

引用格式: 侯泽明, 罗春源, 朱平, 等. 纺织品表面阻燃技术研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(8): 714–723.  
HOU Z M, LUO C Y, ZHU P, *et al.* Progress in Surface Flame-Retardant Technology for Textiles[J]. Materials China, 2024, 43(8): 714–723.

## 特约专栏

# 纺织品表面阻燃技术研究进展

侯泽明, 罗春源, 朱平, 徐英俊

(青岛大学 功能纺织品与先进材料研究院, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 纤维、织物等纺织品是“量大面广”的材料制品, 但较易燃, 火灾危险性高, 导致应用范围受限。近年来, 人们致力于开发阻燃材料及阻燃技术, 以获取阻燃纤维及其制品, 满足不同领域的高火安全要求。对于不同纤维、织物及其制品, 需因“材”制宜地构建不同的高效阻燃体系, 利用便捷的工艺技术将阻燃性能构筑到材料中, 以期在实现阻燃的同时降低对其性能的影响。围绕纺织品的表面阻燃技术研究, 概要介绍纺织品传统阻燃机理及技术, 而后以作者团队近期工作以及领域内典型报道为例回顾相关研究进展, 聚焦于溶胶-凝胶、层层自组装、共价接枝等技术, 涉及到一些先进耐久阻燃纺织品温和构建技术, 同时探讨了各种表面阻燃技术体系的优缺点、应用潜力以及面临的挑战。最后, 面向纺织领域的发展趋势, 对先进纺织品阻燃技术的迭代优化方向进行了展望。

**关键词:** 阻燃; 纺织品; 表面技术; 溶胶-凝胶; 层层自组装; 共价接枝; 耐久性

**中图分类号:** TS195.5\*92; TS106 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)08-0714-10

## Progress in Surface Flame-Retardant Technology for Textiles

HOU Zeming, LUO Chunyuan, ZHU Ping, XU Yingjun

(Institute of Functional Textiles and Advanced Materials, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** Fibers and fabrics have extensive applications in many fields, including apparel, defense, and transportation, *etc.* However, most textiles present high flammability and often bring fire hazards. For this, researcher have long developed flame-retardant materials and technologies to achieve flame-retardant fibers and their products. For different kind of textiles materials, it is needed to develop distinctively efficient flame retardant systems and employ convenient technologies, thereby achieving flame retardancy while minimizing any deteriorations on other performance. This review focused on recent progress in surface flame-retardant technology for textiles. Traditional flame-retardant mechanisms and technologies were briefly introduced. Using our group's work and other studies as examples, different surface treatment approaches for flame-retardant fabrics were highlighted, such as sol-gel deposition, layer-by-layer assembly, and covalent grafting methods. Also, some explorations of advanced methodologies for producing durable flame-retardant textiles under mild conditions were discussed. Besides, advantages/disadvantages, application potential, and challenges were indicated. Finally, a brief prospect was provided on the potential opportunities of flame-retardant technologies for fabrics, with the aim of guiding the advancement of the textile industries.

**Key words:** flame retardant; textile; surface treatment technology; sol-gel; layer by layer assembly; covalent grafting; durability

## 1 前言

纤维、织物等纺织品是“量大面广”的材料制品, 广泛应用于服装、家纺、军工、公共建筑、公共交通等领域。然而, 纺织品易被点燃, 且燃烧时热释量大、火焰蔓延速率快, 火灾危险性极高, 不能满足相关领域的应用需求。尤其是, 大飞机、高铁车厢对内饰材料的火安全性要求极高, 需同时达到低热释放和低烟毒释放。

收稿日期: 2024-05-23 修回日期: 2024-08-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51991354); 中国科协青年人才托举工程资助项目(2022QNRC001)

第一作者: 侯泽明, 男, 1998 年生, 博士研究生

通讯作者: 徐英俊, 男, 1991 年生, 教授, 博士生导师,

Email: yingjun.xu@qdu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202405024

图1a总结了常用织物的极限氧指数(limiting oxygen index, LOI)值,包括涤纶(PET)、聚丙烯腈(PAN)、尼龙66(PA66)、尼龙6(PA6)等合成纤维织物以及棉、羊毛、真丝等天然纤维织物及其混纺织物(涤棉、尼棉等)。其中,羊毛和真丝等蛋白质纤维织物的LOI值稍高,但仍不能满足相关领域的高阻燃要求,且存在燃烧中烟毒释放量大等问题;而涤纶、聚丙烯腈、尼龙等合成纤维的LOI值较低(大多低于21%),且在燃烧过程中伴有“熔滴”问题,容易导致火灾迅速扩散以及造成烫伤等二次伤害;另外,涤棉、尼棉等混纺织物在燃烧时不同纤维之间存在“支架效应”,而导致材料燃烧迅猛,阻燃难度极大<sup>[1,2]</sup>。

为降低纺织品的火灾危险性,拓宽材料的适用范围,人们致力于开发阻燃体系、发展阻燃技术,以获取阻燃纤维及其制品,满足不同领域的高火安全要求。图1b总

结了近15年(2010~2024年)全球阻燃纤维、织物等相关期刊论文和专利申请的数量(在CAS SciFinder中以“flame retard”+“fiber or fabric”为关键词检索),可以发现,阻燃纤维、织物相关的期刊论文和专利申请累计超过10万,近些年研究热度较高、报道较多。与此同时,人们从不同的角度和侧重点,对阻燃纤维、纺织品相关研究报道进行了系列综述和前瞻<sup>[3-6]</sup>,为领域发展提供了参考和指导。近年来,本文作者团队(以下简称“团队”)针对纺织品阻燃领域共性难题和技术难点,发展了系列阻燃新体系和新技术,开发了高阻燃性的棉、粘胶、羊毛、涤/棉等纤维及织物。本文聚焦于纺织品的先进表面阻燃体系与技术,涉及到溶胶-凝胶、层层自组装、共价接枝等技术,主要以团队近期工作以及领域代表性报道为例介绍相关研究进展,同时分析目前面临的挑战,并展望未来发展趋势。

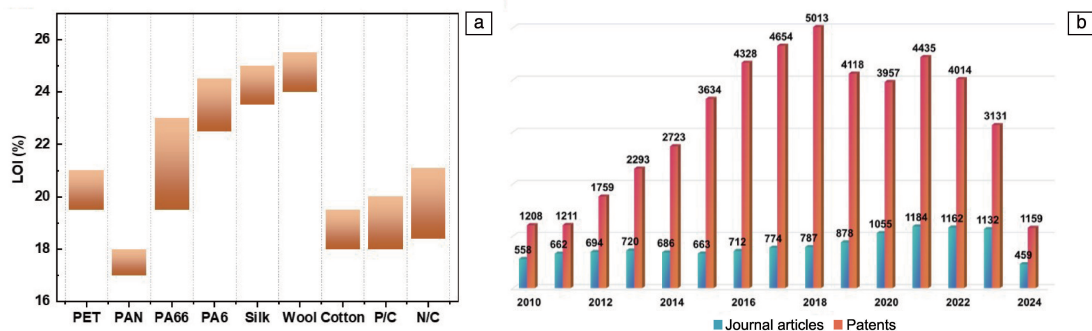


图1 常见织物的极限氧指数(LOI)值(P/C和N/C分别指涤棉和尼棉织物)(a);近15年全球阻燃纤维/织物相关期刊论文和发明专利每年度数量(来自于CAS SciFinder)(b)

Fig. 1 Limiting oxygen index (LOI) values of commonly used fabrics (P/C and N/C are PET/cotton and nylon/cotton fabrics, respectively) (a); annual counts of article and patent related to flame-retardant fabrics in last 15 years (b)

