸缩振动和芳烃C—H的面外弯曲振动[14]。803 cm^{-1}吸收峰对应NH_2的面外弯曲振动。同时，557 cm^{-1}，455 cm^{-1}和422 cm^{-1}（或561 cm^{-1}，451 cm^{-1}和419 cm^{-1}）的吸收峰归属于Al—O或P—O的振动，进一步证实了APP-ATH纳米颗粒与木质纤维素的复合[5]。

2.1.2 XRD谱图分析：通过XRD进一步探讨了DESs改性木质纤维素前后、负载阻燃剂后木质纤维素中晶体结构的变化。纯木质纤维素、改性木质纤维素和LPA（lignocellulose based ammonium polyphosphate/aluminum hydroxide）复合材料样品的XRD谱图如Fig.2所示。在纯木质纤维素中，14.16°，15.39°，22.37°和34.80°处的衍射峰分别对应于纤维素I的(101)，(10i)，(002)和(004)面。对于2种体系改性的木质纤维素，这些峰的强度降低，说明纤维素I的含量降低。上述实验结果表明，经过DESs处理后，纤维素I的含量下降，说明木质纤维素中的部分微晶纤维素和天然纤维素由纤维素I转化为纤维素II或无定形纤维素[15]。此外，与纯木质纤维素相比，LPA复合材料的峰值强度增加；在18.16°和20.64°处的衍射峰属于ATH，在15.89°，16.66°，23.86°，28.25°和30.0°处的衍射峰属于APP[16, 17]。这些结果表明，APP-ATH双效火焰阻燃剂被有效地负载到木质纤维素中。

2.1.3 微观形貌和元素分析：从Fig.3(a)可以看出，ChCl/Cardano体系中纯木质纤维素表面光滑，纳米颗粒很容易从木质纤维素上去除。经过水处理后的木质纤维素，表面依旧光滑。而经DESs处理后的木质纤维素，表面粗糙，有褶皱，一些微/纳米纤维片暴露在木质纤维素表面，导致表面积增大。原因是DESs对木质素和半纤维素有溶解和降解的作用[18, 19]。此外，微/纳米纤维相互交联，并通过范德华吸附捕获无机颗粒。木质纤维素表面的微/纳米纤维片通过DESs改性暴露，这有利于APP-ATH纳米颗粒与纤维之间的氢键和范德华吸附，使得改性后的木质纤维素表面均匀分布了许多纳米级颗粒。

在ChCl/EG/OA体系中，经过水处理后的木质纤维素，表面光滑，纳米颗粒很容易从木质纤维素上去除。从Fig.3(b)可以看出，随着阻燃剂用量的增加，木质纤维素表面阻燃剂的负载量逐渐增加。与不使用DESs改性处理的对比样相比，纤维素表面有少量的纳米颗粒。LPA复合材料的EDS图像如Fig.4所示，其中N和P来自于APP，Al来自于ATH。对于阻燃剂的含量，ChCl/EG/OA体系要高于ChCl/Cardano体系，一方面原因是自身阻燃剂的含量高，另一方面是因为前者对木质纤维素中的木质素和半纤维脱除效率高，使得木质纤维素表面粗糙，更容易吸附纳米阻燃剂。

