

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.08.031

# 壳聚糖在膨胀型阻燃剂中的应用进展

李岩<sup>1,2</sup>, 严明<sup>1,2</sup>, 钟昱尧<sup>1,2</sup>, 田永才<sup>1,2</sup>, 单宇<sup>1,2</sup>, 陈旭恒<sup>1,2</sup>

(1. 华北电力大学电力工程系, 河北保定 071003; 2. 河北省绿色高效电工新材料与设备重点实验室, 河北保定 071003)

**摘要:** 壳聚糖作为一种天然生物基材料, 由于其含碳量高、成炭能力强且表面含有大量的极性基团, 在燃烧过程中有不可燃气体产生, 因此具有气相稀释、自由基捕获及催化成炭等多重协同阻燃机制, 从而被广泛应用于膨胀型阻燃剂中。为更好地掌握现阶段壳聚糖在膨胀型阻燃剂中的应用情况, 首先简述了壳聚糖富含羟基和氨基的结构特点, 并介绍了壳聚糖基阻燃剂在气相和凝聚相中的阻燃机理。随后详细地回顾了未改性和改性壳聚糖在膨胀型阻燃剂应用中的研究现状。分析表明, 未改性壳聚糖可以作为膨胀型阻燃剂的碳源, 与聚磷酸铵、植酸等阻燃剂通过复配阻燃方法优化阻燃效率, 填料作为协效剂可以进一步提升壳聚糖基阻燃剂的阻燃性能; 利用化学接枝、静电自组装、与金属离子螯合、化学交联、金属有机骨架改性和静电吸附等手段对壳聚糖进行改性后, 其在聚氨酯、聚乳酸、织物等复合材料中展现出优异的阻燃效果。最后对壳聚糖阻燃剂未来的发展方向进行了展望。

**关键词:** 壳聚糖; 阻燃剂; 阻燃机理; 碳源; 协效剂

**中图分类号:** TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)08-0243-12

## Application progress of chitosan in intumescent flame retardants

LI Yan<sup>1,2</sup>, YAN Ming<sup>1,2</sup>, ZHONG Yuyao<sup>1,2</sup>, TIAN Yongcai<sup>1,2</sup>, SHAN Yu<sup>1,2</sup>, CHEN Xuheng<sup>1,2</sup>

(1. Department of Electrical Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China;

2. Hebei Key Laboratory of Green and Efficient New Electrical Materials and Equipment, Baoding 071003, China)

**Abstract :** As a natural biological matrix material, chitosan has high carbon content, strong char-forming ability, and a large number of polar groups on its surface. During combustion, it generates non-flammable gases, thus possessing multiple synergistic flame-retardant mechanisms such as gas-phase dilution, free radical capture, and catalytic char formation, which leads to its wide application in intumescent flame retardants. To better understand the current application status of chitosan in intumescent flame retardants, the structural characteristics of chitosan rich in hydroxyl and amino groups were first briefly described, and the flame-retardant mechanisms of chitosan-based flame retardants in both gas and condensed phases was introduced. Subsequently, the research status of unmodified and modified chitosan in the application of intumescent flame retardants were reviewed in detail. The analysis shows that unmodified chitosan can serve as the carbon source in intumescent flame retardants, and its flame-retardant efficiency can be optimized by compounding with flame retardants like ammonium polyphosphate and phytic acid. Fillers, as synergists, can further enhance the flame-retardant performance of chitosan-based flame retardants. After modifying chitosan through methods such as chemical grafting, electrostatic self-assembly, chelation with metal ions, chemical cross-linking, metal-organic framework modification, and electrostatic adsorption, it exhibits excellent flame-retardant effects in composite materials such as polyurethane, polylactic acid, and fabrics. Finally, the future development directions of chitosan flame retardants were prospected.

**Keywords :** chitosan ; flame retardant ; flame retardant mechanism ; carbon source ; synergist

壳聚糖(CS)是一种天然、环保、无毒、可再生的线性氨基多糖<sup>[1-2]</sup>, 由葡萄糖胺和N-乙酰葡萄糖胺单元组成, 可从甲壳类动物(如虾和蟹)的外骨骼以及一些真菌的细胞壁中获得<sup>[3]</sup>。从结

构上看, CS由具有功能性羟基和氨基基团的多糖骨架组成<sup>[4]</sup>。高温下与阻燃体系中的酸源发生酯化、酰胺化反应, 加速CS分子链的交联和炭化, 形成膨胀型炭层, 进而实现阻燃<sup>[5]</sup>。在pH

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(5247071733)

**通信作者:** 李岩, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为电气设备故障诊断

**收稿日期:** 2025-06-18

**引用格式:** 李岩, 严明, 钟昱尧, 等. 壳聚糖在膨胀型阻燃剂中的应用进展[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(8):243-254.

LI Yan, YAN Ming, ZHONG Yuyao, et al. Application progress of chitosan in intumescent flame retardants[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8):243-254.

值低于5的稀酸溶液中,CS表现出阳离子性质,这与氨基基团的质子化和分子的完全溶解性相关<sup>[6]</sup>。由于CS在酸性水溶液中表现出阳离子交联行为<sup>[7]</sup>,因此CS与许多阴离子聚电解质如植酸(PA)<sup>[8]</sup>、海藻酸钠<sup>[9]</sup>、木质素磺酸盐<sup>[10]</sup>等配对,形成聚离子复合物结构。聚离子复合物通过在材料表面形成致密保护膜隔离氧气、热量和可燃性气体,热分解产生炭化层实现凝聚相阻燃,同时释放不燃性气体稀释燃烧区域气体浓度,以发挥阻燃作用<sup>[11]</sup>。鉴于CS的特殊结构和性能,近年来大量研究人员探索了其在阻燃体系的应用。

CS阻燃机理可分为气相阻燃和凝聚相阻燃两部分。对于气相阻燃,由于CS含有丰富的氮元素,在燃烧过程中,氮元素会转化为氮气(N<sub>2</sub>)、氨气(NH<sub>3</sub>)等不可燃气体<sup>[12]</sup>。这些气体能够稀释燃烧区域的氧气浓度,降低可燃气体的浓度,从而抑制燃烧反应的进行。相关研究表明,在一些含磷、氮的阻燃体系中,类似的自由基捕获机制起到了重要的阻燃作用,CS在高温下可能产生一些具有自由基捕获能力的物质,从而阻断燃烧的链式反应,抑制火焰的传播<sup>[13]</sup>。针对凝聚相阻燃,CS分子中的羟基和氨基等官能团可以与其他阻燃剂或聚合物基体发生化学反应,增强炭层的稳定性<sup>[14]</sup>。Luo等<sup>[15]</sup>将CS与苯膦酸(BPA)复合时,羟基和氨基能够与含磷化合物发生反应,形成含有P—N化学键的结构,Cheng等<sup>[16]</sup>将CS和植酸PA复合时形成含有N—O—C化学键的结构,Wang等<sup>[17]</sup>将CS与4-甲酰基苯硼酸和聚磷酸铵(APP)复合时,形成含有B—O—C化学键的结构,这些结构均有助于提高炭层的热稳定性和阻隔性能。

利用CS制得的膨胀型阻燃剂主要有阻燃涂层<sup>[18-19]</sup>和固体聚合物<sup>[20-21]</sup>两类,应用范围广泛。在制备阻燃剂的过程中,CS有改性和未改性两种形式,其中未改性CS在膨胀型阻燃剂中主要体现在CS复配和填料直掺两种方式,改性CS在膨胀型阻燃剂中主要以化学接枝、静电自组装、与金属离子螯合、化学交联、利用金属有机骨架(MOF)改性、静电吸附等方法实现,笔者主要介绍这两种形式的材料在阻燃中的应用。

## 1 未改性CS在膨胀型阻燃剂的应用

### 1.1 CS复配及对复合材料阻燃等性能的影响

将CS与其他阻燃材料复配,形成膨胀型阻燃体系,其协同阻燃优势明显。Prabhakar等<sup>[22]</sup>利用基质热塑性淀粉(TPS)、CS和亚麻织物(FF)制备生态友好的生物复合材料

(TCF),并测试CS含量对复合材料热性能、生物降解性和燃烧性能的影响。实验结果表明,当CS质量分数达到6%时,复合材料TF/6%CS的极限氧指数(LOI)值达到45.5%,且垂直燃烧测试达到了UL 94标准的V-0等级,在800℃下,残炭率也由8.1%提升至10.3%。通过土壤埋藏分析一定时间后的质量损失百分比,评价材料的生物耐久性,发现6周过后,相比于TPS-FF复合材料,复合材料TF/6%CS的降解率由100%降至37.97%,这是由于CS的加入导致淀粉和CS之间形成网络,可以阻止水分子进入到复合材料中。白洁等<sup>[23]</sup>将CS作为膨胀型阻燃剂的碳源,APP作为膨胀型阻燃剂的酸源和气源,与聚丙烯(PP)通过熔融共混的方法制备了PP/CS/APP复合材料。当CS/APP添加质量分数为30%时,复合材料的LOI值达到28.1%,热释放速率峰值(PHRR)、总热释放量(THR)显著下降。曾令顺等<sup>[24]</sup>以绿色可降解的CS和PA为成膜物质,水为溶剂制备全生物基的可膨胀复合阻燃涂料。研究表明,CS、明胶(GEL)、PA的质量比为3:2:1.5时,涂层附着力较强,PHRR和THR相较于未涂敷涂料木材分别降低了69.71%和15.47%,在800℃下残炭率由22.6%增至44.2%。

