한국섬유공학회지, Vol. 63, No. 1, 1-17
https://doi.org/10.12772/TSE.2026.63.001
ISSN 1225-1089 (Print)
ISSN 2288-6419 (Online)

총 설

고분자 복합소재에 적용을 위한 리그닌 기반 친환경 난연첨가제 최신 연구 동향

신동호[1] · 박상우[1] · 원성욱[1] · 김선경[1] · 서다운[1] · 김채은[1] · 진형준[2,3†] · 곽효원[1,4†]
[1]서울대학교 농림생물자원학부, [2]인하대학교 고분자환경융합공학전공, [3]인하대학교 고분자공학과
[4]서울대학교 농업생명과학연구원

Recent Advances in Eco-Friendly Lignin-Based Flame Retardants for Polymer Composites

Dongho Shin[1], Sangwoo Park[1], Sungwook Won[1], Seon-Gyeong Kim[1], Dawoon Seo[1], Chaeeun Kim[1], Hyoung-Joon Jin[2,3†], and Hyo Won Kwak[1,4†]

[1]Department of Agriculture, Forestry and Bioresources, Seoul National University, Seoul 08826, Korea
[2]Program in Environmental and Polymer Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea
[3]Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea
[4]Research Institute of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 08826, Korea

†Corresponding Author: Hyoung-Joon Jin
E-mail: hjjin@inha.ac.kr
†Corresponding Author: Hyo Won Kwak
E-mail: bk0502@snu.ac.kr

Received February 3, 2026
Revised February 19, 2026
Accepted February 19, 2026

Abstract: Lignin, a renewable aromatic biopolymer abundantly found in nature, has attracted increasing attention as a sustainable flame retardant additive owing to its high carbon content, intrinsic thermal stability, and strong charring ability. This review provides a comprehensive overview of the structural and thermal characteristics of lignin and highlights key chemical modification strategies—including phosphorus-, nitrogen-, and silicon-based functionalization as well as synergistic multi-element modification—to enhance its flame retardant performance. Representative flame retardant evaluation techniques, such as thermogravimetric analysis (TGA), limiting oxygen index (LOI), UL-94 vertical burning tests, and cone calorimetry, are introduced with emphasis on their relevance to condensed-phase and gas-phase flame retardant mechanisms. The incorporation of lignin-based flame retardant additives into thermoplastic and thermosetting polymer composites is discussed in terms of flammability suppression, mechanical performance retention, and interfacial compatibility. Key challenges, including dispersion stability, processability at high additive loadings, and compatibility with polymer matrices, are critically addressed. Finally, recent advances in lignin-derived flame retardant systems are analyzed, and future perspectives toward the development of commercially viable, eco-friendly flame retardant additives are proposed. This review aims to support material innovation in flame-retardant polymer composites through the strategic valorization of lignin as a multifunctional and sustainable bio-based additive.

Keywords: *lignin, flame retardant, polymer composite, thermal stability, eco-friendly material*

1. 서 론

고분자 복합소재는 금속 소재 대비 우수한 경량성, 설계 자유도, 내식성, 기계적 강도 등의 특성으로 다양한 산업 분야에서 폭넓게 활용되고 있다. 그러나 대부분의 고분자 소재는 열분해와 연소에 취약하여, 구조 안정성뿐만 아니라 인명 보호 및 제품 신뢰성 확보를 위해 난연성을 확보하는 것이 중요한 과제로 대두되고 있다[1–5]. 예를 들어, 전자기기의 회로 기판이나 가전제품 외장 케이스, 건축용 내·외장재 등은 화염 또는 고온에 노출될 가능성이 높으며,

연소 지연과 화염 확산 억제를 통해 초기 대응 시간을 확보하는 것은 화재 안전 설계의 핵심이다.

이러한 요구에 따라, 고분자 복합소재의 난연 성능을 향상시키기 위한 두 가지 접근이 개발되어 왔다. 하나는 고분자 매트릭스 자체의 열적 안정성을 향상시키는 것이고, 다른 하나는 다양한 첨가제를 도입하여 연소 반응을 제어하는 방법이다[5,6]. 현재 상용 난연첨가제로는 주로 할로겐계, 무기계, 인계, 질소계가 사용되고 있으며, 이들은 각기 다른 연소 억제 메커니즘(기상, 응축상, 희석, 흡열)을 통해 난연 효과를 발현한다[5]. 그러나 할로겐계 난연제는 연소 시 HCl, 다이옥신류 등 부식성 및 독성 가스를 방출하여 환경 규제의 대상이 되었으며, 무기계 난연제는 높은 투입량을 필요로 해 소재의 기계적 성능을 저하시키는 문제가 있다. 인계와 질소계 난연제는 비교적 무독성이지만, 여전히 고함량 첨가 또는 상용성 부족으로 인해 복합소재의 물성 저하가 보고되고 있다[2,7–13].

이러한 한계를 극복하기 위해, 지속가능성과 환경친화성, 그리고 고분자와의 상용성을 동시에 만족하는 바이오 기반 난연 시스템이 새로운 연구 축으로 부상하고 있다. 그중에서도 리그닌(lignin)은 풍부한 공급원과 독특한 화학 구조를 갖고 있어, 친환경 난연첨가제 후보로 활발히 연구되고 있다.

리그닌은 목질계 바이오매스의 약 15–30%를 차지하는 방향족 고분자로, 셀룰로오스(cellulose), 헤미셀룰로오스(hemicellulose)와 함께 식물 세포벽을 구성하는 3대 천연 고분자 중 하나이다. 구조적으로 리그닌은 세 가지 주요 페닐프로판 알코올 전구체(p-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol, sinapyl alcohol)가 축합 중합되어 형성된 고분자로, 각각 p-hydroxyphenyl(H), guaiacyl(G), syringyl(S) 단위를 이룬다. 이들 단위는 β–O–4, β–5, β–β, 5–5 등의 다양한 ether 및 C–C 결합으로 연결되어 비정질적 3차원 구조를 형성하며, 그 결과 단일 반복 단위가 없는 비균질 고분자 형태로 존재한다(*Figure* 1)[14]. 이러한 복합적 구조는 리그닌에 높은 탄소 함량(약 60%)[15,16], 열적 안정성, 안정적 탄화, 라디칼 소거능과 같은 독특한 물성을 부여하며, 이는 난연 첨가제로서 핵심적으로 요구되는 특성과 일치한다.

산업적으로 이용 가능한 리그닌은 바이오리파이너리, 제지, 펄프 산업 등에서 부산물 형태로 대량 생산되며, 분리 공정에 따라 화학적·물리적 특성이 크게 달라진다. 일반적으로 이들을 테크니컬 리그닌(technical lignin)이라 부른다. Kraft 리그닌은 알칼리와 황화 화합물을 사용한 크라프트 공정에서 얻어지며, 낮은 분자량과 황 함유기를 포함한다. Organosolv 리그닌은 산 촉매 하에서 유기용매로 추출된 고순도 방향족 구조를 가지며, 밝은 색상과 높은 반응성을 지닌다. Sulfite 리그닌은 아황산염 용액으로 처리되어 황 함량이 높으며, 리그노설폰산염 형태로 존재하여 수용성이 높다. Soda 리그닌은 황을 포함하지 않는 알칼리 조건에서 분리되며, 비목재 원료(사탕수수, 짚 등)로부터 주로 얻어진다. 그 외에도 여러 가지 종류의 테크니컬 리그닌이 있으며, 다양한 목재 수종 및 생육 조건, 그리고 리그닌 분리 공정에서 기인한 분자량, 작용기 함량, 극성, 불순물 수준 등의 불균일함[17–19]은 용해도, 반응성, 고분자 매트릭스와의 상용성에 직접적인 영향을 미친다. 따라서 난연 첨가제로 활용하기 위해서는 리그닌의 구조적 이질성을 고려한 전처리와 개질 설계가 필수적이다.

리그닌은 제지, 펄프 산업의 부산물로써 매년 약 5천만 톤 이상이 발생하며 그 중 약 98%가 열에너지용 연료로 소모되는 등 저부가가치 자원으로 머물러 있었으나[20–22], 최근에는 고분자 복합재의 난연성과 내열성을 동시에 향상시킬 수 있는 고기능성 바이오 첨가제로서 재조명되고 있다. 본 논문에서는 이러한 리그닌의 구조·열적 특성과 이를 기반으로 한 난연 메커니즘, 개질 전략, 고분자 복합소재 적용 사례를 종합적으로 고찰하여, 리그닌의 기능성 난연

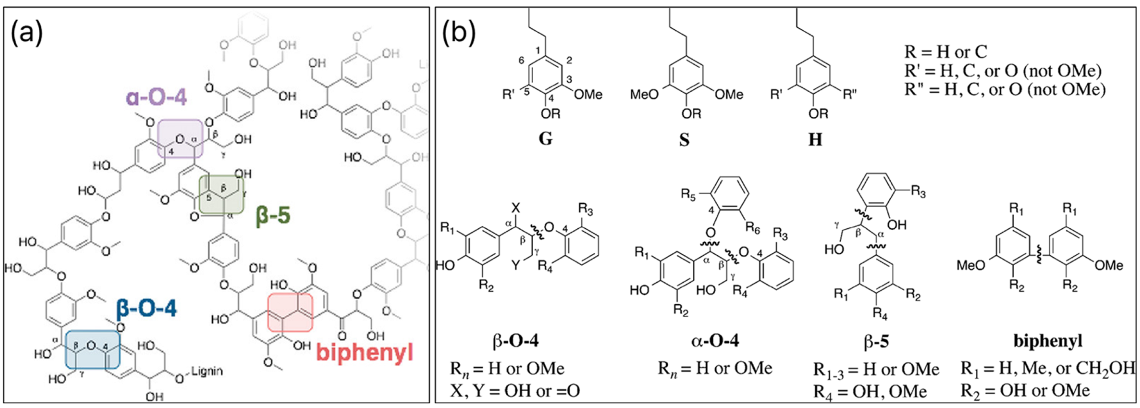

Figure 1. Representative chemical structure of lignin showing typical interunit linkages and monolignol-derived units. (a) Schematic representation of lignin macromolecular structure highlighting major interunit linkages such as β–O–4, α–O–4, β–5, and biphenyl(C-C) linkages. (b) Chemical structures of the three primary monolignol-derived units (guaiacyl (G), syringyl (S), and p-hydroxyphenyl (H)) and representative lignin interunit linkages. Reprinted with permission from Ref. [14]. Copyright 2011 American Chemical Society.

