

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.03.028

高分子材料用本征型阻燃剂的研究进展

张晓东^{1,2}

[1.煤科(北京)新材料科技有限公司,北京 100013; 2.煤炭科学技术研究院有限公司,北京 100013]

摘要:为提升高分子材料的阻燃性能并拓展其应用领域,本文系统综述了本征型阻燃剂的制备与研究进展。介绍了硅系、硼系、氮系、磷系、硫系等单一元素本征阻燃剂的阻燃机制与性能特点,分析了各类阻燃剂在凝聚相与气相作用中的差异与局限。在此基础上,重点阐述了通过磷-氮、磷-硅、磷-硫及多元协同体系的分子设计,实现气相阻燃、催化成炭与陶瓷化等多种阻燃机制的融合。同时指出,目前本征型阻燃剂仍存在合成工艺复杂、生产成本低、元素间的协同机制不明确等问题。提出应致力于开发结构多样、合成简便、环境相容性优良的多元素协同阻燃体系,倡导采用生物基原料与绿色合成工艺,并通过分子设计与性能调控,实现阻燃效率与材料综合性能的平衡,推动其在煤矿、建筑、汽车等领域的深入应用。

关键词: 本征型阻燃剂; 阻燃元素; 阻燃机制; 协同阻燃; 高分子材料

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)03-0227-08

Research progress on intrinsic flame retardants for polymer materials

ZHANG Xiaodong^{1,2}

[1. CCRI (Beijing) New Material Technology Co., Ltd., Beijing 100013, China;

2. CCTEG China Coal Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China]

Abstract : To improve the flame retardant properties of polymer materials and expand their application areas, the preparation and research progress of intrinsic flame retardants was systematically reviewed. The flame retardant mechanisms and characteristics of single-element intrinsic flame retardants, including silicon, boron, nitrogen, phosphorus, and sulfur-based systems, was introduced, and the differences and limitations of various flame retardants in condensed-phase and gas-phase interactions was analyzed. Through the molecular design of P-N, P-Si, P-S, and multicomponent synergistic systems, the emphasis was placed on how to achieve the integration of various flame-retardant mechanisms, including gas-phase action, catalyzed carbonization, and ceramic formation. Furthermore, it was noted that such intrinsic flame retardants still face challenges such as complex synthesis, process high cost, and unclear synergistic mechanisms among elements. Future work should be focused on developing structurally diverse, easily synthesized, and environmentally benign multi-element synergistic flame-retardant systems, which involves utilizing bio-based materials and green synthesis processes, and balancing flame-retardant efficiency with overall material performance through molecular design, thereby promoting deeper applications in fields like mining, construction, and automotive industries.

Keywords : intrinsic flame retardant ; flame-retardant elements ; flame-retardant mechanism ; synergistic flame-retardant ; polymer materials

高分子材料因具备优异的耐蚀性、力学性能、较高的比模量与比强度,且制备成本较低,在煤矿开采^[1-3]、建筑工程^[4-6]、汽车工业^[7-8]等领域实现广泛应用。例如,随着煤矿开采深度的增加,反应型高分子材料(包括加固、堵水、充填、喷

涂等类别)已被普遍用于井下煤岩体加固、瓦斯治理、防灭火、堵水及重大事故应急救援等关键环节^[9-11]。为满足不同注浆需求,现已开发出包括水泥、酚醛树脂、甲基丙烯酸酯、聚氨酯和环氧树脂在内的多种注浆材料^[12-14]。其中,聚氨酯

基金项目: 煤炭科学技术研究院有限公司科技发展基金项目(2025QN-04)

通信作者: 张晓东,博士,助理研究员,研究方向为矿用高分子材料的设计与制备

收稿日期: 2025-11-07

引用格式: 张晓东. 高分子材料用本征型阻燃剂的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(3): 227-234.

ZHANG Xiaodong. Research progress on intrinsic flame retardants for polymer materials[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(3): 227-234.

材料因其渗透性强、黏结力高、力学性能优越、凝结时间可控,兼具防腐耐磨特性,且施工便捷,在煤矿、隧洞、铁路等地上及地下工程中应用广泛^[15-17]。

然而,大多数高分子材料的极限氧指数(LOI)较低,本身具有易燃性;在煤矿开采、建筑工程及汽车等领域的应用中,极易引发火灾,造成人员伤亡和财产损失^[18-20]。尤其在煤矿开采中,这类材料多为现场反应型,在固化过程中会释放大热量^[21-22]。一旦反应放热过高或反应温度失控,固化体可能长期处于高温状态,在可燃气与氧气共存的环境下,极易引发烟雾甚至火灾,难以满足煤矿井下的防火安全要求。因此,亟须提升高分子材料的阻燃性能,以拓展其在更多工程领域的应用。

阻燃剂是一类含有特定阻燃元素的化合物,例如卤系[氯(Cl)、溴(Br)]、磷(P)系、氮(N)系、硅(Si)系、硼(B)系、硫(S)系化合物等^[23]。目前,市售阻燃高分子材料主要依赖添加型阻燃剂实现阻燃^[3,24]。这类阻燃剂可分为无机和有机两类:无机阻燃剂主要包括含铝(Al)、锑(Sb)、B、P等元素的化合物,通过吸收热量降低燃烧温度^[25-26];有机阻燃剂则以磷卤有机酯等为主,其能在受热时形成保护层和碳化膜,并抑制燃烧链反应^[27]。然而,添加型阻燃剂存在明显不足,一方面,其添加量通常较大,会损害基体材料的力学性能^[28];另一方面,阻燃剂易迁移、析出或受潮失效,影响材料长期稳定性,若与基体相容性不佳,还会导致分散不均和界面缺陷^[29]。

相较而言,本征型阻燃剂作为反应组分参与高分子材料的固化过程,展现出显著优势:与基体相容性好、阻燃元素分布均匀、用量较少,且具备低烟低毒特性^[30]。但当前本征型阻燃剂仍面临合成工艺复杂、成本高、种类有限等问题,制约了其广泛应用。因此,开发合成简便、环境友好、性能优越且种类多样的本征型阻燃剂,已成为当前迫切需要解决的课题。本文系统介绍了本征型阻燃剂的制备及研究进展,剖析了当前存在的问题,并对其未来发展前景进行了展望。

