

绿色反应型阻燃剂与纤维素材料的反应机制及研究进展

朱承峰, 惠岚峰, 陈智娴

(天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

摘要:本文综述了绿色反应型阻燃剂作用机制及与纤维的化学键合方式,重点分析了相关阻燃剂在纤维素及其衍生材料中的应用。现有研究表明,共价键结合可显著提升阻燃效率与耐久性,离子键和配位键体系则兼具可逆性与多功能协同优势,纳米纤维素的高比表面特性为阻燃剂精准负载提供了新途径。当前面临的挑战包括阻燃剂水解稳定性不足、工业化成本高及动态共价键开发滞后等。未来需要优化动态键合耐水性,发展低环境负荷工艺,推动阻燃材料高性能化与可持续发展。
关键词:绿色反应型阻燃剂;纤维;化学键合;无卤阻燃剂;阻燃机制;纳米纤维素

Reaction Mechanisms and Research Progress of Green Reactive Flame Retardants in Cellulosic Materials

ZHU Chengfeng, HUI Lanfeng, CHEN Zhixian

(College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: This review summarized the action mechanisms of green reactive flame retardants and their chemical bonding methods with fibers, with a focus on their applications in cellulosic materials and their derivatives. Existing studies indicate that covalent bonding can significantly enhance flame retardant efficiency and durability, while ionic and coordination bonding systems offer advantages in reversibility and multifunctional synergy. The high specific surface area of nanocellulose provides a novel pathway for the precise loading of flame retardants. Current challenges include the insufficient hydrolytic stability of certain bonds, high industrial costs, and the underdevelopment of dynamic covalent bonds. Future efforts should focus on optimizing the water resistance of dynamic bonds, developing low-environmental-impact processes, and advancing the high performance and sustainability of flame-retardant materials.

Key words: green reactive flame retardant; fiber; chemical bonding; halogen-free flame retardant; flame retardant mechanism; nanocellulose

纤维素材料(如棉纤维、纸浆纤维、莱赛尔纤维及纳米纤维素)因其来源广泛、可再生及可生物降解等特点,被广泛应用于纺织、包装、过滤及生物基复合材料等领域。然而,纤维素主链富含葡萄糖单

元与羟基结构,热稳定性相对较低,受热时易发生脱水裂解并释放可燃挥发物,存在较高火灾风险。因此,如何在保持材料力学性能与环境友好性的同时实现高效、耐久阻燃,已成为纤维素材料研究的

重要方向。

传统阻燃剂主要分为添加型与反应型两类,二者在阻燃机理、耐久性及环境影响方面存在显著差异。添加型阻燃剂通常通过物理共混分散于材料基体中,虽然成本较低,但普遍存在易迁移析出、添加量高等问题,尤其部分无机阻燃剂(如金属氢氧化物)往往需超过60%的添加量才能发挥有效阻燃作用^[1-3]。这不仅导致阻燃性能随使用环境逐渐衰减,还会显著降低材料的力学性能与加工性能。此外,早期反应型阻燃剂中广泛采用的卤系体系因燃烧过程中易释放有毒及腐蚀性气体,已逐渐受到限制^[4-5]。

在此背景下,兼具环保性、高效性与耐久性的绿色反应型阻燃剂逐渐成为研究热点。纤维素表面丰富的羟基为阻燃剂化学接枝提供了天然反应位点,使反应型阻燃剂在纤维素体系中表现出优于传统添加型体系的界面稳定性与阻燃耐久性。这类阻燃剂可通过共价键、离子键或配位键与纤维素表面活性基团结合;在特定改性条件下(如TEMPO氧化处理),还可进一步引入羧基参与反应,从而提升阻燃剂的结合稳定性与界面相容性,并在较低添加量(<20%)下实现长效阻燃^[6-8]。与此同时,纳米纤维素的兴起进一步拓展了阻燃改性的研究维度,其高比表面积与可调控表面化学特性为绿色阻燃剂的高效负载与界面构筑提供了新途径。

本文围绕绿色反应型阻燃剂在纤维素材料中的应用,重点综述其在纤维素表面的化学键合机制,并进一步总结纤维素纤维与纳米纤维素体系阻燃材料的研究进展,以期高性能、可持续纤维素阻燃材料的设计与开发提供参考。

1 反应型阻燃剂的作用机制

反应型阻燃剂的阻燃机理通常可归纳为气相作用机制(gas-phase mechanism)和凝聚相作用机制(condensed-phase mechanism)两大类^[9]。

在气相中,阻燃剂热分解产生的活性物种能够捕获燃烧过程中产生的自由基(如 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$),从而中断燃烧链式反应;同时,部分含氮或含磷结构在热解过程中可释放 NH_3 、 H_2O 及 CO_2 等不可燃气体,稀释可燃气体浓度并降低火焰温度^[10-11]。在气相作用方面,典型代表性阻燃剂主要包括含磷自由基型阻燃剂,如9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧

化物(DOPO)及其衍生物,以及部分有机磷酸酯类阻燃剂。这类化合物在热解过程中可产生 $\text{PO}\cdot$ 等活性自由基,从而有效捕获燃烧体系中的 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基,抑制燃烧链式反应的进行。此外,一些含氮阻燃体系(如三聚氰胺及其衍生物)在分解过程中释放不可燃气体,也可在气相中起到辅助阻燃作用。

