http://pmse.scu.edu.cn

含P/N/Si木质素基阻燃剂的制备及其阻燃聚乳酸

宋 艳[1]，杨晓涵[1]，林 肯[1]，单雪影[2]，李锦春[1]
（1.常州大学 材料科学与工程学院，江苏 常州 213164；2.常州大学 环境科学与工程学院，江苏 常州 213164）

摘要：以碱木质素（Lig）为原料，3-氨丙基三甲氧基硅烷、4-（二乙氨基）水杨醛和9, 10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物为改性剂，通过三步法成功制备了一种含磷、氮、硅元素的木质素基阻燃剂（FR-Lig）。热失重分析表明，与Lig相比，FR-Lig在空气中具有良好的热稳定性能和成炭能力，其$T_{5\%}$提高了45 ℃，550 ℃时的残留量由1.8%提高到31.6%。然后将FR-Lig用于制备全生物基阻燃聚乳酸复合材料（FR-Lig/PLA），对材料的阻燃性能、热稳定性能、燃烧行为等进行了研究。结果表明，FR-Lig的加入可提高PLA的阻燃性能，当添加量为20%时，LOI值可增加至27.5%，垂直燃烧Ul-94过V-0级；即使质量分数10%的加入，也可使PLA的LOI值增加2个数值，UL-94由无等级提高至V-2级，对应PLA的拉伸强度为41.8 MPa，与纯PLA相比，冲击强度可提升约60%；而且，FR-Lig/PLA材料的热稳定性能、耐火性能和抑烟能力得到了提升。此外，残炭的表征及PLA的热重-红外联用分析表明，气相阻燃和凝聚相阻燃在PLA中共同发挥作用，以后者为主，并提出了可能的阻燃机理。

关键词：碱木质素；生物基阻燃剂；聚乳酸；阻燃性能；热稳定性能
中图分类号：TQ323.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)03-0012-11

随着人们对环境保护和能源问题的持续关注，生物基材料受到了广泛关注[1]1。同时，生物基高分子材料的发展可减少碳排放，有利于“双碳目标”的实现[2]。聚乳酸（PLA）作为一种重要的生物基高分子材料，因具有优异的力学性能、生物降解性、原料来源可再生等特点，已被广泛应用于医用、工程、包装等领域。近年来，随着PLA在电子电器设备、汽车、纺织等领域应用的日益兴起，对其阻燃性能提出了更高的要求[3]。直接添加阻燃剂是提高PLA阻燃性能最简单有效的方法。目前，已有多种阻燃剂成功应用于阻燃聚乳酸[4]，其中P，N，Si等多种阻燃元素的同时存在可发挥协同作用，赋予材料更好的阻燃性能。

木质素是一种具有三维网络结构的天然高分子，富含芳香环结构、脂肪族和芳香族羟基及醌基等活性基团[5]。每年造纸制浆工业都会产生大量含有木质素的副产品，这为木质素的工业化应用提供了有利条件。但在实际应用中，木质素并未得到充分利用，造成了资源的浪费[6]。木质素因独特的结构与组成使其可作为阻燃剂或成炭剂应用于高分子材料来降低材料的可燃性[7]。但木质素直接使用难以满足材料的阻燃要求，通过化学改性向木质素分子链中引入P，N，Si等阻燃元素，可使材料的阻燃性能大幅改善[8]。9, 10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）作为重要的有机磷系阻燃剂中间体，因具有独特的分子结构和较高的阻燃效率备受业界关注。DOPO所含的P—H键可与醛/酮、C=C、C=N等反应生成DOPO基衍生物[9]。DOPO及其衍生物具有低毒的特性，且在燃烧过程中烟和有毒气体的释放量少，在阻燃高分子材料领域具有广阔的应用前景[10]。

基于此，本文以木质素为模板，3-氨丙基三甲氧基硅烷（KH540）、4-(二乙氨基)水杨醛（DEAS）和

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0045
收稿日期：2023-05-22
基金项目：江苏省科技厅产学研联合创新资金资助项目（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

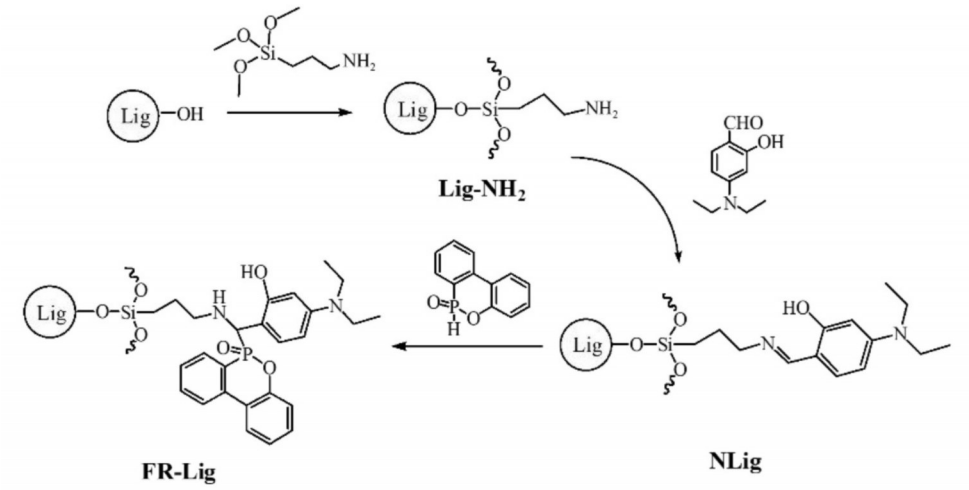


Fig. 1 Synthetic route of lignin-based flame retardant containing phosphorus, nitrogen and silicon element

DOPO为改性剂，通过三步法成功制备了含氮、硅和磷元素的木质素基阻燃剂（FR-Lig）。并通过熔融共混法将FR-Lig引入PLA中，制备了阻燃PLA复合材料，对其阻燃性能、热稳定性能、燃烧行为等进行了研究，并提出了可能的阻燃机理。

1　实验部分

1.2　试剂与仪器

聚乳酸：4032D，美国Nature Work有限公司；碱木质素（Lig）：工业级，济南扬海化工有限公司；37%甲醛溶液、NaOH及甲苯：均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司；KH540（97%）、DEAS（99%）和DOPO：上海阿拉丁生化科技股份有限公司；无水乙醇溶液、N, N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃：均为分析纯，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；万能力学测试机：深圳市新三思材料测试有限公司。