表1总结了CS与被改性材料复配所制的复合材料在热解过程中的相关数据,表明CS复配可以在织物、PP、木材领域实现阻燃的有效提升。

### 1.2 填料作用于CS基膨胀型阻燃剂的阻燃性能优化

对于未改性CS,除了与酸源、气源复配外,还可以通过填料的作用提升其阻燃性能。白洁等<sup>[25]</sup>将碳微球(CMSs)作为填料添加至膨胀型阻燃PP(CS/APP/PP)体系中,在CMSs添加质量分数为3%时,复合材料PP/APP/CS/3%CMSs的LOI值达到31.5%,此时其PHRR、THR分别降低42.75%、50.98%,适量填料的加入使得复合材料的阻燃性能显著提升。Li等<sup>[26]</sup>以可再生CS、三聚氰胺甲醛树脂包覆聚磷酸铵和有机蒙脱土(MMT)为原料,制备了生物质基阻燃添加剂,并将其加入到水性环氧树脂(WBEP)中制备了水性阻燃涂料,最后再将该涂料喷涂于木材表面。研究表明,当阻燃剂用量为18%、其中填料占阻燃剂质量分数的6%时,木质复合材料涂层的垂直燃烧性能达到UL 94 V-0级,LOI值达到31.8%,在800℃时的残炭率由11.9%提高到23.9%。凝聚相中残炭越多,涂料的阻燃性能越好。

表2总结了在CS与被改性材料复配所制的复合材料

表1 CS与基体材料复配的复合材料在热解过程中的数据

Tab. 1 Data of composite materials of CS and matrix materials in pyrolysis process

Samples	LOI/%	UL 94	PHRR/(kW·m <sup>-2</sup> )	THR/(MJ·m <sup>-2</sup> )	Char residue rate/%	References
TPS-FF	22.3				8.1(800℃)	[22]
TPS-FF/6% CS	45.5	V-0			10.3(800℃)	[22]
PP	18		1 131.24	190.1		[23]
PP/CS/APP	28.1		567.25	107.9		[23]
Wood			278.12	53.41	22.6(800℃)	[24]
Wood/CS-PA-GEL			84.25	45.15	44.2(800℃)	[24]

Notes: PHRR is peak heat release rate; THR is total heat release.

中,经直接加入填料后在热解过程中的相关数据。可以看出,填料的直接加入可以实现PP和木材领域的阻燃提升。

表2 填料作用于CS基膨胀型阻燃剂后的阻燃结果

Tab. 2 Flame-retardant results of filler acting on CS-based intumescent flame retardant

Samples	Filler mass fraction/%	LOI/%	UL 94	PHRR/(kW·m <sup>-2</sup> )	THR/(MJ·m <sup>-2</sup> )	Char residue rate/%	References
PP/APP/CS	0	28.1		567.25	107.9		[25]
PP/APP/CS/3%CMSSs	3	31.5		324.75	52.89		[25]
WBEP-18%/CS/MFAPP	0	29	V-0	246	26.8	11.9(800 °C)	[26]
WBEP-18%/CS/MFAPP/6%OMMT	6	31.8	V-0	235	26.6	23.9(800 °C)	[26]

## 2 改性CS基膨胀型阻燃剂在复合材料中的应用

### 2.1 化学接枝改性

化学接枝是指在大分子链上通过化学键的作用引入适当的支链或者功能性侧基<sup>[27]</sup>。CS分子链上含有大量的羟基和氨基,易于改性<sup>[28]</sup>。故化学接枝改性作为一种重要的改性方法应用在CS改性上。下面针对这种改性手段作用在不同材料上产生的阻燃效果进行介绍。

#### 2.1.1 化学接枝改性后的CS在聚氨酯(PU)类材料中的应用

Liu等<sup>[29]</sup>利用CS的羟基与APP的氨基反应得到聚合物(CS-APP),再将CS-APP的氨基与4,4'-亚甲基双(*N,N*-二甘肟苯胺)(NDY)的环氧基反应得到膨胀型阻燃体系(CS-APP-NDY)。将其应用于3-氨基三乙氧基硅烷(APTS)改性的聚氨酯(Si-PU)阻燃中,复合材料Si-PU/40%(CS-APP)-NDY的LOI值达到26.3%,垂直燃烧测试达到了UL 94标准的V-0等级,PHRR降低至399.6 kW/m<sup>2</sup>,THR降低至43.7 m<sup>2</sup>,相比于纯PU材料分别降低了54.51%和52.65%,表现出优异的阻燃性。同样是CS-APP,Liu等<sup>[30]</sup>将其作为核材料,采用微胶囊化技术将CS-APP包覆到三聚氰胺-甲醛(MF)树脂中,制备核壳结构的新型阻燃剂(MF@CS-APP),并将其引入PU中制备复合材料PU/40%MF@(CS-APP)。复合材料LOI值提升至28.4%,垂直燃烧测试达到了UL 94标准的V-0等级,PHRR和THR分别降低至290.5 kW/m<sup>2</sup>和30.8 MJ/m<sup>2</sup>,聚合物的热稳定性和高炭化速率,促进了凝聚相中炭层的形成并抑制了挥发物的产生,使其总烟释放量(TSP)值由7.1 m<sup>2</sup>降低至6.3 m<sup>2</sup>。Liu等<sup>[31]</sup>将CS与水杨醛反应得到CS衍生物,与APP以质量比为3:1的比例进行混合后应用于热塑性聚氨酯(TPU)中,得到复合材料TPU-SCS,其LOI值由20.8%提升至29.5%,垂直燃烧测试达到了UL 94标准的V-0等级,PHRR从TPU的840.8 kW/m<sup>2</sup>降至206.2 kW/m<sup>2</sup>,600 °C下的残炭率相比于TPU提高了近4倍。该阻燃剂在提高LOI值和高温环境下的热稳定性方面都具有良好的效果。Wang等<sup>[32]</sup>利用CS的

氨基基团和三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)的氨基基团与多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PMPPI)的异氰酸酯基基团反应,合成了一种新型膨胀型阻燃剂CS-PMPI-MPP。将其应用于PU阻燃中,阻燃剂的添加质量分数达到40%时,复合材料的LOI值由18.2%提高到26.5%,且垂直燃烧测试达到了UL 94标准的V-0级,PHRR,THR分别降至421.4 kW/m<sup>2</sup>,26.0 MJ/m<sup>2</sup>。结构中的磷在热分解过程中捕获气相中的自由基,并存在于凝聚相中催化成炭。此外,结构中的氮在热分解过程中释放出不可燃气体,导致炭层膨胀并阻止火势进一步蔓延,显著增强了PU基质的阻燃性。同时其TSP值由7.1 m<sup>2</sup>降低至4.8 m<sup>2</sup>,展现出优异的抑烟性能。

图1和表3总结归纳了利用化学接枝改性CS制得的阻燃剂应用于PU类材料,在热解过程中的相关数据。经过对比得出,CS与水杨醛反应得到CS衍生物(TPU-SCS),并与APP以一定质量比例进行混合后应用于TPU中,这种化学接枝方式下对于LOI值、PHRR相比于其他复合材料提升最大,呈现出较好的阻燃性能。

#### 2.1.2 利用化学接枝改性后的CS在聚乳酸(PLA)中的应用

Qiu等<sup>[33]</sup>以PA为包覆层,CS和单宁酸(TA)通过自由基接枝反应(TA-CS)制备了一种多功能生物衍生添加剂(PA@TA-CS)。并将其应用于PLA中,制得复合材料PLA/3%PA@TA-CS,复合材料的LOI值提高至26.9%,垂直燃烧测试达到了UL 94标准的V-0等级,多功能生物衍生添加剂的加入也使PHRR,THR分别降低至503 kW/m<sup>2</sup>,65 MJ/m<sup>2</sup>。燃烧后残炭率相比于PLA提高了将近4倍,展现了较好的阻燃性。同样是利用自由基接枝的方法,Wang等<sup>[34]</sup>以PA,CS和白藜芦醇(RA)为原料,合成了一种全生物基有机膨胀型阻燃剂(PCR),当质量分数达到4%时,复合材料的LOI值提升至26.0%,达到UL 94 V-0级,具有较好的阻燃性能。此时PHRR,THR降至344 kW/m<sup>2</sup>,68.2 MJ/m<sup>2</sup>。Tian等<sup>[35]</sup>以CS、氨基三甲基磷酸(ATMP)和甲硫氨酸(MI)为原料,通过一

表3 利用化学接枝改性后的CS在PU类材料中应用时的相关参数

Tab. 3 Relevant parameters for application of chemically graft-modified CS in PU-type materials

Samples	LOI/%	UL 94	PHRR/(kW·m <sup>-2</sup> )	THR/(MJ·m <sup>-2</sup> )	TSP/m <sup>2</sup>	References
PU	18.2		878.4	92.3	7.1	[31]
Si-PU/40%(CS-APP)-NDY	26.3	V-0	399.6	43.7	6.8	[29]
PU/40%MF@(CS-APP)	28.4	V-0	290.5	30.8	6.3	[30]
TPU-SCS	29.5	V-0	206.2			[31]
Si-PU/40% CS-PMPI-MPP	26.5	V-0	421.4	26	4.8	[32]

