

木质素基阻燃剂改性聚氨酯保温材料的制备及性能

吴玉涛 王冰冰 田飞宇 陈秀兰 朱春锋 徐信武

Preparation and properties of lignin-based flame retardant-modified polyurethane insulation materials

WU Yutao, WANG Bingbing, TIAN Feiyu, CHEN Xiulan, ZHU Chunfeng, XU Xinwu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240416.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

有机蒙脱土协同含磷木质素基成炭剂阻燃聚乳酸

Synergistic effect of organic montmorillonite and lignin-based charring agent with phosphorus on flame retardant poly(lactic acid)

复合材料学报. 2019, 36(1): 60–68 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180428.003>

基于微胶囊化聚磷酸铵和微胶囊化膨胀石墨的阻燃硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能

Preparation and properties of flame retardant rigid polyurethane foam composites based on microencapsulated ammonium polyphosphate and microencapsulated expanded graphite

复合材料学报. 2021, 38(5): 1387–1397 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200727.003>

水菱镁石-Mg(OH)₂协同聚乙烯阻燃复合材料的性能与分解行为

Performance and decomposition behavior of hydromagnesite-Mg(OH)₂ synergistic polyethylene flame retardant composites

复合材料学报. 2017, 34(12): 2674–2680 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170320.001>

木质素-木粉/高密度聚乙烯复合材料的制备及阻燃性能

Preparation and flame retardancy of lignin-wood flour/high density polyethylene composites

复合材料学报. 2020, 37(3): 530–538 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190620.002>

木质素基金属纳米粒子复合材料的制备及其应用研究进展

Research progress of preparation and application of lignin-based metal nanoparticles composites

复合材料学报. 2020, 37(11): 2657–2673 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200714.001>

单层和双层包覆ZnSnO₃微胶囊对PVC膜阻燃及抑烟性能影响

Effect of single- and double-layer encapsulated ZnSnO₃ on flame retardancy and smoke suppression properties of poly(vinyl chloride) membrane composites

复合材料学报. 2017, 34(3): 522–529 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161202.007>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

木质素基阻燃剂改性聚氨酯保温材料的制备及性能



分享本文

吴玉涛¹, 王冰冰¹, 田飞宇¹, 陈秀兰², 朱春锋¹, 徐信武^{*1}

(1. 南京林业大学 材料科学与工程学院, 林业资源高效利用协同创新中心, 南京 210037; 2. 大亚人造板集团有限公司, 丹阳 212300)

摘要: 建筑保温材料的阻燃抑烟性能事关消防安全。本文基于聚磷酸铵 (APP), 针对其界面相容性和抑烟性能差的问题, 利用碱木素 (AL)、双 (4-异氰酸酯基苯基) 甲烷 (MDI), 制备了核壳结构的膨胀型阻燃剂 APP@AL (APP : MDI : AL 质量比为 9 : 2 : 1), 并应用于硬质聚氨酯 (RPU) 泡沫保温材料的阻燃处理 (添加量 25wt%)。通过 SEM-EDS、XPS、FTIR 等方法分析 APP@AL 的结构及组成, 采用锥形量热仪 (CONE)、热重 (TG) 等仪器分析了阻燃抑烟性能。结果表明, APP@AL 与 RPU 泡沫基体具有良好的界面相容性。与添加 APP 的 RPU 泡沫复合材料相比, APP@AL 改性 RPU 泡沫复合材料的抗压强度显著提高 (达 31.8%), 导热系数降低 (7.0%); 此外, CONE 测试表明, 平均放热速率和总放热量分别降低 27.2% 和 24.4%, 同时抑烟性能显著增强 (总产烟量减少 47.6%, 总 CO 产量降低 57.0%)。TG 分析表明, APP@AL 阻燃剂的热稳定性明显高于 APP, 且更有助于构建稳定的残炭层。综上, 木质素基膨胀型阻燃剂对 RPU 泡沫保温材料具备优异的阻燃抑烟作用。

关键词: 保温材料; 硬质聚氨酯泡沫; 木质素基阻燃剂; 核壳结构; 抑烟性能; 协同阻燃

中图分类号: TQ328.2; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)01-0221-14

Preparation and properties of lignin-based flame retardant-modified polyurethane insulation materials

WU Yutao¹, WANG Bingbing¹, TIAN Feiyu¹, CHEN Xiulan², ZHU Chunfeng¹, XU Xinwu^{*1}

(1. School of Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. Dare Wood-Based Panels Group Co., Ltd., Danyang 212300, China)

Abstract: The fire retardant and smoke suppression performance of thermal insulation materials are crucial factors in ensuring building fire safety. In this study, based on ammonium polyphosphate (APP), a intumescent flame-retardant APP@AL (Mass ratio APP : MDI : AL=9 : 2 : 1) with core-shell structure was prepared by utilizing alkali lignin (AL) and bis(4-isocyanatophenyl) methane (MDI) for its poor interfacial compatibility and smoke suppression performance, and applied to the flame-retardant treatment of rigid polyurethane (RPU) thermal insulation materials (25wt% addition). The structure and composition of APP@AL were analyzed by SEM-EDS, XPS and FTIR, and the flame retardant and smoke suppression properties were analyzed by CONE and TG instruments. The results show that APP@AL has excellent interfacial compatibility with the RPU matrix. The compressive strength of the APP@AL-modified RPU foam is significantly increased (up to 31.8%) compared with the APP-added RPU foam and the thermal conductivity is reduced (7.0%). CONE test show that mean heat release rate and total heat release

收稿日期: 2024-02-26; 修回日期: 2024-03-19; 录用日期: 2024-03-30; 网络首发时间: 2024-04-19 07:15:09

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240416.001>

基金项目: 江苏省科研与实践创新计划项目 (KYCX23_1183)

Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province (KYCX23_1183)

通信作者: 徐信武, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为木质复合材料 E-mail: xucarpenter@njfu.edu.cn

引用格式: 吴玉涛, 王冰冰, 田飞宇, 等. 木质素基阻燃剂改性聚氨酯保温材料的制备及性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(1): 221-234.

WU Yutao, WANG Bingbing, TIAN Feiyu, et al. Preparation and properties of lignin-based flame retardant-modified polyurethane insulation materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(1): 221-234(in Chinese).

are reduced by 27.2% and 24.4%, respectively, while smoke suppression is notably enhanced (47.6% reduction in total smoke production and 57.0% reduction in total CO production). TG analysis show that the thermal stability of APP@AL flame retardant is obviously higher than that of APP, and it is more beneficial to build a stable residual char layer. In conclusion, lignin-based intumescent flame retardant has excellent flame retardant and smoke suppression effect on RPU foam insulation materials.

Keywords: insulation materials; rigid polyurethane foams; lignin-based flame retardant; core-shell; smoke suppression; synergistic flame retardant

硬质聚氨酯 (RPU) 泡沫具有高强重比、导热系数低、耐湿耐腐等优点, 国内外广泛用作建筑围护结构的芯层保温材料^[1-2]。但是, RPU 泡沫易燃且燃烧会产生浓烟, 释放大量 CO、HCN 等有毒气体, 导致其应用受到局限^[3-4]。开发具有出色阻燃和抑烟能力 RPU 泡沫十分迫切。研究发现, 膨胀型阻燃剂 (IFR) 对聚合物有较好的阻燃效果^[5-6]。最典型的 IFR 配方由酸源 (如: 铵盐和磷酸盐)、炭源 (包括多元醇等含羟基化合物) 和气源 (如: 三聚氰胺) 组成。燃烧过程中, 膨胀型阻燃剂在受热时能够迅速膨胀, 炭源在酸源的催化作用下炭化, 形成致密的保护层, 有效隔离氧气, 从而降低燃烧速度, 气源使炭层膨胀, 从而在基体表面形成稳定牢固的炭层, 隔绝空气从而有效保护基体材料^[7-8]。

聚磷酸铵 (APP) 富含氮和磷元素, 能够同时提供酸源和气源, 同时不含卤素, 被广泛用作聚合物的阻燃体系^[9-10]。但是, APP 在抑烟方面表现不佳。此外, 当用作 IFR 时 APP 通常需要添加成炭剂才能达到最佳阻燃效果, 弱化了与材料基体的界面相容性^[11]。Tan 等^[12]通过在 APP 和各种脂肪族多胺 (如: 二乙烯三胺、哌嗪等) 之间进行阳离子交换反应, 设计出一种“三源一体”膨胀阻燃剂 (DETA-APP)。在环氧树脂中添加 15wt% 的 DETA-APP, 可显著提升阻燃性能和抑烟效果, 但是并没有改善环氧树脂与 APP 之间的界面相容性。Wan 等^[13]利用微胶囊来改善 APP 与材料之间的界面相容性, 制备出一种多层核壳阻燃剂 (APP@SiO₂@UiO-66-NH₂(Zr)), 并将其应用于热塑性聚氨酯 (TPU)。TPU/APP@SiO₂@UiO-66-NH₂(Zr) 复合材料的总放热量 (THR)、总产烟量 (TSP) 和 CO 产生速率 (COP) 分别降低 87.7%、52.4% 和 76.8%, 并且力学性能得到改善。然而, 大多数方法都无法同时提高聚合物的阻燃性和力学性能, 或者由于工艺复杂、成本高昂而难以实际应用。

制浆造纸工业每年产生大量“黑液”, 其中富含木质素, 尚未得到规模化利用^[14-15]。Lu 等^[16]

在 RPU 泡沫中使用磺化木质素代替季戊四醇作为成炭剂。结果表明, 木质素作为成炭剂时, 泡沫复合材料的极限氧指数 (LOI) 和残炭率得到改善, 质量损失减少 18%, 热稳定性得到提高。此外, 木质素结构中含有丰富的活性基团, 如醇羟基和酚羟基, 是胺化和接枝共聚等化学改性的关键反应位点, 从而为进一步的化学改性提供可能^[17-18]。研究表明, 通过在木质素上接枝 N/P 元素化合物, 可制备木质素基阻燃剂。与原始木质素相比, N 或 P 修饰的木质素基阻燃剂在聚合物中表现出更高的阻燃效率^[19-20]。然而, 将木质素与阻燃剂混合或与 N/P 化合物接枝在提高聚合物阻燃性的同时, 会削弱其力学性能。

