生物基高分子阻燃涂层的研究进展

吴星德¹, 陈雅君^{1,2*}

1. 北京工商大学材料与机械工程学院, 北京 100048

2. 塑料卫生与安全质量评价技术北京市重点实验室, 北京 100048

*通讯作者, E-mail: chenayajun@th.btbu.edu.cn

收稿日期: 2019-05-07; 接受日期: 2019-06-17; 网络版发表日期: 2019-09-05

北京市属高校青年拔尖人才培养计划(编号: CIT&TCD201704040)资助项目

摘要 生物基高分子由于具有绿色、环保、可再生和生物降解的特性, 已经逐渐被应用到包装、汽车、电子电器等领域. 部分生物基高分子(如壳聚糖、淀粉等)由于具有良好的成炭性而逐渐被应用于阻燃领域. 这些生物基高分子主要通过添加和涂覆的方式被引入到材料中赋予材料良好的阻燃性能. 本文综述了含有壳聚糖、淀粉、DNA以及植酸等生物基高分子材料阻燃涂层的研究进展, 包括每种涂层的成分、涂覆方式、阻燃效果等, 并简要介绍了几种生物基功能阻燃涂层. 最后, 对生物基阻燃涂层的发展趋势进行了展望.

关键词 生物基, 阻燃涂层, 壳聚糖, DNA, 植酸, 淀粉

1 引言

火灾每年给人们带来巨大的经济损失以及人员伤亡. 阻燃材料作为一种抑制或延缓火灾蔓延的材料, 其必要性也日趋明显. 随着时代的发展, 人们阻燃技术、性能以及环境友好的要求也越来越高. 生物基高分子材料具有绿色、环境友好、可再生和生物可降解的特性, 可替代传统的不可降解塑料, 在塑料业、包装业以及制造业具备优良的前景^[1], 而部分生物基高分子是天生的炭源, 如壳聚糖、淀粉、环糊精、DNA以及植酸^[2], 适用于阻燃领域. 由这些生物基材料通过层层自组装技术、溶胶-凝胶技术、生物大分子沉积、紫外光接枝等技术制备涂层, 技术简洁, 并且制备涂层本身不影响基材的使用性能. 本文综述了由壳聚糖、淀粉、环糊精、DNA以及植酸等生物基高分子材料制

备阻燃涂层的制备方法、性能以及阻燃机理.

2 生物基阻燃涂层

2.1 含有壳聚糖的生物基阻燃涂层

壳聚糖(CS)是甲壳素脱乙酰化后的产物, 又称脱乙酰甲壳素, 广泛存在于自然界中, 是一种天然碱性多糖, 可经过酰化、酯化、醚化、烷基化、接枝共聚、交联等反应形成一系列衍生物^[3]应用于膨胀阻燃涂层中.

壳聚糖具有反应活性较高的氨基以及羟基, 在膨胀阻燃体系中主要充当炭源及发泡剂, 燃烧时炭源能促进壳聚糖脱水成炭(可能生成稳定的芳香族结构), 并且壳聚糖本身在燃烧时会释放NH₃促进形成膨胀体系.

引用格式: Wu X, Chen Y. Research progress of bio-based polymer flame retardant coating. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1249–1262, doi: 10.1360/SSC-2019-0055

2.1.1 壳聚糖/非生物基高分子阻燃涂层

(1) 壳聚糖/聚磷酸铵阻燃涂层. CS与聚磷酸铵(APP)之间具有离子键作用, 是目前研究最多的复配阻燃涂层体系, 常用的制备方法是层层自组装(LBL)技术(图1).

层层自组装技术的本质是通过基团间强相互作用力(如化学键等)或弱相互作用力(如静电力、氢键、配位键等)驱使目标化合物自发地在基材上形成结构完整、性能稳定、具有独特功能的薄膜. 制备阻燃涂层时, 通过两种或几种不同阻燃剂间不同的作用力(离子键力、氢键、主客体作用等), 从而将其成功涂覆在基材的表面, 其制备技术简单、适应性强, 用于制备阻燃涂层时, 能在不影响基材本身使用性能的前提下赋予基材阻燃性能, 是目前制备阻燃涂层使用最为广泛的技术.

Fang等^[5]与Carosio等^[6]通过LBL技术将阳离子CS与阴离子APP沉积在棉织物表面制备膨胀型阻燃涂层, Fang等^[5]发现与未涂覆织物相比, 其残炭量有明显增加, 当涂覆层数为20 BL (bilayer, 双层)时, 织物的峰值热释放速率(PHRR)最高降低达80%. CS/APP作为一种环保及有效的生物基涂层, 已经被应用于多种不用基材的表面. 例如结果Yang等^[4]将CS/APP体系应用在三聚氰胺开孔泡沫上, 当仅涂覆2 BL时, 其极限氧指数(LOI)由34.5% (纯三聚氰胺泡沫)提升至47.0%, 并且PHRR以及总热释放(THR)分别降低了87%和77%, 涂覆层数少、阻燃性能优异使该涂层具备优良的应用前景. Deng等^[7]将CS/APP体系涂覆在柔性硅胶泡沫上(20 BL), 与未涂覆(LOI=20.2%)的材料相比, 经过涂覆的材料LOI值上升到23.8%, PHRR降低了27.6%. Shi等^[8]将由APP/CS制备的生物基聚电解质复合物修饰到碳纤维表面, 发现涂层在提高其阻燃性能的同时能进一步提高复合材料的冲击强度而不影响基材的其他性能如弯曲强度、玻璃化转变温度.

为了进一步提高CS/APP双组分阻燃涂层的阻燃性能, 研究者尝试在其中添加其他阻燃组分. 如Liu等^[9]将经过高岭土(KAO)修饰的聚丙烯酸(PAA-KAO)引入到涂层中, 采用LBL技术在聚氨酯泡沫(PUF)上涂覆CS/APP/CS/PAA-KAO涂层, 结果表明, PAA-KAO的加入能够提高涂层的阻燃能力, 5 BL (厚184 nm)时便可达到自熄效果, 这是因为涂层中的膨胀阻燃剂CS/

图1 LBL技术制备CS/APP涂层^[4] (网络版彩图)

Figure 1 Preparation of CS/APP coating by LBL technology ^[4] (color online).

