

综述

纳米纤维素基阻燃材料的制备及其应用进展

张玉彤^{1,2}, 刘云^{1,2}, 董朝红^{1,2}, 张鑫磊³,
许婷婷³, 李向荣³, 张开涛^{1,2*}

(1. 青岛大学 纺织服装学院, 山东 青岛 266000; 2. 生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室, 山东 青岛 266000; 3. 山东中康国创先进印染技术研究院有限公司, 山东 泰安 271099)

摘要: 纳米纤维素作为一种新兴的生物基纳米材料, 具有优良的机械性能、表面化学可修饰性等特性, 在很多应用领域具有较大的应用潜力。然而, 纳米纤维素的高度易燃性在很大程度上限制了其应用, 因此, 如何提高纳米纤维素材料的阻燃性对拓展其应用具有重要意义。该文介绍了常见的构建阻燃型纳米纤维素材料的方法, 重点综述了本征阻燃纳米纤维素材料的制备和添加型纳米纤维素基阻燃复合材料的制备; 对阻燃型纳米纤维素基材料的几种主要类型(包括膜、气凝胶、长丝等)及其应用进行了总结; 最后, 对纳米纤维素阻燃改性等方面的未来发展方向进行了展望。

关键词: 纳米纤维素; 阻燃性; 制备; 分类; 应用

中图分类号: O636.11; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 05-0951-09

Research progress on preparation and application of flame-retardant nanocellulose-based materials

ZHANG Yutong^{1,2}, LIU Yun^{1,2}, DONG Chaohong^{1,2}, ZHANG Xinlei³,
XU Tingting³, LI Xiangrong³, ZHANG Kaitao^{1,2*}

(1. College of Textiles & Clothing, Qingdao University, Qingdao 266000, Shandong, China; 2. State Key Laboratory of Bio-Fibers and Eco-textiles, Qingdao 266000, Shandong, China; 3. Shandong Zhongkang Guochuang Research Institute of Advanced Dyeing & Finishing Technology Co., Ltd., Taian 271099, Shandong, China)

Abstract: Nanocellulose, a new bio-based nanomaterial, shows great application potential in many fields due to its excellent mechanical properties, surface chemical modifiability and other characteristics. However, the high flammability of nanocellulose restricts its application to a large extent, therefore improvement on its flame retardancy is of great significance. In this review, the common methods for synthesis of flame-retardant nanocellulose-based materials were firstly introduced, with emphasis on the preparation of intrinsic as well as additive nanocellulose based flame-retardant composite materials. Several main types of flame-retardant nanocellulose-based materials (including film, aerogel, filament, etc.) and their applications were then summarized. Finally, the future development direction of flame retardant modification on nanocellulose was discussed.

Key words: nanocellulose; flame-retardance; preparation; categorize; application

近年来, 随着人们对资源可持续与环境保护问题的重视, 传统的煤、石油等化石能源被可再生资源替代已成为必然趋势。纤维素是地球上最为丰富

的生物质资源, 广泛存在于木、竹、棉、麻等植物及一些海洋生物(如藻类)中, 通过对纤维素进行化学改性, 可获得多种用途的产品(纤维素醚、羧

收稿日期: 2023-04-24; 定用日期: 2023-07-31; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230343

基金项目: 国家先进印染技术创新中心科研基金项目(2022GCJJ05); 生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室(青岛大学)自主课题重点项目(ZDKT202110); 青岛市博士后项目资助的博士后创新项目(QDBSH20220202071)

作者简介: 张玉彤(1998—), 女, 硕士生, E-mail: zyt00218@163.com. 联系人: 张开涛(1990—), 男, 讲师, E-mail: kaitao.zhang@qdu.edu.cn.

甲基纤维素等)。纳米纤维素 (NC) 作为近些年新兴纤维素衍生品之一, 是在某一维度上具有纳米级尺寸的纤维素材料^[1]。NC 根据其制备方法和来源的不同, 可分为纤维素纳米晶须 (CNC)、纤维素纳米纤维 (CNF) 和细菌纳米纤维素 (BNC)^[2-3]。其制备方法主要包括机械法、酸法、酶法、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基氧化 (TEMPO) 法、低共熔溶剂法等。由于 NC 具有可再生、易降解、无毒性、较强的机械强度、良好的生物相容性及易化学修饰等优点, 在食品包装、电子器件、复合材料等领域具有极大的发展前景, 近年来受到了广泛的关注^[4]。NC 通过自组装可以制备多种材料, 包括膜、气凝胶、纤维等, 或者作为添加剂用于材料增强。然而, NC 的易燃性阻碍了其在明火和高温环境下的应用。为了克服这一缺点, 设计和制备具有较高的热稳定性和优异的阻燃性的 NC 基材料是必要的^[5]。

本文介绍了阻燃型 NC 基材料的制备方法, 主要包括本征阻燃和添加型阻燃两种方法, 随后对主要的几种阻燃型 NC 基材料 (膜、气凝胶、长丝等) 及其应用进行了总结。

1 阻燃型 NC 基材料的主要制备方法

由于 NC 是典型的碳水化合物, 极易燃烧, 所以其应用受到了限制。为了更安全地使用这类材料, 制备阻燃型 NC 基材料尤为重要。迄今为止, 阻燃型 NC 基材料的制备主要包括本征阻燃和添加型阻燃 2 种方法。

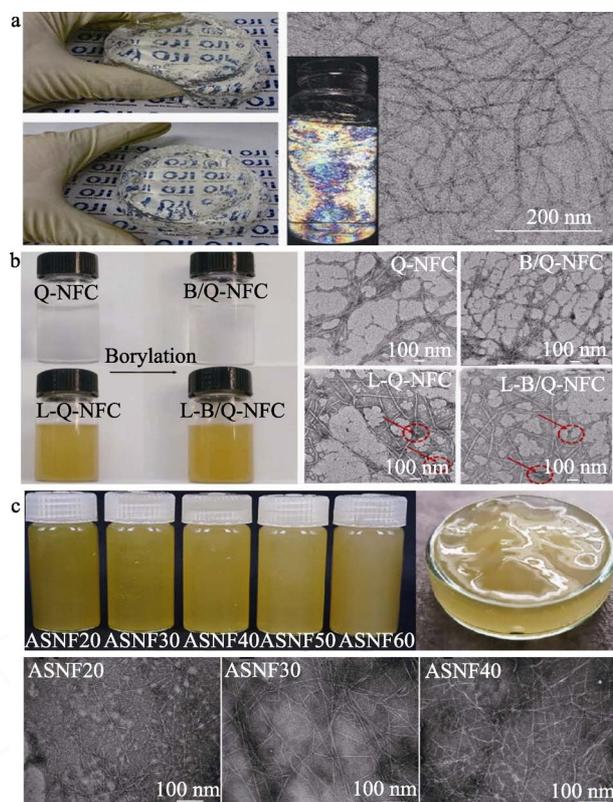
1.1 本征阻燃 NC 材料的制备

本征阻燃 NC 材料的制备是通过在纤维素表面化学接枝阻燃性基团 (例如: 磷酸根、硼酸根、硫酸铵盐等基团) 来构建本征阻燃 NC 材料, 目前报道的改性有磷酸化、硫酸铵盐及硼酸化改性等。