在凝聚相中,阻燃剂主要通过促进材料成炭或形成隔热保护层发挥作用。例如,含磷结构在热解过程中可生成磷酸或多磷酸,催化纤维素脱水反应并促进炭层形成,从而在材料表面形成致密的隔热屏障^[12]。此外,部分无机组分在高温下形成稳定保护层,阻碍热量与氧气传递。在凝聚相作用方面,典型代表性阻燃剂包括磷酸酯类、膦酸类及其衍生物,如植酸(phytic acid)及其改性产物、磷酸铵盐类等。这类阻燃剂在热解过程中生成磷酸或多磷酸,能够催化基材脱水并促进炭层形成,从而构建致密的炭化保护层。

实际应用中,上述机制常协同作用。一方面,通过化学反应降低燃烧速率或熄灭火焰来中断这一循环,干扰燃烧反应或稀释可燃成分;另一方面,在分解过程中形成防止质量损失的物理隔离屏障,或是催化连续炭层的形成,从而确保可以有效抑烟和散热^[13]。研究表明,多元协同阻燃体系因其在材料耐火性能方面的显著增强效应,已成为当前阻燃材料领域的研究前沿与热点方向^[14]。

2 绿色反应型阻燃剂的特性与分类

迄今为止,绿色反应型阻燃剂以无卤体系为主。无卤素阻燃剂多为环境友好型阻燃剂,特指不含氯、溴等卤族元素的阻燃剂,按核心阻燃元素可大致分为磷系、氮系、硼系和硅系等^[15]。依据组成元素与阻燃作用机制的差异,无卤阻燃体系又可划分为氮磷系、硅硼系等复配协同体系与金属氢氧化物、金属氧化物等金属基阻燃体系。含磷阻燃结构在热解过程中可生成磷酸或多磷酸,能够催化纤维素脱水并促进炭层形成,从而在凝聚相中形成隔热保护层^[16-17]。含氮阻燃组分在热分解过程中可释放 NH_3 等不可燃气体,这些气体能够稀释可燃挥发物浓度并降低燃烧区温度,从而在气相中发挥阻燃作用。磷、氮组分分别在凝聚相、气相发挥阻燃优势,二者复配协同的优势极大地推动了磷氮有机阻燃化合物的开发与应用。其中有机磷组分阻燃作用

主要集中于凝聚相,在抑制基材热解生成可燃物质的同时,催化基体持续炭化;同时磷元素能够规整炭层微观排列、提升炭层致密性与机械强度,进一步强化阻隔阻燃效果^[18]。

典型的含氮阻燃剂包括三聚氰胺及其衍生物(如三聚氰胺氰尿酸盐、三聚氰胺磷酸盐)、尿素及其改性产物等。这类化合物通常通过释放NH₃等不可燃气体发挥阻燃作用,同时在部分体系中可与含磷组分形成协同阻燃效应。

含硅结构在高温下可转化为SiO₂等无机产物,在材料表面形成致密保护层,从而阻碍热量和气体传递。硼元素在燃烧过程中可以生成硼酸盐玻璃层,起到隔热和阻燃的作用。当硅化合物存在于聚合物中时,其阻燃原理一是稀释火焰区的可燃有机气体,二是硅化合物残留物在火焰区形成屏障,该屏障可阻碍热量和物质的传递^[19]。硼化合物热分解,在凝聚相中产生氧化硼,并有利于改变聚合物分解过程的碳质残留物^[20]。常见的硅系阻燃剂包括有机硅氧烷(如聚硅氧烷)、硅烷偶联剂以及含硅杂化材料等。这类阻燃剂在高温下能够形成稳定的SiO₂或硅氧网络结构,从而在材料表面构建致密的无机保护层,显著提高材料的耐热性和阻燃性

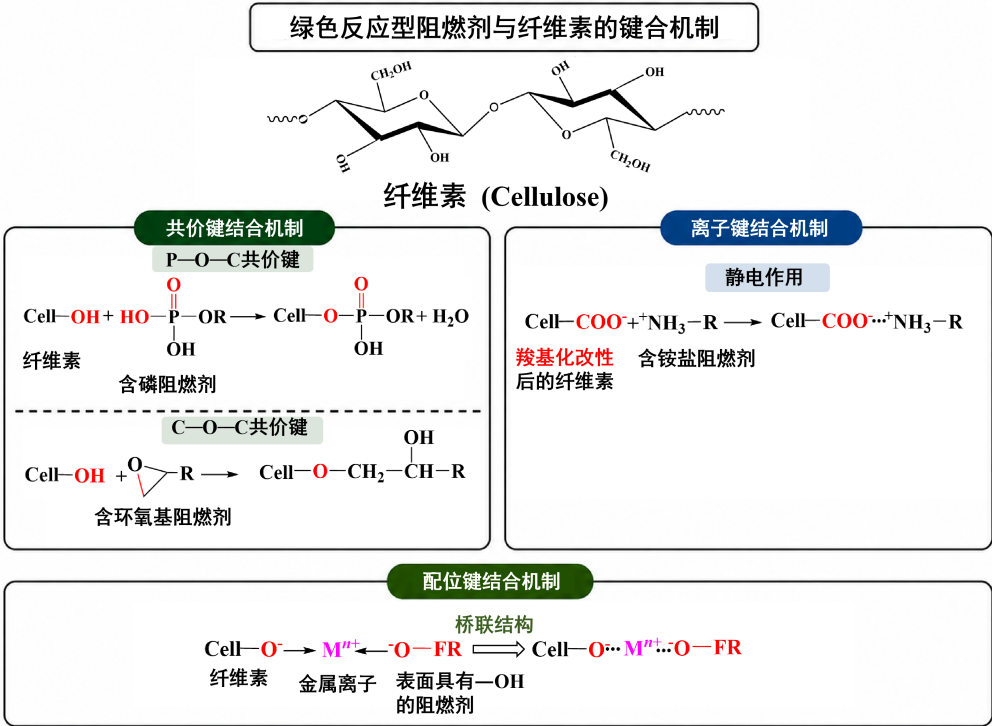
能。硼系阻燃剂主要包括硼酸、硼酸盐及其有机改性产物等。这类化合物在受热时可形成玻璃态硼氧化物薄层,覆盖于材料表面,从而起到隔热、阻氧及抑烟作用。此外,硼系阻燃剂常与其他体系协同使用,以提高整体阻燃效果。