APP与KAO产生协同作用, 进一步促进焦炭的形成. Holder等^[10]将蛭石加入到CS/APP体系中, 通过LBL技术在PUF表面制备CS/APP/CS/蛭石阻燃涂层, 结果表明, 与只涂覆CS/APP涂层的PUF相比, 材料的PHRR降低了25%. Alongi等^[11]将SiO₂引入到CS/APP体系中并将其涂覆在聚酯-棉混纺织物(PET-CO)上制备SiO₂/SiO₂/CS/APP涂层, 表明SiO₂作为其中的一层阻燃涂层, 其涂覆位置对PET-CO的阻燃性能影响显著.

采用LBL技术制备的CS/APP阻燃涂层阻燃性能优异, 但在耐水洗性、持久性等方面还有待改善. Carosio等^[12]在CS/APP体系内引入光引发树脂从而将LBL技术与UV光固化技术结合(图2), 制备具有交联网络结构的CS/APP涂层, 结果表明这种技术能够赋予涂层优异的阻燃效果并且兼具卓越的耐酸性, 这为涂层的后续发展提供了新的思路以及途径.

(2) 壳聚糖/纳米粒子阻燃涂层. 除CS/APP体系外, 研究人员发现由CS与纳米粒子制备的具有纳米结构的涂层也具有有良好的阻燃效果. Pan等^[13]采用LBL技术在棉织物表面涂覆CS/钛酸纳米管(TNT)阻燃涂层, TNT与CS之间的离子键力能使其成功地涂覆在棉织物的表面. 研究发现, TNT在沉积过程中可形成缠结的网络结构, 从而能够显著提高织物的热稳定性和热氧化稳定性, 与未涂覆棉织物相比, 经涂覆20 BL的棉织物PHRR降低高达38%.

Carosio等^[14]通过LBL技术制备CS/磷酸化纳米纤维(P-CNF)涂层, CS/磷酸化纳米纤维之间的离子键作用力使其能成功涂覆在PUF上. 研究表明20 BL时PHRR降低达31%. 另外, 由CS/P-CNF所形成的复杂3D结构附着时不改变泡沫的开孔性质, 形成的涂层能有效改善泡沫的机械性能. Maddalena等^[15]通过用CS

图2 LBL技术与UV光聚合技术结合制备CS/APP涂层^[12] (网络版彩图)

Figure 2 Preparation of CS/APP coating by combining LBL technology with UV photopolymerization technology ^[12] (color online).

与氧化石墨烯(GO)间的离子键力构建了能够改善PUF阻燃性能的涂层,与未涂覆泡沫对比,涂覆层数为6 BL时泡沫的THR降低了54%,总烟释放(TSR)降低了59%。这是因为涂覆时,GO可以嵌入到CS连续基质中并形成多层结构从而提高泡沫耐火性。除此之外,Lazar等^[16]通过LBL技术将8 BL CS/蛭石涂覆在PUF上,通过处理蛭石使其表面具有负电荷后与CS间的离子键力能使其成功涂覆在PUF表面,发现与未涂覆PUF相比,材料的PHRR与THR降低高达53%与63%,CS/蛭石体系并不具备气体隔绝能力,但由于其复杂的三维多孔结构(图3),使涂层发挥热屏蔽效应从而保护PUF。

2.1.2 壳聚糖/生物基高分子阻燃涂层

(1) 壳聚糖/植酸阻燃涂层。磷含量在阻燃涂层中是阻燃性能及效率的一个重要影响因素。植酸(PA)作为一种高磷含量的生物基材料,与CS复配制备的全生物基阻燃涂层具备优良的阻燃性能,CS-PA体系是全生物基阻燃涂层中最典型的代表,通过CS与PA之间的离子键力能使其有效地涂覆在基材表面。Kundu等^[17]将10 BL CS/PA及5层硼酸盐涂覆在PA66上,研究表明,涂层对于PA66的LOI值并无明显提高,但能有效抑制火焰扩散及熔滴,与未涂覆PA相比,涂覆材料的PHRR降低了31%。研究还发现将上述涂覆后的PA66置于十二烷基硫酸钠(SDS)溶液中水洗后的具有更强

的耐水洗性(表1)。

Laufer等^[18]研究发现溶液的pH值会影响CS/PA涂层中PA的含量(图4)。他们将CS/PA涂层涂覆在棉织物的表面并发现,在pH=4时,PA含量最高,高PA含量提供高P含量,此时织物具备自熄灭能力,与未涂覆织物相比,其PHRR降低60%,THR降低76%,这是因为高磷含量能防止织物中挥发性物质的生成并能加速炭层形成。

研究者也尝试在CS-PA双组分涂层的基础上加入一些其他成分,从而获得更优异的性能。Kundu等^[19]将氧化海藻酸钠(OSA)加入CS-PA体系中制备CS/PA/CS/OSA四层(QL)阻燃涂层,当涂覆层数为15 QL时,其PHRR降低最多(24%),残炭量增加且没有滴落。此外,OSA的加入还能够提高涂层的使用稳定性。Pan等^[20]使用甲醛、三聚氰胺和NaHSO₃的混合物在水溶液中制备磺化三聚氰胺甲醛树脂(SMF),并与CS-PA体系一起涂覆在棉织物上。涂覆10 BL便赋予织物自熄能力。Liu等^[21]将PA的衍生物植酸钠、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)和CS涂覆到棉织物表面,当涂覆层数为15 BL时,其LOI值为29%。此外,涂覆后的织物能更多地释放不可燃气体(CO₂及H₂O等)从而提高织物的阻燃性能。

(2) 壳聚糖/其他生物基阻燃涂层。CS除了与PA结合制备全生物基阻燃涂层之外,也可以添加其他生物

图 3 (a) 10 s火焰测试后(样品从中间切割以显示内部未受损材料(右)), 8 BL CS/蛭石涂覆PUF燃烧后数码照片(左); (b) 8 BL CH/VMT PUF燃烧后核心处SEM图像; (c) 8 BL CH/VMT PUF燃烧后炭层SEM图^[16] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Digital images of 8 BL CH/VMT PUF (left) and cross-section of PUF (right) after 10 s torch test (the foam sample was cut through the middle to reveal the undamaged material inside) and SEM images of (b) core and (c) char of 8 BL CH/VMT PUF after torch test^[16] (color online).