1.2　木质素基阻燃剂的制备

为了提高木质素的反应活性，先通过水热法对其进行羟甲基化处理。通过红外半定量法测得活化木质素羟甲基相对含量提高至0.88[11]。将18.0 g上述活化木质素（Lig-A）分散在装有150 mL甲苯溶液的250 mL三口烧瓶中，超声1 h以获得均匀的分散体。然后，加入36 mL KH540，在强烈机械搅拌下缓慢升温至110 ℃，回流反应16 h；反应结束后冷却至室温，经抽滤后得滤渣，用乙醇洗涤多次得粗产物；并将粗产物置于60 ℃真空烘箱中干燥至恒量，得含氨基木质素（Lig-NH_2）。然后将18.0 g Lig-NH_2分散在含150 mL甲苯的250 mL三口圆底烧瓶中，加入3.8 g DEAS。将上述混合物超声分散60 min，缓慢升温至110 ℃，机械搅拌下回流反应16 h。反应结束后，所得沉淀用乙醇洗涤多次得到粗产物。将上述粗产物置于60 ℃的真空烘箱中干燥至恒量，得到含希夫碱结构的中间体（NLig）。通过X射线光电子能谱分析得到该中间体的氮元素质量分数为5.02%。

将18.0 g NLig、3.5 g DOPO和150 mL无水乙醇加入到装有磁力搅拌和回流装置的250 mL三口圆底烧瓶中，于50 ℃搅拌反应10 h。将混合物冷却并抽滤，用无水乙醇洗涤多次以除去未完全反应的DOPO，真空烘干后得到棕黄色粉末，即为目标产物FR-Lig，放入干燥器中备用。具体合成路线图见Fig.1。

1.3　阻燃聚乳酸的制备

按照Tab.1中的配方称取各组分通过熔融共混制备阻燃聚乳酸。密炼前，配方表中的物料均需干燥24 h。将密炼机温度设为180 ℃，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10 MPa，温度180 ℃的条件下，先热压5 min，再冷压3 min；成型后裁样进行性能测试。

1.4　表征与测试

1.4.1　傅里叶变换红外光谱分析：采用Nicolt Avatar370(is10)傅里叶变换红外光谱仪对样品的结构

进行表征。采用KBr压片法制样。扫描次数16次，分辨率为4 cm^{-1}，扫描范围400～4000 cm^{-1}。

Tab. 1 Formula of flame retardant PLA composites

Samples	*w*(PLA)/%	*w*(Lig)/%	*w*(FR-Lig)/%
PLA0	100		
10Lig/PLA	90	10	
20Lig/PLA	80	20	
10FR-Lig/PLA	90		10
20FR-Lig/PLA	80		20

1.4.2 X射线光电子能谱分析：采用PHI 5000 Versaprobe III X射线光电子能谱仪对样品的元素组成进行分析。

1.4.3 热失重分析：采用美国PerkinElmer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 ℃/min，温度变化范围30~800 ℃，气体流量为20 mL/min，在空气/氮气氛围中分析

1.4.4 阻燃性能测试：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PLA及阻燃PLA的极限氧指数（LOI），样品尺寸为125 mm×6.5 mm×3 mm；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PLA和阻燃PLA的垂直燃烧UL-94等级，样品尺寸为125 mm×12 mm×3 mm。

1.4.5 力学性能测试：按照国标GB/T 1040.2-2006《塑料 拉伸性能的测定》，采用10KN/WDT-10型万能力学测试机测定PLA及阻燃PLA的拉伸强度，样品厚度为2 mm，拉伸速率10 mm/min；按照国标GB/T 1843-2008，采用深圳三思纵横科技公司的PTM1200-B1型悬臂梁冲击试验机测定PLA及阻燃PLA的冲击强度，样品厚度为4 mm，缺口深度为2 mm。

1.4.6 燃烧行为分析：采用英国Fire Testing Technology公司的Ftt icone mini型锥形量热仪进行测试。样品尺寸为100 mm×100 mm×3 mm，辐射功率为35 kW。

1.4.7 扫描电子显微镜分析：采用JSM-IT100型SEM（日本电子株式会社）对阻燃PLA力学冲击实验后的截面及其锥形量热仪测试后的残炭进行观察，试样均进行了喷金处理，加速电压为15 kV。

1.4.8 拉曼光谱分析：采用美国赛默飞世尔公司的DXR3型拉曼光谱仪对残炭的石墨化程度进行分析。

2 结果与讨论

2.1 木质素基阻燃剂的结构与组成

Lig和FR-Lig的红外谱图见Fig.2。Lig在1512 cm^{-1}处为苯环骨架上C=C伸缩振动特征吸收峰，在3436 cm^{-1}处和1701 cm^{-1}处分别出现了羟基和羰基的特征吸收峰，在2835~2970 cm^{-1}和1459~1599 cm^{-1}分别出现了—CH_3，—CH_2—的特征吸收峰。FR-Lig除了出现Lig的主要特征吸收峰之外，在1235 cm^{-1}和757 cm^{-1}均出现了新的特征吸收峰，分别对应于P=O键和P—O—Ph键的振动；在1455 cm^{-1}处出现了P—Ph键的特征吸收峰。此外，在1631 cm^{-1}和3429 cm^{-1}附近分别出现了尖峰，这可能是N—H键的变形振动吸收峰和N—H键的伸缩振动吸收峰与原木质素峰重叠导致。可见，成功制备了木质素基阻燃剂。

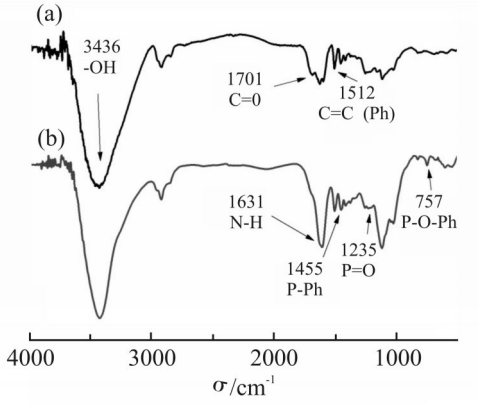


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) Lig and (b) FR-Lig

为了进一步确认木质素基阻燃剂的成功制备，通过XPS对其元素组成进行了表征，结果如Fig.3所示，元素对应含量见Tab.2。结果发现，Lig中除了含有C，O元素外，还存在少量的N元素，原因可能是木质素在工业提取过程中有少量的N元素残留[12]；而FR-Lig除了N元素含量显著增多外，还出现了Si元素和P元素。此外，Fig.3(b)中位于284.8 eV处的谱带是来自脂肪族和芳香族结构中的C—C键，286.0 eV处的谱带则来自硅烷偶联剂中的C—O键以及DOPO中的C—O—P键；Fig.3(c)为FR-Lig的N1s谱