첨가제로서의 기술적 가능성과 한계를 체계적으로 논의하고자 한다.

2. 리그닌의 열적 특성과 난연 메커니즘

리그닌은 비정질적 방향족 고분자로서, 구조적으로 조밀한 3차원 네트워크와 높은 탄소 함량을 지니고 있어 우수한 열적 안정성과 난연 특성을 나타낸다. 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등 일반적인 열가소성 고분자가 약 200 °C 이하의 비교적 낮은 온도 영역에서 열분해를 시작하는 데 반해 [23,24], 리그닌은 약 250–300 °C에서 초기 분해가 개시되며, 500 °C 이상의 고온에서도 전체 질량의 30–40% 수준의 탄화 잔류물(char residue)을 유지한다[25–30]. 이러한 고탄소 잔류율은 리그닌이 응축상에서 견고한 탄화층을 형성해 열과 산소의 확산을 차단하는 핵심 기반이 된다.

또한, 열분해 과정에서 리그닌의 페놀성 수산기나 메톡시기 등 산화되기 쉬운 작용기들은 안정한 페녹시 라디칼(PhO·)을 형성하며, 이는 연소 중 생성되는 연소 중 생성되는 활성 라디칼을 포획함으로써 기상 난연 효과를 나타낸다[31,32]. 즉, 리그닌은 응축상에서의 물리적 열 차단, 그리고 기상에서의 라디칼 소거를 동시에 수행할 수 있는 독특한 구조를 지닌다. 또한, 리그닌 내의 방향족 고리와 알킬 측쇄의 불균일한 분포는 열분해 중 비가연성 기체 방출과 흡열 반응을 동반한 다단계 열분해 거동을 나타낸다(*Figure* 2)[33–35].

리그닌의 이러한 열적·화학적 거동은, 화학적 개질을 통해 더욱 강화될 수 있다. 인계 작용기 도입은 탄화 반응을 촉진해 응축상 메커니즘을 강화하고, 질소계 작용기의 도입은 불활성 기체 방출을 통해 기상 희석 효과를 유도한다. 또한, 리그닌을 나노입자(LNP) 형태로 가공하는 등의 표면 및 계면 제어 시에 향상된 상용성으로 인해 열분해 제어 및 열 차단 효과뿐만 아니라 물성이 개선된다[36].

2.1. 리그닌의 난연 메커니즘

리그닌을 비롯한 다양한 난연 첨가제는 주로 응축상(condensed phase), 기상(gas phase), 희석(dilution), 흡열(endothermic)이라는 네 가지 대표적인 메커니즘을 통해 난연 효과를 나타낸다[37]. 리그닌은 개질 방법에 따라 이들 메커니즘을 복합적으로 구현할 수 있어, 기존 단일 기능성 난연제와 차별화된다. 리그닌의 풍부한 방향족 골격은 열분해 시 축합된 고탄소 구조를 형성해, 표면에 고밀도 탄화층을 생성한다. 이런 특성에 의해 리그닌의 난연 메커니즘은 응축상 형성에 집중되어 있다. 이 층은 내부로의 열전달과 산소 확산을 억제하여 열분해 속도를 늦추고, 복합소재의 구조적 붕괴를 방지한다. 인계 화합물을 리그닌에 도입하면 이러한 응축상 반응이 더욱 촉진되어, 치밀하고 내열성이 높은 탄화막이 형성된다[38]. 한편, 규소(Si) 계열 성분을 리그닌에 도입할 경우, 열분해 과정에서 실리카(SiO_2) 또는 세라믹 유사 구조가 형성되어 탄화층의 기계적 안정성과 내열성을 추가적으로 향상시키는 응축상 난연 메커니즘이 보고되고 있다. 또한, 리그닌을 질소 또는 인계 개질 시에 열분해 과정에서 NH_3, NO·, PO· 등의 라디칼 소거종을 방출한다[39,40]. 이들은 연소 중의 활성 라디칼(H·, OH·)과 반응하여 연쇄 반응을 차단함으로써, 화염의 전파

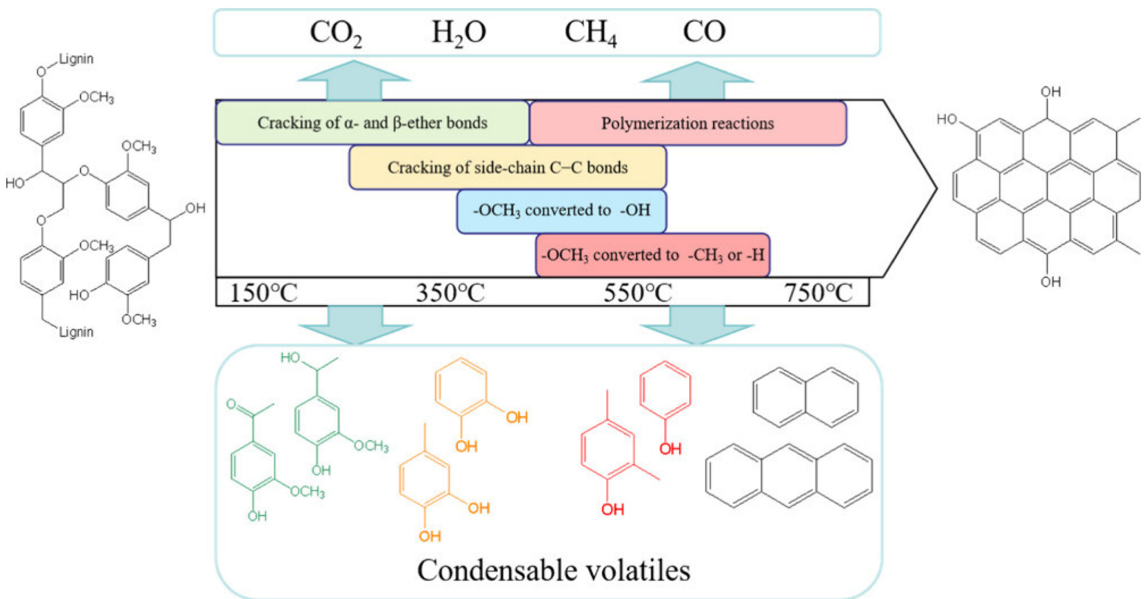

Figure 2. Schematic illustration of lignin pyrolysis and thermal decomposition behavior. Reprinted with permission from Ref. [35]. Copyright 2026 American Chemical Society.

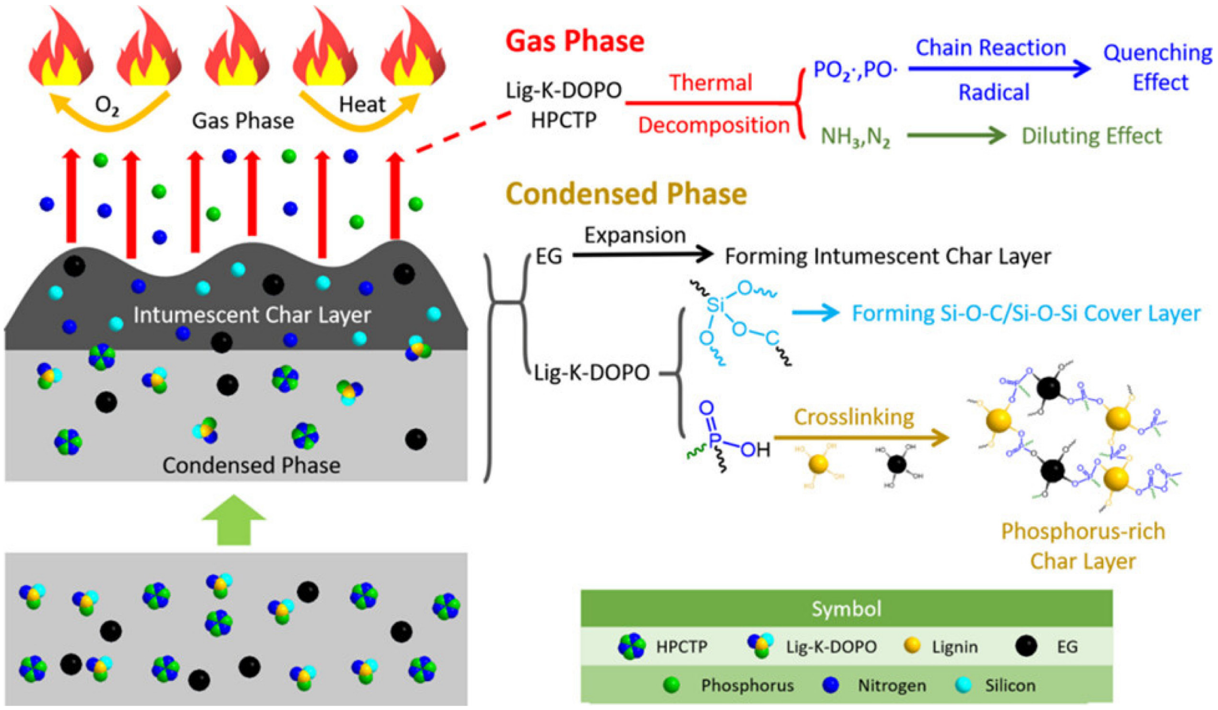

Figure 3. Schematic illustration of flame-retardant mechanisms in lignin systems modified with P, N, and Si. Reprinted with permission from Ref. [39]. Copyright 2023 American Chemical Society.