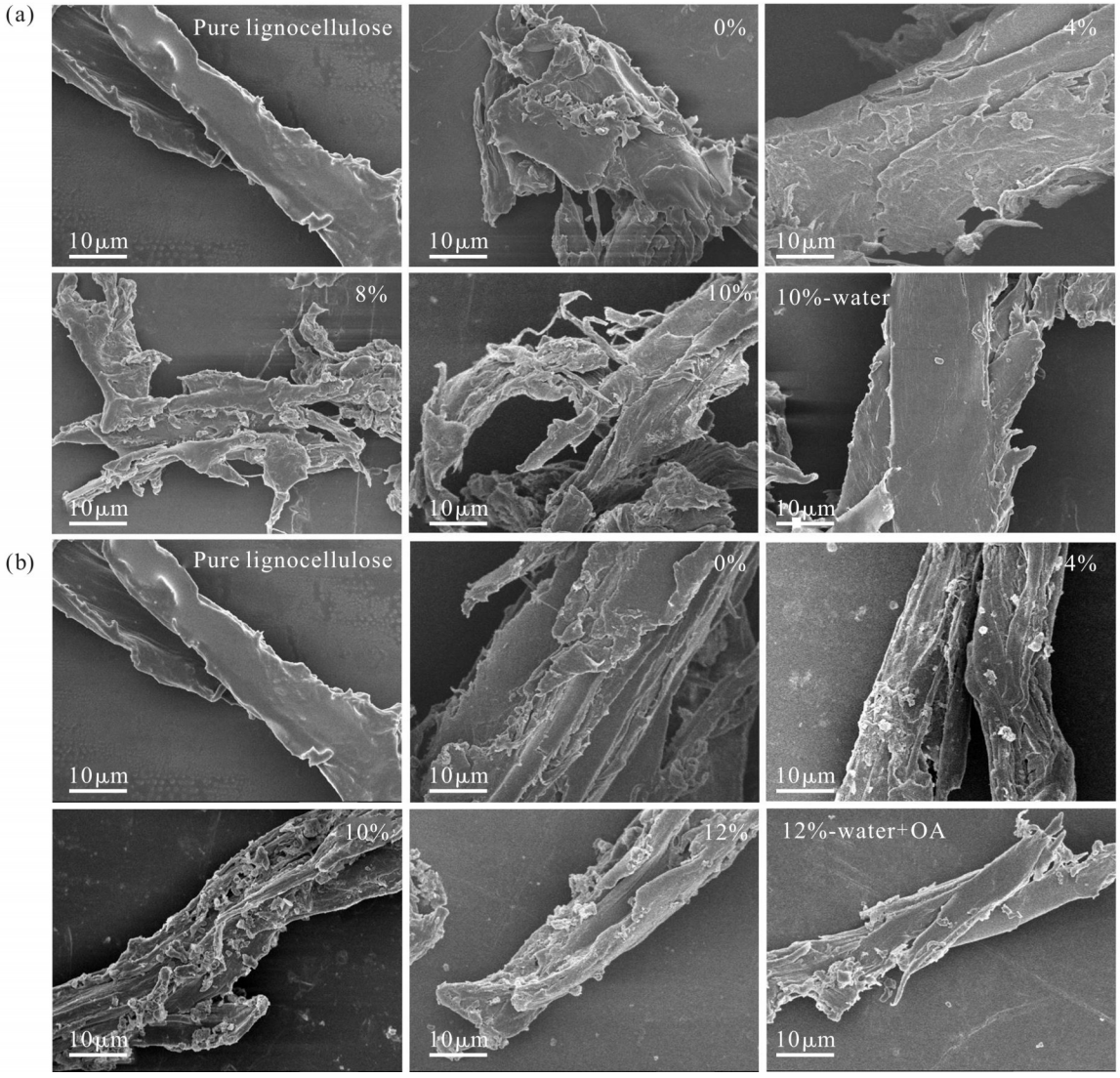


Fig. 3 SEM images of pure lignocellulose, modified lignocellulose and a series of LPA composites: (a) ChCl/Cardano system; (b): ChCl/EG/OA system