1 单一元素本征型阻燃剂及其阻燃机制

出于对环境污染与毒理学风险的关切,阻燃剂无卤化已成为不可逆转的趋势^[31]。因此,单一元素本征型阻燃剂的设计主要围绕Si、B、N、P、S等元素展开。不同阻燃元素的阻燃机制各不相同,常见的阻燃机制包括气相阻燃机制和凝聚相阻燃机制^[32]。

1.1 硅系与硼系本征型阻燃剂的凝聚相阻燃

凝聚相阻燃机制通过表面成炭、玻璃化或陶瓷化等途径构建物理阻隔层,在中断燃烧循环中发挥关键作用^[33]。该类阻燃体系以硅系与硼系等类型为代表,在提升材料抗火性能方面展现出独特优势。含硅本征型阻燃剂^[34]作为典型的凝聚相阻燃体系,在高温作用下Si会向材料表面迁移,并与残炭共同形成稳定的Si-O-C或Si-C陶瓷层。该结构致密且热稳定性高,能有效隔绝氧气和热量,同时抑制降解气体向外逸出。部分含Si本征型阻燃剂还能参与气相自由基捕获,干扰燃烧链式反应。Chen等^[35]将硅系本征型阻燃剂含硅苯并

恶嗪(DB)与二胺型苯并恶嗪(DM)共聚,图1为反应方程式,仅添加质量分数3%的DB就使材料通过UL 94 V-0级测试;当添加量增至质量分数8%时,极限氧指数提升至31%,且热释放显著降低。对燃烧残炭的扫描电镜与元素分析显示,加热过程中Si因表面能低而向树脂表面迁移,最终在残炭表面形成致密平整的炭层,其中均匀分布有SiO₂颗粒。燃烧后材料表面Si含量(7.0%)远高于内部(0.6%),进一步证实了Si的迁移行为。此外,复合材料在热解过程中持续释放CO₂,且释放量随温度升高而增加,表明其还具备一定的气相阻燃作用。

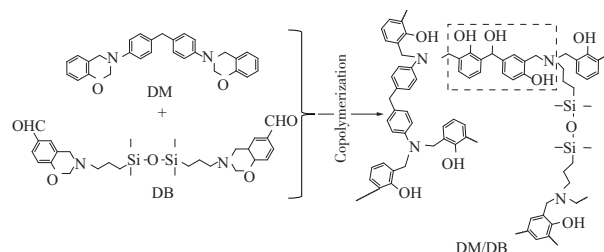


图1 硅系本征型阻燃剂DB的分子结构及其与DM的共聚

Fig. 1 Structure of silicon-based intrinsic flame retardant DB and its copolymerization with diamine type benzoxazine (DM)

硼系本征型阻燃剂^[36]在作用机制上与硅系有一定相似性,主要通过催化聚合物脱水交联以促进成炭,并在高温下形成黏稠的玻璃态硼酸盐(如B₂O₃),覆盖于材料表面,构成炭-玻璃复合保护层,从而有效隔绝氧气和热量,抑制可燃气体释放。同时,其脱水过程吸收热量并产生水蒸气,有助于降低体系温度并稀释可燃物,进而提升阻燃性能。例如,Cheng等^[37]开发了一种以硼酸、甘油和柠檬酸为原料的新型本征型硼基阻燃剂GBCAE,图2为该阻燃剂通过酯键和静电作用与丝纤维的结合机制,稳定结合后,丝织物的极限氧指数可提高28.6%以上,热释放量与烟释放量下降约50%。在垂直燃烧测试中,丝织物形成膨胀炭层并具备自熄性,体现了硼系阻燃剂在凝聚相中的高效作用。

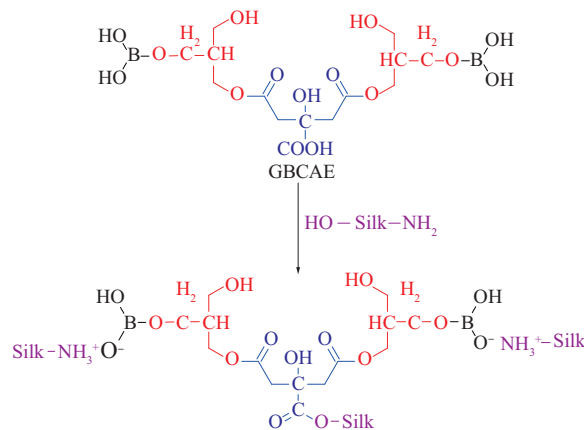


图2 硼系本征型阻燃剂GBCAE的分子结构及其通过酯键和静电作用与丝纤维的结合机制

Fig. 2 Structure of boron-based intrinsic flame retardant GBCAE and its bonding mechanism with silk fibers through ester bonds and electrostatic interactions

尽管硅系与硼系本征型阻燃剂主要通过促进炭层形成抑制火焰传播,但在阻断燃烧链式反应方面效果有限。因此,要实现目标阻燃等级,这类阻燃剂通常需要较高的添加量。此外,硼系本征型阻燃剂还存在耐水性差的问题,容易吸湿或在水环境中溶出,造成阻燃性能下降和耐久性不足^[38];同时,在高温下易软化、熔融甚至挥发,使其保护层在长期高温条件下稳定性不佳,从而限制了其在高温工程塑料中的应用^[36]。综上,硅系与硼系本征型阻燃剂均面临“效率-性能-成本”及“稳定性-耐久性”之间的平衡难题。为此,目前常将硅系与磷系阻燃体系复配,构建协同阻燃体系,以实现材料阻燃性能与综合使用性能的双重提升。