를 억제한다[41,42]. 기상에서의 난연 효과는 열분해 속도 지연 및 Cone calorimeter 시험의 열방출량의 감소로 직접적으로 확인된다[43]. 리그닌이 함유한 산소 및 수소 작용기는 열분해 시 비가연성 기체(CO_2, H_2O, NH_3 등)를 방출하여 연소 환경 내 가연성 기체의 농도를 낮추며[44], 특히 리그닌–무기 하이브리드 복합체($Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ 등)은 열분해 시에 수증기 방출과 열 흡수 반응을 동시에 일으켜, 복합소재 내부의 온도 상승을 효과적으로 억제할 수 있다[45]. 이 경우 리그닌 유래 탄화층은 열 전달을 차단하고, 무기계 첨가제의 흡열 반응 및 물 방출은 국부적인 온도 상승을 완화함으로써 전체 난연 성능에 보조적으로 기여한다. 다만, 무기계 난연제가 주로 흡열 반응이나 냉각 효과와 같은 물리적 메커니즘에 기반하는 것과 달리, 리그닌 기반 난연 시스템은 분자 구조에 기인한 화학적 반응 경로를 통해 응축상 탄화 형성 및 기상 연소 억제를 유도하는 것이 특징이다. 이러한 리그닌 기반 난연 시스템의 기상 및 응축상 메커니즘은 *Figure* 3에서 확인할 수 있다[39].

이러한 차이로 인해 무기 수산화물과의 복합화는 보조적인 전략으로 활용될 수 있으나, 충전제 함량 증가에 따른 기계적 물성 저하와 같은 제약이 동반될 수 있다[46]. 이에 따라 본 논문에서는 리그닌의 이화학적 개질을 통해 응축상 및 기상 메커니즘을 효과적으로 제어하는 접근법에 초점을 맞추었다.

2.2. 리그닌 기반 난연 특성 평가 및 해석

리그닌 기반 난연첨가제의 성능을 정량적으로 검증하기 위해 다양한 열분석 및 연소시험이 활용된다.

TGA는 리그닌 기반 난연첨가제가 고분자 매트릭스 내에서 열적 분해 거동과 탄화 형성 능력에 미치는 영향을 정량적으로 평가할 수 있는 핵심 분석 기법이다. 난연 성능 관점에서 TGA는 단순한 열안정성 비교가 아니라, 열분해 과정 중 탄화 촉진 여부와 이에 따른 열차단 구조 형성 가능성을 해석하는 데 목적이 있다. 열분해 온도는 높지만, 연소 과정에서 안정적인 탄화층을 형성하지 못하는 PU 및 PA 시스템에 리그닌 기반 난연첨가제를 도입할 경우, 리그닌 분해는 해당 고분자보다 낮은 온도에서 시작하여 탄화를 촉진함에 따라, 최종적으로 잔류 탄화량(char yield)을 상당히 증가시키는 경향을 보인다[47,48]. 리그닌 첨가에 따라 증가한 잔류 탄화량은 응축상 형성을 통한 난연성 발현 메커니즘을 뒷받침하며, 이는 리그닌 기반 난연 성능을 판단하는 중요한 지표로 활용된다.

Limiting Oxygen Index(LOI)는 연소 유지에 필요한 최소 산소 농도를 측정하는 지표로, 일정 비율의 O_2/N_2 혼합 분위기에서 시편의 연소 지속 여부를 평가함으로써 재료의 연소 억제 특성을 직관적으로 비교할 수 있는 대표적인 난연 성능 지표로 활용된다. 즉, 산소 농도의 값이 높을수록 재료의 난연성이 우수함을 의미하며, 일반적인 공기 중 산소 농도는 약 21%로, LOI 값이 이보다 높은 재료는 대기

조건에서 연소가 지속되기 어려운 특성을 나타낸다. 이러한 LOI 시험 개념은 *Figure* 4a에 도식적으로 나타내었다.

UL-94 수직 연소 시험(vertical burning test)은 미국 underwriters laboratories(UL)에서 제정한 플라스틱 재료의 가연성 안전 표준으로, 시편을 수직 방향으로 고정한 상태에서 일정 시간 동안 불꽃을 가하여 연소 거동을 평가하는 시험법이다. UL-94 V 시험은 각 시편을 두 차례 화염 노출(10 s) 후 시편의 자기 소화 능력(self-extinguishing behavior), 연소 지속 시간, 용융 적하(dripping) 발생 여부, 그리고 적하물에 의한 하부 면포(cotton) 점화 여부를 종합적으로 고려하여 난연 등급을 분류한다. 이 시험에서는 연소 지속 시간과 적하 거동에 따라 V-0, V-1, V-2의 세 가지 등급으로 구분되며, 이 중 V-0 등급은 불꽃 제거 후 연소 시간이 매우 짧고 용융 적하에 의한 면포 점화가 발생하지 않는 가장 엄격한 난연 성능을 의미한다. 반면 V-2 등급은 연소 시간이 제한적이지만, 가연성 적하물이 발생할 수 있는 경우에 해당한다. UL-94 수직 연소 시험의 평가 방법은 *Figure* 4b에 모식도로 제시하였다.

Cone calorimeter 시험은 실제 화재 조건을 모사하여 열유속 하에서 재료의 연소 거동을 정량적으로 평가할 수 있는 대표적인 분석 기법으로, heat release rate(HRR), peak heat release rate(PHRR), total heat release(THR), smoke production rate(SPR), peak smoke production rate(peak SPR), 그리고 total smoke production(TSP) 등 다양한 화재 관련 지표를 동시에 측정할 수 있다. HRR, PHRR 및 THR의 감소는 연소 과정에서 형성된 탄화층에 의한 열 차단 효과와 기상에서의 연소 반응 억제 메커니즘이 복합적으로 작용한 결과로 해석될 수 있다. 한편 SPR, TSP, peak SPR로 나타내어지는 연기 발생량은 주로 불완전 연소에 의해 생성된 탄화 부산물이 공기 중으로 방출되는 현상과 관련이 있으며[49–51], 이러한 측면에서 안정적인 탄화층 형성은 연기 억제 효과와도 밀접한 연관을 갖는다. 즉, cone calorimeter 시험은 난연 시스템에서의 응축상 기반 탄화 거동과 기상 연소 반응 억제 메커니즘을 동시에 평가할 수 있는 중요한 분석 방법이다.

3. 리그닌 기반 난연첨가제의 개질 전략

리그닌은 방향족 구조와 높은 탄소 함량에 기인한 우수한 탄화 특성으로 인해 기본적인 응축상 난연 특성을 지니지만, 분리 공정에 따라 달라지는 구조적 이질성, 제한적인 반응성, 그리고 고분자 매트릭스와의 낮은 상용성으로 인해 복합소재에 직접 적용하는 데에는 한계가 있다. 특히 리그닌을 난연첨가제로 활용하기 위해서는 연소 과정에서의 열분해 거동 제어뿐만 아니라, 고분자 매트릭스와의 계면 상호작용을 동시에 조절하는 것이 중요하다. 이러한 제약을 극복하고 리그닌을 고효율·지속가능 난연첨가제로 활용하기 위해, 열분해 경로와 계면 특성을 함께 제어할 수 있는 화학적 개질 전략이 활발히 제안되어 왔다. 현재까지 보고된 개질 전략 중에서 가장 핵심적인 접근은 인(P) 기반 작용기의 도입으로, 이는 열분해 과정에서 탈수 및 탄화 반응을 촉진하여 응축상에서의 탄화층 형성과 열 차단 효과를 효과적으로 강화한다. 동시에 리그닌 분자 내 도입된 작용기는 고분자 매트릭스와의 화학적 결합 또는 계면 접착을 유도할 수 있어, 난연 성능과 상용성 개선을 병행할 수 있다는 장점을 지닌다. 질소(N) 작용기는 단독보다는 인계 개질과 병행하여 도입되는 경우가 많으며, 연소 중 비가연성 기체 방출과 활성 라디칼 포집을 통해 기상 난연 메커니즘을 보완하는 역할을 수행하는 동시에, 아민기 도입을 통해 계면 결합력 및 분산성을 향상시키는 효과도 보고되고 있다. 최근에는 인과 질소의 복합 개질을 넘어, 규소 작용기를 함께 도입함으로써 응축상·기상·세라믹화 메커니즘

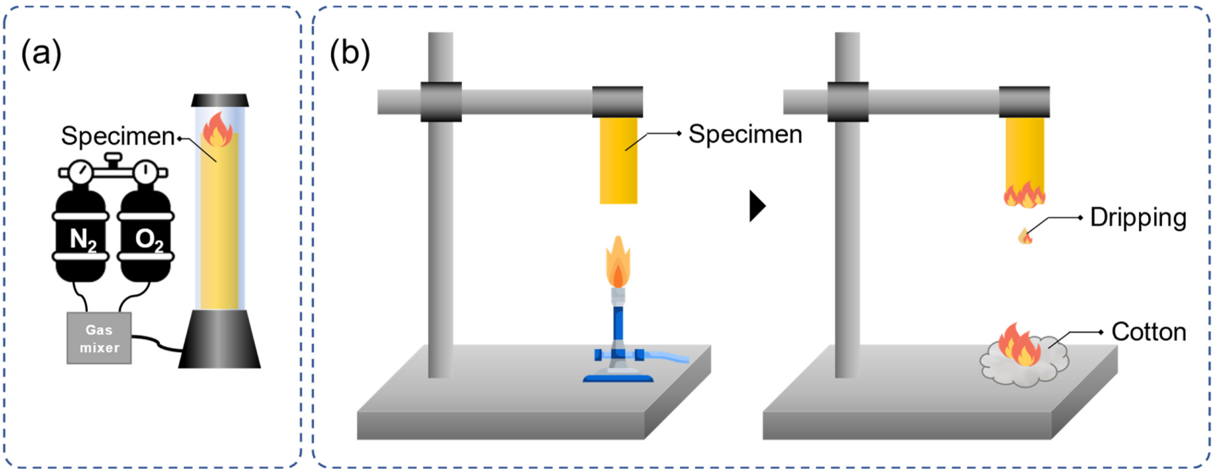

Figure 4. Schematic illustrations of standard flammability test methods; (a) limiting oxygen index (LOI) test under controlled O_2/N_2 atmosphere, and (b) UL-94 vertical burning test showing dripping behavior and cotton ignition.

