

DOI: 10.19333/j.mfkj.2018040190206

壳聚糖基阻燃剂的研究进展

郝凤岭 耿伟涛 张 健 刘 群 丁 斌

(吉林化工学院 石油化工学院,吉林 吉林 132022)

摘要:壳聚糖基阻燃剂具有绿色可持续发展的特点,符合阻燃剂未来的发展方向。在国内外学者对壳聚糖基阻燃研究基础上,系统介绍了壳聚糖基阻燃剂近年来的研究进展,即单组分壳聚糖阻燃剂、复合型壳聚糖阻燃剂、化学改性壳聚糖阻燃剂。单组分壳聚糖阻燃剂能在一定程度上提高聚合物的热稳定性,但不能提高材料的阻燃等级。壳聚糖复合型阻燃剂的主要研究方向是绿色复配合磷物质的应用,新型复配技术的探索,纤维制品层层自组装技术的深入开发。在纤维、塑料等制品领域,根据阻燃要求和材料的适应性进行分子设计,获得具有高效阻燃、共混适应性、整理耐洗性等特点高分子材料是化学改性壳聚糖阻燃剂的未来发展方向。

关键词:壳聚糖; 阻燃剂; 生物基; 层层自组装; 化学改性; 共混添加

中图分类号: TS 195.2

文献标志码: A

Research progress of chitosan-based flame retardants

HAO Fengling, GENG Weitao, ZHANG Jian, LIU Qun, DING Bin

(Institute of Petrochemical Technology, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin City, Jilin 132022, China)

Abstract: The chitosan-based flame retardants have the features of green sustainable development and meet the future development direction of flame retardants. On the basis of chitosan-based flame retardant studies carried out by domestic and foreign scholars, research progresses in recent years about chitosan-based flame retardants described as monocomponent, blended, or chemically modified were systematically introduced. Monocomponent chitosan flame retardants can improve the thermal stability of the polymer materials and yet not the flame retardant grade of them. The main research directions for the future of the blended chitosan flame retardants are the applications of phosphorus-containing substances, the investigation of new blending technology and deep development of layer-by-layer self-assembly techniques of fibres products. Polymer materials with characteristics of high flame retardancy, blending adaptability and finishing washability can be obtained by means of molecular designing according to the needs of flame retardancy and blending adaptability in the fields of fibers or plastic products, which is the development trend of studies on chemically modified chitosan retardants.

Keywords: chitosan; flame retardant; bio-based; layer-by-layer self-assembly; chemical modification; blending

随着科技的发展,阻燃剂的绿色化已经成为阻燃技术发展的必然趋势。采用自然界存在的生物基材料作阻燃剂符合绿色发展战略要求,因此以壳聚糖为原料制备的壳聚糖基阻燃剂受到研究人员的广泛重视。

首先,壳聚糖是一种天然易得、价格低廉的多糖聚合物,具有生物可降解、生物相容和环境友好无毒等特点。其次,其分子骨架富碳,且含有一定数量的侧链基团羟基和氨基;在受热分解过程中,可在聚合物中碳化阻碍燃烧的进行,同时会释放出 CO_2 、 NH_3 和 N_2 等无毒、无腐蚀性的不可燃气体,从而起到阻燃作用。最后,壳聚糖分子上的氨基和羟基使其具有良好的反应性;可对其进行分子设计,引入多种阻燃元素,改变其物化性质,提高阻燃效率,拓展其适用性^[1-2]。并且壳聚糖还可作为抗菌剂在纤维、塑