## 2 纺织品的阻燃机理及技术概述

### 2.1 阻燃机理

纺织品燃烧过程非常复杂,涉及系列物理化学变化,与其他高分子材料类似,涉及包括“燃料”、“氧气”和“热”等要素,大致分为“分解”、“初起”、“发展”和“衰退”等阶段。简而言之,材料在火源或热源作用下发生热分解(初始热分解温度250~350℃),随之产生并释放大量可挥发性物质;可燃性挥发性产物作为燃料,在氧气充足的情况下被热或明火引燃,与氧气发生剧烈的自由基反应(即“燃烧”);燃烧为剧烈的放热反应,产生大量的热又反馈至材料,而使材料持续热分解产生更多的“燃料”。上述过程形成稳定循环维持燃烧过程,加剧则会导致火灾蔓延<sup>[7,8]</sup>。对于通用纤维、织物,所涉及的纤维素、聚酯、聚酰胺等材料都较为易燃,而纺织品属于“薄制品”的范畴,缺乏对火焰、热量等的“缓冲”区域。另

外,其比表面积大,与空气接触面大,一旦被点燃,火势发展迅猛,在极短的时间内即可到达峰值,且往往伴有大量热释放、产生带火“熔滴”,进而引燃周围的易燃物质,导致火灾范围扩大。

阻燃是为了达到抑制点燃、延缓火焰蔓延的目的,主要在燃烧的初始和发展阶段发挥作用,通常是从热、氧气、燃料及自由基反应等方面着手,根据对燃烧过程的影响情况,可大致分为气相和凝聚相阻燃机理。具体而言,阻燃机理包括:①降低“燃料”的产生量以及浓度,即避免高分子材料热分解产生可燃性小分子,或者降低可燃性小分子在其中的比例;②基于自由基猝灭遏制燃烧的链式反应,即通过捕获气相中的H·、OH·等自由基形成稳定的中间产物,中止自由基链式反应;③隔绝氧气或降低氧气浓度,炭层作为阻隔层可减少燃烧过程中气固界面间的物质交换,不燃性气体可以稀释氧气浓度,减少可燃气体与氧气的接触;④降低热反馈

作用,通过形成膨胀隔热层而中断热量交换,以及生成吸热性气体带走热量,避免材料进一步热分解而产生更多“燃料”<sup>[9,10]</sup>。当然,对于某一阻燃材料体系,不会仅仅只出现一种阻燃机理或效果,往往会多种阻燃机理共同发挥作用,但可能是其中一种机理起到主导作用。

## 2.2 阻燃技术

纺织品阻燃体系的构建涉及卤、磷、硅、氮、硫、硼、金属等阻燃元素以及碳材料、纳米黏土、磷酸盐(酯)、金属盐等阻燃体系。研究发现,阻燃效果与材料的化学性质相关,另外还受元素的种类、含量、氧化态等影响。其中,磷系阻燃剂是领域的发展主流方向之一,其种类多样、可设计性强且阻燃效率高,兼具气相和凝聚相阻燃效果。磷元素的阻燃效果与其氧化态有关:磷氧化态高时主要是凝聚相阻燃效果,即能催化成炭,形成“热”、“质”阻隔炭层;磷氧化态低时以气相阻燃作用为主,即产生  $\text{PO}\cdot$  等自由基,捕获燃烧过程中的  $\text{H}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$  自由基<sup>[11,12]</sup>。磷元素与其他元素协同作用,可达到“1+1>2”的效果,比如“磷-卤”、“磷-氮”、“磷-硅”等的协效阻燃作用。另外,金属离子被广泛用于纤维素、羊毛、真丝等纤维及制品中,可与纤维通过离子键、配位键结合,阻燃效率较高,催化成炭效果突出,包括  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等体系<sup>[13,14]</sup>。

针对纺织品的材料性质和结构特点,可通过丰富多样的技术手段对纺织品进行阻燃功能化,按改性添加工艺,大致可分为以下 2 种:① 本体阻燃技术,将阻燃基团通过共价键等化学键引入聚合物链段中或者通过物理共混将阻燃助剂加入聚合物基体中,从而制得性能优良的高耐久性阻燃纤维。鉴于需要兼顾可加工性(纺丝、染色)以及力学、白度等性能,本体阻燃纤维研发难度较大,周期较长。② 表面阻燃技术,即通过物理沉积或化学接枝将阻燃体系构筑到纤维、织物等的表面,由此赋予其阻燃性能。表面阻燃技术具有工艺简单、操作方便、适用性强等优势,但往往会对织物外观和手感造成影响,且存在耐久性差等问题<sup>[15,16]</sup>。对于织物而言,因其不能重新成形加工,表面阻燃技术是其阻燃的“首选”甚至是“唯一”手段(就棉、真丝、羊毛等而言)。对于不同纤维、织物,需要因“材”制宜构建不同的高效阻燃体系,利用便捷的工艺技术将阻燃性能构筑到材料中,以期能在阻燃的同时避免劣化其他性能。

## 3 纺织品的表面阻燃技术

### 3.1 溶胶-凝胶技术

溶胶-凝胶技术是一种广泛应用的便捷表面技术,通

常是以硅氧烷等化合物为前驱体,将之在水/醇溶剂中水解,后缩合形成溶胶体系(粒径 10~100 nm),进而陈化、固化即可制得均一稳定的凝胶材料(图 2a<sup>[17]</sup>)。溶胶-凝胶技术的反应条件温和、环境友好且过程便捷可控,通过调节前驱体种类、水/醇比、pH 值、反应温度等条件,即可“定制”系列不同的溶胶-凝胶体系,从而满足不同领域对于材料性能的需求。其中,利用硅氧烷所得凝胶材料为难燃材料,耐火性能较突出,但就阻燃而言,其仅能发挥物理阻隔效果,阻燃效率不够高<sup>[18,19]</sup>。为此,人们通过物理掺杂(三聚氰胺、硼酸等)和化学修饰(磷酸酯、磷酸盐等)等途径将高效的阻燃元素以及基团引入溶胶-凝胶体系,发展出适用于不同纺织品的阻燃体系,进而获得了高阻燃性的棉、粘胶、羊毛、涤纶、尼龙及其混纺材料<sup>[20-23]</sup>。

以氨丙基三甲氧基(三乙氧基)硅烷为代表的氨基硅氧烷化合物(俗称“氨基硅烷偶联剂”),与各种材料间都具有较强作用力,基于氨基的高反应性和可与不同含磷化合物反应,发展出磷、氮、硅“一体化”的高效阻燃溶胶-凝胶体系。近期,团队通过简单便捷的反应,制得系列含磷氨基硅氧烷溶胶-凝胶体系,主要包括以下几种反应体系(图 2a): (1) 氨基硅烷偶联剂与磷酰氯间的亲核取代反应,涉及到氨丙基三乙氧基硅烷、哌嗪基丙基三甲氧基硅烷以及苯磷酰氯、磷酸酯酰氯、磷螺环酰氯等<sup>[24-26]</sup>; (2) Atherton-Todd 反应(A-D 反应),即利用四氯化碳等氯代试剂将亚磷酸酯等磷氧化物的 P—H 键卤化为 P—Cl 键,进而再与氨基硅氧烷发生亲核取代反应<sup>[27,28]</sup>; (3) Mannich 反应(氨甲基化反应),即利用亚磷酸酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)等与甲醛和氨基硅氧烷进行缩合反应,生成  $\alpha$ -胺亚甲基磷酸酯硅氧烷<sup>[29]</sup>,与(1)、(2)反应不同,通过(3)形成的是 P—C 键而非 P—N 键。

