北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

壳聚糖/明胶/植酸复合阻燃涂料的制备及性能

曾令顺 李承禹 雒翠梅 徐文妍 母军

Preparation and properties of chitosan/gelatin/phytic acid composite flame retardant coatings

Zeng Lingshun, Li Chengyu, Luo Cuimei, Xu Wenyan, Mu Jun

引用本文:
曾令顺, 李承禹, 雒翠梅, 徐文妍, 母军. 壳聚糖/明胶/植酸复合阻燃涂料的制备及性能[J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(7):112–122. doi: 10.12171/j.1000–1522.20240151
Zeng Lingshun, Li Chengyu, Luo Cuimei, Xu Wenyan, Mu Jun. Preparation and properties of chitosan/gelatin/phytic acid composite flame retardant coatings[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(7):112–122. doi: 10.12171/j.1000–1522.20240151

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240151

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

植酸三聚氰胺处理木材阻燃性能研究
Flame retardant properties of phytic acid and melamine treated wood
北京林业大学学报, 2020, 42(4): 155–161. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20190406

MIL–100(Fe)处理杨木的阻燃性能研究
Flame retardant properties of MIL–100 (Fe) treated poplar wood
北京林业大学学报, 2024, 46(1): 152–162. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20230225

MFAPP制备阻燃浸渍纸及其在饰面高密度纤维板中的应用
Preparation of flame retardant impregnated paper by MFAPP and its application on veneered high–density fiberboard
北京林业大学学报, 2023, 45(12): 134–148. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20230196

植酸改性木粉制备及其吸附性能研究
Preparation and adsorption property of phytic acid modified wood flour
北京林业大学学报, 2022, 44(2): 131–140. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20210273

复合硅改性热处理杨木的制备及性能
Preparation and properties of heat–treated poplar wood modified with composite silicon modifier
北京林业大学学报, 2021, 43(1): 136–143. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20200266

砂光处理对芦苇刨花板粉末涂饰性能的影响
Preliminary study of epoxy/polyester powder coating applied to reed–based particle board
北京林业大学学报, 2022, 44(9): 137–145. https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20220211

DOI:10.12171/j.1000−1522.20240151

壳聚糖/明胶/植酸复合阻燃涂料的制备及性能

曾令顺 李承禹 雒翠梅 徐文妍 母 军
（木质材料科学与应用教育部重点实验室，北京林业大学材料科学与技术学院，北京 100083）

摘要:【目的】为提高木材的阻燃性能，扩展生物基阻燃材料在木材中的应用，制备壳聚糖/明胶/植酸全生物基可膨胀复合阻燃涂料，并且探索其在木材上的应用性能。**【方法】**以壳聚糖和明胶为成膜物质，水为溶剂，按照壳聚糖、明胶和植酸质量比 3∶2∶(0～1.5)制备可膨胀复合阻燃涂料；将其涂覆于木材表面后制备木材的阻燃涂层(CGP*x*)。利用扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱观察涂层的形貌结构以及元素分布；使用铅笔硬度仪和附着力检测评估涂层的硬度以及附着力；采用热重测试、可燃耐火测试和锥形量热测试综合评估处理材的热稳定性和阻燃性能；最后采用扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱分析残炭的形貌结构和元素分布，并分析阻燃机理。**【结果】**CGP*x* 在木材上表现出优良的附着力和硬度，其中 CGP1.5 组附着力等级达到 1 级，铅笔硬度达到 7H。CGP*x* 木材表现出优良的热稳定性，其中 CGP1.5 组残炭率达到 44.2%。在可燃耐火测试中，CGP*x* 木材表现出优异的耐火性能。在锥形量热测试中，CGP1.5 组热释放速率峰值下降了 34.3%，速率峰值出现时间推迟至 284 s，总热释放量下降了 15.5%，CO 和 CO_2 释放速率也有所降低，同时火灾指数为 0.189，火焰增长指数为 0.708。木材的阻燃性能得到增强。**【结论】**使用全生物基阻燃涂料涂覆木材的处理方法，有效提高了木材的热稳定性与阻燃性能，丰富了绿色可持续的木材阻燃体系。

关键词：阻燃；涂料；壳聚糖；明胶；植酸；生物基阻燃涂料；速生杨木
中图分类号：[S781.73]；[TU56+1.66] **文献标志码：**A **文章编号：**1000−1522(2024)07−0112−11
引文格式：曾令顺，李承禹，雒翠梅，等. 壳聚糖/明胶/植酸复合阻燃涂料的制备及性能［J］. 北京林业大学学报，2024，46(7)：112−122. Zeng Lingshun, Li Chengyu, Luo Cuimei, et al. Preparation and properties of chitosan/gelatin/phytic acid composite flame retardant coatings［J］. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(7): 112−122.

Preparation and properties of chitosan/gelatin/phytic acid composite flame retardant coatings

Zeng Lingshun Li Chengyu Luo Cuimei Xu Wenyan Mu Jun
(Key Laboratory of Wooden Material Science and Application of Ministry of Education, School of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: ［**Objective**］ In order to improve the flame retardant properties of wood, and extend the application of bio-based flame retardant materials in wood, we prepared expandable composite flame retardant coatings using all-bio-based materials (chitosan/gelatin/phytic acid), and explored the properties in the wood application. ［**Method**］ The composite intumescent flame-retardant coating (CGP*x*) was prepared by chitosan/gelatin as the film-forming substance and water as the solvent, and was prepared according to the mass ratio of chitosan, gelatin, phytic acid of 3∶2∶(0−1.5). The flame-retardant coating layer of wood was prepared by coating it on the wood surface. Scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy were used to analyze the morphology and elemental distribution of the coating layer. A pencil hardness tester and an adhesion test were used to evaluate the hardness and adhesion of the coating layer. Scanning electron microscopy, thermogravimetric test, combustible fire test, and cone calorimetry test

收稿日期: 2024−05−15 **修回日期:** 2024−07−02
基金项目: 国家自然科学基金项目(31971589)。
第一作者: 曾令顺。主要研究方向：木材阻燃。Email：zenglingshun0815@bjfu.edu.cn 地址：100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。
责任作者: 母军，博士，教授。主要研究方向：木质生生物质材料利用。Email：mujun@bjfu.edu.cn 地址：同上。
本刊网址: http://j.bjfu.edu.cn；http://journal.bjfu.edu.cn

were used to comprehensively evaluate the thermal stability, flame retardancy of the treated wood. Finally, scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy were used to analyze the morphology and elemental distribution of the residual charcoal and to analyze the flame retardant mechanism. [**Result**] CGP*x* showed excellent adhesion and hardness on wood, with the CGP1.5 group achieving an adhesion rating of Class 1 and a pencil hardness of 7H. CGP*x* wood showed excellent thermal stability, with the CGP1.5 group achieving a residual charcoal rate of 44.2%. CGP*x* wood showed excellent flame resistance in fire and combustion tests. In the cone calorimetry test, the peak heat release rate of the CGP1.5 group was reduced by 34.3%, the time of the peak rate was delayed to 284 s, the total heat release was reduced by 15.5%, the CO and CO_2 release rates were also reduced, the fire index was 0.189 and the flame growth index was 0.708. The flame retardancy of the treated wood was enhanced. [**Conclusion**] The treatment coated wood with all-biobased flame-retardant coatings, can effectively improve the thermal stability and flame-retardant properties of wood, and enrich the green and sustainable flame retardant system of wood.