收稿日期: 2018-04-17

第一作者简介: 郝凤岭,副教授,硕士,主要研究方向为功能助剂与高分子材料。通信作者: 刘群,讲师,硕士, E-mail: 806502150@qq.com。

料、橡胶等制品中使用,尤其是在纤维制品领域,赋予抗菌性的同时还可提高染色性、免熨烫性、抗伸缩性以及耐冲压性能^[3-4]。

1 单组分壳聚糖阻燃剂

单组分壳聚糖阻燃剂是指其具有作为唯一阻燃组分用于制备阻燃材料的特点。JOHNS^[5]将壳聚糖通过熔融共混的方式改性天然橡胶,当壳聚糖添加量为 15% 时,改性橡胶的玻璃化温度从 150 °C 增加到 242 °C,700 °C 下的质量损失降低为 43%,热稳定性能大幅提高。TRONG 等^[6]在甲基丙烯酸甲酯的聚合过程中原位掺杂壳聚糖,聚甲基丙烯酸甲酯的玻璃化温度从 113 °C 提高到 127 °C,残炭量随着壳聚糖添加量的增大逐渐增大。

壳聚糖的理论 C 含量为 45.0%、N 含量为 8.7%,对材料的改性主要是增加了材料中碳的比重,提高了热性能;由于氮元素含量较少,只能起辅助的气相阻燃作用。所以,壳聚糖能在一定程度上提高聚合物的热稳定性,使其阻燃性能变好,但不能提高材料的阻燃等级。

2 复合型壳聚糖阻燃剂

复合型壳聚糖阻燃剂是将壳聚糖和其他阻燃物质进行复配,形成磷—氮、硅—磷—氮等多分子间的多阻燃元素协同效应。目前,与壳聚糖进行复合协同阻燃的物质主要有聚磷酸盐、生物基物质、无机纳米粒子三大类。

2.1 聚磷酸盐复合型

在壳聚糖/聚磷酸盐复配体系中,壳聚糖提供碳源、气源,聚磷酸盐主要提供酸源,可产生 P、N 等多阻燃元素的协同效应。

CHARUCHINDA 等^[7]单独使用聚磷酸钠整理棉织物,洗涤后没有阻燃效果。将壳聚糖与聚磷酸钠整理到棉织物上,洗涤后 LOI 值仍有 19%,耐水洗性能提高。GUIN 等^[8]对该体系阻燃棉织物进一步研究发现,阻燃棉织物的峰值热释放速率和总放热量分别降低了 73% 和 81%,有效促进了棉织物的炭化,并出现了自熄现象。CAROSIO 等^[9]将该体系通过层层自组装技术整理到涤/棉织物上,经 20 层整理后,700 °C 时的残炭值从 14.7% 增加到 20.9%,总热量释放速率从 170 kW/m² 降低到 128 kW/m²。

SRIKULKIT 等^[10]通过层层自组装技术将聚磷酸盐和壳聚糖沉积到蚕丝织物上,在 600 °C 下处理 10 min,未阻燃蚕丝完全分解,而沉积 60 层的蚕丝覆盖着一层焦炭,脉络结构几乎完好无损,这些凝聚的焦炭在高温下有效阻止了蚕丝纤维的分解。

杨君驰^[11]通过层层自组装技术将壳聚糖/聚磷酸铵整理到三聚氰胺泡沫中,2 层阻燃涂层即可使三聚氰胺泡沫的 LOI 值从 34.5% 提高到 47.0%,并且出现自熄现象,热释放峰值和热释放总量相比未整理三聚氰胺泡沫分别下降 88% 和 85%。CHEN 等^[12]通过熔融共混将 5% 的聚磷酸铵和 2% 的壳聚糖添加到聚乳酸中,热释放速率降低 51.2%,达到 UL-94 V-0 级。白洁等^[13]通过熔融共混将 22.5% 的聚磷酸铵和 7.5% 的壳聚糖添加到聚丙烯中,复合材料的 LOI 值从 18% 提高到 28.1%,烟气释放总量、CO 和 CO₂ 排放量明显降低。

综上所述,壳聚糖与聚磷酸及其盐对纤维、塑料等制品有很好的阻燃协同作用,可通过共混添加、层层组装等技术应用于不同加工形态的高分子材料。壳聚糖的成膜特性可提高聚磷酸盐的耐洗性能,其高碳含量以及氮源体有利的促进了碳化层的形成。

2.2 生物基复合型

生物基材料具有来源广、价格低廉、可循环和绿色环保等优点,并且能利用其聚电解质性质与基体结合。目前与壳聚糖进行复配阻燃的生物基主要有:植酸、海藻酸盐和 DNA 等几大类。