本研究利用碱木素 (AL) 作为成炭剂, 与双 (4-异氰酸酯基苯基) 甲烷 (MDI) 和 APP 制备了核壳结构膨胀型阻燃剂 APP@AL, 并应用于 RPU 泡沫的阻燃处理, 重点研究了 APP@AL 的结构组成以及阻燃性能和机制。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

聚醚多元醇 (LY-4110)、多亚甲基多苯基异氰酸酯 (PAPI) 购自烟台万华化学集团股份有限公司; 催化剂二丁基锡二月桂酸 (LC)、表面活性剂硅油 (AK-8805)、聚磷酸铵 (APP)、双 (4-异氰酸酯基苯基) 甲烷 (MDI) 购自麦克林生物有限公司; 氢氟烃发泡剂 (HFC-365mfc) 购自上海锐一环保科技有限公司; 碱木质素 (AL)、乙酸乙酯购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 制备 APP@AL

APP@AL 配方如表 1 所示, 在配备有冷凝管和机械搅拌器的 500 mL 三颈烧瓶中, 将 45 g APP 粉末均匀分散在 250 mL 乙酸乙酯中, 取一定量的 MDI 加入烧瓶中, 在 50℃ 氮气氛围中搅拌 1 h。然后将一定量的 AL 加到悬浮液中。完成后, 将溶液加热至 60℃, 并在此温度下保持 5 h。过滤悬

浮液以除去残留的乙酸乙酯，然后将粗产物用乙酸乙酯洗涤 3 次，放入烘箱在 80℃ 干燥 24 h，过 0.18 mm 筛网，得到最终产物。分别命名为 APP@AL1(APP：MDI：AL 质量比为 9：1：2)、APP@AL2 (APP：MDI：AL 质量比为 6：1：1)、APP@AL3 (APP：MDI：AL 质量比为 9：2：1) 和 APP@AL4 (APP：MDI：AL 质量比为 12：3：1)。

表 1 聚磷酸铵 (APP) 改性配方

Table 1 Formula of ammonium polyphosphate (APP) modification

Formulation	APP@AL1	APP@AL2	APP@AL3	APP@AL4
APP/g	45	45	45	45
MDI/g	5	7.5	10	11.25
AL/g	10	7.5	5	3.75

Notes: MDI—4, 4'-methylenediphenyl isocyanate; AL—Alkali lignin.

表 2 硬质聚氨酯 (RPU) 泡沫复合材料配方

Table 2 Preparation formula of rigid polyurethane (RPU) foam composites

Formulation	Pure RPU	25APP/RPU	25APP@AL1/RPU	25APP@AL2/RPU	25APP@AL3/RPU	25APP@AL4/RPU
APP/g	0	50	0	0	0	0
APP@AL1/g	0	0	50	0	0	0
APP@AL2/g	0	0	0	50	0	0
APP@AL3/g	0	0	0	0	50	0
APP@AL4/g	0	0	0	0	0	50
LY-4110/g	100	100	100	100	100	100
AK-8805/g	2	2	2	2	2	2
LC/g	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
HFC-365mfc/g	33	33	33	33	33	33
PAPI/g	100	100	100	100	100	100

Notes: LY-4110—Polyetherpolyol; AK-8805—Silicone surfactant; LC—Dibutyltin dilaurate; HFC-365mfc—Foaming agent; PAPI—Poly-methylene polyphenyl isocyanate; 25APP/RPU, 25APP@AL1/RPU, 25APP@AL2/RPU, 25APP@AL3/RPU, 25APP@AL4/RPU, the 25 indicates that the amount of flame retardant added is 25wt% of the total mass of LY-4110 and PAPI.

1.3 性能测试与表征

1.3.1 阻燃剂成分及结构

采用 Regulus 8100 场发射扫描电子显微镜 (JSM-7600F, Japan Electronics Co., Ltd.) 在 3 kV 加速电压下观察 APP@AL 和 APP 阻燃剂的表面形貌。表面元素浓度采用能谱仪 (EDS Ultima Max 170, Oxford Instruments Co., Ltd., Oxford, UK) 进行表征。在 10 kV 的加速电压下，选定区域的元素以不同的颜色显示。通过元素分析仪 (Elementar-UNICUBE, Germany) 测量 APP@AL 和 APP 中的碳和氮含量，通过电感耦合等离子体原子发射光谱法 (US-Perkin Elmer-Avio 200 (OES)) 测量 APP@AL 和 APP 的磷含量。APP 和 APP@AL 的表面元素组成通过 X 射线光电子能谱 (AXIS UltraDLD, Shimazu Co., Ltd., UK) 测试。傅里叶红外光谱

1.2.2 制备 RPU 泡沫

不同 RPU 泡沫复合材料的配方显示在表 2 中，并且制备路线如下。RPU 泡沫的制备涉及两个步骤。首先，通过使用顶置式搅拌器以约 1 500 r/min 的速度将 LY-4110、阻燃剂、催化剂、表面活性剂和发泡剂搅拌 5 min 来制备均匀的共混物 (A 部分)。随后，使用相同的顶置式搅拌器，将 PAPI (B 部分) 与 A 部分以约 3 000 r/min 的速度搅拌 10 s，迅速将搅拌后的混合溶液倒入开放的模具中使泡沫自由上升，并将泡沫置于 80℃ 烘箱中固化 24 h。此外，通过相同的方法制备其他各组试样泡沫，分别命名为 Pure RPU、25APP/RPU、25APP@AL1/RPU、25APP@AL2/RPU、25APP@AL3/RPU 和 25APP@AL4/RPU，其中 25 表示阻燃剂的添加量为 LY-4110 和 PAPI 总质量的 25wt%。

(FTIR) 分析在红外光谱仪 (VTMR20-010-T, Bruker Corporation, Karlsruhe, Germany) 上进行。经 KBr 压片法，分辨率为设置为 1 cm⁻¹，扫描次数设置为 40 次，扫描范围设置为 4 000~400 cm⁻¹。

1.3.2 物理性能

通过扫描电子显微镜 (SEM Phenom ProX, Netherlands) 以 10 kV 的加速电压观察 RPU 泡沫的泡孔结构，所有样品都真空镀金。通过万能试验机 (Instron 5966, USA) 以 5 mm/min 的十字头速度在室温下对 50 mm×50 mm× 50 mm(长×宽×厚) 立方体样品进行压缩强度试验，每个样品的结果是 5 个样本的平均值，抗压强度计算如下：

$$\sigma_m = \frac{F_{\max}}{A_0}$$

(1)

其中： σ_m 为抗压强度 (MPa)； $F_{\max}$ 为相对形变小

于 10% 的最大载荷 (N); A_0 为试样的初始横截面积 (mm^2)。

泡沫的导热系数用热流计 (HC-074-200, 美国) 进行测试。按照 ASTM C518—10^[21] 标准, 将样品切割成长方体 (100 mm×100 mm×25 mm)。试样置于两个等温板上, 等温板的温度分别保持在 10℃(上板) 和 35℃(下板)。

1.3.3 燃烧性能

极限氧指数 (LOI) 参考 ASTM D2863—19^[22] 通过氧指数仪 (HC-2C, 江宁分析仪器厂) 测量, 样品尺寸为 100 mm×100 mm×10 mm, 测试 15 个样品, 获取平均值。锥形量热仪测试根据 ISO 5660-1^[23] 标准在锥形量热计 (CONE FTT i-Cone 0402, Fire Testing Technology Limited Co., Ltd., London, UK) 上以 35 kW/m² 的热通量进行, 样品尺寸为 100 mm×100 mm×25 mm, 测试时间为 600 s。

1.3.4 热稳定性

热重测试 (TG) 在 TG209 热分析系统 (Netzsch STA 409, Karlsruhe, Germany) 上进行, 样品质量 8~12 mg, N₂ 气氛下, 气体流速 20 mL/min, 升温速率 10℃/min, 测试温度范围 40~800℃。

1.3.5 阻燃机制

样品残炭的表面形态观察使用与第 1.3.2 节所述相同的扫描电镜设备。采用拉曼光谱技术 (DXR532, Thermo, USA) 与 532 nm 氩离子激光器 (Torus532, Bonphot, China) 相结合, 分析 CONE 测试后残留炭层的石墨化程度。

2 结果分析

2.1 APP@AL 成分及结构分析

利用 SEM 观察 APP 和 APP@AL 的表面形貌, 如图 1 所示, 未改性的 APP 颗粒表面光滑, 与 APP 相比, 改性后的 APP@AL 明显被外壳包裹形成核壳结构。结合 EDS 测试分析核壳表面的元素分布, 可以看出, APP 中含有丰富的 N、P 元素, 不含 C 元素, 而 APP@AL 外壳中含有丰富的 C 元素, 芯层中含有 N、P 元素。由于木质素中有丰富的碳含量并且其中含有的羟基与 MDI 能发生酯化反应生成聚氨酯, 推断该外壳为聚氨酯。同时, 利用元素分析仪和电感耦合等离子体发射光谱分析改性前后 APP 的元素含量变化, 如表 3 所示。改性后的 APP 都含有 C 元素, 其中 APP@AL3