表 1 经过水洗与未经过水洗后材料垂直燃烧实验的燃烧级别^[17]

Table 1 UL-94 Vertical burning test results of PA66 fabric samples before and after washing^[17]

样品	水洗前UL-94的燃烧级别	水洗后UL-94的燃烧级别
PA66-Control	NR	NR
PA66-5 BL	UL-94 V1	NR
PA66-10 BL	UL-94 V1	NR
PA66-5 BL-B1W	UL-94 V1	NR
PA66-10 BL-B1W	UL-94 V1	UL-94 V1
PA66-5 BL-B5W	UL-94 V1	UL-94 V1
PA66-10 BL-B5W	UL-94 V1	UL-94 V1

基材料制备全生物基阻燃涂层。如Pan等^[22]将CS和木质素磺酸盐(LS)复配涂覆在PUF表面制备阻燃涂层。阳离子CS与阴离子LS在溶液中通过离子键力结合涂覆在处理后的PUF表面。与未涂覆PUF对比, 涂覆8 BL时PHRR降低了42%, 除此之外拉伸强度可由0.17 MPa (未涂覆)提高至0.19 MPa (8 BL)。Pan等^[23]在此基础用磷酸化纤维素(PCL)替代LS制备CS/PCL涂层并涂覆在棉织物表面, 并通过调节PCL的浓度改变PCL在涂层中的比例, 研究发现, 在涂覆层数均为20 BL的情况下, 与PCL低浓度(0.5 wt%)涂层相比, 高浓度(2 wt%)涂层

图 4 (a) 不同pH值下涂层厚度, 图右为pH=4 (b), 6 (c)时10 BL下的AFM图像^[17] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Coating thickness with different pH values, AFM images (right) of 10 BL coating at pH=4 (b), 6 (c)^[17] (color online).

的PHRR降低了39%, THR降低了46%。这也说明高磷含量的涂层能赋予基体更好的阻燃性能。Pan等^[24]也通过提高涂层的P含量来获得更好的阻燃效果, 他们采用LBL技术将阳离子CS和阴离子磷酸化甲壳素(PT)沉积在棉织物表面制备阻燃涂层, 当PT中磷含量较高时(2 wt%), 20 BL能够使织物离火自熄。

2.1.3 改性壳聚糖阻燃涂层

CS上的氨基和羟基较为活泼, 研究者发现可对CS进行改性之后应用在膨胀阻燃涂层领域。Pan等用次磷酸对CS进行改性, 制备次磷酸改性壳聚糖(PCS) (图5), 并分别与支化聚乙烯亚胺(BPEI)^[25]、聚乙烯亚胺(PEI)^[26]进行复配并沉积在涤纶棉织物上, 阳离子BPEI/PEI与阴离子PCS通过LBL技术制备阻燃涂层。研究表明, 20 BL BPEI/PCS以及10 BL的PEI/PCS能赋予织物自熄能力。与未涂覆织物对比, 10 BL PEI/PCS时涂覆织物的PHRR及THR分别降低了73%和80%。

研究者从未停止过对CS阻燃涂层体系的研究, 除上述之外, CS还可与PEI/蛭石^[27]、聚乙烯基磺酸钠盐(PVS)^[28]、海藻酸钠(SA)^[29]等组合制备涂层。

2.2 含有淀粉的生物基阻燃涂层

淀粉是以脱水D-葡萄糖为重复单元, 通过 α -(1,4)和 α -(1,6)的连接方式构成的多糖聚合物, 分子内具有直链淀粉和支链淀粉两种类型(图6)^[30]。淀粉的热降解分为三个阶段。第一阶段为物理脱水, 脱去淀粉的结晶水, 第二阶段在300℃开始进行化学脱水以及热分解, 此时羟基之间发生缩合形成醚并释放水, 同时在葡萄

图5 次磷酸改性CS制备涂层工艺流程及涂层热稳定性、阻燃性能测试结果^[25] (网络版彩图)

Figure 5 Preparation process of hypophosphorous acid-modified chitosan (PCS) and test results of thermal stability and flame retardant properties of coatings^[25] (color online).

糖环中相邻羟基也会脱水并生成碳碳双键或发生环断裂,继续升温,淀粉分子链断裂,形成苯或者呋喃等芳香结构,第三阶段在500℃发生炭化反应并形成大的芳香共轭环^[31]。淀粉是一种天然阻燃材料,并且其本身具备可再生、来源广泛的优点。

淀粉在阻燃体系中充当成炭剂,在燃烧时,淀粉会释放CO₂、CO,并会形成炭层抑制热与氧气的传播。并且当体系中存在酸源时,酸源能够促进淀粉脱水进而形成热稳定性更好的炭层。

作为一种天然阻燃材料,淀粉可以直接用于制备涂层。Joseph等^[32]将马铃薯淀粉沉积在一些木质素纤维类基材上并研究了其阻燃效果,发现淀粉涂层与木质素纤维基材具有协同阻燃效果,增加所形成的炭层的致密度,并且延长点燃时间(TTI),使PHRR下降35%。

淀粉具备优良的成炭性,含有淀粉的膨胀型阻燃涂层是目前使用较多的体系。如Carosio等^[33]将阳离子淀粉与阴离子聚磷酸通过LBL技术沉积在棉织物的表面与未涂覆织物相比,涂覆2 BL织物THR降低40%并

能赋予织物离火自熄能力。Battagazzore等^[34]研究了添加方式与表面涂覆方式所获得的阻燃效果的异同,他们将淀粉和APP分别通过添加方式和表面涂覆方式用于阻燃聚酰胺(PA, 10, 10),对比发现,通过表面涂覆方式制备的阻燃材料的PHRR (451 kJ/m²)明显低于通过添加阻燃剂方式制备的阻燃材料(712 kJ/m²),这说明表面处理方式能达到更好的阻燃效果。

Tsuyumoto等^[35]将淀粉和无定型聚硼酸钠(SPB)共混后沉积在聚对苯二甲酸乙酯(PET)非织造布、硬质聚氨酯泡沫(RPU)以及聚丙烯(PP)非织造布上,对燃烧之后的炭层进行分析发现残炭下层主要是由淀粉产生的致密炭化层,上层是SPB泡沫结构,两者均能隔绝氧气与热量的传递,从而提高基材的阻燃性能(图7)。此外,Davis等^[30]也对淀粉/SPB体系进行了研究,他们将淀粉和SPB以不同比例共混后涂覆在PUF上,实验结果证明,淀粉和SPB的比例为3 wt%:23 wt%时,阻燃效果最好,与未涂覆PUF相比,涂覆后材料的PHRR降低了75%。

淀粉除了用在膨胀阻燃涂层中之外,还与黏土一起被用于制备阻燃涂层。如Choi等^[36]通过LBL技术将阳离子淀粉与阴离子MMT涂覆在棉织物上,测得涂层织物网络结构保持良好,并发现织物的耐火性能随着涂层数量的增加而增加,与未涂覆织物相比,涂覆层数为20 BL时,织物PHRR降低达21%。Zhang等^[37]采用淀粉、MMT以及蛭石形成薄聚电解质多层涂层并涂覆在材料表面,结果表明,当涂覆层数均为10 BL时,淀粉/MMT和淀粉/VMT涂覆的材料的TSR分别降低了39%和67%。

图6 直链淀粉与支链淀粉化学结构式^[30]

Figure 6 Chemical structures of amylose and amylopectin^[30].