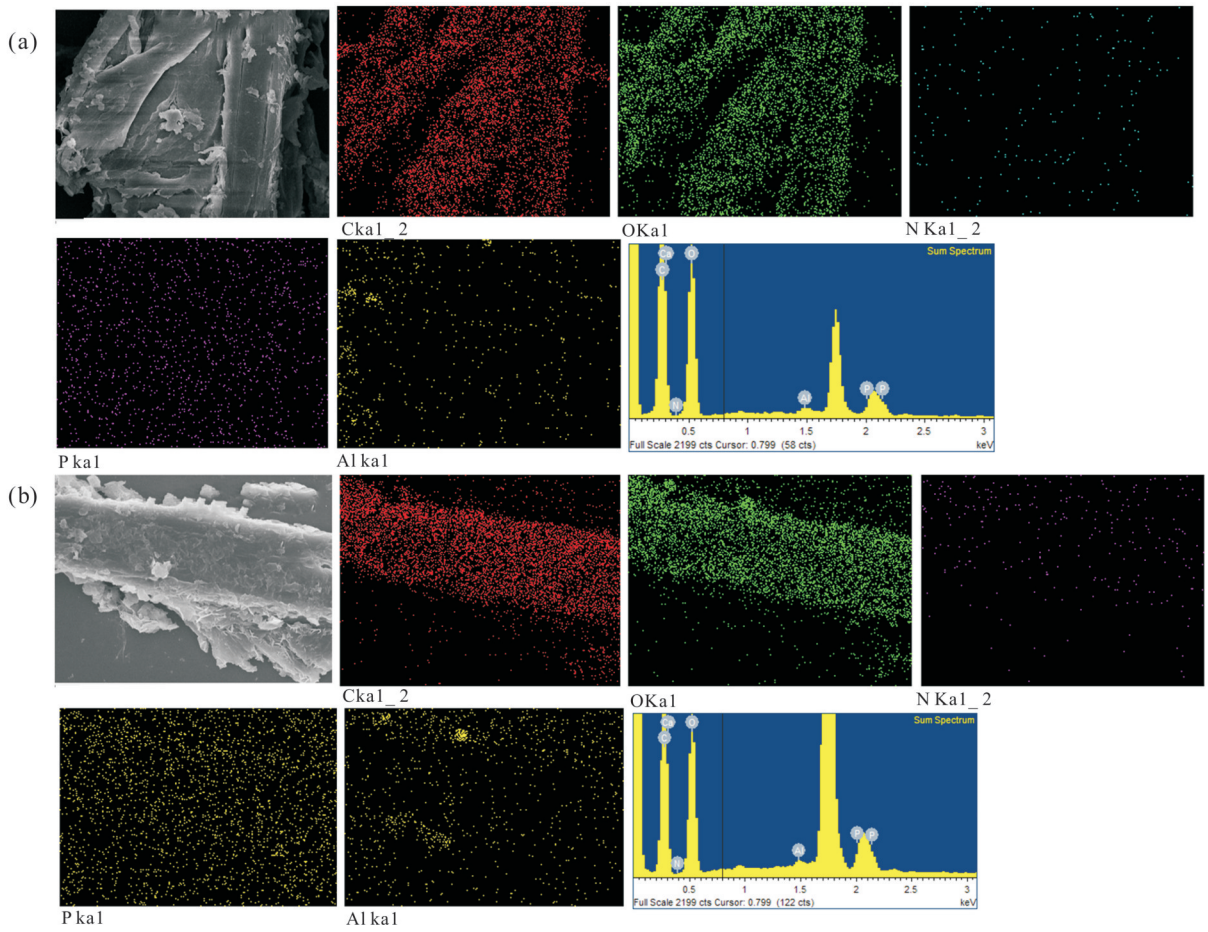


Fig. 4 Relative composition of the elements of (a) ChCl/Cardano-10% LPA and (b) ChCl/EG/OA-12% LPA by EM-EDS

2.1.4 耐热性分析：对含有不同浓度阻燃剂的LPA复合材料进行热重分析，评价其热稳定性。如图所示，在35~100 ℃温度范围内，所有样品由于吸附水分蒸发失重6%左右，在200~380 ℃温度范围内，热解过程主要发生纤维素、半纤维素和木质素的快速分解[20, 21]。APP-ATH双效阻燃剂促进阻燃复合材料的早期降解，保留了更多的残炭。如Fig.5(b)和(d)所示，DTG的最大峰值代表了最大降解速率。添加APP-ATH双效阻燃剂后，LPA复合材料出现了2个失重峰。APP和ATH在燃烧过程中迅速反应生成稳定的化合物偏磷酸铝，该化合物覆盖在炭层表面，具有有效隔热和屏蔽氧气的作用。与纯木质纤维素相比，LPA复合材料的热解速率先升高后降低，且随着纳米阻燃剂含量的增加，热解速率逐渐降低。如Fig.5(a)和(b)所示，800 ℃时ChCl/Cardano体系LPA复合材料的热解残渣率达到32.9%，而900 ℃时ChCl/EG/OA体系LPA复合材料的热解残渣率达到29.6%，均明显高于纯木质纤维素。残余碳作为一种屏障，有效地抑制了复合材料的传热，提高了复合材料的热稳定性。这说明APP-ATH双效复合纳米颗粒附着在木质纤维素微纤维上，降低了木质纤维素的热解程度，增强了木质纤维素的热稳定性。

2.2 阻燃LPA的阻燃性及残炭分析

通过锥形量热试验对LPA复合材料在真实燃烧环境中的燃烧性能进行了评价。一般情况下，热释放速率（HRR）和总的热释放（THR）与火灾风险系数呈正相关。随着APP-ATH双效阻燃剂在LPA复合材料中的含量从0%增加到10%，HRR，THR和烟产生总量（TSP）值呈下降趋势。如Fig.6(a)所示，纯木质纤维素的HRR是LPA复合材料的1.3~2.1倍。

