

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.09.027

# 生物质阻燃剂的研究进展

罗力源, 王玉栋, 姬长春

(广西科技大学生物与化学工程学院, 广西柳州 545006)

**摘要:** 生物基阻燃剂因其环境友好性和可再生性成为替代传统阻燃剂的研究热点。介绍了木质素、植酸、腐植酸、壳聚糖和脱氧核糖核酸(DNA)五类生物质阻燃剂的分子结构、阻燃机制及最新进展。这些材料凭借木质素的交联酚醛骨架、植酸的磷酸酯构型、DNA的核苷酸支架等结构特征,通过气相自由基猝灭和凝聚相炭层隔热实现高效阻燃。化学改性显著提升性能,如磷氮化木质素使聚丁二酸丁二醇酯残炭率达54.6%,植酸/Zn<sup>2+</sup>复合体系使聚乳酸残炭率达39%。然而,高添加量导致的力学性能下降、热稳定性不足及耐久性差等问题限制了应用。未来研究应聚焦绿色改性技术(如酶催化、无溶剂反应)及多组分协同设计,降低添加量并优化界面相容性,推动生物基阻燃剂在更多领域的产业化应用。

**关键词:** 生物质阻燃剂; 木质素; 植酸; 壳聚糖; 腐植酸; 脱氧核糖核酸; 阻燃机理

**中图分类号:** TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)09-0216-11

## Research progress of bio-based flame retardants

LUO Liyuan, WANG Yudong, JI Changchun

(College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China)

**Abstract:** Bio-based flame retardants have become a research hotspot for replacing traditional flame retardants due to their environmental friendliness and renewability. The molecular structures, flame-retardant mechanisms and recent progress of five biomass-based flame retardants: lignin, phytic acid, humic acid, chitosan, and deoxyribonucleic acid (DNA) were summarized. These materials leverage structural features such as lignin's cross-linked phenolic framework, phytic acid's phosphate ester configuration, and DNA's nucleotide scaffold to achieve efficient flame retardancy through gas-phase free radical quenching and condensed-phase char layer insulation. Chemical modifications significantly enhance performance, for example, phosphorus-nitrogen-modified lignin increases the char residue of poly (butylene succinate) to 54.6%, and phytic acid/Zn<sup>2+</sup> composites raise polylactic acid's char residue to 39%. However, high loading levels (>20 wt%) of flame retardants lead to reduced mechanical properties, insufficient thermal stability, and poor durability, thus limiting applications. Future research should focus on green modification techniques (e.g., enzyme catalysis, solvent-free reactions) and multicomponent synergistic designs to reduce loading levels and improve interfacial compatibility, promoting the industrialization of bio-based flame retardants in diverse fields.

**Keywords:** biomass flame retardants; lignin; phytic acid; chitosan; humic acid; DNA; flame-retardant mechanisms

从15世纪人类开始利用天然橡胶等高分子材料开始,各种各样的高分子材料由于其密度小、力学性能优异、耐腐蚀性和易加工等优点被广泛应用于各行各业。但是大多数高分子材料极易燃烧,因此应用于高分子材料的阻燃剂的开发至关重要。

当前主流技术可分为物理改性与化学改性两大方向,而化学阻燃剂因其高效性占据主导地位。这类添加剂通过精准干预燃烧链式反应——包括热分解、挥发物生成及自由基反应等关键环节——实现显著的火焰传播抑制效果<sup>[1]</sup>。

现有阻燃剂的种类繁多,主要包括无机阻燃剂、卤素阻燃

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(52263002),广西重点研发计划项目(桂科AB23075190),中央引导地方科技发展资金项目(桂科ZY23055042),广西科技基地和人才专项(桂科AD22080009)

**通信作者:** 王玉栋,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为功能高分子材料制备及应用

**收稿日期:** 2025-07-26

**引用格式:** 罗力源,王玉栋,姬长春. 生物质阻燃剂的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(9):216-226.

LUO Liyuan, WANG Yudong, JI Changchun. Research progress of bio-based flame retardants[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(9):216-226.

剂、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、硅系阻燃剂及纳米材料阻燃剂等。无机阻燃剂,如氢氧化铝,因其优异的热稳定性和高效的阻燃性能而被广泛使用。但是通常需要添加较大比例才能实现理想的阻燃效果,这可能导致材料力学性能的明显下降。卤素阻燃剂自20世纪30年代以来被广泛采用,其通过释放卤素自由基有效抑制燃烧过程中的自由基反应,进而实现阻燃效果。然而,含卤阻燃剂在燃烧过程中可能释放有害气体,且某些卤化物对人体健康和环境构成潜在风险,因此其使用正日益受到限制<sup>[2]</sup>。例如,某些含卤阻燃剂与癌症<sup>[3-4]</sup>、内分泌失调及胎儿发育问题有关,并且它们在燃烧时会产生有毒烟雾和腐蚀性气体。此外,含卤阻燃剂还存在迁移性强、环境持久性长的特点,对生态环境造成潜在威胁<sup>[5-6]</sup>。人们意识到开发利用生物质的重要性及紧迫性<sup>[7-8]</sup>。在这一背景下,来源于天然生物质的阻燃剂展现出独特吸引力:它们不仅原料可再生、环境相容性优异,更因其天然存在特性,成为替代传统含卤阻燃剂、实现材料安全与可持续性双赢的极具前景途径。

近年来,基于可再生资源的无卤阻燃剂因其绿色环保特性与显著阻燃效果受到广泛关注。这类阻燃剂通过促进聚合物表面形成致密炭层,有效隔绝氧气并抑制火焰传播,同时减少烟雾释放<sup>[9]</sup>。生物基材料作为其主要来源,涵盖农作物、树木等可再生生物质,兼具原料丰富性与环境友好性。自然界中,部分植物(如栓皮栎、木荷等)已演化出天然抗火特性,例如栓皮栎的栓皮因含蜡质、纤维素及木质素等成分而具有缓慢燃烧特性<sup>[10]</sup>。此类生物基化合物凭借分子结构优势,在热解时可生成稳定炭层,成为理想的阻燃添加剂。在膨胀型阻燃体系(IFR)中,生物基材料可分别作为酸源(如植酸)、气源(如含氮蛋白质)或碳源,通过多组分协同实现高效阻燃。然而,动物源材料[如壳聚糖(CS)、脱氧核糖核酸(DNA)等]仍存在成本高、与基体相容性差及添加量过大等问题,需通过复合改性或微胶囊技术优化。笔者综述了几种生物质在阻燃方面的研究进展,解析其阻燃机制并探讨应用潜力,旨在为开发低成本、高性能的绿色阻燃体系提供理论支撑,推动生物基阻燃剂在包装、建材等领域的可持续应用。

## 1 木质素

木质素在自然界中来源丰富是植物界第二大生物资源的来源,仅次于纤维素。据估计,目前自然界中约有3 600亿t木质素资源<sup>[11]</sup>,每年增加约200亿t,为可持续生产过程提供了广泛的碳资源。木质素有望被合理使用,以替代日益枯竭的石油资源<sup>[12]</sup>。作为细胞生长后细胞成熟过程的一部分,木质素沉积在植物细胞壁中,通过它提供机械支持并阻止破坏性酶的渗透,以限制植物的降解。

木质素具有交联三维网络组成的复杂结构,木质素的3个基本单元是对-羟基苯基木质素(H-木质素)、愈创木基木质素(G-木质素)和紫丁香基木质素(S-木质素),分别由对香豆醇、松柏醇和芥子醇3种木质素单体合成。木质素不同单位的组成主要与植物种类有关<sup>[13]</sup>,不同植物的差异基因表达使其拥有了不同木质素合成的原料来源和路径<sup>[14]</sup>。不同种类的植物,