Key words: flame resistance; coated material; chitosan; gelatin; phytic acid; biobased flame retardant coating; fast-growing poplar wood

木材是一种由纤维素、半纤维素和木质素构成的复杂多孔性天然有机材料。相比于钢材、混凝土等无机建筑材料，木材具有可再生、强重比高、独特的纹理等特点，被广泛应用于建筑、家具、造纸、室内外装饰等领域。然而，木材极易燃烧，其可燃性会导致火灾蔓延，给人们的日常生活和建筑消防带来了很大的安全隐患，因此必须对木材进行阻燃处理。目前常用的木材阻燃处理技术包括表面涂覆法[1]和浸渍法[2]。相对于浸渍法而言，涂覆法更加简单便捷、造价成本较低、防火效果较强，同时能够有效保证基材自身的物理力学性能。随着世界防火安全标准的提高以及人们对绿色环保的高度重视，人们对木材用阻燃剂提出了更高和更全面的要求。目前使用的阻燃涂层原料多为不可再生的无机材料，常用的溴化阻燃剂及其替代品有机磷阻燃剂因环境污染问题，今后将被逐步取代[3]。生物基阻燃剂的原材料具有无毒、来源广和可再生等优点，被认为是代替传统阻燃剂的最佳选择。因此，开发、利用木材用全生物基阻燃剂具有重要的研究意义。

壳聚糖（chitosan，CS）是由甲壳素部分或完全脱乙酰形成的，是世界上最丰富的生物材料之一。由于其可再生性、低毒性和高生物相容性等特点，近年来在阻燃领域受到了广泛的关注[4]。Cho 等[5]制备了两种壳聚糖阻燃涂料用于木材阻燃，大幅度降低了木材总热释放速率和峰值热释放速率。Li 等[6]将壳聚糖−SiO_2 涂料涂覆于木材表面，制备的阻燃木材具有良好的阻燃性能，同时还具有较高的残炭率（58%）。较强的分子内和分子间氢键作用以及结晶度不高导致了 CS 膜的脆性较大[7]，这在一定程度上限制了壳聚糖在阻燃领域的广泛应用。明胶（gelatine，GEL）是一种蛋白质，具有良好的机械性能、紫外线和氧气阻隔性能，因此被广泛应用于塑料薄膜的制作。此外，CS 和 GEL 通过共混的共聚物可以提高 CS 的稳定性和力学性能[8]。且两者的复配也可以提高涂层的成膜性能，其在木材等材料表面燃烧时会形成厚且稳定的炭层，炭层既可以作为热绝缘体，也可以作为隔绝氧的物理屏障。植酸（phytic acid，PA）是一种绿色和可再生的生物质材料，广泛存在于许多植物组织中（如豆类、谷物和油籽）[9]。由于其可再生性以及 28% 的高磷含量（质量分数），PA 已被应用于木材阻燃领域。Wang 等[10]仅将 PA 浸渍到脱木素木材中就使木材达到了极佳的阻燃性能，Yue 等[11]将不同含量的 PA 和 ZnO 浸渍到脱木素木材中制备了阻燃木材，研究表明 PA 的引入可以显著提高木材阻燃性能。这些研究均表明 PA 的加入可以显著提高木材阻燃性能。Song 等[12]使用植酸铵固化三聚氰胺脲醛树脂制备木材表面阻燃涂料，结果证明植酸铵促进了涂层表面炭层的形成，提升了木材的阻燃性能。此外，PA 还被广泛用于改善棉织物[13]、聚氨酯[14]、聚丙烯[15]等物质的阻燃性能。PA 通常需结合有机树脂和无机材料等才能应用于基材阻燃，这使其应用受到制备工艺和环境保护条件的限制。基于上述分析，本研究尝试将 CS、GEL 和 PA 通过简单快速的共混法制备成含有 P、N 元素的绿色全生物基阻燃涂料，以期提高木材的阻燃性能。

本研究以绿色可降解的 CS 和 PA 为成膜物质，水为溶剂，以不同 PA 的添加比例制备全生物基的

可膨胀复合阻燃涂料;考察不同 PA 含量对涂料阻燃性能的影响,解析木材表面涂层的阻燃机理,为木材绿色阻燃涂料的开发提供新途径以及相应的理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 材 料

速生杨木(*Populus* spp.)产地为河南省,气干材,含水率约为 12%,所选试样无明显缺陷。壳聚糖(黏度 200 ~ 400 mPa·S),脱乙酰度 90%,购于上海迈凯尔生化科技有限公司。明胶为分析纯,购于天津市登峰化学试剂厂。PA(质量分数 70% 水溶液)和亚磷酸(H_3PO_3,纯度 99%)均为分析纯,购于上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 壳聚糖/明胶/植酸阻燃涂料的制备

将 3 g CS 加入 80 mL 去离子水中,磁力搅拌至 CS 充分分散到溶剂后加入 1 mol/L 的 H_3PO_3 溶液 20 mL,充分搅拌直到 CS 完全溶解。静置 1 h 后将 CS 混合溶液放入水浴锅中,在 60 ℃ 下加入 2 g GEL(CS 和 PA 的质量比为 2∶3),磁力搅拌至 GEL 完全溶解,获得淡黄色的 CS/GEL 溶液。在室温下冷却 1 h 后缓慢滴加 10 g 不同质量分数(5%、10%、15%)的 PA 水溶液,并不停搅拌制备得到 CS/GEL/PA 溶液。根据不同物质的质量比,制得的溶液分别命名为 CGP0.5、CGP1.0、CGP1.5,其中 CGP0.5 表示 CS、GEL、PA 的质量比为 3∶2∶0.5。以不加入 PA 的 CGP0 作为对照组。

1.3 壳聚糖/明胶/植酸阻燃处理材的制备

使用五号尼龙板刷将配制好的 CGP*x*(*x* 为 0、0.5、1.0、1.5)涂料均匀涂覆在木材样品表面,涂覆量为 0.02 g/cm^2。涂覆样品放入 60 ℃ 的烘箱中干燥至质量恒定。

1.4 壳聚糖/明胶/植酸阻燃涂层的性能表征

1.4.1 微观形貌和化学结构表征

使用扫描电子显微镜(Regulus 8 100 型,SEM-EDS)观察样品的微观形貌并对其进行能谱扫描,测试前先将试样切成小块后干燥,然后进行喷金处理。

使用傅里叶红外光谱仪(Nicolet-6700 型,FTIR)采集不同样品的红外光谱谱图,采集扫描范围为 600 ~ 4 000 cm^{-1},分辨率为 4 cm^{-1},扫描次数为 32 次。测试前将试样通过粉碎机(QE-50 型)粉碎至 100 目。

1.4.2 附着力和硬度测试

依据 GB/T 4893.4—2023《家具表面漆膜理化性能试验 第 4 部分:附着力交叉切割测定法》对阻燃涂层的附着力进行测试。依据 GB/T 6739—2022《色漆和清漆 铅笔法测定漆膜硬度》,通过铅笔硬度测试仪(QHQ-A 型)测试阻燃涂层的铅笔硬度。

1.5 壳聚糖/明胶/植酸阻燃处理材的阻燃性能检测

1.5.1 热稳定性测试

对涂覆涂层后的阻燃木材样品进行切割粉碎得到粉末样品(100 目)。取 5 ~ 6 mg 试样放置于坩埚内进行热重分析(TG209F3 型)。测试条件:N_2 气氛,气体流量 40 mL/min,升温速率 20 ℃/min,升温区间 35 ~ 800 ℃。

1.5.2 耐火性测试

使用自行搭建的丁烷喷枪燃烧装置测试样品的耐火性。样品尺寸为 50 mm(轴向)× 50 mm(弦向)× 3 mm(径向),控制丁烷喷枪的阀门,使得可见火焰总长度为 6 cm,火焰根部距样品为 5 cm,将样品直接暴露于丁烷喷枪火焰下 10 s 进行定性评估,并使用数码相机记录燃烧过程。

1.5.3 燃烧测试

燃烧测试通过自行搭建的丁烷喷枪燃烧装置进行。将木材样品垂直暴露于丁烷喷枪的外部火焰,火焰长度为 3 cm,记录燃烧状态和烧毁长度来观察阻燃性能,样品尺寸为 130 mm(轴向)× 10 mm(弦向)× 3 mm(径向)。

1.5.4 锥形量热测试

依据 ISO5660-1《建筑材料热释放速率与烟产生速率实验方法》,使用锥形量热仪(FTT0007 型)进行测试,测试辐射标准为 50 kw/m^2,对应真实火灾下的 782 ℃,样品规格为 100 mm(轴向)× 100 mm(弦向)× 10 mm(径向)的杨木板,测试时间为 600 s,每组试验重复 3 次。测试参数包括点燃时间、热释放速率、热释放总量、总烟雾产量以及 CO 和 CO_2 的产生速率。