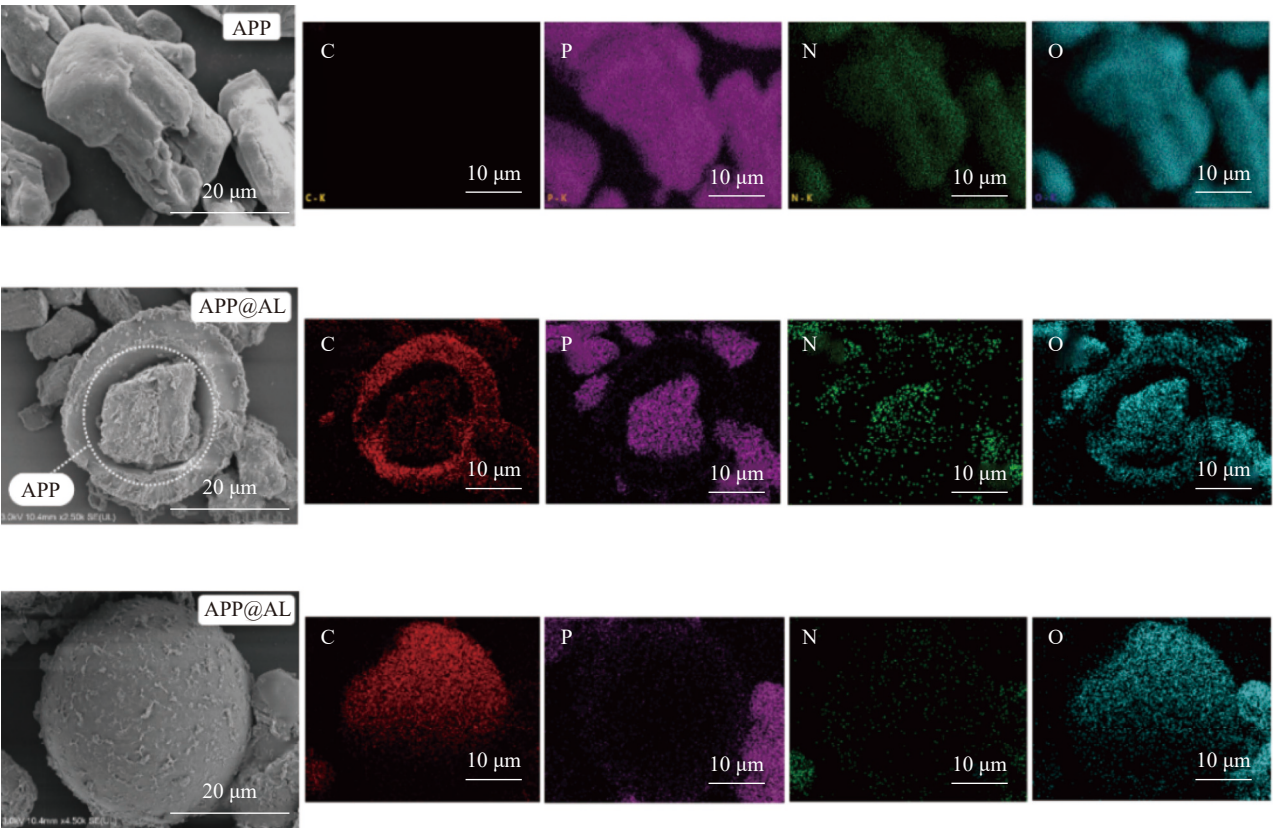


图 1 APP 和 APP@碱木质素 (AL) 的 SEM-EDS 图像

Fig. 1 SEM-EDS images of APP and APP@AL

表 3 APP 和 APP@AL 中 C、P 和 N 元素含量
Table 3 Elemental C, P and N contents in APP and APP@AL

Samples	C/wt%	P/wt%	N/wt%
APP	0	26.0	14.4
APP@AL1	13.8	19.5	11.9
APP@AL2	12.9	20.6	12.2
APP@AL3	11.6	22.1	12.8
APP@AL4	11.1	21.5	13.2

中 C、P、N 元素的含量分别为 11.6wt%、22.1wt% 和 12.8wt%，APP 中 C、P、N 的含量分别为 0wt%、26.0wt% 和 14.4wt%。该结果表明，APP@AL 中高含量 C 的存在表明有机外壳生成，从而导致 APP@AL 中 P、N 的含量下降。

进一步通过 XPS 表征 APP 和 APP@AL 的表面元素含量，如 图 2(a) 所示。位于 133、190 和 399 eV 处的峰归因于 APP 的 P_{2s}、P_{2p} 和 N_{1s}。对于 APP@AL，能谱中不能观察到 P_{2s} 和 P_{2p} 峰，该结果表明 APP 已被聚氨酯有机壳完全包覆。此外，还研究了 APP 和 APP@AL 的 N_{1s} XPS 图谱。如图 2(b) 和 图 2(c) 所示，APP 中 N_{1s} 的对应的峰可

以被分解为两个特征峰。在 401.2 eV 处的结合能对应于 NH₄⁺，并且在 399.2 eV 处的峰归因于 —P—NH—P—基团中的 N。在 APP 上构建有机聚氨酯壳层后，NH₄⁺和 —P—NH—P—中 N 的结合能峰消失，在 399.8 eV 处出现新的结合能峰，这归因于 O=C—NH—基团中 N 的结合能，该结果表明改性后在 APP 颗粒的表面产生了聚氨酯结构^[11]。最后对 APP 和 APP@AL 进行 FTIR 测试，如图 2(d) 所示，在 APP@AL 的 FTIR 图谱中，1 550 和 1 510 cm⁻¹ 的吸收峰来自于 MDI 的苯环振动，在 1 620 cm⁻¹ 出现一个新的吸收峰，对应于 MDI 中的 —N—(CO)—N—的振动，1 650 cm⁻¹ 的吸收峰来自于聚氨酯中的 C=O，证明该外壳即为聚氨酯。

根据以上分析结果，提出了 APP@AL 中聚氨酯核壳结构的形成机制 (图 3)。在 APP 溶液中加入 MDI 后，部分 MDI 通过 —NCO 与 NH₄⁺的相互作用锚定在 APP 表面。由于 MDI 的空间位阻效应和相对较短的反应时间，未反应的 —NCO 基团分散在 APP 上，这构成了聚氨酯的附着位点。当加

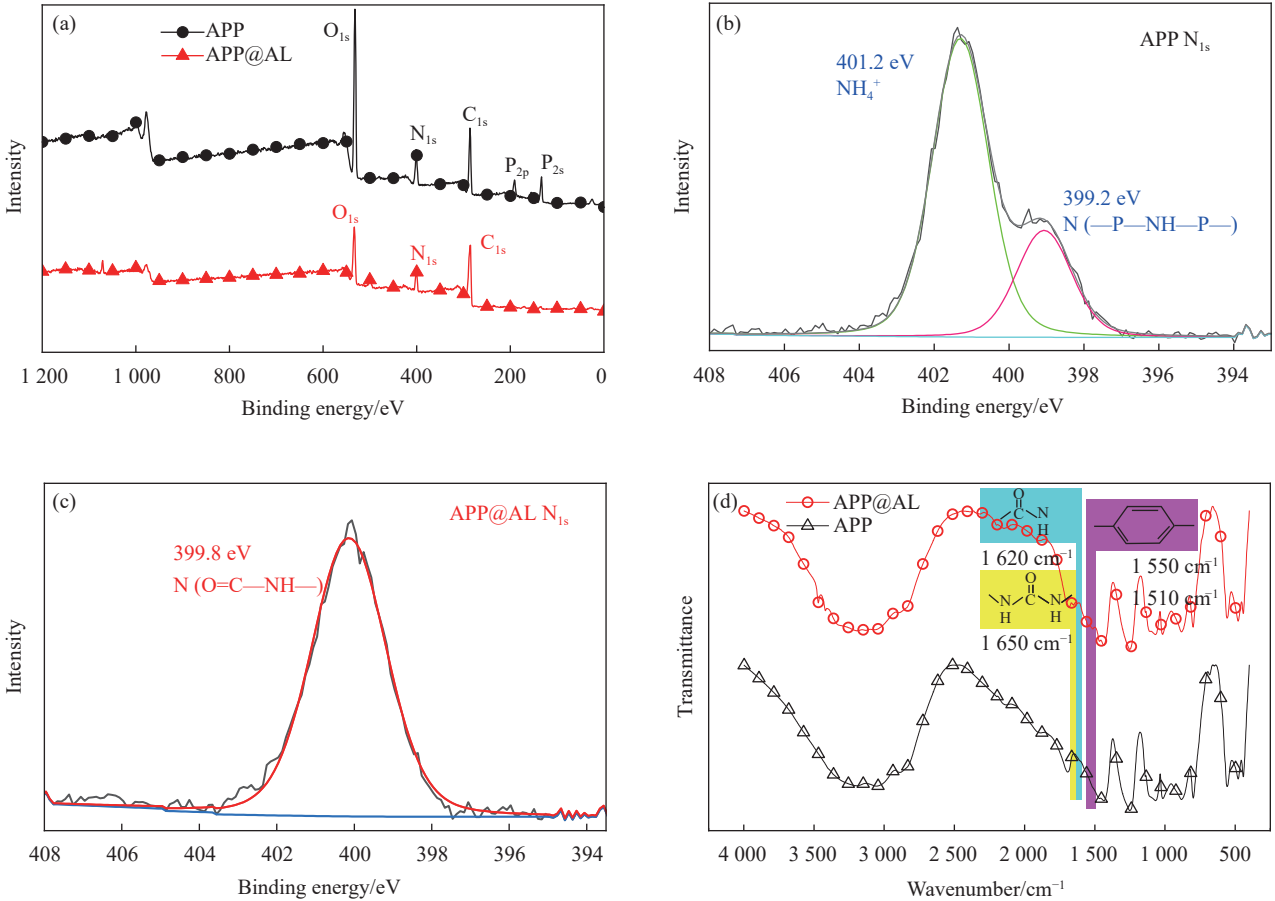


图 2 ((a)-(c)) APP 和 APP@AL 的 XPS 能谱; (d) APP 和 APP@AL 的红外图谱

Fig. 2 ((a)-(c)) XPS spectra of APP and APP@AL; (d) FTIR spectra of APP and APP@AL