을 동시에 구현하는 다원소 복합 개질 전략이 주목받고 있으며, 이러한 접근은 난연 성능 유지와 함께 열적·기계적 안정성을 동시에 확보할 수 있는 설계 방향으로 인식되고 있다. 본 절에서는 리그닌 기반 난연첨가제의 개질 전략을 인계 개질, 질소 보조 개질, 그리고 P–N–Si 다중 시너지 개질로 구분하여 고찰하고, 각 전략이 열분해 거동과 계면 특성에 어떠한 영향을 미치는지를 중심으로 구조적 변화, 반응 경로 및 난연 메커니즘의 상호 연계성을 체계적으로 정리하고자 한다.

3.1. 인계 작용기 도입

인계 작용기의 도입은 리그닌에 응축상 난연 메커니즘을 효과적으로 부여함으로써 고효율 난연첨가제로 전환시키는 핵심 전략 중 하나이다. 리그닌은 자체적으로 탄화 능력을 갖지만, 이를 실질적인 난연 성능으로 발현하기 위해서는 열분해 경로를 자유롭게 제어할 수 있는 기능성 작용기의 도입이 필수적이다. 인 원소는 고분자의 열분해 과정에서 탈수축합 반응을 유도하여 탄소 골격의 안정화 및 치밀한 탄화층 형성을 동시에 구현하며, 외부로부터의 열 및 산소 침투를 효과적으로 차단하는 물리적 장벽으로 작용한다[7,52]. 이러한 특성으로 인해 인계 개질은 리그닌 기반 난연 시스템에서 응축상 메커니즘을 가장 직접적이고 효과적으로 강화하는 접근으로 인식되고 있다. 이렇게 응축상 난연 메커니즘을 발현하는 리그닌 기반 난연 첨가제는 고분자 복합소재의 연소 억제, 구조 안정성 유지, 화염 확산 지연 등에 있어 결정적인 역할을 담당한다

리그닌의 인계 화합물 도입은 일반적으로 인산염류 (phosphoric acid, polyphosphoric acid), 인산염화물 ($POCl_3$), 또는 DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide)와의 에스터화 또는 축합 반응을 통해 이루어진다[48,53,54]. 이 반응은 리그닌 분자 내 풍부한 페놀성 수산기와 인 화합물 간의 공유결합을 형성하며, 처리 조건에 따라 도입된 인계 화합물의 함량 조절, 반응성 향상, 고분자 내 상용성 확보 등이 가능하다. 즉, 인계 개질은 난연 성능 향상뿐만 아니라, 리그닌과 고분자 매트릭스 간 계면 결합을 동시에 개선할 수 있는 이중 기능성 전략으로 작용한다. 특히 DOPO는 상용 고분자와의 상용성이 우수하고 기상 및 응축상 난연 효과를 동시에 발휘할 수 있어 리그닌 기반 난연 첨가제 제조 시 고효율 인계 전구체로 널리 이용되고 있다[55,56].

최근에는 천연물 유래의 인계 화합물인 피트산(phytic acid)을 활용한 리그닌 개질 전략이 특히 주목받고 있다[57,58]. 피트산은 식물 종자에 존재하는 천연 유래 화합물로, 6개의 인산기와 다수의 수산기를 갖는다. 이러한 다인산 구조는 열분해 과정에서 산 촉매 역할을 수행하여 리그닌의 탈수 및 탄화 반응을 조기에 유도하는 데 매우 유리하다. 이러한 피트산의 화학구조는 리그닌의 수산기와 다중 수소 결합 또는 에스터화 반응을 통해 안정적인 네트워크를 형성할 수 있으며, 동시에 높은 인 함량으로 우수한 난연 효과를 제공한다. 무엇보다 피트산은 무독성, 생분해성, 환경 친화성이라는 특성을 지녀 최근 난연제 연구 분야에서 지속가능한 대체 인계 첨가제 및 전구체로 각광받고 있다[59,60]. 이로 인해 피트산 기반 개질 리그닌은 기존 합성 인계 난연제 대비 환경 부담을 낮추면서도 실질적인 난연 성능을 확보할 수 있는 대안으로 평가된다. 피트산으로 개질된 리그닌은 수계 기반 고분자 공정에서의 적용성도 높아, 수분산 폴리우레탄(WPU) 시스템이나 바이오 고분자 복합재에 적용하기 용이하다[61].

결론적으로 인계 개질은 리그닌의 열분해 경로를 제어하고 고분자 내 안정적인 분산을 유도할 수 있는 전략으로, 고분자 복합소재 구조 내 응축상 기반 난연 메커니즘을 극대화하기 위한 설계에 매우 유효하다. 특히 인계 작용기는 이후 질소 및 규소와의 복합 개질을 위한 반응적 플랫폼으로도 활용될 수 있어, 다중 시너지 난연 시스템 설계의 핵심 출발점으로 기능할 수 있다[39,62]. 그 중에서도 천연물 유래 인계 화합물의 도입은 지속가능성과 난연성을 동시에 달성할 수 있는 핵심 경로로서 향후 연구 확대가 기대된다.

3.2. 질소계 작용기 도입

리그닌에 질소계 작용기를 도입하는 전략은 주로 기상(gas phase) 난연 메커니즘을 강화하고, 응축상에서의 탄화 반응과 시너지 효과를 유도하는 방향으로 발전하고 있다. 다만, 질소계 작용기는 단독으로 도입될 경우 고분자의 물성과 열적 특성에 미치는 효과가 제한적일 수 있어[63], 최근 연구에서는 질소를 단독 개질보다는 인계 작용기와 병행 개질 전략으로 활용하는 사례가 주를 이룬다. 질소는 열분해 과정에서 비가연성 기체(N_2, NH_3)와 질소 라디칼 종(NO·, CN·)을 방출하여 연소 환경을 희석시키고, 동시에 활성 라디칼(H·, OH·)을 포획해 연소 연쇄 반응을 차단한다[64,65]. 이러한 기상 기반 라디칼 소거 효과는 화염 확산 속도를 억제하고, 인계 개질과 병행될 경우 응축상에서의 탄화 반응을 보완하여 복합 난연 시너지를 발휘한다. 즉, 질소계 개질은 리그닌의 주된 난연 메커니즘을 대체하기보다는, 인계 기반 응축상 반응을 보조·증폭하는 역할로 이해하는 것이 타당하다[40].

질소계 작용기의 도입은 다양한 화학적 경로를 통해 이루어진다. 대표적으로 Mannich 반응은 리그닌의 페놀성 수산기와 포름알데히드, 1차 또는 2차 아민(diethylamine, melamine 등)을 반응시켜 아민기(-NH_2, -NH-)를 직접 도입하는 방법으로 이 과정에서 도입된 질소 작용기는 열분해 초기에 분해되며 기상 활성종을 형성함으로써 연소 연쇄 반응을 효과적으로 차단한다[66]. *Figure* 5에는 Mannich

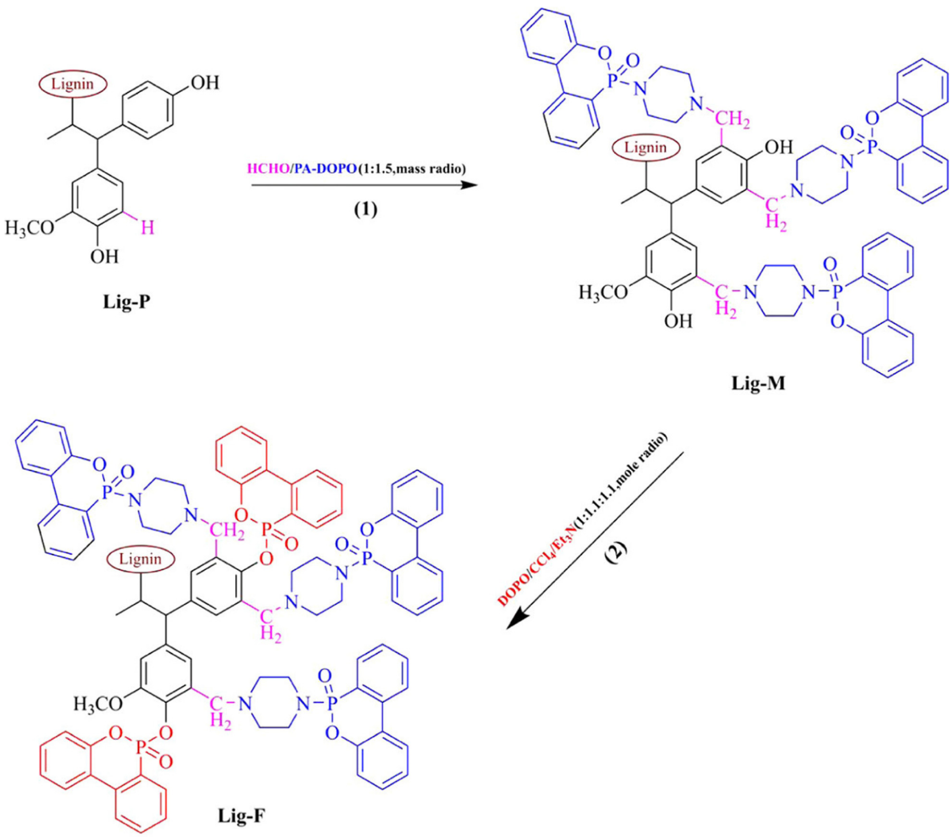

Figure 5. Representative reaction scheme for the simultaneous introduction of nitrogen- and phosphorus-containing functional groups into lignin *via* Mannich-type reactions. Reprinted with permission from Ref. [55]. Copyright 2020 American Chemical Society.

