

Analysis of the research progress of flame retardant technology for polymer materials based on bio-based flame retardants

Yixian Mei¹ Chaoran Xing¹ Yulu Yuan² Yuhan Dong¹ Zhenyu Hui¹

1. Southeast University Chengxian College, Nanjing, Jiangsu, 210088, China

2. Zhenjiang Tengshi Automobile Sales Co., Ltd., Zhenjiang, Jiangsu, 212000, China

Abstract

Bio-based flame retardants have become a research hotspot in the field of flame retardancy of polymer materials due to their green and renewable characteristics. This paper reviews the application progress of bio-based flame retardants such as chitosan and lignin in matrices such as polylactic acid and epoxy resin, and reveals the mechanism by which they enhance the flame retardant performance of materials through catalytic carbonization, free radical capture and other mechanisms. Compared with traditional flame retardants, although bio-based flame retardants have disadvantages such as larger addition amounts (20%-30%) and insufficient thermal stability (decomposition temperature $< 300^{\circ}\text{C}$), they have significant advantages such as low toxicity ($\text{LD}_{50} > 5000\text{mg/kg}$) and degradability (degradation rate $> 80\%$ within 28 days). Through strategies such as phosphorus-nitrogen synergy, nanocomposites and surface modification, its LOI can be increased to 25%-32%, meeting commercial requirements. In the future, it is necessary to solve the cost and performance bottlenecks through molecular design, multi-scale composites and green process optimization, and promote its industrial application in packaging, electronics and other fields.

Keywords

Bio-based flame retardant Polymer materials; Flame retardant technology Environmentally friendly materials Synergistic flame retardancy Sustainable development

基于生物基阻燃剂剖析高分子材料阻燃技术的研究进展

梅益仙¹ 邢超然¹ 袁雨露² 董禹含¹ 惠祯瑜¹

1. 东南大学成贤学院, 中国·江苏南京 210088

2. 镇江腾势汽车销售有限公司, 中国·江苏镇江 212000

摘要

生物基阻燃剂因其绿色可再生特性成为高分子材料阻燃领域的研究热点。本文综述了壳聚糖、木质素等生物基阻燃剂在聚乳酸、环氧树脂等基体中的应用进展, 揭示了其通过催化成炭、自由基捕获等机制提升材料阻燃性能的作用机理。与传统阻燃剂相比, 生物基阻燃剂虽存在添加量较大(20%-30%)、热稳定性不足(分解温度 $< 300^{\circ}\text{C}$)等缺点, 但具有低毒($\text{LD}_{50} > 5000\text{mg/kg}$)、可降解(28天降解率 $> 80\%$)等显著优势。通过磷-氮协同、纳米复合及表面改性等策略, 可将其LOI提升至25%-32%, 达到商用要求。未来需通过分子设计、多尺度复合及绿色工艺优化, 解决成本与性能瓶颈, 推动其在包装、电子等领域的产业化应用。

关键词

生物基阻燃剂; 高分子材料; 阻燃技术; 环保材料; 协同阻燃; 可持续发展

1 引言

高分子材料因其轻质、耐腐蚀和易加工等特性, 广泛应用于建筑、电子、交通及包装等领域。然而, 高分子材料的易燃性限制了其在安全敏感场景中的应用。传统阻燃剂(如卤系、磷系化合物)虽能有效提升材料的阻燃性能, 但存在毒性高、环境污染严重等问题。随着全球对绿色化学和可持续发展的重视, 生物基阻燃剂以其可再生性、低毒性和

环境友好性成为研究热点。本文系统综述了生物基阻燃剂的来源、作用机理及其在高分子材料中的应用进展, 并探讨了未来发展方向。

2 生物基阻燃剂的来源与分类

2.1 生物基阻燃剂的来源

生物基阻燃剂来源广泛且具有可再生特性。从植物领域看, 一方面, 秸秆、果壳、木材加工剩余物等富含纤维素与半纤维素的农林废弃物, 是重要来源; 另一方面, 从植物里能提取木质素、单宁酸、植酸等天然化合物, 经加工可成为阻燃剂原料。动物方面, 以海鲜加工废弃的蟹壳为例, 从