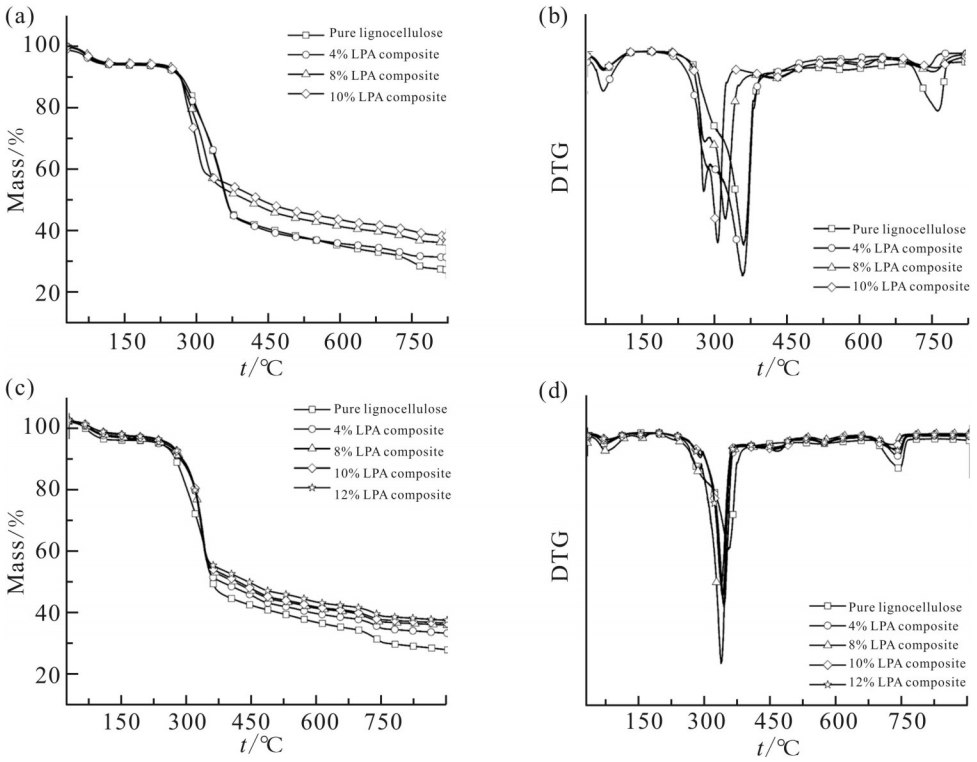


Fig. 5 TG and DTG curves of pure lignocellulose and a series of LPA composites
(a), (b): ChCl/Cardano system; (c), (d): ChCl/EG/OA system

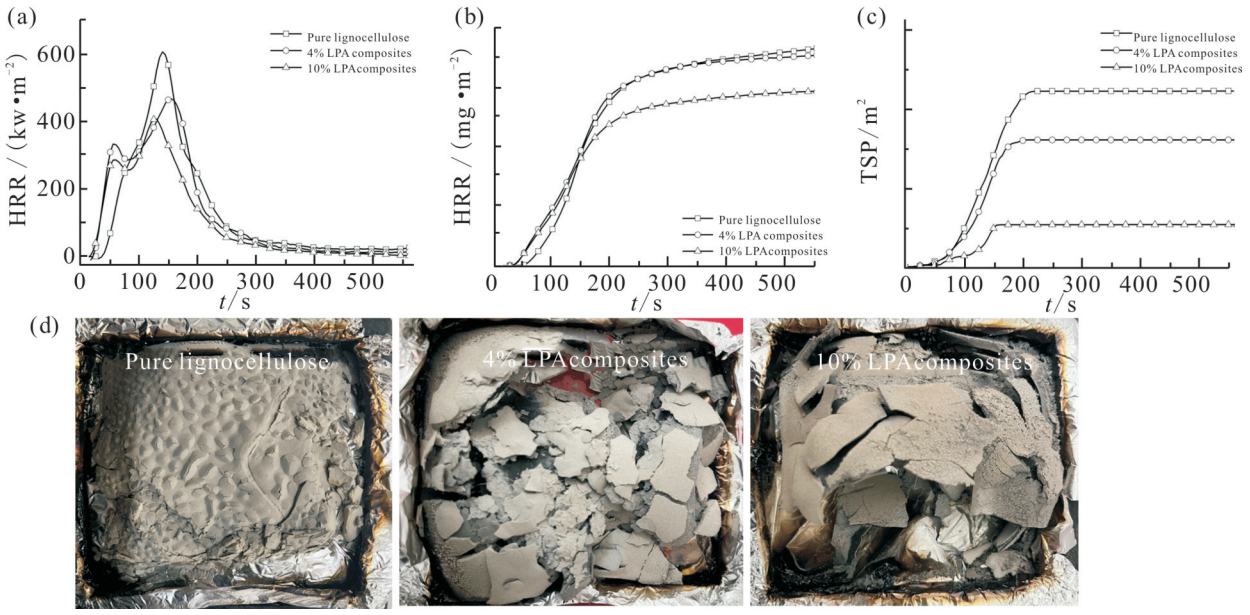


Fig. 6 (a) HRR, (b) THR and (c) TSP curves, (d) Carbon residue photographs of pure lignocellulose and LPA composites in ChCl/ Cardano system