3 绿色反应型阻燃剂与纤维表面的化学键合机制

3.1 共价键结合型

共价键结合型阻燃剂通常含有活性基团(如羟基、氨基、环氧基等),易与羟基(—OH)等活性基团发生缩合、酯化或醚化反应,其中羟基为主要反应位点,形成稳定的共价键,该方式目前应用最广泛,其反应机制如图1所示。

在共价键结合型阻燃剂通过稳定化学键合显著提升材料性能的背景下,天然纤维作为其理想载体展现出独特的界面结合优势。天然纤维中应用最为广泛的植物纤维,凭借其独特的可持续性特征已成为绿色材料领域的研究热点^[21]。这类生物基材料不仅具备可降解性和可再生特征,其丰富的表面羟基等活性基团更为共价键修饰提供了分子层面的锚定位点。



3.1.1 纤维素纤维(棉、纸浆、莱赛尔纤维)

作为一种天然植物纤维,棉纤维具有生物可降解性、透气性、柔软性和舒适性等优点,但是易燃性限制了其在某些领域的应用。因此,如何提高棉纤维的阻燃性,同时保持其原有的物理性能和白度,是纺织材料领域亟待解决的问题。棉纤维的改性多以氮磷系反应型阻燃剂为主,氮磷元素的共存促进了棉纤维在高温下的碳化反应,提高了棉纤维的热稳定性^[22],含磷阻燃剂在燃烧时形成偏磷酸,进一步聚合成稳定的多聚态,覆盖在材料表面,隔绝氧气。当磷与氮形成P—N键时,由于氮原子的电负性及其电子效应,会引起键的极化,从而影响磷原子的电子密度分布。在某些体系中,这种电子效应可使磷原子表现出更强的亲电子性^[23],从而更易与纤维中的—OH反应生成P—O—C键,形成酯类化合物,促进纤维脱水碳化,提高阻燃效率。在成炭作用上,P—O—C键的形成有助于在燃烧过程中生成稳定的炭层,这层炭层可以阻止氧气和热量的传递,减少可燃性气体的产生,从而抑制火焰的蔓延。P—O—C键是一种稳定的共价键,能够牢固地将阻燃剂分子连接到棉纤维上,不易受水洗、摩擦等外界因素的影响,赋予棉纤维持久的阻燃性能。其合成机理如图2所示。

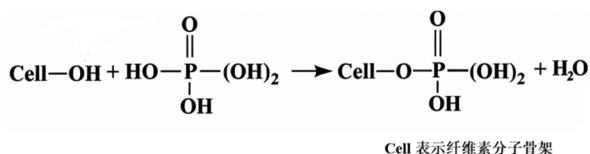


图2 纤维素与含磷阻燃剂之间形成P—O—C共价键的机理示意图

为便于说明反应机理,图2以含羟基的磷酸类结构作为模型分子进行示意,实际反应型含磷阻燃剂的结构形式更加多样。该反应通过纤维素羟基与含磷阻燃剂发生酯化反应,形成稳定的P—O—C共价键,从而实现阻燃剂在纤维表面的牢固接枝。

传统的阻燃剂如四羟甲基氯化磷(THPC)和N-羟甲基-3-(二甲氧基磷酰基)丙酰胺(Pyrovatex CP)在棉纤维处理过程中可能伴随甲醛释放问题,而通过P—O—C键接枝的阻燃剂,可以避免甲醛的释放,更加环保^[24]。因此,当前主流改性方式多集中于从P—O—C键着手。WANG等^[25]在温和且无溶剂的条件下合成了新型含磷阻燃剂三乙醇胺磷酸

酯铵盐(ATEPEA),经浸渍、轧压、烘烤等工艺处理棉织物后,阻燃剂可通过P—O—C键与棉纤维稳定接枝,赋予棉纤维持久的阻燃性和高白度。处理后的棉纤维即使经过多次洗涤,仍能保持较高的极限氧指数(LOI)值,表现出良好的阻燃耐久性。

XU等^[26]合成了一种新型的反应型阻燃剂,即1,3-二氨基丙烷四-(亚甲基磷酸)铵盐(ADDTMPA),该阻燃剂分子呈锯齿状结构,磷含量高且不含卤素和甲醛。研究人员首先通过Mannich反应合成了中间体DDTMPA,随后添加尿素继续反应,最终得到ADDTMPA。配制不同浓度的ADDTMPA整理液,以二氰二胺作为催化剂,采用浸渍、轧液、烘烤等工艺对棉织物进行阻燃整理;阻燃剂可通过P—O—C键与棉纤维共价接枝。处理后的棉纤维表面光滑,燃烧后残留大量碳质残留物,ADDTMPA有助于在织物表面形成致密阻隔炭层。