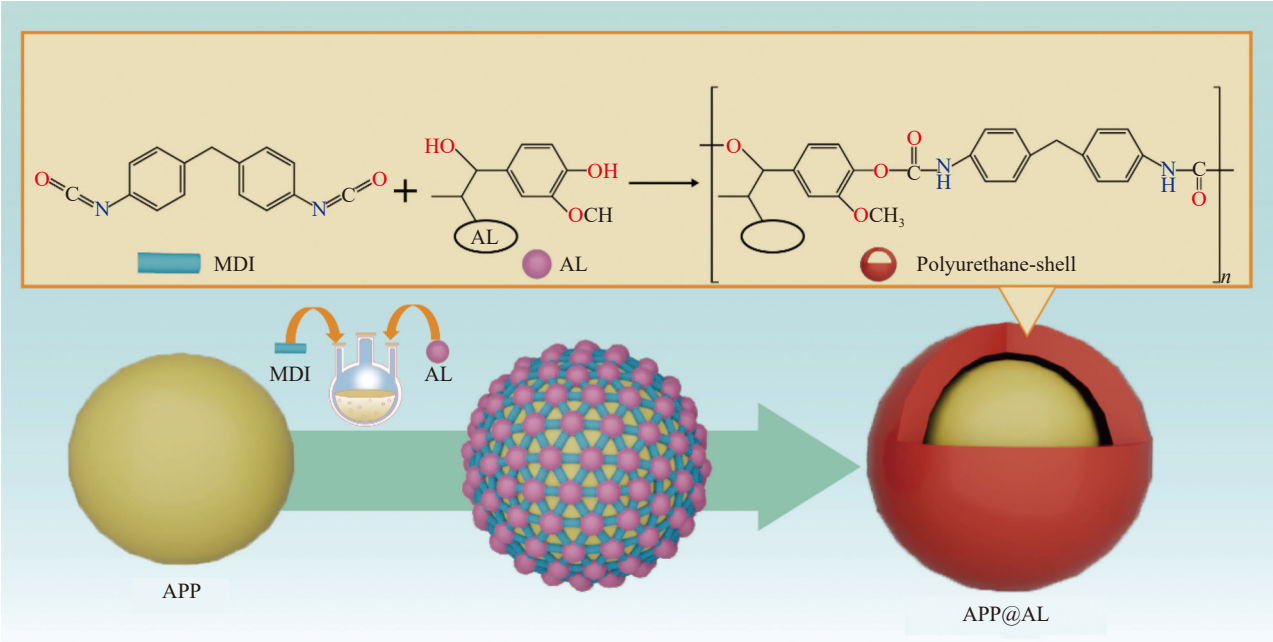


图 3 APP@AL 的合成机制示意图

Fig. 3 Schematic mechanism of APP@AL synthesis

入 AL 时，它们会与 APP 表面附着的 MDI 发生反应，使聚氨酯沿着附着位点生长，从而包裹住整个 APP 形成核壳结构，最终形成 APP@AL。

2.2 APP@AL 的物理性能

RPU 泡沫物理性能主要取决于表观密度和微观结构。与纯 RPU 相比，添加 25wt% APP 后，泡沫的表观密度有所降低；而添加 APP@AL 后，泡沫的表观密度增大，其中 25APP@AL3/RPU 表观密度达到 52.0 kg/m³ (表 4)。进一步通过 SEM 观察样品表面的微观结构，并且应用 ImageJ 对 SEM 图像进行统计分析，以确定 RPU 泡沫泡孔产生的形态及孔径大小。垂直切割的纯 RPU、25APP/RPU、25APP@AL1/RPU、25APP@AL2/RPU 和 25APP@AL3/RPU 试样截面如图 4 所示。纯 RPU 样品中，泡孔主要由紧密封闭的细胞组成，泡孔大小分布均匀，平均孔径为 533 μm。25APP/

RPU 的孔径大小分布广泛，并发现一些泡孔壁没有完全连接。图 4(b)-4(b₂) 证实位于泡孔壁内的 APP 较少，且只是附着在泡孔壁内，不能与之融合。这是由于 APP 和 RPU 泡沫基体相容性差，不适合在泡孔壁内。且在泡孔壁外聚集的 APP 颗粒会干扰泡孔的形成，会撕裂或破坏泡孔壁。因此，APP 的加入会导致泡孔直径增大。当添加 APP@AL 时，泡孔直径明显减小，其中 25APP@AL3/RPU 的平均孔径最小为 444 μm，泡孔大小分布最均匀。这归功于 APP@AL 的聚氨酯外壳与 RPU 泡沫基体物质相似，能很好地与泡孔壁结合，作为成核剂使发泡过程更加稳定，形成更多闭孔结构。

从表 4 中可以得到每种 RPU 泡沫复合材料的导热系数。与纯 RPU 相比，APP 的加入会造成泡沫的表观密度降低以及泡孔尺寸增大，导致导热系数增大。添加 APP@AL 后，泡沫的孔径尺寸减

表 4 RPU 泡沫复合材料的孔径尺寸、表观密度、导热系数和压缩强度

Table 4 Cell diameter, apparent density, thermal conductivity and compression strength of RPU foam composites

Sample	Cell diameter/μm	Apparent density/(kg·m ⁻³)	Thermal conductivity/(mW·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Compressive strength/kPa
Pure RPU	533±80*	50.5±1.2	23.2±0.1	194±20
25APP/RPU	601±90	49.4±1.5	24.2±0.2	173±25
25APP@AL1/RPU	455±60	51.8±1.1	22.7±0.1	214±18
25APP@AL2/RPU	458±55	51.7±1.0	22.7±0.2	215±14
25APP@AL3/RPU	444±65	52.0±0.9	22.5±0.2	228±20
25APP@AL4/RPU	449±70	51.9±1.0	22.6±0.2	221±21

Note: *—Average and standard deviations.

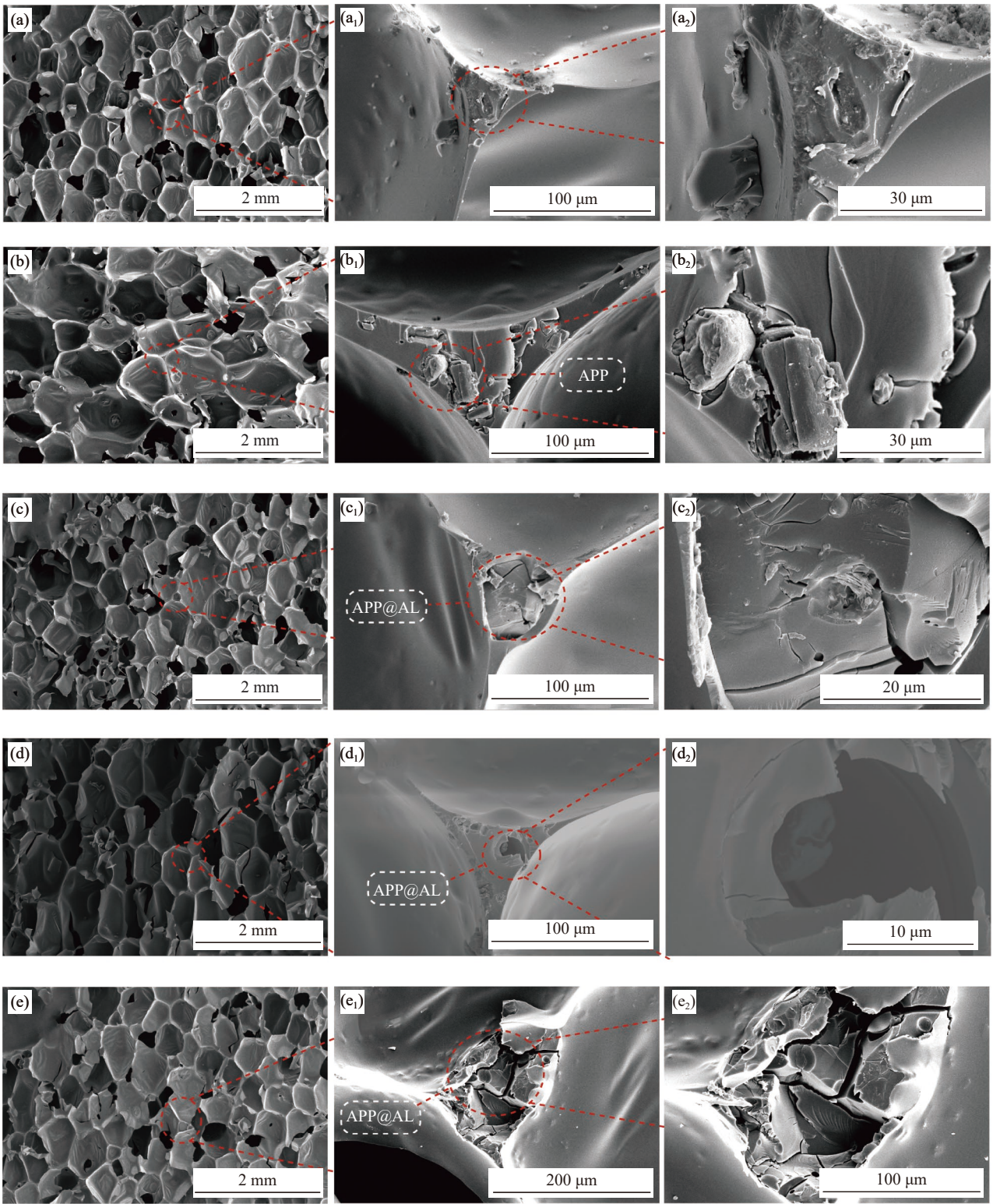


图 4 Pure RPU ((a)-(a₂))、25APP/RPU ((b)-(b₂))、25APP@AL₁/RPU ((c)-(c₂))、25APP@AL₂/RPU ((d)-(d₂))、25APP@AL₃/RPU ((e)-(e₂)) 的 SEM 图像
Fig. 4 SEM images of pure RPU ((a)-(a₂)), 25APP/RPU ((b)-(b₂)), 25APP@AL₁/RPU ((c)-(c₂)), 25APP@AL₂/RPU ((d)-(d₂)) and 25APP@AL₃/RPU ((e)-(e₂))