1.1.1 磷酸化改性

纤维素的磷酸化改性是通过与磷酸化合物 (如磷酸、五氧化二磷、磷酸二氢铵、磷酸二氢钠等) 反应来接枝磷酸根, 磷酸根在燃烧时会使纤维素脱水炭化, 进而在表面形成炭层以隔绝空气和热, 发挥阻燃效果。将磷酸根接枝到 NC 上, 能够赋予 NC 一定的阻燃性能。ESPINOSA 等^[6]用磷酸代替浓硫酸水解滤纸, 成功地制备了表面带有磷酸根的 CNC, 得到的 CNC 比用浓硫酸制备的 CNC 具有更好的热稳定性, 但其表面电荷密度较低, 仅为 (10.8 ± 2.7) mmol/kg。GHANADPOUR 等^[7]在尿素存在的情况下, 以亚硫酸盐针叶木浆为原料, 用磷酸氢二铵进行磷酸化, 磷酸化过程包括浸渍和固化两步。尿素的存在可以防止纤维素因高温固化过程

(150 °C) 中产生的磷酸而发生降解。得到的 NC 最高接枝磷酸根的量可达 1.8 mmol/g, 均质机处理后制备得到宽度约为 3 nm 的磷酸化 NC (P-NC), P-NC 的最高收率可达 60%。由 P-NC 制备的薄膜在接触火焰后, 其燃烧速率明显变缓, 且移开火焰后出现自熄现象。同样, NOGUCHI 等^[8]以针叶木浆为原料, 将其浸泡在磷酸氢二铵和尿素的水溶液中, 之后在 165 °C 下固化 10 min, 制备了磷酸根含量达 2.2 mmol/g 的磷酸化纸浆, 通过进一步高压均质, 获得了宽度为 3~4 nm 的高透明度 P-NC, 收率约为 100%, 且磷酸化不会导致纤维素结晶度的变化 (图 1a)。随着固化时间的增加, 磷酸化程度也会增加, 但交联度也增加, 不利于磷酸化纤维素的纳米纤维化处理。



NFC 为纳米原纤化纤维素; Q-NFC 为表面季铵化纳米原纤化纤维素; L-Q-NFC 为表面季铵化含木质素纳米原纤化纤维素; B/Q-NFC 为含硼 Q-NFC; L-B/Q-NFC 为含硼 L-Q-NFC; ASN20、ASN30、ASN40、ASN50 和 ASN60 为质量分数为 20%、30%、40%、50% 和 60% 的含硫酸铵盐的木质纤维素纳米纤维
图 1 磷酸化 NC 凝胶照片及 TEM 图 (a)^[8]; 硼酸化竹基 NC 凝胶 (B/Q-NFC 和 L-B/Q-NFC) 照片及 TEM 图 (b)^[9]; 从木屑中制备的硫酸铵化 NC 凝胶照片及 TEM 图 (c)^[10]

Fig. 1 Photographs and TEM image of phosphorylated NC dispersion (a)^[8]; Photographs and TEM images of borylated bamboo pulp-derived NC (B/Q-NFC and L-B/Q-NFC) suspensions (b)^[9]; Photographs and TEM images of ammonium sulfate NC gel prepared from wood chips (c)^[10]

最近, KRÖGER 等^[11]利用尿素/磷酸盐对纤维素纤维进行磷酸化改性, 进而通过气态盐酸水解制备得到电荷密度约为 2 mmol/g 的磷酸化 CNC。CHEN 等^[12]对纤维素磷酸化工艺进行了进一步优化, 首先利用磷酸二氢铵和尿素溶液对纤维素进行热浸泡预处理, 然后进行固化反应和机械处理, 制备了电荷密度较高 (2.1~3.8 mmol/g) 的 P-NC。与传统方法相比, 该方法可有效地制备出性能更好 (如更高的电荷密度和结晶度) 的 P-NC。此外, ROL 等^[13]采用双螺杆挤出机械处理磷酸化纤维素, 制备出高固含量 (质量分数为 10%) 的 P-NC, 利用双螺旋挤出机处理磷酸化纤维素, 显著降低了制备 P-NC 的能量消耗, 为工业化生产提供了一定的可能性。

此外, SIRVIO 等^[14]采用高碘酸钠氧化法和席夫碱反应, 将双磷酸盐成功接枝到纤维素表面, 通过进一步的机械处理, 得到 P-NC。热重分析显示, P-NC 具有良好的热稳定性和成炭能力, 在 700 °C 下残炭量增加。SUO 等^[15]通过 CNC 与磷酸二苯酯 (DPP) 进行酯化反应, 设计并制备了一种新型的共价改性 CNC 基阻燃剂 (CNC@DPP)。CNC@DPP 中多余的一 OH 与 Zn^{2+} 螯合, 制备 CNC@DPP@Zn 复合阻燃剂, 可进一步减少烟气的产生。

磷酸化改性制备 P-NC, 其制备工艺简单、环境污染较小, 且制备得到的 P-NC 低烟低毒, 阻燃效果好。虽然其报道相对较多, 但当前制备 P-NC 工艺的可重复性较差, 其制备技术仍需进一步优化。

1.1.2 硼酸化改性

硼酸是纤维材料 (包括织物和木材) 最常用的阻燃剂之一, 其作用是在火灾中暴露的表面生成玻璃状涂层, 从而促进聚合物的脱水和成炭。WICKLEIN 等^[16]研究了硼酸 (BA) 和硼酸盐对羧基化 NC 阻燃性能的影响。结果表明, BA 或硼酸盐会和 NC 葡萄糖单元中 2,3 位上的邻位二羟基发生络合反应。且络合反应受 pH 影响, 当 pH=10 时, 主要的交联反应为硼酸阴离子与 NC 葡萄糖结构单元上 2,3-二醇形成双螯合物; 而当 pH 为中性时, BA 不与二醇络合, 而是可能和 NC 表面的羧基发生交联反应。TONG 等^[9]首先通过季铵化改性竹浆纤维素, 得到季铵化 NC (含木质素的 Q-NFC 和不含木质素的 L-Q-NFC), 再利用 BA 与季铵化 NC 反应, 制备了含 N 和 B 元素的本征阻燃 NC (B/Q-NFC 和 L-B/Q-NFC), 硼酸化竹基 NC 凝胶及其 TEM 图如图 1b 所示。硼酸化改性后, 阻燃性显著提高, 在硼质量分数仅为 2.06% 的情况下, 其极限氧指数 (LOI) 可达 50.9%。

硼系阻燃剂具有高效、低烟、无毒等优点, 在火灾发生时, 由于硼系阻燃剂与纤维素容易结合, 通过脱水炭化, 含硼物质能够在 NC 表面形成保护层, 减少了挥发物的产生, 通过硼酸化改性制备