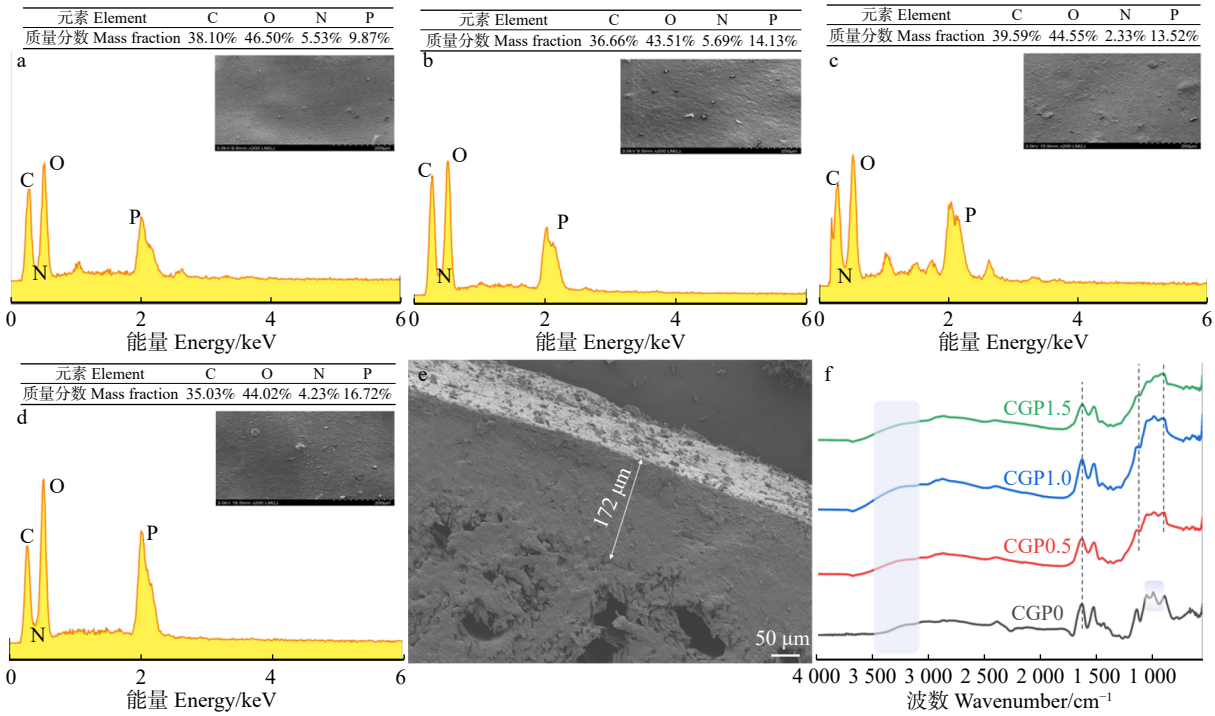
1.6 残炭分析

使用扫描电子显微镜(Regulus 8100 型)观察样品残炭的微观形貌,并使用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet-6700 型)对其化学结构进行分析,具体方法参考 1.4.1。

2 结果与分析

2.1 壳聚糖/明胶/植酸阻燃涂层的表面形态和结构

图 1a ~ e 显示:涂层表面致密、厚实且分布均匀,木材的纤维结构特征无法显现。这说明阻燃涂层成功构建在木材的表面,且适量 PA 的加入对涂层的均匀性无影响。图 1e 显示:CG5P1.5 涂层的厚度约为 172 μm,比燃烧后的膨胀炭层薄得多。同时 EDS 的结果表明:随着 PA 含量的增加,相比于



a. CGP0 SEM-EDS; b. CGP0.5 SEM-EDS; c. CGP1.0 SEM-EDS; d. CGP1.5 SEM-EDS; e. CGP1.5 SEM; f. FTIR

图 1　壳聚糖/明胶/植酸阻燃涂层的元素分析、微观形貌以及红外光谱图

Fig. 1　Elemental analysis, microscopic morphology and FTIR of chitosan/gelatin/phytic acid flame retardant layers

CGP0 中 9.87% 的 P 元素，CGP1.5 的表面 P 元素增加至 16.72%。以上结果说明涂层在木材表面的附着十分均匀且成功负载了 P 元素。

图 1f 显示：未添加 PA 的 CGP0 有较多的官能团吸收峰，其中 3 200 ~ 3 400 cm^{-1} 的宽峰代表 CS 和 GEL 中羟基（—OH）和 N—H 的伸缩振动[16]，1 650 cm^{-1} 的峰为 C═O 的平面振动[17]，980 ~ 1 200 cm^{-1} 的宽峰为 C—O—C 的不对称拉伸振动[18]。加入 PA 后，以上 3 处特征峰变宽、变弱，这是因为 CS 的羟基和 N—H 基团、GEL 中的 N—H 基团与 PA 中的 P—O 基团相互作用形成了氢键网络结构，得到了更加稳定的 CS/GEL/PA 涂层。对比加入 PA 前后的涂层红外光谱，研究发现：两者的吸收峰相似度极高，但是加入 PA 后的涂层出现了一些新的吸收峰，它们分别是 1 234 cm^{-1} 处 PA 的 P═O 基团[19]、866 cm^{-1} 处 PA 的 P—O—C 基团[20]。以上分析结果表明 PA 充分均匀地分布在涂层中。

2.2　壳聚糖/明胶/植酸阻燃涂层附着力和铅笔硬度

表 1 显示：CGP0 涂层附着力等级为 2 级（5% < 涂层脱落面积 < 15%），铅笔硬度为 3H；加入 PA 后，涂层显示出更加优异的结构完整性，CGP1.5 的铅笔硬度和附着力等级分别为 7H 和 1 级（涂层脱落面积 < 5%）。成膜物质 GEL 和 CS 含有较多的羟基，它们与木材表面的羟基通过氢键结合，提升了附着力；同时随着 PA 和 CS 之间的交联，涂层具备更加紧密的结构，硬度随之提高[21]。

表 1　壳聚糖/明胶/植酸阻燃涂层的附着力和铅笔硬度

Tab. 1　Adhesion and pencil hardness of chitosan/gelatin/phytic acid flame retardant layers

试样 Sample	附着力等级 Adhesion level	铅笔硬度 Pencil hardness
CGP0	2	3H
CGP0.5	1	6H
CGP1.0	1	6H
CGP1.5	1	7H

2.3　壳聚糖/明胶/植酸阻燃处理材的热稳定性

热重曲线（图 2a）显示各样品热解可分为 3 个阶段：在第一阶段（35 ~ 230 ℃），样品表面水分干燥，样品表面预分解，热解速率较慢；第二阶段（230 ~ 400 ℃）为主要降解阶段，热解速度和质量损失速率快，形成残炭并产生大量可燃气体[22]；第三阶段（400 ~ 800 ℃）热解逐渐结束，热解速度趋于平缓，其中未处理材的残炭量达 22.6%。在热解的第一阶段，阻燃处理材的质量损失 5% 的温度（$T_{5\%}$）和质量损失 10% 的温度（$T_{10\%}$）低于未处理材（表 2），这是因为表面涂层以及涂层中水分的挥发。在热解第二阶段，相比未处理材，处理材的热解速率明显降低，且表现出两个最大热降解速率峰（图 2b）。涂层中 CS、GEL 和 PA 受热降解，形成的降解产物在炭化的状态下形成了交联结构，在后续的燃烧中可以隔绝氧气和热量，达到保护底层基材的效果。因此，阻燃处理材的两个热降解峰明显低于未处理材。随着 PA 量的