1.2 氮系本征型阻燃剂的膨胀阻燃

氮系本征型阻燃剂具备独特的凝聚相阻燃机制^[39]。在高温下,N可催化聚合物发生交联与环化反应,促进形成致密、高膨胀性的炭层结构,使其在热流冲击下不易破裂,从而更好地发挥隔热、隔氧及抑制挥发性可燃物释放的屏障功能^[40]。陈琳等^[41]采用本体聚合法将本征型阻燃基元苯酰亚胺结构单元引入聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的侧链,成功制备了具有本征型阻燃与抑烟功能的共聚酯P(ET-co-BN)_n,其合成反应方程式如图3所示。研究表明,苯酰亚胺单元的引入显著提升了共聚酯的玻璃化转变温度、高温条件下的成炭能力以及热稳定性,同时明显降低了其在高温下的热分解速率。随着苯酰亚胺结构含量的增加,共聚酯的阻燃性能与抗熔滴性能得到显著改善,其极限氧指数最高可达29%,且燃烧过程中无熔滴现象。锥形量热测试结果显示,与纯PET相比,该共聚酯的热释放速率峰值、烟释放速率峰值及总烟释放量分别最大降低了51.5%、44.7%和31.1%。燃烧后材料表面形成石墨化程度更高、结构更为致密的炭层,该炭层可有效阻隔氧气和热量传输,并抑制可燃性气体的释放,从而实现高效阻燃与抑烟性能。

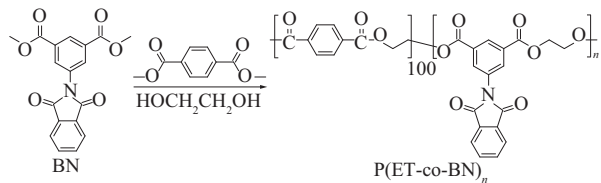


图3 氮系本征型阻燃剂BN的分子结构及其共聚酯P(ET-co-BN)_n的合成

Fig. 3 Structure of nitrogen-based intrinsic flame retardant BN and the synthesis of its copolyester P(ET-co-BN)_n

相较于硼系及硅系本征型阻燃剂,氮系本征型阻燃剂的优势在于其独特的气相阻燃能力与优异的膨胀成炭效果。其燃烧时形成致密多孔的膨胀炭层,能更高效地隔绝热量与氧气,因此阻燃效率通常优于硼/硅系形成的陶瓷或玻璃覆盖层^[42]。然而,氮系本征型阻燃剂在单独使用时阻燃效率仍显不足,难以满足需求,因此常需与磷系等构建协同体系,以拓展其应用范围。

1.3 磷系本征型阻燃剂的复合阻燃

磷系本征型阻燃剂通过凝聚相与气相双重机制发挥阻燃作用^[33]。材料燃烧时,含磷基团受热分解生成磷酸,磷酸进一步脱水形成聚偏磷酸等酸性物质,可催化聚合物脱水、交联,进而形成致密的膨胀炭层。该炭层作为物理屏障,能有效隔热隔氧并抑制可燃气体释放,最终实现高效的凝聚相阻燃,这也是磷系阻燃最核心的作用机制^[43]。同时,燃烧释放的含磷自由基可捕捉并猝灭氢自由基与羟基自由基,中断链式反应,发挥气相阻燃作用。尽管气相作用在磷系体系中通常次要,但在挥发性磷化合物中其贡献更为突出。

磷系本征型阻燃剂的结构设计具备高度灵活性。例如,在二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)衍生物中引入羟基(—OH)、氨基(—NH₂)等官能团,即可调节其与聚合物的相容性。Zhao等^[44]将本征型含磷阻燃剂聚酰胺56(FRPA56)与生物基单体进行共聚,利用共聚增强分子间相互作用力。在凝聚相阻燃与气相自由基捕获的协同作用下,当添加质量分数6%的FRPA56时,材料极限氧指数达28.4%,垂直燃烧等级达到UL 94 V-0级,同时保持了优异的耐热性(熔点246.1℃)与力学性能(拉伸强度71.05 MPa)。Ye等^[45]采用无溶剂聚合法,将生物基本征型含磷阻燃剂9,10-二氢-10-(2,3-二羧丙基)-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DDP)共价引入环氧树脂中,图4为二者间反应方程式。当P质量分数为1.2%时,材料的极限氧指数达到32.6%,并通过UL 94 V-0级别测试,其热释放速率峰值和总热释放值较纯环氧树脂分别显著降低50.5%和22.6%。此外,DDP凭借其联苯基团的 π - π 堆叠效应,在实现增强增韧的同时,使冲击强度提升了218%,并保持了材料的高透明性和热稳定性。

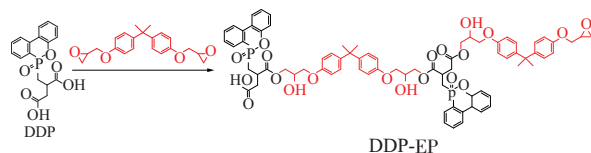


图4 磷系本征型阻燃剂DDP的分子结构及其环氧树脂DDP-环氧树脂的合成

Fig. 4 Structure of phosphorus-based intrinsic flame retardant DDP and its epoxy resin DDP epoxy resin synthesis

磷系本征型阻燃剂主要基于凝聚相阻燃机制发挥作用,但在燃烧不充分条件下易产生较多烟雾与炭尘^[46]。所形成的炭层在持续高温或极端温度环境下易发生氧化,从而导致阻燃性能衰退甚至失效。同时,部分有机磷本征型阻燃剂存在热稳定性不足的问题,难以适应部分工程塑料的高温加工工艺,存在加工过程中提前分解的风险^[43]。此外,磷系本征型阻燃剂的阻燃效果依赖于聚合物本身的成炭性,对于本身成炭能力较差的聚合物,其阻燃效果显著降低^[47]。

1.4 硫系本征型阻燃剂的复合阻燃

硫系本征型阻燃剂同样可通过气相与凝聚相双重作用实现阻燃效果^[48]。在气相中,这类阻燃剂受热分解释放出二氧化硫等不可燃气体,能够有效稀释氧气与可燃气体的浓

度;同时释放的自由基可捕获并终止燃烧链式反应^[49]。在凝聚相中,它能促进聚合物发生脱水、交联、成炭反应,进而在材料表面形成致密且兼具隔热隔氧性能的炭层^[49-50]。

单质硫是石油化工及沼气生物脱硫过程中的副产物,目前利用率低,产能严重过剩。为此,张积楷等^[51]以硫单质为本征型阻燃剂,通过与双马来酰亚胺(BMI)进行阴离子杂化共聚,在室温下制备了含硫聚合物P(S-BMI)。该材料具备良好的热加工性,可热压成型并实现重复加工,其最大拉伸强度达36.5 MPa。阻燃测试表明,材料的极限氧指数为26.2%,且通过UL 94 V-0级别;其阻燃机理主要源于燃烧过程中释放不可燃气体产物及含硫自由基对链式燃烧反应的猝灭作用,而非依赖硫元素促进成炭。