图7 燃烧后炭层截面的SEM图像。(a) 横截面炭层整体结构; (b) 横截面炭层下部的微观结构^[35]

Figure 7 SEM image of the cross-surface of the carbon layer after combustion. (a) Whole structure of cross-surface carbon layer; (b) the lower section microstructure of cross-surface carbon layer ^[35].

目前关于淀粉生物基阻燃涂层报道大多是直接将未处理的淀粉用于阻燃涂层,但也有研究先对淀粉进行氧化改性^[38]处理之后再用于制备阻燃涂层,这为未来淀粉涂层的研究提供了一种新的思路。

2.3 含有DNA的生物基阻燃涂层

DNA主要由磷酸基、五碳糖以及含氮碱基三部分组成,由于DNA同时具有炭源、气源和酸源(图8),在燃烧时,DNA会在较低的温度下生成分解,释放 H_2O 、 CO_2 、 NH_3 等气体,膨胀并形成多孔隔热材料。随着继续燃烧,DNA中的含磷基团会与燃烧中生成的含氮基团间发生交联反应,并生成热稳定的P-N结构,且随着燃烧的继续,这种P-N结构会继续与含C化合物反应,形成一种高热稳定性的陶瓷类材料,这种材料与有机膨胀体系所形成的碳层不同的是不具有热氧化性,因此其与传统的阻燃体系相比具备更好的阻燃性能。

2.3.1 DNA阻燃涂层

Alongi等^[40]将DNA沉积在棉织物表面,研究发现,DNA质量分数为10 wt%的涂层便可以赋予织物自熄能力,而DNA质量分数增加至19 wt%便可以使织物承受 35 kW/m^2 辐射热流。Alongi等为了进一步研究DNA涂层的影响因素和机理,进行了一系列实验。Alongi等^[41]将DNA分别以涂覆和添加的方式用于阻燃乙酸乙烯酯(EVA)实验,结果表明涂覆DNA的EVA比添加DNA的EVA PHRR降低了71%;且与未涂覆EVA相比,涂覆EVA的PHRR、CO释放、 CO_2 释放均降低了80%。涂覆方式会更早形成更致密的碳层,从而具有更优异的阻燃效果。在此基础上,Alongi等^[39]将DNA沉积在棉织物表面,研究了DNA的阻燃机理,发现在加

图8 DNA片段结构及其在膨胀阻燃体系中的作用^[39] (网络版彩图)

Figure 8 DNA fragment structure and its role in intumescent flame retardant system ^[39] (color online).

热过程中,相比于其他膨胀型阻燃材料($300\sim 350^\circ\text{C}$),DNA在较低温度($160\sim 200^\circ\text{C}$)就可以分解形成多孔的隔热层;另外DNA形成的隔热层在热的作用下会形成一种热稳定性较高的陶瓷材料(图9)。此外,Alongi等还研究了DNA添加量^[39]、加热速率^[42]、分子大小以及pH值^[43]对阻燃性能的影响,并将其用于EVA、PP、ABS、PET以及PA6^[44]。

2.3.2 DNA复配阻燃涂层

研究者为扩宽DNA的研究范围,将DNA与其他组分进行复配并研究其阻燃性能。Carosio等^[45]首次通过LBL技术将阴离子DNA与阳离子CS结合制备高效生物基阻燃涂层并沉积在棉织物上,DNA不仅能在燃烧时成炭,而且能同时释放磷酸和聚磷酸促进CS成炭,从而使涂层具备良好的阻燃性能,20 BL时可赋予棉织物自熄能力,与未涂覆棉织物相比,涂覆织物(20 BL) PHRR降低40%,LOI值为24% (纯棉花LOI=18%)。Carosio等^[46]还制备了4层(QL)涂层(PAA/聚二烯丙基二甲基氯化铵/DNA/聚二烯丙基二甲基氯化铵(离子键力结合)),并涂覆在对苯二甲酸酯泡沫上,研究结果显示,4 QL便可以抑制滴落,与未涂覆基材相比,涂覆4 QL时PHRR降低了25%。此外,Malucelli等^[47]将DNA、酪蛋白(CAS)与双酚A羟基乙基丙烯酸酯(EB150)结合,通过光引发剂进行光固化并涂覆在EVA共聚物上,实验通过调节DNA与CAS的加入比例进行阻燃性能调控,研究表明,当加入DNA-CAS各7.5 wt%时,涂层具备最佳阻燃效果,与未涂覆材料相比,PHRR降低达34%。

虽然目前DNA在涂层领域应用的研究屈指可数,但由于DNA优异的阻燃性能,DNA复配生物基阻燃涂层体系在未来定能有更好的研究前景。

图 9 (a) DNA粉末照片; (b) DNA在180℃的残炭照片; (c) 180℃ DNA残炭扫描电子显微镜; (d) 230℃ DNA残炭扫描电子显微镜照片^[39] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Digital photo of DNA power; (b) digital photo of the residual char for DNA in 180 °C; (c) SEM image of DNA residual char in 180 °C; (d) SEM image of DNA residual char in 230 °C [39] (color online).

2.4 含有植酸的生物基阻燃涂层

植酸(PA, 化学结构如图10所示)是植物种子中磷的主要储存形式, 占谷物和油籽干重的6%, 植酸又称肌醇六磷酸酯, 有6个磷酸基团, 是一种环境友好、无毒的天然含磷有机化合物^[48]. PA在制备涂层时的工艺选择相较于其余生物基阻燃材料更为广泛, 主要包括LBL技术、湿法固化、溶胶-凝胶. 目前应用最为广泛的便是LBL技术, 以下介绍采用不同制备工艺所制备的含PA的阻燃涂层.