小、孔径大小分布更加均匀使导热系数有所降低，其中 25APP@AL₃/RPU 的导热系数比 25APP/RPU 降低了 7.0%，这归因于聚氨酯外壳与基体之间的

高度的相容性，从而使 25APP@AL₃/RPU 具有更高的表观密度和更小的泡孔尺寸，该特性保证了 RPU 泡沫优异的保温性能。从表 4 可知，当 APP

添加量为 25wt% 时，泡沫的抗压强度为 173 kPa，与纯 RPU 相比，抗压强度降低 10.8%。符合以往的研究结果：添加型阻燃剂的高负载量会导致聚合物力学性能降低^[24]。相反，添加 APP@AL 后，泡沫的压缩强度却都有所增强，25APP@AL3/RPU 比纯 RPU 提高 17.5%。这归功于 APP@AL 表层有聚氨酯外壳与泡沫基体有良好的相容性，混合搅拌过程中阻燃剂颗粒分布均匀，有利于发泡进行。如图 4(e)~4(e₂) 图像显示，APP@AL 可以和基体界面很好的相容，并牢固地与泡孔壁结合提高泡沫的压缩强度。

2.3 APP@AL 的燃烧性能

LOI 值是表征材料阻燃性能的常见指标，通常 LOI 值高于 25% 的材料在燃烧过程中倾向于自发熄灭，被认为是难以点燃的材料^[25]。纯 RPU 泡沫是一种易燃聚合物，LOI 值仅为 18.5%；当加入阻燃剂后，LOI 明显提升(最高可达 27.0%，表 5)。锥形量热仪 (CONE) 测试意义在于模拟评估材料在真实火灾场景下的燃烧行为。从图 5 和表 5 可见，由于 RPU 泡沫本身的多孔结构，氧气与材料的接触面积较大，导致点燃时间 (TTI) 均较短，燃烧较快^[26]。峰值放热速率 (PHRR)、平均放热速率 (MHRR) 是表征火灾强度的重要参数，PHRR、MHRR 值越低，火灾危险性越小。纯 RPU 泡沫着火后燃烧迅速，短时间 PHRR 达到 403.8 kw/m²，MHRR 为 253.1 kw/m²，说明纯 RPU 泡沫易燃烧，火灾危险性大。无论是 APP 还是 APP@AL 的加入，都能极大降低 RPU 泡沫的 PHRR、MHRR 值。25APP@AL3/RPU 的 MHRR 仅为 50.0 kW/m² 比 25APP/RPU 下降 27.2%，PHRR 为 140.5 kW/m² 略

高于 25APP/RPU。这可能是由于 APP@AL3 中 P 相对含量减少，升温初期含磷自由基抑制燃烧活性分子的能力不如纯 APP，抑制热释放的能力减弱，放热峰值有所增大。当温度继续升高时，APP@AL3 中的 C、N 和 P 元素开始产生协同效应，其中 AL 具有丰富的 C 含量，可以作为成炭剂与芯层 APP 产生协同阻燃作用，能够形成更加致密的炭层阻隔空气与基体的接触，从而达到更好的阻燃效果。此外，25APP@AL3/RPU 的 THR 比 25APP/RPU 下降 24.4%。阻燃效果还可以通过炭残余率来评价。纯 RPU 在 CONE 测试后残留物仅为 7.4%，表明其燃烧成炭性能差。APP@AL 的引入，为成炭性能差的 RPU 泡沫提供充足的炭源，形成致密的炭层保护基体，使 RPU 泡沫的燃烧残炭率显著提升(最高可达 29.2%，表 5)。

一般情况下，火灾发生时的死亡主要是由烟雾造成的，因此烟释放速率 (SPR)、烟总释放量 (TSP)、CO 产生速率 (COP)、CO₂ 产生速率 (CO₂P) 和 CO 产生量 (COY) 是评价 RPU 泡沫火灾安全性的重要参数^[27]。研究发现 APP 用于聚合物阻燃时抑烟性能较差，这是限制 APP 应用的主要因素之一，然而 APP 经杂化改性后的 APP@AL 抑烟性能却有大幅度提升。如表 5 所示，25APP/RPU 的 SPR、TSP 和 COY 分别为 0.0034 m²·s⁻¹、2.1 m² 和 54.2 kg·kg⁻¹。当添加 25wt% APP@AL3 时，SPR、TSP 和 COY 分别为 0.0023 m²·s⁻¹、1.1 m² 和 23.3 kg·kg⁻¹，与 25APP/RPU 相比分别降低 32.4%、47.6% 和 57.0%。结果表明，APP@AL3 与 APP 相比有优异的抑烟效果，能够在火灾发生时，减少有烟气的释放，降低对人体的损害。

表 5 RPU 泡沫复合材料燃烧性能测试结果
Table 5 Test results of fire performance of flame-retardant RPU foam composites

Sample	HRR/(kW·m ⁻²)		LOI/%	TTI/s	THR/(MJ·m ⁻²)	SPR/(m ² ·s ⁻¹)	TSP/m ²	COY/(kg·kg ⁻¹)	Residue/%
	PHRR	MHRR							
Pure RPU	403.8	253.1	18.5	6	56.0	0.0094	5.5	279.2	7.4
25APP/RPU	132.6	68.7	26.2	3	25.0	0.0034	2.1	54.2	25.4
25APP@AL1/RPU	149.2	58.6	26.8	5	19.1	0.0027	1.7	27.1	29.2
25APP@AL2/RPU	145.0	56.5	26.9	5	19.0	0.0026	1.5	26.5	28.5
25APP@AL3/RPU	140.5	50.0	27.0	5	18.9	0.0023	1.1	23.3	28.7
25APP@AL4/RPU	150.1	61.6	26.7	5	19.3	0.0025	1.3	25.8	28.0

Notes: PHRR—Peak heat release rate; MHRR—Mean heat release rate; LOI—Limiting oxygen index; TTI—Time to ignition; THR—Total heat release; SPR—Smoke production rate; TSP—Total smoke production; COY—CO yield; Residue—Charcoal residue rate.

图 6 为 CONE 测试后 RPU 泡沫的残留情况。纯 RPU 残炭不连续，分散且有孔洞，燃烧时为热

和氧气穿透内部提供了大量通道。添加阻燃剂后，尽管残炭也出现了一定程度的开裂和一些孔洞，

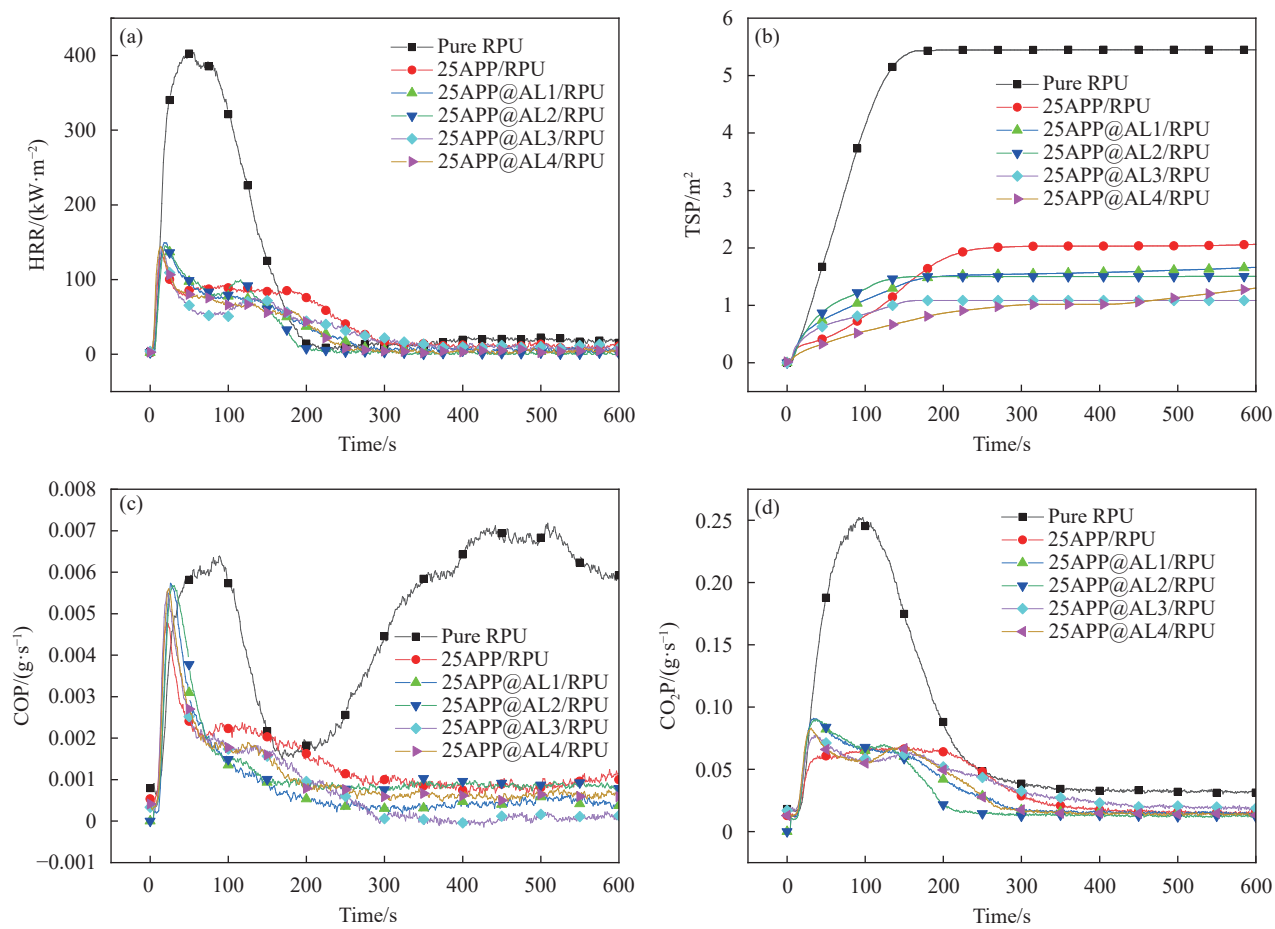


图 5 RPU 泡沫复合材料的 HRR (a)、TSP (b)、CO 产生速率 (COP) (c) 和 CO₂ 产生速率 (CO₂P) (d) 曲线

Fig. 5 HRR (a), TSP (b), CO production rate (COP) (c), CO₂ production rate (CO₂P) (d) curves of RPU foam composites