阻燃型 NC 材料, 显示了较好的发展前景。

1.1.3 硫酸铵盐改性

研究显示, 对纤维素进行一定的硫酸铵盐改性, 也可赋予 NC 一定的阻燃性。硫酸铵盐的存在会释放 NH_3 、 SO_2 等不可燃气体, 稀释 O_2 浓度, 同时生成硫酸, 促进材料脱水炭化, 达到阻燃的效果。LI 等^[10]以氨基磺酸和尿素为原料合成低共熔溶剂 (DES), 制备了 ASN20、ASN30、ASN40、ASN50 和 ASN60 (图 1c), 以球磨机作为反应器, 改性的同时进行机械研磨处理, 大大提高了获得的 NC 质量分数 (最高可达 60%)。得到 ASN 的电荷密度可高达 3.1 mmol/g, 引入的硫酸铵盐可通过促进材料的脱水反应和形成稳定的炭层, 起到阻燃效果。同样, ZHU 等^[17]以低成本化学预热机械浆为原料, 通过氨基磺酸-尿素预处理, 得到高长径比 (~ 103) 和高电荷密度 (3.53 mmol/g) 的木质纳米纤维素 (LCNF), 其显示出良好的自熄性和阻燃性。这种利用 DES 制备硫酸铵改性 NC 的方法是一种较新的方法, 重复性及可控性较好。

综上所述, 本征阻燃主要是在 NC 表面引入阻燃基团, 磷酸化改性过程简单、污染小, 制备的 NC 材料低烟低毒、阻燃效果好, 是报道最多、最成熟的阻燃改性。硼酸化改性制备得到的含硼 NC 材料相对含磷 NC 材料具有更好的抑烟效果, 且毒性更小。而硫酸铵化改性也可以赋予 NC 较好的阻燃效果, 且制备方法绿色环保。

1.2 添加型 NC 基阻燃复合材料的制备

添加型 NC 基阻燃复合材料的制备主要掺入各种无机矿物填料, 如黏土、氢氧化镁纳米片 (MHNPs)、氧化石墨烯 (GO)、二硫化钼 (MoS_2) 纳米片、羟基磷灰石 (HAP) 等, 这些不可燃成分的加入可以延缓 NC 的热解, 并充当抑制燃烧的物理屏障, 使材料阻燃性能得到显著的改善, 是赋予 NC 材料阻燃性能最广泛的方法之一。CNFs 与无机黏土纳米片 [如蒙脱土 (MTM)] 复合已得到了广泛的研究, 并表现出优异的力学性能、低氧渗透性和良好的阻燃性。LIU 等^[18]制备了 NC/MTM 有机-无机杂化体系, NC 作为连续相, 平均粒径为 110 nm 的 MTM 作为分散相, 研究显示, MTM 在复合膜中分散良好 (图 2a~d), 复合膜为珍珠层状多层结构, 含质量分数为 50% 的 MTM 复合膜拉伸强度可达 124 MPa, 杨氏模量为 8.7 GPa, 且显示了良好的自熄性。XU 等^[19]以含季铵化 CNFs (Q-CNFs) 或含羧酸化的 CNFs (TO-CNFs) 为原料, 采用真空抽滤法制备了 CNFs/MTM 纳米复合膜。MTM 质量分数在 5%~10% 时, 薄膜拉伸强度增加, MTM 质量分数 >10% 后, 拉伸强度降低。MTM 质量分数 <5% 时, 暴露在火焰中的复合薄膜 3 s 内燃烧殆尽。TO-CNFs/MTM 复合膜中 MTM 质量分数在 10%~50% 时, 显示出良好的

自熄性。与相同 MTM 质量分数的 Q-CNFs/MTM 薄膜相比, TO-CNFs/MTM 复合膜具有更好的阻燃性能,可能是由于 MTM 较好地分散在 TO-CNFs/MTM 膜中,形成了紧密的“砖和灰”结构。ZHAO 等^[20]以 CNFs、MHNPs 和再生纤维素(RC)为原料,成功制备了性能优良的 CNFs/MHNP/RC 三元纳米复合薄膜。复合膜中 MHNPs 的质量分数从 5% 增加至 40% 时,复合薄膜的 LOI 从 21.5% 升至 40.2%,然而薄膜的力学性能却随着 MHNPs 质量分数的增加而逐渐变差。GUO 等^[21]将 CNFs 与不可燃的 HAP 相结合,通过冷冻干燥得到多孔 HAP-CNF 复合泡沫,垂直燃烧实验显示,其具有优异的自熄性和阻燃性,当 $n(\text{HAP}) : n(\text{CNF}) = 2 : 1$ 时,其最高热释放速率为 20.4 kW/m^2 ,相对于纯纤维素气凝胶下降 91%,其总热释放量为 1.21 MJ/m^2 。BURGER 等^[22]将干燥的纤维素纸浆在室温下与高浓度 ZnCl_2 混合, ZnCl_2 会溶胀纤维素,进而有利于纤维素浆的纳米纤维化。当 NC 复合膜中 ZnCl_2 的质量分数为 33% 时,该复合膜在点燃后会自熄,且质量仅有 10% 损失。

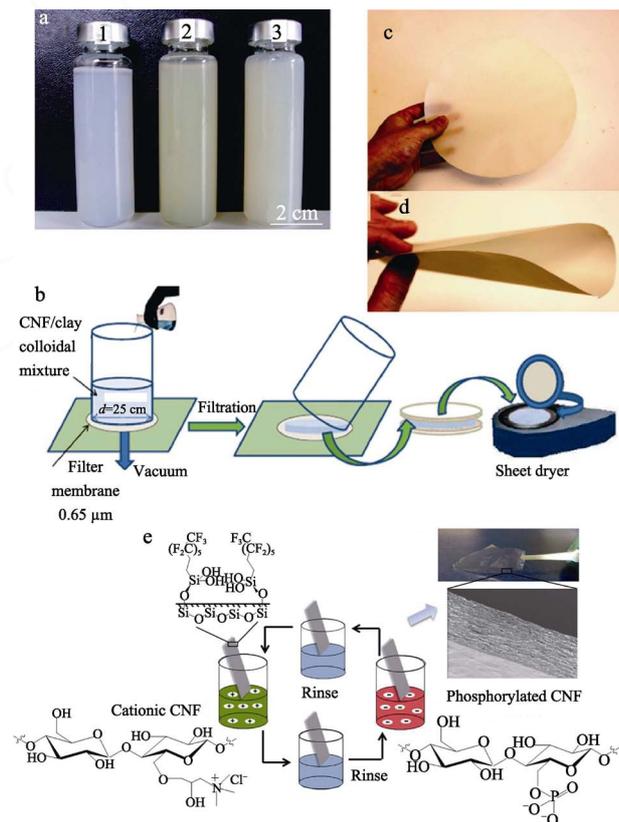


图 2 NC (a1)、蒙脱土分散液 (a2)、混合液 (a3) 的照片及复合纳米纸制备示意图 (b)、照片 (c、d)^[18]; LbL 法制备 NC 基薄膜示意图 (e)^[24]

Fig. 2 Photographs of NC (a1), montmorillonite dispersion (a2), and CNF/montmorillonite mixed dispersion (a3) as well as Schematic diagram of preparation process (b) and digital pictures (c、d) of composite nanopaper^[18]; Schematic diagram of preparation process of NC-based films by LbL approach (e)^[24]

