环境与资源
2024 年 9 月第 6 卷第 3 期

浅析生物基阻燃材料的最新研究进展

姜宛彤　张琳琳　向一夫　杨芷欣　房美琪　张洪涛

沈阳理工大学环境与化学工程学院，沈阳

摘　要 | 在高分子材料中，阻燃材料的应用非常广泛，如聚烯烃、合成纤维、塑料、橡胶等。目前，对高分子材料的阻燃研究主要集中在提高材料的热稳定性、抑制材料的燃烧等方面，对阻燃材料的机理研究较少。生物基阻燃剂是近年来新发现的一类阻燃材料，它是指利用生物质资源合成出来的可降解、无毒害或低毒的阻燃剂。生物基阻燃剂因其来源丰富、可生物降解、可再生等特点，已成为高分子阻燃领域的研究热点之一。本文主要讲生物基阻燃材料分成了三大类分别为：酚类化合物；酸类化合物以及糖基化合物，最后对生物基阻燃剂未来的发展方向进行了展望。

关键词 | 高分子材料；生物质；生物基阻燃剂

Copyright © 2024 by author (s) and SciScan Publishing Limited
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License. https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/

1　前言

随着环保意识的增强和可持续发展理念的深入人心，生物基材料在各个领域的应用越来越受到重视。生物基阻燃材料作为一种新型环保材料，具有优异

通讯作者：姜宛彤，沈阳理工大学环境与化学工程学院在读研究生，研究方向：材料化工安全工程。
文章引用：姜宛彤，张琳琳，向一夫，等. 浅析生物基阻燃材料的最新研究进展［J］. 环境与资源，2024，6（3）：53-61.
https://doi.org/10.35534/er.0603006

的阻燃性能和良好的生物降解性，成为近年来研究的热点。传统的阻燃材料往往依赖于石油基化学品，不仅资源有限，而且在生产和使用过程中容易产生有害物质，对环境和人体健康构成威胁。因此，开发绿色环保的生物基阻燃材料已成为必然趋势。

生物基阻燃材料是指利用可再生生物资源，通过物理、化学或生物技术手段制备而成的具有阻燃性能的材料。与传统的石油基阻燃材料相比，生物基阻燃材料在减少碳排放、降低环境污染等方面具有显著优势。此外，生物基阻燃材料还具有来源广泛、可再生、可降解等特点，在满足阻燃性能的同时，对环境友好。

本文主要从生物基阻燃剂的主要类型进行分析。通过对当前生物基阻燃材料研究进展的总结与分析，期望为未来相关领域的研究提供有益的参考。在全球范围内，越来越多的研究者和企业投入到生物基阻燃材料的研发中，推动了这一领域的快速发展。随着技术的不断进步和市场需求的不断增加，生物基阻燃材料在未来将展现出更加广阔的应用前景和发展潜力。

2　生物基阻燃剂的主要类型

2.1　酚类化合物

在自然界中，生物基衍生的酚类化合物主要存在于植物、动物和微生物中。其中植物类酚类化合物主要是由生物源衍生而来，如酚醛树脂、香豆素等。这些物质都具有热固性，而热固性物质的特点是在热作用下会发生化学变化，生成物具有稳定的化学结构。例如酚醛树脂是由苯酚与甲醛缩合而成，其结构中含有苯环和醛基，同时还含有苯环上的取代基，这些基团使得酚醛树脂具有优良的耐热性能。香豆素是由香豆酸和二氢香豆素通过缩合反应而成。这些物质都是自然界中存在的典型生物质衍生化合物，它们不仅具有优良的耐热性能，同时还具有优异的阻燃性能。此外，还有很多酚类化合物具有良好的阻燃性能。文中主要介绍了木质素和丁香酚两种酚类化合物。

2.1.1　木质素

木质素是由植物原料经催化加氢、碱/碱法反应等工艺，以木质素为原料生产的一种高聚物，其本身具有较高的热稳定性，不易燃烧、无毒、无毒，对环境无污染，是一种理想的环保型材料。木质素阻燃剂[1]是以木质素磺酸盐为主要原料，经高温聚合反应制得的一种含磷、氮等多种元素的有机阻燃剂。具有耐燃性、成炭性好等特点。研究表明，仅添加木质素并不能提高环氧树脂的阻燃效果，通常需要添加其他阻燃元素（氮、磷、硅等）来提高材料的阻燃效果。例如宋艳[2]等人以碱木质素为主要原料，通过三步法成功制备了一种含磷、氮、硅元素的木质素基阻燃剂（FR–Lig），该阻燃剂具有良好的热稳定性能和成炭能力。通过材料性能的研究发现，FR–Lig的加入可有效提高了聚乳酸（PLA）的阻燃性能和热稳定性能，且抑烟能力增强，并可改善PLA的韧性；残炭和气相组成的分析得出FR–Lig/PLA存在着气相阻燃和凝聚相阻燃作用，其中凝聚相阻燃占主导，并在此基础上提出了可能的阻燃机理。卢新宇等人[3]通过三氯氧磷和对氨基苯甲酸合成含氮/磷有机配体，接着与Co2+反应生成所需的磷/氮修饰的Co–MOF阻燃剂，并将其应用于改善木质素基环氧树脂阻燃性能。相关阻燃性能测试表明，木质素的加入会导致环氧产物燃烧强度上升。由于环氧固化材料结构本身的高紧实度，点燃一次后会出现自熄现象。木质素的加入会使残炭量从13.10wt%增加到18.59wt%。