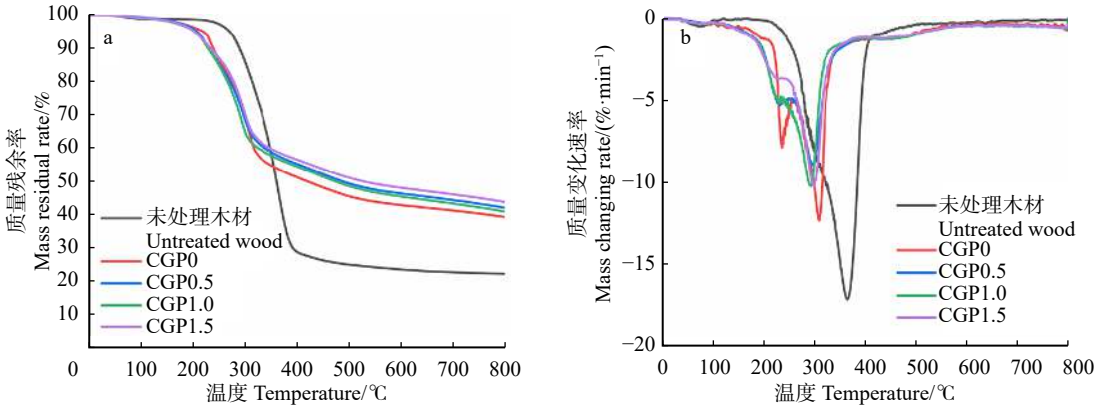


图 2 未处理材和壳聚糖/明胶/植酸阻燃处理材的 TG(a)和 DTG(b)曲线

Fig. 2 TG (a) and DTG (b) curves of untreated wood and wood treated with chitosan/gelatin/phytic acid flame retardant coatings

表 2 未处理材和壳聚糖/明胶/植酸阻燃处理材的热分解数据

Tab. 2 Data of thermal decomposition of untreated wood and wood treated with chitosan/gelatin/phytic acid flame retardant coatings

试样 Sample	$T_{5\%}$/℃	$T_{10\%}$/℃	T_{max}/℃	800 ℃残炭率 Residual carbon rate at 800 ℃/%
未处理材 Untreated wood	269.3	288.1	363.3	22.6
CGP0	218.9	237.7	305.2	39.7
CGP0.5	207.0	229.6	291.2	42.4
CGP1.0	202.7	228.1	290.7	41.3
CGP1.5	201.7	232.9	293.7	44.2

注：$T_{5\%}$、$T_{10\%}$、T_{max}分别为样品质量损失5%、质量损失10%、质量损失速率最大时的温度。Notes: $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, T_{max} represent the temperature when mass loss is 5% and 10%, as well as the maximum mass loss rate of the sample, respectively.

增加，相较于未加入 PA 的涂层，阻燃样品的最大质量损失速率明显降低(图 2b)，残炭率显著提高(表 2)。CGP1.5 的残炭率最大，达到 44.2%，均高于未处理材的 22.6%、CGP0 的 39.7%、CGP0.5 的 42.4%以及 CGP1.0 的 41.3%(表 2)。在壳聚糖/明胶/植酸复合膨胀型阻燃涂层中，CS 和 GEL 在受热时分解出大量的难燃气体，稀释易燃气体和氧气，从而达到阻燃的效果。在 CS 和 GEL 受热分解时，PA 分解生成酸性催化剂物质，促使 CS 和 GEL 脱氢成炭，促进炭层形成，同时产生的酸性黏稠物质覆盖在炭层表面起到阻止热量传递的作用，增加了热量在炭层中的消耗，从而提高了木材的热稳定性。综上，壳聚糖/明胶/植酸涂料涂覆于木材表面有利于木材热稳定性的提升，以及受热时表面炭层的生成。

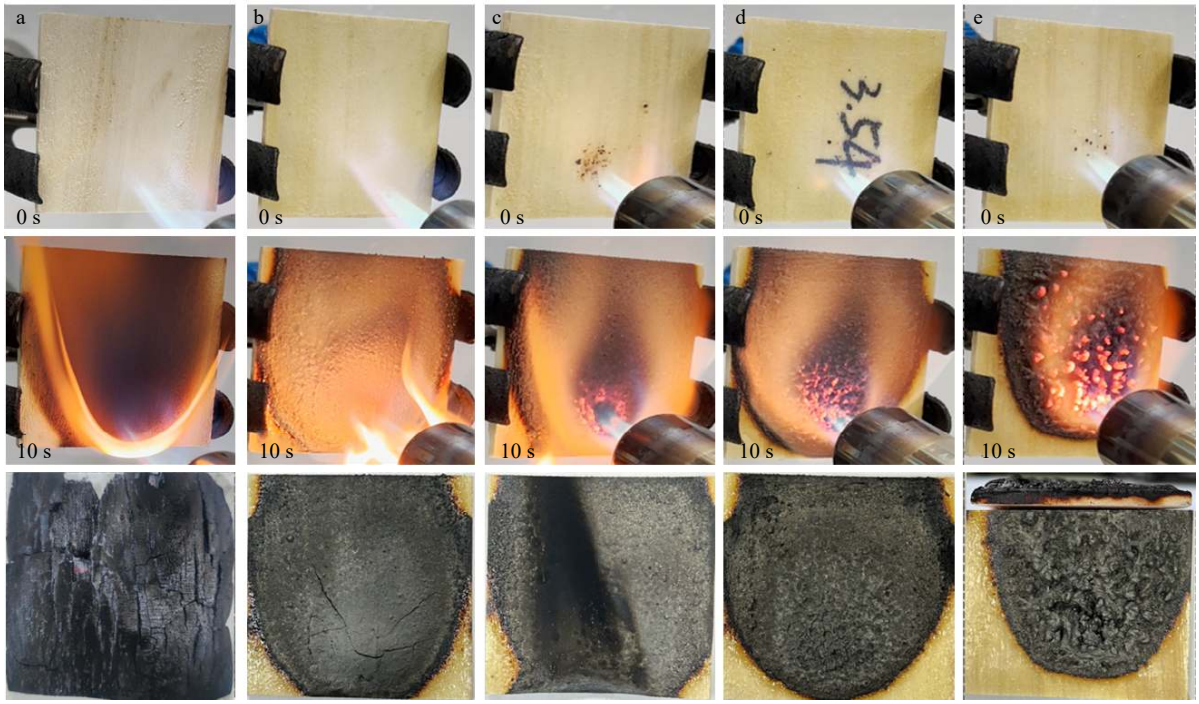
2.4 壳聚糖/明胶/植酸阻燃处理材耐火性和可燃性

2.4.1 耐火性分析

点燃前、火焰接触 10 s、火焰完全熄灭的木材表面如图 3 所示。未处理材在接触到丁烷火焰后迅速燃烧且火焰蔓延快，10 s 后移除丁烷喷枪木材表面的火焰没有自熄，直到 50 s 后燃烧完全。处理材在 10 s 的火焰接触下均未被点燃。从耐火性测试后的数码图片可以看出：没有加入 PA 的样品 CGP0 表面受热产生的炭层并不完整，存在明显的开裂，而加入 PA 的样品表面炭层结构完整，且随着 PA 含量的增加表面炭层膨胀得越大，所形成的炭斑面积也越小，CG5P1.5 组燃烧后表面炭层平均厚度达到 1.7 mm，远大于涂层的初始厚度 0.17 mm。以上结果都表明 PA 的加入有利于提高炭层的膨胀和完整性，木材表面受热形成的炭层可以阻挡火焰蔓延和热量的传递，从而提高木材的耐火性。

2.4.2 可燃性分析

通过搭建的燃烧测试装置研究木材阻燃处理前后的燃烧性能，并评价样品的可燃性，具体的实验过程和结果如图 4 所示。木材直接暴露与丁烷喷枪的火焰下，直接接触 10 s 后移除火源，若样品没有被点燃则继续接触 10 s，观察引火后的燃烧时间和炭斑。研究发现：未处理材在经过一次点燃后持续燃烧，直到 66 s 燃烧完毕时都未发生自熄现象；阻燃处理后，CGP0 的木材总燃烧时间减少至 8 s，炭斑长度也从未处理材的 13.0 cm 降低至 2.3 cm，降幅达到 82.3%；加入植酸后的样品(CGP0.5、CGP1.0 和 CGP1.5)可燃性能进一步降低，且炭斑长度分别降低至 1.4 cm(CGP0.5)和 1.3 cm(CGP1.0 和 CGP1.5)，燃烧时间也降低至 6 s(CGP0.5)、0 s(CGP1.0 和