材料表面在点火和燃烧过程中起着重要的作用,其控制着火焰和材料内部之间的大部分热量传递。层层自组装(LbL)技术不仅可以有效控制基材表面膜的结构与厚度,且操作简单、成本较低^[23]。近年来,通过 LbL 技术赋予不同基材一定阻燃性能的研究也有报道。GHANADPOUR 等^[24]利用 P-NC 与季铵化 CNF 通过 LbL 技术制备 NC 基薄膜(图 2e)。测试结果表明,P-NC 与季铵化 CNF 结合形成多层结构(300 层)后,其热稳定性和阻燃性能相对于纯 P-NC 和季铵化 CNF 均有显著提高,主要归功于 P 和 N 元素的协同效应及 LbL 形成的薄膜内部更加致密的结构。CAROSIO 等^[25]将壳聚糖(CH)和 P-NC 逐层组装到聚氨酯泡沫材料表面。CH/P-NC 体系均匀地覆盖在泡沫复杂的 3D 结构上,产生纳米外骨骼结构,不仅增加了泡沫的力学性能,同时提供了一定的阻燃效果,LbL 5 层后,最大热释放速率相较于纯聚氨酯泡沫下降 31%。KÖKLÜKAYA 等^[26]研究发现,以带正电荷的 CH、带负电荷的聚乙烯基膦酸(PVPA)和钠基蒙脱土组成的体系,通过 LbL 技术沉积在 NC 气凝胶上。在锥形量热测试(辐照强度为 35 kW/m^2)中,经过 LbL 的气凝胶不燃,LbL 处理可以高效地赋予气凝胶优异的阻燃性。

综上,无机阻燃剂的主要缺点是添加量大,易导致材料的物理性能变差,但减小添加剂的粒径,可使材料机械性能有一定程度的提高。与传统的阻燃方法相比,LbL 方法具有以下优点:一方面,在基体和外部之间构建阻燃涂层,可以直接干扰燃烧过程;另一方面,如果正确选择带正电荷和负电荷的功能聚电解质或纳米颗粒,则可以采用 LbL 组装方法制备出厚度、组成和功能均可控的多层涂层。但层数过多时操作繁琐,不利于工业化生产。

2 NC 基阻燃材料的分类及其主要应用

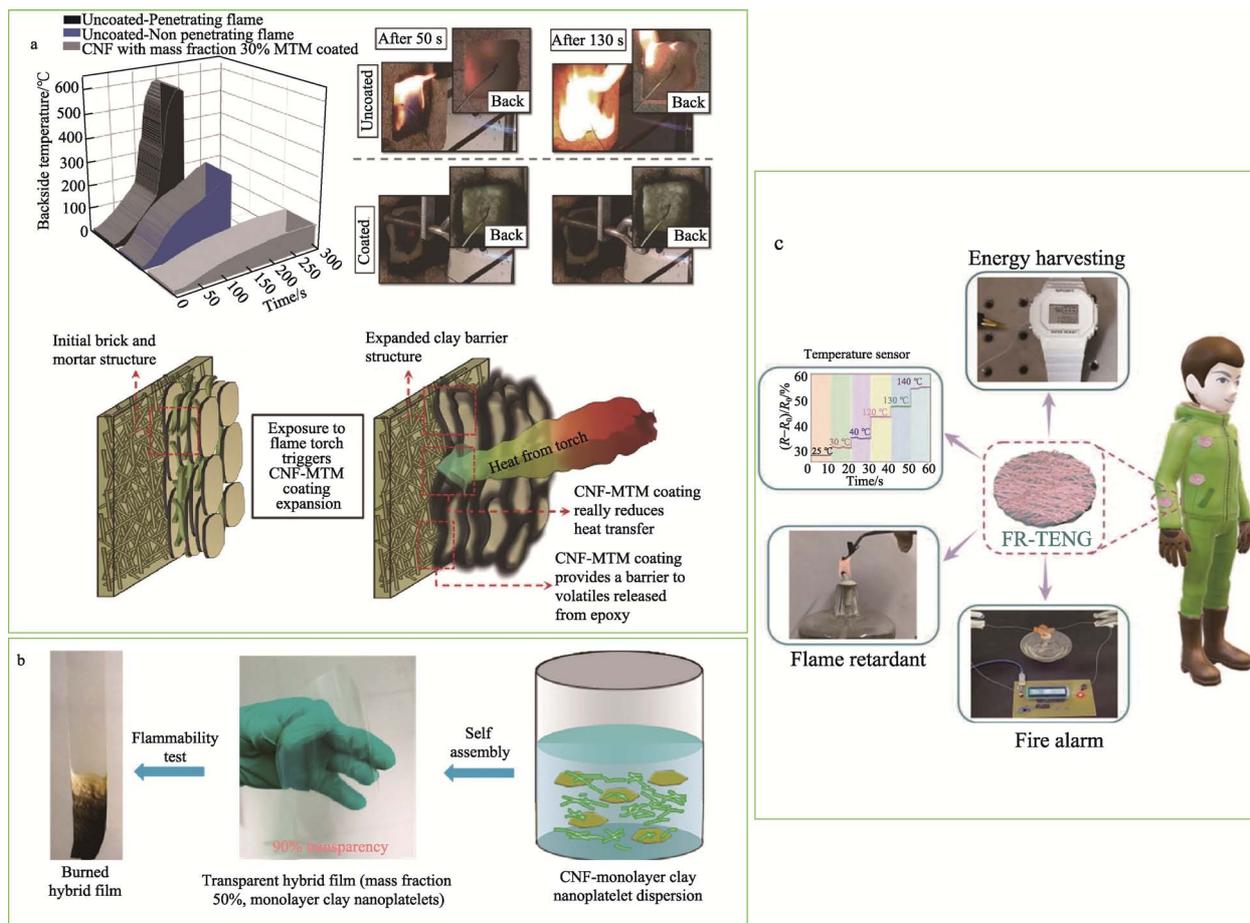
NC 具有优异的力学性能、高比表面积、高长径比等独特性能,适合制备薄膜、气凝胶和纤维等多功能材料,这些 NC 基材料赋予的阻燃性能将扩大其应用范围,特别是在包装材料、电子产品等领域的应用。

2.1 阻燃型 NC 基膜

由 NC 制备的纤维素基复合薄膜具有环保可降解等优势,可用于各种包装材料、电池等领域。阻燃型 NC 基薄膜的制备方法也主要分为 2 种,一种是直接制备本征阻燃 NC 基薄膜,另外一种是通过添加其他阻燃成分达到制备阻燃薄膜的目的。LIU 等^[18]制备

了 CNF/MTM 复合薄膜。MTM 的质量分数为 50% 时, 复合膜不仅显示了良好的自熄性, 且在相对湿度为 50% 时, 薄膜的 O_2 透过率为 $5.14 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 低于传统的聚乳酸薄膜。CAROSIO 等^[27]进一步将 MTM 质量分数为 30% 的湿态 CNF/MTM 复合薄膜通过热压与环氧树脂复合。未包覆的环氧树脂在接触火焰 40 s 后成功被点燃, 未接触火焰一侧温度可达 600 °C。然而, 有 CNF/MTM 复合薄膜包覆的环氧树脂持续接触火焰 5 min 也不会被点燃, 未接触

火焰一侧的温度仅为 100 °C, 复合薄膜显示了良好的阻燃效果 (图 3a)。但是一般制备的 NC/MTM 透明度较差, 限制了其在电子封装领域的应用。为此, MING 等^[28]以 TO-CNF 分散单层纳米黏土, 通过溶液浇铸法制备了具有良好自熄性, 且高透明度的 CNF/纳米黏土杂化膜 (图 3b)。纳米黏土质量分数为 50% 时, 其在 600 nm 波长下透过率可达 90%, 复合薄膜离火自熄, LOI 高达 96.5%, 有望用于光电器件领域。