2.1.2 丁香酚

丁香酚是一种天然化合物，具有良好的杀菌性能，其阻燃机理主要有两种：①通过分解反应产生的自由基来消耗可燃物质；②通过与燃烧中生成的产物发生化学反应生成新物质，抑制燃烧过程。丁香酚作为一种重要的阻燃剂，已有研究表明在不同条件下使用丁香酚可使聚烯烃材料的极限氧指数（LOI）提高。陈顺等人[4]用丁香酚和二氯化磷酸苯酯合成二丁香基磷酸苯酯（DEP），并用其对棉织物进行阻燃整理。最终研究结果表明：制备的阻燃疏水棉织物在800℃下的残炭率为 8.6%，L0I值从18.5%上升到26.5%，具有良好的阻燃耐热性。含磷生物基阻燃剂的凝聚相阻燃作用可促进织物成炭，从而达到良好的热稳定性，表明该复合涂层具有良好的阻燃效果。该阻燃疏水复合涂层采用生物质为原料，绿色环保，且操作简便，在制备功能性纺织品方面具备较大的应用

https://doi.org/10.35534/er.0603006

潜力。Ge[5]等人合成了一种新型含苯丙炔基醚基团的四官能团生物基环氧单体（ BPBMO ），将其与4，4′ –二氨基二苯甲烷（ DDM ）固化制备生物基树脂（ BPBMO / DDM ），经过研究发现BPBMO / DDM的玻璃化转变温度（ Tg ）高达407 ℃，是目前报道的所有生物基环氧树脂中的最高值。此外，与DGEBA / DDM相比，BPBMO / DDM树脂具有更高的阻燃性能，其热释放速率峰值（ pHRR ）、总热释放量（ THR ）和总生烟量（ TSP ）均低于DGEBA / DDM。

2.2 酸类化合物

酸类化合物是指一系列含羧基（ – COOH ）的化合物，包括乙酸酐、甲酸、乙酸、甲酸/乙酸和醋酸等。酸类化合物的分子结构一般为不饱和的，具有较强的吸电子性，可与高分子链中碳原子结合，形成分子间作用力，使高分子链不易燃烧。酸类化合物主要包括乙酸和乙酸酐，前者可与高分子链中的C—C键发生反应生成氢键或范德华力，后者可与高分子链中的碳原子发生反应生成键能较弱的羟基官能团。酸类化合物可用作阻燃剂或增强剂，是一类应用广泛的生物基阻燃剂。酸类化合物主要包括亚磷酸和磷酸酯，前者是阻燃剂合成过程中重要的副产物，后者是一种具有很强吸热能力的官能团。酸类化合物因其可生物降解、无毒且不燃烧等优点而受到越来越多的关注。

2.2.1 蓖麻油酸

蓖麻油是一种植物油，它是世界上最早被人工合成的生物基产品之一，由于其来源广泛、价格低廉、无污染等优点，已被广泛应用于工业和农业生产。蓖麻油是一种含水化合物，其水解产物包括甘油、脂肪酸、甘油二酯、甘油一酯等，其产物也可用作高分子材料的阻燃剂。蓖麻油阻燃的机制与传统的阻燃剂不同，主要通过其在空气中生成的气体来阻燃。例如，于雷等人[6]利用蓖麻油、马来酸酐、异佛尔酮二异氰酸酯、季戊四醇等通过丙酮法制备生物基阻燃水性聚氨酯乳液，采用浸渍涂布法制备阻燃杨木胶合板。结果表明：阻燃杨木胶合板具有良好的阻燃性能，阻燃杨木胶合板的极限氧指数最高可达34.8%，残炭率较对照样提高了360.94%，最大热释放速率降低了24.10%，总热释放量下降了43.32%，总烟释放量下降了37.50%，导热系数下降了24.14%。