团队利用含磷酸与氨基硅氧烷间的酸碱反应(如图 2a)制得含磷硅氧烷衍生物,通过“离子键”将含磷基团便捷可控地引入溶胶-凝胶体系<sup>[30-33]</sup>。所得材料阻燃效果各不相同,与磷氧化态有关:比如,Zhang 等报道的亚磷酸/氨丙基三乙氧基硅烷体系膨胀阻燃效果突出,遇火或受热时能形成膨胀倍率近百倍的致密炭层,炭层的热、质阻隔效果优异,对于纺织品、泡沫等不同材料都具有突出的阻燃作用(图 2b)<sup>[34]</sup>;团队所报道的 DOPO 衍生物/氨丙基三乙氧基硅烷体系以气相阻燃效果为主(图 2c),以之构建高效阻燃体系能解决涤纶“阻燃”与“抗熔滴”的矛盾问题<sup>[35]</sup>。研究发现,磷的化学环境(氧化态)对于溶胶-凝胶体系的阻燃效果起到关键作用:亚磷酸热分解形成的多(聚)磷酸可催化成炭,同时还能释放  $\text{PH}_3$  等气相



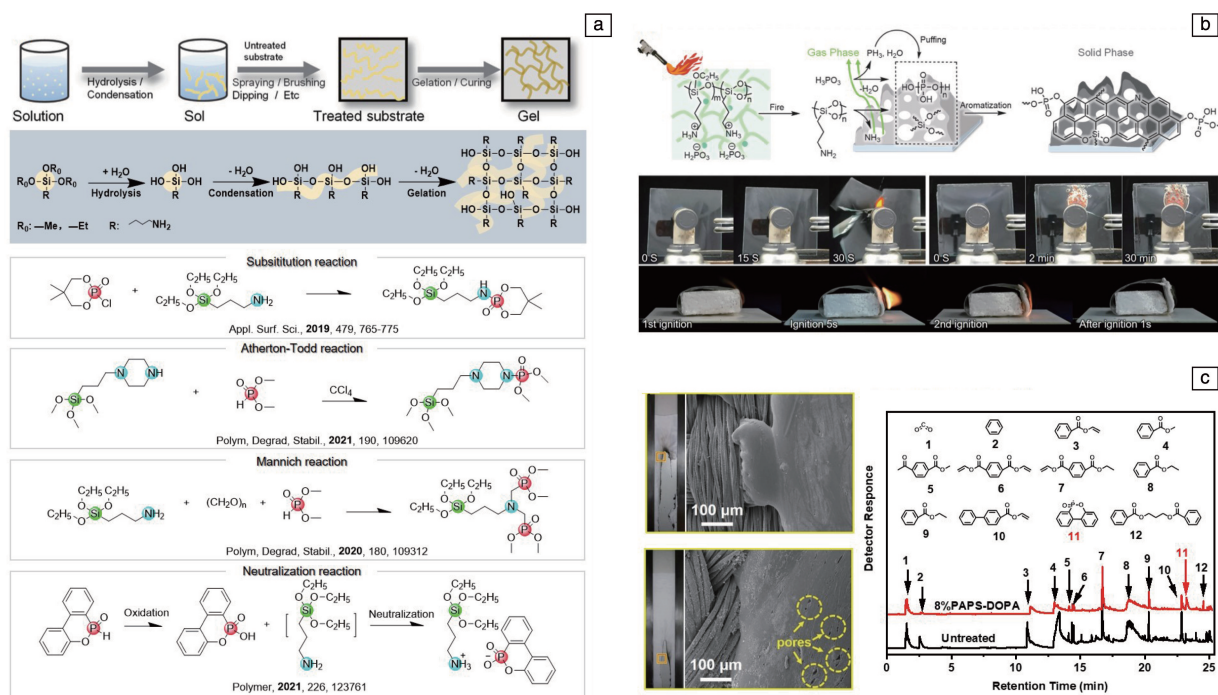


图2 溶胶-凝胶技术的工艺步骤<sup>[17]</sup>以及含磷阻燃溶胶凝胶体系构建路线(a); 亚磷酸质子化的高膨胀阻燃溶胶-凝胶体系(b)<sup>[34]</sup>; DOPO 酸质子化的高效气相阻燃溶胶-凝胶体系(c)<sup>[35]</sup>

Fig. 2 Sol-gel procedures<sup>[17]</sup> and construction methods of flame-retardant sol-gel coatings (a); smart self-puffing phosphite-protonated sol-gel coating (b)<sup>[34]</sup>; gas-phase flame-retardant DOPO acid-protonated sol-gel coatings (c)<sup>[35]</sup>

产物,其起到“鼓泡”作用,提升炭层膨胀率;与之相比,DOPO 衍生酸受热分解产生大量含磷片段进入气相,发挥高效的自由基捕获效果,由此起到抑制点燃的作用。因而,通过优选含磷酸的种类与比例能达到调控溶胶-凝胶体系阻燃效果的目的<sup>[35]</sup>。

溶胶-凝胶技术在纺织品阻燃领域优势突出,能够在提升纺织品阻燃性能的同时,减少对纺织品的外观、手感、透气等性能的影响,但仍存在以下挑战:①对涤纶、尼棉等混纺材料的阻燃效果不佳,团队利用氨丙基三乙氧基硅烷、二乙烯三胺五甲叉磷酸以及三聚氰胺构建了一种高膨胀性阻燃溶胶-凝胶体系,最终获得了一种“离火即熄”的涤纶织物<sup>[32]</sup>,其中,三聚氰胺在较低温度下即能升华、分解产生大量的不燃性气体,对于涤纶织物在小火测试中的阻燃效果起到关键作用,可为高阻燃性溶胶-凝胶体系的构建提供借鉴;②耐水洗效果不佳,欠缺耐久性阻燃体系,“症结”在于溶胶-凝胶阻燃体系与纺织品间作用力不强,往往仅存在氢键、范德华力、疏水作用等非共价键。虽然,一些报道认为硅氧烷体系能与纤维素形成 Si—O—C 键,但 Si—O—C 键形成难度较大且容易水解断裂,难以达到耐久效果。因而,溶胶-凝胶体系更适用于一些“非耐久”或“低耐久”应用领域。

### 3.2 层层自组装技术

层层自组装技术是一种逐层交替沉积的方法,通过构筑基元之间的相互作用力,可使之“自驱动”地沉积到材料表面(图 3a<sup>[17]</sup>),主要是利用静电作用,另还涉及氢键、配位键乃至共价键。其中,构筑基元的物化性质、温度及溶液的浓度、pH 和离子强度等是影响构筑速度、层间均匀性和稳定性的关键因素<sup>[36, 37]</sup>。层层自组装技术优势如下:操作方便,对设备要求低;环境友好,较少涉及有毒有害物质,大多数体系的溶剂为水;条件温和,对材料外观和性能影响较小;适用范围广,可用于棉、麻、羊毛、真丝等天然纤维和涤纶、尼龙、氨纶等合成纤维及其混纺制品;构筑基元体系多样,包括大分子、小分子、纳米材料等,进而可获得不同的功能材料,比如阻燃、抗菌、导电、亲/疏水、抗紫外、自清洁、自修复等。通过优选构筑基元,可发挥层与层间的相互作用以及适配效果,还可因“材”制宜地发展多功能性层层自组装体系。

Grunlan 等率先利用层层自组装技术构建了聚乙烯亚胺(+)/纳米锂藻土(-)阻燃涂层,以降低棉纺织品的易燃性<sup>[38]</sup>。随后层层自组装阻燃体系的构建与应用被大量报道,涉及的正电性基元(+)包括壳聚糖、聚乙烯亚胺、金属氧化物、氨基硅氧烷胶体、层状双羟基金属氧化物