$(R-R_0)/R_0$ 为电阻值相对变化率, %

图 3 涂布有 CNF/MTM 薄膜和未涂布的环氧树脂火焰穿透测试及其原理示意图 (a)^[27]; 高度透明 CNF/单层纳米黏土复合薄膜及其自熄照片 (b)^[28]; 基于 NC 基薄膜 FR-TENG 在传感器和火灾报警器上的潜在应用 (c)^[5]

Fig. 3 Flame penetration tests performed on uncoated and CNF/MTM coated epoxy resin composites of fire and its shielding mechanism (a)^[27]; Pictures of highly transparent CNF/monolayer clay hybrid film and self-extinguishing (b)^[28]; Potential application of flame-retardant NC based film FR-TENG in sensor and fire alarm (c)^[5]

LIU 等^[29]以带正电的氨基化黏土 (AC) 和羧基化 CNF 为原料, 利用静电相互作用制备了 AC/CNF 复合膜。在 AC 质量分数为 60% 时制备了具有珍珠层状结构的透明、柔性复合薄膜。薄膜的透光率高于 70%。ZHANG 等^[30]通过简单的磷酸化和机械研磨两步法制备了竹基磷酸化纤维素纳米纤维 (B-PCNFs), 并通过溶液浇铸法制备了不含木质素的 P-NC (B-PCNFs) 薄膜和含有木质素的 B-PCNFs

薄膜 (B_{HL}-PCNFs)。研究显示, 由于木质素优良的成炭性, B_{HL}-PCNFs 比 B-PCNFs 阻燃性能更好, 最大热释放速率相较于未改性薄膜下降 87.3% (21.1 W/g)。CHEN 等^[31]用不同浓度的三价金属离子 (Al^{3+} 和 Fe^{3+}) 改性 CNC, 采用溶液浇铸法制备了 CNC 薄膜。金属离子与 CNs 的硫酸盐半酯发生交联, 制备的薄膜具有较强的紫外吸收性能。此外, 交联的 CNC 薄膜表现出优异的耐油性和自熄性。最近, WANG 等^[5]

采用真空抽滤法,制备了具有良好柔韧性和阻燃性能的 NC 基摩擦纳米发电机 (FR-TENG) (图 3c)。将单宁酸 (TA) 改性的黑磷纳米片 (TA-BPNS) 和植酸 (PA) 作为协同阻燃剂添加到 CNF 中,制备出 CNF-BP-PA 膜,将银纳米线 (AgNWs) 作为导电层,在 CNF-BP-PA 湿膜表面加入 AgNWs 水分散液,通过真空过滤和干燥,得到 CNF-BP-PA/AgNWs 膜。与 LOI 为 18.34% 的纯 CNF 膜相比,CNF-BP(2%)-PA 膜和 CNF-BP(2%)-PA/AgNWs 膜的 LOI 分别提高到 38.57% 和 39.10%,表明 TA-BPNS 和 PA 增强了复合膜的阻燃性。基于 CNF-BP-PA/AgNWs 膜制备的 FR-TENG,具有良好的阻燃性和对湿度/温度的敏感性,可应用于消防、工业、石油等高温环境的监测预警。

2.2 阻燃型 NC 基气凝胶

NC 基气凝胶是一种环保的生物材料,可以通过冷冻干燥或超临界干燥从 NC 水悬浮液中制得。NC 制备的气凝胶材料不仅具有传统气凝胶低密度、高孔隙率及孔径分布小等特性,还具有良好的可降解性、生物相容性及更高的力学性能等优势,可以应用于保温、隔热、隔音和电磁屏蔽等领域。然而,NC 是一种高度易燃的有机材料,且 NC 气凝胶因其高孔隙率和高比表面积而更容易被点燃,从而限制了其应用。为了满足严格的安全要求,必须在不影响其绝缘性能以及机械性能的前提下大幅提高其阻燃性。通过与无机或有机阻燃剂复合,可制备阻燃型 NC 基气凝胶。

MoS₂ 具有较低的导热系数和良好的阻燃性,YANG 等^[32]以 CNFs 和 MoS₂ 纳米片为原料,制备了 MoS₂/CNFs 复合气凝胶。MoS₂ 纳米片在气凝胶表面形成纳米级屏障,从而抑制热量、O₂ 从外部渗透进气凝胶。此外,Mo 原子能加速纤维素基体残炭的形成,从而改善了复合气凝胶的阻燃性。在 MoS₂ 纳米片质量分数为 10.9% 时,复合气凝胶的 LOI 可达 34.7%,在锥形量热测试中,其最大热释放速率为 31 kW/m²,总热释放量为 0.4 MJ/m²。其导热率和空气相似,为 28 mW/(m·K)。FAROOQ 等^[33]通过加入碳酸氢钠制备了 CNF 复合气凝胶,在不影响气凝胶导热率的前提下,有效地提高了其阻燃性能。当碳酸氢钠质量分数为 40% 时,该阻燃气凝胶的最小燃烧速度为 0.20 cm/s,显著低于纯 CNF 气凝胶的 5.84 cm/s;当其质量分数为 20% 时,该复合气凝胶表现出最佳的阻燃性能。明胶中含有大量的 N,是一种有效的阻燃元素。LI 等^[34]将 P-NC、明胶和 MXene 混合,得到超轻质量和高孔隙率的复合气凝胶 (PGM 气凝胶,图 4a)。

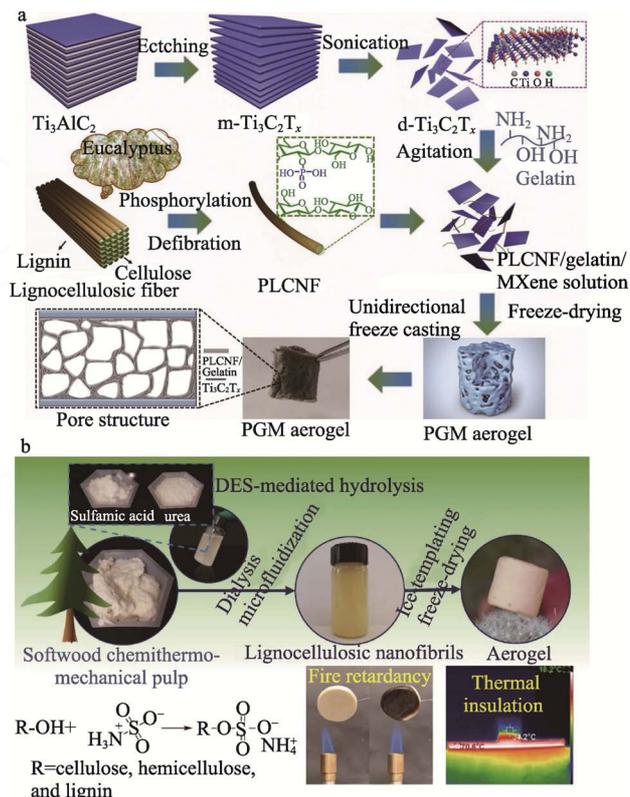


图 4 NC 基 PGM 气凝胶的制备示意图 (a)^[34]; 基于氨基磺酸-尿素 DES 体系制备 LCNF 及其阻燃、隔热气凝胶制备示意图 (b)^[17]