2.2.2 植酸

植酸（PA）又名肌醇六磷酸[7]，是一种环境友好、无毒、易获得的有机磷酸，磷含量高达28.0%。王晨霖等人[8]选用植酸和乙二胺合成新型磷氮型阻燃剂PAE提升PVA材料的阻燃性能。测试结果表明，引入15wt.%的PAE使PVA具有出色的防火性能，PVA/PAE-15复合材料的pHRR和THR显著下降，分别下降68.1%和31.0%；在垂直燃烧测试中PVA/PAE-15复合材料也表现出优异的UL-94V-0等级。戴进峰等人[9]，将植酸（PA）与2，4，6-三氨基嘧啶（TAP）按物质的量1：8的配比构建了一种植酸底板的全生物基阻燃剂（PATAP），测试结果表明：添加25wt%PATAP时，PE/25PATAP复合材料的热降解行为和燃烧行为较纯PE得到大幅改善，其800℃的残炭量提高了7.1%，热释放速率峰值（pHRR）降低了47%。

2.3 糖基化合物

糖是一种可再生的资源，是一类广泛存在于植物和动物体内的天然高分子化合物。由于糖结构中含有羟基、羧基等多种活性基团，因此糖基化合物具有很强的物理化学稳定性，可应用于阻燃领域。由于糖类化合物结构中含有较多的羟基，因此其容易发生水解和氧化反应，并导致其分子量下降、熔点升高等。随着科学的发展，人们对糖类化合物进行改性，使其成为新型高效、安全的阻燃材料。

2.3.1 壳聚糖

壳聚糖是一种天然高分子化合物，由甲壳素经过脱乙酰基、脱氨基、脱羧得到的氨基葡萄糖经改性后，是一种生物降解性高分子材料，是甲壳质多糖的主要成分，是一种碱性多糖。壳聚糖作为一种新一代环保阻燃剂，其制备方法简单，可生物降解，无毒无污染，不燃烧无烟无毒无腐蚀。其阻燃机理主要是在燃烧过程中形成膨胀型炭层、隔断热的传递、形成物理隔离层、延缓气相反应及抑制热分解等。胡超凡等人[10]选用壳聚糖（CS）与P2O5、甲烷磺酸反应，制备出磷酸化壳聚糖（PCS）使用Ni（NO3）2修饰PCS制备出NiPCS。将NiPCS与是聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）复合，阻燃实验表明，NiPCS显著提

https://doi.org/10.35534/er.0603006

高了PET的阻燃性能：使PET残炭量提升8%，点燃时间（TTI）延长5s，总热释放（THR）降低57%，热释放速率（HRR）下降50%，PHRR降低32%。邸航等人[10]以氯化钙为交联剂，壳聚糖（CS）、氮磷改性纤维素纳米晶和埃洛石纳米管（HNTs）为原料，利用静电作用制备了一种三维复合材料（MHNTs）。阻燃抑烟结果显示，加入9wt%MHNTs时，可以催化环氧树脂（EP）提前降解并形成更加稳定和致密的炭层，这些炭层的存在使得EP的PHRR降低了27.37%和PSPR降低了30.77%，且材料的力学性能也起到了明显的积极作用。

2.3.2 纤维素

纤维素阻燃剂是一种添加型阻燃剂，是通过物理方式添加到纤维素纤维中的，它具有阻燃效果好、安全性高、热稳定性好、燃烧时不产生有毒烟雾等优点，而且其加入后不影响原纤维的物理机械性能和染色性能。该产品是一种新型高效的环保阻燃产品，它具有阻燃、抗静电、耐晒、耐油、耐水等性能，主要应用于纺织、服装、皮革等行业。阻燃效果明显，在燃烧中会产生二氧化碳和水蒸气，不会产生有毒有害气体。邸航等人[11]以纤维素纳米晶（CNCs）为生物模板，生物质植酸（PA）为掺杂酸，通过苯胺原位聚合合成了一维结构的氮磷改性CNCs复合阻燃剂（NPCNCs）。将6wt%NPCNCs加入环氧树脂（EP）后，LOI提升至27.6%。锥形量热结果（CCT）表明，相比纯环氧树脂，添加6wt%NPCNCs的EP复合材料的总烟释放（TSP）、烟释放速率峰值（PSPR）、总的热释放（THR）和热释放速率峰值（PHRR）分别降低了70.21%、66.67%、27.27%和43.34%，NPCNCs显示出对EP良好的阻燃抑烟效果。FOX等人[12]使用poss改性纤维素纳米纤维（PNFC）与聚乳酸熔（PLA）融混合时形成交联结构。这种结构有助于形成一个完整的网络，并保护复合材料在挤压过程中免受酸水解，从而最大限度地减少纤维素和聚乳酸的降解。结果表明，未改性纤维素（NFC）的添加增加了PLA的可燃性，即使是在3.75%的低负荷下。使用poss改性纤维素改善了阻燃性，进一步添加纤维素在UL-94测试中达到了V-0评级。