等,所用的负电性基元(-)有聚磷酸铵、聚(多)磷酸钠、蒙脱土、植酸盐、海藻酸盐等<sup>[39-42]</sup>。近年来,团队利用聚磷酸铵和一种哌嗪基硅溶胶构建了 P-N-Si 一体的高膨胀性层层自组装涂层,初步解决了涤棉织物极为易燃又难以阻燃的问题,并发现该阻燃体系主要是催化棉分解成炭,而对涤的热分解过程影响较小<sup>[43]</sup>。另外,团队致力于发展环境友好生物基阻燃层层自组装体系,利用壳聚糖(+)、植酸(-)、海藻酸盐(-)、木质素磺酸盐(-)等作为构筑基元,发展了“全生物质”的层层自组装涂层,制得了系列阻燃性能突出的阻燃棉、粘胶织物以及超纤合成革<sup>[44-47]</sup>。

层层自组装构筑基元间主要以静电作用为主,易受酸碱和溶剂侵蚀,且与织物间的作用力不强,因而耐水洗效果不佳,导致应用范围受限,一般仅满足“非耐久”领域的要求。人们通过在层与层间构建共价键等方式,发展出了具有耐水洗效果的层层自组装阻燃体系。Carosio 等将可 UV 光固化的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯掺杂到壳聚糖(+)/聚磷酸铵(-)层间,进而通过 UV 光固化形成交联网络,提高了层层自组装体系的稳定性和耐水洗效果(图 3b)<sup>[48]</sup>;Pan 等分别利用次磷酸盐和京尼平等在聚乙烯亚胺(+)/氧化海藻酸盐(-)和聚乙烯亚胺(+)/磷酸化壳聚糖(-)层间形成 P—C 键和 C—N 键,另外他们还通过过渡金属离子( $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  等)与聚乙烯亚胺(+)/海藻酸盐(-)形成强离子键,降低体系的水溶性<sup>[49-52]</sup>。然而,层与层间“额外”的交联网络往往会影响

阻燃纺织品的外观、手感和透气性等性能,且不能从根本上解决涂层耐水洗问题,发展耐久性层层自组装体系仍是本领域的挑战之一。

另外,人们致力于发展自动化可连续的层层自组装体系及其装置与工艺,解决了层层自组装技术耗时费力的问题,为层层自组装技术的规模化应用奠定基础。Grunlan 等报道了一种连续浸渍沉积装置,可将棉织物逐次地“传送”至壳聚糖(+)、清水、多磷酸钠(-)和清水中,以模拟手动操作中浸渍(+)->洗涤->浸渍(-)->洗涤的循环沉积过程<sup>[53]</sup>。研究发现,壳聚糖(+)/多磷酸钠(-)连续均一沉积到棉织物上,形成连续的“皮肤状”涂层,但其阻燃效率较之“手动”沉积体系稍差,原因在于其燃烧过程中形成的炭层不够稳定、阻隔效果较差(图 3c)。进而,他们利用“传送带”式连续沉积装置,将印花布、丝光印花布和斜纹布等循环逐次浸渍到聚乙烯亚胺-尿素-磷酸二铵盐(+)/高岭土(-)溶液,在没有清水漂洗的情况下,可将小分子掺杂的聚合物/纳米黏土涂层均匀沉积至织物上,赋予织物突出的阻燃性能<sup>[54]</sup>。

### 3.3 共价接枝技术

为获得能耐受多次洗涤的耐久性阻燃纺织品,人们发展了构建共价键合、非水溶性产物、仿贻贝粘附体系等途径,而最为直接有效的手段是使阻燃剂与纺织品间形成共价键,具体涉及热处理、紫外光引发、等离子体辅助等工艺。其中,“轧烘焙”工艺是一种最常用的技术

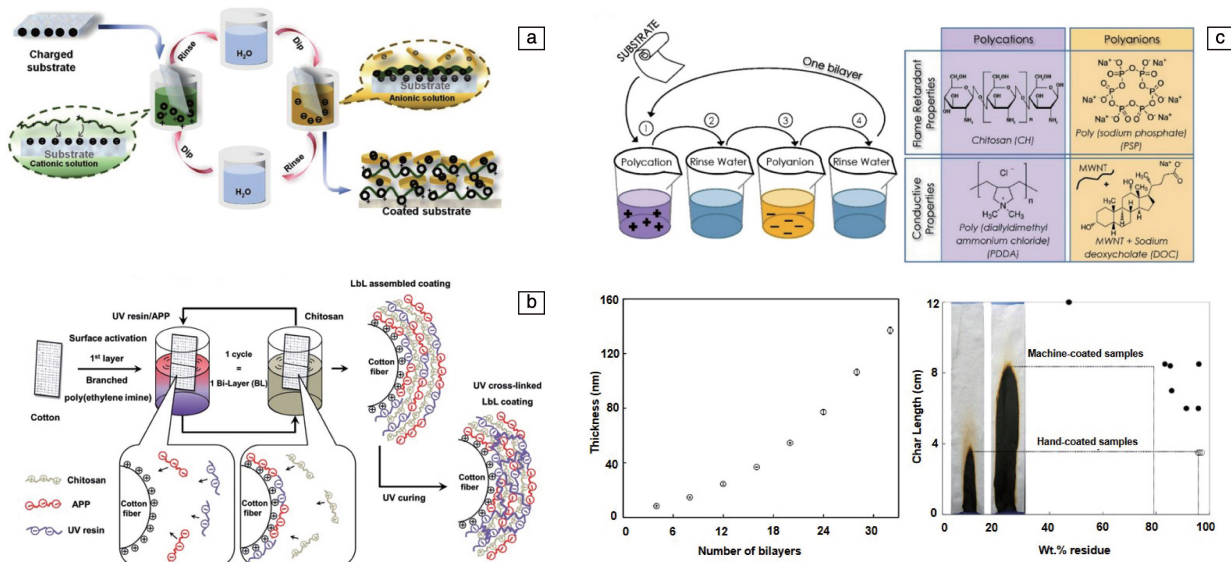


图 3 常规层层自组装技术工艺流程(a)<sup>[17]</sup>;基于 UV 光固化形成的耐久性层层自组装体系(b)<sup>[48]</sup>;连续式层层自组装体系的构筑基元及其构筑过程与阻燃效果(c)<sup>[53]</sup>

Fig. 3 Conventional procedure of layer-by-layer assembly (a)<sup>[17]</sup>; durable layer-by-layer coatings enabled by an UV curing system (b)<sup>[48]</sup>; continuous immersion system for flame-retardant layer-by-layer coatings and flame retardance (c)<sup>[53]</sup>

手段,其技术工艺简单、操作便捷,满足大规模连续化生产条件,尤其适用于纤维素、羊毛、真丝等含有大量羟基、氨基等活泼基团的纺织品<sup>[55, 56]</sup>。事实上,Proban<sup>®</sup>(即四羟甲基氯化磷-尿素缩合体,THPX)和Pyrovatex CP<sup>®</sup>(即N-羟甲基-3-(二甲氧基膦酰基)丙酰胺)体系被广泛使用,能使纤维素基纺织品达到较高的耐久阻燃效果,能耐受上百次家庭水洗过程,但Proban<sup>®</sup>需氨气熏蒸和双氧水氧化,对织物着色和手感等影响较大,且四羟甲基氯化磷的使用过程中存在甲醛释放问题,导致该技术研究热度持续走低。Pyrovatex CP<sup>®</sup>显著恶化织物强度,且因自催化水解作用而同样存在持续的甲醛释放问题<sup>[57, 58]</sup>。发展环境友好、工艺温和的耐久阻燃体系是本领域的热点与难点。