Fig. 4 Schematic diagram of preparation process of NC-based PGM aerogel (a)^[34]; Schematic diagrams of preparation LCNF and its flame-retardant and heat-insulating aerogels based on sulfamic-urea DES system (b)^[17]

首先,选用 Ti₃AlC₂ 经过酸刻蚀得到多层 Ti₃C₂T_x (m-Ti₃C₂T_x),将 m-Ti₃C₂T_x 进行超声处理得到的 Ti₃C₂T_x [记为 d-Ti₃C₂T_x (MXene)]。将 MXene、明胶和磷酸木质纤维素纳米原纤维 (PLCNF) 混合得到不同比例的混合溶液,其中 PLCNF 与明胶的质量比固定 (1:2),调整 MXene 的比例。最后,通过简单的单向冷冻铸造和冷冻干燥工艺成功制备了 PGM 气凝胶 (图 4a)。由于三元混合物的协同阻燃作用,PGM 气凝胶表现出优异的阻燃性能,其 LOI 为 32%,最大热释放速率为 30.1 W/g,且其电阻值可在短时间 (~1 s) 内发生急剧变化,可在监测火灾时迅速发出报警信号。此外,气凝胶在 8.2 GHz 时还表现出优异的电磁干扰屏蔽功能。因此,该 PGM 气凝胶可作为电磁干扰屏蔽和火灾预警领域的潜在材料。GUO 等^[35]以 1,2,3,4-丁四羧酸 (BTCA) 和 N-甲基二甲基膦丙酰胺 (MDPA) 为助剂,采用冷冻干燥法制备了具有阻燃效果的 CNF/BTCA/MDPA 复合气凝胶。与纯 CNF 气凝胶相比,CNF/BTCA/MDPA 复合气凝胶具有更好的阻燃隔热性能、优异的离火自熄性能,LOI 为 26%~28%,最大热释放速率为

24.60 W/g。WANG 等^[36]以 BA 和三聚氰胺甲醛(MF)树脂作为阻燃交联剂, 通过冷冻干燥法制备了可燃性低的 CNF/MTM 复合气凝胶。含硼/氮的阻燃交联剂大大提高了材料的 LOI, 最高可达 85%。锥型量热测试结果表明, BA 和 MF 对 CNF/MTM 气凝胶的阻燃性能有协同作用。JIANG 等^[37]以海藻酸钠、硼酸和硼砂作为阻燃剂, 以甲基三甲氧基硅烷为交联剂, 制备了具有良好阻燃性和力学性能的 NC 基复合气凝胶, 其 LOI 可达 39.5%。HAN 等^[38]利用聚多巴胺与 Fe^{3+} 交联制备了聚多巴胺/CNF 复合气凝胶。研究发现, 聚多巴胺能够清除自由基, Fe^{3+} 能促进燃烧过程中炭的形成。改性后的复合气凝胶的热稳定性和阻燃性得到了显著提高, LOI 可达 33.1%, ZHU 等^[17]使用反应性 DES 对低成本的木质纤维素

进行改性处理, 进而生产出高效阻燃隔热的含木质素 NC (LCNF) 气凝胶。

研究发现, DES 预处理过程中引入安吉磺酸盐, 能使 LCNF 气凝胶具有阻燃性能, 无需通过掺混其他阻燃剂来达到阻燃性能, LOI 可达 35.3%, 导热率为 31 mW/(m·K), 且硫酸盐化程度越大, 阻燃性能越强。

2.3 阻燃型 NC 基长丝

近几年, 以 NC 悬浮液或水凝胶为原料, 对 NC 进行纺丝来替代再生纤维素纤维已受到越来越多的关注。NECHYPORCHUK 等^[39]通过将阴离子 CNF 的水悬浮液在酸性条件下挤出到阳离子二氧化硅纳米颗粒 (SNP) 的凝固浴中, 通过界面络合生成具有 CNF 芯和 SNP 薄壳的阻燃 NC 基长丝 (SiO_2/NF 壳核型阻燃 NC 基长丝) (图 5a、b)。

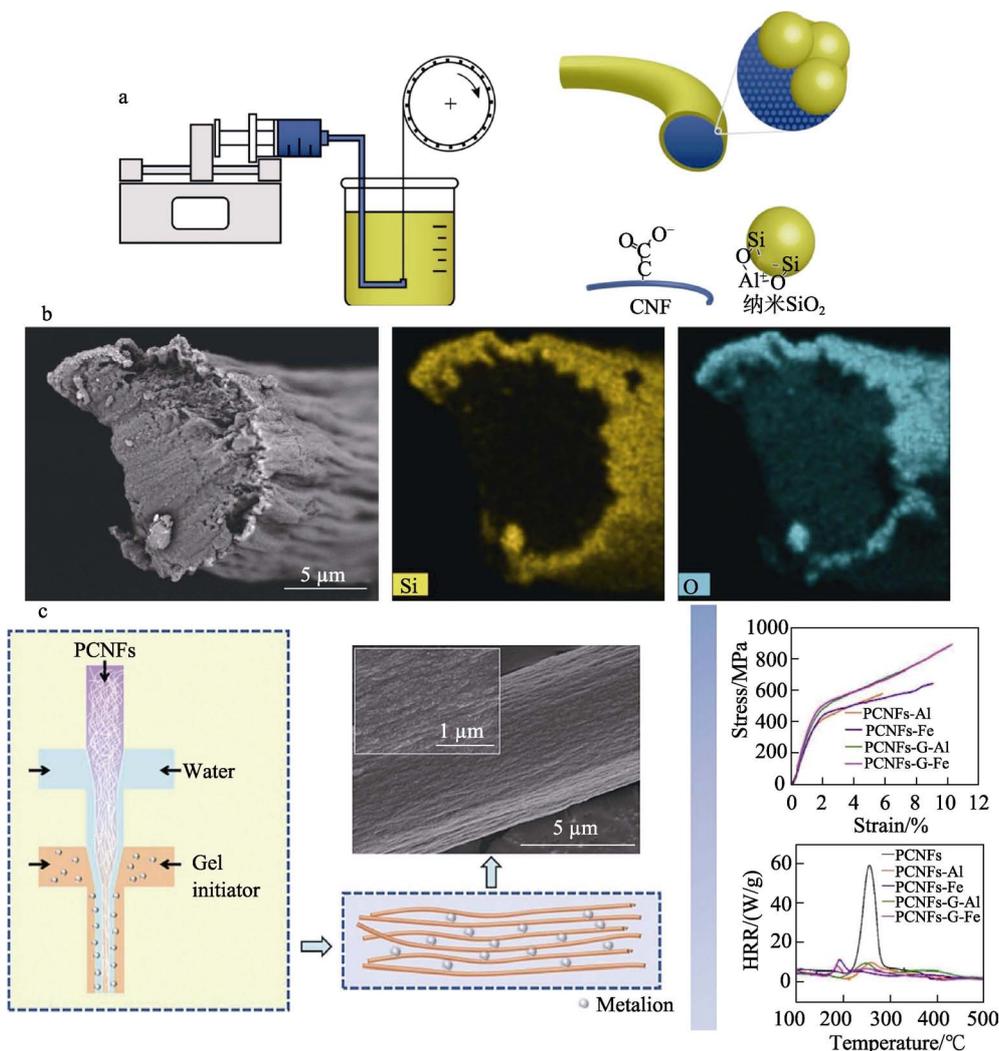


图 5 SiO_2/CNF 壳核型阻燃 NC 基长丝的制备过程示意图 (a)、SEM 图及 EDS 图 (b)^[39]; 微流控湿纺丝制备纤维长丝示意图及其阻燃性能 (c)^[40]