火焰完全熄灭的木材表面 Wood surface with completely extinguished flames

a. 未处理材 Untreated wood; b. CGP0; c. CGP0.5; d. CGP1.0; e. CGP1.5

图 3　未处理材和壳聚糖/明胶/植酸阻燃处理材的耐火性测试图片

Fig. 3　Fire resistance test pictures of untreated wood and wood treated with chitosan/gelatin/phytic acid flame retardant coatings

CGP1.5)。CGP1.0 和 CGP1.5 表现出优异的阻燃性能，在经过两次点燃后依旧未燃，这说明 PA 的加入可以大幅降低木材的可燃性，抑制木材的燃烧。

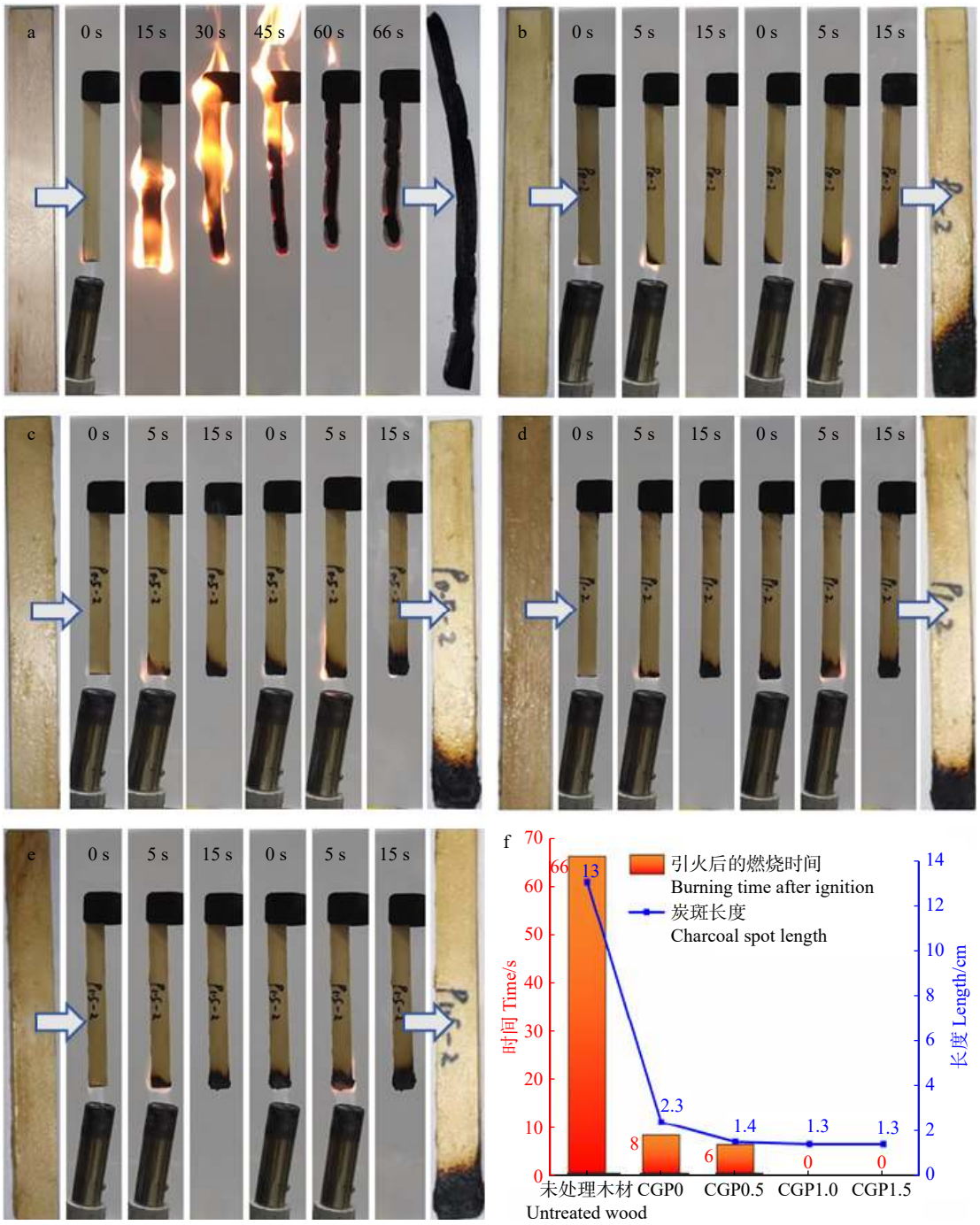
2.5　壳聚糖/明胶/植酸阻燃处理材的阻燃性能

2.5.1　热释放特性

使用锥形量热仪对未处理材和处理材进行燃烧测试，所得的燃烧参数如表 3 所示。点燃时间(time to ignition，TTI)是指材料从受热到出现明火的时间，可以用来评价材料的火灾危险性。材料的火灾指数(fire potential index，FPI)为 TTI 与热释放速率峰值的比值。材料的火焰增长指数(fire growth index，FGI)为热释放速率峰值与达到热释放速率峰值的时间的比值[23]。一般而言，FPI 值越高，FGI 值越低，材料的阻燃性能越好。相较于未处理材，阻燃处理后，随 PA 加入量的增加，处理材呈现 FPI 逐渐增加以及 FGI 逐渐降低的趋势。较未处理材的 FPI (0.016)和 FGI(1.500)，CGP1.5 组的 FPI 达到 0.189，FGI 达到 0.708，其阻燃性能显著增强。热释放速率(heat release rate，HRR)和总热释放量(total heat release，THR)是评价材料火灾危险性的重要参数。HRR 和 THR 值越大，意味着在燃烧时材料会有更快的热解速度，更多的热量释放，从而增加材料的火灾危险性。图 5 显示所有样品都存在两个热释放速率峰 PK_1 和 PK_2。PK_1 由样品表面的膨胀炭层和可燃性产物造成的，PK_2 是样品表面膨胀炭层在燃烧后期破裂造成材料再燃烧产生的热释放速率峰。阻燃处理后木材的总热释放量和热释放速率峰值均低于未处理材，其中 CGP1.5 组的 PK_1 和 PK_2 较未处理材分别降低了 69.7% 和 34.3%，THR也降低了 15.5%。其原因有两方面：CS、GEL 和 PA 受热在木材表面形成了致密的膨胀炭层隔绝热量，从而大幅度抑制木材热量的释放和火焰的形成；CS、GEL 和 PA 在受热时会产生 N_2、NH_3、H_2O 等不可燃性气体[18]，这些气体会稀释可燃气体的浓度，进一步提升了木材阻燃性，降低了木材燃烧性。相比未处理组，各组热释放速率峰值也出现了不同程度的滞后，且随着 PA 含量的增加，滞后时间逐渐增大，其中 CGP1.5 组达到第二个热释放速率峰值的时间(T_2)较对照组增加了 80 s。PA 在受热时分解形成了更多的磷酸和多磷酸，使得木材表面产生的炭层更致密，稳定性更好。因此可以大幅延缓木材剧烈燃烧的时间，增加了火灾发生时的安全逃生时间。

2.5.2　烟雾释放特性

火灾中木材的燃烧会产生大量 CO 和 CO_2，严重危害人员安全。因此，检测材料燃烧时产生的 CO 和 CO_2 生成速率十分重要。CO_2 生成速率曲线与热释放速率曲线的趋势相似。这说明 CO_2 主要产生于木材充分燃烧的有焰燃烧阶段，而经过涂覆处理的样品，PA 含量越多，阻燃涂层对木材 CO_2 生成速率的抑制作用越明显，其原因是壳聚糖/明胶/植酸阻燃



a 未处理材 Untreated wood; b. CGP0; c. CGP0.5; d. CGP1.0; e. CGP1.5; f. 具体数据 Specific data

图 4 未处理材和壳聚糖/明胶/植酸阻燃涂料处理材的燃烧测试结果

Fig. 4 Combustion test results of untreated wood and wood treated with chitosan/gelatin/phytate flame retardant coatings

表 3 未处理材和壳聚糖/明胶/植酸阻燃处理材的燃烧参数

Tab. 3 Combustion parameters of untreated wood and wood treated with chitosan/gelatin/phytate flame retardant coatings