含砒基结构的聚砒树脂(PSF)^[52]以及磺酸盐、磺酰胺盐类化合物^[53]通常具有良好的阻燃性能。Fang等^[50]以硫磺酸盐作为硫系本征型阻燃剂,通过自由基共聚反应制备含硫阻燃共聚物,用于提升聚氨酯泡沫的阻燃性能。其中,采用Poly(VS-co-HEA)阻燃共聚物(图5)处理后的聚氨酯泡沫,极限氧指数达36.4%,并通过UL 94 V-0级测试,且烟气释放速率降低率为34.1%,展现出优异的阻燃效果。

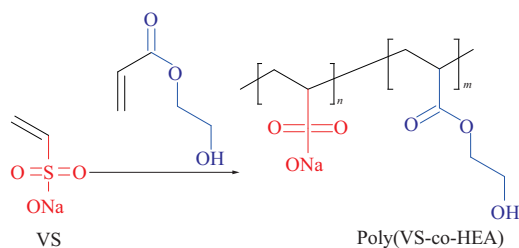


图5 硫系本征型阻燃剂硫磺酸盐VS构筑阻燃共聚物

Poly(VS-co-HEA)的合成路线

Fig. 5 Synthesis route of sulfuric acid salt, a sulfur-based intrinsic flame retardant, and the construction of flame-retardant copolymer Poly(VS-co-HEA)

硫系本征型阻燃剂的突出优势在于,其能够在较低添加量下实现高效、持久且环保的阻燃效果,同时最大限度地保持材料原有的力学与加工性能。此外,与磷系本征型阻燃剂相比,硫系本征型阻燃剂通常还具备更优的抑烟性能^[54],在提升材料阻燃性的同时,可降低火灾中的烟尘危害。

2 多元素协同本征型阻燃剂及协同阻燃机制

单一元素本征型阻燃剂虽在阻燃领域各具独特功能,但通常难以实现低添加量下的高性能效果^[55]。不同阻燃元素可复配使用,利用它们之间的协同效应(如卤-锑协同、磷-氮协同等),以获得更优异的阻燃效果^[56-57]。因此,多种元素间的协同作用有望更高效地提升材料阻燃性能,并拓宽其应用场景^[58]。磷-氮、硅等体系的多相协同成为核心研发路径,该策略旨在融合气相与凝聚相阻燃机制,联动催化成炭、发泡膨胀与陶瓷化过程,从而以低添加量达成高效、环保的阻燃目标^[59]。

2.1 磷-氮协同本征型阻燃剂

作为最具代表性且应用最广泛的阻燃机制之一,磷-氮

协同效应^[42,60]的核心在于气相与凝聚相的高效协同。在凝聚相中,磷组分受热生成脱水剂,催化聚合物成炭以构建骨架;氮组分则分解释放不可燃气体,促使炭层膨胀为致密的多孔结构。这层炭壳能有效实现隔热、隔氧及抑制可燃物释放。在气相中,分解产物能捕捉自由基并稀释氧气,从而中断燃烧链反应。这种独特的气-固双相作用机制,共同造就了其快速响应、物理隔绝与高阻燃效率的突出特点。例如,Mo等^[61]以植酸和二乙醇胺为原料,合成了本征型阻燃剂生物基P-N协同阻燃聚酯多元醇PADEA,进而通过原位反应制备了本征型阻燃柔性聚氨酯泡沫(FPUF)。当PADEA的质量分数为21.51%时,材料的极限氧指数提升至24.1%,相较于未添加时提高了22.0%,同时熔滴现象显著改善,水平燃烧速率降低。机理研究表明,PADEA可在凝聚相中促进致密炭层的形成,并在气相中抑制燃烧链式反应,从而实现了气-固两相协同阻燃作用。

DOPO与席夫碱经Kabachnik-Fields反应构筑的 α -氨基烷基膦酯类化合物,是常见的磷-氮协同阻燃基元。例如,Zhang等^[62]采用简易的“一锅法”,合成了一种高效的DOPO基本征型阻燃剂DB-DAD(图6)。将其用于改性环氧树脂后,材料凭借气-固相协同阻燃作用,达到了UL 94 V-0等级,极限氧指数提升至30.2%,并显著降低了热释放和烟释放。此外,DB-DAD的柔韧链结构还同步改善了材料的力学性能,当添加量为6%时,复合材料的弯曲、拉伸和冲击强度分别提升了20.4%、21.2%和43.8%。

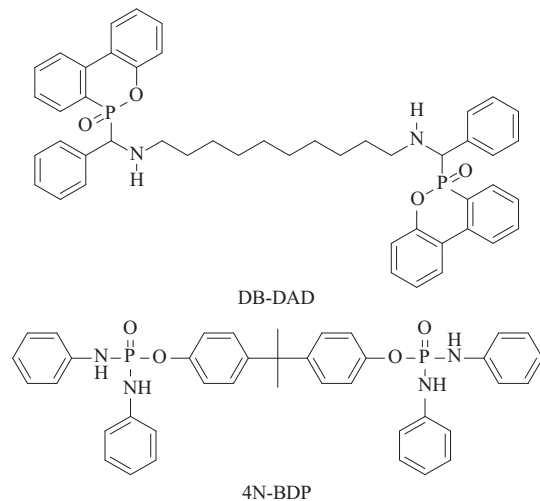


图6 磷-氮协同本征型阻燃剂DB-DAD和4N-BDP的分子结构
Fig. 6 Structure of P-N synergistic intrinsic flame retardants DB-DAD and 4N-BDP

芳基膦酰胺类化合物同样易于合成,可作为磷-氮协同基元。Chen等^[63]设计了一种新型固态磷-氮协同本征型阻燃剂4N-BDP,分子结构如图6所示。当添加质量分数为8.03%时,环氧树脂复合材料4N-BDP-6的阻燃等级达到UL 94 V-0级,且总烟释放量和峰值烟释放率较纯环氧树脂显著降低39.50%和50.00%,性能远超传统阻燃剂BDP。