甚至是在同一种植物中木质素的含量都存在差异。图1为木质素在硬木、软木及草本植物中的含量。愈创木基木质素通常存在于软木(裸子植物)中<sup>[15]</sup>,而愈创木-紫丁香基木质素更多存在于硬木(被子植物)中。木质素是一类高度结构复杂的天然芳香高分子,包含多种功能性官能团,如甲氧基、酚羟基、醛基和羧酸基,并通过多样的C—O和C—C连接键交联构成三维网络结构。这些官能团决定了其化学反应性、热解行为以及在材料利用中的功能化潜力<sup>[16]</sup>。尽管许多研究者聚焦于木质素的结构特征,但木质素自身表现出高度的分子结构复杂性与异质性。目前,因缺乏统一的主链序列、结构,在不同植物来源与提取方法之间存在极大差异,其三维结构和分子级细节尚未被完全明确或统一建模理解<sup>[17]</sup>。图2表示了参与木质素生物合成的单脂醇模型。

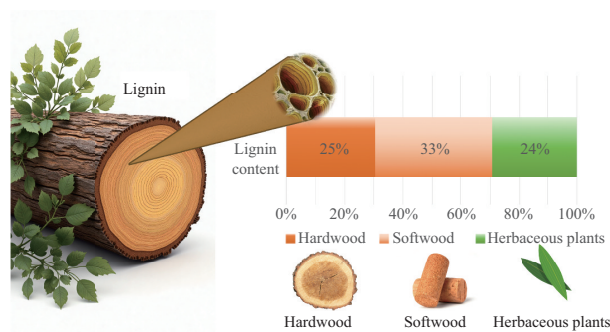


图1 木质素在硬木、软木及草本植物中的含量

Fig. 1 Lignin content in hardwoods, softwoods, and herbaceous plants

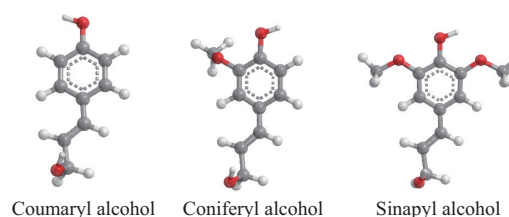


图2 参与木质素生物合成的单脂醇结构模型

Fig. 2 Structural model of monolignol alcohol involved in biosynthesis of lignin

木质素的芳香结构不仅增强了热稳定性,提高了在高温下的碳化能力,这对于开发高性能的阻燃剂至关重要<sup>[18]</sup>。木质素的热降解始于150~275℃,在惰性气体中,木质素热解至700℃时,形成的稳定碳化残渣的质量百分比通常在30%~50%。研究显示,在550℃时,焦炭产率可达42.25%,而在800℃时可达50%<sup>[19-20]</sup>。其主要步骤对应于两个质量损失阶段:第一个阶段在低于180℃时发生,源于水分释放和缩合反应;第二个阶段在较宽的温度范围内,即150~800℃,源于木质素结构分解,并导致高度稳定的碳质结构形成<sup>[21]</sup>。在250℃以下,木质素的羟基会催化酸性官能团的断裂,并生成水和二氧化碳。木质素的最大分解速率发生在200~500℃,这对应着导致各种挥发性产物形成的解聚反应,这些产物的性质和数量直接与木质素的组成相关。例如,富含

愈创木基单元的木质素会释放出更多的松柏醇、松柏醛、异丁香酚和香兰素。此外,在热降解过程中还会生成一些单体自由基,从而引发再聚合反应,形成热稳定的芳香族网络<sup>[22]</sup>。所形成的自由基的性质取决于断裂键的温度。在低温下,较弱的键,如 $\beta$ -O-4醚键,首先断裂,生成酚类自由基,这些自由基可以进一步分解形成其他较小的化合物或自由基,或者通过自由基反应参与再聚合。在较高温度下,更强的键,如碳碳键开始断裂,随后大部分官能团被消除,而残留在焦炭中的芳香环则碳化形成稠环网络。

木质素的热降解及其所生成的炭量是一个复杂的机制,受到多种参数的影响,包括热条件、其他成分的存在、木质素的植物来源及其提取过程。三种单木酚的含量对木质素的热降解具有显著影响<sup>[23]</sup>。研究结果强调,甲氧基团是必不可少的,此外,o-醌甲烯似乎是热解过程中炭形成的关键中间体。

Costes等<sup>[24]</sup>研究表明,木质素与植酸的组合在聚乳酸(PLA)中表现出良好的阻燃性能,能够显著降低材料的热释放率,使热释放速率峰值(PHRR)减少44%。有趣的是,磷酸基分子可以在低温下诱导生物基产物的脱水反应<sup>[25-26]</sup>因此木质素与植酸的混合会导致两种组分的过早分解,但是植酸通过其强反应性与木质素中的羧基和酚羟基等活性基团结合,预先消耗了这些原本会催化PLA分子链断裂的官能团。两者间的良好亲和力形成稳定相互作用(可能为氢键或酯化反应),使木质素的活性位点被“封锁”而无法攻击PLA链。扫描电子显微镜也显示木质素和植酸的亲和性改善了木质素在PLA基体中的分散性,并通过促进冷结晶以及可能的微塑化作用提高了复合材料的韧性,使断裂伸长率从3.1%增至12.6%。

Yang等<sup>[18]</sup>认为木质素的化学改性可以进一步增强其阻燃效果,尤其是在与磷和氮元素的协同作用下,能够有效提高聚合物的阻燃性能。磷通过化学键(如磷酸酯键)接枝到木质素的酚羟基上,受热分解生成聚磷酸。聚磷酸作为强路易斯酸,催化聚合物主链[如PLA、聚丙烯(PP)]发生脱水反应,促进脱氢交联形成稠环结构。同时,木质素的芳香骨架在高温下缩聚,与磷协同构建致密石墨化炭层。这种炭层隔绝热量/氧气传递,显著提升残炭率,如聚丁二酸丁二酯(PBS)/磷氮化木质素残炭率从0.3%增至54.6%。

氮改性(如曼尼希反应引入氨基)使木质素热解,释放 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}\cdot$ 等惰性气体,稀释可燃物浓度并降低氧气分压。氮与磷形成P-N协同效应:

(1)气相:含磷自由基( $\text{PO}\cdot$ )淬灭燃烧链式反应活性自由基( $\text{H}\cdot/\text{HO}\cdot$ ),中断火焰传播。

(2)凝聚相:氮源促进炭层膨胀发泡,磷源增强炭层黏度,形成闭孔隔热结构。

将金属离子(如 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ )引入磷/氮化学改性的木质素,发现其催化成炭与界面优化能力产生显著协同效应。具体而言:金属离子与磷/氮基团形成的配位键(如 $\text{P}-\text{O}-\text{Zn}$ 键)

使木质素热稳定性从340℃提升至358℃;同时,路易斯酸性特性催化聚合物脱氢交联,促进致密炭层形成。更重要的是,离子极性极大改善了木质素在PBS、环氧树脂等基体中的分散性——团聚尺寸从原先的100~200 $\mu\text{m}$ 大幅缩减至亚微米级(约1 $\mu\text{m}$ ),成功构建出均匀连续的阻隔网络。

这种双重作用带来残炭率的数量级跃升:PBS/PNZn-木质素体系的残炭率从0.3%飙升至54.6%。深入分析表明, $\text{Zn}^{2+}$ 在过程中转化为热稳定相 $\text{ZnP}_2\text{O}_6$ ,有效填充炭层孔隙,与木质素芳香骨架共同形成类“铠甲”屏障。实验数据印证了该机制的高效性:ABS/磷化木质素复合材料的PHRR降低幅度达58%(未改性体系仅32%),更推动PA-11/木质素体系通过UL 94 V-1评级。