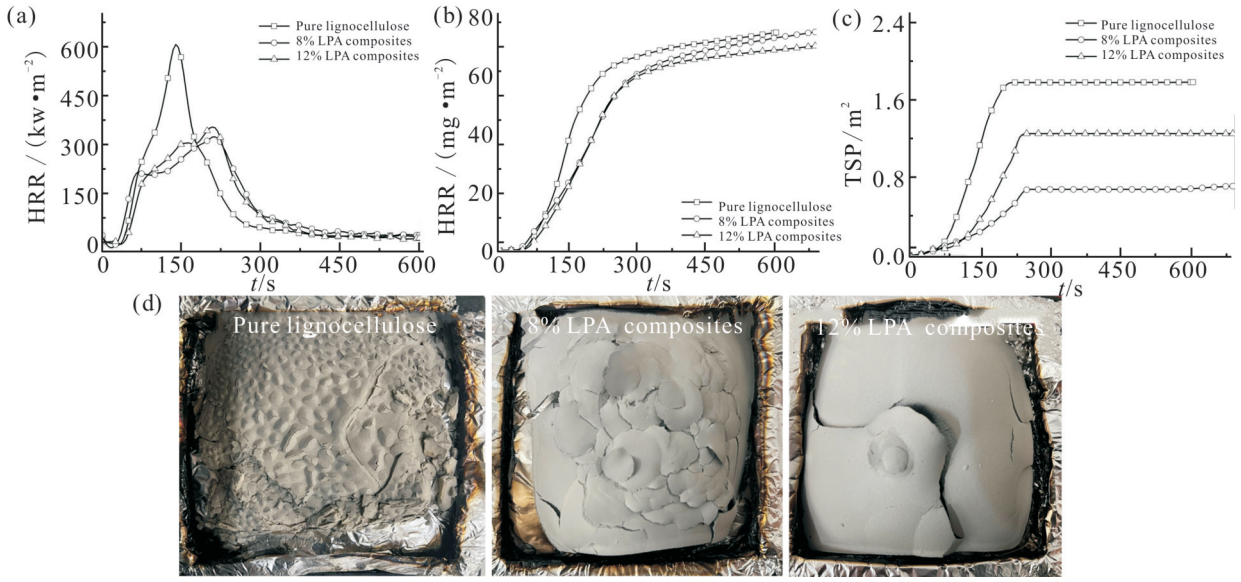


Fig. 7 (a) HRR, (b) THR and (c) TSP curves, (d) Carbon residue photographs of pure lignocellulose and LPA composites in ChCl/EG/OA system

LPA复合材料的放热双峰均小于470 kW/m^2，阻燃性能良好。20 s左右出现的放热峰为火焰燃烧，57 s和150 s出现的放热峰为后续木炭燃烧过程。结果表明，APP-ATH双效阻燃剂的加入对降低LPA复合材料的HRR有很好的效果。如Fig.6(b)所示，由于初始燃烧以火焰燃烧为主，且释放的热量大于后续木炭燃烧过程中产生的热量，THR曲线先增大后趋于平稳。10% LPA复合材料的THR比纯木质纤维素低20.5%，这说明APP-ATH双效阻燃剂有效降低了样品的THR。纯木质纤维素的TSP为1.8 m^2，而LPA复合材料的TSP值小于0.4 m^2。与纯木质纤维素相比，LPA复合材料具有更高的初始发烟率。阻燃剂中的磷在较低温度下催化木质纤维素的去乙酰化和有机物及半纤维素分子的降解，加速了可燃挥发物的释放和早期燃烧。然而，在木炭燃烧阶段，TSP增长速率明显降低，这一阶段出现在80 s。在燃烧过程中，O、P等物质发生化学反应，形成R—O—P，使外界氧气的数量明显减少，使外界氧气的渗入更加困难。此外，NH_3（APP分解产生的不可燃气体）、H_2O和CO_2（燃烧产生）混合，稀释了氧气浓度，增强了阻燃性。结果表明，添加APP-ATH双效阻燃剂可有效降低燃烧过程中的烟气排放。Fig.6(d)为纯木质纤维素和LPA复合样品的残炭照片。随着阻燃剂含量的增加，木质纤维素复合材料的炭化层逐渐致密完善。综上所述，APP-ATH双效阻燃剂的协同作用提高了木质纤维素基材料的热稳定性，表现出优良的阻燃效果。

对于ChCl/EG/OA体系，随着APP-ATH双效阻燃剂在LPA复合材料中的含量从0%增加到12%，HRR，THR和TSP值整体呈先下降后上升的趋势。如Fig.7(a)所示，纯木质纤维素的HRR是LPA复合材料的1.7~2.8倍。LPA复合材料的放热双峰均小于354 kW/m^2，阻燃性能良好。结果表明，APP-ATH双效阻燃剂的加入对降低LPA复合材料的HRR有很好的效果，且效果要好于腰果酚体系。如Fig.7(b)所示，由于初始燃烧以火焰燃烧为主，且释放的热量大于后续木炭燃烧过程中产生的热量，THR曲线先增大后趋于平稳。而对于Fig.7(c)，烟产生总量随着APP-ATH含量的增加出现明显的先减少后增加的趋势，原因可能在于木质纤维素中的木质素在DESs处理过程中含量减少，木质素作为粘接剂对无机阻燃剂和木质纤维素之间的黏附效果变差，导致烟雾产生量增加。从Fig.7(d)木质纤维素和LPA复合材料的残炭照片中可以看出，随着阻燃剂含量的增加，木质纤维素复合材料的炭化层在完整性和致密性方面逐渐变好。这是由于APP热解产生的磷酸等酸性物质和ATH分解的氧化铝反应形成的磷酸铝等物质覆盖在炭层上，使炭层更加致密坚固，不容易破裂，同