2.2.1 植酸

植酸又称肌醇六磷酸,含有 6 个磷酸基团,易与带正电的分子结合,因此壳聚糖/植酸复合阻燃剂也常采用层层自组装技术进行阻燃整理。ZHANG 等^[14]将壳聚糖、植酸混合添加到乙烯-乙酸乙烯酯共聚物中,当添加量为 20% 时,复合材料达到 UL-94 的 V-2 级。LAUFER 等^[15]通过层层自组装技术将壳聚糖、植酸沉积于棉织物上,沉积 30 层后,峰值热释放速率和总放热量分别降低 60% 和 76%;织物可完全自熄。徐婕等^[16]采用静电层层自组装的方式将壳聚糖、植酸钠整理到蚕丝织物上。组装 20 层时,蚕丝织物的 LOI 值从 23.1% 提高到 31.9%,并且水洗 20 次后,LOI 值仍能保持为 27.8%。

2.2.2 海藻酸盐

海藻酸盐主要来源于海洋中的褐藻类生物,具有来源丰富、环保可降解和分解吸热等特点,因而具有一定的阻燃特性。

陈小璇等^[17]通过层层自组装技术将壳聚糖、海藻酸钾整理到棉织物上,沉积 20 层后,阻燃棉纤维的残炭纹路清晰,表面出现膨胀炭层,并且无余辉现象。

KUMAR 等^[18]将壳聚糖、氧化海藻酸钠和植酸通过层层组装技术整理到聚酰胺 66 织物上,沉积 10 层后织物会停止熔体滴落。

2.2.3 DNA

DNA是一种生物大分子,由磷酸基、脱氧核糖环和含氮碱基3部分组成,分子中含有大量的氮元素和磷元素,在受热分解后,可起到协同阻燃的作用;其特殊的双螺旋结构使得其在受热时形成2个单链,并消耗大量的热量,从而达到良好的阻燃效果^[19-20]。壳聚糖/DNA复合阻燃剂中,壳聚糖主要是将DNA固着在聚合物表面,形成壳聚糖膜,使DNA在洗涤过程中不至于流失太多,从而增强其阻燃性和耐洗涤性。

ANNALISA等^[21]将DNA单独阻燃整理棉织物时,在洗涤过程中DNA几乎全部丢失;通过层层自组装技术把DNA和壳聚糖整理到棉织物上,阻燃效果良好,表现出较佳的耐水性。并且CAROSIO等^[22]还发现壳聚糖/DNA体系阻燃的棉织物在水平可燃性测试中会发生自熄,LOI值提高至24%,锥形量热数据表明,沉积20层的棉纤维热释放峰值降低约41%,残炭值从2%提高到了13%。

综上所述,目前壳聚糖与生物基的复合阻燃研究主要是基于带相反电荷的聚电解质在液/固界面通过静电作用交替沉积在纤维制品表面形成多层膜而实现耐久阻燃的作用。层层自组装技术具有操作过程简单方便、绿色环保、功能可调等优点^[23],有利推进了全生物基复合阻燃剂在纤维制品中的应用。

2.3 无机纳米粒子复合型

石墨烯、蒙脱土、二氧化硅、二氧化钛和氧化锌等纳米粒子具有优良的抗热、抗氧化性,在壳聚糖/聚磷酸盐、壳聚糖/生物基复合体系基础上添加可使高分子材料的阻燃性能显著提高。

2.3.1 石墨烯

石墨烯是一种由碳原子构成的原子尺度蜂窝状晶格结构,由于其晶格结构较完整,石墨烯具有优异的物理阻隔效应和更高的热导率^[24]。

ZHANG等^[25]将聚氨酯泡沫交替浸入0.5%的壳聚糖溶液、0.1%的石墨烯悬浮液和0.3%的海藻酸盐溶液中。沉积10层后,峰值放热率、峰值烟雾产生率、总烟气释放和一氧化碳产量分别降低59.9%、45.6%、30.5%和54.0%,并且残炭量明显增加。靳洋等^[26]通过层层自组装技术将壳聚糖、石墨烯、聚磷酸铵沉积于棉织物上。用量1%组装15层时,织物的续燃时间缩短为1.5s,损毁长度减少到72mm,且涂层织物燃烧后形成了致密的炭层。