반응을 기반으로 질소 및 인계 작용기가 리그닌에 동시에 도입되는 대표적인 반응 경로가 모식적으로 제시되어 있다[55].

또 다른 방법인 아민화 반응(amination)은 리그닌의 페놀성 수산기나 카복실기와 반응성 아민(ethylene diamine, 2-chloroethylamine hydrochloride 등)을 축합시켜 질소 작용기를 결합하는 방식으로[67,68], 열적 안정성 향상과 함께 수계 기반 고분자 시스템에서의 분산성 개선에도 효과적이다. Weng 등은 리그닌에 인과 질소를 동시 도입하여 phenolic foam 시스템의 LOI가 31%로 향상되고 PHRR이 40% 이상 감소함을 보고했으며, 이는 질소의 기상 억제와 인의 탄화 촉진이 상호보완적으로 작용한 결과로 해석된다[69]. 또한 질소 도입은 리그닌의 계면 접착성 개선에도 기여한다. 리그닌의 아민기(-NH_2)는 에폭시, 폴리아마이드 등의 고분자와 수소결합 또는 공유결합을 형성할 수 있어, 복합소재 내 상용성을 높이면서 기계적 강도 저하 없이 난연성을 유지할 수 있다[67]. 이러한 계면 강화 효과는 질소계 개질이 단순한 난연 보조제를 넘어 기능성 계면 조절제로 활용될 수 있음을 시사한다.

결론적으로 질소계 개질은 리그닌에 기상 기반 난연성을 부여하고, 인계 작용기와의 조합을 통해 응축–기상 복합 제어형 고성능 난연 시스템을 구현하는 효과적인 전략이다. 특히 질소계 작용기는 인계 개질의 한계를 보완하는 방향으로 설계될 때 가장 높은 효율을 나타내며, 이는 최근 리그닌 기반 난연 시스템 연구의 공통된 경향으로 확인되고 있다. 이러한 질소계 개질은 단순 난연 기능을 넘어 고분자 복합소재 내 계면 강화, 수계 공정 적합성, 기능성 부여 등 다방향적 성능 향상에도 기여하고 있다[67,70].

3.3. 다원소 복합 개질 전략

리그닌 기반 난연첨가제 연구에서는 인(P)과 질소(N) 기반 개질을 중심으로, 규소(Si)을 보조 원소로 함께 도입하여 여러 메커니즘의 시너지를 활용하는 복합 개질 전략이 보고되어 왔다. 단일 원소 개질에 비해 이러한 다중 개질 시스템은 열적 안정성, 난연 성능 및 구조적 안정성의 균형을 효과적으로 향상시키며, 리그닌 기반 난연 시스템의 다기능화를 가능하게 한다.

인계, 질소계 개질에 더해 규소 작용기가 도입되면 열분해 과정에서 Si–O–Si 네트워크의 세라믹화 반응이 일어나, 생성된 탄화층을 구조적으로 보강하고 열차단 효과를 극대화한다[71–73]. 또한 Li 등은 phenolic foam 시스템에서 리그닌에 인, 질소, 규소 작용기를 동시 도입한 복합 개질체를 합성하였으며, 그 결과 LOI가 최대 58.5%까지 증가

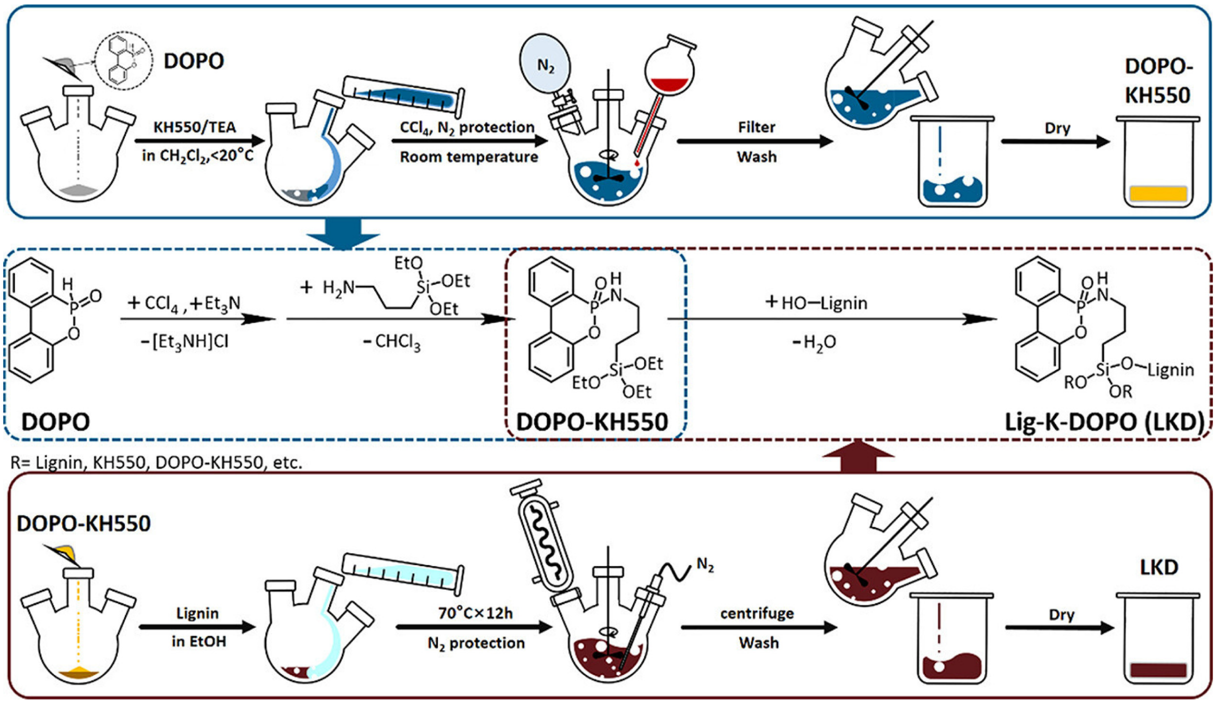

Figure 6. Representative synthesis route of a P/N/Si-modified lignin flame retardant based on DOPO and a silane coupling agent (KH-550). Reprinted with permission from Ref. [39]. Copyright 2023 American Chemical Society.

하고 PHRR이 28.68% 감소하며, 탄화 잔류율이 69.18% 증가한 우수한 성능을 보고하였다[74]. 이는 SiO_2 네트워크가 탄화층의 구조적 안정성을 강화하여 인·질소 기반 반응의 지속성을 높였기 때문으로 분석된다. 한편, 규소 도입 전략 중 실란 커플링 에이전트(APTES, KH-550 등)를 활용한 접근은 규소의 도입과 동시에 리그닌과 고분자 매트릭스 간의 상용성을 개선할 수 있는 효과적인 방안으로 보고되고 있다. Li 등은 질소와 규소를 동시에 포함하는 실란 커플링 에이전트인 KH-550을 이용해 DOPO를 리그닌에 도입한 후, 이를 SBR 복합재에 적용하여 난연 성능을 평가하였으며, 이러한 P/N/Si 복합 개질 전략의 합성 경로는 *Figure* 6에 모식적으로 제시하였다. 합성된 난연제를 SBR에 20 phr 첨가한 결과, PHRR은 19.1%, THR은 13.2%, SPR은 53.2%, PSPR은 45.7% 감소하는 것으로 보고되었다[39]. 이러한 접근을 통해 구현된 P/N/Si 복합 개질은 단일 원소 기반 개질의 한계를 보완하면서, 다중 난연 메커니즘을 조합적으로 활용함과 동시에 고분자 매트릭스와의 상용성을 개선할 수 있는 설계 전략으로 평가된다.

3.4. 리그닌 나노입자화를 통한 구조적 개질 전략

리그닌 나노입자(lignin nanoparticles, LNPs)는 리그닌의 고유한 방향족 구조와 표면 작용기를 유지하면서, 높은 비표면적, 균일한 크기 분포, 향상된 분산성을 확보할 수 있는 나노물질로, 최근 다양한 친환경 고분자 복합재의 기능성 첨가제로 각광받고 있다[75,76]. 리그닌의 높은 탄소함량과 열적 특성을 온전히 이용하기 위한 구조 제형화 전략으로써, LNP는 복합재 내 고분자와의 분산성 개선 및 계면 접착력 확보, 기상 및 응축상에서의 이중 난연 메커니즘 구현에 효과적인 구조로 주목받고 있다.

LNP의 제조 방식은 주로 반용매 침전법, 자기조립법, 점진적 첨가법, 그리고 기계적 분쇄법 등이 사용된다[75]. 대표적으로 반용매 침전법은 아세톤, THF 등 유기 용매에 용해된 리그닌 용액을 물과 같은 친수성 용매에 투입하여 빠른 탈용매화로 나노입자를 형성하는 방식이다. 이때 pH, 용매 및 반용매 선택, 리그닌의 구조적 특성에 따라 입자 크기, 표면 전하, 분산 안정성이 조절되는 것으로 알려져 있다. 특히 증기 전처리된 서로 다른 바이오매스로부터 유래한 cellulolytic enzyme lignin을 이용한 경우에도, 리그닌의 구조적 이질성에도 불구하고 안정적인 LNP 제조가 가능함이 확인되었으며, 이러한 원료 의존적 LNP 제조 공정과 수율 차이는 *Figure* 7에 정리하였다[77].