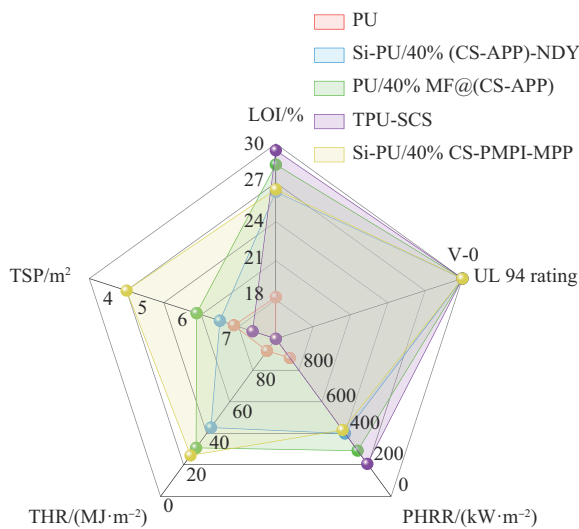


图1 利用化学接枝改性后的CS在PU类材料中阻燃性能综合对比  
Fig. 1 Comprehensive comparison of flame-retardant properties of chemically grafted modified CS in PU materials

种简单、环保的合成方法制备了生物基阻燃剂CS@ATMP@MI (CAM)。PLA/CAM复合材料在含有质量分数2.0%CAM的情况下UL 94达到了V-0级,LOI值为26%。其PHRR,THR分别降低了4%,1.2%。阻燃性能和抗滴落性能均有一定的提高。Ma等<sup>[36]</sup>以CS为原料,分别与苯基磷酸氯和四乙烯五

胺进行磷酸化和磷酸胺化反应,制备了一系列新型改性CS生物基阻燃剂(PhPCS和PhPNCS)。将这两种生物基阻燃剂应用于PLA中,PLA/3%PhPCS和PLA/3%PhPNCS生物复合材料的LOI值分别增加到29%和27%,并且它们在UL 94测试期间均达到V-0等级。PLA/3%PhPCS生物复合材料的PHRR从472.5 kW/m<sup>2</sup>降至423.7 kW/m<sup>2</sup>,与PLA相比降低了10.3%。PLA/3%PhPNCS的PHRR和THR略高于相应的PLA/PhPCS生物复合材料,这与LOI结果一致。为了提高PLA的阻燃性能和抗滴落性能,Wang等<sup>[37]</sup>采用一锅法合成了一种新型的含硫CS衍生物(CS-TE),之后将生物基CS衍生物(CS-TE)与次磷酸铝(AP)复配,构建了一种新型的阻燃体系,在PLA中引入质量分数11.25%的AP和3.75%的CS-TE后,PLA/11.25%AP/3.75%CS-TE复合材料的LOI值提高到28.5%。且PHRR,THR分别降低52.3%,12.5%。此时TSP值降低了73.4%,远低于PLA,显示出优良的抑烟性。

表4和图2总结归纳了利用化学接枝改性CS制得的阻燃剂应用于PLA,在热解过程中的相关数据。经对比得出,生物基CS衍生物(CS-TE)与AP复配制得的阻燃体系相比于其他复合材料PHRR降低幅度最大,且LOI值和总烟释放量减少率( $\Delta$ TSP)均相对较大,展现出优异的阻燃抑烟性能。

表4 利用化学接枝改性后的CS在PLA中应用时的相关参数

Tab. 4 Related parameters of application of chitosan CS modified by chemical grafting in PLA

Samples	LOI/%	UL 94	$\Delta$ PHRR/%	$\Delta$ THR/%	$\Delta$ TSP/%	References
PLA	19.7					[37]
PLA/3% PA@TA-CS	26.9	V-0	9	13		[33]
PLA/4% PCR	26	V-0	20.5	3.7	-633.3	[34]
PLA/2% CAM	26	V-0	4	1	200	[35]
PLA/3% PhPCS	29	V-0	10.3			[36]
PLA/3% PhPNCS	27	V-0				[36]
PLA/11.25% AP/3.75% CS-TE	28.5	V-0	52.3	11.1	73.4	[37]

Notes:  $\Delta$ PHRR is change in peak heat release rate;  $\Delta$ THR is change in total heat release;  $\Delta$ TSP is change in total smoke production

### 2.1.3 利用化学接枝改性后的CS在织物中的应用

Mohammad等<sup>[38]</sup>合成了一种在植酸氨(PAA)中含有较高磷和氮含量的环保生物基无甲醛阻燃剂,并通过浸轧-干燥-固化技术将其应用于多糖基CS接枝聚酰胺66 (PA66)织物表面。PA66的LOI值随着CS接枝率的增加而逐渐增加,当其接枝率达到48.2%时,PA66-g-5CS-PAA织物的LOI值提升至24%,此时的PHRR和THR分别降低了52.3%和51.7%。Chanchal等<sup>[39]</sup>将纳米TiO<sub>2</sub>与SiO<sub>2</sub>分别与PA和CS一起,采用“轧-干-硫化”工艺对PA66织物进行阻燃改性。经PA,CS和TiO<sub>2</sub>纳米颗粒处理后,织物样品(PA66-PA-CS-T)的LOI值增加至23.2%,具有自熄行为。将TiO<sub>2</sub>替换为SiO<sub>2</sub>后,样品PA66-PA-CS-S的LOI值进一步增加至23.7%。此外,将CS作为碳源引入到该体系中大大降低了PHRR,对于PA66-PA-CS-T织物样品,PHRR最多降低25%。PA的催化作用加速了CS的炭化,并且由TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>纳米颗粒诱导的保护作用

可以进一步稳定炭残留物,减轻燃烧倾向,从而降低PHRR和THR。Prabhakar等<sup>[40]</sup>利用化学接枝法将CS,APP混合制得阻燃剂NCSAPP并添加至乙烯基酯(VE)/亚麻织物生物复合材料中。制得的VE/mFF-NCSAPP织物在UL 94测试中达到V-0级,PHRR由1 659 kW/m<sup>2</sup>降低至503 kW/m<sup>2</sup>,THR由248.7 MJ/m<sup>2</sup>降低至28.6 MJ/m<sup>2</sup>。为了增强棉织物的阻燃性,Huang等<sup>[41]</sup>采用等物质的量的氨基三亚甲基磷酸(ATMP)对CS的氨基进行质子化,得到单组分CS基多功能涂层(ATMP-CS),并在此基础上制备了具有不同涂层负载量的棉织物。结果表明,当负载质量分数为11.5%时,涂层织物的LOI值达到29.7%,并成功地通过了VFT测试。与棉织物相比,ATMP-CS@11.5织物的PHRR值从146.6 kW/m<sup>2</sup>下降到19.3 kW/m<sup>2</sup>,其THR值从7.4 MJ/m<sup>2</sup>下降到2.8 MJ/m<sup>2</sup>,表现出较好的阻燃性能。Ren等<sup>[42]</sup>采用机械力化学法制备了CS改性APP(CS@APP),将其添加到棉织物中。改性后棉织物的LOI值提高

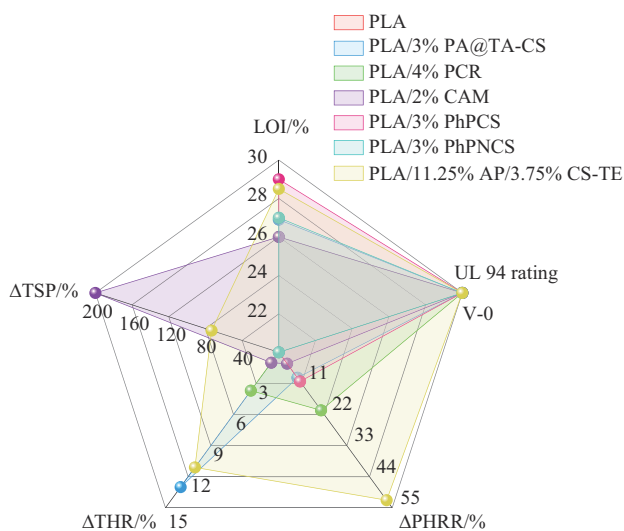


图2 利用化学接枝改性后的CS在PLA中阻燃性能综合对比

Fig. 2 Comprehensive comparison of flame retardant properties of chitosan CS modified by chemical grafting in PLA

至53.5%,且PHRR和THR分别由268.2 kW/m<sup>2</sup>, 10.2 MJ/m<sup>2</sup>降至30.2 kW/m<sup>2</sup>, 3.95 MJ/m<sup>2</sup>。

表5和图3总结归纳了利用化学接枝改性CS制得的阻

燃剂应用于织物,在热解过程中的相关数据。经对比,针对于PA66织物,将阻燃剂PAA沉积在CS接枝的PA66表面的方法对于提高其阻燃性的帮助较大。对于棉织物而言,采用机械力化学法制备CS改性APP的方法阻燃效果最佳。