除此之外,LIAO等^[27]研究了一种新型生物基阻燃剂,即精氨酸六亚甲基磷酸盐铵盐(AAHMPA)。该阻燃剂能同时通过P—O—C和C—O—C共价键接枝到棉纤维上。研究证实,经该阻燃剂整理的棉纤维在1197 cm⁻¹和1019 cm⁻¹处出现了P—O—C和C—O—C键的特征吸收峰。其中,P—O—C键是赋予棉纤维高效阻燃性能的关键;而C—O—C键因其较高的键能,尤其在酸性和中性条件下表现出更强的耐水解性,从而显著提升了整理效果的耐久性和耐洗性。这种双键合策略减少了对纤维原有性能的损伤,为棉纺织品的阻燃改性提供了一种条件温和且高效的新思路。

与棉纤维同为植物纤维的纸浆纤维,是造纸领域沿用已久的传统原料。纸浆纤维中纤维素的化学成分主要由碳、氢和氧组成,因此其耐火性较低,容易燃烧^[28]。在燃烧过程中,纤维素会经历一个氧化过程,导致焦炭残渣的形成,因此采用各种改性方法来增强其阻燃性能,典型的纤维素改性包括盐化、氧化、酯化和聚合物接枝,其中氧化处理可在纤维表面引入羧基等官能团,为后续反应提供新的活性位点。这些处理不仅提高了阻燃性,还增强了纤维素和基质之间的界面结合、表面粗糙度、润湿性以及机械和物理特性^[29]。因此,采取基于磷、硼酸和硼酸盐的阻燃化合物使其改性被认为是处理纤维素的最优且环保的方法。CHENG等^[30]针对空气滤纸的阻燃处理问题,通过亚磷酸和尿素的反

应制备出亚磷酸铵阻燃剂,并将其与滤纸纤维中的纤维素发生反应,与上述棉纤维的改性方式相同,同样是形成P—O—C键从而接枝到滤纸上,大幅度提高了空气滤纸原纸的阻燃性能和热稳定性,该阻燃剂能在凝聚相和气相中发挥阻燃作用,通过促进纤维素的脱水和炭化过程,释放出不可燃气体,从而达到阻止燃烧的目的。

HE等^[31]通过硼酸盐交联处理来改善轻质纸浆泡沫的机械性能和阻燃性。硼酸盐可以与纸浆泡沫中纤维的羟基(—OH)发生共价键交联反应,形成双螯合(cellulose-borate-cellulose)和单螯合(cellulose-borate)结构。这种交联反应类似于高等植物中硼酸盐对细胞壁的增强作用,通过形成共价键可显著提高纸浆泡沫的阻燃性能。同时,该研究为改善纸浆纤维的高机械强度和阻燃性提供了一种经济有效且简便的方法,通过硼酸盐交联显著改善了纸浆泡沫的性能,为其在多个领域的应用提供了新的可能性。

莱赛尔纤维作为再生纤维素纤维,原料来源于植物(如木浆),现如今,因其环保、易自然降解和耐磨性好等优点得到了广泛的应用。然而,莱赛尔纤维的高可燃性容易对人的生命财产造成极大的威胁。与传统棉纤维类似,其可燃性仍需要花费精力进行改善。

针对莱赛尔纤维的阻燃改性主要采用氮磷系反应型阻燃剂,其在化学结构上也与棉纤维中的反应类型相似,借助莱赛尔纤维丰富的表面羟基,使阻燃剂通过P—O—C键、C—O—C键等共价键接枝。依托此类键合的协同作用,可在提高阻燃效率的同时优化机械性能。

ZHANG等^[32]合成了一种新型磷氮含量较高的星形结构化合物——三(2-氨基乙基)胺磷酸盐(TAEAPA),并将其应用于莱赛尔纤维的阻燃改性。从化学结构来看,在改性过程中,TAEAPA与莱赛尔纤维表面的羟基(—OH)反应,形成了P—O—C共价键。TAEAPA在燃烧过程中分解生成磷酸等小分子中间体,促进纤维素脱水炭化,形成坚硬的炭层结构。同时,释放出大量不可燃气体(NH_3 、 H_2O 、 CO_2 等),稀释可燃气体浓度,隔绝氧气和热源。

TAN等^[33]发现9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)作为一种具有优异热稳定性和高效阻燃性的化合物,已被广泛用于聚合物如环

氧树脂的阻燃。DOPO分子的高反应性使其能够与聚合物分子共价结合,从而提高材料的阻燃性能。席夫碱由于其结构中的C=N不饱和双键,具有一定的刚性和潜在的阻燃性,因此被引入到阻燃体系中以提高DOPO的接枝率,并在燃烧区域产生不可燃气体,从而在气相中更好地发挥阻燃作用。首先合成DOPO衍生的多爪中间体DMCI,然后通过与磷酸和尿素反应制得DMCFR并成功引入到纤维素基质中,在DMCFR与纤维素分子反应的过程中,形成了C—O—C键,这有助于DMCFR与纤维素分子之间的共价结合,DMCFR在凝聚相中通过催化脱水形成炭层,同时抑制了易燃小分子的生成,从而提高了纤维素基质的阻燃性能。此外,DMCFR的合成和应用为环境友好型阻燃剂的开发提供了新的思路。