试样 Sample	PK_1/(kW·m^{-2})	T_1/s	PK_2/(kW·m^{-2})	T_2/s	THR/(MJ·m^{-2})	TTI/s	FPI/(m^2·s·kW^{-1})	FGI/(kW·m^{-2}·s^{-1})	TSP/m^2
未处理材 Untreated wood	278.12	12	306.05	204	53.41	5	0.016	1.500	1.88
CGP0	177.11	18	241.21	228	47.08	10	0.041	1.058	2.86
CGP0.5	94.94	50	234.40	272	47.64	16	0.068	0.862	3.22
CGP1.0	110.05	52	220.93	276	49.10	23	0.104	0.800	2.57
CGP1.5	84.25	104	200.96	284	45.15	38	0.189	0.708	2.04

注：PK_1为第一个热释放速率的峰值；T_1为达到第一个热释放速率峰值的时间；PK_2为第二个热释放速率的峰值；T_2为达到第二个热释放速率峰值的时间；THR为总热释放量；TTI为点燃时间；FPI为火灾指数；FGI为火焰增长指数；TSP为总烟释放量。Notes: PK_1 is the first peak of thermal release rate, T_1 the time to reach the first peak of thermal release rate, PK_2 the second peak of the thermal release rate, T_2 the time to reach the second peak of thermal release rate, THR total heat release, TTI time to ignition, FPI fire index, FGI flame growth index, and TSP total smoke release.

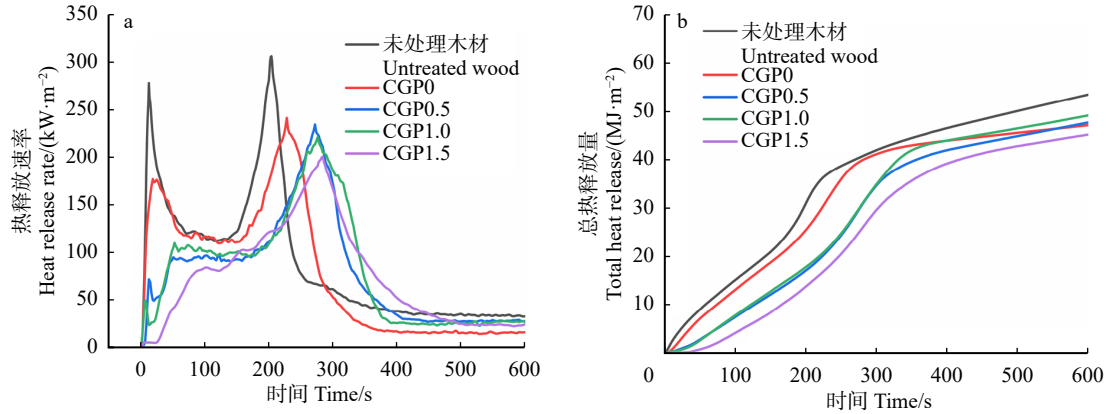


图 5　未处理材和壳聚糖/明胶/植酸阻燃涂料处理材的热释放速率(a)和总热释放量(b)曲线

Fig. 5　Heat release rate (a) and total heat release (b) curves for untreated wood and wood treated with chitosan/gelatin/phytate flame retardant coatings

涂料在木材表面催化产生的膨胀炭层，抑制了木材的燃烧和可燃物质的产生。与未处理材相比，阻燃处理材的 CO 释放速率总体降低。各样品的 CO 释放规律均表现为有焰燃烧阶段两个小的释放峰，随后的无焰燃烧阶段开始释放大量的 CO。有焰燃烧阶段的释放峰所出现的时间与热释放速率曲线峰出现的时间大致相同(图 6a，b)。

在前 100 s 内，样品的总烟释放量曲线呈现明显的上升趋势(图 6c)。这是由于点燃初期，木材在受热后自身发生分解，产生水蒸气和其他挥发物；随后进入有焰燃烧阶段，涂层受热分解，导致木材燃烧不充分，释放大量烟气。随着时间的延长，PA 在样品表面催化 CS 和 GEL 形成膨胀炭层，抑制了木材的燃烧和烟气释放，使得处理材的总烟释放量增加缓慢。在整个燃烧阶段，除了 CGP1.5 和 CGP1.0 外，处理材的烟雾释放量均多于未处理材，这也体现了 PA 在燃烧前期良好的抑烟作用。与未处理材相比，加入 PA 后阻燃处理材的总烟释放量略微增加。这是源于阻燃处理材表面涂层在氧气有限的情况下发生的不充分燃烧，比未处理材产生更多的固体挥发物，同时保护炭层的阻燃作用进一步导致木材的不充分燃烧，增加了总烟雾释放。

2.5.3　残炭分析

宏观图像(图 7a，d)显示：CGP0 在燃烧后留下的残炭不均匀，炭层在受热的过程中发生断裂，样品底下的锡纸清晰可见，而 CGP1.5 炭层完整，未发生断裂的情况。微观图像(图 7b，e)显示：CGP0 残炭表现出不均匀性，存在大量的空隙和裂纹，从而提供了燃烧过程中可燃挥发物和烟雾颗粒的释放通道；CGP1.5 残炭在燃烧后保持完整的结构，并呈现连续致密的表面，减少了热量向基材传递的可能性，从而使基材受到保护。结合 EDS 图(图 7c，f)研究发现：CGP0 和 CGP1.5 中检测到 C、O、N、P 这 4 种主要元素；对于 CGP1.5 残炭，P 元素含量高于 CGP0 残炭，N 元素含量低于 CGP0 残炭。这表明 PA 的加入有助于膨胀炭层产生更多富含 P 元素的交联结构[24]。此外，P 和 N 元素的协同作用可以促进炭层的形成，交联结构的炭层有助于提高木材的热稳定性和隔热性能，且对木材阻燃起到明显的促进作用。

图 8 显示了 870 cm^{-1} 处的 C—H 伸缩变形以及 1 154 cm^{-1} 处的 C—O—C 伸缩振动等纤维素特征峰团[25]，这说明木材的化学结构得到一定的保护。CGP1.5 残炭的 FTIR 光谱在 3 390 cm^{-1} 处具有更高的—OH 特征峰强度，这表明 CGP1.5 的炭层更加稳

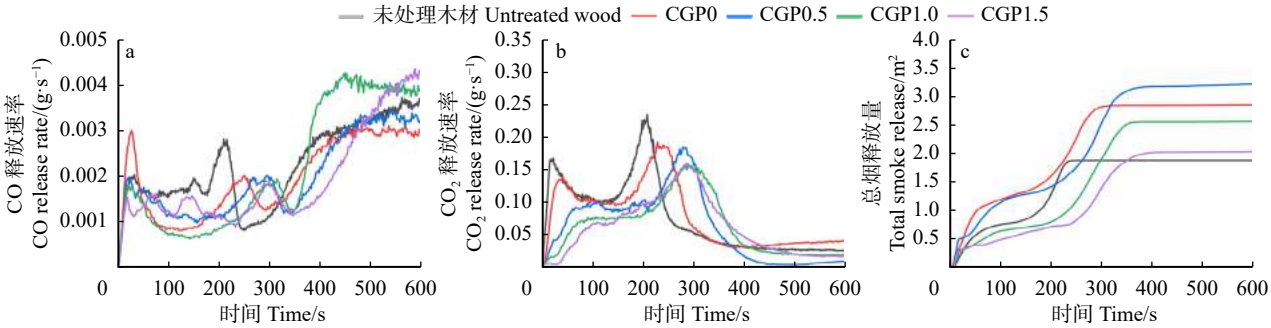


图 6　未处理材和壳聚糖/明胶/植酸阻燃涂料处理材的 CO(a)和 CO_2(b)生成速率及总烟释放量(c)曲线

Fig. 6　CO (a) and CO_2 (b) production rates and total smoke release (c) curves for untreated wood and wood treated with chitosan/gelatin/phytate flame retardant coatings