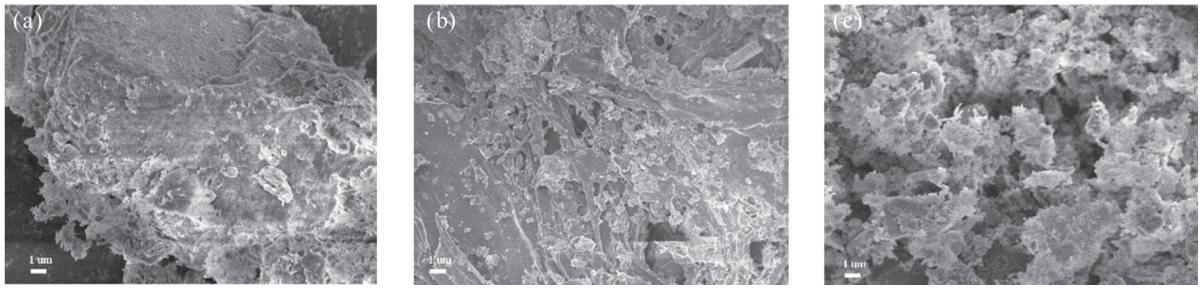


Fig. 8 SEM images of the residue of cone calorimeter test
(a): pure lignocellulose; (b): ChCl/Cardano-10% LPA; (c): ChCl/EG/OA-12% LPA

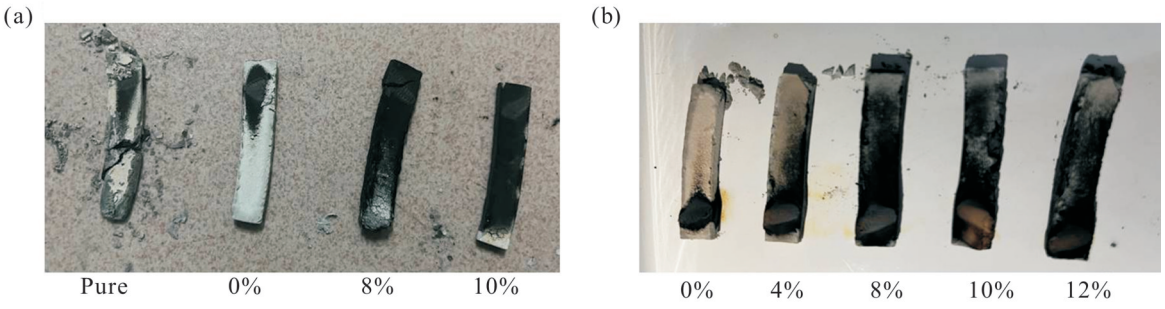


Fig. 9 Photographs of pure lignocellulose and a series of LPA composites buring on an alcohol lamp
(a): ChCl/Cardano system; (b): ChCl/EG/OA system

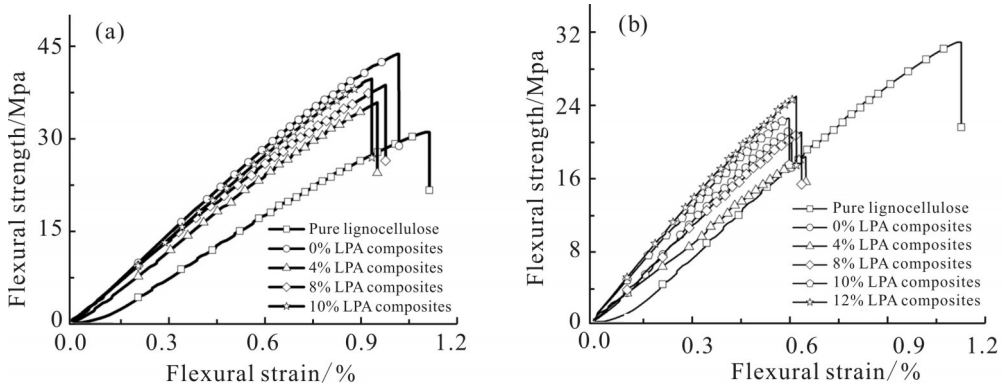


Fig. 10 Flexural strenghth of pure lignocellulose and a series of LPA composites
(a): ChCl/Cardano system; (b): ChCl/EG/OA system