这些研究结果表明,木质素作为聚合物的阻燃碳源,不仅能有效降低火焰传播速度,还能在高温下形成稳定的炭层,进一步阻止热量和气体的传递。此外,Jia等<sup>[27]</sup>研究了木质素在PP中的应用,发现通过与聚磷酸铵(APP)和其他添加剂的复合,能够显著提高PP的阻燃性能,达到UL 94 V-0级别。同时,戴静等<sup>[28]</sup>研究表明,硅改性木质素与APP的复合材料在阻燃性能上表现出优异的效果,能够有效降低材料的热失重速率和烟气释放量,这进一步证明了木质素作为生物基阻燃剂的潜力。值得一提的是,Ye等<sup>[29]</sup>研究了木质素与APP的协同作用,发现这种组合能够显著提高材料的火焰阻燃性能,减少热释放率和烟雾产生,进一步验证了木质素在阻燃领域的应用潜力。

在高附加值应用中使用木质素是一个不断发展的研究领域。木质素是最初常被用作热塑性聚合物、热固性聚合物、橡胶复合材料和泡沫基复合材料中的一种低成本增强剂,以改善其力学和热性能。在大多数情况下,木质素必须经过表面改性才能增强其力学增强效果。木质素在聚合物中也表现出一些相容性,例如在热固性树脂和亚麻纤维之间<sup>[30]</sup>。文献中已经报道了许多其他有前景的技术应用。它可用于农业中控制肥料和除草剂的释放,作为分散剂<sup>[31]</sup>、吸附剂<sup>[32]</sup>、离子交换剂<sup>[33]</sup>,用于生物燃料生产中木质纤维素的糖化、电化学应用,以及用于合成碳纤维<sup>[34]</sup>。

此外,木质素的改性和转化已被开发用于生产精细化学品<sup>[35-36]</sup>。木质素作为IFR的应用前景广阔,其主要优势在于能够有效替代传统的化石基碳源。与传统的阻燃剂相比,木质素不仅具有良好的阻燃性能,还具备环保特性,能够减少对环境的负面影响<sup>[37]</sup>。研究表明,木质素基阻燃剂在燃烧过程中能够形成保护性炭层,显著降低热释放率和烟雾产生<sup>[38]</sup>。例如,使用木质素作为阻燃剂的复合材料在UL 94测试中表现出优异的阻燃性能,达到V-0级别<sup>[39]</sup>。木质素因其来源广泛、提取工艺相对简单,可显著降低材料成本,从而在工业应用中展现出显著的经济优势<sup>[40]</sup>。

将15%~20%的木质素掺入PP中可显著提高其阻燃性能,同时保持良好的力学性能<sup>[41-42]</sup>。复合材料的PHRR、总热释放量(THR)和质量损失率通常随着木质素含量的增加而

降低。燃烧过程中形成的大量炭在燃烧材料表面形成一层绝缘层,阻止了氧气和热量的扩散以及降解产物的挥发。

然而,有报道称木质素的存在会导致材料热稳定性和点燃时间略有下降,这是由于木质素的降解温度较低。对于PP而言,木质素与PP热降解产生的烃类自由基之间的相互作用可能会形成更有效的屏蔽层。此外,木质素的添加质量分数高达15%时,既不会影响PP的力学性能,也不会影响燃烧过程中一氧化碳的释放。值得一提的是,燃烧过程中一氧化碳的释放是火灾中致死的主要原因。

提高木质素在基体中的分散状态以及界面黏结力,也能使复合材料具有更好的防火性能。就丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)/木质素复合材料而言,添加苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯接枝马来酸酐作为相容剂,能够进一步增强其阻燃性能<sup>[43]</sup>。这种改进是由于燃烧样品表面形成了完整且几乎连续的炭化层,其微观形态致密。

木质素的改性反应包括卤化、磺甲基化、氨基化、羟甲基化、烷基化/去烷基化和硝化。其中,对羟基的改性研究最为广泛,因为木质素含有大量高度反应性的酚羟基和脂肪羟基。木质素羟基的功能化主要反应包括酯化、醚化、与异氰酸酯的反应、硅烷化、酚化以及氧化/还原反应。

近年来,木质素的磷酸化研究逐渐增多<sup>[44]</sup>,主要是为了改善其阻燃性能。磷酸化木质素具有热稳定的芳香结构和磷酸基团,通常表现出更高的炭形成潜力<sup>[45]</sup>,这可归因于在热降解过程中生成的磷酸化合物的脱水效应。含磷化合物能够催化碳氢化合物在燃烧过程中降解为炭。当磷酸化合物被引入聚合物材料中时,这种碳能够覆盖未燃烧的材料,切断火焰的燃料供应,从而抑制火焰的进一步扩散。Guo等<sup>[46]</sup>通过溶液共混和磷酸化制备高效阻燃木质素/聚丙烯腈(PAN)复合材料,结果显示与纯PAN相比,复合材料在800℃左右的残炭率分别从0.9%增加到15.9%。同时复合材料的HRR,总热释放量(THR),烟生成速率和烟气释放总量(TSP)均大幅下降。梁孟珂等<sup>[47]</sup>研究表明,通过接枝氮、磷元素成功合成的木质素基膨胀型阻燃剂在环氧树脂中表现出良好的阻燃性能,氧指数高达28.5%。此外,Yu等<sup>[48]</sup>提出了一种利用羧甲基化碱木质素、植酸和三聚氰胺-尿素-乙二醛树脂制备水相阻燃剂的新方法。利用这种阻燃剂进行处理后的木材的THR降低56.8%,TSP降低92.3%,极限氧指数(LOI)值降低41.5%,并通过了UL 94可燃等级的V-1级。此外,改性木材比天然木材具有更高的力学性能和尺寸稳定性。这种合成的阻燃剂还在聚氨酯泡沫、瓦楞纸板和纤维板上表现出了优质的阻燃效果。这种化学改性方法为木质素在阻燃材料中的应用提供了新的思路。值得注意的是,研究表明,在某些情况下,改性木质素并未增加炭化结构的数量,例如乙氧基取代和特定有机溶剂处理的木质素在热解中表现出较低的炭化潜力<sup>[49]</sup>。

近期研究显示,生物基木质素及其改性产物在膨胀阻燃领域展现出显著潜力。Yu等<sup>[50]</sup>针对环氧树脂开发了三功能

木质素阻燃剂,添加20%阻燃剂时材料的LOI值达26.5%、UL 94 V-0级,pHRR和THR分别降低82.20%和78.27%;Li等<sup>[51]</sup>通过磷-氮共改性木质素(NP-Lig)与APP协同,使高密度聚乙烯电缆材料的LOI值提升至28.2%,力学性能同步增强;Li等<sup>[52]</sup>则进一步设计抗紫外-阻燃双功能PP体系,采用硅包覆APP和木质素磺酸钠/4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶复合物,使LOI值达33.5%,PHRR及发烟率下降超74%,紫外老化后力学损失较对照组减少50%以上,印证了木质素基阻燃剂在多场景应用中的高效性与功能可拓展性。

最后,木质素与纳米材料[如二维过渡金属碳/氮化物(MXene)]的结合也显示出良好的前景。Khodavandegar等<sup>[53]</sup>研究发现,木质素与MXene的复合材料在燃烧过程中形成的炭层更加致密,能够有效阻挡热量和气体的传递,显著提高了材料的阻燃性能。这种纳米材料的引入不仅增强了炭层的结构稳定性,还改善了材料的力学性能。此外,Wei等<sup>[54]</sup>研究表明,功能化木质素与环氧树脂的复合材料在阻燃性能上也表现出色,能够有效降低热释放率和烟雾产生。

虽然木质素在过往的研究中展现出了优异的性能,但是它在实际应用中仍然面临不小的挑战。首先,木质素的热稳定性不足限制了其在高温环境下的应用:未经改性的木质素在高温下的热分解速率较快,难以形成有效炭层导致其阻燃性能不理想。其次,木质素的颜色深度也是一个亟待解决的问题。深色的木质素在某些应用中可能影响最终产品的外观,限制了其在透明或浅色基材中的应用,尤其是在纺织品或其他一些需要保持颜色一致性的情况。最后,木质素的分散性差也是它在应用中的一大挑战。木质素在聚合物基体中的分散不均匀会导致阻燃效果的降低。未来木质素的研究方向应聚焦于绿色化学方法的应用,特别是在木质素的改性过程中。无溶剂反应作为一种环保的合成方法,能够有效减少溶剂的使用,降低环境污染。例如通过酶解反应、无溶剂反应或与生物基酸源结合设计推动木质素绿色改性研究,为木质素的“废弃物→阻燃剂”转化提供新的解决方案,也为推动不可再生资源的可持续利用开辟了新的路径。