2.3.2 蒙脱土

蒙脱土是由2层Si—O四面体和1层Al—O八面体组成的层状硅酸盐晶体,层内含有钠、镁、钙、钾、锂等多种阳离子,其具有良好的分散性,广泛应

用于高分子材料行业,可提高抗冲击、抗疲劳、尺寸稳定性及气体阻隔性等^[27]。

LAUFER^[28]将壳聚糖与纳米蒙脱土复合通过层层自组装技术应用于聚氨酯。组装10层的泡沫峰值放热速率降低52%,在垂直火焰测试中,这种涂层完全阻止柔性聚氨酯泡沫被点燃。HOLDER等^[29]将壳聚糖、多磷酸铵、蒙脱土在聚氨酯上组装20层,其峰值放热速率降低66%。LI等^[30]发现将DNA、壳聚糖、蒙脱土组装到聚氨酯上,最大热释放速率和平均热释放速率分别降低了51%和81%。

PARK等^[31]采用壳聚糖、蒙脱土改性聚乙烯醇做静电纺丝,改善了聚乙烯醇纳米纤维的拉伸强度和热稳定性。黎航^[32]利用植酸改性的壳聚糖与三聚氰胺磷酸盐复配,并将有机蒙脱土作协效剂,通过熔融共混制备阻燃聚乳酸复合材料。LOI值增加至30.0%,残炭量提高到18.58%,UL-94等级达到V-0级,且熔融滴落现象消失。此外,纳米二氧化硅^[33-34]、纳米二氧化钛^[35]和纳米氧化锌^[36]也已被用于壳聚糖复合阻燃,并取得了一定的阻燃效果。在壳聚糖/无机纳米粒子阻燃剂中,无机纳米粒子主要作为绝热材料保护基体,使壳聚糖不在燃烧过程的早期阶段脱水,产生水蒸汽并形成焦炭层,从而隔绝空气,达到阻燃的目的。

综上所述,目前壳聚糖与无机纳米粒子复合主要是通过层层自组装技术,并借助含磷聚电解质夹层组装,在纤维制品、聚氨酯泡沫等材料上实现的阻燃应用。或者是与无机纳米粒子通过共混添加的方式应用于其他高分子材料的阻燃。

3 化学改性壳聚糖阻燃剂

壳聚糖基阻燃剂除了多分子复合协同阻燃外,研究者还将壳聚糖进行了结构改性,形成分子内磷—氮、磷—氮—金属离子等多种协同阻燃效应,将其按改性的途径不同分为直接改性和降解改性。

3.1 直接改性

直接改性是指将壳聚糖直接进行活化处理,增强其反应活性。目前,直接改性所用试剂主要有磷酸和五氧化二磷。

3.1.1 磷酸

ABOU-OKEIL等^[37]用壳聚糖磷酸化产物整理棉织物,整理后织物的分解温度从350℃降低到325℃,残炭值从26.45%提高到36.56%,且用1%乙酸彻底洗涤样品后,N、P含量均未发现降低,表明整理后织物耐洗涤性较好。ELTAHLAWY等^[38]将磷酸化壳聚糖接枝磷酸氢二铵,同样用于棉织物。当壳聚糖用量为2%,500℃时整理织物的残炭值为

68% ,而未整理织物只留下少量灰分 0.45% ,并发现连续洗涤后织物还具有很好的阻燃性。王正洲^[39]将磷酸化壳聚糖与三聚氰胺反应 ,探究了该阻燃剂在丁苯橡胶(SBR)中的阻燃作用 ,当阻燃剂的添加量为 120%时 ,氧指数由 22%增加到 29%。TELL^[40]将磷酸化壳聚糖与尿素进行复配 ,并对牛仔面料进行阻燃整理。整理后牛仔面料的残炭值从 15.5%上升到 39.2% ,LOI 值从 20%增加到 43% ,且在洗涤 20 次后仍然达到 25%。