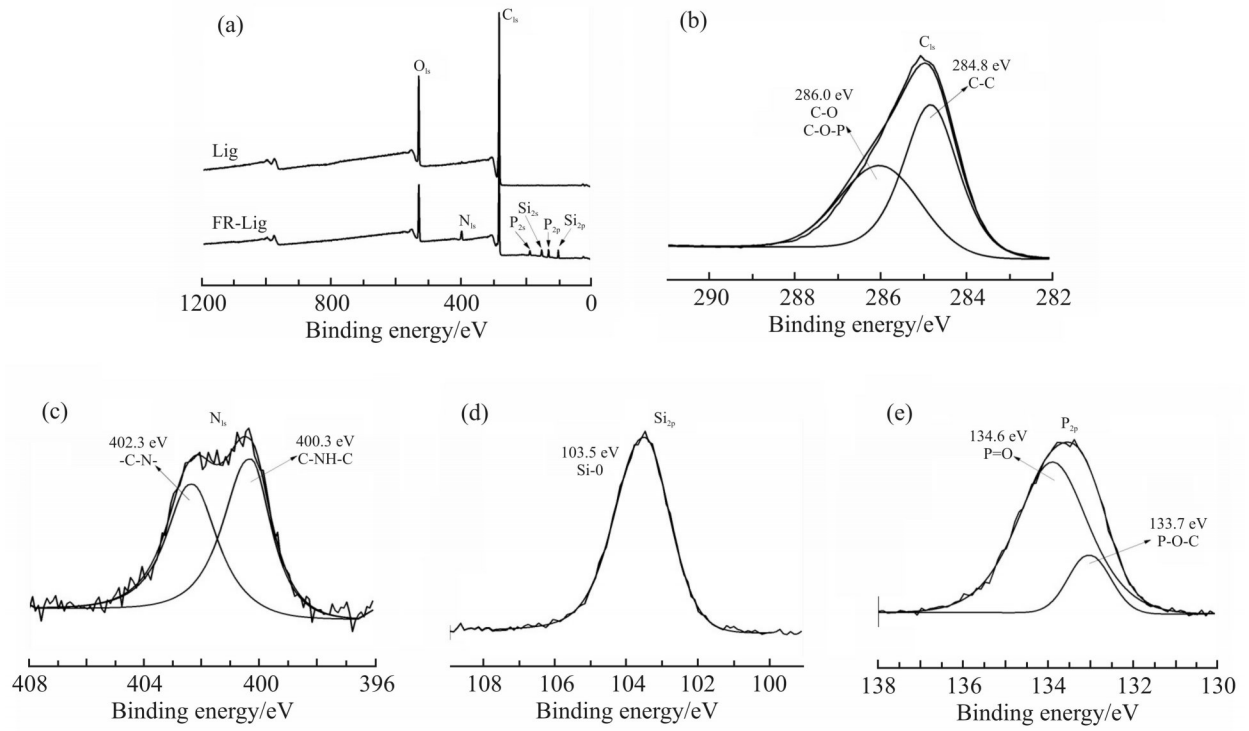


Fig. 3 XPS survey scan spectra (a) of Lig and FR-Lig; high-resolution spectra of (b) C1s, (c) N1s, (d) Si2p and (e) P2p regions of FR-Lig

Tab. 2 Atomic fraction of FR-Lig from XPS analysis

Sample	C1s/%	O1s/%	N1s/%	Si2p/%	P2p/%
Lig	80.85	18.02	1.13		
FR-Lig	69.91	16.99	5.07	4.66	3.37

图，在400.3 eV处和402.3 eV处分别对应于C—NH—C键和—C—N—键；Fig.3(d)的Si2p的谱图在103.5 eV处出现了1个单峰，该峰归属于KH540中的Si—O键；位于133.7 eV处和134.6 eV处的P2p键则来源于DOPO中的P—O—C键和P=O键[13]。基于上述分析可以再次确认FR-Lig的成功合成。

2.2　木质素基阻燃剂的热稳定性能

Lig和FR-Lig在空气气氛中的TG曲线与DTG曲线见Fig.4，主要热失重参数见Tab.3。Lig的降解过程存在2个主要阶段，分别为200~400 ℃和400~600 ℃，在550 ℃几乎燃烧完全，残留量仅为1.8%。与Lig相比，FR-Lig降解阶段类似，但T_{max1}和T_{max2}均大幅提高；同时FR-Lig的$T_{5\%}$提升了26 ℃，且在550 ℃时的残留量可达31.6%，这说明P，N，Si等阻燃元素的引入能够显著提升木质素的热稳定性能和成炭能力。原因可能是在较高温度时FR-Lig中的P—O键断裂，受热分解所产生的磷酸和偏磷酸等加速酯化，促进成炭，从而赋予其更高的热稳定性能和成炭能力。可见，FR-Lig有望作为阻燃剂用于制备阻燃高分子材料。

2.3　阻燃聚乳酸的阻燃性能

通过LOI和垂直燃烧UL-94等级研究了FR-Lig对PLA阻燃性能的影响，结果见Tab.4。纯PLA（PLA0）的LOI值为21.0%，垂直燃烧UL-94无等级，并伴有严重的熔滴现象。FR-Lig的加入可显著提高PLA的阻燃性能，添加量为10% 就可使10FR-Lig/PLA垂直燃烧UL-94达到V-2级，LOI值提高至23.0%；随FR-Lig的继续加入，20FR-Lig/PLA可过V-0级，同时LOI值达到27.5%，明显优于同等条件下含Lig的PLA。原因可能是FR-Lig在材料燃烧过程中可在材料表面形成致密炭层，该炭层起到隔热、隔氧等作用，防止底层基材持续燃烧，最终提高了材料的