## 2 植酸(PA)

含磷化合物由于其早期受热分解形成焦磷酸盐或者磷酸盐促进聚合物脱水炭化形成发泡炭层隔绝热和氧气;且含磷化合物分解产生的气相自由基,可以捕获气相中的活性自由基,能终止链反应从而起到阻燃的目的。由于含磷化合物表现出来气-固两相的阻燃作用,所以一般含磷化合物的阻燃效果优于其他无机类阻燃剂。然而,传统的磷基阻燃剂往往面临过度依赖石油资源的挑战。鉴于对资源问题的日益重视,人们更倾向于绿色、可回收和高效的生物基阻燃剂。这些生物基替代品已成为阻燃剂应用的首选<sup>[55-56]</sup>。

PA,又名肌醇六磷酸、环己六醇六磷酸,分子式 $C_6H_{18}O_{24}P_6$ ,是一种从植物种籽中提取的磷含量为28%的生物基材料,可用作具有更高有效阻燃性的阻燃剂<sup>[57-58]</sup>。PA是植物种籽中磷的主要储存形式。在谷物和油料作物中,PA

的干重可占到6%<sup>[59]</sup>。图3为PA分子球棍模型。从模型可以看出,其结构包含6个磷酸基团,使其具有强大的螯合能力。这一特性可能会干扰阳离子的肠道吸收或某些酶的作用,从而导致矿物质和蛋白质缺乏,因此PA在食品中的角色长期以来被认为是具有争议的<sup>[60]</sup>。然而,PA及其盐类已被证明在多种应用中有效,包括作为抗氧化剂<sup>[61]</sup>、抗癌剂<sup>[62-63]</sup>以及作为金属的防腐涂层<sup>[64]</sup>。由于其可再生性和高磷含量(28%),PA作为阻燃剂的应用也引起了研究兴趣。它首次与CS结合,用作通过层层组装沉积在棉织物上的涂层的一部分<sup>[65]</sup>。

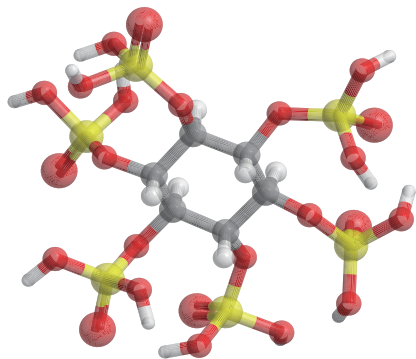


图3 PA分子球棍模型

Fig. 3 Ball-and-stick molecular model of PA

PA的阻燃机理主要体现为凝聚相催化成炭主导、气相稀释协同的双路径作用:其分子中6个磷酸基团受热分解生成聚磷酸/焦磷酸,作为强路易斯酸催化聚合物(如PLA)脱水交联,显著提升残炭率(PLA/20%PA残炭率达13%,而纯PLA为0%)<sup>[66]</sup>;同时释放的水蒸气与含磷自由基( $\text{PO}\cdot$ )稀释可燃气体并淬灭燃烧链式反应( $\text{PO}\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{HPO}_2$ ),使THR降低17.8%<sup>[67]</sup>。与木质素复配时,PA通过氢键/酯键结合木质素,形成致密膨胀炭层,发挥磷-碳协同效应(PLA/10%PA+10%木质素PHRR降幅达43.6%,优于单独添加PA或木质素)<sup>[66]</sup>,最终使复合材料通过UL 94 V-2级。

研究表明,含有高浓度PA的涂层保护的织物具有自熄性,并且防火性能优于那些涂覆了高CS材料的织物。这种包含CS和PA的聚电解质复合物也被引入乙烯-乙酸乙酯共聚物中,改善了防火性能,这得益于这种聚电解质复合物中磷、氮和碳的同时存在在燃烧过程中形成了高度膨胀和稳定的碳化结构。

PA作为一种生物基阻燃剂,在纺织品的防火处理方面得到了广泛的研究。研究表明,PA与其他材料的复合使用可以显著提高纺织品的防火性能和耐洗涤性。例如,Wang等<sup>[68]</sup>通过将PA与L-精氨酸结合,制备了一种全生物基的阻燃剂植酸-精氨酸盐(PALA),并将其应用于Lyocell织物。经过100次洗涤循环后,PALA-Lyocell织物的限氧指数(LOI)仍保持在28.7%,显示出良好的耐洗涤性和防火性能。

此外,Hu等<sup>[69]</sup>开发了一种透明的磷氮协同阻燃体系植酸-双氰胺盐(PD),该体系由PA和双氰胺合成,应用于聚丙烯酸酯基材的涂层中。研究表明,PD/SiO<sub>2</sub>复合材料显

著提高了涂层的阻燃效果,且在保持良好光透过率的同时,具备优异的水阻性和力学性能。同时,Song等<sup>[70]</sup>提出了一种新型的复合材料阻燃剂植酸-麦芽糖醇酯,通过将PA与麦芽糖醇反应,显著降低了PA对纤维素基织物的酸性损伤,并提高了织物的防火性能,LOI达到31.9%,PHRR降低了55%。这些研究表明,PA在纺织品防火处理中的应用前景广阔,尤其是在与其他材料复合使用时,能够有效提升其阻燃性能。Zheng等<sup>[71]</sup>将PA和漆酶(QM)沉积于经过预处理的棉织物上,成功制得一种PA/QM逐层自组装复合阻燃织物。测试结果表明,经过生物涂层处理后的棉织物的LOI值提高至40.3%,其PHRR显著降低至36 W/g,较未经处理的棉织物的310 W/g降低了88.4%。尽管复合材料的热分解速率显著低于普通棉织物,但其最终残炭率达到39.0%。

Jiang等<sup>[72]</sup>研究了以PA为基础的生物可降解聚氨酯泡沫(PUF)的制备,结果显示,经过与石墨(EG)复合后,聚氨酯泡沫的LOI值达到了33.5%,并在UL 94垂直燃烧测试中获得V-0级别,表现出优异的阻燃性能。此外,泡沫在燃烧过程中,PHRR和TSP分别为99.42 kW/m<sup>2</sup>和0.91 m<sup>2</sup>,显示出良好的烟雾抑制能力。这些研究结果表明,PA在聚氨酯泡沫中的应用不仅提升了材料的阻燃性能,还增强了其环境友好性。

Ma等<sup>[73]</sup>开发了一种基于PA的阻燃剂,通过与改性氨基聚磷酸铵复合,显著提高了木材的防火性能。研究显示,经过处理的木材在UL 94测试中达到了V-0级,且其LOI值为38.6%。此外,处理后的木材在燃烧过程中表现出较低的热释放率和烟雾释放量,显示出良好的防火性能和环境友好性。

Yang等<sup>[74]</sup>进一步探讨了PA与功能化金属有机框架(MOF)复合的应用,结果表明,复合材料在防火性能和力学性能方面均表现出优异的效果,且制备过程简单,具有良好的应用前景。此外,Fan等<sup>[75]</sup>合成了一种新型的生物基阻燃剂,通过与改性β-环糊精复合,显著提高了木材的热稳定性和阻燃性能,PHRR降低了91.78%,显示出良好的防火效果。这些研究表明,PA在木材防火改性中的应用不仅提升了木材的防火性能,还为木材的环保处理提供了新的思路。Wang等<sup>[76]</sup>开发了一种基于PA的阻燃剂,通过与改性氨基聚磷酸铵复合,显著提高了木材的防火性能。研究显示,经过处理的木材在UL 94测试中达到了V-0级别,且其LOI值为38.6%。这些研究结果进一步支持了PA在防火材料中的广泛应用潜力。