Fig. 5 Schematic diagram (a), SEM image and EDS spectra (b) of preparation process of SiO_2/CNF shell core flame retardant NC-based filament^[39]; Schematic illustration and flame retardant property of filaments fabrication via microfluidic wet spinning (c)^[40]

SNP 壳层一方面起到隔热作用, 另一方面作为阻燃剂能促进纤维素长丝成炭, 长丝在火焰下暴露

4.2 s 才发生断裂。REN 等^[40]通过对高电荷密度的 P-NC 进行微流控湿纺丝 (图 5c), 通过金属离子

(Fe^{3+} 或 Al^{3+})交联制备了 PCNFs-Al 和 PCNFs-Fe 长丝。由热释放速率 (HRR) 图可以看出, 交联的 P-NC 纤维长丝的最大热释放速率 (PHRR) 相较于纯 P-NC 纤维长丝降低 80% 以上, 该纤维显示了良好的阻燃性和热稳定性。另外, 通过添加甘油 (G), 同样方法制备了 PCNFs-G-Al 纤维长丝和 PCNFs-G-Fe 长丝, 其拉伸强度进一步增强, 分别可达 753 和 865 MPa。

2.4 其他阻燃材料

NC 除了可用于制备膜材料、气凝胶和纤维长丝外, 还可作为填料用于其他领域。SUO 等^[15]制备了 CNC@DPP 阻燃剂, 用于环氧树脂 (EP) 阻燃。EP 遇火受热导致 DPP 分解生成磷酸等含氧酸, 可促进 CNC 和 EP 中羟基的脱水, 形成连续致密的交联炭层, 抑制火焰的传播。此外, 提高 EP 阻燃性能的同时不会对其力学性能产生较大的破坏。GOU 等^[41]报道了由磷酸化纳米纤维素和羟丙基甲基纤维素制备的可用于锂离子电池的阻燃性复合凝胶聚合物电解质 (GPE), 制备的 GPE 表现出良好的抗拉强度、电化学性及自熄性。含有质量分数为 50% 磷酸化纳米纤维素的 GPE 组装成的 $\text{LiFePO}_4/\text{GPE}50\%/\text{Li}$ 电池在 0.2 C 下的容量保持率高达 88.9%, 在电池测试中表现出良好的倍率能力, 循环性能优异。同样, AZIAM 等^[42]利用 P-NC 作为固体聚合物电解质的有机填料, 提高了电解质的机械性能和热稳定性, 同时保持实际的离子电导率。这是 PCNFs 首次被用作锂电池固体聚合物电解质的增强填料。

3 结束语与展望

NC 作为近些年比较热门的生物质可再生材料, 已被广泛应用于生物器件、催化、水处理、纳米复合材料等领域。但 NC 的高易燃性在一定程度上限制了其应用, 对 NC 进行阻燃处理, 提高其热稳定性, 制备阻燃型 NC 基材料, 以提高其在光学材料、能源储存等领域应用的安全性, 是很有必要的。通过添加额外的阻燃剂, 可制备阻燃型 NC 材料, 操作简单。虽然添加剂可以提高材料一定的阻燃性, 但一些添加剂的加入会影响 NC 本身的性能 (例如: 透光性、机械性能等), 对 NC 进行本征阻燃改性是一个比较好的方向, 特别是研究开发更加简单、绿色、节能、高效的 NC 阻燃改性技术是未来发展的一种重要方向。目前, 本征阻燃改性的报道主要局限于单元素 (磷或硼等) 改性等, 基于多元素 (如磷-硅、磷-氮-硼等) 改性制备协效型阻燃 NC 的报道不多, 多元素协效阻燃可提高阻燃效率, 制备多元素协效阻燃型 NC 基材料也可作为未来研究的方向之一。

参考文献:

- [1] SHI T (石泰), LI Y G (李永贵), LU Q L (卢麒麟), *et al.* Research progress on application of nanocellulose in textile field[J]. Progress in Textile Science and Technology (纺织科技进展), 2023, 264(1): 1-7.
- [2] YANG G Z, KONG H, CHEN Y, *et al.* Recent advances in the hybridization of cellulose and carbon nanomaterials: Interactions, structural design, functional tailoring, and applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 279: 118947.
- [3] RAN L L (冉琳琳), XIE F Y (谢帆钰), WANG F D (王封丹), *et al.* Research progress on preparation and application of nanocellulose[J]. Guangzhou Chemical Industry (广州化工), 2021, 49(6): 1-10.
- [4] KONTTURI E, LAAKSONEN P, LINDER M B, *et al.* Advanced materials through assembly of nanocelluloses[J]. Advanced Materials, 2018, 30(24): e1703779.
- [5] WANG R, MA J M, MA S, *et al.* A biodegradable cellulose-based flame-retardant triboelectric nanogenerator for fire warning[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 137985.
- [6] ESPINOSA S C, KUHN T, FOSTER E J, *et al.* Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis[J]. Biomacromolecules, 2013, 14(4): 1223-1230.
- [7] GHANADPOUR M, CAROSIO F, LARSSON P T, *et al.* Phosphorylated cellulose nanofibrils: A renewable nanomaterial for the preparation of intrinsically flame-retardant materials[J]. Biomacromolecules, 2015, 16(10): 3399-3410.
- [8] NOGUCHI Y, HOMMA I, MATSUBARA Y. Complete nanofibrillation of cellulose prepared by phosphorylation[J]. Cellulose, 2017, 24(3): 1295-1305.
- [9] TONG C C, ZHANG S, ZHONG T H, *et al.* Highly fibrillated and intrinsically flame-retardant nanofibrillated cellulose for transparent mineral filler-free fire-protective coatings[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 129440.
- [10] LI P P, SIRVIÖ J A, HONG S, *et al.* Preparation of flame-retardant lignin-containing wood nanofibers using a high-consistency mechanochemical pretreatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 122050.
- [11] KRÖGER M, BADARA O, PAAKKONEN T, *et al.* Efficient isolation method for highly charged phosphorylated cellulose nanocrystals[J]. Biomacromolecules, 2023, 24(3): 1318-1328.
- [12] CHEN S H, REN N, CUI M, *et al.* Heat soaking pretreatment for greener production of phosphorylated cellulose nanofibrils with higher charge density[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(27): 8876-8884.
- [13] ROL F, BELGACEM N, MEYER V, *et al.* Production of fire-retardant phosphorylated cellulose fibrils by twin-screw extrusion with low energy consumption[J]. Cellulose, 2019, 26(9): 5635-5651.
- [14] SIRVIO J A, HASA T, AHOLA J, *et al.* Phosphonated nanocelluloses from sequential oxidative-reductive treatment-physicochemical characteristics and thermal properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 133: 524-532.
- [15] SUO Y F, GAO W, CHEN Z W, *et al.* Surface modification of cellulose nanocrystal and its applications in flame retardant epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(28): 107689.
- [16] 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.
- [17] ZHU Y L, YU Z Y, ZHU J Y, *et al.* Developing flame-retardant lignocellulosic nanofibrils through reactive deep eutectic solvent treatment for thermal insulation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 445: 136748.
- [18] LIU A D, WALTHER A, IKKALA O, *et al.* Clay nanopaper with tough cellulose nanofiber matrix for fire retardancy and gas barrier functions[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(3): 633-641.
- [19] XU D F, WANG S N, BERGLUND L A, *et al.* Surface charges