但是仍然能保持一定的形状，25APP/RPU 炭层的裂缝和孔洞明显多于其他试样。虽然纯 APP 的 P 和 N 含量最高，能够提供足够的酸源和气源，但是 APP 自身无炭源，泡沫基体也无法提供足够的炭源，导致其炭层薄而易裂。APP@AL 中含有丰富的炭源，能够弥补 APP 中没有炭源的缺陷，增强基体的成炭性，使得燃烧后的残炭致密紧实，形成屏障有效隔绝空气保护未燃烧的泡沫基体。

2.4 APP@AL 的热稳定性

图 7 显示了不同 RPU 泡沫复合材料在 N₂ 气氛下的降解行为，详细数据见表 6。可以明显看出，纯 RPU 的热降解过程分为两个阶段，而所有阻燃处理的 RPU 泡沫均呈现三阶段热解特征。第一阶段为聚氨酯主链降解，形成多元醇和异氰酸酯前驱体，异氰酸酯二聚体形成碳二亚胺并产生挥发性分子，如碳氧化物、醇、胺和醛等挥发性分子；第二阶段是软链段多元醇的降解；第三阶段形成残炭^[28]。25APP/RPU 的降解温度低于纯 RPU，这

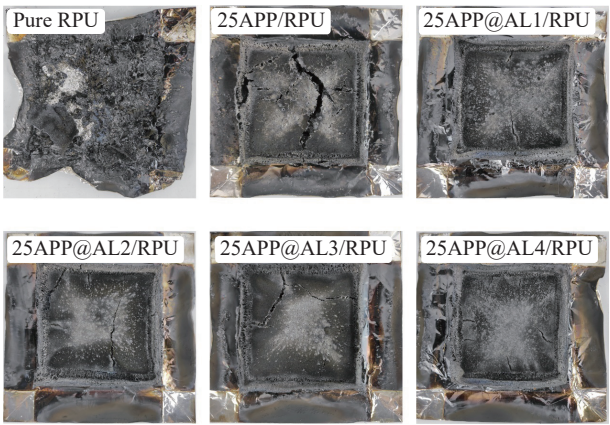


图 6 锥形量热仪 (CONE) 测试后泡沫复合材料残炭的顶视图

Fig. 6 Top view of char residual of RPU foam composites after cone calorimeter (CONE) testing

是由于 APP 对泡沫的催化降解作用。添加 APP@AL 后，泡沫的降解温度升高，这可能是由于 APP@AL 中聚氨酯外壳的存在，在降解过程中需要吸收热量。25APP@AL3/RPU 的 W₈₀₀ (800℃ 时的残炭量) 为 28.8wt% 高于 25APP/RPU 的 26.8wt%，

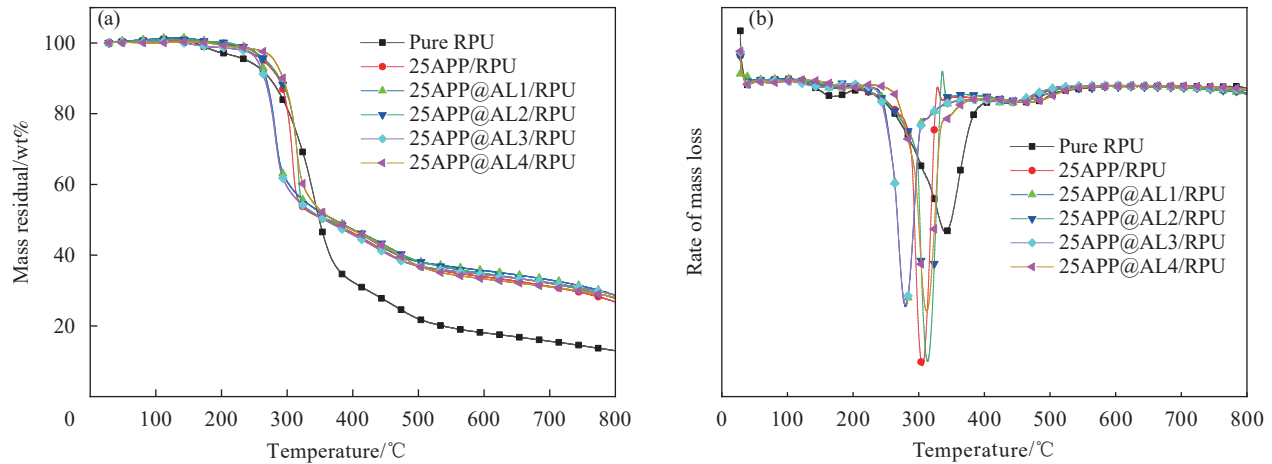


图 7 在 N₂ 氛围下 RPU 泡沫复合材料的热稳定性: (a) TG; (b) DTG

Fig. 7 Thermal stability of RPU foam composites under N₂ atmosphere: (a) TG; (b) DTG

泡沫的质量损失率降低, 热稳定性和成炭能力得到提升。

表 6 在相应温度下 RPU 泡沫复合材料不同热解阶段和 800℃ 的残炭

Table 6 Corresponding temperatures of RPU foam composites at different pyrolysis stages and the char residue at 800℃			
Sample	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$W_{800}/\text{wt}\%$
Pure RPU	272	348	13.0
25APP/RPU	263	333	26.8
25APP@AL1/RPU	287	361	28.7
25APP@AL2/RPU	281	358	28.1
25APP@AL3/RPU	274	352	28.8
25APP@AL4/RPU	276	355	28.4

Notes: $T_{10\%}$ and $T_{50\%}$ represent the temperature where 10wt% and 50wt% of weight lost; W_{800} represents the mass residual at 800℃.

2.5 APP@AL 的阻燃机制

CONE 和 TG 测试结果表明, RPU 泡沫中添加 APP@AL3 能够更好地抑制热量和烟气, 降低火灾危险。为了进一步分析 APP@AL 对成炭和阻燃机制的影响。采用 SEM 观察 CONE 试验后各试样残炭的微观结构, 如图 8 所示。纯 RPU 的残炭出现明显收缩 (图 8(a)), 泡沫原本结构无法保持。在添加阻燃剂后, 残炭显示出膨胀和连续性, 并且可以看到清晰的泡孔结构。有趣的是, 泡孔表面覆盖了一层薄膜状结构。结合 APP 的阻燃机制分析, 当泡沫基体中的 APP 受到高温时, APP 的酸源在高温下与含碳物质酯化后形成熔融体。该熔融体被 APP 不断释放出的不燃气体吹散, 在基体表面扩散形成膜状结构, 隔绝空气与基体接触, 从而达到保护未燃烧基体的效果。从图 8(b) 中可

以看出, 25APP/RPU 出现较多的孔洞且膜的覆盖面积和厚度较小; 加入 APP@AL 后, 泡沫的熔体覆盖率更大, 膜的完整性更好, 几乎没有孔洞, 如图 8(c)~8(f) 所示。APP@AL 阻燃效果提升得益于聚氨酯外壳能够发挥炭源的作用, 芯层中的 APP 可以作为酸源和气源发挥作用, 两者产生协同阻燃效果, 增强 RPU 泡沫防火安全性。

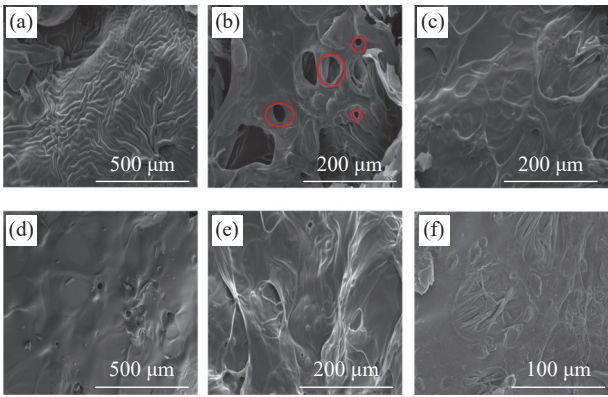


图 8 Pure RPU (a)、25APP/RPU (b)、25APP@AL1/RPU (c)、25APP@AL2/RPU (d)、25APP@AL3/RPU (e)、25APP@AL4/RPU (f) 残炭的 SEM 图像

Fig. 8 SEM images char residual of pure RPU (a), 25APP/RPU(b), 25APP@AL1/RPU (c), 25APP@AL2/RPU (d), 25APP@AL3/RPU(e), 25APP@AL4/RPU (f)

采用拉曼光谱进一步研究 APP@AL 复合材料的阻燃机制 (图 9), 可见, 纯 RPU 泡沫和阻燃处理的 RPU 材料在 $1\,379\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,579\text{ cm}^{-1}$ 处呈现两个特征峰, 分别对应于 D 带和 G 带。通常, D 带与 G 带的面积比 (I_D/I_G) 是指炭残渣的石墨化程度, I_D/I_G 值越低, 则表示残炭层具有致密结构。根据图 9, I_D/I_G 值遵循 $25\text{APP@AL3/RPU}(4.3) < 25\text{APP@}$