Song等<sup>[55]</sup>使用了通过轧机干燥固化工艺将PA/木糖醇复合后涂覆到粘胶织物。实验结果表明:复合材料的LOI值增加到32.8%,经、纬向断裂强力保持率分别达到了90%和114%。此外,复合材料的PHRR值从171 kW/m<sup>2</sup>降至39 kW/m<sup>2</sup>。Yu等<sup>[77]</sup>开发了一种基于PA的绿色生物基阻燃涂层,结合了D-山梨醇和甘氨酸,通过简单的UV固化技术显著提高了刚性聚氨酯泡沫(RPUF)的阻燃性能。研究表明,涂层后的

RPUF 在 UL 94 测试中达到了 V-0 级,并且 LOI 值高达 39.7%。此外,涂层还有效延长了点燃时间,并显著降低了热释放峰值率,表现出良好的烟雾抑制性能。

黄伟江等<sup>[78]</sup>以生物基微晶纤维素(MCC)为原料,通过逐步加入三聚氰胺(MEL)和 PA 对 MCC 进行包覆改性,制备了 PA 胺包覆微晶纤维素(MEL-PA-MCC)生物基杂化结构。试验结果表明引入 MEL-PA-MCC 可有效提高聚己二酸-对苯二甲酸-丁二酯(PBAT)基体的阻燃性能和拉伸性能。当 MEL-PA-MCC 的添加质量分数为 5% 时,复合材料达到 UL94 V-1 级,LOI 值提高到 25.5%;相较于纯 PBAT, PBAT/5%MEL-PA-MCC 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高了 87.31% 和 41.30%。

Szadkowski 等<sup>[79]</sup>探讨了 PA 与矿物填料(如水滑石和海泡石)的复合应用,设计了一种环保的混合阻燃添加剂,用于天然橡胶生物复合材料。研究发现,PA 与改性矿物填料的协同作用显著提高了复合材料的热、力学和阻隔性能,同时增强了阻燃性。具体而言,添加 PA 改性填料后热释放率减少了约 40%。

尽管已有研究表明其在阻燃性能方面的潜力,但仍存在一些技术挑战和不足之处。

PA 作为生物基阻燃剂,虽在织物(如棉布)及聚合物复合材料(如 PLA/木质素体系)中展现出提升阻燃性的潜力(LOI 值可达 28.5%,残炭率提升至 35%),其实际应用仍受制于耐久性瓶颈——多次洗涤或物理磨损易导致阻燃性能显著衰减。在复合材料领域,即使通过与改性矿物填料复配优化了热稳定性与成炭效率[PLA/PA/有机蒙脱土(OMMT)残炭率达 17.4%],PA 仍面临分散不均、界面弱化等问题,限制其效能发挥。更关键的是,PA 的“绿色”标签需审慎审视:其规模化生产能耗、降解产物生态毒性等全生命周期环境影响尚未明晰。未来研究亟需纵深发展:一方面开发技术稳固阻燃效果(如与纤维素/木质素共价键合);另一方面构建“性能-环境”双优体系(如耦合可再生填料),才能在阻燃剂领域真正释放 PA 的可持续价值。

### 3 腐植酸(HA)

煤资源不仅含碳、氢和氧等基本元素,还富含硫、氮等其他成分<sup>[80-81]</sup>。此外,煤结构中包含芳香族、脂环及杂环等多种类型,其表面具有羟基、羧基和甲氧基等功能团<sup>[82]</sup>,这些特性为化学改性提供了良好基础。同时,各个结构之间通过氢键相互作用,从而形成三维交联网络。HA 是煤炭资源中物质的一种存在形式,可调节溶液至碱性分离提纯获得<sup>[83]</sup>。它不仅存在于煤炭中,还广泛存在于江河湖泊,土壤的腐殖质中,是一类分子量较小有机物。HA 大多是从低级煤(泥煤、褐煤和风化煤)中提取出来的,推测的分子结构如图 4 所示。HA 主要包括一些芳香族、羧基、羟基类物质,具有多共轭芳香结构<sup>[84]</sup>。由于存在酚羟基和羧基,HA 遇到高价金属离子易絮凝,因此在自然界中 HA 常与金属离子结合,但也促进了 HA 在染料、金属离子吸附,废水处理及环境改善等方面应用<sup>[85-86]</sup>。

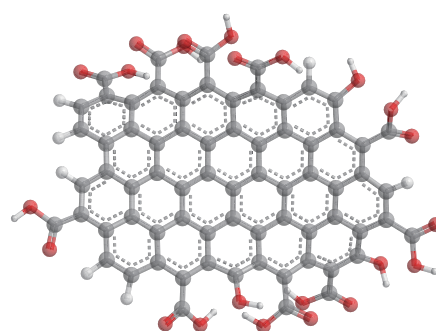


图 4 HA 球棍结构模型

Fig. 4 Structural model of HA employing ball-and-stick representation

目前 HA 多应用在农学,如 HA 肥料<sup>[87]</sup>,土壤修复<sup>[88]</sup>此外还有用于医药<sup>[89]</sup>,石油天然气工业<sup>[90]</sup>的研究。将 HA 应用于生物基阻燃剂的开发还是一片蓝海。Virginia 等<sup>[91]</sup>研究了单独添加 HA 和 HA 与尿素(UR)和 APP 混合对(3-氨基丙基)-三乙氧基硅烷(AP)改性双酚 a-二甘油酯醚(DGEBA)基环氧树脂的热性能、防火性能和力学性能的影响。研究发现,含 6%HA 和 1%APP 的环氧树脂阻燃评级达到 UL 94 V-0 级。硅改性环氧链的存在改善了 HA 在树脂中的分布:单独添加的 HA 避免了环氧的熔融滴落。此外,在锥形量热试验中,APP 和 UR 降低了 52% 的 PHRR、推迟了 21% 的点火时间,增加了 1.8 min 的闪燃时间的同时没有对材料的力学性能产生任何影响。Zhang 等<sup>[92]</sup>研制了一种由天然可持续生物质材料制成的新型环保膨胀涂层,其主要成分包括 HA、APP、三聚氰胺(MEL)和硼酸锌(ZB)。该涂层旨在显著提升钢结构的耐火性和阻燃性能。此外,锥形量热仪测试显示,涂层在形成致密炭层后,PHRR 和 THR 分别减少了 86% 和 61%;同时,火灾增长速率和最大平均热释放率也显著下降。阻燃机理分析表明,APP, MEL, HA, ZB 和环氧基在强制燃烧条件下发生热解反应,生成热稳定的磷酸硼和含锌物质,均匀嵌入含磷碳质层中,增强了炭渣的结构和耐热性。此外,由于 ZB 中的锌离子在碳质结构中螯合,使膨胀炭的桥架结构稳定,提高了表面炭层的热氧化降解性能。Guo 等<sup>[93]</sup>提出了一种基于天然单宁与腐殖物质的全绿色加工策略。通过单宁染色与 HA/黄腐酸/Fe 胶体单面涂覆,结合 Fe<sup>2+</sup>介导的金属-酚网络交联,成功制备了双面异色丝织物。该织物兼具高阻燃性(LOI 28.5%)、紫外线防护(UF 53.1)和广谱抗菌性(>99.99% 抑制率),且经 20 次洗涤后性能稳定。尤为突出的是,涂层的裂砖状结构在保障功能的同时,未显著损害透气性、透湿性及柔软度,并通过单向导湿设计优化了穿着舒适性。

HA 作为生物基阻燃剂的研究近年来备受关注,但其实际应用仍存在多方面局限性。首先,HA 的热稳定性不足,在高温加工或火灾极端条件下可能发生热分解,导致阻燃效率下降;其次,其与聚合物基体的相容性较差,易引发材料力学性能劣化,需通过化学改性或添加相容剂进行优化。此外,HA 的阻燃机理以气相阻燃为主,凝聚相阻燃作用较弱,阻燃