磷-氮协同本征型阻燃剂是一种高效且环保的阻燃技

术,其通过将P、N化学键合到高分子链上,充分发挥两种元素的协同阻燃作用。该技术的核心思路在于利用氮系本征型阻燃剂的膨胀阻燃机制,弥补磷系本征型阻燃剂在成炭性方面的不足,并减少烟尘释放。磷-氮协同本征型阻燃剂具有较高的阻燃效率,在较低添加量下即可达到UL 94 V-0级标准。

2.2 磷-硅协同本征型阻燃剂

相较于磷-氮协同效应,磷-硅协同效应^[58,64]能构筑坚固的陶瓷层,从而提供长期稳定的保护。其所形成的炭层结构更致密、强度更高,具备更强的抗烧蚀与抗火焰冲刷性能,尤其有助于材料在高温下保持力学性能。此外,该陶瓷层还能高效抑制烟雾的生成,使体系展现出更低的生烟毒性的优势。

硅氧烷类化合物的无机Si-O-Si笼状骨架非常稳定,可以作为形成二氧化硅陶瓷层的理想前驱体。Zhu等^[65]通过将磷酸盐基团引入到聚倍半硅氧烷(PSQ)上,成功合成了一种新型本征型阻燃剂P5PSQ,该阻燃剂表现出显著的磷-硅协同阻燃效应。实验结果表明,在聚乳酸(PLA)中加入质量分数10%的P5PSQ后,其极限氧指数从19.2%提高到24.1%,且热释放峰值和总热释放量相较于纯PLA分别显著降低了21.8%和25.2%。

硅氧烷能赋予材料疏水性和绝缘性,因此这类本征型阻燃剂在电气电子领域具有广阔的应用前景。Yu等^[66]通过一种无溶剂、原子经济性高的简便工艺,将刚性磷杂菲结构引入柔性硅氧烷中,成功合成了两种多功能磷-硅协同本征型阻燃剂DTEP与DDEDP,分子结构如图7所示。将其以5%的质量分数添加至环氧树脂后,所得材料不仅实现了UL 94 V-0级阻燃和高极限氧指数,还显著降低了燃烧过程中的热、烟及有毒气体释放,同时韧性大幅提升3.3倍而不损刚性。此外,得益于硅酮组分的特性,材料还获得了优异的疏水性和介电性能(介电损耗最高降低70%)。

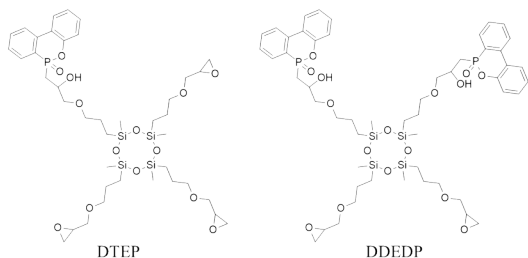


图7 磷-硅协同本征型阻燃剂DTEP和DDEDP的分子结构

Fig. 7 Structure of P-Si synergistic intrinsic flame retardants DTEP and DDEDP

磷-硅协同本征型阻燃剂的设计思路与磷-氮协同体系类似,其核心在于利用硅系本征型阻燃剂的凝聚相阻燃机制,以辅助和增强磷系本征型阻燃剂的效能。与磷-氮体系形成发泡炭层不同,磷-硅体系在磷生成的炭层骨架上,进一步与硅形成的陶瓷层紧密结合,构筑了一种强度更高、更致密且更稳定的复合保护层。这种结构使其物理阻隔效率、抑

烟性、抗滴落及热稳定性均更为出色。此外,引入的有机硅氧烷基元还为材料赋予了优异的疏水性与介电性能,进一步拓展了其在苛刻环境下的应用潜力。然而,磷-硅协同效应的阻燃效率相对偏低,且应用成本更为高昂。

2.3 磷-硫协同本征型阻燃剂

在磷-硫协同体系中,砷基等高价态S在高温下作为交联剂,与聚合物链或P分解中间体反应,促使材料形成致密稳定、高强度且膨胀性佳的炭层^[67]。然而,S的价态也会影响其阻燃性能, S^{2+} 阻燃效果最佳, S^{2-} 会促进燃烧, S^{6+} 则因强氧化性降低阻燃性能^[68]。

6H-二苯并[c,e][1,2]氧杂磷杂蒽-6-硫化物(DOPS)与DOPO结构及活性位点相似,可作其替代品,并可额外引入磷-硫协同效应,DOPS和DOPO的分子结构如图8所示。例如,Ma等^[69]利用DOPS开发的磷-硫本征型阻燃剂SPMS,在添加质量分数20%的SPMS并与聚磷酸铵协效使用时,可使环氧树脂的峰值热释放速率、峰值生烟速率和总烟释放量分别显著降低82%、94%和84%,同时大幅提高残炭率和极限氧指数,有效抑制火焰传播并减少有毒气体排放。

得益于高稳定的磺酰基($-SO_2-$)结构,砷类化合物与磷系阻燃剂能产生优异协同效果。例如,Wu等^[70]以环氧树脂固化剂DDS(4,4'-二氨基二苯砷)为原料,设计合成了具有磷-硫协同效应的本征型阻燃剂PDDDS,其分子结构如图8所示,并通过缩聚反应将其成功构筑到聚酰胺66(PA66)链中。制备的含质量分数2% PDDDS的PA66复合材料,极限氧指数高达31.6%,并通过UL 94 V-0级,同时热释放和生烟速率显著降低。尽管力学性能受到轻微影响,但该复合材料仍在阻燃效能与力学性能之间取得了良好平衡,为PA66的高价值应用开辟了新途径。

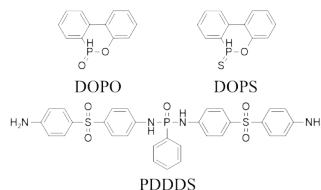


图8 DOPO、DOPS和磷-硫协同本征型阻燃剂PDDDS的分子结构

Fig. 8 Structure of P-S synergistic intrinsic flame retardants DTEP and DDEDP

硫元素的阻燃机制与卤系阻燃剂类似,但通常被认为更加环保。在气相中,它能捕获燃烧过程中产生的活性自由基,从而中断链式燃烧反应;与磷元素协同时,可进一步增强气相阻燃效果。此外,高价态硫的引入作为燃烧过程中的交联剂,能在凝聚相中促进致密、稳定的三维网络炭层形成,发挥物理阻隔作用。