3.1.2 五氧化二磷

五氧化二磷与磷酸相比具有更高的反应活性。胡爽^[41]将五氧化二磷活化后的壳聚糖与甲基丙稀酸缩水甘油酯反应 ,合成阻燃剂(GPCS) ,并应用于环氧丙稀酸酯。当添加量为 20%时 ,复合材料的热释放速率和总热释放量出现大幅度下降 ,氧指数也由 21%增加到 26%。其后 ,HU^[42]又将其与尿素反应制备出壳聚糖磷酸酯阻燃剂(UPCS) ,将其应用于聚乙烯醇织物。结果显示:UPCS 加入后 ,整理织物的残炭值从 0.7%升至 14.3% ,根据实时 FTIR 数据 ,UPCS 会加速聚乙烯醇织物脱水和低温下形成炭层。随后 ,HU 等^[43]又将其与三聚氰胺反应制备出阻燃剂(MPCS) ,同样用于聚乙烯醇织物 ,相比于阻燃剂 UPCS ,MPCS 更是将 PVA 的残炭值提高到了 18.5% ;并且 PHRR₁ (放热的第 1 个峰值)从 155 w/g减少到 34 w/g ,总热释放量 THR 从 18kJ/g降低到 11kJ/g ,显示出 MPCS 具有更高的阻燃性。

NISHI^[44]报道 壳聚糖的磷酸化衍生物具有与金属结合能力 ,并且已经证实金属离子与壳聚糖对材料的阻燃性具有协同效应^[45-46]。HU^[47]将五氧化二磷活化后壳聚糖与磷酸镍反应制备出壳聚糖磷酸镍阻燃剂(NiPCS) ,将其应用于聚乙稀醇织物。整理后 ,聚乙稀醇的残炭值提高到 19.5% ,PHRR₁ 降至 40 W/g ,总热释放量 THR 降低到 10.4 kJ/g ;此外 ,用乙酸彻底洗涤样品后 ,N 的含量和 P 的含量均未发现降低 ,表明整理后织物的耐洗涤性较好 ;并利用热重分析/红外光谱(TGA-IR)和激光拉曼光谱(LRS)对挥发产物和镍对材料热性能进行分析 ,拉曼曲线中 NiPCS/PVA 峰强度比 PCS/PVA 强 ,说明镍改善了碳的结构组织水平 ,TGA-IR 分析中 NiPCS/PVA 体系的强度高于 PCS/PVA 体系 ,证明镍离子使碳层更加致密。

3.2 降解改性

降解改性是指把壳聚糖降解成小分子 ,后接枝其他阻燃物质来进行改性的方法 ,目前在亚麻、聚氨酯等织物上取得了较好的阻燃效果。

王斐等^[48]将降解后的壳聚糖与六氯环三磷腈

反应 ,制备出降解壳聚糖含磷阻燃剂 ,并应用于亚麻织物。当阻燃剂含量为 12%时 ,亚麻织物垂直燃烧性能达到 B₁ 级标准 ,皂洗 10 次后仍能达到 B₂ 级标准 ,具有一定的耐洗性 ,并且 800 °C 时残炭量由 6.57%增加至 25.89%。说明阻燃剂对亚麻织物具有较好的阻燃作用。陈朝晖等^[49]将羧甲基降解壳聚糖与 3-(二甲氧磷酰基)丙酰胺反应合成羧甲基降解壳聚糖含磷衍生物 ,并将其应用于亚麻织物。研究发现 ,当阻燃剂含量为 13%时 ,整理亚麻织物的续燃时间为 0.4 s ,阴燃时间为 0.8 s ,达到 B1 级标准。张丽娟等^[50]将羧甲基壳聚糖与对苯乙烯磺酸钠进行聚合后 ,应用到水性聚氨酯乳液制备中 ,结果表明 ,加入 3%阻燃增稠剂 ,氧指数可达 27% ,相比传统阻燃剂 ,该阻燃剂用量少 ,对复合膜的机械强度影响很小 ;同时与水性聚氨酯的相容性良好 ,解决了阻燃剂与阻燃基体材料相分离这一难题。