效率相比传统卤系阻燃剂仍有差距,往往需要与其他阻燃剂复配使用。从产业化角度,HA的化学结构复杂性和地域来源差异性导致产品质量控制困难,且目前缺乏针对不同应用场景的标准化改性工艺。未来研究可聚焦以下方向:通过羟基、羧基等活性位点的定向化学修饰构建高效阻燃结构,开发HA/MXene复合体系以增强协同阻燃效应;利用原位表征技术揭示其热解气态产物与自由基猝灭机制;探索HA的阻燃-抑烟-抑毒多效一体化设计,同时结合生命周期评估(LCA)建立绿色制备工艺。通过多学科交叉创新,有望推动HA基阻燃剂的进一步发展。

#### 4 CS

CS是一种含有氮元素的天然多糖<sup>[94]</sup>,可以从虾蟹壳、真菌以及蘑菇中提取<sup>[95]</sup>,是地球数量第二大的生物聚合物,其分子球棍模型如图5所示。甲壳素、CS、纤维素三者具有相近的化学结构;纤维素在C2位上是羟基,甲壳素、CS在C2位上分别被一个乙酰氨基和氨基所代替。天然的甲壳素经过脱乙酰化即成为CS。甲壳素和CS具有生物降解性、细胞亲和性和生物效应等许多独特的性质,尤其是含有游离氨基的CS,是天然多糖中唯一的碱性多糖。在过去的研究中,CS在生物基阻燃剂中发挥了重要的作用,是一种极具前景的绿色成炭剂和发泡剂<sup>[96]</sup>。

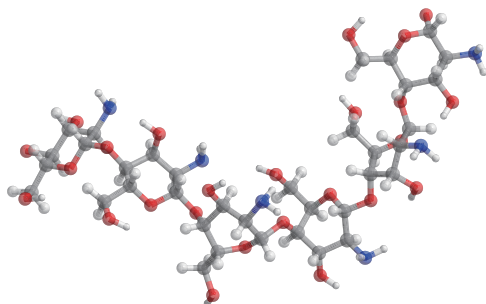


图5 CS球棍模型

Fig. 5 Molecular representation of chitosan with ball-and-stick model

但由于CS的理论碳含量为45%,氮元素含量为87%。因此CS单独作为阻燃剂使用时阻燃效率低、耐热性差只能起到辅助气相阻燃的作用。因此,具有良好热稳定性和阻燃效率的CS衍生物越来越受到关注。因此研究者们为了增强CS的阻燃性能,往往会选择增加材料中碳的元素比例用以提升材料的热稳定性<sup>[97]</sup>。此外,由于CS分子中的氨基和羟基具有较高的反应活性<sup>[98]</sup>,对CS进行功能化设计并引入新的阻燃元素也是一个能够扩大CS作为可再生的生物材料应用范围的切实可行的办法。

对CS改性的方式通常有化学改性(席夫碱反应、酰化、季铵化等,见表1)和物理改性(共混、物理交联,见表2)。Zhao等<sup>[99]</sup>开发了一种磷含量CS衍生物(CS-PPOA),通过与苯基膦酸的一步质子化反应制得。应用于聚对苯二甲酸乙二酯(PET)织物后,在涂层质量分数仅15%时,LOI值从未处理的20.3%提升至27.8%,且织物完全自熄,无熔滴。同时,材料显示优异的热炭残留性(氮气气氛下达76.8%),并兼具

高达99.99%的抗菌能力,是一种绿色高效的多功能阻燃涂层设计方案。白洁等<sup>[100]</sup>将CS作为膨胀型阻燃剂的碳源、APP作为膨胀型阻燃剂的酸源和气源,在此基础上通过熔融共混的方法制备了PP/CS/APP复合材料。研究表明:CS/APP添加质量分数为30%时,复合材料的LOI值最大可达28.1%;且复合材料在TSP、CO和CO<sub>2</sub>排放上明显降低,抑烟性得到了提升;PHRR、平均热释放速率值、平均有效燃烧热值、THR值降低,成炭率升高,PP/CS/APP复合材料更难点燃;火灾性能指数明显提高,阻燃性能得到了大幅度提升,火灾蔓延指数显著减小,同时火灾危险性也相应降低。

#### 5 DNA

DNA是生物细胞内含有的四种生物大分子之一核酸的一种。它携带遗传信息,被认为可以定义每个主体的身份。它是一种由重复核苷酸单元组成的长聚合物,排列成双螺旋。图6展示了组成核苷酸的7种小分子化合物:核糖、脱氧核糖及5种碱基。DNA是由脱氧核苷酸组成的大分子聚合物。脱氧核苷酸由碱基、脱氧核糖和磷酸构成。其中碱基有4种:腺嘌呤、鸟嘌呤、胸腺嘧啶和胞嘧啶<sup>[107]</sup>。在组成核糖核酸(RNA)的核苷酸中,脱氧核糖被替换为核糖,胸腺嘧啶被尿嘧啶替换。已有学者证明由于其固有的膨胀行为,DNA能够非常有效地为纤维素织物提供阻燃特性<sup>[108]</sup>。

因为DNA中含有的磷酸基团、脱氧核糖以及含氮的碱基对在DNA作为阻燃添加剂作用时,分别能够在燃烧时发挥酸源、碳源以及发泡剂作用。因此他们认为DNA双螺旋的成分适合作为IFR。

Luo等<sup>[109]</sup>先用柠檬酸(CA)处理棉织物,引入羧基增强DNA吸附,然后浸渍DNA溶液(来源于鲑鱼精子),制备CA-DNA涂层棉织物。测试结果显示,CA-DNA涂层棉织物的LOI值从18%提高到27%,垂直燃烧测试显示自熄,燃烧长度减少50%。锥形量热仪测试显示PHRR降低约40%,THR降低30%。Rajczak等<sup>[110]</sup>通过溶液插层法将DNA(来源于鲑鱼精子)与蒙脱土(MMT)结合,制备DNA-MMT纳米复合物,再以5%和10%比例通过熔融共混加入乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVAC)(含18%质量分数乙酸乙烯酯)基体,制备EVAC/DNA-MMT复合材料。测试结果显示EVAC/DNA-MMT(10%)的LOI值从19.3%提高到26.5%,PHRR降低约35%,THR降低约25%,TSP减少约20%。相比EVAC/MMT(PHRR降低约15%)和EVAC/DNA(PHRR降低约20%),DNA-MMT表现出更优的阻燃效果。热重分析显示DNA-MMT复合材料的残炭量增加约10%,热分解温度延迟约30℃,表明DNA和MMT协同促进炭层形成。

DNA还被用于PET泡沫的阻燃薄膜<sup>[111]</sup>。这些薄膜通过层层组装的方式沉积,由带负电的聚(丙烯酸)、APP或DNA与带正电的聚(双十二烷基二甲基氯化铵)交替组成。含有APP的层层涂层表现出优于DNA基涂层的阻燃性能,这主要是由于涂层的更大厚度。

表1 CS化学改性方法

Tab. 2 Chemical modification of Chitosan

Chemical modification methods of chitosan <sup>[101]</sup>					
Functionalization approaches	Reactive sites	Common reagents	Predominant product characteristics	Functional properties	Exemplary applications
Acylation reaction	—NH <sub>2</sub> (N—Acylation) —OH(O—Acylation)	Anhydrides, acyl chlorides	Formation of amide or ester linkages, disrupting the hydrogen bonding network	Enhanced solubility and thermal stability	Cyclic pyrrolidone derivatives
Esterification reaction	—OH	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , —SO <sub>3</sub>	Incorporation of phosphate or sulfate ester functional groups	Improved flame retardancy	Phosphorylated chitosan
Quaternary ammonization	—NH <sub>2</sub>	Iodomethane, glycidyltrimethylammonium chloride	Formation of quaternary ammonium salts with enhanced cationic charge density	Enhanced antimicrobial properties and aqueous solubility	Synergistic flame retardancy with phosphates
Schiff base reaction	—NH <sub>2</sub> — CHO	Aldehyde compounds	Formation of dynamic imine linkages(—C=N—)	Self-healing capability and mechanical reinforcement	Self-healing hydrogels with inherent flame-retardant properties
Graft copolymerization	—OH/—NH <sub>2</sub>	Radical initiators coupled + monomers	Functional group incorporation into side chains	Multifunctional modification	Chitosan-g-polyphospho-ester(intumescent flame retardant)
Crosslinking reactions	—NH <sub>2</sub> /—OH	Glutaraldehyde and metal ion coordination	Formation of three-dimensional network architectures	Enhanced mechanical robustness and structural stability	Chitosan/alginate composite aerogels