2.4 复杂多元协同本征型阻燃剂

复杂多元协同阻燃体系能够实现阻燃机制间的深度互补与效能提升。例如,磷-氮-硅体系结合了磷-氮组分的“催化成炭-发泡膨胀”作用与硅组分的“表面陶瓷化”功能,可在

材料表面形成结构更致密、热稳定性更高的炭-陶瓷杂化保护层。该保护层具有优于二元体系的抗烧蚀性能和屏障效应,从而在降低本征型阻燃剂总添加量的同时,进一步提高阻燃效率、抑烟性能及材料在高温下的完整性。例如,Liu等^[71]开发出一种集N、P、Si于一体的新型本征型阻燃剂SPDP-PTMS,通过溶胶-凝胶技术对棉织物进行改性。当处理浓度为500 g/L时,织物极限氧指数提升至29.5%,水洗20次后仍保持26.2%,垂直燃烧炭长仅8.8 cm,且无续燃阴燃现象。

高效简洁的Kabachnik-Fields反应^[72],通过简单变换反应原料,即可快速构筑多元素协同本征型阻燃剂。例如,Huang等^[73]通过Kabachnik-Fields反应合成了一种环保型磷-氮-硅协同本征型阻燃剂APH,分子结构如图9所示。将其添加到环氧树脂中,在质量分数4%的添加量下即能使复合材料达到UL 94 V-0级,LOI高达31.2%,并显著降低热释放和产烟量。同时,APH还提升了复合材料的冲击强度、热稳定性和残炭量,这得益于其与EP的良好相容性、刚性基团的引入以及燃烧时形成致密炭层的凝聚相阻燃机制,展现出在环氧树脂复合材料防火安全领域的良好应用潜力。

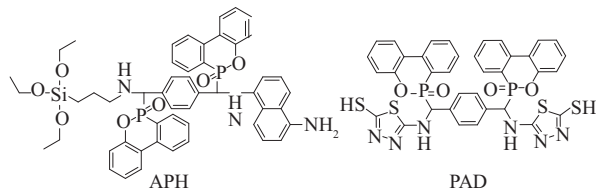


图9 磷-氮-硅协同本征型阻燃剂APH和磷-氮-硫协同本征型阻燃剂PAD的分子结构

Fig. 9 Structure of P-N-Si synergistic intrinsic flame retardant APH and P-N-S synergistic intrinsic flame retardant PAD

此外,通过Kabachnik-Fields反应可引入DOPS、苯并噻唑或2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑等含硫基元,构筑磷-氮-硫协同本征型阻燃剂^[74]。Duan等^[75]将苯并噻唑引入到磷-氮-硫协同本征型阻燃剂(PAD)中,用于改性环氧树脂。仅添加质量分数5%的PAD即可使环氧树脂通过UL 94 V-0阻燃等级,并显著降低烟雾的生成,实现了高效的阻燃与抑烟。此外,PAD中的活性基团通过增强与树脂基体的界面相互作用(如氢键和 π - π 相互作用),在质量分数为7.5%时还显著提升了复合材料的弯曲强度和模量。

硼组分的“表面玻璃化”功能同样可有效增强磷-氮协同体系的阻燃效能。例如,Yang等^[76]制备的磷-氮-硼协同本征型阻燃剂DTB,不仅能促进形成具有屏障作用的膨胀玻璃状炭层,还可分解产生具有淬灭作用的自由基,从而在气相与凝聚相同时发挥协同阻燃作用。

硼组分的“表面玻璃化”功能还可进一步增强硅组分形成的Si-O-Si炭层。在磷-硅-硼阻燃体系中,硼元素通过形成玻璃态保护层来强化炭层结构并抑制其进一步氧化。Wang等^[77]利用硼酸制备了具有磷-硅-硼协同效应的本征型阻燃剂PSPB,并将其用于提升环氧树脂的阻燃性能。研究显示,该

体系在受热过程中呈现阶段性演化:420 °C时生成热稳定的聚磷酸盐;520 °C时开始形成Si-O-Si炭层;温度升至600 °C后,则进一步生成Si-O-B玻璃态保护层,从而显著增强炭层的稳定性与抗氧化能力。

此外,用气相阻燃效果更好的硫元素替代磷元素,构建硫-氮-硼协同阻燃体系。该体系融合了“气相中断-发泡膨胀-表面玻璃化”三重作用机制,能高效形成玻璃态保护层、阻隔热量传递、抑制烟雾并中断燃烧反应,协同提升阻燃效果。Zhang等^[78]合成了一种具有硫-氮-硼协同效应的本征型阻燃剂3TT-3BA,其分子结构如图10所示。该材料的三嗪结构作为气源,能使炭层膨胀并抑制熔滴现象,所释放的气体可稀释可燃气体,从而发挥气相阻燃作用。此外,该材料还能形成坚硬致密的炭层,有效阻隔热传导、抑制挥发分释放,并起到抑烟效果。

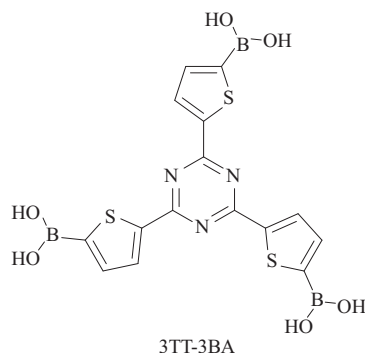


图10 硫-氮-硼协同本征型阻燃剂3TT-3BA的分子结构

Fig. 10 Structure of S-N-B synergistic intrinsic flame retardant 3TT-3BA

多元素协同本征型阻燃体系无论在阻燃性能还是添加量控制上,均优于单组分本征型阻燃剂。该体系通过高效协同机制,在降低阻燃剂用量、提升材料阻燃等级的同时,满足了抑烟、耐热及力学性能等多重使用要求。然而,更多种类阻燃元素的引入,也带来了分子结构复杂性增加、材料本体性能存在潜在损害、协同效应优化难度加大等问题。