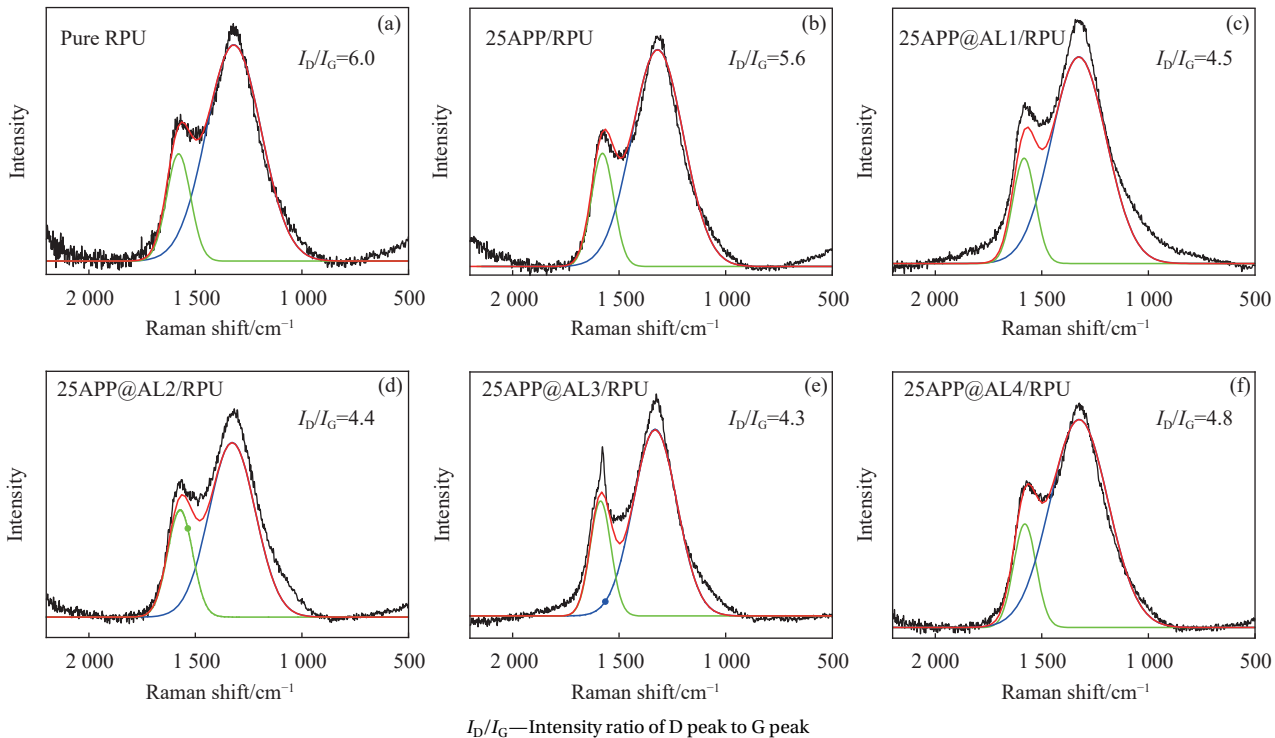


图 9 RPU 泡沫复合材料泡沫残炭的拉曼光谱图

AL2/RPU(4.4)<25APP@AL1/RPU(4.5)<25APP@AL4/RPU(4.8)<25APP/RPU(5.6)<Pure RPU(6.0) 的顺序，25APP@AL3/RPU 的 I_D/I_G 值最低，表明 25APP@AL3/RPU 的残炭显示出最小的微晶尺寸和最佳的残炭结构。因此，可能是其致密连续的炭层结构，导致 25APP@AL3/RPU 具有良好的防火安全性。结合 APP、APP@AL3 和 AL 的 TG 结果分析(图 10)，AL 的高残炭率(达 47.7wt%)证明其可以在 IFR 中起到成炭剂的作用。在 N_2 气氛下，相较于 APP，

APP@AL3 残炭量从 19.3wt% 增加到 23.6wt%，说明 APP@AL 的聚氨酯外壳作为成炭剂与芯层的 APP 之间存在协同作用，这可以促进炭物质与磷酸化交联结构在高温下形成以提升热稳定性。

图 11 进一步示意描述了 APP@AL 的阻燃机制。C 和 P 元素在固相阻燃中发挥作用，在 APP@AL 的初始分解过程中会产生酸性物质如磷酸、聚磷酸和焦磷酸等，这些酸性物质催化 RPU 泡沫产生脱水反应形成含碳物质，同时聚氨酯外壳可以为

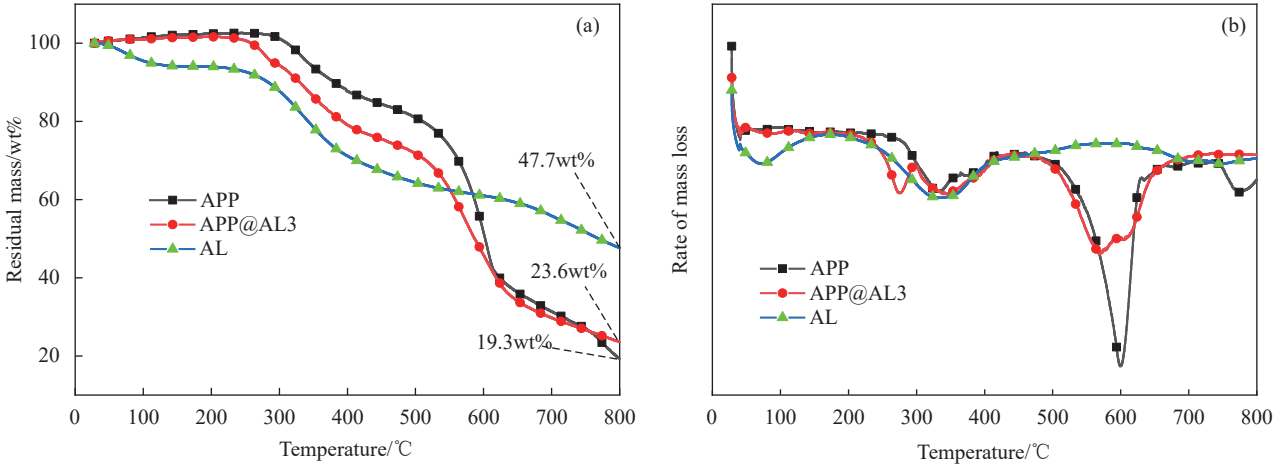


图 10 APP、APP@AL3 和 AL 在 N_2 氛围下的热稳定性: (a) TG; (b) DTG

Fig. 10 Thermal stability of APP, APP@AL3 and AL under N_2 atmosphere: (a) TG; (b) DTG

基体提供更多的炭源，促进形成更多含碳物质^[29-30]。随着温度的升高，RPU 泡沫主链的降解并分解成各类化合物，这些化合物与含碳物质反应，生成稠密的残炭熔融体覆盖在未燃烧的基体上，防止氧气的渗透，从而抑制 RPU 泡沫的燃烧。此外，APP@AL 分解过程中产生的各种含磷自由基(如： $\text{PO}\cdot$ 、 $\text{PO}_2\cdot$)可以捕捉泡沫燃烧释放氢自由基(如： $\text{H}\cdot$ 、 $\text{HO}\cdot$)。N 元素则在气相阻燃中发

挥作用，APP@AL 分解会释放不可燃气体(如： N_2 、 NH_3)，稀释可燃气体浓度，进一步提高 RPU 泡沫的防火安全性。APP@AL 的固相阻燃机制与气相阻燃机制的组合显著减少了 RPU 泡沫燃烧期间烟气和热的释放。综上所述，APP@AL 的聚氨酯外壳可以作为炭源，APP 芯层可以作为酸源和气源，产生协同阻燃效果形成更加致密稳定的炭层，使 RPU 泡沫具有良好的阻燃和抑烟性能。

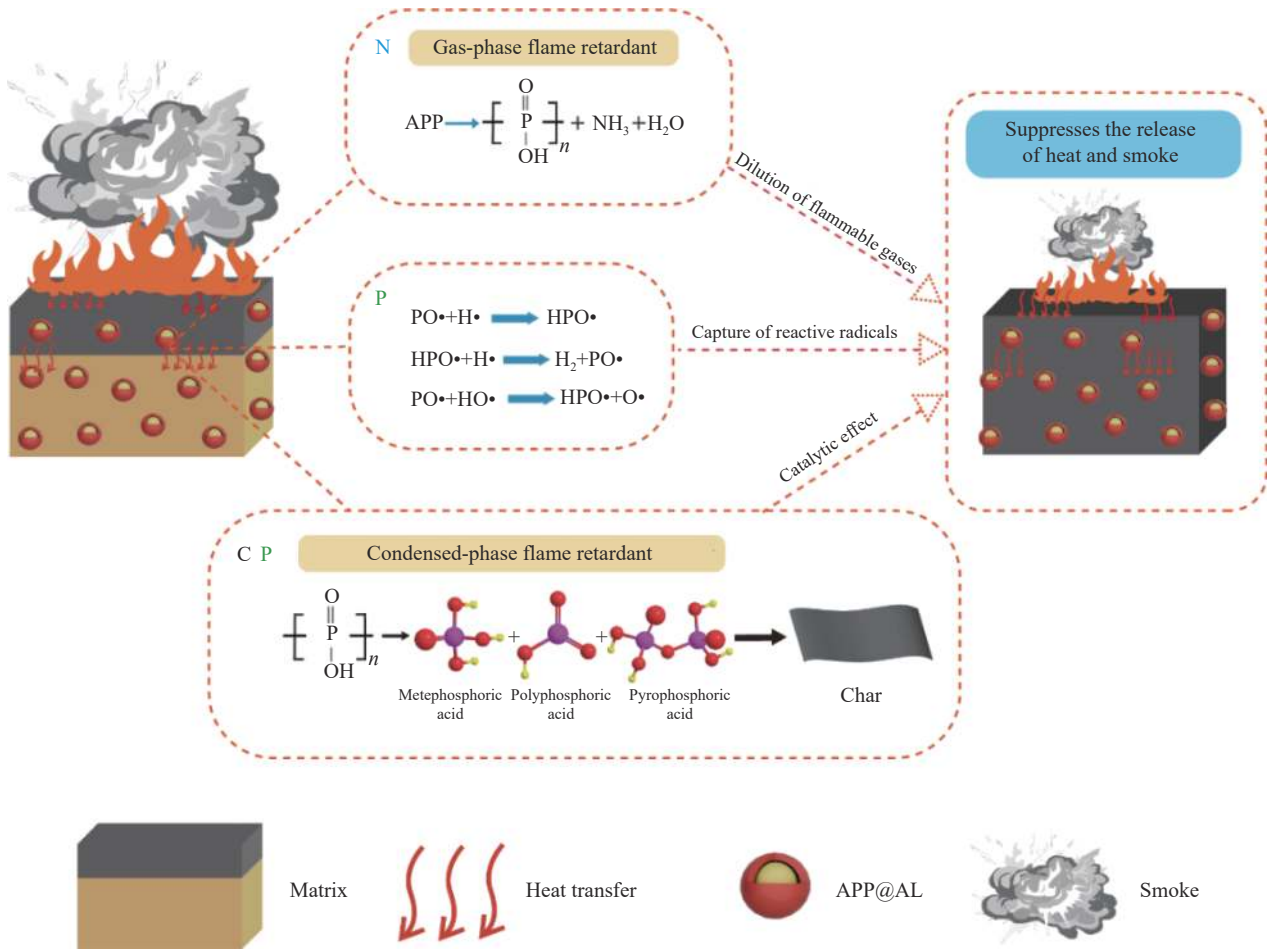


图 11 APP@AL 阻燃机制示意图

Fig. 11 Schematic illustration for the proposed flame-retardant mechanism of APP@AL