有机含磷与尿素反应可生成含磷酸铵盐,其在双氰胺的催化下和高温的作用下,可以与纤维素基、羊毛、丝绸等纺织品的羟基发生酯化反应形成P—O—C键(图4a),产物包括通常作为水处理剂的EDTMP、HEDP、ATMP等<sup>[59-61]</sup>(图4a中I、II、III),多元醇与磷酸/ $P_2O_5$ 酯化反应所得产物EGDP、EADP、DHP等<sup>[62-64]</sup>(图4a中IV、V、VI)以及有机胺与亚磷酸通过Mannich反应所得产物SNDP、DBSP、ASMP等<sup>[65-67]</sup>(图4a中VII、VIII、IX)。通过优选对氨基苯磺酸、氨基硅烷偶联剂等有机胺,可构建P、N、Si、S多元素一体化的高效阻燃体系;另外,也可利用植酸、壳聚糖、甘露醇、维生素、氨基酸、酪蛋白等构建生物基阻燃体

系<sup>[68, 69]</sup>。值得注意的是,基于P—O—C键构建的阻燃体系,尽管在多次循环洗涤后仍能保持较高的保持率,但因在洗涤条件下,体系中的 $NH_4^+$ 被置换为洗涤剂和自来水中的 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ ,由此导致阻燃效率降低。为此,人们提出利用磷酸酯基团的“自封闭”效果及聚乙烯亚胺与三聚氰胺间的界面聚合等手段避免金属离子络合,使磷酸盐阻燃体系具备更为突出的耐水洗性能<sup>[70, 71]</sup>。

在高温下,1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA)、柠檬酸(CA)、酒石酸(TE)、苹果酸(MLA)和琥珀酸(SUA)等多元羧酸可同时与阻燃剂以及纤维素基、羊毛、丝绸等纺织品的—OH、— $NH_2$ 等发生缩合反应(图4b),从而可构建出耐久性优良的阻燃织物<sup>[72-75]</sup>。进而,利用次磷酸钠(SHP)作为催化剂,可降低多元羧酸交联剂的固化温度和时间,减轻织物在“轧烘焙”过程中的黄变情况。然而,BTCA等与纤维素的交联作用会阻碍大分子链段的松弛滑动,另外,多元羧酸酸性会导致纤维素大分子的水解降解,且高温下的劣化尤为明显。因此,多元羧酸体系往往会使棉、麻等纤维素基织物的力学强度显著降低。团队以聚乙烯亚胺与亚磷酸甲酯为原料,通过Atherton-Todd反应(四氯化碳为氯化试剂)制备了几种磷含量不同的磷酰化聚乙烯亚胺(BEPI-DP),进而,再利用BTCA作为交联剂制得耐久阻燃棉织物,由于BEPI-DP可降低BTCA的酸性,因此使得阻燃棉织物力学性能保持优良(强度约为参比样的80%)<sup>[76]</sup>。

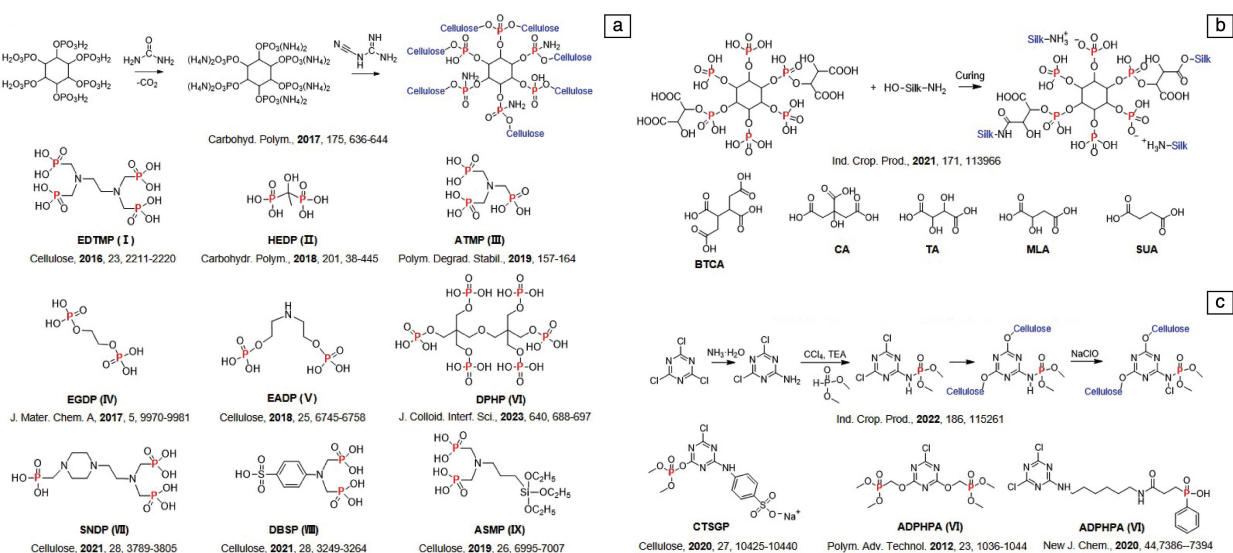


图4 共价接枝反应过程以及已报道的阻燃体系:(a)含磷酸铵盐/双氰胺催化下形成P—O—C键,(b)多元羧酸作为交联剂形成C—O—C键,(c)通过三聚氰氨衍生物取代反应形成C—O—C键

Fig. 4 Grafting modification approaches and reported compounds: (a) formation of P—O—C bonds by phosphate/dicyandiamide systems, formation of C—O—C bonds using polycarboxylic acids as crosslinking agents (b) or through substitution of cyanuric chlorides (c)

三聚氯氰的反应性强,是纺织活性染料的构筑基元之一,可与—OH 发生取代反应而形成 C—O—C 键,且 3 个 C—Cl 键反应性不同,通过控制反应温度可以分步反应,因而在分子设计上的灵活性较高,反应过程的可控性强。人们设计合成了系列残留 1~2 个 C—Cl 键的阻燃剂(图 4c),进而通过“轧烘焙”工艺将该阻燃剂接枝到棉织物上,赋予纺织品耐久阻燃性能<sup>[77-79]</sup>。团队将三聚氯氰在氨水中氨解,进而再与亚磷酸二甲酯进行 A-D 反应,合成了一种三聚氯氰衍生的含磷卤胺前体 TDAD,用该前体可制备耐久阻燃棉织物,且通过次氯酸钠氯化后,TDAD 体系的杀菌效果突出<sup>[80]</sup>。另外,团队利用三聚氯氰、对氨基苯磺酸钠和羟甲基磷酸二甲酯为原料,通过两步反应合成了一种氯三嗪氨基苯磺酸磷酸酯(CTSGP)。通过在含 CTSGP 和活性红 K 等的染料中“一浴”处理,一步实现棉织物的染色和耐久阻燃化<sup>[81]</sup>。但是,三聚氯氰反应条件苛刻,需使用大量有机溶剂,因此难以发展出适合规模化应用的耐久阻燃剂。

#### 4 耐久阻燃温和构建技术

聚电解质复合物(polyelectrolyte complexes, PEC)指电荷相反的聚电解质(酸、碱及盐等)通过相互作用形成的一种材料,主要是静电作用,也包括氢键、疏水作用和范德华力等,形成过程及物性等受 pH 值、离子强度和浓度等因素影响较大。人们利用聚磷酸铵、聚(多)磷酸钠、硼酸钠、聚乙烯亚胺、壳聚糖、植酸等,构建系

列具有阻燃效果的 PEC 体系,将之用于阻燃棉、涤纶、尼龙、真丝、羊毛及其混纺织物<sup>[82-85]</sup>。Wang 等报道了壳聚糖/氨基三甲叉磷酸体系(CH/ATMP)在较低 pH 下保持稳定、流动性优良,在稍高 pH 下“固化”而失去流动性,通过刮涂-固化工艺将之构筑到聚乙烯亚胺预处理的棉、涤纶等织物上(图 5a),可使织物具有较高的阻燃性能且力学、透气性能保持优良<sup>[86]</sup>。团队利用亚磷酸质子化的壳聚糖(PCS)和蒙脱土构建了一种无需缓冲液“固化”的 PEC 体系,其中亚磷酸通过与壳聚糖间的离子键合以盐的形式存在于 PEC 中。通过简单刮涂即可将之构筑到涤纶织物上,使涤纶织物具有突出的耐久阻燃性能,经家庭水洗 50 次后 LOI 保持在 60% 以上<sup>[87]</sup>。