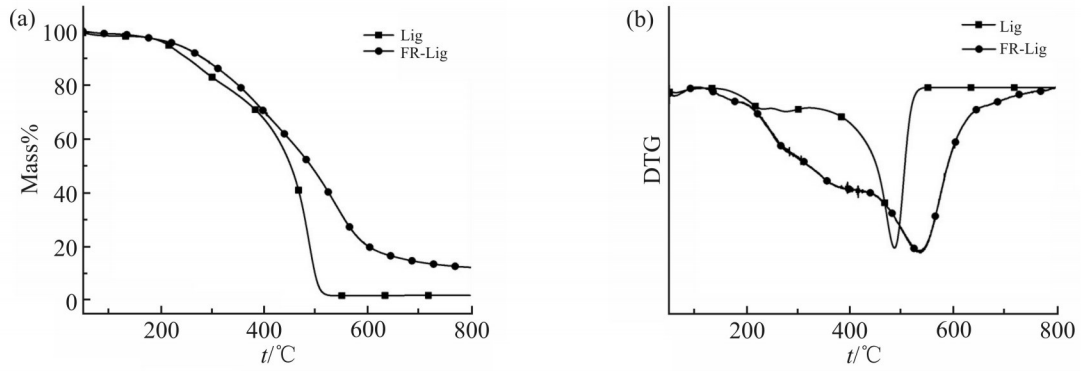


Fig. 4 (a)TG and (b)DTG curves of Lig and FR-Lig in air atmosphere

Tab. 3 TG data of Lig and FR-Lig in air atmosphere

Samples	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃		Residue at 550 ℃/%
		T_{max1}	T_{max2}	
Lig	211	274	478	1.8
FR-Lig	237	371	533	31.6

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

Samples	LOI/%	Vertical burning UL-94				
		t_1/s	t_2/s	Dripping	Ignition of the cotton	Rating
PLA0	21.0	>60		yes	yes	NR
10Lig/PLA	21.5	30.4	25.3	yes	yes	NR
20Lig/PLA	22.0	24.5	10.3	yes	yes	NR
10FR-Lig/PLA	23.0	12.8	0	yes	yes	V-2
20FR-Lig/PLA	27.5	8.6	1.9	yes	no	V-0

Tab. 5 Mechanical properties of pure PLA and flame retardant PLA

Samples	Tensile strength/MPa	Impact strength/(kJ·m^{-2})	Elongation at break/%
PLA0	62.6±1.1	1.99±0.20	16.6±1.3
10Lig/PLA	29.7±2.2	2.25±0.35	1.3±0.3
20Lig/PLA	15.0±1.0	2.04±0.38	1.1±0.1
10FR-Lig/PLA	41.8±3.0	3.17±0.55	3.7±0.4
20FR-Lig/PLA	21.6±2.6	2.76±0.23	2.8±0.3

阻燃性能。

2.4 阻燃聚乳酸的力学性能

为了探究FR-Lig的加入对PLA力学性能的影响，对含有不同FR-Lig添加量的PLA的力学性能进行了研究，结果见Tab.5。与纯PLA相比，阻燃剂的加入均使PLA的拉伸强度和断裂伸长率降低，且随着添加量的增加，降低幅度增大；而冲击强度有所改善，10FR-Lig/PLA的冲击强度比纯PLA高出约60%，这与文献报道相一致[14]。同时与10Lig/PLA相比，10FR-Lig/PLA的拉伸强度由29.7 MPa提升至41.8 MPa，冲击强度也由2.25 kJ/m^{2}提升至3.17 kJ/m^2。原因可能是FR-Lig中疏水基团与结构的引入增

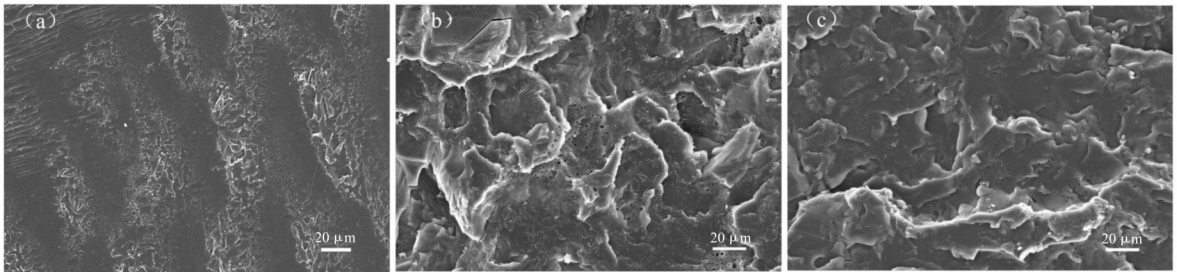


Fig. 5 SEM images for impact fractured cross section of (a) PLA0, (b) 10Lig/PLA and (c) 10FR-Lig/PLA

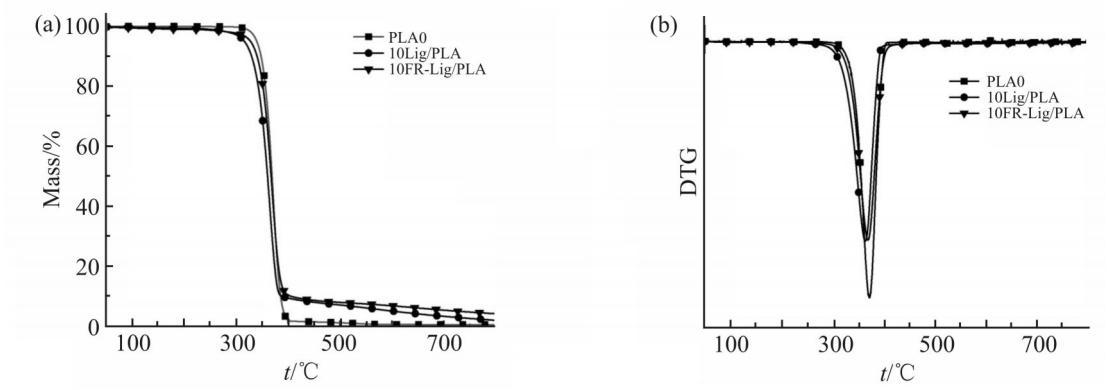


Fig. 6 (a) TG and (b) DTG curves of PLA and flame retardant PLA in N_2

加了阻燃剂与基体材料之间的界面相容性和分散性，从而改善了阻燃PLA材料的力学性能。然而，当阻燃剂的质量分数为20%时，力学性能明显低于10%添加量的阻燃PLA体系。基于上述分析结果，后面选择阻燃剂10%添加量的PLA作为主要研究对象，对其燃烧行为进行了详细研究。