3 结语与展望

本征型阻燃剂通过分子设计,从根本上赋予材料阻燃性能,是实现高性能、长寿命、环境友好型阻燃材料的关键发展方向。其核心在于将阻燃元素或基团通过化学键直接键合到聚合物材料的主链或侧链上,使其成为材料永久且不可分割的组成部分。因此,该技术赋予的阻燃性能不会因迁移、挥发或长期使用而衰减,具备优异的耐水洗和耐溶剂性能,特别适用于对寿命和稳定性要求极高的电子电器、航空航天等领域。此外,由于阻燃组分被固定在材料结构中,不易释放到环境中,从而降低了对人体和生态的潜在风险。在燃烧过程中,该类材料往往能形成致密炭层,高效发挥凝聚相阻燃作用,抑制有毒烟气的产生。同时,本征型阻燃剂与基体相容性好,避免了添加型阻燃剂可能导致的力学性能下降、加工困难或表面缺陷等问题,有助于更好地保持材料原有的

机械强度与韧性。在当前的研究中,本征型阻燃剂虽展现出良好的应用前景,但仍存在若干关键问题有待探索与突破。

(1)尽管磷-氮、磷-氮-硅、磷-氮-硫等多元协同体系能够融合气相与凝聚相阻燃机制,实现“1+1>2”的阻燃效果,并降低本征型阻燃剂的总用量,但目前对于各元素的具体比例与空间分布是否会影响阻燃效果,以及如何影响协同效应的机制尚不明确。因此,未来研究应致力于通过精准的分子结构设计,系统探究元素比例与空间分布对阻燃性能的作用规律,以进一步优化协同效应,提升本征型阻燃剂的阻燃效率。

(2)当前,本征型阻燃剂的原料主要依赖化学合成。为应对环境与能源危机,来源广泛、成本低廉且具备良好生物相容性与降解性的生物基原料日益受到关注。这类原料富含多种高活性官能团(如羟基、醛基、氨基、羧基等),易于进行化学修饰或直接用于聚合反应,这一特性有助于降低生产成本,并为其工业化应用提供支撑。此外,本征型阻燃剂的合成工艺同样面临挑战,未来应重点开发原子经济性高、副产物少的反应路径,发展“一锅法”、无溶剂聚合等高效集约型工艺,从而提高产物产率、降低后处理成本。

(3)多元素多功能集成型阻燃体系是未来高性能本征型阻燃剂的发展趋势,但如何平衡阻燃性能与力学强度、热稳定性、加工流动性等其他材料性能的协同关系尤为关键。未来可结合理论模拟与高通量实验方法,筛选兼具优异阻燃性与优化综合性能的分子构型及复合配方,推动本征型阻燃材料在更广泛领域的实际应用。

参考文献

- [1] 唐宏,等.煤质技术,2023,38(2):69-75.
TANG Hong, et al. Coal Quality Technology, 2023, 38(2):69-75.
- [2] XIN H H, et al. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(10): 7887-7898.
- [3] 杨仁凯,等.广东化工,2016,43(8):63-64.
YANG Renkai, et al. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(8): 63-64.
- [4] BOKHOEVA L A, et al. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 684(1). DOI: 10.1088/1757-899X/684/1/012026.
- [5] PENDHARI S S, et al. Composite Structures, 2008, 84(2):114-124.
- [6] SHEN J J, et al. Polymers, 2022, 14(1). DOI: 10.3390/polym14010082.
- [7] GOPALAN M A, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30(3):608-619.
- [8] PARK S K, et al. International Journal of Automotive Technology, 2013, 14(3):449-457.
- [9] 康红普.煤炭科学技术,2021,49(4):1-11.
KANG Hongpu. Coal Science and Technology, 2021, 49(4):1-11.
- [10] 罗毅.中国安全生产,2023,18(7):58-59.
LUO Yi. China Occupational Safety and Health, 2023, 18(7): 58-59.
- [11] 周川,等.内蒙古煤炭经济,2025(13):31-33.
ZHOU Chuan, et al. Inner Mongolia Coal Economy, 2025(13): 31-33.
- [12] 吴怀国,等.煤炭科学技术,2012,40(5):27-29.
WU Huaiguo, et al. Coal Science and Technology, 2012, 40(5): 27-29.
- [13] 王凯,等.煤炭与化工,2022,45(6):129-135, 157.
WANG Kai, et al. Coal and Chemical Industry, 2022, 45(6):129-135, 157.
- [14] 李福平.合成材料老化与应用,2022,51(6):89-92.
LI Fuping. Synthetic Materials Aging and Application, 2022, 51(6):89-92.
- [15] 杨兴兵,等.聚氨酯工业,2011,26(5):1-4.
YANG Xingbing, et al. Polyurethane Industry, 2011, 26(5):1-4.
- [16] 程家驥,等.煤矿开采,2012,17(6):14-16, 34.
CHENG Jiaji, et al. Coal Mining Technology, 2012, 17(6): 14-16, 34.
- [17] 袁聪,等.陕西煤炭,2020,39(S1):206-208.
YUAN Cong, et al. Shaanxi Coal, 2020, 39(S1):206-208.
- [18] PARCHETA-SZWINDOWSKA P, et al. International Journal of Molecular Sciences, 2024, 25(10). DOI:10.3390/ijms25105512.
- [19] 徐长波.陕西煤炭,2024,43(4):142-145.
XU Changbo. Shaanxi Coal, 2024, 43(4):142-145.
- [20] 张德志.江西煤炭科技,2022(2):82-84, 87.
ZHANG Dezhi. Jiangxi Coal Technology, 2022(2):82-84, 87.
- [21] 郑和平,等.陕西煤炭,2023,42(6):206-210.
ZHENG Heping, et al. Shaanxi Coal, 2023, 42(6):206-210.
- [22] 陈星明,等.矿业安全与环保,2023,50(2):40-45.
CHEN Xingming, et al. Mining Safety & Environmental Protection, 2023, 50(2):40-45.
- [23] BEVINGTON C, et al. Scientific Data, 2022, 9(1). DOI:10.1038/s41597-022-01351-0.
- [24] 王银涛,等.化工新型材料,2014,42(5):32-34.
WANG Yintao, et al. New Chemical Materials, 2014, 42(5):32-34.
- [25] LEE J, et al. Polymers, 2022, 14(17). DOI: 10.3390/polym14173524.
- [26] ABNIKI M, et al. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2023, 33(7):1946-1954.
- [27] ZHOU X, et al. Chemosphere, 2022, 305. DOI:10.1016/j.chemosphere.2022.135485.
- [28] 贾萌远,等.煤炭与化工,2024,47(1):151-154.
JIA Mengyuan, et al. Coal and Chemical Industry, 2024, 47(1): 151-154.
- [29] LIU B W, et al. Advanced Materials, 2022, 34(46). DOI:10.1002/adma.202107905.
- [30] DAGDAG O, et al. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2021, 31(8):3240-3261.
- [31] LI X Y. Highlights in Science, Engineering and Technology, 2023, 73:330-336.
- [32] REN J W, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142(42). DOI:10.1002/app.57620.
- [33] KHATTAB M A, et al. Fire and Materials, 1992, 16(1):23-28.
- [34] 封春甫,等.化工科技,2025,33(3):72-80.