受到海洋中贻贝的高生物粘附性的启发,人们构建了仿贻贝材料,可与不同材料形成氢键、疏水作用、 $\pi$ - $\pi$  作用和阳离子- $\pi$  作用,呈现出优异的表界面粘附能力。另外,生物质多酚热稳定性优良、成炭性能突出,且在一定条件下可以捕获自由基而达到中止燃烧链式反应的效果<sup>[88, 89]</sup>。因此,人们利用多巴胺等作为构筑基元,另外引入金属、掺杂剂等,构建出了仿贻贝耐久阻燃体系。Li 等通过多巴胺的聚合、六氯环三磷腈修饰硅氧烷的水解缩合以及多酚对纳米银的原位还原,在棉织物上构建一种仿贻贝杂化涂层,可使棉织物具有优良的耐久阻燃抗菌效果<sup>[90]</sup>。Qi 等报道了一种超支化聚磷酸胺(PPA)与多巴胺(DA)在 Tris-HCl 缓冲体系下共沉积的体系(图 5b)<sup>[91]</sup>,其中,PPA 与 PDA 间可发生缩合、迈克尔

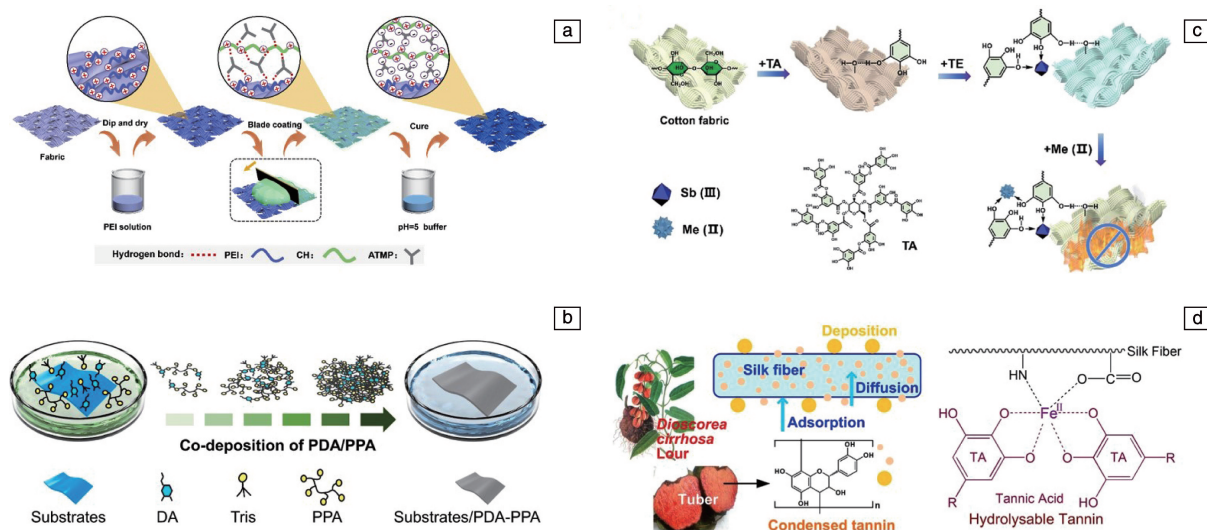


图 5 耐久阻燃体系温和构建技术: (a) 壳聚糖/氨基三甲叉磷酸聚电解质复合物<sup>[86]</sup>; (b) 聚多巴胺/聚磷酸胺共沉积阻燃体系<sup>[91]</sup>; (c) 单宁酸/酒石酸/金属离子(II)络合物体系<sup>[93]</sup>; (d) 单宁/金属离子体系及其与蚕丝间的相互作用<sup>[96, 97]</sup>

Fig. 5 Durable flame-retardant systems via approaches under mild conditions: (a) chitosan/amino trimethylphosphonic acid polyelectrolyte complexes<sup>[86]</sup>; (b) polydopamine/polyphosphonamide co-deposition (b)<sup>[91]</sup>; (c) tannin/tartar emetic/ $M^{2+}$  complexes<sup>[93]</sup>; (d) tannin/metal ion complex for silk fabrics<sup>[96, 97]</sup>



加成等反应形成共价键, 另外还存在氢键等较强的非共价键。Fu 等将 PDA 作为“分子胶水”沉积到棉织物上, 进而再构筑苯膦酸/氨丙基三乙氧基硅烷层层自组装体系, 通过 PDA 与苯膦酸间  $\pi$ - $\pi$  堆积等作用力, 提高了阻燃织物的水洗牢度<sup>[92]</sup>。

单宁酸(TA)可与金属离子( $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 等)发生氧化还原及络合反应, 在几秒内快速形成金属/多酚网络(metal phenolic networks, MPNs)。其中, TA 具备捕获自由基的能力, 且通过金属离子催化在高温下能炭化形成致密炭层, 将之沉积到纤维、织物等材料上, 可使材料具备优良的阻燃性能。但金属/多酚网络还不够稳定, 不能满足纺织领域的高耐久性要求。近期, Zhang 等受传统织物固色工艺启发, 利用吐酒石(TE)与 TA 反应形成单宁酸锑(TASb)而使 TA 固着在棉织物上, 再络合金属离子( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等), 在静电库仑力、氢键以及配位键等作用下, 可使所得阻燃棉织物具备高的摩擦和洗涤耐久性(图 5c)<sup>[93-95]</sup>。研究发现, 金属离子对于体系的阻燃效果影响较大, 其中,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  体系阻燃效率更高,  $\text{Ca}^{2+}$  可促进棉织物分解产生大量  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  可促进成炭, 形成更致密的阻隔层。有趣的是, TA/ $\text{Ca}^{2+}$  体系在去离子水和自来水洗涤过程中的耐久性不同(自来水中更优), 原因在于自来水中的钙盐可作为补充钙源, 而使 TA/ $\text{Ca}^{2+}$  体系达到动态平衡。

生物质多酚/金属体系同时也广泛用于真丝、羊毛等蛋白质纤维/织物体系的阻燃, 其中多酚能与纤维所含的  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$  等形成共价键, 金属离子能与之形成配位键, 因而阻燃制品耐久性突出。Tang 等利用单宁、茶渣提取物(主要成分为多酚)的缩合以及 TA/ $\text{Fe}^{2+}$ 、黄酮/金属盐(黄芩苷、槲皮素和芦丁与  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  等)制备了系列耐久阻燃真丝织物(图 5d)<sup>[96-99]</sup>。研究表明, 多酚/金属体系能高效催化丝绸成炭, 以凝聚相阻燃作用为主, 兼具抑制热、烟释放效果。针对羊毛制品主要的阻燃体系为  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  和  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ (即 Zirpro), 其中, 六氟钛酸和六氟锆酸盐与羊毛中的  $-\text{NH}_2$  间能形成离子键, 因而阻燃耐久性较佳。为发展更为环境友好的阻燃体系, 团队选用不同金属盐, 通过简便热处理工艺, 在温和条件下( $50\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ min}$  或  $80\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$ )制得系列阻燃羊毛织物<sup>[100]</sup>。金属离子可与羊毛上的  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$  和  $-\text{NH}_2$  等通过离子键和配位键等结合, 使羊毛织物具有耐久阻燃效果。其中,  $\text{Fe}^{3+}$  体系阻燃效果最佳, 可使羊毛织物在燃烧过程中的热释放及烟释放显著降低。