结合棉纤维、纸浆纤维以及莱赛尔纤维的研究可以发现,氮磷系阻燃剂依旧是纤维素的改性的主流^[34],这些阻燃剂可以通过P—O—C共价键与纤维素分子链结合,相较于传统的卤族元素阻燃剂,氮磷系阻燃剂不含卤素,燃烧时毒性更低,符合RoHS等环保法规,与纤维素通过反应键合到聚合物链中,不易迁移析出,减少环境释放风险,并且氮、磷元素在气相和凝聚相中协同作用,阻燃效率较高,添加量相对较少。但是部分氮磷系材料作为阻燃剂会因P—O—C键的水解而脱落,这不仅降低了阻燃剂的耐久性,而且改性后的纤维素纤维还容易引起水体富营养化,危害生态环境^[35]。与此同时,随着磷矿资源的过度开采,磷系阻燃剂的生产成本在不断增加,因此,不仅在研究时要重视评估该氮磷系材料的环保性,而且纤维素纤维的无磷化阻燃改性仍需要研究人员的不懈探索。

3.1.2 纳米纤维素

棉纤维与莱赛尔纤维作为植物基纤维的典型代表,其改性研究为提升功能性与可持续性提供了重要方向。然而,随着纳米技术的发展,从植物纤维中提取的纳米纤维素(如纤维素纳米晶CNC、纤维素纳米纤丝CNF)逐渐成为材料科学领域的新焦点。此类纳米级衍生物不仅保留了植物纤维的可再生性与生物降解性,更凭借其超高的比表面积、优异的力学强度(弹性模量约150 GPa)及可调控的表面化学特性,为纤维改性提供了创新的路径。相较于宏观尺度的棉纤维或莱赛尔纤维,纳米纤维素具有界面增强、自组装成膜或作为功能载体的潜

力,正推动着从“纤维增强”到“纳米级精准调控”的研究转变。纳米级别的纤维素,尤其是从植物纤维中提取的纳米纤维素,由于界面相互作用强,本身就已经表现出不错的阻燃性^[36]。因此,基于纳米纤维素极高的比表面积和丰富的可反应表面官能团,研究人员将其视为一个理想的活性平台,致力于通过在其表面接枝绿色阻燃剂,从而大幅提升纤维材料的综合阻燃性能。

而对于纳米纤维素,因其特殊的表面结构,阻燃剂的选择不应再局限于氮磷系阻燃剂,可以更多聚焦于硅系阻燃剂以及更加绿色环保的硼系阻燃剂。共价键结合型阻燃剂因其高键合强度与不可逆的化学结合特性,依然是纳米纤维素长效阻燃改性的核心策略。相较于传统物理吸附或弱键合体系,共价键合通过酯化、醚化或硅烷偶联等反应,可以在纳米纤维素表面构建稳定的阻燃交联网络,显著提升其热稳定性与耐环境老化能力。

YE等^[37]通过三元深共熔溶剂(TDES)预处理,将磷酸基团引入到纤维素纳米纤维(CNF)的表面,制备磷酸纤维素纳米纤维(PCNF)。从化学结构来看,成功通过 $P=O$ 和 $P-O-C$ 化学键接枝在CNF的表面,PCNF薄膜表现出优异的阻燃性能,磷酸基团在燃烧初期分解为 P_2O_5 化合物,促进纤维素脱水并形成炭层,起到热障和气体阻隔层的作用,延缓火焰蔓延。

KIM等^[38]使用甲基三甲氧基硅烷(MTMS)对纤维素纳米纤维(CNFs)进行化学改性,生成硅烷化纳米纤维素(Si-CNFs)。硅烷化处理使CNFs在燃烧时更易生成碳化的焦炭层,从而有效延迟火焰传播。从化学结构变化来看,Si-CNFs表面形成了 $Si-O-Si$ 和 $Si-C$ 键,这些化学键有助于提高热稳定性和阻燃性,并且改性后的纳米纤维素纤维保持了其原有的生态友好特性,低毒且可生物降解。

WICKLEIN等^[39]利用纳米纤维素与硼酸/硼酸盐的相互作用的特性,在碱性条件下,硼酸根阴离子与纳米纤维素中的二醇形成双螯合酯,而在中性条件下,硼酸主要与改性引入的羧基和胺基反应,在 $pH=10$ 条件下,硼酸根阴离子与纳米纤维素中的 $C_{2,3}$ -二醇形成双螯合酯 $LOH-B-LOH$,导致更高的交联度和更好的阻燃性能。

SAKUMA等^[40]使用TEMPO(2,2,6,6-四甲基

哌啶-1(氧自由基))氧化纸浆作为起始材料,制备了含有丰富羧酸盐的纳米纤维素(TOCNF)。TEMPO氧化处理增加了CNF表面的羧基含量,表明羧基通常并非纤维天然主要反应位点,而是通过氧化改性引入的活性基团,使其具有更好的分散性和与其他材料的相容性。使用1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯(HDDMA)作为单体,并加入紫外线敏感自由基引发剂(1-羟基环己基苯基酮)。将引发剂与单体混合后,浸渍到TOCNF气凝胶中,然后在减压条件下通过紫外线照射固化,形成透明的TOCNF/聚合物复合材料。从化学结构来看,在使用HDDMA作为单体时,通过紫外线照射引发的自由基聚合反应,单体分子之间会形成共价键,从而固化成聚合物基质。增强其热性能。

综合来看,纳米纤维素具有极高的比表面积和丰富的表面羟基官能团,这为阻燃改性提供了更多的活性位点,使阻燃剂更容易接枝或吸附在纤维表面,从而提高阻燃效果。从化学结构来看,反应型阻燃剂可与纳米纤维素表面的羟基、羧基等活性位点形成稳定化学键,改性路径选择多样。而经过阻燃改性的纳米纤维素在受热燃烧时,能够生成致密且结构稳定的炭阻隔层,有效阻止热量和氧气的传递,从而提高材料的阻燃性能。此外,纳米纤维素阻燃改性体系可与环保型无卤阻燃剂良好复配,此类阻燃剂燃烧释放的有毒气体和烟雾更少,符合环保要求。