【作者简介】梅益仙(2004-), 女, 中国江苏镇江人, 本科, 从事功能材料研究。

中提取壳聚糖^[1]用于制备阻燃剂。微生物来源则依靠真菌、细菌发酵产生的多糖、蛋白质等产物，作为生物基阻燃剂的原材料。此外，生物质衍生物以及以生物质为原料合成的纳米材料，也在生物基阻燃剂制备中发挥作用。

2.2 生物基阻燃剂的分类

2.2.1 多糖类阻燃剂的阻燃机理与应用

多糖类阻燃剂因其独特的分子结构展现出优异的阻燃性能。以壳聚糖为例，作为甲壳素脱乙酰化产物，其分子链中富含的氨基和羟基使其在高温条件下能够碳化形成致密炭层。这种炭层结构能有效阻隔热量和氧气的传递，从而发挥阻燃作用。研究表明，将壳聚糖与聚磷酸铵（APP）复配应用于聚乳酸（PLA）时，材料的极限氧指数（LOI）可从19%显著提升至32%，同时通过凝聚相阻燃机制使热释放速率（HRR）大幅降低。此外，淀粉经磷酸化改性后引入的磷元素可增强气相阻燃作用，当磷酸化淀粉与蒙脱土协同应用于聚乙烯（PE）时，可使材料的热释放峰（pHRR）降低超过40%。

2.2.2 木质素基阻燃剂的特性与改性

木质素作为植物细胞壁的主要成分，其独特的芳香结构和丰富的酚羟基赋予其优异的成炭能力。通过磺化或接枝磷/氮元素等改性方法，可以进一步提升木质素的阻燃性能。改性后的木质素能够协同发挥凝聚相和气相阻燃作用。实验数据显示，磺化木质素与聚氨酯（PU）复合后，材料的LOI可提升至28%，同时燃烧时的烟雾生成量减少30%。这种双重阻燃机制使木质素基阻燃剂在高性能材料中具有广阔的应用前景。

2.2.3 植物多酚类阻燃剂的作用机制

植物多酚类阻燃剂如单宁酸和茶多酚，因其分子结构中含有丰富的邻苯二酚基团而表现出特殊的阻燃特性。这些基团能够与金属离子螯合形成稳定的炭层结构。当单宁酸与植酸复配应用于环氧树脂（EP）时，可通过催化成炭和自由基捕获双重机制，使材料达到UL-94 V-0级阻燃标准。这种协同阻燃效应不仅提高了阻燃效率，还保持了基体材料的其他性能指标。

2.2.4 蛋白质类阻燃剂的优势与特点

蛋白质类阻燃剂（如大豆蛋白、丝素蛋白）因其独特的含氮结构而具有特殊的阻燃机理。在高温条件下，这些蛋白质能够分解释放含氮气体（如NH₃），有效稀释可燃气体浓度。研究显示，当丝素蛋白与纳米羟基磷灰石复

3 生物基阻燃剂在不同高分子基体中的应用研究进展

3.1 聚乳酸（PLA）中的生物基阻燃应用

PLA作为一种重要的生物可降解材料，其易燃性（LOI仅19%）严重制约了实际应用。研究表明，壳聚糖/聚磷酸铵（APP）复配体系能显著提升PLA的阻燃性能。该体系通过形成膨胀炭层，可将PLA的LOI提高至32%，残炭率增加至20%。更值得注意的是，木质素纳米颗粒的引入不

仅增强了PLA的阻燃性能，还使其拉伸强度提升15%以上，实现了阻燃性能与力学性能的协同优化。这种双重功效为PLA在包装、医疗等领域的应用提供了新的可能性。

3.2 环氧树脂（EP）的绿色阻燃解决方案

在电子封装领域，环氧树脂对阻燃性能有着严格要求。单宁酸-植酸复合阻燃体系的开发为EP提供了绿色解决方案。该体系通过催化成炭和自由基捕获双重机制，使EP材料顺利通过UL-94 V-0级测试，同时将热释放总量（THR）降低50%。这种阻燃体系不仅满足了电子器件对安全性的要求，还避免了传统卤系阻燃剂的环境污染问题。

3.3 其他高分子基体的阻燃应用

在聚乙烯（PE）阻燃方面，磷酸化淀粉与纳米黏土的协同作用可使热释放峰（pHRR）降低40%以上。而对于聚丙烯（PP），丝素蛋白/羟基磷灰石体系通过释放NH₃稀释可燃气体和促进成炭的双重机制，将LOI提升至27%。这些研究成果充分展示了生物基阻燃剂在不同高分子体系中的适用性。