LNP는 고분자와의 복합화 시 분산 안정성과 계면 접착에 긍정적인 영향을 주며, 특히 수계 기반 코팅이나 라텍스, 에폭시 및 PVA 시스템에서 우수한 분산성과 내구성을 보인다[36,78].

LNP 제조 공정 중에서도, 공침(co-precipitation) 방식은 LNP 제조 중 인계 또는 질소계 작용기를 동시에 도입할 수 있는 강력한 개질 전략이다. 예를 들어 Wu 등의 연구에서

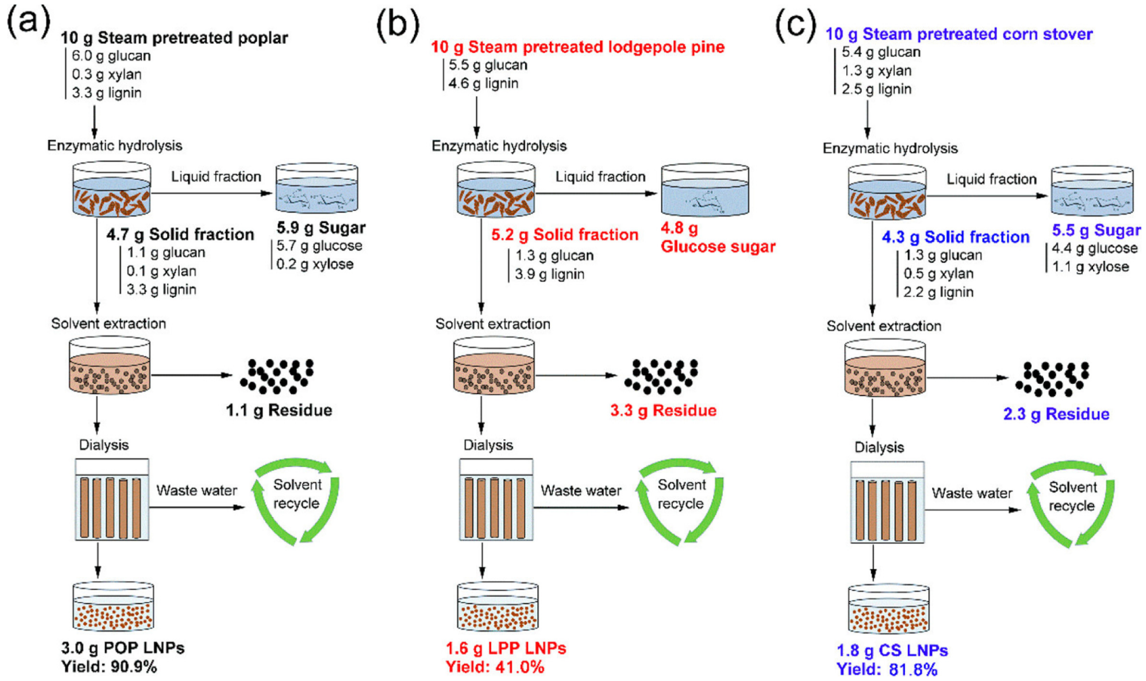

Figure 7. Schematic illustration of lignin nanoparticle (LNP) production from cellulolytic enzyme lignin derived from different steam-pretreated lignocellulosic biomasses. Reprinted with permission from Ref. [77]. Copyright 2017 American Chemical Society.

는 인산염, 피트산, 질산염 등을 LNP 제조 과정에 도입하면 인과 질소가 동시에 도입된 하이브리드 LNP를 형성할 수 있으며, 이는 연소 시 불활성 가스 방출과 탄화층 안정화를 동시에 유도할 수 있음을 보였다. 질소 개질한 리그닌에 공침법으로 인을 도입한 LNP를 ABS에 8.0 wt% 혼합해 적용한 경우, 대조군 ABS에 비해 PHRR이 67.8%, THR이 77.5% 감소하며 잔류 탄화량이 크게 늘어나 뛰어난 열적 거동을 보여주면서도 ABS와 유사한 물성을 가진 것이 보고되었다[63].

이렇게 LNP 기반 난연 시스템은 기존의 취약한 분산성 문제, 고농도 첨가 시 물성 저하, 표면 개질의 복잡성 등의 단점을 해결하면서도, 소량 첨가로 높은 난연 효과를 구현할 수 있는 전략으로 자리잡고 있다. 특히, 리그닌의 구조적 개질(P/N 도핑)과 입자화 기술의 결합은 고분자 복합재에 최적화된 난연 첨가제로의 상용화 가능성을 크게 높이는 방향이며, 탄소 중립 및 생분해성을 고려한 지속가능한 소재 설계 측면에서도 유망한 솔루션이다[36,79].

4. 리그닌 기반 난연첨가제의 고분자 복합소재 적용 사례

리그닌은 풍부한 공급성과 높은 방향족 함량, 우수한 탄화 능력으로 인해 친환경 고분자 복합소재의 난연 첨가제로 활발히 연구되고 있다[69,79]. 최근 연구에서는 리그닌을 단순 필러가 아닌 기능성 반응성 첨가제로 활용하여, 난연성과 기계적 물성을 동시에 향상시키는 방향으로 발전하고 있다. 특히 인계·질소계 개질 및 나노입자화(LNP) 기술을 병행하여, 분산 안정성 및 계면 결합력을 개선하여 고분자 복합재에 적용하려는 시도가 활발히 이루어지고 있다[36,80].

4.1. 열가소성 고분자 기반 복합소재

열가소성 고분자는 가공성과 재활용성이 우수하여 산업적 활용도가 높지만, 연소 시 용융 거동이 뚜렷해 난연 설계가 까다로운 소재군으로 분류되며, 특히 UL-94 테스트에서 적하물이 발생하기 쉬워 높은 등급을 받기 어려운 고분자이다. 이런 측면에서, 열가소성 고분자에 리그닌 난연제 적용 시에는 난연 성능뿐만 아니라 열–기계적 특성 유지를 동시에 고려한 설계가 요구된다.

PLA, PVA, PP 등 대표적인 열가소성 고분자에서 리그닌 기반 난연제는 고분자의 연소 거동을 제어하는 방향으로 나아간다. Niu 등은 DPPC에 KH550을 커플링제로 사용하여 개질한 리그닌과 HCCP-HEP 시스템을 난연 첨가제로 적용한 결과, PLA 매트릭스에 HCCP-HEP 1 wt%와 리그닌 5 wt%를 용융 혼합할 경우 LOI가 기존 19.5%에서 32.8%로 크게 증가한 연구를 보고하였다. 해당 복합소재는 UL-94 수직 연소 시험에서 V-0 등급을 획득하였으나, 연소 과정 중 용융 낙하 현상은 완전히 제거되지 않은 것으로 보고되었다[81]. 이러한 결과는 열가소성 고분자에서 난연 성능 지표(LOI, UL-94 등급)와 실제 연소 거동, 특히 열–기계적

안정성 사이의 차이를 보여주며, 용융 거동 제어의 중요성을 강조한다. 비슷하게 PLA에 적용한 사례 중, Ridard 등의 연구에서는 리그닌 기반 나노캐리어를 PLA 매트릭스에 도입한 연구에서 첨가량 증가에 따라 PHRR이 약 17–49% 감소하고 THR 또한 유의미하게 저감되는 것으로 보고되었으며, 동시에 잔류 탄화량이 약 2%에서 8% 수준으로 증가하였다. 이러한 결과는 조기 열분해에 의해 탄화 형성이 촉진되고, 그에 따른 열 차단 효과로 가연성 휘발물의 방출이 효과적으로 억제되었음을 시사한다. 해당 연구의 공정 개념과 함께, FGC(fire growth capacity) 및 HRC(heat release capacity) 감소 등으로 나타나는 난연 성능과 탄화 형성 특성은 *Figure* 8에 정리하였다[82]. 다음으로, Zhao 등은 리그닌에 melamine과 ATMP를 도입하여 질소 및 인 작용기를 부여한 후, 실란계 커플링제인 APTES를 이용해 표면 개질함으로써 PP 매트릭스와의 혼화성을 향상시킨 리그닌 기반 난연제가 보고하였다. 해당 시스템에서 합성된 리그닌 개질체(LK)를 PP에 25 wt% 첨가한 결과(총 리그닌 함량 5.75 wt%), UL-94 수직 연소 시험에서 V-0 등급을 획득하였으며, LOI 값은 순수 PP의 17.9%에서 28.3%로 크게 향상되었다. 이러한 난연 성능은 P/N/Si 시스템의 복합 메커니즘에 기인한 것으로 보인다. 또한, 실란계 커플링제를 활용한 표면 개질은 리그닌 기반 난연제와 PP 간의 계면 상용성을 효과적으로 개선하여, 난연 성능 향상과 함께 기계적 물성 저하를 최소화하는 데 기여한 것으로 보고되었다