时APP分解产生的气体可使炭层膨胀。APP和ATH的复配，使得气相和凝聚相同时发挥阻燃作用。

从Fig.8中可以观察到，与纯木质纤维素相比，经DESs处理的木质纤维素与阻燃剂复合形成的复合材料具有空洞结构，且(c)图空洞结构要多于(b)图，这可能是结构中含有更多氮元素，在燃烧过程中释放出更多的不可燃气体，从而使残炭结构具有较大的空洞，表现出膨胀型阻燃剂的特性。同时，ChCl/EG/OA体系下脱除的木质素量多，降低了复合材料之间的黏合性。从而在SEM图中，(b)图呈现较为连续的结构，具有一定的结构完整性；(c)图结构较为松散。相比于松散多孔、不太连续的残炭结构，微观致密的残炭结构具有更好的阻燃效果。

为了更加直观地观察LPA复合材料燃烧过程中的变化，对其进行模拟垂直燃烧试验。将复合材料在酒精灯的外焰上放置10 s后，移开观察复合材料的燃烧情况。Fig.9为复合材料燃烧结束的状态。从图中可以看出，在2种体系中，随着阻燃剂含量的增加，复合材料表面的残余碳的致密性提高，从而抑制了复合材料的传热，说明复合材料的阻燃效果变

好。对比2种体系，同等阻燃剂含量的前提下，ChCl/EG/OA体系的阻燃效果要好于ChCl/Cardano体系，这与SEM观察到的复合材料中阻燃剂的黏附量相一致。

2.3 阻燃LPA复合材料的力学性能分析

采用三点弯曲法对木质纤维素复合材料的力学性能进行评价。试样的应力-应变曲线如Fig.9所示。从图中可以看出，当阻燃剂的含量超过0%时，木质纤维素复合材料的弯曲强度随着阻燃剂含量的增加逐渐增大。这源于DESs改性破坏了木质纤维素之间原有的氢键，促进了微/纳米纤维片间氢键网络的形成。木质纤维素之间的远程氢键相互作用增强，进一步提高了微/纳米纤维片的界面键合能力，有利于无机纳米颗粒的吸附。Al^{3+}与木质纤维素的配位导致木质纤维素结构的改善[5]。在ChCl/Cardano体系中，如Fig.10(a)所示，当阻燃剂含量为10%时，弯曲强度达到39.7 MPa，表明增加无机纳米填料的含量可以优化LPA复合材料的结构。但是当复合材料的阻燃剂含量为0%时，复合材料的弯曲强度高达43.7 MPa，原因可能是DESs处理木质纤维改变了木质纤维素原有的结构和木质素作为粘接剂起到粘接作用的共同影响。对于ChCl/EG/OA体系，如Fig.10(b)所示，LPA复合材料的力学性能要低于纯木质纤维素，这是因为该体系内存在草酸，使得体系呈酸性，更有利于木质纤维素中木质素的脱除。而木质素作为粘接剂，对复合材料的粘接起重要作用。LPA复合材料的弯曲强度随着阻燃剂含量的增加出现了如ChCl/Cardano体系相同的变化趋势。同样是由于存在的Al^{3+}与木质纤维素配位改变了其结构。

3 结论

（1）红外光谱和XRD谱图表明，改性后的木质纤维素表面基团种类和结构发生改变，其表面成功负载聚磷酸铵—氢氧化铝（APP-ATH）双效阻燃剂，SEM图得到了验证。

（2）对于阻燃性分析，通过锥形量热仪的测试结果可知，ChCl/EG/OA复合材料优于ChCl/Cardano复合材料优于纯木质纤维素。

（3）力学性能测试结果显示，当阻燃剂的含量超过0%时，木质纤维素复合材料的弯曲强度随阻燃剂含量的增加逐渐增大。对于ChCl/EG/OA体系LPA复合材料的力学性能低于纯木质纤维素，原因是此体系更有利于木质素的脱除，而木质素作为粘接剂，对复合材料的粘接起重要作用。

本文选用不同种类的低共熔溶剂改性处理木质纤维素，进一步负载双效阻燃剂，获得木质纤维素基阻燃复合材料。此方法为木质纤维素的阻燃改性提供了新思路，为生物质的回收利用提供了理论支撑。

参考文献：

[1] 王莹春, 曾超敏, 鹿现哲, 等. 催化剂在木质纤维素液化中应用的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(3): 174-179.
Wang Y C, Zeng C M, Lu X Z, *et al*. Research progress of catalyst application in lignocellulose liquefaction [J]. Polymer Material Science and Engineering, 2017, 33(3): 174-179.

[2] Yang H, Yu B, Xu X, *et al*. Lignin- derived bio- based flame retardants toward high- performance sustainable polymeric materials[J]. Green Chemistry, 2020, 22(7): 2129-2161.