表2 CS物理改性方法

Tab. 2 Physical modification of Chitosan

Physical modification techniques	Mechanistic pathways	Exemplary applications
Blending and physical cross-linking	Immersion coating, roller coating, and analogous techniques	Chitosan establishes synergistic flame-retardant composite systems through molecular interactions with phytic acid(PA) <sup>[101]</sup> , lignosulfonate(LS) <sup>[102]</sup> , and graphene oxide(GO) <sup>[103]</sup> .
Layer-by-layer (LBL) self-assembly	Precision deposition via electrostatic interactions between oppositely charged polyelectrolytes	1. Chitosan forms chitosan methylphosphonate (CMP) through electrostatic interactions with methylphosphonic acid, Serving as an effective flame retardant for polylactic acid (PLA) matrices <sup>[104]</sup> . 2. Chitosan/sodium alginate (AA) forms a protective core-shell architecture (APP@CS@AA-nBL) through the encapsulation of ammonium polyphosphate (APP) <sup>[105-106]</sup> .

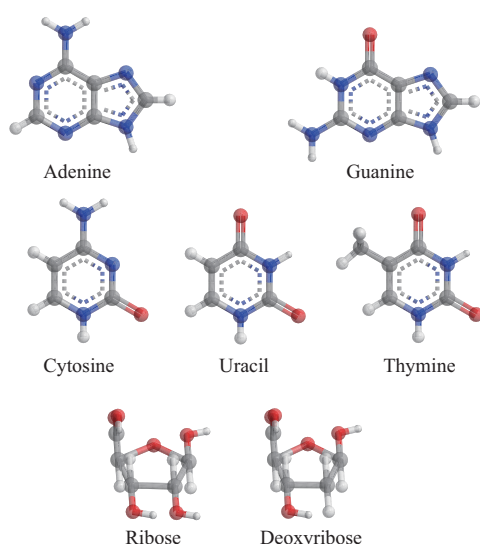


图6 组成核苷酸的小分子化合物

Fig. 6 Small molecular compounds constituting nucleotides

## 6 结论与展望

综述了木质素、植酸、HA、CS和DNA五类生物基阻燃剂的结构、阻燃机制及应用进展。木质素凭借芳香网络形成稳定炭层,植酸通过高磷含量催化炭化,HA兼具抗紫外线,CS提供抑烟抗菌功能,DNA的膨胀行为降低EVAC热释放率。这些材料通过气相自由基猝灭和凝聚相炭层隔热实现高效阻燃。然而,高添加量(>20%)、热稳定性不足及相容性差等问题限制了应用。未来研究应聚焦:木质素改善色泽与分散性,发展功能化改性及复配协同,实现高效碳层阻燃;植酸强化其磷酸结构优势,拓展环境友好型阻燃剂;HA探索其芳香结构潜力,开发绿色低碳阻燃体系;CS推广磷氮改性,开发多功能涂层;DNA优化生物提取降低成本,突出抑烟潜力,利用天然三重组分优势,构建高效生物基阻燃系统。未来研究应聚焦绿色改性技术(如酶催化、无溶剂反应)及多组分协同设计,降低添加量并优化界面相容性,推动生物基阻燃剂在更多领域的产业化应用。

## 参考文献

- [1] GUPTA R, et al. *Heliyon*, 2024, 10(21). DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e39662.
- [2] POPESCU A F, et al. Influence of soil fertilization with plant waste on the phytochemical composition of some medicinal plants [C]//*Priorities of Chemistry for a Sustainable Development-PRIOCHEM*. MDPI, 2019.
- [3] XU X C, et al. *Toxicology*, 2024, 501. DOI: 10.1016/j.tox.2023.153681.
- [4] SHEN C C, et al. *Toxicology Letters*, 2024, 394:11–22.
- [5] XIE S P. *Global warming[M]//Coupled Atmosphere-Ocean Dynamics*. Amsterdam: Elsevier, 2024:339–366.
- [6] BANO A. *Direct environmental pollution from solid waste[M]//Waste-to-Energy*. Amsterdam: Elsevier, 2025:249–269.
- [7] CONG Y F, et al. *Resources Policy*, 2023, 85. DOI:10.1016/j.resourpol.2023.103972.
- [8] 韩建雨,等. *华南师范大学学报(社会科学版)*, 2024(6):32–57.  
HAN Jianyu, et al. *Journal of South China Normal University (Social Science Edition)*, 2024(6):32–57.
- [9] 陈丽萍. 环氧树脂/DOPO基无卤阻燃剂复合材料的制备及其阻燃机制的研究[D]. 常州:常州大学, 2022.  
CHEN Liping. *Preparation of epoxy resin/DOPO-based halogen-free flame retardants composites and their flame retardant mechanism[D]*. Changzhou:Changzhou University, 2022.
- [10] DIB T, et al. *Mediterranean Botany*, 2022, 44. DOI: 10.5209/mbot.77999.
- [11] SHARMA V, et al. *Science of The Total Environment*, 2023, 861. DOI:10.1016/j.scitotenv.2022.160560.
- [12] GUI C C, et al. *Energies*, 2025, 18(6). DOI:10.3390/en18061478.
- [13] VANHOLME R, et al. *Current Opinion in Biotechnology*, 2019, 56:230–239.
- [14] 葛文佳,等. *生物工程学报*, 2023, 39(2):425–445.  
GE Wenjia, et al. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2023, 39(2):425–445.
- [15] SUOTA M J, et al. *Industrial Crops and Products*, 2021, 173. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114138.
- [16] TAIB M N A M, et al. *Journal of Polymers and the Environment*, 2024, 32(11): 5 423–5 467.
- [17] WANG Y F, et al. *Journal of Cheminformatics*, 2022, 14(1). DOI: 10.1186/s13321-022-00627-2.
- [18] YANG H T, et al. *Green Chemistry*, 2020, 22(7):2 129–2 161.
- [19] KAWAMOTO H. *Journal of Wood Science*, 2017, 63(2):117–132.
- [20] EL MOUSTAQIM M, et al. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2018, 9:63–68.
- [21] LU X Y, et al. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, 2022, 15(1). DOI:10.1186/s13068-022-02203-0.
- [22] ZHANG C T, et al. *Sci of the Total Environ*, 2020, 699. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134381.
- [23] TOMCZYK A, et al. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2020, 19(1):191–215.
- [24] COSTES L, et al. *European Polymer Journal*, 2017, 94:270–285.
- [25] RÉTI C, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19(6): 628–635.
- [26] LI M, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 311. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2025.143728.
- [27] JIA L J, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 220:754–765.
- [28] 戴静,等. *工业安全与环保*, 2023, 49(3):50–54.  
DAI Jing, et al. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2023, 49(3):50–54.
- [29] YE W B, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 687: 207–216.
- [30] MÖHL C, et al. *Polymers* 2022, 14(19). DOI: 10.3390/polym.14194060.
- [31] WANG H J, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 282. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.137068.
- [32] GUO F Q, et al. *Environmental Technology & Innovation*, 2025, 37. DOI:10.1016/j.eti.2024.103958.
- [33] ÁVILA M I, et al. *Catalysis Today*, 2024, 427. DOI: 10.1016/j.cattod.2023.114419.
- [34] MUJTABA M, et al. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 402. DOI:10.1016/j.jclepro.2023.136815.
- [35] ZHANG X L, et al. *Green Chemistry*, 2024, 26(23):11 378–11 405.
- [36] SETHUPATHY S, et al. *Bioresource Technology*, 2022, 347. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.126696.
- [37] ANTOUN K, et al. *Industrial Crops and Products*, 2022, 186. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115265.
- [38] ZHANG S D, et al. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2023, 81(4):957–971.
- [39] WEI A, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2025, 232. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.111160.
- [40] VINOD A, et al. *Heliyon*, 2023, 9(3). DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e13614.
- [41] ZHAO X J, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140 (48). DOI:10.1002/app.54739.
- [42] ANDRADE-GUEL M, et al. *Polymers*, 2022, 14(7). DOI:10.3390/polym14071300.
- [43] MANDCEKAR N, et al. *An overview on the use of lignin and its derivatives in fire retardant polymer systems[M]//Lignin - Trends and Applications*. Rijeka: IntechOpen, 2018.
- [44] KHODAVANDEGAR S, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 515. DOI:10.1016/j.cej.2025.163745.
- [45] GAO C, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 162:1 642–1 652.
- [46] GUO Y B, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 181. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109362.