3 结论

(1) 基于聚磷酸铵 (APP)，利用碱木素 (AL) 和双 (4-异氰酸酯基苯基) 甲烷 (MDI) 成功制备了核壳结构的膨胀型阻燃剂 APP@AL (APP : MDI : AL 为 9 : 2 : 1)。相较于 APP，APP@AL 的残炭率由 19.3wt% 增加到 23.6wt%，质量损失率降低，热稳定性提高。

(2) APP@AL 提高了 RPU 复合材料的力学和保温性能。APP@AL 与 RPU 基体之间表现出良好的

界面相容性，与添加 25wt%APP 的 RPU 泡沫复合材料相比，添加 25wt%APP@AL 的 RPU 泡沫复合材料的抗压强度提高 31.8%，导热系数降低 7.0%。

(3) APP@AL 提高了 RPU 复合材料的阻燃性能。与添加 25wt%APP 的 RPU 泡沫复合材料相比，添加 25wt%APP@AL 的 RPU 泡沫复合材料的平均放热速率和总放热量分别降低了 27.2% 和 24.4%；同时，总产烟量和 CO 产生量分别显著降低了 47.6% 和 57.0%。

(4) 核壳结构的 APP@AL, 聚氨酯外壳可以作 为炭源, 芯层的 APP 可以作为酸源和气源, 它们 之间相互作用产生协同效应, 使 APP@AL 具有良 好的阻燃和抑烟性能。

参考文献:

[1] 孙俊杰, 杨素洁, 黄新杰, 等. 阻燃硬质聚氨酯泡沫的进展 [J]. 塑料, 2023, 52(5): 109-117.
SUN Junjie, YANG Sujie, HUANG Xinjie, et al. Advances in flame retardants rigid polyurethane foam [J]. Plastics, 2023, 52(5): 109-117(in Chinese).

[2] 张冰, 杨素洁, 杨亚东, 等. 三聚氰胺植酸/硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及其热解动力学特性 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(8): 2505-2516.
ZHANG Bing, YANG Sujie, YANG Yadong, et al. Preparation and pyrolysis kinetics of melaminephytates/rigid polyurethane foam composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(8): 2505-2516(in Chinese).

[3] 王希, 董全霄, 谷晓昱, 等. 反应型阻燃聚氨酯研究进展 [J]. 聚氨酯工业, 2020, 35(3): 1-4.
WANG Xi, DONG Quanxiao, GU Xiaoyu, et al. Research progress on reactive flame retardant polyurethane [J]. Polyurethane Industry, 2020, 35(3): 1-4(in Chinese).

[4] 杨亚东, 姜浩浩, 张冰, 等. 基于微胶囊化聚磷酸铵和微胶囊化膨胀石墨的阻燃硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(5): 1387-1397.
YANG Yadong, JIANG Haohao, ZHANG Bing, et al. Preparation and properties of flame retardant rigid polyurethane foam composites based on microencapsulated ammonium polyphosphate and microencapsulated expanded graphite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(5): 1387-1397(in Chinese).

[5] ZHU M, MA Z, LIU L, et al. Recent advances in fire-retardant rigid polyurethane foam [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 112: 315-328.

[6] TIAN F, MAO W, XU X. Effect of a layered combination of APP and TBC on the mechanics and flame retardancy of poplar strandboards [J]. Construction and Building Materials, 2023, 401: 132881.

[7] YUAN Y, YU B, SHI Y, et al. Highly efficient catalysts for reducing toxic gases generation change with temperature of rigid polyurethane foam nanocomposites: A comparative investigation [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 112: 142-154.

[8] CHEN Y, LI L, QI X, et al. The pyrolysis behaviors of phosphorus-containing organosilicon compound modified APP with different polyether segments and their flame retardant mechanism in polyurethane foam [J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 173: 106784.

[9] 靳昕怡, 魏丽菲, 窦娟, 等. 无卤阻燃剂在聚合物阻燃中的应用研究进展 [J]. 高科技纤维与应用, 2022, 47(6): 67-73.
JIN Xinyi, WEI Lifei, DOU Juan, et al. Research on the application of halogen-free flame retardants in polymer flame retardants [J]. Hi-Tech Fiber and Application, 2022, 47(6): 67-73(in Chinese).

[10] TAO J, YANG F, WU T, et al. Thermal insulation, flame retardancy, smoke suppression, and reinforcement of rigid polyurethane foam enabled by incorporating a P/Cu-hybrid silica aerogel [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 461: 142061.

[11] ZHAO X, CHEN L, LI D F, et al. Biomimetic construction peanut-leaf structure on ammonium polyphosphate surface: Improving its compatibility with poly(lactic acid) and flame-retardant efficiency simultaneously [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412: 128737.

[12] TAN Y, SHAO Z B, CHEN X F, et al. Novel multifunctional organic inorganic hybrid curing agent with high flame-retardant efficiency for epoxy resin [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(32): 17919-17928.

[13] WAN M, SHI C, QIAN X, et al. Design of novel double-layer coated ammonium polyphosphate and its application in flame retardant thermoplastic polyurethanes [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 459: 141448.

[14] GAO C, ZHOU L, YAO S, et al. Phosphorylated kraft lignin with improved thermal stability [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 162: 1642-1652.

[15] 宋艳, 林青, 周宇彤, 等. 含硅-氮木质素协同聚磷酸铵阻燃聚乳酸 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(7): 3544-3556.
SONG Yan, LIN Ken, ZHOU Yutong, et al. Synergistic flame retardant effect of lignin containing silicon-nitrogen with ammonium polyphosphate on polylactic acid [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(7): 3544-3556(in Chinese).

[16] LU W, YE J, ZHU L, et al. Intumescent flame retardant mechanism of lignosulfonate as a char forming agent in rigid polyurethane foam [J]. Polymers, 2021, 13(10): 1585.

[17] ARAUJO T R, BRESOLIN D, DE OLIVEIRA D, et al. Conventional lignin functionalization for polyurethane applications and a future vision in the use of enzymes as an alternative method [J]. European Polymer Journal, 2023, 188: 111934.

[18] 尚欣宇, 毕晓柯, 谭海彦, 等. 木质素和焦磷酸哌嗪复合膨胀型阻燃剂对环氧树脂材料阻燃性能的影响 [J]. 东北林业大学学报, 2023, 51(6): 140-145, 149.
SHANG Xinyu, BI Xiaoke, TAN Haiyan, et al. Effect of lignin compounded with pyrophosphoric acid piperazine intumescent flame retardant on flame retardant properties of epoxy resin [J]. Journal of Northeast Forestry University,

- 2023, 51(6): 140-145, 149(in Chinese).
- [19] ZHANG S, LI S N, WU Q, et al. Phosphorus containing group and lignin toward intrinsically flame retardant cellulose nanofibril-based film with enhanced mechanical properties[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 212: 108699.
- [20] WEI Y, ZHU S, QIAN Q, et al. Hexachlorocyclotriphosphazene functionalized lignin as a sustainable and effective flame retardant for epoxy resins[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 187: 115543.
- [21] American Society for Testing Material International. Standard test method for measuring the thermal conductivity: ASTM C518—10[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2019.
- [22] American Society for Testing Material International. Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (oxygen index): ASTM D2863—19[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2019.
- [23] ISO. Reaction-to-fire tests-heat release, smoke production and mass loss rate—Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement): ISO 5660-1: 2015[S]. Geneva: ISO, 2015.
- [24] XU W, WANG G, ZHENG X. Research on highly flame-retardant rigid PU foams by combination of nanostructured additives and phosphorus flame retardants[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 111: 142-150.
- [25] 毛威, 田飞宇, 朱春锋, 等. 聚磷酸铵分层阻燃处理对杨木大片刨花板性能的影响 [J]. 林业工程学报, 2023, 8(3): 71-78.
- MAO Wei, TIAN Feiyu, ZHU Chunfeng, et al. Effect of flame retarding treatment with ammonium polyphosphite on properties of poplar[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2023, 8(3): 71-78(in Chinese).
- [26] GONG Q, QIN L, WANG N. Combining hyperbranched polyol containing three flame retardant elements, P, N and Si, with expanded graphite to improve the flame retardancy of bio-based rigid polyurethane foam[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 196: 112307.
- [27] ZHANG C, ZHANG C, JIANG Z, et al. Design and preparation of flame-retardant cellulose fabric with low strength loss using polycarboxylic acid as crosslinker[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 180: 114738.
- [28] XU W, WANG G, XU J, et al. Modification of diatomite with melamine coated zeolitic imidazolate framework-8 as an effective flame retardant to enhance flame retardancy and smoke suppression of rigid polyurethane foam[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 379: 120819.
- [29] LIM K S, BEE S T, SIN L T, et al. A review of application of ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant in thermoplastic composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 84: 155-174.
- [30] 黄皓琪, 邓军平, 康乐, 等. 膨胀型阻燃剂的制备和阻燃机理研究进展 [J]. 塑料科技, 2023, 51(8): 124-128.
- HUANG Haoqi, DENG Junping, KANG Le, et al. Research progress of preparation and flame retardant mechanism of intumescent flame retardant[J]. *Plastics Science and Technology*, 2023, 51(8): 124-128(in Chinese).