植酸含有较为丰富的含磷基团, 在阻燃体系中主要充当酸源, 当用在织物上时, 高浓度的磷含量能有效地抑制挥发性产物的生成, 并且其丰富的含磷基团能分解形成磷酸并促进基材成炭.

2.4.1 湿法固化制备PA阻燃涂层

Cheng等^[49]主要采用湿法固化法制备PA阻燃涂层. 通过湿法固化将PA涂覆在羊毛织物的表面, 羊毛中带正电的氨基与植酸中带负电的磷酸基间的离子键作用, 使得PA能成功地吸附在羊毛的表面. 研究发现, 涂覆时pH值、温度等都会影响PA的吸附量(图11), 通过调节pH值和温度使羊毛吸附不同比例的PA, 90℃、pH=1.2时PA吸附量最大.

与未涂覆羊毛相比, 当羊毛上PA的吸附浓度为120%时, 涂覆羊毛的PHRR降低最多, 为42%; 当羊毛

图 10 植酸的化学结构^[48]

Figure 10 Chemical structure of PA [48].

图 11 pH与温度对羊毛吸附PA量的影响^[49]

Figure 11 Effect of pH and temperature on the amount of PA absorbed by wool [49].

上吸附浓度为140%时, 涂覆羊毛的LOI由27% (纯羊毛)提升到35.2%. Cheng等^[50]同样将PA固化到聚乳酸PLA非织造布的表面, 并研究了植酸涂覆对阻燃性能的影响, 他们将PLA分别浸入100和250 g/L的PA溶液中, 研究表明, 与未处理PLA比较, 使用100和250 g/L处理的PLA的PHRR分别降低了29%和40%. Cheng等^[51]还将PA与TiO₂纳米颗粒结合制备阻燃涂层并涂覆于丝绸上, 并通过聚羧酸(BTCA)稳定和改善TiO₂与丝绸间的黏附性. 研究表明, PA与TiO₂间具备的协同效果可以进一步提升丝绸的阻燃性能, 与未涂覆丝绸相比, PA-TiO₂-BTCA处理后丝绸PHRR和THR分别降低56%及54%, 同时发现PA-TiO₂-BTCA涂层具备一定的耐水洗性.

2.4.2 LBL技术制备PA阻燃涂层

LBL技术作为涂层领域应用最为广泛的技术, 同样也广泛应用于制备PA阻燃涂层. 其中, 通过LBL技术制备PA-CS阻燃涂层研究较多(详见2.1.2(1)小节).

除此之外, Pan等^[52]通过LBL技术将PEI、三聚氰胺以及PA沉积在纸张上, PEI、三聚氰胺及PA间具备的离子键力使其成功组装成阻燃涂层, 后将已涂覆完成的纸张浸入锌(Zn^{2+})溶液中, 以构建Zn配位的阻燃涂层. 研究结果显示, 与未涂覆纸张相比, P-8BL和P-8BL-Zn的PHRR分别降低31%和43%, THR降低41%和49%. 研究发现, Zn配位后可以为涂层提供耐水性以及二次复烤后的阻燃能力(即二次重复燃烧后阻燃性能)(图12), 这为持久性阻燃提供了一种新的方式. 此外, Jiang等^[53]也通过LBL技术制备一种3TL(阳离子聚硅氧烷/阴离子PA/阳离子聚硅氧烷)涂层并涂覆在涤纶表面, 研究表明, 涤纶在溶液中浸泡的时间越久, 阻燃性能越好. 与未涂覆涤纶相比, 浸泡20 min后涤纶PHRR降低65%, 洗涤45次后, 涂层中磷含量和极限氧指数均无明显下降, 为耐水洗性阻燃涂层提供了另一种途径.

2.4.3 溶胶-凝胶法制备PA阻燃涂层

溶胶-凝胶技术以高化学活性组分(如金属醇盐)为前驱体, 溶解在有机溶剂(如乙醇)混合物中, 并在催化剂的作用下, 进行水解、缩合化学反应聚合转化为凝胶^[54]. 溶胶-凝胶技术由于过程简单、效率高被广泛应用到阻燃涂层中. Ren等^[55]将PA和尿素作为氮-磷助剂加入到四乙氧基硅烷(TEOS)中制备阻燃溶胶(图13), 然后将溶胶涂覆在聚丙烯腈(PAN)织物上并凝胶化从而制备阻燃PAN织物. 研究结果表明, TEOS-PA-尿素涂层能赋予PAN织物自熄性能, 与未涂覆PAN织物相比, 处理后织物PHRR降低88%, LOI由18% (纯PAN织

物)提升至34.1%.

LBL技术与溶胶凝胶技术作为两种不同的制备工艺, 具备不同的优势, 可以将两种工艺进行结合制备阻燃涂层. Ren等^[56]在上述的研究基础上, 以溶胶-凝胶技术制备的二氧化硅基溶胶作为阳离子溶液, PA作为阴离子溶液, 通过溶胶-凝胶技术与LBL技术结合制备阻燃涂层. 研究表明, 与未涂覆织物相比, 10 BL织物的PHRR和THR分别降低66%和73%, LOI由18% (纯PAN)提升至33.2%. 此外, Wang等^[57]也通过溶胶-凝胶技术制备氮改性硅烷杂化物(SiN) (图14), 并通过LBL技术将SiN/PA沉积在棉织物上. 实验结果表明, 15 BL时能赋予织物自熄能力, 与未涂覆织物相比, 15 BL织物的PHRR和THR分别降低31%与38%. Chen等^[54]通过溶胶-凝胶技术以(3-三甲氧基硅丙基)二乙烯三胺(Tramo)为前驱体制备硅溶胶, 使用硅溶胶处理真丝织物后浸渍在PA溶液中, 干燥固化获得Tramo/PA涂覆真丝织物, 实验结果表明, 涂层能有效地提高织物的阻燃性能.

高磷含量是PA阻燃涂层的优势, 研究发现磷含量的增加对提高基材阻燃性能有较强的效果, Feng等^[58]通过合成一种高磷植酸胺(APA)生物基阻燃剂并涂覆于改性棉织物(cell-OH)上以提高棉织物阻燃性能(图15). 这为提升PA生物基涂层阻燃性能提供了另一种途径.