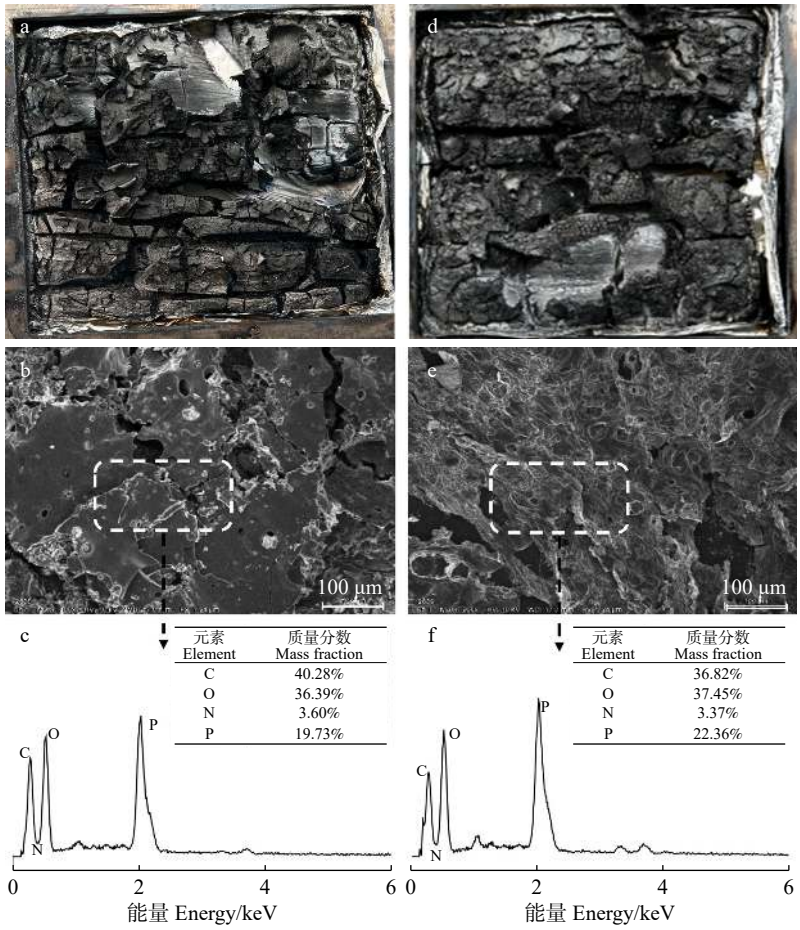


图 7 CGP0(a～c)、CGP1.5(d～f)残炭的宏观、微观形貌和 EDS 图

Fig. 7 Macroscopic, microscopic morphology and EDS of CGP0 (a−c) and CGP1.5 (d−f) carbon residue

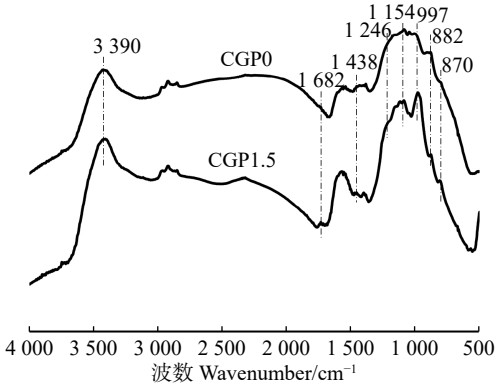


图 8 CGP0 和 CGP1.5 的残炭红外光谱图

Fig. 8 FTIR of residual charcoal for CGP0 and CGP1.5

定[26]。隶属于酰胺Ⅰ、酰胺Ⅱ的 1 637、1 603 以及 2 074 cm^{-1} 附近的峰几乎没有，这说明 CS 和 GEL 发生炭化的同时氨基几乎完全转化为 NH_3、CO_2 等不可燃气体[27]。此外，与 CGP0 残炭的 FTIR 光谱相比，CGP1.5 残炭的 FTIR 光谱显示出一些新的吸收峰，在 1 246 cm^{-1} 附近的新峰是由 P═O 拉伸振动造成的，1 168、997 和 882 cm^{-1} 处的新吸收峰归因于 P—O—C、P—O—P 和 P—O—H 的振动。这表明 CGP1.5 残炭中存在更多的磷酸和多磷酸化合物[27−28]，这有助于木材、GEL 和 CS 脱水形成炭层。基于上述结果，可以得出结论：壳聚糖/明胶/植酸阻燃涂层可以在凝固相和气相的阻燃机理中发挥重要作用。PA 的存在可以促进具有更高稳定性炭层的形成，以充当保护屏障。CS 和 GEL 在燃烧的过程中可以产生不可燃气体，稀释可燃气体并带走热量。

2.5.4 阻燃机理分析

当阻燃涂料处理的木材暴露于高温时，表面的 CS、GEL 和 PA 可以分解释放不可燃气体，如 N_2、NH_3、H_2O，同时，PA 可以分解产生更多的多磷酸和磷酸盐[29]。这些磷酸盐可以作为木材炭化反应的催化剂，帮助木材表面形成致密炭层，同时还可以催化加速 CS 和 GEL 的热降解[30]，促使含氮基团释放出 N_2 和 NH_3。在分解过程中产生的不可燃气体在稀释可燃气体的同时使炭层膨胀，使木材表面形成膨胀致密的炭层，用以隔绝热量和氧气。表面的膨胀炭层和不可燃气体形成热绝缘带，作为气相和凝聚相之间的屏障，阻止热量和氧气进入燃烧区域，将气态和液态产物与木材表面隔离，从而阻止火焰蔓延，这有利于木材获得良好的阻燃性能(图 9)。

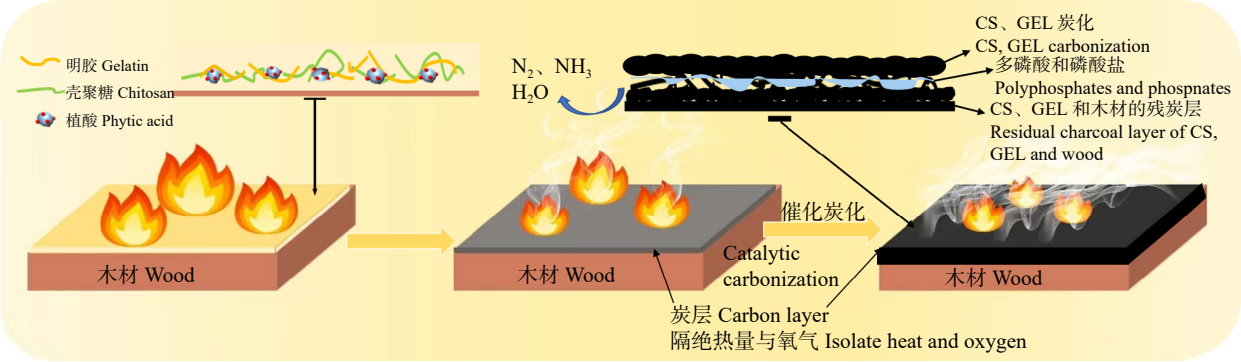


图 9　壳聚糖/明胶/植酸阻燃处理材可能的阻燃机理

Fig. 9　Possible flame retardant mechanisms of wood treated with chitosan/gelatin/phytic acid flame retardant coatings

3　结　　论

本研究以绿色可降解的 CS 和 GEL 为成膜物质，加入 PA 制备出一种全生物基复合阻燃涂层，研究了涂层和处理材的阻燃性能，同时探究 PA 含量的不同对涂层性能的影响；利用扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱仪、热重分析仪、锥形量热仪等研究了壳聚糖/明胶/植酸阻燃处理材的热稳定性、阻燃性能和阻燃机理，得到以下结论。

（1）阻燃涂料在木材表面形成了致密、厚实且分布均匀的涂层。PA 含量增加可以增强涂层在木材表面的附着力，CGP1.5 组的附着力等级（1 级）和铅笔硬度（7H）最佳。