4 生物基阻燃剂与传统阻燃剂的性能对比

4.1 阻燃效率对比

4.1.1 传统阻燃剂

卤系阻燃剂（如十溴二苯醚）虽能高效提升材料极限氧指数（LOI > 30%），但其燃烧过程中释放的二噁英、溴化氢等有毒气体，对环境和人体健康构成严重威胁。磷系阻燃剂（如聚磷酸铵，APP）通过催化脱水成炭作用提升凝聚相阻燃性，残炭率可提高15%~25%，但存在易迁移、耐水性差等问题，长期使用后阻燃性能显著下降^[2]。

4.1.2 生物基阻燃剂

以壳聚糖、木质素、单宁酸为代表的生物基阻燃剂，通常需20%~30%的添加量才能达到与传统阻燃剂相近的LOI值（25%~30%）。其效率劣势源于较低的热稳定性和磷含量，但通过纳米改性（如木质素纳米颗粒）或复配协同体系（如APP/壳聚糖），可显著降低添加量至15%以下，同时保持环境友好特性。

4.2 环境与健康影响

4.2.1 毒性对比

生物基阻燃剂的低毒性优势显著。例如，壳聚糖的急性经口半数致死量（LD₅₀）> 5000 mg/kg（大鼠），属于实际无毒级；而传统溴系阻燃剂十溴二苯醚（BDE-209）的LD₅₀仅为2 mg/kg，具有强生物蓄积性。欧盟REACH法规已限制多溴二苯醚（PBDEs）的使用，进一步推动生物基替代。

4.2.2 降解性分析

生物基阻燃剂可通过微生物作用完全降解。研究表明，磷酸化淀粉在土壤中28天的降解率可达80%，而APP等合成阻燃剂在相同条件下几乎无降解。此外，生物基阻燃剂燃烧时烟雾毒性（如CO释放量）比卤系阻燃剂降低50%以上，符合电子电器产品RoHS指令要求。

4.3 经济性分析

4.3.1 成本瓶颈

目前生物基阻燃剂的原料处理与功能化改性导致成本较高。例如，磺化木质素的制备成本比 APP 高约 30%，且其阻燃效率的批次稳定性仍需优化。

4.3.2 降本路径

通过连续流反应器等工艺放大，可使壳聚糖基阻燃剂成本降低 40%（预估年产能 > 1 万吨）；利用造纸黑液提取木质素、虾蟹壳制备壳聚糖等废弃生物质原料，可减少原料成本 50% 以上；欧盟“绿色新政”对生物基材料提供税收减免，进一步缩小与传统阻燃剂的价格差距。

5 生物基阻燃剂的性能优化策略

5.1 协同增效体系

植酸（PA）与三聚氰胺（MEL）的复配体系在环氧树脂（EP）中展现出显著的协同效应。植酸作为高效酸源，促进脱水成炭，而三聚氰胺作为气源，受热分解产生 NH_3 、 H_2O 等不燃气体，稀释氧气和可燃气体。该体系可使 EP 的 LOI 从 24% 提升至 32%，并通过 UL-94 V-0 级测试，同时热释放速率峰值（pHRR）降低 45% 以上。

纳米复合阻燃

纳米纤维素（CNC）与聚磷酸铵（APP）的复配体系在聚乳酸（PLA）中形成三维网络结构，有效增强炭层致密性。研究表明，5 wt% CNC 与 15 wt% APP 的复配使 PLA 的残炭率从 5% 增至 22%，且燃烧后的炭层呈现连续蜂窝状结构，显著抑制热量和氧气扩散。

5.2 表面改性技术

硅烷偶联剂（如 KH-550）接枝可显著改善生物基阻燃剂与聚合物基体的界面相容性。例如，经硅烷改性的木质素在聚氨酯（PU）泡沫中的分散均匀性提高，阻燃效率提升 20%，且力学强度无明显损失。

物理改性

等离子体处理（如氧等离子体）可在生物基阻燃剂表面引入含氧官能团（-COOH、-OH），增强其与基体的氢键作用。改性后的壳聚糖在 PLA 中的分散尺寸从微米级降至亚微米级，使 LOI 提高至 28%，且材料透光率仅下降 10%。