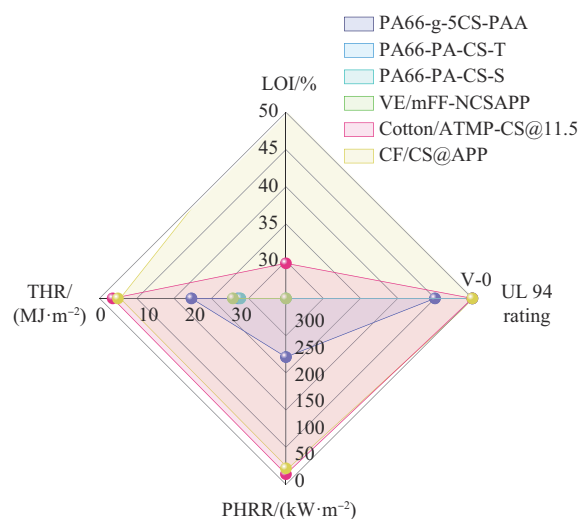


图3 利用化学接枝改性后的CS在织物中阻燃性能综合对比

Fig. 3 Comprehensive comparison of flame retardant properties of chemically grafted chitosan in fabrics

表5 利用化学接枝改性后的CS在织物中应用时的相关参数

Tab. 5 Relevant parameters of chemically grafted chitosan applied in fabrics

Samples	LOI/%	UL 94	PHRR/(kW·m <sup>-2</sup> )	THR/(MJ·m <sup>-2</sup> )	References
PA6-control	18.5		502.7	40.8	[38]
PA66-g-5CS-PAA	24	V-1	239.8	19.7	[38]
PA66-PA-CS-T	23.2	V-0	410	29.7	[39]
PA66-PA-CS-S	23.7	V-0	425	30.2	[39]
VE/mFF			1659	248.7	[40]
VE/mFF-NCSAPP			503	28.6	[40]
Cotton	18		146.6	7.4	[41]
Cotton/ATMP-CS@11.5	29.7	V-0	19.3	2.8	[41]
CF	18.5		268.2	10.2	[42]
CF/CS@APP	53.5	V-0	30.2	3.95	[42]

## 2.2 静电自组装改性

CS分子上的正电荷与其他物质(如PA, APP等)表面的负电荷会相互吸引,从而使它们在一定条件下按照一定的规律进行组装<sup>[43]</sup>。除静电作用外,还可能存在着其他非共价相互作用,如氢键、范德华力等<sup>[44]</sup>,这些相互作用会进一步稳定组装结构,使得CS能够通过静电自组装实现改性,获得具有不同性能和功能的材料。下面针对静电自组装改性在不同材料上的应用进行总结。

### 2.2.1 利用静电自组装改性后的CS在PU类材料中的应用

Yin等<sup>[45]</sup>采用层层自组装法制备了CS改性黑磷(BP)表面涂层,并将其应用于聚氨酯硬泡(PUF)。结果表明,随着涂层数的增加,材料的阻燃性能也随之提高。当涂层达到9层时,复合材料PUF-CS-BP-9L的LOI值由18.9%提升至26.3%,在UL 94测试中达到V-0级,PHRR, THR由187 kW/m<sup>2</sup>, 13.2 MJ/m<sup>2</sup>降低到113.1 kW/m<sup>2</sup>, 9.4 MJ/m<sup>2</sup>。在800 °C下

其残炭率也由20.8%增至24.8%,阻燃性能提升的同时,热稳定性性能也有较大的提升。Pan等<sup>[46]</sup>在软质聚氨酯泡沫塑料(FPUF)表面制备了CS和木质素磺酸盐(LS)的生物基涂层。相比于无涂层包覆的材料,八层双层膜包覆材料的LOI由17.5%提高到18%,PHRR降低了42.93%,TSP值由4.5m<sup>2</sup>降低到4.2m<sup>2</sup>,温度达到700 °C时的残炭率也由2.7%提高至5.4%。分析认为,LS的高分解温度以及LS和CS的成炭作用是其热稳定性和阻燃性提高的主要原因。徐锦佳等<sup>[47]</sup>以磺化石墨烯和CS为原料,通过以水为溶液的层层自组装法(LBL),在硬质聚氨酯(RPUF)表面构筑了CS-磺化石墨烯(CS/GO)的生物基阻燃涂层。当涂覆5层阻燃涂层时,样品两次离火后在10 s内自熄,在UL 94测试中达到V-0级,且LOI值(35.1%)较RPUF提高78.2%。RPUF在燃烧后PHRR迅速上升至峰值,其PHRR和THR分别为236.1 kW/m<sup>2</sup>和45.8 MJ/m<sup>2</sup>,随着LBL组装涂层的增加,RPUF-5BL的PHRR

和THR分别降低至163.9 kW/m<sup>2</sup>和39.0 MJ/m<sup>2</sup>,表明LBL组装涂层能降低RPUF的热释放速率,抑制热量释放。Liu等<sup>[48]</sup>首次采用碳化钛(Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>)和CS通过微胶囊化和层层组装的方法对APP进行功能化,并制备了TPU/APP@CS@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>复合材料。APP@CS和Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>的质量比为9.5:0.5时,复合材料在UL 94测试中达到V-0级,PHRR,THR分别由877 kW/m<sup>2</sup>,63 MJ/m<sup>2</sup>降低到195 kW/m<sup>2</sup>,17 MJ/m<sup>2</sup>,展现出其优异的阻燃性和热稳定性。Shi等<sup>[49]</sup>制备了CS/蒙脱土包覆聚磷酸铵(APP@CS@MMT)核壳型阻燃剂,并将其引入到TPU

中。测试结果表明,改性后材料的PHRR,THR分别降低了62.58%,90.4%,APP的催化炭化作用和CS@MMT的协同效应使其阻燃性能较为优异。

表6、图4总结归纳了利用静电自组装改性CS制得的阻燃剂应用于PU类材料,在热解过程中的相关数据。通过对比得出,采用Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>和CS通过微胶囊化和层层组装的方法对APP进行功能化,将其应用于TPU材料,相比于其他复合材料,其PHRR降低幅度最大,总热释放量减少率( $\Delta$ THR)和残炭率提升较为明显,表现出良好的阻燃性能和热稳定性能。

表6 利用静电自组装改性后的CS在PU类材料中应用时的相关参数

Tab. 6 Related parameters of CS modified by electrostatic self-assembly in application of PU materials

Samples	LOI/%	UL 94	PHRR/(kW·m <sup>-2</sup> )	THR/(MJ·m <sup>-2</sup> )	Char residue rate/%	References
PUF	18.9		187	13.2	20.8(800 °C)	[45]
PUF-CS-BP-9L	26.3	V-0	113.1	9.4	24.8(800 °C)	[45]
FPUF	17.5		736	19.2	2.7(700 °C)	[46]
FPUF-(CS-LS) <sub>8</sub>	18		420	20.3	5.4(700 °C)	[46]
RPUF	19.7		236.1	45.8	18.8(800 °C)	[47]
RPUF-(CS/GO) <sub>5</sub>	35.1	V-0	163.9	39	34.9(800 °C)	[47]
TPU			877	63	5.16(700 °C)	[48]
TPU/9.5APP@CS@0.5Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub>		V-0	195	17	26.23(700 °C)	[48]
TPU			524.18	85.8	0.85(900 °C)	[49]
TPU/APP@CS@MMT			196.13	8.21	18.66(900 °C)	[49]

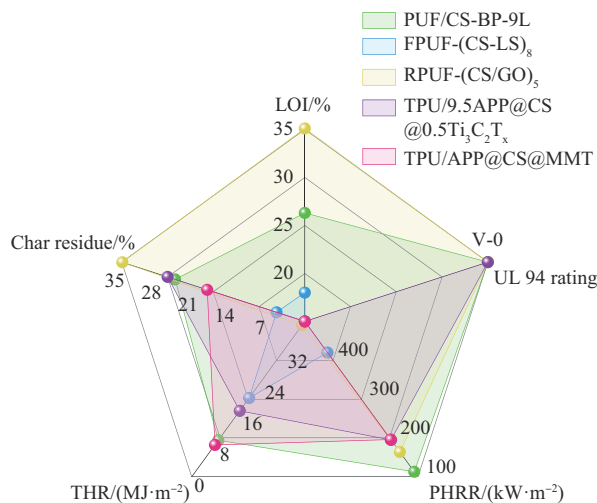


图4 利用静电自组装改性后的CS在PU类材料中阻燃性能综合对比  
Fig. 4 Comprehensive comparison of flame retardant properties of electrostatic self-assembled CS in PU materials

### 2.2.2 利用静电自组装改性后的CS在PLA中的应用

Zhang等<sup>[50]</sup>以APP为核,CS/海藻酸钠(AA)双层膜为壳,采用自组装法在水中构建了核壳型生物衍生阻燃剂(APP@CS@AAs),应用于PLA以提高其阻燃性。三层10%APP@CS@AA膜的加入,使PLA/10%APP@CS@AA-3BL复合材料UL 94达到V-0级,此时LOI值提高至30.6%,PHRR和THR分别降低了23.14%,10.45%,显示出的较好的阻燃性。Xu等<sup>[51]</sup>以海洋生物CS和甲基膦酸(CMP)为原料合成了一种新型多功能生物基添加剂CS/CMP。由于其优异的气相效应,仅引入质量分数4%的CMP,复合材料PLA/