- [47] 梁孟珂,等.林产化学与工业,2021,41(4):10-16.  
LIANG Mengke, et al. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2021, 41(4):10-16.
- [48] YU F J, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 493. DOI: 10.1016/j.cej.2024.152827.
- [49] ZHANG W L, et al. *Carbon Research*, 2022, 1(1). DOI: 10.1007/s44246-022-00009-1.
- [50] YU J, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 195. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108653.
- [51] LI Y, et al. *Polymer Testing*, 2024, 135. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2024.108464.
- [52] LI Y, et al. *Materials Today Chemistry*, 2022, 26. DOI: 10.1016/j.mtchem.2022.101048.
- [53] KHODAVANDEGAR S, et al. *Green Chemistry*, 2024, 26(19): 10 070-10 086.
- [54] WEI Y, et al. *Industrial Crops & Products*, 2022, 187. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115543.
- [55] SONG W M, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 260. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.129596.
- [56] WANG S, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 190. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109620.
- [57] SYKAM K, et al. *Industrial Crops and Products*, 2021, 164. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109620.
- [58] ZHANG Z H, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 140:303-310.
- [59] ZDANIEWICZ M, et al. *Molecules*, 2024, 29(18). DOI: 10.3390/molecules29184345.
- [60] BLOOT A P M, et al. *Food Reviews International*, 2023, 39(1): 73-92.
- [61] UPADHYAY J, et al. Chapter 4.13- Phytic acid: As a natural antioxidant[M]//Nabavi S M, Silva A S. *Antioxidants Effects in Health*. Amsterdam: Elsevier, 2022: 437-450.
- [62] CIRO Y, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 243. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116436.
- [63] ZHANG Y, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 491. DOI: 10.1016/j.cej.2024.151730.
- [64] LU Y, et al. *International Journal of Electrochemical Science*, 2024, 19(8). DOI: 10.1016/j.ijoes.2024.100700.
- [65] FANG Y C, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 183. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107785.
- [66] PRIEUR B, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 127: 32-43.
- [67] SHI Y Q, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 521:160-171.
- [68] WANG B H, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 308. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.142377.
- [69] HU F, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2025, 202. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2025.109140.
- [70] SONG W M, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 227. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.110863.
- [71] ZHENG X T, et al. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 350. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131525.
- [72] JIANG J P, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 307. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.142137.
- [73] MA L C, et al. *Construction and Building Materials*, 2024, 422. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.135854.
- [74] YANG Y H, et al. *Industrial Crops & Products*, 2024, 218. DOI: 10.1016/j.indcrop.2024.118938.
- [75] FAN S T, et al. *Construction and Building Materials*, 2025, 470. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2025.140657.
- [76] WANG J P, et al. *Construction and Building Materials*, 2025, 481. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2025.141653.
- [77] YU J K, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 227. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.110892.
- [78] 黄伟江,等. *工程塑料应用*, 2025, 53(1):65-73.  
HUANG Weijiang, et al. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(1):65-73.
- [79] SZADKOWSKI B, et al. *Industrial Crops and Products*, 2024, 222. DOI: 10.1016/j.indcrop.2024.119504.
- [80] 李金雨,等. *煤炭转化*, 2025, 48(1):1-11.  
LI Jinyu, et al. *Coal Conversion*, 2025, 48(1):1-11.
- [81] 冯杰,等. *中国矿业大学学报*, 2002, 31(5):362-366.  
FENG Jie, et al. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2002, 31(5):362-366.
- [82] 夏大平,等. *煤炭转化*, 2025, 48(1):55-66.  
XIA Daping, et al. *Coal Conversion*, 2025, 48(1): 55-66.
- [83] 赵振新,等. *洁净煤技术*, 2008, 14(1):28-31.  
ZHAO Zhenxin, et al. *Clean Coal Technology*, 2008, 14(1):28-31.
- [84] 黄君涛,等. *水处理技术*, 2006(2):9-12.  
HUANG Juntao, et al. *Technology of Water Treatment*, 2006(2): 9-12.
- [85] 程亮,等. *中国土壤与肥料*, 2011(5):1-6.  
CHENG Liang, et al. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2011 (5):1-6.
- [86] 李鑫,等. *工程塑料应用*, 2019, 47(12):7-13.  
LI Xin, et al. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(12):7-13.
- [87] 刘兰兰,等. *生态学报*, 2009, 29(11):6 136-6 141.  
LIU Lanlan, et al. *Acta Ecologica Sinica*, 2009, 29(11): 6 136-6 141.
- [88] 陈静,等. *腐植酸*, 2014(4):30-34, 65.  
CHEN Jing, et al. *Humic Acid*, 2014(4):30-34, 65.
- [89] 薄芯. *生物学通报*, 1997, 32(5):18-19.  
BO Xin. *Bulletin of Biology*, 1997, 32(5):18-19.
- [90] 安娜,等. *钻井液与完井液*, 2021, 38(5):657-662.  
AN Na, et al. *Drilling Fluid: & Completion Fluid*, 2021, 38(5): 657-662.
- [91] VIRGINIA V, et al. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(11): 5 969-5 981.

- [92] ZHANG J Q, et al. *Construction and Building Materials*, 2023, 409. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2023.134001.
- [93] GUO S N, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(23):8 913–8 922.
- [94] CHO W, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 197. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109870.
- [95] ALI R Z, et al. *Carbohydrate Research*, 2020, 492. DOI:10.1016/j.carres.2020.108004.
- [96] CHENG X J, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 199. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.109898.
- [97] MALUCELLI G. *Molecules*, 2020, 25(18). DOI: 10.3390/molecules25184046.
- [98] HU Y D, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 295. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2025.139615.
- [99] ZHAO Z G, et al. *Polymers*, 2025, 17(11). DOI: 10.3390/polym.17111531.
- [100] 白洁, 等. *工程塑料应用*, 2017, 45(7):119–123.  
BAI Jie, et al. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(7): 119–123.
- [101] FANG Y, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 175:140–146.
- [102] LI P, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 181. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109302.
- [103] NAKHATE A V, et al. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2023, 8 (4):804–814.
- [104] XU Y, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 238. DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.109913.
- [105] ZHANG Y, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(16):6 402–6 412.
- [106] LIU L H, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(49):16 313–16 323.
- [107] ANDREW T, et al. *The FEBS Journal*, 2015, 282(12):2 279–2 295.
- [108] KOEDEL J, et al. *ChemistrySelect*, 2021, 6(15):3 605–3 609.
- [109] LUO Q L, et al. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2020, 15. DOI:10.1177/1558925020922217.
- [110] RAJCZAK E, et al. *Thermochimica Acta*, 2020, 686. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178546.
- [111] CAROSIO F, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 113: 189–196.