- FENG Chunfu, et al. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2025, 33(3):72–80.
- [35] CHEN K, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 518. DOI: 10.1016/j.cej.2025.164613.
- [36] 郝聃, 等. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(5):115–123.
HAO Dan, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2021, 37(5):115–123.
- [37] CHENG X W, et al. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 156. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104731.
- [38] 陈荣圻. *印染助剂*, 2010, 27(9):1–6.
CHEN Rongqi. *Textile Auxiliaries*, 2010, 27(9):1–6.
- [39] 王利萍, 等. *中国塑料*, 2014, 28(1):12–16.
WANG Liping, et al. *China Plastics*, 2014, 28(1):12–16.
- [40] 刘渊, 等. *塑料*, 2012, 41(4):61–63, 57.
LIU Yuan, et al. *Plastics*, 2012, 41(4):61–63, 57.
- [41] 陈琳, 等. *高分子学报*, 2017(7):1 207–1 214.
CHEN Lin, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2017(7):1 207–1 214.
- [42] 陈嘉琳, 等. *化工新型材料*, 2024, 52(9):48–53, 58.
CHEN Jialin, et al. *New Chemical Materials*, 2024, 52(9): 48–53, 58.
- [43] 瞿发海, 等. *生态产业科学与磷氟工程*, 2025, 40(5):71–79.
QU Fahai, et al. *Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering*, 2025, 40(5):71–79.
- [44] ZHAO S K, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 207. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.110212.
- [45] YE G F, et al. *Sustainable Materials and Technologies*, 2024, 39. DOI:10.1016/j.susmat.2024.e00853.
- [46] 李跃文, 等. *现代塑料加工应用*, 2014, 26(5):53–56.
LI Yuewen, et al. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2014, 26(5):53–56.
- [47] 陶守亮. *先进无机纤维*, 2025(3):12–19.
TAO Shouliang. *Advanced Inorganic Fibers*, 2025(3):12–19.
- [48] 叶小林, 等. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(11):58–65.
YE Xiaolin, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2022, 38(11):58–65.
- [49] QI Y Z, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 226. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.110833.
- [50] FANG Y, et al. *Macromolecular Rapid Communications*, 2024, 45 (14). DOI:10.1002/marc.202400068.
- [51] 张积楷, 等. *高校化学工程学报*, 2025, 39(3):531–538.
ZHANG Jikai, et al. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2025, 39(3):531–538.
- [52] 张银钟, 等. *化工新型材料*, 2010, 38(9):72–74, 91.
ZHANG Yinzong, et al. *New Chemical Materials*, 2010, 38(9): 72–74, 91.
- [53] 欧育湘, 等. *塑料科技*, 2007(10):42–45.
OU Yuxiang, et al. *Plastics Science and Technology*, 2007(10): 42–45.
- [54] 朱云燕, 等. *纺织科学与工程学报*, 2023, 40(4):115–122.
ZHU Yunyan, et al. *Journal of Textile Science and Engineering*, 2023, 40(4):115–122.
- [55] 余厚咏, 等. *纺织高校基础科学学报*, 2024, 37(3):22–29, 45.
YU Houyong, et al. *Basic Sciences Journal of Textile Universitie*, 2024, 37(3):22–29, 45.
- [56] FENG B T, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 330. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2025.147863.
- [57] LI M D, et al. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2025, 62(3):285–293.
- [58] 刘菲菲, 等. *山东化工*, 2025, 54(10):118–119, 123.
LIU Feifei, et al. *Shandong Chemical Industry*, 2025, 54(10):118–119, 123.
- [59] 柳超, 等. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2018, 57(2):177–185.
LIU Chao, et al. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 2018, 57(2):177–185.
- [60] 夏呈祥, 等. *复合材料学报*, 2026, 43. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20250924.002.
XIA Chengxiang, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2026, 43. DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20250924.002.
- [61] MO Y P, et al. *Journal of Polymers and the Environment*, 2024, 32 (7):3 142–3 158.
- [62] ZHANG H, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141 (6). DOI:10.1002/app.54929.
- [63] CHEN C J, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140 (33). DOI:10.1002/app.54282.
- [64] 任嘉玮, 等. *纺织学报*, 2023, 44(2):1–10.
REN Jiawei, et al. *Journal of Textile Research*, 2023, 44(2):1–10.
- [65] ZHU S J, et al. *Polymers*, 2019, 11(8). DOI: 10.3390/polym11081304.
- [66] YU M, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11 (32):11 965–11 977.
- [67] BATTIG A, et al. *European Polymer Journal*, 2020, 122. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.109390.
- [68] LUO C Y, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138 (17). DOI:10.1002/app.50271.
- [69] MA X L, et al. *Molecules*, 2024, 29(1). DOI: 10.3390/molecules29010227.
- [70] WU Y P, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 214. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2023.110378.
- [71] LIU J, et al. *Cellulose*, 2020, 27(15):9 027–9 043.
- [72] LIU C, et al. *Polymer Testing*, 2022, 111. DOI:10.1016/j.polymertesting.2022.107582.
- [73] HUANG Z Q, et al. *Molecules*, 2023, 28(11). DOI: 10.3390/molecules28114287.
- [74] HUO S Q, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29 (1):497–506.
- [75] DUAN H J, et al. *Journal of Polymer Science*, 2024, 62(17): 4 025–4 039.
- [76] YANG S, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 133: 358–366.
- [77] WANG Q P, et al. *Polymer Composites*, 2018, 39(3):807–814.
- [78] ZHANG T, et al. *High Performance Polymers*, 2016, 29(5): 513–523.