4% CMP达到UL 94 V-0级和30.6%的高LOI。其PHRR,THR相比于PLA分别降低了14.66%,11.03%。Jiang等<sup>[52]</sup>采用静电自组装法合成了生物阻燃剂APP@CS。以原位生成的PU为增韧相,通过反应共混制备了增韧PLA复合材料。PLA在垂直燃烧试验中燃烧剧烈,熔滴现象严重,没有评级,随着阻燃剂量的增加这一现象得到缓解,当APP@CS质量分数增加到20%时,试样不再滴落,UL 94测试中达到V-0级,此时LOI值达到29.5%,PHRR和THR分别降低了27.52%,17.9%,有效提高了PLA的阻燃性能。Fang等<sup>[53]</sup>通过静电相互作用,将CS和氨基三甲基膦酸(ATMP)作为有机壳层沉积在APP无机核上,形成核壳型阻燃剂(APP@CS@ATMP)。以琼脂(AG)为炭化剂,与APP@CS@ATMP复合制备生物基膨胀型阻燃剂。并将其应用于PLA,经实验验证AG对提高PLA阻燃性能的贡献极小,但是将阻燃剂与炭化剂综合应用时其阻燃性能有了很大提升,尤其是添加质量分数20%膨胀型阻燃剂(APP@CS@ATMP: AG=3:1)的PLA/15APP@CS@ATMP/5AG在燃烧期间的熔滴非常轻微,并且UL 94测试中达到V-0级,LOI值为32.4%,此时的PHRR,THR相较于PLA降低了59.23%,26.92%,有效提高其阻燃性能和抗滴落性能。Wang等<sup>[54]</sup>以APP为核,带正电荷的CS和带负电荷的纳米管状埃洛石(HNT)为壳,通过自组装方法制备了“三源合一”的核壳阻燃剂(APP@CS@HNT),PLA/17%APP@CS@HNT复合材料的LOI值为29.4%,UL 94测试中达到V-0级。相较于PLA,复合材料的PHRR,THR下降了49.22%,30.2%,残炭率也由0.7%增至40.8%。其中,APP@CS@HNT促进PLA基体提前降解成小分子链段,形

成更致密的炭层,从而抑制PLA基体的进一步降解,从而具有更好的阻燃性能。Luo等<sup>[55]</sup>以镍基双金属氢氧化物(NiCo-BH), BPA和CS为原料,合成了生物基NiCo-BH, BPA和CS作为绿色阻燃剂的生物基双壳结构镍钴阻燃剂(NiCo-BH@BPA@CS)。将该阻燃剂应用于PLA中,随着阻燃剂剂量的不断加大,复合材料的阻燃性能不断优化。当NiCo-BH@BPA@CS填充质量分数为20%时,PLA/NiCo-BH@BPA@CS复合材料的UL 94阻燃性能达到V-0级,

LOI值为32.5%,达到耐火材料的水平,PHRR,THR分别降低了19.9%,23.9%,表现出优异的阻燃性能。

表7和图5表明CS通过不同改性手段得到的阻燃剂在PLA的应用中所展现出的阻燃性能,其中CS和ATMP作为有机壳层沉积在APP无机核上,再与炭化剂AG复合制得的生物基膨胀型阻燃剂,相比于其他阻燃剂而言,该复合材料的PHRR降低幅度最大且LOI值以及 $\Delta$ THR均有较大提升,展现出优异的阻燃性能。

表7 利用静电自组装改性后CS在PLA中应用时的相关参数

Tab. 7 Related parameters of CS modified by electrostatic self-assembly in PLA application

Samples	LOI/%	UL 94	$\Delta$ PHRR/%	$\Delta$ THR/%	Char residue rate/%	References
PLA	20				0.7	[50]
PLA/10%APP@CS@AA-3BL	30.6	V-0	23.14	10.45	8.2	[50]
PLA/4% CMP	30.6	V-0	14.66	11.03	1.42	[51]
PLLA/CPU/APP@CS	29.5	V-0	27.52	17.9		[52]
PLA/15% APP@CS@ATMP/5AG	32.4	V-0	59.23	26.92		[53]
PLA/17% APP@CS@HNT	29.4	V-0	49.22	30.2	40.8	[54]
PLA/NiCo-BH@BPA@CS	32.5	V-0	19.9	23.9	24.7	[55]

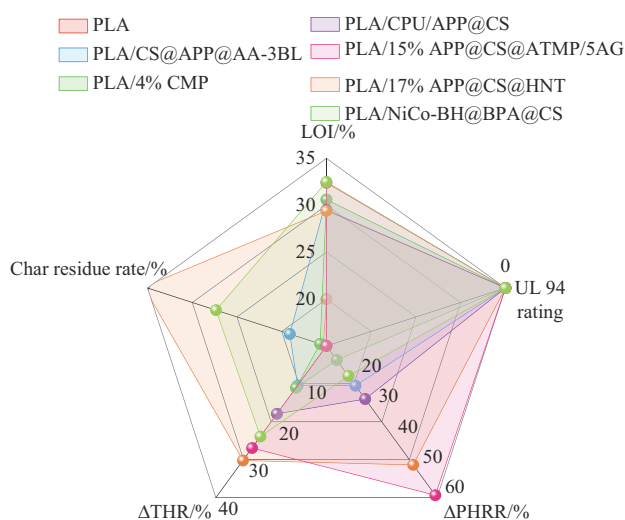


图5 利用静电自组装改性后的CS在PLA中阻燃性能综合对比

Fig. 5 Comprehensive comparison of flame retardant properties of electrostatic self-assembled CS in PLA

### 2.2.3 利用静电自组装改性后的CS在织物中的应用

在棉织物的阻燃应用中,逐层组装技术(LBL)是常见的表面改性方法<sup>[56-57]</sup>。Li等<sup>[58]</sup>选用LS和CS作为阻燃剂,将棉织物依次浸泡在CS和LS水溶液中,随着CS含量的增加其续燃时间减少,当CS/LS添加质量分数达25.2%时,呈现出26%的LOI值,PHRR,THR相比于棉织物分别降低了16.48%,1.28%,当温度增加到700℃时,其残炭率由13%增至27%,经CS/LS涂覆后的棉织物阻燃性和热稳定性都有了一定的增强。李好帅等<sup>[59]</sup>采用生物质PA和CS为原料,通过层层自组装工艺对涤纶织物进行CS/PA全生物基阻燃抗熔滴涂层整理。将阻燃剂应用在涤纶织物(PET)上,随着CS/APP组装层数的增加,其阻燃性不断增强,当其达到15层涂层时,即PET-15BL的LOI值达到28.3%,已达到难燃级别,

点燃后损毁长度小于10 cm,同时其阻燃涂层相较PET原布的PHRR,THR由729.9 kW/m<sup>2</sup>,35.7 MJ/m<sup>2</sup>分别降至350 kW/m<sup>2</sup>,23.8 MJ/m<sup>2</sup>,具有较好的阻燃性能。700℃下阻燃涂层PET-15BL的残炭率为25.9%,远高于PET原布的15.9%,表现出良好的催化成炭能力。同样以PA和CS为原料,Fang等<sup>[60]</sup>将涂层应用在涤棉混纺织物上,涂层织物的LOI值也随着CS/PA涂层的加入而增加,当涂层数达20层时,织物的LOI值提高至29.2%,PHRR,THR分别为195.88 kW/m<sup>2</sup>和3.64 MJ/m<sup>2</sup>,相比于未涂层织物分别降低了29.0%和49.2%,同时其TSP也由1.49 m<sup>2</sup>降低到1.22 m<sup>2</sup>,体现出其优越的阻燃抑烟性能。Fang等<sup>[61]</sup>以CS和PA为生物基阻燃剂,碳纳米管(CNTs)和氧化石墨烯(GO)为碳基纳米材料,采用层层组装法制备了阻燃防火棉织物(CF/PA-GO/CS-CNTs),添加3层阻燃剂的棉织物LOI值由18%升高到31%,PHRR,THR分别降低了45.77%,29.69%,在显示出其优异的阻燃性的同时,其TSP值由1.05 m<sup>2</sup>降低至0.19 m<sup>2</sup>,很大程度上地抑制了棉织物的烟雾释放。Chen等<sup>[62]</sup>以CS为碳源,APP为酸源和发泡剂,形成膨胀型阻燃体系,并采用层层组装法制备了APP/CS阻燃棉织物,APP和CS的沉积使棉织物的阻燃性能提高,PHRR,THR分别下降了75%,40%,在700℃下的残炭率由20.4%增至36.8%。Wang等<sup>[63]</sup>将APP/对氨基苯磺酸改性三聚氰胺(AM)/CS复合膨胀型阻燃剂涂覆到棉织物表面,15层AM-CS/APP自组装层制备的织物的LOI值为31.5%,此时的PHRR为98.6 kW/m<sup>2</sup>,THR为7.1 MJ/m<sup>2</sup>,相比于棉织物分别下降了40%和60%,除了优异的阻燃性能,引入AM还可以降低阻燃涂层的毒性风险。对于纤维类织物,Kundu等<sup>[64]</sup>以绿色聚电解质CS和PA为原料,通过层层组装法在PA66织物上制备了硼酸盐交联的薄层阻燃涂层。将织物样品用5个CS/PA双层处理后再用质量分数5%的硼酸盐溶液交联,所制得的织物(PA66-5BL-B5W)的LOI值升至22%,并