## 5 结 语

随着纺织品应用范围的扩大以及不同领域对纺织品

阻燃性能要求的提高, 纺织品阻燃体系与技术需要不断迭代发展, 表面阻燃技术是其中的重点发展方向之一, 发展的重点与难点包括: ① 需要开发温和条件下的耐久阻燃制备技术, 提升阻燃体系与纤维纺织品间的相互作用, 避免在使用和洗涤过程中的脱落流失, 更好地解决产品的阻燃耐久性问题; ② 降低对纺织品外观、手感、透气等性能的影响, 实现阻燃与其他性能的协调平衡, 获得高品质阻燃纺织品; ③ 充分发挥表面技术灵活便捷、适用性强的特点, 发展出兼具阻燃和抗菌、疏水、疏油、隔热、导电、自清洁等功能于一体的多功能纺织品, 满足更多场景下尤其是产业领域的现实需求; ④ 面向“双碳”背景下的目标与要求, 聚焦发展更多可持续性、环境友好的阻燃体系, 降低过程中的能耗以及有毒、有害物质的产生与排放; ⑤ 进一步简化工艺流程, 缩短工艺时间, 发展在现有设备工艺下即能连续化生产的体系, 提高生产效率效能, 以利于产品的大规模推广应用。

国家发展改革委等部委 2022 年 4 月印发了《关于加快推进废旧纺织品循环利用的实施意见》, 指出到 2030 年废旧纺织品循环利用率要达到 30%。提高资源利用率, 降低对环境的影响, 构建循环利用体系, 在纺织领域是大势所趋。发展耐久高效又不影响材料循环回收的表面阻燃技术与体系具有重要意义, 但相关研究目前尚处于起步阶段, 机遇与挑战并存。近期, Wang 等设计合成了一种含磷苯基硅氧烷衍生物, 通过溶胶凝胶技术制得一种含磷硅溶胶 P(DPOP-Si)<sup>[101]</sup>。研究发现, 在  $\pi$ - $\pi$  堆积作用驱动下, P(DPOP-Si)可在涤纶等材料表面有序自组装, 通过强大的分子内聚能形成高耐久、高透明阻燃涂层。另外, P(DPOP-Si)在盐/酸/碱溶液等严苛环境下能够保持稳定, 在乙醇刺激响应下可以快速溶解, 而在乙醇挥发时又通过  $\pi$ - $\pi$  堆积作用驱动重构, 从而实现分离、回收和再利用的完全循环。该研究为发展可循环的阻燃纺织制品提供一种新思路, 对于其他可回收材料的研发也具有指导意义。

## 参考文献 References

- [1] 陈琳, 刘博文, 付腾, 等. 科学通报[J], 2020, 65(28/29): 3160-3172.  
CHEN L, LIU B W, FU T, *et al.* Chinese Science Bulletin[J], 2020, 65(28/29): 3160-3172.
- [2] ZHAO H B, WANG Y Z. Macromolecular Rapid Communications[J], 2017, 38(23): 1700451.
- [3] HORROCKS A R, LIU W. 中国材料进展[J], 2015, 34(9): 659-674.  
HORROCKS A R, LIU W. Materials China[J], 2015, 34(9): 659-674.
- [4] KUNDU C K, LI Z, SONG L, *et al.* European Polymer Journal[J],

- 2020, 137: 109911.
- [5] ÖZER M S, GAAN S. Progress in Organic Coatings [J], 2022, 171: 107027.
- [6] QI P, CHEN F, LI Y, *et al.* Advanced Fiber Materials[J], 2023, 5: 731–763.
- [7] CHEN L, WANG Y Z. Polymers for Advanced Technologies [J], 2009, 21: 1–26.
- [8] LAZAR S T, KOLIBABA T J, GRUNLAN J C. Nature Reviews Materials[J], 2020, 5(4): 259–275.
- [9] WANG X, KALALI E N, WAN J T, *et al.* Progress in Polymer Science[J], 2017, 69: 22–46.
- [10] LING C, GUO L, WANG Z. Industrial Crops and Products [J], 2023, 194: 116264.
- [11] BRAUN U, BALABANOVICH A I, SCHARTEL B, *et al.* Polymer [J], 2006, 47(26): 8495–8508.
- [12] VELENCOSO M M, BATTIG A, MARKWART J C, *et al.* Angewandte Chemie International Edition [J], 2018, 57(33): 10450–10467.
- [13] ZHANG K, ZONG L, TAN Y, *et al.* Carbohydrate Polymers [J], 2016, 136: 121–127.
- [14] XU Y J, QU L Y, LIU Y, *et al.* Carbohydrate Polymers [J], 2021, 260: 117827.
- [15] 徐英俊, 王芳, 倪延朋, 等. 纺织学报[J], 2022, 43(2): 1–9.  
XU Y J, WANG F, NI Y P, *et al.* Journal of Textile Research [J], 2022, 43(2): 1–9.
- [16] WANG F, LI J Y, PI J, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2021, 421: 127793.
- [17] LIU B W, ZHAO H B, WANG Y Z. Advanced Materials [J], 2022, 34(46): 2107905.
- [18] ALONGI J, CIOBANU M, MALUCELLI G. Cellulose [J], 2011, 18(1): 167–177.
- [19] ALONGI J, CIOBANU M, MALUCELLI G. Carbohydrate Polymer [J], 2012, 87(3): 2093–2099.
- [20] ALONGI J, CIOBANU M, MALUCELLI G. Carbohydrate Polymers [J], 2011, 85(3): 599–608.
- [21] ZHANG D, WILLIAMS B L, SHRESTHA S B, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science [J], 2017, 505: 892–899.
- [22] CHENG X W, LIANG C X, GUAN J P, *et al.* Applied Surface Science [J], 2018, 427: 69–80.
- [23] KUNDU C K, SONG L, HU Y. European Polymer Journal [J], 2020, 125: 109483.
- [24] LIU Y, PAN Y T, WANG X, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2016, 294: 167–175.
- [25] JIANG Z, LI H, HE Y, *et al.* Applied Surface Science [J], 2019, 479: 765–775.
- [26] LIU J, DONG C, ZHANG Z, *et al.* Cellulose [J], 2020, 27(15): 9027–9043.
- [27] JIANG Z, XU D, MA X, *et al.* Cellulose [J], 2019, 26(9): 5783–5796.
- [28] WANG S, XU D, LIU Y, *et al.* Polymer Degradation and Stability [J], 2021, 190: 109620.
- [29] XU D, GAO Z, XU B, *et al.* Polymer Degradation and Stability [J], 2020, 180: 109312.
- [30] LI P, WANG B, XU Y J, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering [J], 2019, 7(23): 19246–19256.
- [31] TAO Y, LIU C, LI P, *et al.* Progress in Organic Coatings [J], 2021, 150: 105971.
- [32] WANG B, LIU J L, XU Y J, *et al.* Polymer Degradation and Stability [J], 2022, 204: 110115.
- [33] LIU H, LI P, XU Y J, *et al.* Sustainable Materials and Technologies [J], 2024, 39: e00821.
- [34] ZHANG L, ZHENG G Q, CHEN X L, *et al.* ACS Materials Letters [J], 2023: 2398–2407.
- [35] WANG Q Z, LIU C, XU Y J, *et al.* Polymer [J], 2021, 226: 123761.
- [36] RICHARDSON J J, CUI J, BJORNMALM M, *et al.* Chemical Reviews [J], 2016, 116(23): 14828–14867.
- [37] QIU X, LI Z, LI X, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2018, 334: 108–122.
- [38] LI Y C, SCHULZ J, GRUNLAN J C. ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2009, 1(10): 2338–2347.
- [39] CAROSIO F, FONTAINE G, ALONGI J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2015, 7(22): 12158–12167.
- [40] CAROSIO F, ALONGI J. ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2016, 8(10): 6315–6319.
- [41] HOLDER K M, SMITH R J, GRUNLAN J C. Journal of Materials Science [J], 2017, 52(22): 12923–12959.
- [42] SMITH R J, HOLDER K M, RUIZ S, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2018, 28(27): 1703289.
- [43] WANG B, XU Y J, LI P, *et al.* Applied Surface Science [J], 2020, 509: 145323.
- [44] LI P, WANG B, LIU Y Y, *et al.* Carbohydrate Polymers [J], 2020, 237: 116173.
- [45] LI P, LIU C, XU Y J, *et al.* Polymer Degradation and Stability [J], 2020, 181: 109302.
- [46] LI P, LIU C, WANG B, *et al.* Progress in Organic Coatings [J], 2021, 159: 106400.
- [47] DU L, WANG S, ZHU P, *et al.* International Journal of Biological Macromolecules [J], 2024, 258: 129007.
- [48] CAROSIO F, ALONGI J. RSC Advances [J], 2015, 5(87): 71482–71490.
- [49] PAN Y, WANG W, LIU L, *et al.* Carbohydrate Polymers [J], 2017, 170: 133–139.
- [50] PAN Y, LIU L, WANG X, *et al.* Carbohydrate Polymers [J], 2018, 201: 1–8.
- [51] PAN Y, LIU L, SONG L, *et al.* Polymer Degradation and Stability [J], 2019, 165: 145–152.
- [52] PAN Y, LIU L, ZHANG Y, *et al.* Carbohydrate Polymers [J], 2019, 206: 396–402.
- [53] MATEOS A J, CAIN A A, GRUNLAN J C. Industrial & Engineering