为了进一步分析10%阻燃剂的加入对体系在基体材料中分散性和相容性的影响，通过SEM观察其冲击后样品截面的微观结构。由Fig.5可知，纯PLA冲击后的截面十分光滑，表现出了脆性断裂的特征，加入阻燃剂之后，10Lig/PLA和10FR-Lig/PLA冲击后的截面均表现出十分清晰且粗糙的界面，表明存在着韧性断裂[15]。而10Lig/PLA体系中，虽然Lig和PLA之间的界面不太清晰，但其截面的断裂沟壑明显，并伴有一些小孔洞，原因可能是Lig与PLA基体材料的相容性较差，存在团聚现象。此外，FR-Lig/PLA较10Lig/PLA的截面更加光滑整齐，界面的断裂痕迹变得模糊，界面的孔洞消失，团聚现象有所缓解。可见，FR-Lig与PLA的相容性更好，且能有效分散在PLA中，增强了阻燃剂与基体材料之间的作用力，从而增强了阻燃PLA材料的力学性能。

2.5　阻燃聚乳酸的热稳定性能

材料的热稳定性能是影响其阻燃性能的重要因素之一。基于上述研究结果，选择阻燃剂添加量为10%的阻燃PLA体系，对其热稳定性能进行了研究。纯PLA和阻燃PLA在氮气气氛中的TG曲线和DTG曲线如Fig.6所示，主要结果见Tab.6。纯PLA的$T_{5\%}$为340.7 ℃，在400 ℃几乎全部降解，在550 ℃的残留量为0.9%。而阻燃PLA的$T_{5\%}$均有所下降，这可能是因为阻燃剂会先于基体树脂分解并在基体材料表面形成致密炭层，从而隔绝热量和氧气，达到保护基体材料的效果。与10Lig/PLA相比，10FR-Lig/PLA的$T_{5\%}$和高温残留量均有提升，这表明，P，N，Si等阻燃元素的引入可以使木质素基阻燃剂在PLA中具备更高的热稳定性能。

2.6　阻燃聚乳酸的燃烧行为

锥形量热测试（CCTs）一般用于评估材料的燃烧行为和阻燃效率，因此采用CCTs研究了纯PLA和阻燃PLA材料的燃烧性能。Fig.7为纯PLA和阻燃PLA材料的热释放速率（HRR）和总释放热（THR）随时间变化的曲线，点火时间（TTI）、热释放速率峰值（pHRR）、THR和总烟释放量（TSP）等重要参数见

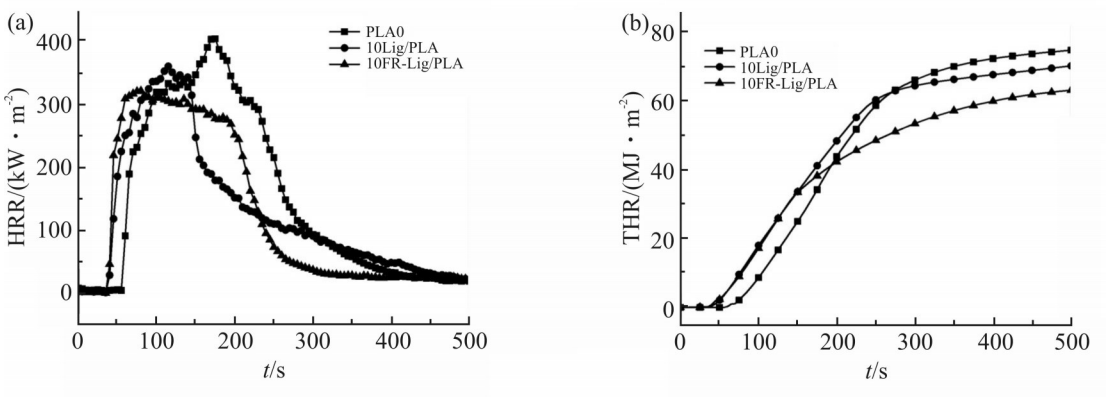


Fig. 7 (a)HRR and (b) THR curves of pure PLA and flame retardant PLA

Tab. 6 TG data of PLA and flame retardant PLA in N_2

Samples	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃	Residue at 550 ℃/%
PLA0	340.7	371.7	0.9
10Lig/PLA	317.7	362.3	6.3
10FR-Lig/PLA	329.5	369.8	7.6

Tab. 7 Cone calorimetry testing data of pure PLA and flame retardant PLA

Samples	TTI/s	pHRR/(kW·m^{-2})	THR/(MJ·m^{-2})	TSP/m^2	Residual/%
PLA0	62	404.1	75.8	0.13	2.29
10Lig/PLA	43	360.3	71.5	6.02	3.82
10FR-Lig/PLA	40	321.4	63.7	3.00	6.68

Tab.7。纯PLA的TTI为62 s，阻燃剂的加入缩短了点火时间，原因可能是阻燃剂受热会先于PLA树脂分解，FR-Lig中引入的阻燃元素也会在材料持续受热过程中加速体系的热降解过程，使其TTI值最低。

由Fig.7(a)和Fig.7(b)可知，纯PLA具有较高的pHRR和THR，阻燃剂的加入可有效降低上述参数。与纯PLA比，10FR-Lig/PLA的pHRR和THR值分别降低了82.7 kW/m^{2}和12.1 kW/m^2，且明显优于10Lig/PLA。由Tab.7可知，纯PLA的TSP仅为0.13 m^2，而阻燃PLA的TSP较高，这是因为PLA树脂燃烧充分，几乎没有烟雾产生；而加入阻燃剂后，阻燃剂在燃烧过程中提前分解并抑制基体树脂的燃烧，从而使材料燃烧不完全，产生大量的挥发性物质和烟雾[16]。10FR-Lig/PLA的TSP较10Lig/PLA明显减少，降低了50.2%。

高温残留量在反映阻燃高分子材料燃烧过程中的烟雾性能和炭化效果方面起着重要作用。纯PLA在燃烧结束后的残留量仅为2.29%，虽然TTI较长，一旦点燃，则燃烧十分迅速，且几乎完全燃烧。而10FR-Lig/PLA和10Lig/PLA的残留量均有所提高，且前者的残留量高于后者，原因可能是木质素基阻燃剂中阻燃元素的协同作用促进材料成炭，达到更好的隔绝热量的效果。