能顺利通过UL 94 V-1级,相应的PHRR下降了17%。这可能是由于含磷化合物的催化作用,使CS和PA66织物在较低温度下发生热膨胀,加速了成炭,减少了可燃气体的释放,进而使其阻燃性能得到一定的提高。同样对于PA66织物,Rahman等<sup>[65]</sup>采用CS/三聚氰胺/尿素(CS/ME/UREA)和PA逐层沉积的方法,将CS/GO纳米复合材料浸轧-干燥-固化到丙烯酸(AA)接枝的PA66织物上,结果表明,当涂覆在织物上的复合材料(AA-CS/GO)达5层时候,其LOI值从18.5%提高到25%,并能顺利通过UL 94 V-1级,PHRR显著降低,下降了约56%,阻燃性能提升的同时,当达到700℃时残炭率由3.25%增加至11.5%,热稳定性能也有较大的提升。

图6、表8总结归纳了利用静电自组装改性CS制得的阻燃剂应用于织物,在热解过程中的相关数据。对于织物改性结果,通过对比得出,以CS和PA为生物基阻燃剂,同时再以CNTs和GO为碳基纳米材料,采用层层组装法制备阻燃防火棉织物,LOI值得到较大提升,TSP降低程度较大,呈现出良好的阻燃抑烟性能,同时其残炭率由0%提升到45%,展现了优异的热稳定性。

### 2.3 与金属离子螯合

CS分子结构中含有大量的氨基和羟基<sup>[66]</sup>,而其中的氮原子与氧原子均存在孤对电子,能够作为配位原子与金属离子形成配位键<sup>[67]</sup>。因此,采用金属离子螯合改性CS同样是一种具有显著优势的改性方法。下面针对于其在以下几种高分子材料中的阻燃表现进行总结。

Gao等<sup>[68]</sup>以六氯环三磷腈(HCCP)和对氨基苯磺酸(SA)为原料,合成了六臂星型阻燃剂SCCP,与CS共混后再与Cu<sup>2+</sup>螯合,应用在聚丙烯腈(PAN)中。结果表明,加入阻燃剂后,复合材料PAN/SCCP@CS-Cu的LOI值由17.1%提升至33%,PHRR由678.3 kW/m<sup>2</sup>降低到244.9 kW/m<sup>2</sup>,同时TSP值由1.759 m<sup>2</sup>降低到0.464 m<sup>2</sup>,展现其优异的阻燃抑烟性。Tan等<sup>[69]</sup>采用六氯环三磷腈衍生物(SHCP)和CS构建多重交联结

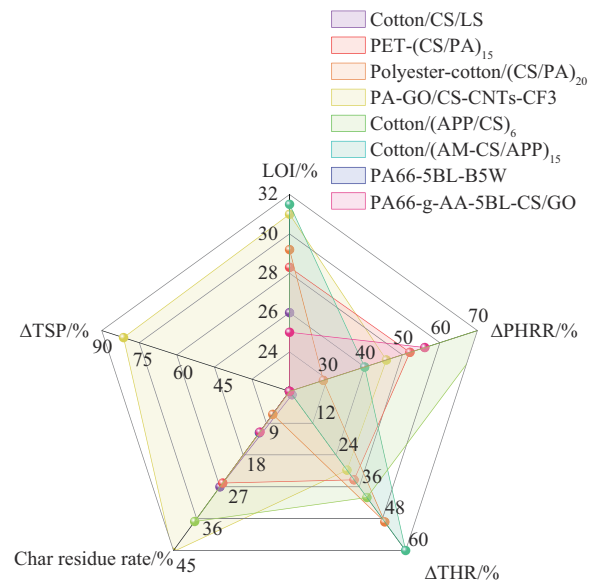


图6 利用静电自组装改性后的CS在织物中阻燃性能综合对比  
Fig. 6 Comprehensive comparison of flame-retardant performance of electrostatically self-assembled modified CS in fabrics

构,再与Cu<sup>2+</sup>螯合,对聚乙烯醇(PVA)进行改性。在阻燃性能方面,改性PVA复合材料的PHRR和THR分别降低了52.38%和24.22%,TSP值下降了91%,表现出良好的阻燃抑烟性能。不同于CS与Cu<sup>2+</sup>螯合改性,Song等<sup>[70]</sup>以CS为原料,通过与锡酸盐反应,制备了CS锡酸盐(Sn-CS),并将其应用于聚氯乙烯(PVC)复合材料中。经研究发现,复合材料PVC/Sn-CS的LOI值由26.6%提升至30.5%,PHRR,THR分别降低了30.46%,18.23%,TSP值由28.26 m<sup>2</sup>降低到13.41 m<sup>2</sup>,展现出优异的阻燃抑烟性。在温度达到800℃时,残炭率也由10.53%增至16.9%,表明该阻燃剂能够增强PVC的热稳定性。由于PA中丰富的羟基和CS中的氨基可与金属离子螯合形成交联网络,在环氧树脂(EP)基体中的气相和凝

表8 利用静电自组装改性后的CS在织物中应用时的相关参数

Tab. 8 Related parameters of CS modified by electrostatic self-assembly in fabric application

Samples	LOI/%	ΔPHRR/%	ΔTHR/%	Char residue rate/%	ΔTSP/%	References
Cotton	18			13(700 °C)		[58]
Cotton/CS/LS	26	16.48	1.28	27(700 °C)	20	[58]
PET	21			15.9(700 °C)		[59]
PET-(CS/PA) <sub>15</sub>	28.3	52.05	33.33	25.9(700 °C)		[59]
Terylene-cotton blended fabric	17.3			0.3(700 °C)		[60]
Polyester-cotton/(CS/PA) <sub>20</sub>	29.2	29	49.2	6.5(700 °C)	18.12	[60]
CF	18			0(800 °C)		[61]
PA-GO/CS-CNTs-CF3	31	45.77	29.69	45.44(800 °C)	81.9	[61]
Cotton-control				20.4(700 °C)		[62]
Cotton/(APP/CS) <sub>6</sub>		75	40	36.8(700 °C)	-22.22	[62]
Cotton	18.1					[63]
Cotton/(AM-CS/APP) <sub>15</sub>	31.5	40	60			[63]
PA66-control	18.5			4.7(800 °C)		[64]
PA66-5BL-B5W	22	17		11.7(800 °C)		[64]
PA66-control	18.5			3.25(700 °C)		[65]
PA66-g-AA-5BL-CS/GO	25	56		11.5(700 °C)		[65]

聚相中均能发挥阻燃作用,Wang等<sup>[71]</sup>采用一种简单、绿色的方法制备了PA-CS-Mn环保型阻燃剂,当质量分数为5%的PA-CS-Mn应用于EP中时,其LOI值由19%提升至22%,PHRR,THR分别降低了38.25%,3.33%,展现出较好的阻燃性。Wu等<sup>[72]</sup>将10-羟基-9,10-二氢-9-氧代-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPA)与CS钴配合物的中和反应合成CS基阻燃剂CS-Co-DOPA(CCD),并将其应用于EP中,加入质量分数5%的CCD后,EP/CS-Co-DOPA的UL-94达到V-1级,LOI值为

30%,PHRR,THR分别由795 kW/m<sup>2</sup>,96.7 MJ/m<sup>2</sup>降低至50 kW/m<sup>2</sup>,85.5 MJ/m<sup>2</sup>,同时,其TSP值由100 m<sup>2</sup>降低到60 m<sup>2</sup>,展现出优异的阻燃抑烟性能。

在合成高分子材料中,经过实验数据(表9),可以得出,CS与金属离子螯合后制得的阻燃剂对PAN,EP等材料的阻燃性能均有一定的提升,其中,合成的六臂星型阻燃剂SCCP,与CS共混,并与Cu<sup>2+</sup>螯合,将其应用在PAN中的这种改性方法,阻燃性能相对而言更为出色。

表9 CS与金属螯合后在合成高分子材料中应用时的相关参数

Tab. 9 Related parameters of chelating CS with metal in the application of synthetic polymer materials

Samples	LOI/%	ΔPHRR/%	ΔTHR/%	ΔTSP/%	Char residue rate/%	References
PAN	17.1				46.98(800 °C)	[68]
PAN/SCCP@CS-Cu	33.0	63.9		73.62	48.48(800 °C)	[68]
PVA	19.6					[69]
PVA/SHCP@CS-Cu	29.1	52.38	24.22	91		[69]
PVC	26.6				10.53%(800 °C)	[70]
PVC/Sn-CS	30.5	30.46	18.23	52.55	16.9%(800 °C)	[70]
EP	19.0					[71]
EP/PA-CS-Mn	22.0	38.25	3.33			[71]
EP/CS-Co-DOPA	30.0	37.11	11.58	40		[72]

#### 2.4 利用化学交联改性

CS中的氨基可以与多种含有羧基、醛基等官能团的化合物发生缩合反应,形成酰胺键或席夫碱等化学键<sup>[73]</sup>。从而将不同的CS分子连接起来,实现交联改性。羟基也能参与一些酯化、醚化等反应<sup>[74-75]</sup>,与具有相应活性基团的交联剂发生反应,使CS分子形成三维网状结构<sup>[76]</sup>。化学交联作用增强了CS分子间的相互作用力<sup>[77]</sup>,使材料的热分解温度提高,热稳定性增强。下面针对其在以下几种高分子材料中的表现作一个简单的总结。