3.2 离子键结合型与配位键结合型

与共价键结合机制不同,离子键和配位键结合型阻燃体系主要依赖静电相互作用或金属离子配位作用实现阻燃剂在纤维表面的固定。这类相互作用具有一定的可逆性,同时金属离子或离子结构在热解过程中还可参与催化成炭或形成无机保护层,从而在阻燃过程中表现出一定的协同效应。离子键结合型阻燃剂通过静电相互作用与纤维表面带电基团结合,其键合强度适中且反应条件温和,在植物纤维的阻燃改性中备受关注。此类阻燃剂通常以季铵盐、磷-氮离子液体等形式存在,通过阴/阳离子交换或静电自组装在纤维表面形成阻燃层。

LIU等^[41]通过天冬氨酸、磷酸和尿素的酯化反应合成了含有 $-COO-NH_4$ 和 $-P=O(O-NH_4)_2$ 基团的阻燃剂APA。使用环氧丙基三甲基氯化铵(ETAC)

与莱赛尔纤维中的羟基进行交联反应,引入季铵盐结构。季铵盐结构与APA中的磷酸和羧酸根基团形成不对称离子键,有效屏蔽了洗涤过程中 Na^+ 与磷酸基团的结合,从而提高了阻燃耐久性。通过引入阳离子改性和新型阻燃剂APA,莱赛尔纤维的阻燃性能和耐久性得到了显著提升。这种策略为开发生物安全、耐用且阻燃的纤维素纺织品提供了有前景的方法。

GUO等^[42]首先通过高碘酸钠(NaIO_4)氧化棉纤维生成含醛基的COT-DAC,再经亚硫酸氢钠(NaHSO_3)磺化引入 $-\text{SO}_3^-$ 基团,最终通过 Ba^{2+} 螯合形成COT-SC-Ba。 Ba^{2+} 通过离子键与 $-\text{SO}_3^-$ 形成螯合结构。钡离子作为Lewis酸,在高温下催化纤维素脱水形成炭层,在燃烧界面形成致密隔热层,抑制可燃气体释放和热量传递。成功利用天然棉纤维与无毒钡盐构建离子键阻燃体系,值得注意的是,洗涤后织物可通过重新螯合 Ba^{2+} 恢复阻燃性能,体现了离子键的可逆性与材料循环利用潜力。此外,机械强度、白度、吸湿性等关键指标保持良好,证明其工业化应用的可行性。

在此基础上,配位键结合型阻燃体系进一步通过金属离子与纤维表面含氧或含氮基团之间的配位作用,实现更稳定的结构构筑,兼具催化成炭和多功能协同优势。典型体系包括植酸-金属(Zn^{2+} 、 Fe^{3+})配合物、金属有机框架(MOFs)等,其配位键的定向性和可调性为纤维阻燃-功能一体化设计开辟了途径。然而,金属离子的迁移溶出可能引发环境风险,通过纳米限域(如MOFs封装)或生物基配体(如单宁酸)可有效缓解此问题。当前研究正探索非过渡金属(如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})配位体系,以平衡阻燃效率与生态安全性。

ZHU等^[43]合成的磷-硼-氮协同阻燃剂(PBN)通过植酸(phytic acid)、硼酸、尿素和季戊四醇的反应制备。植酸富含磷酸基团(PO_4^{3-}),硼酸(如 H_3BO_3)在反应中可能形成含硼氧基团(如 $\text{B}-\text{O}-\text{C}$),而尿素提供氮源。 $\text{B}-\text{O}-\text{C}$ 基团的存在暗示硼原子与氧、碳形成配位键,通过硼的空轨道与棉纤维表面的羟基($-\text{OH}$)或氮原子发生配位。此外,硼与氮之间也可能形成配位键,增强阻燃剂在纤维表面的固定效果。配位键将这三元素有机结合:硼通过配位键锚定在纤维表面,形成隔热屏障;磷基团在热解时生成磷酸促进脱水成炭,而氮源释放 NH_3 等气

体稀释可燃物。配位键使各阻燃元素在空间上紧密协同,提升了整体阻燃效率。此外,PBN阻燃剂不含卤素和甲醛,通过配位键与纤维结合,避免了传统阻燃剂在加工或使用中释放有害物质的问题。硼的配位固定减少了对皮肤和环境的刺激,符合生态友好要求。

LI等^[44]通过将金属有机框架材料MIL-53(Al)(material of institute lavoisier-53,铝基)纳米颗粒与羧甲基化纳米纤维素(CMNC)复合,借助MIL-53(Al)纳米颗粒的金属节点与CMNC表面的羟基(或经改性引入的羧基)形成配位键,制备得到了一种新型阻燃剂。这种结合方式不仅增强了气凝胶的结构稳定性,还赋予了气凝胶优异的阻燃性能。CMNC纤维表面有丰富的羟基和羧基活性基团,同时具有纳米尺度形貌,能够作为界面桥联介质,实现MIL-53(Al)纳米颗粒与木质纤维素纳米纤维(LCNF)的紧密结合。这种结合方式不仅增强了分子间的相互作用,还促进了气凝胶中复杂孔隙结构的形成,从而提高了阻燃和隔热性能。