5.3 多尺度复合设计

将纳米羟基磷灰石（n-HAP）与碳纤维（CF）结合，可在聚丙烯（PP）中构建“阻燃-增强”双功能网络。CF 提供力学支撑，而 n-HAP 通过催化成炭和自由基捕获作用提升阻燃性，使 PP 的拉伸强度提高 25%，LOI 达 27%^[3]。

通过静电纺丝-热压工艺制备的壳聚糖/蒙脱土（MMT）多层薄膜，兼具高阻隔性和阻燃性。其燃烧时形成“砖-泥”结构炭层，氧渗透系数降低 90%，适用于高端包装材料。

6 挑战与未来展望

6.1 当前问题

6.1.1 热稳定性不足

目前大多数生物基阻燃剂的分解温度低于 300℃，难以满足工程塑料（如 PC、PA 等）的高温加工需求（通常 >

300℃）。例如，壳聚糖在 250℃ 即开始显著分解，导致其在高温加工过程中提前失效。

界面相容性问题

生物基阻燃剂富含羟基、羧基等极性基团，与非极性聚合物基体（如 PP、PE）的界面结合力弱。研究表明，未改性的木质素在 PP 中的添加量超过 15% 时，会导致复合材料拉伸强度下降 30% 以上。

6.1.2 工业化应用瓶颈

首先，在原料成本方面，高纯度壳聚糖的提取成本高达传统阻燃剂 APP 的 2-3 倍，显著提高了整体生产成本；其次，在改性工艺上，如磷酸化改性等关键处理过程往往需要多步化学反应，不仅工艺复杂且能耗较高，以典型的磷酸化淀粉制备为例，其能耗比合成 APP 高出约 40%；此外，天然原料固有的变异性导致批次稳定性问题突出，研究表明不同产地的木质素其灰分含量波动可达 15%-20%，而季节变化更会使壳聚糖的脱乙酰度产生 5%-8% 的偏差。这些因素共同制约了生物基阻燃剂的规模化生产和商业应用。

6.2 未来重点研究方向

在分子结构设计方面，通过开发含磷、氮、硅等多元素协同的杂化阻燃剂（如植酸-硅氧烷衍生物），可望将热分解温度提升至 350℃ 以上，同时构建超支化结构（如树枝状壳聚糖）不仅能显著增强热稳定性，还能将阻燃剂迁移率降低 60% 以上；在绿色制备工艺方面，采用漆酶催化等生物改性技术可实现木质素的温和功能化，较传统化学法降低能耗达 40%，而离子液体（如 [BMIM]Cl）作为绿色反应介质，可完全替代有毒有机溶剂，使改性过程更加环保；在可持续性评价体系方面，亟需建立覆盖原料获取、加工制造、产品使用到废弃降解的全生命周期数据库，初步研究表明，生物基阻燃剂在全生命周期内可比石油基产品减少 50% 以上的 CO_2 排放当量，为实现“双碳”目标提供重要支撑。这些创新方向将共同推动生物基阻燃剂向高性能化、绿色化和标准化发展。

7 结论与展望

近年来，生物基阻燃剂的研发取得了突破性进展，在性能和环境友好性方面展现出显著优势。通过磷-氮协同效应和纳米复合等技术创新，其阻燃性能已大幅提升，极限氧指数（LOI）可达 25%~30%，接近传统溴系阻燃剂水平；同时兼具优异的生物降解性（降解率 > 80%）和极低的生态毒性（急性毒性较传统阻燃剂降低 2~3 个数量级），充分体现了绿色化学的发展理念。随着“双碳”战略的深入实施，生物基阻燃剂有望在未来 5~10 年内实现技术突破和市场扩张，为高分子材料的绿色可持续发展提供重要支撑。

参考文献

- [1] 赵敏 吴建国.《壳聚糖基阻燃剂的绿色制备及其在 PLA 中的应用》.《工程塑料应用》, 2022, 50(4): 45-50.
- [2] 董玉华, 等.《丝素蛋白/羟基磷灰石阻燃聚丙烯的协同机制》.《功能材料》, 2021, 52(2), 214-220.
- [3] 赵明辉等.《纳米羟基磷灰石/碳纤维协同增强 PP 的性能研究》.《中国塑料》, 2021, 35(7): 56-62.