2.7 阻燃机理

2.7.1 凝聚相分析：纯PLA和阻燃PLA高分子材料在CCTs后残炭的数码照片见Fig.8(a~c)。纯PLA几乎没有任何残留物，而10Lig/PLA则有大量白灰覆盖在炭渣表面，可能是Lig中无机物质的分解导致，所形成的残炭不完整且结构松散。而10FR-Lig/PLA则具有完整且致密的炭层，虽然表面含有少量灰分，但形成的炭层能够作为有效屏障隔绝火焰和热量的传递和释放。残炭的扫描电子显微镜照片(见Fig.8

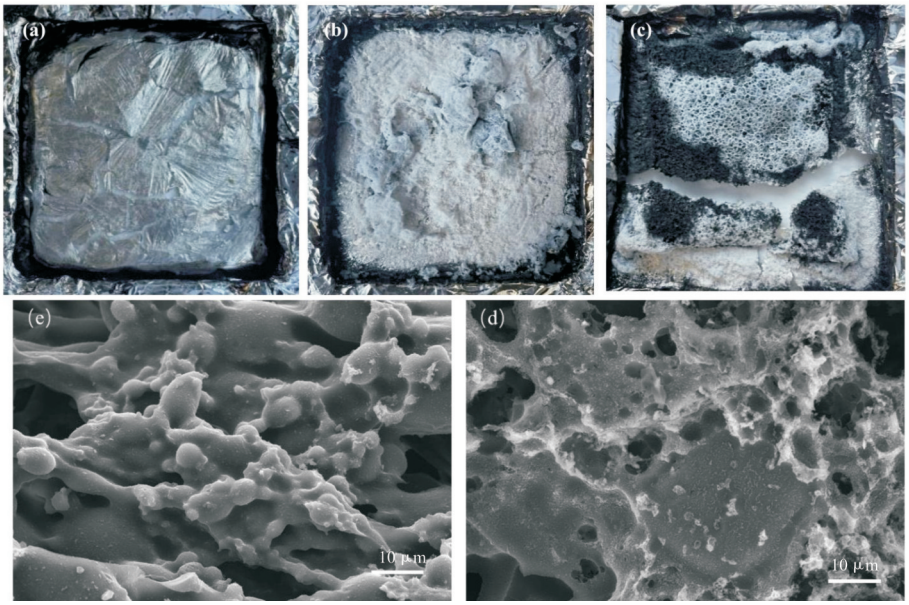


Fig. 8 Digital photos of (a) PLA0, (b) 10Lig/PLA, and(c) 10FR-Lig/PLA; SEM images of the internal carbon residue of (d) 10Lig/PLA and (e) 10FR-Lig/PLA after CCTs test

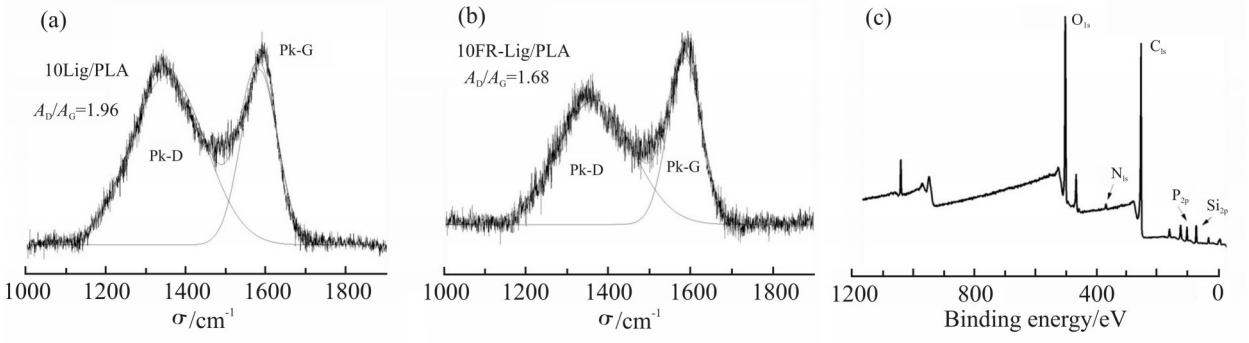


Fig. 9 Raman spectra of residual char of (a) 10Lig/PLA and (b) 10FR-Lig/PLA; (c) XPS spectrum of residual char of 10FR-Lig/PLA

(d~e))显示，10Lig/PLA的炭层存在大小不一的孔洞，而10FR-Lig/PLA的则呈现出完整、致密且连续的炭层结构，为其良好的阻燃性能提供了有力证据。

拉曼光谱可以用来表征炭层质量和石墨化结构程度[17]，通过拉曼光谱中D峰与G峰的峰面积之比（A_D/A_G）表征残炭的石墨化程度，比值越低则残炭的石墨化程度越高。如Fig.9(a~b)所示，10Lig/PLA和10FR-Lig/PLA的A_D/A_G值分别为1.96和1.68，后者残炭的石墨化程度更高，热稳定性更好。10FR-Lig/PLA的XPS谱图(Fig.9(c))进一步证实了FR-Lig中P，Si等元素的存在对形成有效且致密的炭层起着至关重要的作用。

2.7.2 气相分析：通过TG-FTIR对样品热降解过程中所释放的可挥发气体进行了分析，不同分解温度下的TG-FTIR谱图和三维谱图见Fig.10。与PLA0相比，2种阻燃PLA热降解所释放的气体总量显著降低，表现出良好的抑烟雾效果。由等温分解曲线可得，PLA0具有以下特征吸收峰，2600~3000 cm^{-1} C—H（烷烃）、2200~2400 cm^{-1} CO_2、2113 cm^{-1} CO、1762 cm^{-1} C=O、1100~1300 cm^{-1}酯基。尽管2种阻燃PLA也存在着相同的特征吸收峰，但强度明显减弱，证明阻燃剂的加入可抑制样品在降解过程中产生的可挥发性气体[18]。此外，Fig. 10(b_1)中，10Lig/PLA在1100~1300 cm^{-1}范围内的特征峰强度增强，这可能是由木质素的分解所导致。而10FR-Lig/PLA分别在1258 cm^{-1}和933 cm^{-1}处出现了新的特征吸收峰，对应于挥发物中的P=O基团和NH_3，这是由FR-Lig的热降解产生。可见，FR-Lig在燃烧过程中可以分解产