4 总结与展望

绿色反应型阻燃剂因其环保性、高效性和多功能性,在植物纤维阻燃改性领域展现出重要价值。尽管绿色反应型阻燃剂在植物纤维材料中的应用已取得显著进展,但需突破以下关键挑战:其一,部分磷系阻燃剂因 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 键易水解导致耐久性不足;其二,工业化生产成本高、工艺复杂,限制了规模化应用;其三,如今最前沿方向的动态共价键结合型阻燃剂尚处于探索阶段,与纤维素界面的稳定键合仍需突破。

在新型阻燃技术中,利用动态键的断裂-重组特性,在外部刺激(热、pH)下重构交联网络,可以显著延长阻燃寿命。将动态共价键(如酯交换、二硫键交换、亚胺交换和Diels-Alder反应)引入纤维增强复合材料的构建中,可以实现材料的可回收性与阻燃性协同。这些动态共价键通常是在热固性树脂基质中引入的,可实现材料在温和条件下的再加工和修复。植物纤维具有丰富的羟基等活性官能团,利于动态键接枝,但多羟基环境却易导致动态键水解失效。因此,未来需要开发耐水性的动态体系;另外,由于动态阻燃剂的合成依赖有毒催化剂或高能耗工艺,未来应探索酶催化动态键形成或生物基

单体的利用,以降低环境负荷与生产成本。

参考文献:

- [1] 王菁,陈蕾,李圣军,等.添加型阻燃剂的研究进展与发展趋势[J].合成纤维工业,2022,45(5):69-74.
- [2] 张立飞,柳军旺,马成国,等.氢氧化镁/可膨胀石墨/聚丙烯复合材料的热降解过程与燃烧行为[J].华南师范大学学报(自然科学版),2020,52(1):17-22.
- [3] 何俊杰,程煜,张鑫,等.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[J].复合材料学报,2017,34(12):2674-2680.
- [4] WAZARKAR K, KATHALEWAR M, SABNIS A. Improvement in flame retardancy of polyurethane dispersions by newer reactive flame retardant[J]. Progress in organic coatings, 2015, 87: 75-82.
- [5] ZHI M Y, YANG X, FAN R, et al. A comprehensive review of reactive flame-retardant epoxy resin: fundamentals, recent developments, and perspectives[J]. Polymer degradation and stability, 2022, 201: 109976.
- [6] 范娟娟,闵样,杨吉,等.一种具有良好抑烟性能的磷杂菲阻燃剂在环氧树脂中的应用研究[J].材料导报,2021,35(10):10189-10196.
- [7] 刘跃军,毛龙.含稀土元素LDHs对PBS膨胀阻燃体系的协效作用[J].材料研究学报,2013,27(6):589-596.
- [8] 陈佳,刘继延,刘学清.新型P-N-Si协效型阻燃剂的合成及其在PA66中的应用[J].江汉大学学报(自然科学版),2017,45(04):293-297.
- [9] BOURBIGOT S, DUQUESNE S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities[J]. Journal of materials chemistry, 2007, 17(22): 2283-2300.
- [10] SCHARTEL B. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms: old hat or a starting point for future development? [J]. Materials, 2010, 3(10): 4710-4745.
- [11] YIN Z, JIANG Z Y, WU T S. The development and application of contemporary phosphorus flame retardants: a review[J]. Frontiers in materials, 2025, 12: 1508000.
- [12] MARKWART J C, BATTIG A, ZIMMERMANN L, et al. Systematically controlled decomposition mechanism in phosphorus flame retardants by precise molecular architecture: P-O vs P-N[J]. ACS applied polymer materials, 2019, 1(5): 1118-1128.
- [13] KASHIWAGI T, DU F M, DOUGLAS J F, et al. Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites[J]. Nature materials, 2005, 4(12): 928-933.
- [14] SAHAYARAJ A F, SELVAN M T, KUMAR M S, et al. Fire retardant potential of natural fiber reinforced polymer composites: a review[J]. Polymer-plastics technology and materials, 2024, 63(7): 771-797.
- [15] 王清硕,惠岚峰,张宜宜,等.新型无卤素阻燃剂研究及应用进展[J].现代化工,2024,44(6):35-40.
- [16] BARTOLI M, MALUCELLI G, TAGLIAFERRO A. Overview on classification of flame-retardant additives for polymeric matrix[M]//GUPTA R K. Materials and chemistry of flame-retardant polyurethanes, Volume 1: a fundamental approach. Washington, DC: American Chemical Society, 2021: 59-82.
- [17] MACARIE L, ILIA G. Poly(vinylphosphonic acid) and its derivatives[J]. Progress in polymer science, 2010, 35(8): 1078-1092.
- [18] CHEN X Y, HUANG Z H, XI X Q, et al. Synergistic effect of carbon and phosphorus flame retardants in rigid polyurethane foams[J]. Fire and materials, 2018, 42(4): 447-453.
- [19] EBDON J R, HUNT B J, JONES M S, et al. Chemical modification of polymers to improve flame retardance: II. the influence of silicon-containing groups[J]. Polymer degradation and stability, 1996, 54(2/3): 395-400.
- [20] SACRISTÁN M, HULL T R, STEC A A, et al. Cone calorimetry studies of fire retardant soybean-oil-based copolymers containing silicon or boron: comparison of additive and reactive approaches[J]. Polymer degradation and stability, 2010, 95(7): 1269-1274.
- [21] KAMP D W. Asbestos-induced lung diseases: an update [J]. Translational research, 2009, 153(4): 143-152.
- [22] PETHSANGAVE D A, KHOSE R V, WADEKAR P H, et al. Novel approach toward the synthesis of a phosphorus-functionalized polymer-based graphene composite as an efficient flame retardant[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2019, 7(13): 11745-11753.
- [23] OKUMU S A, ELMAS G, ASMAFILIZ N, et al. Phosphorus-nitrogen compounds (part 51): the relationship between spectroscopic and crystallographic data of mono- and dispiro cyclophosphazene derivatives with 4-fluoro/nitrophenylmethyl pendant arm/arms[J]. Turkish journal of chemistry, 2020, 44(3): 559-573.
- [24] LI J F, JIANG W. Synthesis of a novel P-N flame retardant for preparing flame retardant and durable cotton fabric[J]. Industrial crops and products, 2021, 174: 114205.
- [25] WANG D F, ZHONG L, ZHANG C, et al. A novel reactive phosphorous flame retardant for cotton fabrics with durable flame retardancy and high whiteness due to self-buff-