3 生物基功能性阻燃涂层

生物基阻燃材料因其优异的特性, 在涂层中的应

图12 (a) P-8BL和P-8BL-Zn水平燃烧实验的照片; (b) P-8BL和P-8BL-Zn的HRR曲线^[52] (网络版彩图)

Figure 12 (a) Horizontal burning test pictures of P-8BL and P-8BL-Zn; (b) HRR curves of P-8BL and P-8BL-Zn ^[52] (color online).

图 13 PA/尿素/TEOS 制备溶胶反应机理^[55] (网络版彩图)

Figure 13 Reaction mechanism of the sol prepared by PA/urea/TEOS [55] (color online).

图 14 (a) 氮改性硅烷杂化物的合成图; (b) LBL 制备 SiN/PA 涂层原理图^[57] (网络版彩图)

Figure 14 (a) Synthesis route of SiN; (b) the mechanism image to prepare SiN/PA coating by LBL technology [57] (color online).

用也日趋广泛, 由于人们对涂层性能要求越来越全面, 研究者研发制备涂层时所考虑的不仅仅是阻燃性能, 还会重视一些其他方面的性能, 包括疏水性、抗菌性以及自修复能力等。

3.1 疏水性

环境中的水分是影响涂层使用性能的关键因素,改善涂层的亲疏水性是阻燃涂层研究中的一个重要部

图 15 (a) APA的合成; (b) 棉纤维(cell-OH)与APA的结合原理^[58] (网络版彩图)

Figure 15 (a) Synthesis route of APA; (b) the combination principle of cotton fiber (cell-OH) and APA ^[58] (color online).

分. 具备疏水性能可以大大提高涂层的应用范围, 包括用于古建筑如故宫之类木材建筑的表面、航海、汽车等领域.

Leistner等^[59]将Mel与CS制备成混合溶液, 通过LBL技术将棉织物依次浸入上述混合阳离子溶液与六偏磷酸钠(PSP)阴离子溶液中, 结果表明, 与未涂覆织物相比, 15 BL CS-Mel/PSP织物可获得离火自熄能力, PHRR降低80%. 研究发现, 在制备涂层时, 可溶性的Mel和PSP形成不溶于水的阻燃成分(MMP), 使得织物具有良好的疏水性能. Cheng等^[60]以PA和TEOS为原料, 通过溶胶-凝胶技术制备涂层并涂覆在织物表面, 研究表明, 与未涂覆织物相比, pH=1.5时制备的溶胶(PA: 0.01 mol/TEOS: 0.1 mol)凝胶能赋予织物自熄能力, 使织物的PHRR降低了48%, 同时, 涂覆后的织物具有一定的疏水性. 这是因为当接触水时, 丝状表面上的亲水基团被改性溶胶的Si-O-Si链段所阻断. 为提高织物的疏水性, 他们在溶胶中分别加入三种硅烷偶联剂: 3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷(APDMS)、3-氯丙基三甲氧基硅烷(CPTS)和3-甲基丙基二甲氧基硅烷(MPTS), 并通过织物表面的粗糙度(R_q)表征疏水性(粗糙度越大, 疏水性能越好, 如图16所示). 结果表明, 硅烷偶联剂的加入能够改善织物的疏水性能, 这是因为硅烷偶联剂中的疏水链段能沉积在丝物表面, 赋予丝

物较低的表面能从而使得丝物具有疏水性能.

Liu等^[61]以阳离子PEI/Mel混合溶液及阴离子PA溶液为原料, 通过LBL技术制备阻燃棉织物涂层, 并将所制备涂层浸入聚二甲基硅氧烷(PDMS)的稀溶液中. 结果表明, 4 BL Mel-PEI/PA在垂直燃烧实验中自熄, 与未涂覆的棉织物相比, 4 BL Mel-PEI/PA处理的棉织物PHRR及THR分别降低58%和24%. 且PDMS的低表面能赋予织物疏水性能(图17). 研究结果表明, 4 BL Mel-PEI/PA/PDMS处理后棉织物的水接触角可达130°, 并且可以长期保持.

3.2 抗菌性

织物的抗菌性能是其应用时需要考虑的一个重要因素. 在医院、实验室等对抗菌要求较高的场所, 使织物同时具备抗菌性及阻燃性能是及其必要的.

Fang等^[62]通过LBL技术将阳离子海藻酸钾与环境友好抗菌的阴离子聚六亚甲基胍磷酸盐(PHMGP)涂覆在棉织物上. 研究表明, 涂层中海藻酸钾赋予织物阻燃性能, PHMGP赋予织物抗菌能力, 与未涂覆织物相比, 20 BL织物的PHRR降低了30%, 且涂层在5 min内100%消灭了大肠杆菌, 30 min内消灭了全部金黄色葡萄球菌. 在此基础上, Fang等^[63]采用由海藻酸钾改性制备的海藻酸钾-碳纳米管(CNT)与PHMGP制备涂层,

图 16 未处理织物(a), PA/TEOS溶胶处理织物(b), APDMS改性溶胶处理织物(c), CPTS改性溶胶处理织物(d), MPTS改性溶胶处理织物(e)的AFM图像^[60] (网络版彩图)

Figure 16 AFM images of untreated fabrics (a), PA/TEOS sol-treated fabrics (b), APDMS modified sol-treated fabrics (c), CPTS modified sol-treated fabrics (d) and MPTS modified sol-treated fabrics (e) [60] (color online).

涂层在棉织物表面生成的纳米网状结构能够赋予织物导电性能, 从而获得阻燃、抗菌、导电多功能涂层.

此外Fan等^[64]通过LBL技术制备4层(QL)涂层(聚丙烯酸酯乳液/香料乙醇/SiO₂/CS)并涂覆在棉织物上. 研究表明, 涂层表现出长期抗菌性能、持续芳香释放行为以及良好的耐磨性.

3.3 自修复及其他性能

除抗菌、超疏水之外, 研究者为提高涂层使用寿命研制自修复阻燃涂层. 如Xuan等^[65]利用羧甲基-环糊精(β -CD)与金刚烷胺(AD)间的主客体作用, 制备自修复阻燃涂层, 将 β -CD与PEI、APP结合制备APP-co-PEI- β -CD, AD与PAA结合制备PAA-AD, 然后通过LBL技术制备APP-co-PEI- β -CD/PAA-AD涂层. 研究表

明, 15 BL涂层破损时能在很短时间内完全修复(图18). 且涂覆后织物燃烧时会形成膨胀碳层, 保护下层织物不受损伤, 利用这种方法制备的自修复膨胀型阻燃涂层也为阻燃涂层提供了一种新的研究方向. 自修复涂层可大大提高涂层的使用寿命, 可应用于高层建筑外墙、手机外壳、汽车等领域.