Zhang等<sup>[78]</sup>以埃洛石纳米管(HNT)为纳米模板,CS为成炭剂,四氧化三铁(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)为催化剂,制备了一种无机-有机纳米杂化阻燃剂HNT@CS@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。并将其引入到EP基体中,使其在EP中形成良好的分散,形成所谓的三维网络结构。质量分数10%的HNT以及CS和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的加入,使其阻燃性能达到最佳,LOI值升至31.3%,PHRR相比于未改性材料降低了31.99%,由于HNT@CS@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米杂化材料在EP基

体中的均匀分散,所以在阻燃性提高的同时,其拉伸强度和储能模量并未因阻燃剂的加入而降低,显示出优越的综合性能。化学交联改性方式除了对EP的改性有一定的影响之外,还可以应用于涤纶织物中,Fang等<sup>[79]</sup>以3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)为有机交联剂,与PA和CS通过共价键结合,当其涂覆层数达20层时,阻燃性能有较大提升,LOI值达到34%,PHRR,THR分别降低了46.24%和21.58%,与此同时其TSP的值也由2.05 m<sup>2</sup>降低到1.78 m<sup>2</sup>,展现了较好的抑烟性能。除了其优异的阻燃抑烟性,经整理后织物经1次水洗后LOI值下降到31.5%,经4次水洗后LOI值仍高于26%,具有较好的耐久性。

表10总结了利用化学交联改性CS制得的阻燃剂应用于高分子材料,在热解过程中的相关数据。化学交联是形成三维网络形空间,在CS中加入纳米模板和催化剂,将会对阻燃性能提升有较大帮助。

表10 利用化学交联改性后的CS在高分子材料中应用时的相关参数

Tab. 10 Comprehensive comparison of flame retardant properties of CS after chelation with metals in epoxy resin

Samples	LOI/%	UL 94	PHRR/(kW·m <sup>-2</sup> )	THR/(MJ·m <sup>-2</sup> )	References
EP	21.1		866		[78]
EP/10%HNT@CS@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	31.3		589		[78]
PET	21		253	6.44	[79]
PET-CS/PA-20	34		136	5.05	[79]

#### 2.5 利用MOF改性

CS分子中的氨基和羟基等官能团可以与MOF表面的金属离子或有机配体发生相互作用<sup>[80]</sup>,利用该特性对CS进行改性,能显著提升被改性材料阻燃抑烟性,下面针对这一方面结合相关文献进行总结。

王明等<sup>[81]</sup>采用2-羧乙基苯基次磷酸(3-HPP)来改性CS

的表面,与CS反应生成含有大量磷和氮的CS盐(CHP),将沸石咪唑骨架材料(ZIF-8)成功负载在GO上,制得ZG,然后将CHP与ZG分别加入到PLA基体中,制得PLA/(CHP/ZIF-8@GO)复合材料。实验结果表明,当添加质量分数4.2%的CHP和质量分数0.8%的ZG时,复合材料的阻燃性能最好,其LOI值升至26%,且UL 94测试达到V-2级。此外,纳米

ZG的锌离子含有开放位点,可以与PLA中的酯基形成配位键,从而在其周围捕获大量的PLA链,形成局部交联以增强PLA的力学性能同时其拉伸强度增加到61.5 MPa,在保证其阻燃性的同时,其力学性能也达到最佳。同样利用类沸石咪唑酯骨架材料进行改性,丁丁等<sup>[82]</sup>采用共沉淀法将类沸石咪唑酯骨架材料ZIF-67负载到CS表面,按不同比例添加到EP中,当CS-ZIF-67添加质量分数达到5%时,其LOI值达到27.6%,且UL 94测试达到V-1级,PHRR, THR分别降低了32.93%, 31.65%。由于ZIF-67产生的金属氧化物能吸附烟

气和颗粒,使得烟气释放量减少,且燃烧后的聚合物形成了更加致密的炭层,使得TSP值明显下降,由31 m<sup>2</sup>下降到14.2 m<sup>2</sup>。结果表明,阻燃剂的加入,使得EP的阻燃抑烟性明显提高。

表11总结了利用MOF改性CS制得的阻燃剂应用于PLA和EP后,在热解过程中的相关数据。经对比得出,利用MOF改性CS制得的阻燃剂对于PLA和EP两种材料的阻燃性能均有一定的提高,其中作用于EP所呈现的阻燃性能更好。

表11 利用MOF改性后的CS在纤维类织物中应用时的相关参数

Tab. 11 Relevant parameters of application of CS modified by MOF in fiber fabrics

Samples	LOI/%	UL 94	PHRR/(kW·m <sup>-2</sup> )	THR/(MJ·m <sup>-2</sup> )	TSP/m <sup>2</sup>	References
PLA	21					[81]
PLA/(CHP/ZIF-8@GO)	26	V-2				[81]
EP	21.3		1 254	99.2	31	[82]
EP/CS-ZIF-67	27.6	V-1	841	67.8	14.2	[82]

### 2.6 静电吸附改性

CS分子中含有大量的氨基。在酸性条件下,氨基容易质子化,形成带正电荷的铵离子<sup>[83]</sup>。这种带正电的特性使得CS能够与带负电的物质通过静电引力发生吸附作用<sup>[84]</sup>。利用该特性对CS进行改性,进而形成稳定复合阻燃体系<sup>[85]</sup>,以提高被改性材料的阻燃综合性能。下面针对其在以下几种高分子材料中的表现作一个简单的总结。

Cui等<sup>[86]</sup>采用共沉淀法合成了一种以CS和焦磷酸钠(TSP)为基质的生物基聚电解质(TSP-EP)。将所得阻燃剂加入到EP复合材料中,随着阻燃剂添加量的增加,阻燃剂催化转化成炭化合物的量增加,形成的炭层更加致密,阻燃性能更好。其中,EP/9.0%TSP-EP的LOI值达到26.5%, PHRR, THR相比于EP降低了45.82%, 10.3%, TSP值由34.94 m<sup>2</sup>降低到25.74 m<sup>2</sup>,体现出其优异的阻燃抑烟性。残炭率由9.57%增至18.4%,热稳定性也有相应的提升。Chen等<sup>[87]</sup>以CS和PA为原料,利用CS和PA与UREA的静电吸附作用,在无有机溶剂的条件下合成了一种新型全生物质阻燃剂——壳聚糖基植酸铵(PUCS),并将其应用于EP中。结果

表明,添加质量分数7.5% PUCS的EP试样,LOI值由22.2%提高到32.2%, UL 94垂直燃烧等级由无级提高到V-0级,此时PHRR, THR分别1 320.56 kW/m<sup>2</sup>, 117.9 MJ/m<sup>2</sup>降低到907.33 kW/m<sup>2</sup>, 106.03 MJ/m<sup>2</sup>, TSP值同样有较大程度的降低,减小了23.3%。Shi等<sup>[88]</sup>采用PA对BiOCl进行修饰,以期改善炭层的质量,增强炭层的稳定性。CS作为连接BiOCl和PA的桥梁,制备了一种绿色阻燃剂(BiOCl@CS-PA),将其利用于PVC中,研究表明,当加入质量分数3%的BiOCl@CS-PA时,PVC复合材料的LOI值提高到29.8%, PHRR, THR值分别降低了48.66%, 5.36%, TSP值由39.1 m<sup>2</sup>降低到28.3 m<sup>2</sup>,体现出良好的阻燃抑烟性能。

表12总结归纳了利用静电吸附改性CS制得的阻燃剂应用于合成高分子材料,在热解过程中的相关数据。经静电吸附改性CS在EP和PVC方面均有阻燃抑烟性能的提升。其中,以CS和PA为原料,利用CS和PA与UREA的静电吸附作用,在无有机溶剂的条件下合成一种新型全生物质阻燃剂的制作方法值得后续工作参考。

表12 利用静电吸附改性后的CS在合成高分子材料中应用时的相关参数

Tab. 12 Related parameters of CS modified by electrostatic adsorption in application of synthetic polymer materials

Samples	LOI/%	UL 94	ΔPHRR/%	ΔTHR/%	ΔTSP%	References
EP	22.2					[87]
EP/(TSP-EP)-9.0%	26.5		45.82	10.3	26.33	[86]
EP/PUCS-7.5%	32.2	V-0	31.25	10.07	23.3	[87]
PVC	25.1					[88]
PVC/BiOCl@CSPA	28	V-0	48.66	5.36	27.62	[88]

### 3 结语及展望

CS作为生物质材料在阻燃剂中具有广泛的应用。其丰富的功能性羟基和氨基基团,赋予了其良好的成炭和自由基捕获能力,从而提高了其阻燃性能。CS在酸性水溶液中表现出阳离子交联行为,使其能有诸多改性手段来提高其在阻燃抑烟方面的性能,通过系统梳理和分析,阐述了CS在阻燃

剂中的研究现状,总结了未改性和改性CS在阻燃涂层和固体聚合物上的应用,为高效、环保型CS基阻燃材料的研发提供了坚实的理论基础。

未来,CS在阻燃领域还可以在以下方面进行优化。

(1)在阻燃元素协同方面,多种阻燃元素的协同作用是必然趋势。目前虽对单一或少数阻燃元素在CS基材料中的

应用有研究,但不同阻燃元素间协同机制尚不完全明确,需深入探究P,N,Si等元素及其他潜在阻燃元素在CS体系中的协同效应,优化元素组合与配比,提升材料综合阻燃性能。