3 结语及展望

综上所述，生物基阻燃材料作为一种新兴的环保型材料，具有广泛的应用

前景和巨大的发展潜力。生物基阻燃材料不仅能够有效减少火灾发生的风险，还能够降低传统阻燃材料对环境的污染，实现可持续发展的目标。本文对生物基阻燃材料的性能特点及应用前景进行了详细分析，指出了其在阻燃性能、环保性和经济性等方面的优势。

当前，生物基阻燃剂主要分为天然高分子材料改性、生物质基复合材料以及生物基纳米材料三大类。每种类型的生物基阻燃剂在实际应用中均展现出各自独特的性能优势，为不同领域的阻燃需求提供了多样化的选择。然而，生物基阻燃材料在研究和应用过程中仍然面临诸多挑战。例如，如何提高其阻燃效果、改善材料的机械性能和热稳定性、降低生产成本等问题亟待解决。

未来，生物基阻燃材料的研究将朝着多功能化、智能化和绿色化方向发展。通过引入纳米技术、先进的复合材料技术以及生物技术等手段，可以进一步提升生物基阻燃材料的综合性能。此外，随着相关技术的不断成熟和生产工艺的改进，生物基阻燃材料的成本有望大幅降低，从而促进其在更广泛领域的应用。

总之，生物基阻燃材料的发展需要跨学科的合作与创新，不仅要注重基础研究的深入，还需加强产业化应用的推进。只有通过多方努力，才能实现生物基阻燃材料在实际应用中的突破，推动其在各个领域的广泛应用，为实现绿色环保和可持续发展贡献力量。

参考文献

[1] 章安林. 含磷木质素基阻燃剂的合成及其在环氧树脂中的应用研究[D]. 浙江农林大学，2023.

[2] 宋艳，杨晓涵，林肯，等. 含P/N/Si木质素基阻燃剂的制备及其阻燃聚乳酸[J]. 高分子材料科学与工程，2024，40（3）：12–22.

[3] 卢心予. 含磷阻燃型木质素基环氧固化产物的阻燃性能研究[D]. 南京林业大学，2023.

[4] 陈顺，钱坤，梁付巍，等. 丁香酚基复合涂层阻燃疏水棉织物的制备及其性能[J]. 纺织学报，2023，44（12）：115–122.

https://doi.org/10.35534/er.0603006

［5］Ge M，Miao T J，Liang G，et al. Biobased epoxy resin with ultrahigh glass transition temperature over 400 ° C by post-crosslinking strategy［J］. Chemical Engineering Journal，2024，482148993.

［6］于雷，杨国超，王镞烨，等. 生物基阻燃水性聚氨酯涂料的制备及对胶合板性能的影响［J/OL］. 化工新型材料，［2024-06-04］. https://doi.org/10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2024.08.001.

［7］刘海龙，程如鸽. 植酸生物基阻燃剂的应用研究进展［J］. 印染，2023，49（9）：88-90.

［8］王晨霖. 植酸基复合物对聚乙烯醇薄膜阻燃及抗老化性能的研究［D］. 兰州大学，2023.

［9］吉尔么惹歪. 新型植酸基协同阻燃剂的开发及在聚乙烯中的应用［D］. 浙江农林大学，2023.

［10］胡超凡. 壳聚糖基阻燃剂的可控制备及其在再生聚酯中的应用［D］. 安徽农业大学，2023.

［11］邸航. 纤维素纳米晶基杂化阻燃剂的合成及其在环氧树脂中的应用［D］. 河北大学，2023.

［12］Fox M D，Novy M，Brown K，et al. Flame retarded poly（lactic acid）using POSS-modified cellulose. 2. Effects of intumescing flame retardant formulations on polymer degradation and composite physical properties［J］. Polymer Degradation and Stability，2014，106（aug）：54-62.

Brief Analysis on the Latest Research Progress of Bio-based Flame Retardant Materials

Jiang Wantong Zhang Linlin Xiang Yifu Yang Zhixin
Fang Meiqi Zhang Hongtao

Shenyang Ligong University, Shenyang

Abstract: In polymer materials, flame retardant materials are widely used, such as polyolefin, synthetic fiber, plastic, rubber and so on. At present, the flame retardant research of polymer materials mainly focuses on improving the thermal stability of materials and inhibiting the combustion of materials, and the mechanism of flame retardant materials is seldom studied. Bio-based flame retardants are a new class of flame retardants discovered in recent years, which refers to degradable, non-toxic or low-toxic flame retardants synthesized from biomass resources. Bio-based flame retardants have become one of the research hotspots in the field of polymer flame retardants because of their abundant sources, biodegradability and renewability. In this paper, bio-based flame retardant materials are divided into three categories: phenolic compounds; Finally, the future development direction of bio-based flame retardants was prospected.

Key words: Polymer materials; Biomass; Bio-based flame retardants

https://doi.org/10.35534/er.0603006