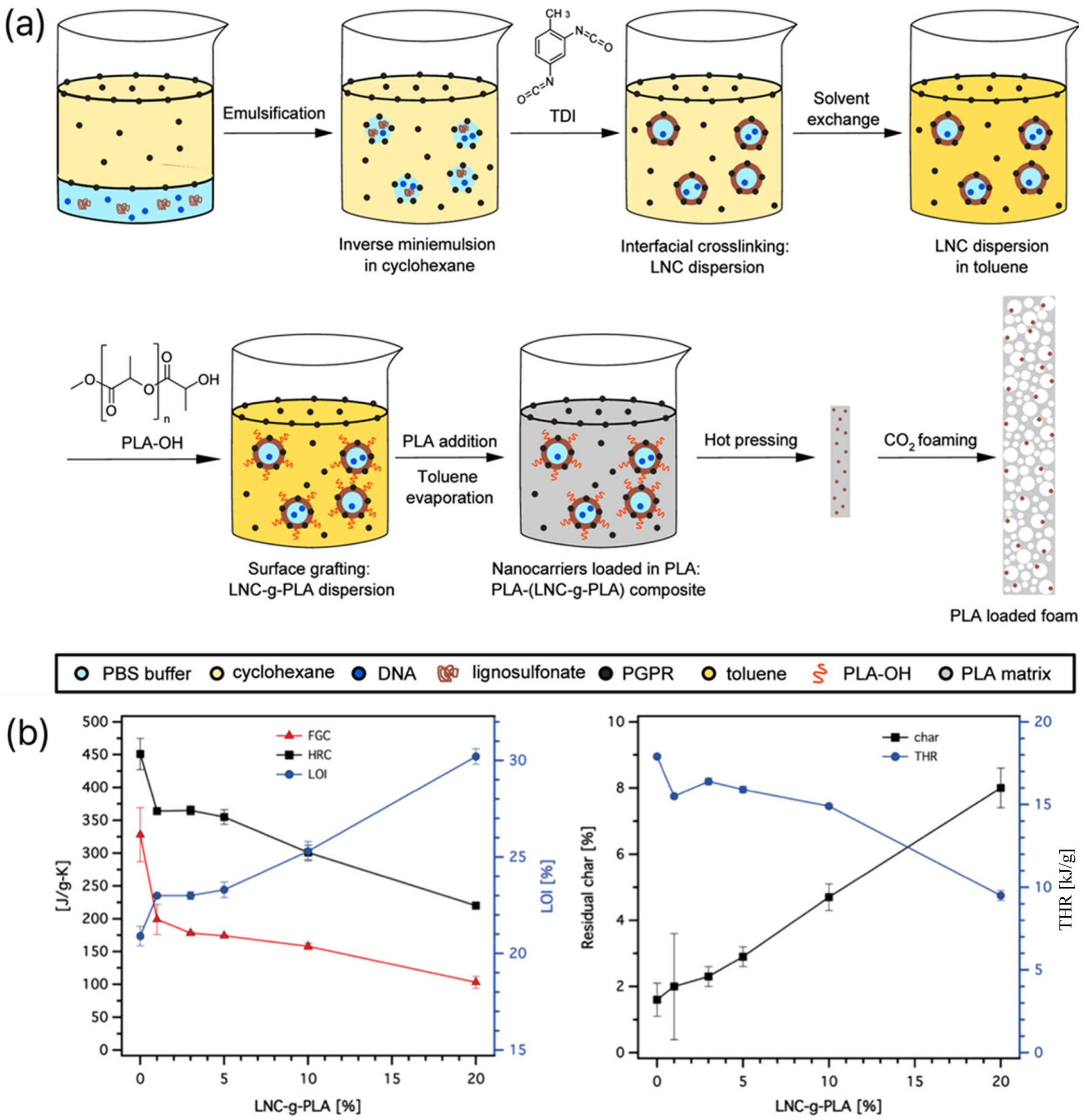

Figure 8. (a) Schematic illustration of the preparation of lignin-based nanocarrier-loaded PLA composites. (b) Effect of lignin-based nanocarrier content on PLA composites: (left) FGC, HRC, and LOI, and (right) char yield and THR. Reprinted with permission from Ref. [82]. Copyright 2024 American Chemical Society.

[83]. 또한, Liu 등의 연구에서는 리그닌에 PCT를 도입하여 질소–인 작용기를 개질한 후, Fe^{3+} 이온을 킬레이팅하여 PVA에 적용한 복합 필름 시스템이 보고되었다. 질소–인계 작용기가 도입된 리그닌을 PVA 매트릭스에 20 wt% 블렌딩한 결과, LOI 값은 순수 PVA의 19.6%에서 29.5%로 크게 향상되었다. 더 나아가 Fe^{3+} 이온을 추가로 킬레이팅함에 따라 LOI는 32.3%까지 증가하였으며, 이와 동시에 기계적 특성 및 항균 특성 또한 개선되는 것으로 나타났다[84]. 이처럼 리그닌은 다양한 열가소성 시스템에서 높은 난연성을 구현할 수 있다. 다만 리그닌의 구조적 이질성과 분산성 한계가 기계적 물성 저하로 이어질 수 있으므로, 분자량 제어와 표면 개질을 통한 상용성 향상이 필수적이다[79].

4.2. 열경화성 수지 기반 복합소재

열경화성 고분자는 가교 구조에 기반하여 우수한 열적 안정성과 구조적 강도를 나타내며, 대표적인 열경화성 수지인 에폭시(epoxy)와 폴리우레탄(polyurethane, PU)은 높은 기계적 강도와 접착 특성으로 인해 다양한 구조용 소재

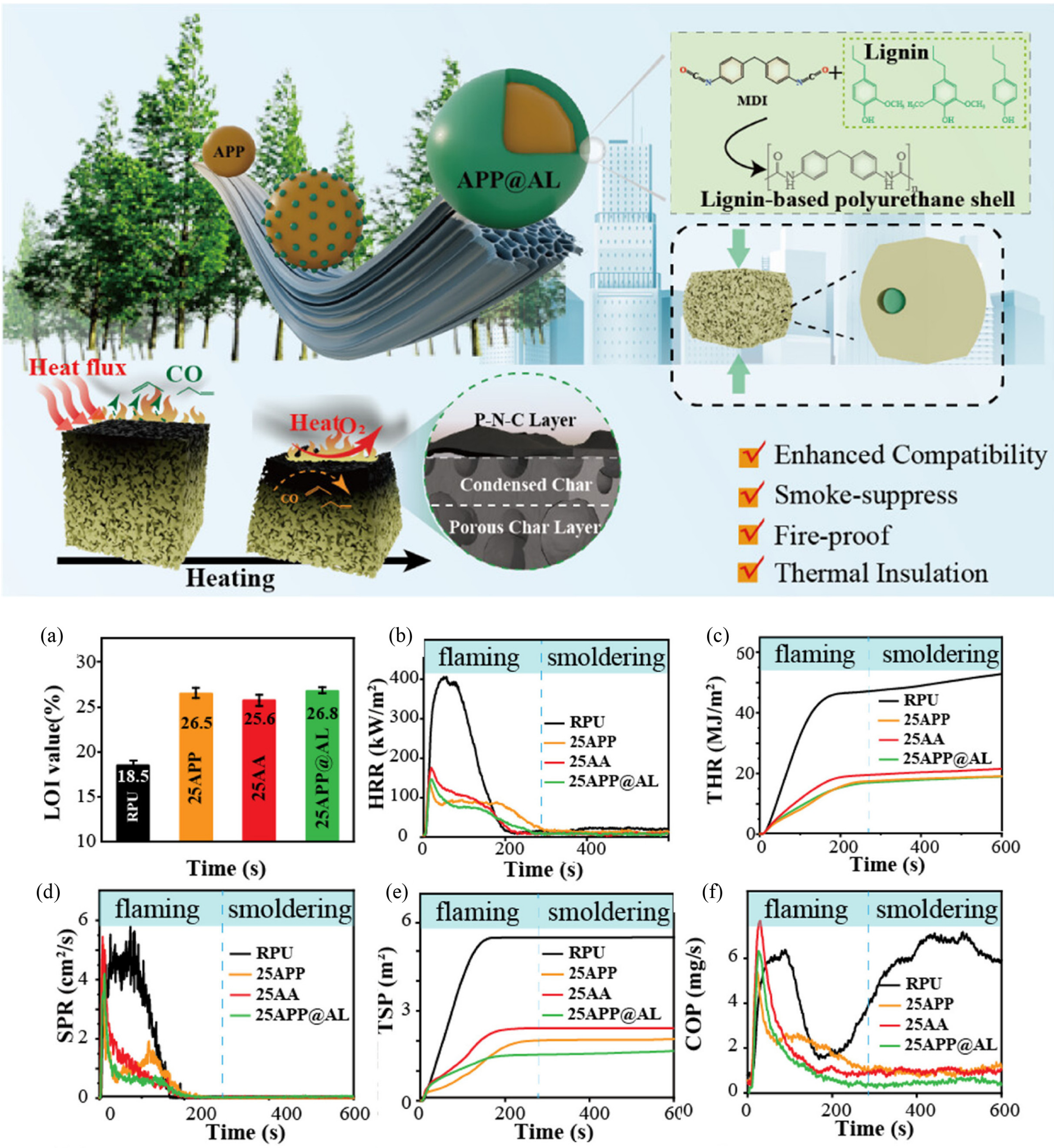

Figure 9. (Top) Schematic representation of APP@AL structure and its flame-retardant mechanism in RPU foams. (Bottom) (a)LOI and cone calorimeter results showing (b) HRR, (c) THR, (d) SPR, (e)TSP, and (f) COP. Reprinted with permission from Ref. [87]. Copyright 2024 American Chemical Society.

에 활용되고 있다. 하지만 가연성이 높고 열분해 과정에서 유독 가스가 발생할 수 있다는 한계를 지녀 이에 따라 이들 시스템에서는 난연성 부여를 통해 연소 시 안정적인 탄화층을 형성하고, 동시에 유독 가스 발생을 억제하기 위한 설계 전략이 요구된다[85].