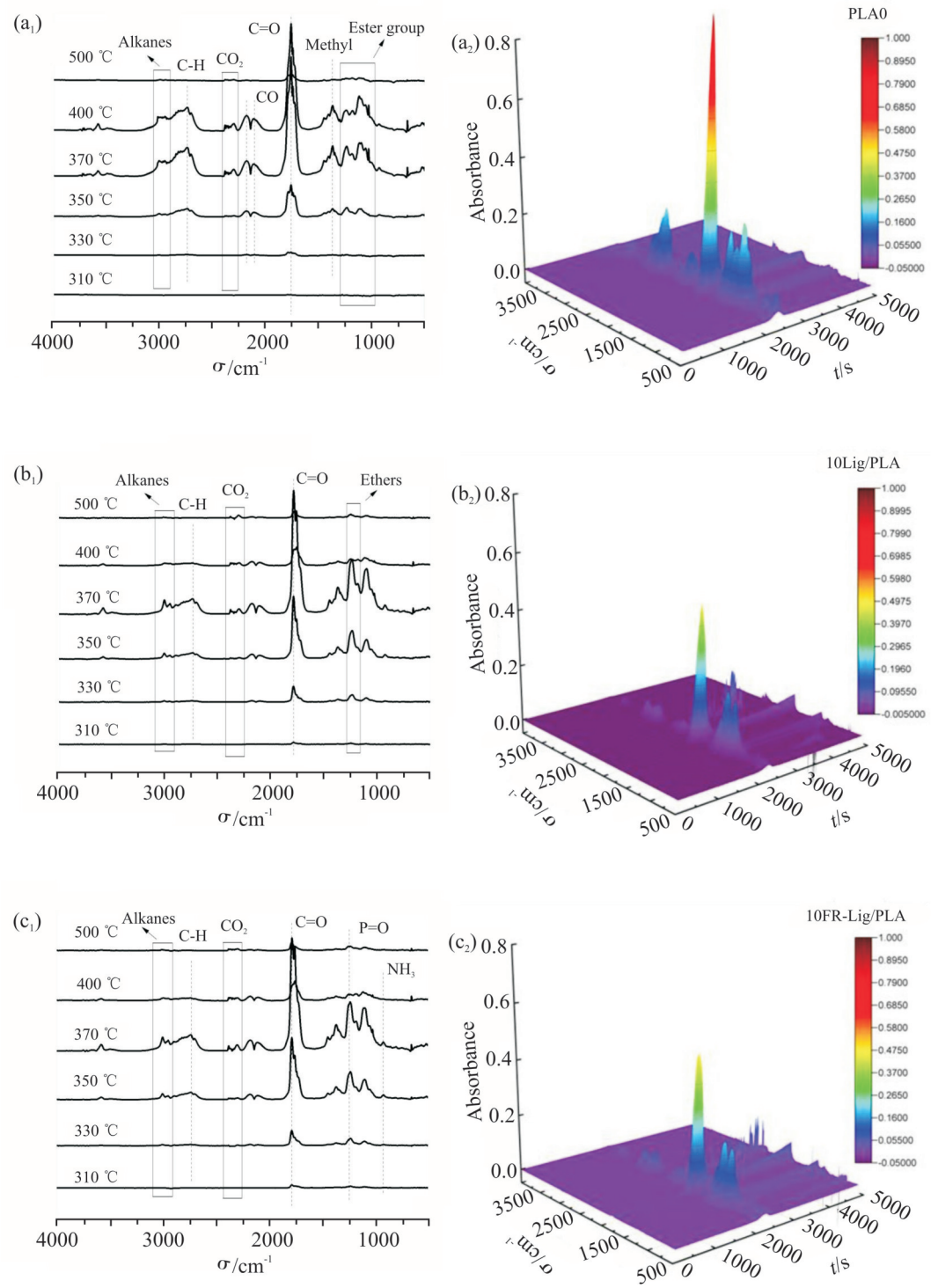


Fig. 10 TG-FTIR spectra of (a_1,a_2) PLA0, (b_1,b_2) 10Lig/PLA, and (c_1,c_2) 10FR-Lig/PLA at different decomposition temperatures

生PO·自由基及NH_3等不可燃气体来阻止样品的燃烧，在气相中发挥了一定的阻燃作用。

2.7.3 阻燃机理的提出：基于上述分析结果，FR-Lig/PLA在气相和凝聚相中都发挥了阻燃作用（Fig.11）。一方面，FR-Lig中的磷杂菲结构受热降解后产生的偏磷酸（HPO_3）、磷酸（H_3PO_4）等衍生物，具有强脱水能力，可促进材料的炭化，并在燃烧过程中形成具有P—O—C结构的富磷交联产物；而且FR-Lig中的阻燃元素能够发挥协同作用，促进形成连续且致密的炭层，从而达到保护基体材料的目的；

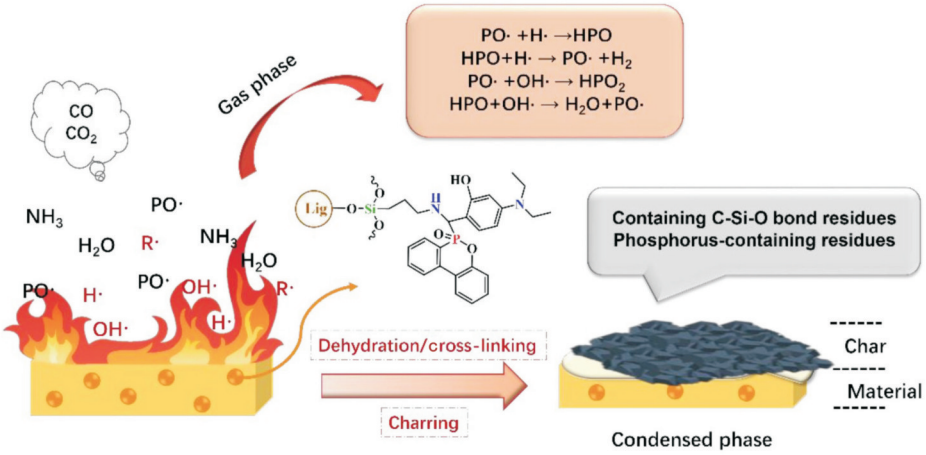


Fig. 11 Possible mechanism of FR-Lig/PLA composite

同时，FR-Lig和PLA中的活性羟基在分解过程中发生反应，也可促进成炭，减少可燃性挥发性气体的释放。另一方面，FR-Lig分解还会产生含磷自由基、NH_3、水蒸气等不燃气体，它们可当作小分子自由基猝灭剂，在燃烧的过程中捕获游离的自由基（H•，OH•，R•等）；这些不燃气体还可进一步稀释氧气和降低热量，发挥气相阻燃的作用。因此，FR-Lig作为一种生物基阻燃剂，在气相和凝聚相中均能对PLA发挥阻燃作用。