- ering[J]. Cellulose, 2018, 25(10): 5479–5497.
- [26] XU F, ZHONG L, XU Y, et al. Highly efficient flame-retardant and soft cotton fabric prepared by a novel reactive flame retardant[J]. Cellulose, 2019, 26(6): 4225–4240.
- [27] LIAO Y, CHEN Y, ZHANG F X. A biological reactive flame retardant for flame retardant modification of cotton fabric[J]. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 2021, 630: 127601.
- [28] JIANG S, ZHANG M, LI M, et al. Cellulose-based composite thermal-insulating foams toward eco-friendly, flexible and flame - retardant[J]. Carbohydrate polymers, 2021, 273: 118544.
- [29] KIM H, PARK J, MINN K S, et al. Flame retardant composite foam modified by silylated nanocellulose and tris(2-chloropropyl) phosphate[J]. Fibers and polymers, 2019, 20(11): 2280–2288.
- [30] CHENG Y, HUI L F, LI M, et al. Reactive ammonium phosphite flame retardant in improving the flame retardancy of air filter paper[J]. Cellulose, 2023, 30(10): 6571–6587.
- [31] HE S H, LIU C, CHI X W, et al. Bio-inspired lightweight pulp foams with improved mechanical property and flame retardancy via borate cross-linking[J]. Chemical engineering journal, 2019, 371: 34–42.
- [32] ZHANG Q Y, LIU X H, REN Y L, et al. Fabrication of a high phosphorus-nitrogen content modifier with star structure for effectively enhancing flame retardancy of lyocell fibers[J]. Cellulose, 2020, 27(14): 8369–8383.
- [33] TAN W, REN Y L, GUO Y B, et al. A novel multi-claw reactive flame retardant derived from DOPO for endowing lyocell fabric with high effective flame retardancy[J]. Cellulose, 2022, 29(12): 6941–6962.
- [34] WANG S, LI Y Y, DONG C H, et al. Preparation of multi-functional B/P flame retardant and its application on cotton fabric[J]. Cellulose, 2023, 30(2): 1305–1320.
- [35] SINDELAR H R, LLOYD J, BROWN M T, et al. Transformation of dissolved organic phosphorus to phosphate using UV/H₂O₂[J]. Environmental progress & sustainable energy, 2016, 35(3): 680–691.
- [36] GUO Y C, HE S, ZUO X H, et al. Incorporation of cellulose with adsorbed phosphates into poly (lactic acid) for enhanced mechanical and flame retardant properties[J]. Polymer degradation and stability, 2017, 144: 24–32.
- [37] YE J R, XU Q T, GAO Y B, et al. Flexible, transparent, and fire-proof cellulose nanofibril films with outstanding flame retardancy[J]. Industrial crops and products, 2024, 211: 118210.
- [38] KIM H, PARK J, MINN K S, et al. Eco-friendly nanocellulose embedded polymer composite foam for flame retardancy improvement[J]. Macromolecular research, 2020, 28(2): 165–171.
- [39] WICKLEIN B, KOCJAN D, CAROSIO F, et al. Tuning the nanocellulose - borate interaction to achieve highly flame retardant hybrid materials[J]. Chemistry of materials, 2016, 28(7): 1985–1989.
- [40] SAKUMA W, FUJISAWA S, BERGLUND L A, et al. Nanocellulose xerogel as template for transparent, thick, flame - retardant polymer nanocomposites[J]. Nanomaterials, 2021, 11(11): 3032.
- [41] LIU Y S, CHEN R X, LI F Q, et al. Asymmetric ionic bond shielding encountering with carboxylate capturing metal ions for enhancing the flame retardant durability of regenerated cellulose fibers[J]. International journal of biological macromolecules, 2024, 273: 133158.
- [42] GUO L L, LIN H Q, QI Z M, et al. Study on flame retardancy of cotton fabric modified by sulfonic groups chelated with Ba²⁺[J]. Molecules, 2024, 29(22): 5306.
- [43] ZHU W J, YANG M Y, HUANG H, et al. A phytic acid-based chelating coordination embedding structure of phosphorus - boron - nitride synergistic flame retardant to enhance durability and flame retardancy of cotton[J]. Cellulose, 2020, 27(8): 4817–4829.
- [44] LI Z R, CHEN Z L, HUANG Q L, et al. MOF@lignocellulosic nanofibril aerogel designed by carboxymethylated nanocellulose bridging for thermal insulation and fire retardancy[J]. Advanced composites and hybrid materials, 2024, 7(1): 28.

(责任编辑:常涛)