（2）阻燃涂层受热形成的炭层可以抵挡热量的传递，提升木材的热稳定性，木材的残炭量得到大幅度提升，其中 CGP1.5 组残炭量提升至 44.2%。同时随着 PA 含量的增加，木材表面受热形成的炭层越完整，炭斑面积越小，多次点燃也能表现出自熄行为。同时由于稳定炭层的热量阻挡和难燃气体稀释氧气的双重作用，CGP1.5 组热释放速率峰值下降了 34.3%，速率峰值出现的时间推迟至 284 s，总热释放量下降了 15.5%，CO 和 CO_2 释放速率也有所降低。木材的阻燃性能得到明显改善。

（3）阻燃处理材的阻燃性能提升，FPI 和 FGI 明显改善。CS 和 GEL 在受热时可释放 N_2、NH_3、H_2O 等不可燃气体稀释可燃气体和氧气，同时在木材表面形成膨胀炭层，而 PA 受热分解后形成的多磷酸盐进一步催化 CS、GEL 和木材的炭化反应以形成更加牢固紧密的炭层，阻止热量和氧气的传递以及可燃性挥发产物的释放。

本研究利用 CS、GEL、PA 制备了全生物基可膨胀复合阻燃涂料，此阻燃涂料具有较好的涂层性能和阻燃性能，丰富了绿色可持续的木材阻燃体系，为木材阻燃处理提供了一种新思路。

参　考　文　献

[1] 徐翰林, 林芷芊, 柏志成, 等. 丙烯酸酯类阻燃涂料的合成及在木材阻燃上的应用 [J]. 林业工程学报, 2023, 8(1): 88−95.
Xu H L, Lin Z Q, Bai Z C, et al. Synthesis of acrylics flame retardancy coating and its application in wood fire-safety[J]. Journal of Forestry Engineering, 2023, 8(1): 88−95.

[2] 曹婷, 张晔, 孙子清, 等. MIL-100(Fe) 处理杨木的阻燃性能研究 [J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(1): 152−162.
Cao T, Zhang Y, Sun Z Q, et al. Flame retardant properties of MIL-100 (Fe) treated poplar wood[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(1): 152−162.

[3] de la Torre A, Navarro I, Sanz P, et al. Organophosphate compounds, polybrominated diphenyl ethers and novel brominated flame retardants in European indoor house dust: use, evidence for replacements and assessment of human exposure[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382: 121009.

[4] 汪腾, 王磊, 郝瑞迪, 等. 壳聚糖性能及其在木材工业中的应用 [J]. 世界林业研究, 2023, 36(2): 69−73.
Wang T, Wang L, Hao R D, et al. Properties of chitosan and its application to wood industry[J]. World Forestry Research, 2023, 36(2): 69−73.

[5] Cho W, Shields J R, Dubrulle L, et al. Ion-complexed chitosan formulations as effective fire-retardant coatings for wood substrates[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 197: 109870.

[6] Li H, Wang C, Yang T, et al. Mineralizing wood with chitosan-silica to enhance the flame retardant and physical-mechanical properties[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2023, 107(1): 57−69.

[7] 王驰, 李航, 徐强, 等. 玄武岩/聚乙烯醇/壳聚糖阻燃复合材料的制备及性能 [J]. 塑料工业, 2022, 50(2): 52−57.
Wang C, Li H, Xu Q, et al. Preparation and properties of basalt/polyvinyl alcohol/chitosan flame retardant composite[J]. China Plastics Indusry, 2022, 50(2): 52−57.

[8] Cao W, Yan J, Liu C, et al. Preparation and characterization of catechol-grafted chitosan/gelatin/modified chitosan-AgNP blend films[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 247: 116643.

[9] Zheng X T, Dong Y Q, Liu X D, et al. Fully bio-based flame-retardant cotton fabrics via layer-by-layer self assembly of laccase

and phytic acid[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 350: 131525.

[10] Wang K, Meng D, Wang S, et al. Impregnation of phytic acid into the delignified wood to realize excellent flame retardant[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 176: 114364.

[11] Yue H, Wang J, Wang H, et al. Flame-retardant and form-stable phase-change composites based on phytic acid/ZnO-decorated surface-carbonized delignified wood with superior solar-thermal conversion efficiency and improved thermal conductivity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(6): 8093−8104.

[12] Song F, Liu T, Fan Q, et al. Sustainable, high-performance, flame-retardant waterborne wood coatings via phytic acid based green curing agent for melamine-urea-formaldehyde resin[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 162: 106597.

[13] Li C B, Wang F, Sun R Y, et al. A multifunctional coating towards super hydrophobicity, flame retardancy and antibacterial performances[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138031.

[14] Jiang Q, Li P, Liu Y, et al. Green flame-retardant flexible polyurethane foam based on polyphenol-iron-phytic acid network to improve the fire safety[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 239: 109958.

[15] Yan W J, Ding C J, Min J J, et al. Fabrication of green and scalable N/P/S/Mn containing biobased layered double hydroxide as a novel flame retardant and efficient char forming agent for polypropylene[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(13): 5216−5228.

[16] Dessie W, Tang J, Wang M, et al. One-pot conversion of industrial hemp residue into fermentable feedstocks using green catalyst and enzyme cocktails generated by solid-state fermentation[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 182: 114885.

[17] Fang Y, Wu J, Chang S, et al. Flame retardant and anti-dripping polyethylene terephthalate fabric based on bio-based phytic acid/gelatine coating[J]. Surface Engineering, 2023, 39(1): 49−55.

[18] Tang W, Liang G, Wang L, et al. Multi-functional flame retardant coatings comprising chitosan/gelatin and sodium phytate for rigid polyurethane foams[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 394: 136371.

[19] Wang D, Zhong L, Zhang C, et al. Eco-friendly synthesis of a highly efficient phosphorus flame retardant based on xylitol and application on cotton fabric[J]. Cellulose, 2019, 26(3): 2123−2138.

[20] Zeng K, Li W, Wang W, et al. Preparation and characterization of carboxymethyl-chitosan/sodium phytate composite membranes for adsorption in transformer oil[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 132: 658−665.

[21] Zając A, Sąsiadek W, Dymińska L, et al. Chitosan and its carboxymethyl-based membranes produced by crosslinking with magnesium phytate[J]. Molecules, 2023, 28(16): 5987.

[22] 何梦凡, 李晓玉, 连海兰, 等. 木材阻燃技术的研究进展 [J]. 林业机械与木工设备, 2022, 50(3): 21−29.
He M F, Li X Y, Lian H L, et al. Research progress in wood fire retardant technology[J]. Forestry Machinery & Woodworking Equipment, 2022, 50(3): 21−29.

[23] Zhou X, Fu Q, Zhang Z, et al. Efficient flame-retardant hybrid coatings on wood plastic composites by layer-by-layer assembly[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 321: 128949.

[24] Yi L, Yang Q, Yan L, et al. A facile strategy to construct ZnO nanoparticles reinforced transparent fire-retardant coatings for achieving antibacterial activity and long-term fire protection of wood substrates[J]. Journal of Building Engineering, 2023, 72: 106630.

[25] 汪文庆, 代博仁, 夏重阳, 等. 炭化温度对木材生物炭结构和化学组成的影响 [J]. 湖南林业科技, 2023, 50(3): 12−19.
Wang W Q, Dai B R, Xia C Y, et al. Effects of carbonization temperature on the structure and chemical composition of woody biochar[J]. Hunan Forestry Science & Technology, 2023, 50(3): 12−19.

[26] Fan C, Gao Y, Li Y, et al. A flame-retardant densified wood as robust and fire-safe structural material[J]. Wood Science and Technology, 2023, 57(1): 111−134.

[27] 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.

[28] Wang T, Xu J, Zhan Y J, et al. Eco-friendly and facile integrated intumescent polyelectrolyte complex coating with universal flame retardancy and smoke suppression for cotton and its blending fabrics[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(12): 4838−4849.

[29] Guo C, Wang S, Wang Q. Synergistic effect of treatment with disodium octaborate tetrahydrate and guanyl urea phosphate on flammability of pine wood[J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2018, 76(1): 213−220.

[30] Ning Y, Liu R, Chi W, et al. A chitosan derivative/phytic acid polyelectrolyte complex endowing polyvinyl alcohol film with high barrier, flame-retardant, and antibacterial effects[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 259: 129240.

（责任编辑 吴 娟
责任编委 曹金珍）