3　结论

本文以碱木质素为主要原料，通过三步法成功制备了一种含磷、氮、硅元素的木质素基阻燃剂（FR-Lig），该阻燃剂具有良好的热稳定性能和成炭能力；并将FR-Lig作为阻燃剂用于制备阻燃PLA复合材料（FR-Lig/PLA）。通过材料性能研究发现，FR-Lig的加入可有效提高PLA的阻燃性能和热稳定性能，且抑烟能力增强，并可改善PLA的韧性；残炭和气相组成的分析得出，FR-Lig/PLA存在着气相阻燃和凝聚相阻燃的作用，其中凝聚相阻燃占主导，并在此基础上提出了可能的阻燃机理。可见，FR-Lig作为一种生物基阻燃剂，为实现全生物基阻燃聚乳酸提供了一种新思路。

参考文献：

[1] Yang H, Yu B, Xu X, *et al*. Lignin-derived bio-based flame retardants toward high-performance sustainable polymeric materials [J]. Green Chemistry,2022, 22: 2129-2161.

[2] Song X, Song F, Ding X M, *et al*. Construction of bio-based ramie fabric/epoxy resin composites with high flame retardant and mechanical performances[J]. Industrial Crops & Products, 2023, 194: 116281.

[3] Zhang X L, Yang Y B, Li M T, *et al*. Modified β-cyclodextrin microspheres towards the application in intumescent fire resistance and smoke-suppressing of bio-based poly(L-lactic acid)[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 234 : 123666.

[4] Thakur V K, Thakur M K, Raghavan P, *et al*. Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: a review[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2014, 2: 1072-1092.

[5] Kumar A, Kumar A, Kumar J, *et al*. Catalytic pyrolysis of soda lignin over zeolites using pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry[J]. Bioresource Technology, 2019, 291: 121822.

[6] Pandey M P, Kim C S. Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods[J]. Chemical Engineering and Technology, 2011, 34: 29-41.

[7] Gregorová A, Košíková B, Moravčík R. Stabilization effect of lignin in natural rubber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 229-233.

[8] Xu Y, Qiu Y, Yan C, *et al*. A novel and multifunctional flame retardant nucleating agent towards superior fire safety and crystallization properties for biodegradable poly (lactic acid)[J]. Advanced Powder Technology, 2021, 32: 4210-4221.

[9] Xu M J, Xu G R, Leng Y, *et al*. Synthesis of a novel flame retardant based on cyclotriphosphazene and DOPO groups and its application in epoxy resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 123: 105-114.

[10] Wang Y, Zhang Y, Liu B, *et al*. A novel phosphorus-containing lignin-based flame retardant and its application in polyurethane [J]. Composites Communications, 2020, 21:100382.

[11] 杨晓涵, 宋艳, 林肯,等. 木质素基成炭剂的制备及在膨胀阻燃聚丙烯的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(12): 39-46.
Yang X H, Song Y, Lin K, *et al*. Preparation of lignin-based char-forming agent and its application in intumescent flame retardant polypropylene[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(12): 39-46.

[12] Solihat N N, Hidayat A F, Taib M N, *et al*. Recent developments in flame- retardant lignin- based biocomposite: manufacturing, and characterization[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2022, 30: 4517-4537.

[13] Abdalrhem H A O, Pan Y, Gu H, *et al*. Synthesis of DOPO-based phosphorus- nitrogen containing hyperbranched flame retardant and its effective application for poly(ethylene terephthalate) via synergistic effect[J]. Polymers, 2023, 15: 662.

[14] 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 polymer[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(10):40-43.

[15] Yang R, Gu G, Tang C, *et al*. Super-tough and flame-retardant poly(lactic acid) materials using a phosphorus-containing malic acid-based copolyester by reactive blending[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 198: 109889.

[16] Huang H, Dong D, Li W, *et al*. Synergistic effect of MXene on the flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant biodegradable poly(lactic acid) composites[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28: 1981-1993.

[17] Feng C, Liang M, Zhang Y, *et al*. Synergistic effect of lanthanum oxide on the flame retardant properties and mechanism of an intumescent flame retardant PLA composites[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 122: 241-248.

[18] Sun Y, Yuan B, Shang S, *et al.* Surface modification of ammonium polyphosphate by supramolecular assembly for enhancing fire safety properties of polypropylene[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 181: 107588.

Lignin-Based Flame Retardants Containing Phosphorus, Nitrogen and Silicon Elements for Flame Retardant Polylactic Acid

Yan Song[1], Xiaohan Yang[1], Ken Lin[1], Xueying Shan[2], Jinchun Li[1]

(1.*School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;*
2. School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Jiangsu 213164, China)

ABSTRACT: Lignin-based flame retardant (FR-Lig) containing phosphorus, nitrogen and silicon elements was successfully prepared through alkali lignin (Lig) with 3-aminopropyl trimethoxysilane, 4-(diethylamino) salicylaldehyde and 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphorophenanthrene-10-oxide as modifiers by a three-step process. TGA results of FR-Lig show that compared with Lig, FR-Lig presents good thermal stability and charring ability in air, with $T_{5\%}$ increased by 45 ℃, and the residual at 550 ℃ enhanced from 1.8% to 31.6%. FR-Lig was used to prepare fully bio-based flame retardant polylactic acid composites (FR-Lig/PLA), and the properties of FR-Lig/PLA were investigated in detail. It suggest that with the addditon of FR-Lig, the flame retardancy of PLA is improved. And with 20% FR-Lig loading amoun, the LOI value of PLA is increased to 27.5%, and the vertical combustion UL-94 passes V-0 level. Even if 10% FR-Lig can increase LOI of PLA by 2 values accompanied with UL-94 improving from no grade to V-2 grade; and the tensile strength of PLA reaches 41.8 MPa, and impact strength is increased by about 60% compared with pure PLA. Moreover, the thermal stability, fire resistance, and smoke suppression capabilities of PLA with 10% FR-LIg are enhanced. The analysis results of residual char and TG-IR for PLA show that both gas-phase flame retardancy and condensed phase flame retardancy work in PLA, in which the laterr plays a dominant role, and a possible flame retardant mechanism was proposed.

Keywords: alkali lignin; biobased flame retardants; polylactic acid; flame retardancy; thermal stability