综上所述 壳聚糖可以根据阻燃要求、材料的适应性要求进行化学改性。通过分子设计 ,引入多种阻燃元素 ,能有效提高材料的适用性和耐洗性。并通过整理、共混添加等方式在纤维制品、聚氨酯塑料上取得较好的阻燃效果。

4 结束语

壳聚糖由于高碳含量、低含氮量的特性 ,能在一定程度上提高聚合物的热稳定性 ,使其阻燃性能变好 ,但不能提高材料的阻燃等级 ,作为单体阻燃剂使用受到一定限制。

壳聚糖复合型阻燃剂可通过共混添加、层层组装、普通后整理等技术应用于纤维、塑料制品的阻燃制备。绿色含磷物质的应用 ,新型复配技术的探索 ,以及纤维制品层层自组装技术的开发是复合型壳聚糖基阻燃剂的重要研究方向。

化学改性壳聚糖基阻燃剂可根据阻燃要求、材料的适应性进行分子设计 ,获得高效阻燃、共混适应性、整理耐洗性等 ,在纤维、塑料等制品领域有着广阔的开发空间。

参考文献:

- [1] THAKUR V K , THAKUR M K. Recent advances in graft copolymerization and applications of chitosan: a review [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* , 2014 , 12(2) : 2637-2652.
- [2] THAKUR V K , VOICU S I. Recent advances in cellulose and chitosan based membranes for water purification: A concise review [J]. *Carbohydrate Polymers* , 2016 , 146(17) : 148-164.
- [3] MURAL P K S , KUMAR B , MADRAS G , et al.