(2)多功能化设计也是关键,随着各领域对材料性能要求提升,开发集多种功能于一体的CS阻燃复合材料至关重要,如结合阻燃与自修复功能,使材料在火灾中受损后能自行修复部分结构与性能;融合阻燃和高吸附性能,用于火灾后对有害燃烧产物的吸附清理,这种多功能化阻燃复合材料的开发仍需要进一步的拓展和研究。

### 参考文献

- [1] 张思玉,等.化工新型材料,2025(8):1-10.  
ZHANG Siyu, et al. *New Chemical Materials*, 2025(8): 1-10
- [2] 姜凌,等.环境科学,2024,45(2):873-884.  
JIANG Ling, et al. *Environmental Science*, 2024, 45(2):873-884.
- [3] 徐科凤,等.渔业科学进展,2025-08-20,1-14.  
XU Kefeng, et al. *Progress in Fishery Sciences*, 2025-08-20, 1-14
- [4] LAWRIE G, et al. *Biomacromolecules*, 2007, 8(8):2 533-2 541.
- [5] WANG K, et al. *Composites Science and Technology*, 2024, 250.  
DOI: 10.1016/j.compscitech.2024.110535.
- [6] SUH J K F, et al. *Biomaterials*, 2000, 21(24):2 589-2 598.
- [7] 王斌,等.化工新型材料,2024, 52(S1):300-307.  
WANG Bin, et al. *New Chemical Materials*, 2024, 52(S1):300-307.
- [8] ZHANG T, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(49):19 199-19 207.
- [9] YANG X M, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 243. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.125050.
- [10] YAN W J, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(13):5 216-5 228.
- [11] CHENG X W, et al. *Journal of cleaner production*, 2019, 223: 342-349.
- [12] CAO X, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 236. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.123947.
- [13] YU K, et al. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2024, 92. DOI:10.1016/j.jlp.2024.105482.
- [14] MAKHLOUF G, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 163.  
DOI:10.1016/j.porgcoat.2021.106627.
- [15] LUO Q, et al. *Journal of Materials Science*, 2024, 59(37):17 747-17 768.
- [16] CHENG X, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 199.  
DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.109898.
- [17] WANG J, et al. *Cellulose*, 2023, 30(7):4 663-4 681.
- [18] YANG X M, et al. *European Polymer Journal*, 2024, 221. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113525.
- [19] 孟庆实,等.复合材料科学与工程,1-9[2025-08-20].  
MENG Qingshi, et al. *Composite Materials Science and Engineering*, 1-9[2025-08-20].
- [20] ZHANG S, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 189:313-321.
- [21] 高纳川,等.塑料,2025, 54(2):12-18.  
GAO Nachuan, et al. *Plastics*, 2025, 54(2):12-18.
- [22] PRABHAKAR M N, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 119:1 335-1 343.
- [23] 白洁,等.工程塑料应用,2017, 45(7):119-123.  
BAI Jie, et al. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(7): 119-123.
- [24] 曾令顺,等.北京林业大学学报,2024, 46(7):112-122.  
ZENG Lingshun, et al. *Journal of Beijing Forestry University*, 2024, 46(7):112-122.
- [25] 白洁,等.塑料工业,2017, 45(9):87-91.  
BAI Jie, et al. *China Plastics Industry*, 2017, 45(9):87-91.
- [26] LI S, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(12): 4 805-4 814.
- [28] SONG M, et al. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2018, 67(12):711-719.
- [29] LIU S H, et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 127:303-320.
- [30] LIU S H, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 219.  
DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2023.110604.
- [31] LIU X, et al. *Carbohydrate polymers*, 2017, 167:356-363.
- [32] WANG Y W, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2025, 231.  
DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.111097.
- [33] QIU S, et al. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 360. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132165.
- [34] WANG Y, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 280. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.135891.
- [35] TIAN Y, et al. *Polymer*, 2024, 315. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127793.
- [36] MA X, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 287. DOI:10.1016/j.carbpol.2022.119317.
- [37] WANG Y, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 298. DOI:10.1016/j.carbpol.2022.120141.
- [38] MOHAMMAD Z R, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 239. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124252.
- [39] CHANCHAL K K, et al. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 112:15-19.
- [40] PRABHAKAR M N, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 152. DOI: 10.1016/j.compositesa.2021.106674.
- [41] HUANG Y Y, et al. *Polymers*, 2024, 16(10). DOI: 10.3390/polym16101409.
- [42] REN J, et al. *Cellulose*, 2023, 30(2):1 245-1 264.
- [43] HUANG Y, et al. *Separation and Purification Technology*, 2018, 207:142-150.
- [44] SMITH R A, et al. *Polymers*, 2019, 11(5). DOI: 10.3390/polym11050749.
- [45] YIN S, et al. *Applied Surface Science*, 2023, 637. DOI:10.1016/j.apsusc.2023.157961.
- [46] PAN Y, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4

- (3):1 431–1 438.
- [47] 徐锦佳,等. 中国塑料, 2024, 38(3). DOI:10.19491/j.issn.1001-9278.2024.03.007.  
XU Jinjia, et al. China Plastics, 2024, 38(3). DOI: 10.19491/j.issn.1001-9278.2024.03.007.
- [48] LIU C, et al. Composites Part B: Engineering, 2021, 226. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109363.
- [49] SHI C, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2024, 176. DOI:10.1016/j.compositesa.2023.107831.
- [50] ZHANG Y, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(16):6 402–6 412.
- [51] XU Y, et al. Composites Part B: Engineering, 2022, 238. DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.109913.
- [52] JIANG Z, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 251. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.126206.
- [53] FANG Q, et al. European Polymer Journal, 2022, 177. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111479.
- [54] WANG X, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139 (31). DOI:10.1002/app.52720.
- [55] LUO Q, et al. Journal of Materials Science, 2024, 59(37):17 747–17 768.
- [56] ARIGA K, et al. Chemistry Letters, 2014, 43(1):36–68.
- [57] ALONGI J, et al. Polymer Degradation and Stability, 2014, 106: 138–149.
- [58] LI P, et al. Polymer Degradation and Stability, 2020, 181. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109302.
- [59] 李好帅,等. 毛纺科技, 2024, 54(4). DOI: 10.19333/j.mfkj.20231000707.  
LI Haoshuai, et al. Wool Textile Journal, 2024, 54(4). DOI: 10.19333/j.mfkj.20231000707.
- [60] FANG Y, et al. International journal of biological macromolecules, 2021, 175:140–146.
- [61] FANG Y, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 271. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.132673.
- [62] CHEN H Q, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020, 140:591–602.
- [63] WANG W, et al. Cellulose, 2020, 27:5 377–5 389.
- [64] KUNDU C K, et al. Progress in Organic Coatings, 2018, 121: 173–181.
- [65] RAHMAN M Z, et al. Progress in Organic Coatings, 2020, 144. DOI:10.1016/j.porgcoat.2020.105640.
- [66] POKHREL S, et al. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2019, 56(5):450–475.
- [67] ZHAO F, et al. Chemical Engineering Journal, 2020, 388. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124307.
- [68] GAO L, et al. European Polymer Journal, 2024, 210. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.112936.
- [69] TAN W, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2024, 177. DOI:10.1016/j.compositesa.2023.107897.
- [70] SONG Q, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2021, 146:1 629–1 639.
- [71] WANG H, et al. Macromolecular Research, 2022, 30(8):536–546.
- [72] WU K, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(6). DOI:10.1002/app.54919.
- [73] WANG X, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 253. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.126774.
- [74] FENG Z, et al. Macromolecular Chemistry and Physics, 2019, 220 (13). DOI:10.1002/macp.201900174.
- [75] PARDESHI S R, et al. Drug Delivery and Translational Research, 2022, 12(12):3 063–3 082.
- [76] YANG Z, et al. Composites Part B: Engineering, 2021, 219. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.108919.
- [77] PAN J, et al. Carbohydrate Polymers, 2021, 266. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118102.
- [78] ZHANG M, et al. Nano, 2019, 14(12). DOI: 10.1142/S1793292019501546.
- [79] FANG Y, et al. Progress in Organic Coatings, 2023, 183. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107785.
- [80] ABDALKARIM K A, et al. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2025:1–53. DOI:10.1007/s10904-024-03572-9.
- [81] 王明,等. 现代塑料加工应用, 2019, 31(5):5–8.  
WANG Ming, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2019, 31(5):5–8.
- [82] 丁丁,等. 中国塑料, 2022, 36(12). DOI: 10.19491/j.issn.1001-9278.2022.12.005.  
DING Ding, et al. China Plastics, 2022, 36(12). DOI: 10.19491/j.issn.1001-9278.2022.12.005
- [83] KUMAR D, et al. Journal of Molecular Structure, 2025, 1337. DOI:10.1016/j.molstruc.2025.142057.
- [84] MIRONENKO N V, et al. Colloid Journal, 2017, 79:219–225.
- [85] SINOLITS A V, et al. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2020, 28(4):299–303.
- [86] CUI Y, et al. Polymer Degradation and Stability, 2025. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2025.111207.
- [87] CHEN W, et al. Composites Communications, 2024, 48. DOI: 10.1016/j.coco.2024.101949.
- [88] SHI H, et al. Fibers and Polymers, 2021, 22(10):2 656–2 663.