- Chemistry Research[J], 2014, 53(15): 6409–6416.
- [54] CHANG S, SLOPEK R P, CONDON B, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2014, 53(10): 3805–3812.
- [55] WANG S, SUN L, LI Y, *et al.* Industrial Crops and Products[J], 2021, 173: 114157.
- [56] SHI J, ZHANG P, ZHANG C, *et al.* European Polymer Journal[J], 2024, 206: 112804.
- [57] HORROCKS A R. Polymer Degradation and Stability[J], 2011, 96(3): 377–392.
- [58] LUO X, LI Z, SHEN J, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2022, 430: 132854.
- [59] ZHENG D, ZHOU J, ZHONG L, *et al.* Cellulose[J], 2016, 23(3): 2211–2220.
- [60] LU Y, JIA Y, ZHOU Y, *et al.* Carbohydrate Polymers[J], 2018, 201: 438–445.
- [61] HUANG S, FENG Y, LI S, *et al.* Polymer Degradation and Stability[J], 2019, 164: 157–166.
- [62] JIA Y, LU Y, ZHANG G, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2017, 5(20): 9970–9981.
- [63] LIUX H, ZHANG Y G, CHENG B W, *et al.* Cellulose[J], 2018, 25(11): 6745–6758.
- [64] LIU K, CHENG Y, LI J, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2023, 640: 688–697.
- [65] TIAN P, LU Y, WANG D, *et al.* Cellulose[J], 2019, 26(11): 6995–7007.
- [66] SUN L, WANG H, LI W, *et al.* Cellulose[J], 2021, 28(6): 3789–3805.
- [67] SUN L, XIE Y, WU J, *et al.* Cellulose[J], 2021, 28(5): 3249–3264.
- [68] WAN C, LIU M, TIAN P, *et al.* Cellulose[J], 2020, 27(3): 1745–1761.
- [69] CHENG X W, WANG Z Y, JIN W J, *et al.* Industrial Crops and Products[J], 2022, 187: 115332.
- [70] QI P, LI Y, YAO Y, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 452: 139453.
- [71] LU Y, ZHAO P, CHEN Y, *et al.* International Journal of Biological Macromolecules[J], 2022, 223: 1394–1404.
- [72] WU X, YANG C Q, HE Q. Cellulose[J], 2010, 17(4): 859–870.
- [73] ZHANG C, JIANG Z, ZHU S, *et al.* Cellulose[J], 2021, 28(3): 1857–1872.
- [74] GUO S, WANG H, ZHANG C, *et al.* Thermochimica Acta[J], 2021, 704: 179031.
- [75] CHENG X W, ZHANG C, JIN W J, *et al.* Industrial Crops and Products[J], 2021, 171: 113966.
- [76] ZHANG C, ZHANG C, JIANG Z, *et al.* Industrial Crops and Products[J], 2022, 180: 114738.
- [77] CHANG S, CONDON B, GRAVES E, *et al.* Fibers and Polymers[J], 2011, 12(3): 334–339.
- [78] NGUYEN T M D, CHANG S, CONDON B, *et al.* Polymers for Advanced Technologies[J], 2012, 23(7): 1036–1044.
- [79] XU D, WANG S, HU J, *et al.* Cellulose[J], 2021, 28(5): 3265–3277.
- [80] WANG S, XU D, ZHU P, *et al.* Industrial Crops and Products[J], 2022, 186: 115261.
- [81] WANG S, LIU J, SUN L, *et al.* Cellulose[J], 2020, 27(17): 10425–10440.
- [82] CAIN A A, MURRAY S, HOLDER K M, *et al.* Macromolecular Materials and Engineering[J], 2014, 299(10): 1180–1187.
- [83] LEISTNER M, HAILE M, ROHMER S, *et al.* Polymer Degradation and Stability[J], 2015, 122: 1–7.
- [84] HAILE M, LEISTNER M, SARWAR O, *et al.* RSC Advances[J], 2016, 6(40): 33998–34004.
- [85] CHENG X W, GUAN J P, YANG X H, *et al.* Journal of Cleaner Production[J], 2019, 223: 342–349.
- [86] WANG T, XU J, ZHAN Y J, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2023, 11(12): 4838–4849.
- [87] WANG B, LUO C Y, ZHU P, *et al.* Progress in Organic Coatings[J], 2023, 184: 107864.
- [88] CHO J H, VASAGAR V, SHANMUGANATHAN K, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2015, 27(19): 6784–6790.
- [89] ZENG F R, LIU B W, WANG Z H, *et al.* ACS Materials Letters[J], 2023: 1692–1702.
- [90] LI Y, WANG B, SUI X, *et al.* Applied Surface Science[J], 2018, 435: 1337–1343.
- [91] QI P, LI Y, SUN J, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2022, 247: 110262.
- [92] FU C, XU X, YIN G Z, *et al.* Applied Surface Science[J], 2022, 585: 152550.
- [93] WANG Z H, ZHANG A N, LIU B W, *et al.* Polymer Degradation and Stability[J], 2022, 201: 109997.
- [94] ZHANG A N, ZHAO H B, CHENG J B, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 410: 128361.
- [95] ZHANG A N, LIU B W, ZHAO H B, *et al.* Progress in Organic Coatings[J], 2022, 170: 106964.
- [96] YANG T T, GUAN J P, TANG R C, *et al.* Industrial Crops and Products[J], 2018, 115: 16–25.
- [97] ZHANG W, YANG Z Y, TANG R C, *et al.* Journal of Cleaner Production[J], 2020, 250: 119545.
- [98] CHENG T H, LIU Z J, YANG J Y, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2019, 7(22): 18405–18413.
- [99] ZHOU Y, TANG R C, XING T, *et al.* Industrial Crops and Products[J], 2019, 130: 580–591.
- [100] GUO S, WANG H, ZHANG C, *et al.* Applied Surface Science[J], 2022, 586: 152808.
- [101] WANG Z H, LIU B W, ZENG F R, *et al.* Science Advances[J], 8(50): eadd8527.