- Chitosan immobilized porous polyolefin as sustainable and efficient antibacterial membranes [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(3): 862–870.
- [4] CROISIER F, JEROME C. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering [J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(4): 780–792.
- [5] JOHNS J, RAO V. Thermal stability, morphology, and X-ray diffraction studies of dynamically vulcanized natural rubber/chitosan blends [J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(15): 4087–4094.
- [6] TRONG MING D, SHIH CHANG H, WEN-YEN C. Structures and thermal properties of chitosan-modified poly(methyl methacrylate) [J]. *Journal of Polymer Science (Part A: Polymer Chemistry)*, 2010, 39(10): 1646–1655.
- [7] CHARUCHINDA S, SRIKULKIT K, MOWATTANA T. Coapplication of sodium polyphosphate and chitosan to improve flame retardancy of cotton fabric [J]. *Sci Res Chula Univ*, 2005, 30(1): 97–107.
- [8] GUIN T, KRECKER M, MILHORN A, et al. Maintaining hand and improving fire resistance of cotton fabric through ultrasonication rinsing of multilayer nanocoating [J]. *Cellulose*, 2014, 21(4): 3023–3030.
- [9] CAROSIO F, ALONGI J, MALUCELLI G. Layer by layer ammonium polyphosphate based coatings for flame retardancy of polyester-cotton blends [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(4): 1460–1469.
- [10] SRIKULKIT K, IAMSAMAI C, DUBAS S T. Development of flame retardant polyphosphoric acid coating based on the polyelectrolyte multilayers technique [J]. *Journal of Metals*, 2006, 16(2): 41–45.
- [11] 杨君驰, 黄鉴前, 陈力, 等. 三聚氰胺泡沫层层组装阻燃改性研究 [C]//全国高分子学术论文集报告会, 北京: 中国化学会, 2013.
- [12] CHEN C, GU X, JIN X, et al. The effect of chitosan on the flammability and thermal stability of polylactic acid/ammonium polyphosphate biocomposites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157(13): 1586–1593.
- [13] 白洁, 薛宝霞, 杨雅茹, 等. 壳聚糖/聚磷酸铵膨胀阻燃PP的阻燃及抑烟性能 [J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(7): 119–123.
- [14] ZHANG T, YAN H, SHEN L, et al. Chitosan/phytic acid polyelectrolyte complex: a green and renewable intumescent flame retardant system for ethylene vinyl acetate copolymer [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(49): 19199–19207.
- [15] LAUFER G, KIRKLAND C, MORGAN A B, et al. Intumescent multilayer nanocoating, made with renewable polyelectrolytes, for flame-retardant cotton [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(9): 2843–2848.
- [16] 徐婕, 于鹏美, 陈忠立, 等. 采用静电层层自组合法制备阻燃蚕丝织物的工艺条件及产品性能测试 [J]. *蚕业科学*, 2014, 40(1): 75–80.
- [17] 陈小璇, 方飞, 杜天翔, 等. 壳聚糖-海藻酸钾层层自组防火涂层的制备与性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(7): 121–124.
- [18] KUMAR K C, WANG W, ZHOU S, et al. A green approach to constructing multilayered nanocoating for flame retardant treatment of polyamide 66 fabric from chitosan and sodium alginate [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 166: 131–138.
- [19] MESQUITA J P D, DONNICI C L, PEREIRA F V. Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan [J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(2): 473–80.
- [20] JIA Y, HU Y, ZHENG D, et al. Synthesis and evaluation of an efficient, durable, and environmentally friendly flame retardant for cotton [J]. *Cellulose*, 2017, 24(2): 1159–1170.
- [21] ANNALISA C, FRANCESCA B, GIULIO M, et al. DNA-chitosan cross-linking and photografting to cotton fabrics to improve washing fastness of the fire-resistant finishing [J]. *Cellulose*, 2016, 23(3): 1–22.
- [22] CAROSIO F, DI BLASIO A, ALONGI J, MALUCELLI G. Green DNA-based flame retardant coatings assembled through layer by layer [J]. *Polymer*, 2013, 54(19): 5148–5153.
- [23] 任元林, 张悦, 曾倩, 等. 织物阻燃涂层新工艺的研究进展 [J]. *纺织学报*, 2017, 38(9): 168–173.
- [24] KIM Y S, DAVIS R, CAIN A A, et al. Development of layer-by-layer assembled carbon nanofiber-filled coatings to reduce polyurethane foam flammability [J]. *Polymer*, 2011, 52(13): 2847–2855.
- [25] ZHANG X, SHEN Q, ZHANG X, et al. Graphene oxide-filled multilayer coating to improve flame-retardant and smoke suppression properties of flexible polyurethane foam [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(23): 10361–10374.
- [26] 靳洋, 王永亮, 杨新春, 等. 壳聚糖-石墨烯-聚磷酸铵阻燃棉织物的研究 [J]. *陶瓷学报*, 2017, 38(3): 386–389.
- [27] RAY S S, OKAMOTO M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing [J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(11): 1539–1641.
- [28] LAUFER G, KIRKLAND C, CAIN A A, et al. Clay-chitosan nanobrick walls: completely renewable gas barrier and flame-retardant nanocoatings [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(3): 1643–1649.