此外, Laufer等^[66]通过阳离子CS与阴离子纳米MMT在PU上制备能够隔绝氧气的阻燃涂层, 沉积的涂层所构建的纳米砖墙膜能保护基材不被氧气氧化, 这为食品包装提供了一个新的解决方案.

4 总结

随着人们对阻燃材料要求的日益提高, 阻燃涂层

图 17 未处理织物(un-treated cotton), 4 BL 4Mel-PEI/PA处理织物(cotton-4 BL)及4 BL Mel-PEI/PA/PDMS处理织物(cotton-4 BL-PDMS)水接触角的曲线图^[61] (网络版彩图)

Figure 17 The water contact angle curves of untreated fabrics (un-treated cotton), 4 BL 4Mel-PEI/PA (cotton-4BL) treated fabrics and 4 BL Mel-PEI/PA/PDMS (cotton-4 BL-PDMS) treated fabric ^[61] (color online).

的发展必定是趋向于多功能化、绿色、环保、经济等方向。目前,生物基阻燃材料在涂层中应用尚处于起步阶段,CS使用最为广泛,并且其与不同物质进行复配制备的阻燃涂层种类也比较丰富,良好的性能也说明

图 18 15 BL织物显微镜下的自修复过程^[65] (网络版彩图)

Figure 18 Self-healing process of 15 BL fabric under the microscope ^[65] (color online).

了生物基阻燃涂层的优势,相比之下,淀粉、DNA以及植酸还需研究者进一步探索。未来生物基阻燃涂层的发展会倾向于以下三方面。(1) 复配生物基阻燃涂层。与各种不同材料复配制备阻燃涂层,包括全生物基以及非全生物基涂层。(2) 改性生物基阻燃涂层。通过对生物基材料进行改性,适用于各种不同要求基材上如次磷酸改性壳聚糖、氧化淀粉以及高磷植酸胺等。(3) 多功能生物基阻燃涂层。生物基材料功能多向化,制备多功能复合及特殊功能阻燃涂层应用于各种不同条件要求。

参考文献

- Wu S. *Modern Chem Ind*, 2012, 10: 1054–1058 (in Chinese) [吴爽. 当代化工, 2012, 10: 1054–1058]
- Sun K, Xu Z, Zhang H. *Green Technol*, 2018, 18: 217–219 (in Chinese) [孙珂, 徐子涵, 张贺. 绿色科技, 2018, 18: 217–219]
- Wang J, Zhong Z. *Chem Ind Manage*, 2018, 4: 65–67 (in Chinese) [王俊婷, 钟志梅. 化工管理, 2018, 4: 65–67]
- Yang JC, Cao ZJ, Wang YZ, Schiraldi DA. *Polymer*, 2015, 66: 86–93
- Fang F, Zhang X, Meng Y, Gu Z, Bao C, Ding X, Li S, Chen X, Tian X. *Surf Coatings Tech*, 2015, 262: 9–14
- Carosio F, Alongi J, Malucelli G. *Carbohydr Polym*, 2012, 88: 1460–1469
- Deng SB, Liao W, Yang JC, Cao ZJ, Wang YZ. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 7239–7248
- Shi XH, Chen L, Liu BW, Long JW, Xu YJ, Wang YZ. *Chin J Polym Sci*, 2018, 36: 1375–1384
- Liu X, Qin S, Li H, Sun J, Gu X, Zhang S, Grunlan JC. *Macromol Mater Eng*, 2018, 304: 1800531
- Holder KM, Huff ME, Cosio MN, Grunlan JC. *J Mater Sci*, 2015, 50: 2451–2458
- Alongi J, Carosio F, Malucelli G. *Cellulose*, 2012, 19: 1041–1050
- Carosio F, Alongi J. *RSC Adv*, 2015, 5: 71482–71490
- Pan H, Wang W, Pan Y, Zeng W, Zhan J, Song L, Hu Y, Liew KM. *Cellulose*, 2015, 22: 911–923
- Carosio F, Ghanadpour M, Alongi J, Wågberg L. *Carbohydr Polym*, 2018, 202: 479–487
- Maddalena L, Carosio F, Gomez J, Saracco G, Fina A. *Polym Degrad Stab*, 2018, 152: 1–9
- Lazar S, Carosio F, Davesne AL, Jimenez M, Bourbigot S, Grunlan J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 31686–31696
- Kundu CK, Wang X, Song L, Hu Y. *Prog Org Coatings*, 2018, 121: 173–181
- Laufer G, Kirkland C, Morgan AB, Grunlan JC. *Biomacromolecules*, 2012, 13: 2843–2848
- Kundu C K, Wang W, Zhou S, Wang X, Sheng H, Pan Y, Song L, Hu Y. *Carbohydr Polym*, 2017, 166: 131–138
- Pan Y, Zhao H. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135: 46583