[3] 贾昭炎, 王成成, 曹春晖, 等. 深度共熔溶剂预处理木质纤维素研究进展[J]. 江苏农业科学, 2022, 50(20): 77-85.
Jia Z Y, Wang C C,Cao C H, *et al*. Research progress on pretreatment of lignocellulose by deep eutectic solvent [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2022, 50(20): 77-85.

[4] Chen H. Chemical composition and structure of natural lignocellulose, chen h, editor, biotechnology of lignocellulose: theory and practice[M]. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2014: 25-71.

[5] Wang Y, Xie T, Zhang J, *et al*. Green fabrication of an ionic liquid-activated lignocellulose flame- retardant composite[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 178: 114602.

[6] Taib M N a M, Antov P, Savov V, *et al*. Current progress of biopolymer- based flame retardant[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 205: 110153.

[7] Liu Y, He J, Yang R. Effects of dimethyl methylphosphonate, aluminum hydroxide, ammonium polyphosphate, and expandable graphite on the flame retardancy and thermal properties of polyisocyanurate – polyurethane foams[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54: 5876-5884.

[8] Zhang Q H, Vigier K D, Royer S, *et al*. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41: 7108-7146.

[9] Satlewal A, Agrawal R, Bhagia S, *et al*. Natural deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: Recent developments, challenges and novel opportunities[J]. Biotechnology advances, 2018, 36: 2032-2050.

[10] Hou Y C, Yao C F, Wu W Z. Deep eutectic solvents: green solvents for separation applications[J]. Acta Physico- Chimica Sinica, 2018, 34: 873-885.

[11] Zhang C W, Xia S Q, Ma P S. Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents[J]. Bioresource Technology, 2016, 219: 1-5.

[12] Liu Y, Deak N, Wang Z, *et al*. Tunable and functional deep eutectic solvents for lignocellulose valorization[J]. Nature Communications, 2021, 12: 5424.

[13] Gul W, Khan A, Shakoor A. Impact of hot pressing temperature on medium density fiberboard (MDF) performance[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2017, 2017: 4056360.

[14] Chen Y P, Wang H W, Yao Q F, *et al*. Biomimetic taro leaf-like films decorated on wood surfaces using soft lithography for superparamagnetic and superhydrophobic performance[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52: 7428-7438.

[15] Ciolacu D, Ciolacu F, Popa V I. Amorphous cellulose-structure and characterization[J]. Cellulose Chemistry and Technology, 2011, 45: 13-21.

[16] Shao Z B, Deng C, Tan Y, *et al*. Ammonium polyphosphate chemically- modified with ethanolamine as an efficient intumescent flame retardant for polypropylene[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 13955-13965.

[17] Sun Q, Jiang H X, Zhao J Z, *et al*. Microstructure evolution during the liquid- liquid phase transformation of Al- Bi alloys under the effect of TiC particles[J]. Acta Materialia, 2017, 129: 321-330.

[18] Wang Z, Liu Y, Barta K, *et al*. The effect of acidic ternary deep eutectic solvent treatment on native lignin[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10: 12569-12579.

[19] Wang W, Kong Y, Peng J, *et al*. Probing the mechanism of green solvent solubilization of hemicellulose based on molecular dynamics simulations[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 186: 115159.

[20] Zhu L L, Zhong Z P. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on biomass pyrolysis kinetics[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2020, 37: 1660-1668.

[21] Guo B T, Liu Y Z, Zhang Q, *et al*. Efficient flame-retardant and smoke- suppression properties of Mg- Al- layered double-hydroxide nanostructures on wood substrate[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 23039-23047.

Different Kinds of Deep Eutectic Solvents Modified Lignocellulose to Prepare Flame Retardant Composites

Liping Wei, Xiangyu Li, Yingjun Liu, Aihua Du

(*School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China*)

ABSTRACT: The flammability of lignocellulose poses a great challenge to its application in textile, architecture and decoration. In this paper, two kinds of deep eutectic solvents were used to modify lignocellulose, and then loaded with ammonium polyphosphate-alumina hydroxide (APP-ATH) double effect flame retardant to prepare flame retardant composites. The results show that the modified lignocellulosic surface groups change through FT-IR spectra, and the surface of modified lignocellulosic is rough, and the amount of flame retardant loaded lignocellulose increases with the increase of flame retardant content in SEM images. Through cone calorimeter experiment, compared with pure lignocellulose, the flame retardancy of the LPA（lignocellulose based ammonium polyphosphate/aluminum hydroxide）composites prepared with the modified loaded flame retardants is obvious. The bending strength of choline chloride/cardano system is higher than that of choline chloride/ethylene glycol/ oxalic acid system, and the bending strength of choline chloride/cardano system is higher than that of pure lignocellulose. This will make the application of lignocellulosic flame retardancy more extensive and in-depth.

Keywords: deep eutectic solvents; lignocellulose; flame retardancy; mechanical properties