- [29] HOLDER K M , HUFF M E , COSIO M N , et al. Intumescent multilayer thin film deposited on clay - based nanobrick wall to produce self extinguishing flame retardant polyurethane [J]. *Journal of Materials Science* , 2015 , 50(6) : 2451-2458.
- [30] LI Y C , YANG Y H , KIM Y S , et al. DNA - based nanocomposite biocoatings for fire-retarding polyurethane foam [J]. *Green Materials* , 2014 , 2(3) : 144-152.
- [31] PARK J H , LEE H W , DONG K C , et al. Electrospinning and characterization of poly (vinyl alcohol) /chitosan oligosaccharide/clay nanocomposite nanofibers in aqueous solutions [J]. *Colloid & Polymer Science* , 2009 , 287(8) : 943-950.
- [32] 黎航, 刘志鹏, 杨政, 等. 有机蒙脱土协同壳聚糖基膨胀型阻燃剂阻燃聚乳酸研究 [J]. *林业工程学报* , 2017 2(4) : 77-83.
- [33] ALONGI J , CAROSIO F , MALUCELLI G. Layer by layer complex architectures based on ammonium polyphosphate , chitosan and silica on polyester-cotton blends: flammability and combustion behaviour [J]. *Cellulose* , 2012 , 19(3) : 1041-1050.
- [34] CAROSIO F , ALONGI J , MALUCELLI G. Layer by Layer ammonium polyphosphate - based coatings for flame retardancy of polyester-cotton blends [J]. *Carbohydrate Polymers* , 2012 , 88: 1460-1469.
- [35] PAN H , WANG W , PAN Y , et al. Construction of layer -by-layer assembled chitosan/titanate nanotubes based nanocoating on cotton fabrics: flame retardant performance and combustion behavior [J]. *Cellulose* , 2015 , 22(1) : 911-923.
- [36] DAS K , MAITI S , LIU D. Morphological , mechanical and thermal study of ZnO nanoparticle reinforced chitosan based transparent biocomposite films [J]. *Journal of the Institution of Engineers* , 2014 , 95(1) : 35-41.
- [37] ABOU-OKEIL A , EL-SHAFIE A , HEBEISH A. Chitosan phosphate induced better thermal characteristics to cotton fabric [J]. *Journal of Applied Polymer Science* , 2010 , 103(3) : 2021-2026.
- [38] ELTAHLAWY K. Chitosan phosphate: A new way for production of ecofriendly flame-retardant cotton textiles [J]. *Journal of the Textile Institute* , 2008 , 99(3) : 185-191.
- [39] 王正洲, 孔清锋. 壳聚糖磷酸酯三聚氰胺盐阻燃剂的合成及在 SBR 中的应用 [J]. *高分子材料科学与工程* 2013 29(4) : 29-32.
- [40] TELL M D , SHEIKH J , GOMATHL L , 等. 壳聚糖配方对牛仔面料的抗菌与阻燃整理 [J]. *国际纺织导报* , 2014 42(7) : 44-47.
- [41] 胡爽. 磷硅杂化与含磷壳聚糖阻燃剂的制备及其阻燃聚合物的性能和机理研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学 2012.
- [42] HU S , SONG L , PAN H , et al. Effect of a novel chitosan - based flame retardant on thermal and flammability properties of polyvinyl alcohol [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry* , 2013 , 112(2) : 859-864.
- [43] HU S , SONG L , HU Y. Preparation and characterization of chitosan - based flame retardant and its thermal and combustible behavior on polyvinyl alcohol [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* , 2013 , 52(4) : 393-399.
- [44] NISHI N , MAEKITA Y , NISHIMURA S , et al. Highly phosphorylated derivatives of chitin , partially deacetylated chitin and chitosan as new functional polymers: metal binding property of the insolubilized materials [J]. *International Journal of Biological Macromolecules* , 1987 , 9(2) : 109-114.
- [45] SHAN X , ZHANG P , SONG L , et al. Compound of nickel phosphate with Ni (OH) (PO₄)₂-layers and synergistic application with intumescent flame retardants in thermoplastic polyurethane elastomer [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* , 2011 , 50(12) : 7201-7209.
- [46] NIE S , HU Y , SONG L , et al. Study on a novel and efficient flame retardant synergist nanoporous nickel phosphates VSB-1 with intumescent flame retardants in polypropylene [J]. *Polymers for Advanced Technologies* , 2010 , 19(6) : 489-495.
- [47] HU S , SONG L , PAN H , et al. Thermal properties and combustion behaviors of chitosan based flame retardant combining phosphorus and nickel [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* , 2012 , 51: 3663-3669.
- [48] 王斐, 邓启刚, 陈朝晖, 等. 亚麻用降解壳聚糖含磷阻燃剂的合成及应用 [J]. *精细化工* , 2015 , 32(4) : 461-465.
- [49] 陈朝晖, 杜云恒, 王则臻, 等. 亚麻织物的含磷阻燃整理 [J]. *印染* , 2015 , 41(1) : 13-16.
- [50] 张丽娟. 新型阻燃水性聚氨酯复合材料的研究与应用 [D]. 南京: 东南大学, 2016.