- 21 Liu Y, Wang QQ, Jiang ZM, Zhang CJ, Li ZF, Chen HQ, Zhu P. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2018, 135: 289–298
- 22 Pan Y, Zhan J, Pan H, Wang W, Tang G, Song L, Hu Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 1431–1438
- 23 Pan H, Song L, Ma L, Pan Y, Liew KM, Hu Y. *Cellulose*, 2014, 21: 2995–3006
- 24 Pan H, Wang W, Pan Y, Song L, Hu Y, Liew KM. *Carbohydr Polym*, 2015, 115: 516–524
- 25 Liu L, Pan Y, Wang Z, Hou Y, Gui Z, Hu Y. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 9429–9436
- 26 Pan Y, Liu L, Zhang Y, Song L, Hu Y, Jiang S, Zhao H. *Carbohydr Polym*, 2019, 206: 396–402
- 27 Cain AA, Plummer MGB, Murray SE, Bolling L, Regev O, Grunlan JC. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 17609–17617
- 28 Laufer G, Kirkland C, Morgan AB, Grunlan JC. *ACS Macro Lett*, 2013, 2: 361–365
- 29 Liu J, Xiao C. *Int J Biol Macromolecules*, 2018, 119: 1083–1089
- 30 Davis R, Li YC, Gervasio M, Luu J, Kim YS. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 6082–6092
- 31 Liu X, Yu L, Xie F, Li M, Chen L, Li X. *Starch-Stärke*, 2010, 62: 139–146
- 32 Joseph P, Bakirtzis D, Richard Q, Brulfert R. *Mater Today-Proc*, 2017, 4: 5282–5289
- 33 Carosio F, Fontaine G, Alongi J, Bourbigot S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 12158–12167
- 34 Battegazzore D, Alongi J, Fontaine G, Frache A, Bourbigot S, Malucelli G. *RSC Adv*, 2015, 5: 39424–39432
- 35 Tsuyumoto I, Miura Y, Nirei M, Ikurumi S, Kumagai T. *J Mater Sci*, 2011, 46: 5371–5377
- 36 Choi K, Seo S, Kwon H, Kim D, Park YT. *J Mater Sci*, 2018, 53: 11433–11443
- 37 Zhang C, Milhorn A, Haile M, Mai G, Grunlan JC. *Green Mater*, 2017, 5: 182–186
- 38 Gorshenev VN, Bibikov SB. *Glass Phys Chem*, 2009, 35: 112–120
- 39 Alongi J, Di Blasio A, Milnes J, Malucelli G, Bourbigot S, Kandola B, Camino G. *Polym Degrad Stab*, 2015, 113: 110–118
- 40 Alongi J, Carletto RA, Di Blasio A, Cuttica F, Carosio F, Bosco F, Malucelli G. *Carbohydr Polym*, 2013, 96: 296–304
- 41 Alongi J, Blasio AD, Cuttica F, Carosio F, Malucelli G. *Eur Polym J*, 2014, 51: 112–119
- 42 Alongi J, Milnes J, Malucelli G, Bourbigot S, Kandola B. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2014, 108: 212–221
- 43 Bosco F, Casale A, Mollea C, Terlizzi ME, Gribaudo G, Alongi J, Malucelli G. *Surf Coatings Tech*, 2015, 272: 86–95
- 44 Alongi J, Cuttica F, Carosio F. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 3544–3551
- 45 Carosio F, Di Blasio A, Alongi J, Malucelli G. *Polymer*, 2013, 54: 5148–5153
- 46 Carosio F, Cuttica F, Di Blasio A, Alongi J, Malucelli G. *Polym Degrad Stab*, 2015, 113: 189–196
- 47 Malucelli G, Barbalini M. *Prog Org Coatings*, 2019, 127: 330–337
- 48 Canan C, Cruz FTL, Delarozza F, Casagrande R, Sarmento CPM, Shimokomaki M, Ida EI. *J Food Compos Anal*, 2011, 24: 1057–1063
- 49 Cheng XW, Guan JP, Chen G, Yang XH, Tang RC. *Polymers*, 2016, 8: 122
- 50 Cheng XW, Guan JP, Tang RC, Liu KQ. *J Cleaner Prod*, 2016, 124: 114–119
- 51 Cheng XW, Guan JP, Yang XH, Tang RC. *Prog Org Coatings*, 2017, 112: 18–26
- 52 Pan Y, Liu L, Zhao H. *Cellulose*, 2018, 25: 5309–5321
- 53 Jiang Z, Wang C, Fang S, Ji P, Wang H, Ji C. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135: 46414
- 54 Chen YB, Liu C, Zhang SL, Chen GQ, Xing TL. *Therm sci*, 2018, 22: 1665–1671
- 55 Ren Y, Zhang Y, Gu Y, Zeng Q. *Prog Org Coatings*, 2017, 112: 225–233
- 56 Ren Y, Huo T, Qin Y, Liu X. *Materials*, 2018, 11: 483
- 57 Wang X, Romero MQ, Zhang XQ, Wang R, Wang DY. *RSC Adv*, 2015, 5: 10647–10655
- 58 Feng Y, Zhou Y, Li D, He S, Zhang F, Zhang G. *Carbohydr Polym*, 2017, 175: 636–644
- 59 Leistner M, Abu-Odeh AA, Rohmer SC, Grunlan JC. *Carbohydr Polym*, 2015, 130: 227–232
- 60 Cheng XW, Liang CX, Guan JP, Yang XH, Tang RC. *Appl Surf Sci*, 2018, 427: 69–80
- 61 Liu L, Huang Z, Pan Y, Wang X, Song L, Hu Y. *Cellulose*, 2018, 25: 4791–4803
- 62 Fang F, Chen X, Zhang X, Cheng C, Xiao D, Meng Y, Ding X, Zhang H, Tian X. *Prog Org Coatings*, 2016, 90: 258–266
- 63 Chen X, Fang F, Zhang X, Ding X, Wang Y, Chen L, Tian X. *RSC Adv*, 2016, 6: 27669–27676
- 64 Fan Q, Ma J, Xu Q, An W, Qiu R. *Prog Org Coatings*, 2018, 125: 215–221
- 65 Xuan H, Ren J, Wang X, Zhang J, Ge L. *Compos Sci Tech*, 2017, 145: 15–23
- 66 Laufer G, Kirkland C, Cain AA, Grunlan JC. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 1643–1649

Research progress of bio-based polymer flame retardant coating

Xingde Wu¹, Yajun Chen^{1,2*}

¹ School of Materials Science and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

² Beijing Key Laboratory of Quality Evaluation Technology for Hygiene and Safety of Plastics, Beijing 100048, China

*Corresponding author (email: chenyajun@th.btbu.edu.cn)

Abstract: Bio-based polymers have been applied to packaging, automobiles, electronic appliances and other fields because of their green, environmental-friendly, renewable and biodegradable properties. Some bio-based polymers (such as chitosan, starch, etc.) are gradually used in the flame retardant field due to their good char-forming abilities. These bio-based polymers are mainly introduced into the material by adding and coating methods to give the material good flame retardant properties. In this paper, the research progress of flame retardant coatings made of bio-based polymer materials such as chitosan, starch, DNA and phytic acid, including the composition, coating mode and flame retardant effect of each coating, is reviewed. Moreover, several bio-based functional flame retardant coatings are briefly introduced. Finally, the development trend of bio-based flame retardant coating is prospected.

Keywords: bio-based, flame retardant coating, chitosan, DNA, phytic acid, starch

doi: [10.1360/SSC-2019-0055](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0055)