- control the structure and properties of layered nanocomposite of cellulose nanofibrils and clay platelet [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2021, 13(3): 4463-4472.
- [20] ZHAO J Q, ZHANG X M, TU R, *et al.* Mechanically robust, flame-retardant and anti-bacterial nanocomposite films comprised of cellulose nanofibrils and magnesium hydroxide nanoplatelets in a regenerated cellulose matrix[J]. *Cellulose*, 2014, 21(3): 1859-1872.
- [21] GUO W W, WANG X, ZHANG P, *et al.* Nano-fibrillated cellulose-hydroxyapatite based composite foams with excellent fire resistance[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 195: 71-78.
- [22] BURGER D, WINTER A, SUBBIAHDOSS G, *et al.* Partial amorphization of cellulose through zinc chloride treatment: A facile and sustainable pathway to functional cellulose nanofibers with flame-retardant and catalytic properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(36): 13576-13582.
- [23] YU G H (余光华), ZHAO Q H (赵启航), HUANG C J (黄婵娟), *et al.* Application of pH controllable layer-by-layer self-assembly of PVAm-g-PBA/PVA on cellulose membrane[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(2): 218-224.
- [24] GHANADPOUR M, CAROSIO F, WÅGBERG L. Ultrastrong and flame-resistant freestanding films from nanocelluloses, self-assembled using a layer-by-layer approach[J]. *Applied Materials Today*, 2017, 9: 229-239.
- [25] CAROSIO F, GHANADPOUR M, ALONGI J, *et al.* Layer-by-layer-assembled chitosan/phosphorylated cellulose nanofibrils as a bio-based and flame protecting nano-exoskeleton on PU foams[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 202: 479-487.
- [26] KÖKLÜKAYA O, CAROSIO F, WAGBERG L. Superior flame-resistant cellulose nanofibril aerogels modified with hybrid layer-by-layer coatings[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2017, 9(34): 29082-29092.
- [27] CAROSIO F, KOCHUMALAYIL J, FINA A, *et al.* Extreme thermal shielding effects in nanopaper based on multilayers of aligned clay nanoplatelets in cellulose nanofiber matrix[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3: 1600551.
- [28] MING S, CHEN G, HE J H, *et al.* Highly transparent and self-extinguishing nanofibrillated cellulose-monolayer clay nanoplatelet hybrid films[J]. *Langmuir*, 2017, 33(34): 8455-8462.
- [29] LIU Y X, YU S H, BERGSTRÖM L. Transparent and flexible nacre-like hybrid films of aminoclays and carboxylated cellulose nanofibrils[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(27): 1703277.
- [30] ZHANG S 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.
- [31] CHEN C, SUN W J, WANG L, *et al.* Transparent multifunctional cellulose nanocrystal films prepared using trivalent metal ion exchange for food packaging[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(29): 9419-9430.
- [32] YANG L, MUKHOPADHYAY A, JIAO Y C, *et al.* Ultralight, highly thermally insulating and fire resistant aerogel by encapsulating cellulose nanofibers with two-dimensional MoS₂[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(32): 11452-11462.
- [33] FAROOQ M, SIPPONEN M H, SEPPALA A, *et al.* Eco-friendly flame-retardant cellulose nanofibril aerogels by incorporating sodium bicarbonate[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 10(32): 27407-27415.
- [34] LI Y H, CHEN Y A, HE X F, *et al.* Lignocellulose nanofibril/gelatin/MXene composite aerogel with fire-warning properties for enhanced electromagnetic interference shielding performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133907.
- [35] GUO L M, CHEN Z L, LYU S Y, *et al.* Highly flexible cross-linked cellulose nanofibril sponge-like aerogels with improved mechanical property and enhanced flame retardancy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 179: 333-340.
- [36] WANG L, SÁNCHEZ-SOTO M, FAN J, *et al.* Boron/nitrogen flame retardant additives cross-linked cellulose nanofibril/montmorillonite aerogels toward super-low flammability and improved mechanical properties[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30(7): 1807-1817.
- [37] JIANG S, ZHANG M L, LI M M, *et al.* Cellulose-based composite thermal-insulating foams toward eco-friendly, flexible and flame-retardant[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 273: 118544.
- [38] HAN F Y, HUANG H, WANG Y, *et al.* Crosslinking polydopamine/cellulose nanofibril composite aerogels by metal coordination bonds for significantly improved thermal stability, flame resistance, and thermal insulation properties[J]. *Cellulose*, 2021, 28(17): 10987-10997.
- [39] NECHYPORCHUK O, BORDES R, KOHNKE T. Wet spinning of flame-retardant cellulosic fibers supported by interfacial complexation of cellulose nanofibrils with silica nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2017, 9(44): 39069-39077.
- [40] REN N, CHEN S H, CUI M, *et al.* Ultrastrong and flame-retardant microfibers via microfluidic wet spinning of phosphorylated cellulose nanofibrils[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 296: 119945.
- [41] GOU J R, LIU W Y, TANG A M, *et al.* A phosphorylated nanocellulose/hydroxypropyl methylcellulose composite matrix: A biodegradable, flame-retardant and self-standing gel polymer electrolyte towards eco-friendly and high safety lithium ion batteries[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 158: 110703.
- [42] AZIAM H, OUARGA A, ETTALIBI O, *et al.* Phosphorylated cellulose nanofiber as sustainable organic filler and potential flame-retardant for all-solid-state lithium batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 62: 106838.
- (上接第 950 页)
- [41] CHEN Q, ZHOU W Y, LIU Y P, *et al.* CoAl metahydroxalate-B efficiently catalyzes the aerobic oxidative cleavage of 1,2-diols without any additives[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023, 649: 118944-118953.
- [42] SHI J, LIAO S Y, TONG X L, *et al.* Highly efficient and selectivity-controllable aerobic oxidative cleavage of C—C bond over heterogeneous Fe-based catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 395: 399-403.
- [43] MENG L W, LI W, TONG X L, *et al.* A novel selective oxidative cleavage of C—C bond mediated by black nickel oxide in the presence of molecular oxygen[J]. *Catalysis Communications*, 2021, 154: 106305-106308.
- [44] SHI J, SUN H J, TONG X L, *et al.* Flower-like bismuth oxycarbonate-mediated selective oxidative cleavage of C—C bond in the presence of molecular oxygen[J]. *Materials Today Sustainability*, 2023, 22: 100380.
- [45] HAMMER B. Special sites at noble and late transition metal catalysts[J]. *Topics in Catalysis*, 2006, 37(1): 3-16.