이러한 요구에 대응하여, Liang 등은 알칼리 리그닌을 산 촉매 하에서 페놀화한 후 멜라민과 결합된 암모늄 폴리포스페이트(APP)를 리그닌으로 감싸는 core–shell 구조의 리그닌계 난연제를 설계하였으며, 이를 에폭시 수지에 블렌딩한 뒤 DDM 경화제를 이용한 단계적 열경화를 통해 난연성 에폭시 복합재가 제조하였다. 해당 복합재는 LOI가 26.7%에서 36.1%로 크게 향상되었고, UL-94 수직 연소 시험에서 V-0 등급을 획득하였다. 더 나아가 총 연기 발생량은 약 26.7% 수준으로 감소하였고, 최대 열방출률 역시 약 절반 수준으로 저감되는 등 우수한 연기 억제 및 열방출 저감 효과를 나타냈다. 질소 조건에서의 잔류 탄화율은 기존 17.2 wt%에서 32.5 wt%로 크게 증가하였다. 이를 통해 고온 영역에서 안정적인 탄화층 형성과 응축상 난연 메커니즘의 효과가 확인할 수 있었다[66]. 에폭시 수지에 적용된 다른 사례 중 Dai 등의 연구에서는 리그닌에 피페라진(PA)–DOPO를 도입한 후 DOPO를 추가로 개질하여 인 함량을 증대시킨 리그닌 기반 난연제를 에폭시 레진에 블렌딩하였다. 리그닌 함량이 10 wt%인 경우, 미처리 에폭시 수지 대비 LOI는 23.3%에서 34.3%으로 증가하였고, PHRR은 약 46.6% 감소하였다. 또한 THR은 8.1% 감소하고 TSP는 52.8% 감소하여, 연소 강도 저감과 연기 억제 측면에서 우수한 난연 성능을 나타냈다[55].

PU 시스템의 경우, 리그닌에 폴리에틸렌이민(PEI)을 Mannich 반응으로 도입한 후 DOPO로 추가 개질하고, 이를 나노입자화하여 PU 프리폴리머 엘라스토머에 균일하게 분산시킨 He 등의 연구가 보고되었다. LNP를 5 wt% 첨가하였을 때 최대 PHRR은 미처리 PU 대비 42.4% 감소하였고, 탄화 잔여량은 약 3배 이상 증가하여 효과적인 응축상 난연 거동을 나타냈다. 반면, LNP 함량을 15 wt%까지 증가시킬 경우 PHRR은 5 wt% 대비 추가적으로 절반 수준까지 감소하였으나, LOI, THR 및 탄화 잔여량 등 다른 난연 지표에서는 큰 차이가 관찰되지 않았다. 오히려 과도한 충전량에서는 나노입자의 응집으로 분산성이 저하되어 인장 강도와 파단 신장 등 기계적 물성이 크게 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 리그닌 기반 난연 시스템에서 난연 성능과 물성의 동시 확보를 위해서는 첨가량 증가보다는 나노입자의 분산 안정성과 계면 상호작용을 정밀하게 제어하는 설계 전략이 중요함을 시사한다[86].

한편, 암모늄 폴리포스페이트(APP)를 알칼리 리그닌(AL) 및 이소시아네이트를 이용해 코어–셸 구조(APP@AL)로 개질한 난연 첨가제를 경질 폴리우레탄(RPU) 폼에 적용한 Tian 등의 연구가 보고되었다. 해당 시스템은 리그닌 기반 셸 구조를 통해 매트릭스와의 계면 상용성이 향상되어, 25 wt% 첨가 시 압축강도가 약 10% 이상 증가하고 열전도도가 소폭 감소하는 등 기계적·열적 성능 개선을 동시에 달성하였다. 또한 cone calorimeter 시험에서 PHRR과 THR이 각각 약 77%와 66% 감소하였으며, 총 연기 발생량(TSP)과 CO 발생량(COY) 역시 각각 약 69%와 90% 저감되는 우수한 난연 및 연기 억제 성능을 나타냈다. 이러한 성능 향상은 APP의 팽창형 난연 거동과 리그닌–폴리우레탄 셸에 의한 조밀한 탄화층 형성 및 유해 휘발성 생성물의 흡착 효과가 복합적으로 작용한 결과로 해석된다. 이러한 난연 및 연기 억제 메커니즘, 그리고 난연 특성 분석 결과는 *Figure* 9에 정리되어 있다[87].

또한 Kim 등은 리그닌을 폴리올로 활용한 수성 폴리우레탄에 피트산을 도입한 인계 난연제를 합성하고, 이를 PVA 매트릭스에 분산시킨 복합 필름을 제조하였다. 난연 성능은 리그닌 함량 증가에 따라 향상되었으며, PVA 2 g 대비 개질 리그닌을 0.4 g 첨가하였을 때 LOI는 18.6%에서 27.1%로 증가하였다. 라만 분광법 및 XPS 분석 결과, 난연 메커니즘은 기체상에서의 라디칼 소멸과 함께 P–O–C 및 P–N–C 결합 형성에 따른 응축상 탄화층 안정화에 기인하는 것으로 확인되었다. 한편, 수분산 폴리우레탄의 도입으로 미처리 PVA 대비 인장 강도는 다소 감소하였으나, 인성과 인장 변형률은 현저히 증가하는 경향을 보였다[61].

종합하면, 리그닌 기반 난연 첨가제는 열경화성 고분자 시스템에서 인계·질소계 개질, core-shell 구조 형성 및 나노입자화를 통해 우수한 난연 성능과 기계적 물성의 균형을 달성할 수 있음이 확인되었다. 특히 에폭시 및 폴리우레탄 사례에서 공통적으로 관찰되듯이, 리그닌의 분산 안정성과 매트릭스와의 계면 상호작용은 난연 성능의 발현뿐만 아니라 연기 억제 및 물성 유지에 결정적인 역할을 한다. 따라서 향후 리그닌 기반 열경화성 난연 시스템의 설계에서는 단순한 첨가량 증가보다는, 표면 개질, 하이브리드화 및 나노분산 전략을 통한 계면 제어가 핵심 설계 요소로 고려되어야 할 것이다.

4.3. 리그닌 기반 하이브리드 난연 시스템

최근에는 단일 난연 첨가제의 한계를 극복하기 위해, 리그닌을 중심으로 유·무기 소재와의 하이브리드화 또는 계면 제어를 통한 복합 난연 시스템이 제안되고 있다[88]. LNP와 같은 리그닌의 구조 제어 전략을 무기 필러와 결합한 하이브리드 난연 시스템으로 설계할 경우, 리그닌 유래 응축상 탄화층 형성과 무기 필러의 흡열 효과가 상호 보완적으로 작용하여 시너지 난연 효과를 발현할 것으로 기대된다.

이와 관련하여, 용융 압출 공정을 통해 PP 매트릭스에 TiO_2와 리그닌을 2:1 중량비로 혼합하여 25 wt% 첨가한

Andrade-Guel 등의 사례에서 FRI는 0.87에서 1.76으로 증가하였으며 PHRR과 THR은 각각 34.37%와 35.45% 감소하여 난연 성능이 유의미하게 향상되었다. 리그닌–TiO_2 하이브리드의 함량을 30 wt%까지 증가시킬 경우 난연 성능은 추가적으로 개선되어 FRI 1.93을 달성하였지만, 리그닌 및 무기 필러의 함량 증가에 따라 인장 강도와 파단 신율은 점진적으로 감소하였으며, 30 wt% 첨가 시에는 기계적 물성 저하가 더욱 뚜렷하게 나타났다. 이러한 결과는 리그닌 기반 난연 첨가제의 함량 증가가 난연 성능 향상에는 효과적이나, 분산성이 충분히 제어되지 않을 경우 기계적 물성 저하로 이어질 수 있음을 시사하며, 물성 유지 또는 향상이 보고된 기존 사례들과 비교할 때 분산 및 계면 제어의 중요성을 명확히 보여준다[89].

한편, Choi 등은 알칼리 리그닌을 NaOH 수용액에 용해한 후 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)를 첨가하여 GO/AL 코팅액을 제조하고, 이를 폴리우레탄(PU) 폼 표면에 도포한 난연 시스템을 보고하였다. GO/AL을 30 wt% 적용한 경우 PHRR은 미처리 PU 폼 대비 60.4% 감소하여 매우 우수한 난연 성능을 나타냈다. 이러한 성능 향상은 GO와 리그닌이 결합된 조밀한 응축상 보호층 형성과 함께, 연소 과정에서 가연성 기체 및 산소의 희석 효과와 라디칼 포획에 의한 기상 난연 메커니즘이 동시에 작용한 결과로 해석되었다. 또한 반복 압축–회복(cyclic compression–recovery) 시험 이후에도 탄성 물성이 유지되어, 난연 성능과 기계적 내구성을 동시에 확보할 수 있음을 확인하였다[90].

또 다른 사례로 Liu 등(2016)이 제조한, 인계 및 금속 촉매로 기능화된 리그닌을 적용한 PP/WP 복합재의 경우, cone calorimeter 시험에서 PHRR이 약 9–20% 감소하고 THR이 최대 약 36%까지 저감되는 것으로 보고되었으며, 동시에 잔류 탄화량이 약 8.4 wt%에서 10–18 wt% 수준으로 증가하였다. 구체적으로, 인–질소 작용기를 도입한 리그닌에 구리 이온(Cu^{2+})을 배위시켜 합성한 기능화 리그닌(F-lignin)을 5 wt% 첨가한 경우, PHRR은 약 9%, THR은 약 25%, 탄화 잔여량은 약 30% 증가하였다. 또한 연기 발생량 역시 약 30% 저감되는 것으로 나타났다. 이러한 난연 성능 향상은 인계종에 의한 탈수·탄화 촉진 효과와 함께, Cu^{2+} 이온이 리그닌 및 목분(WP)의 탄화 반응을 촉매적으로 유도하여 연속적이고 조밀한 탄화층을 형성함으로써 열 차단과 연소 반응 억제가 동시에 작용한 결과로 해석된다. 이와 같은 인–질소–금속 복합 개질 전략은 난연 성능 향상뿐만 아니라 산업 부산물 리그닌의 고부가가치 활용 가능성을 확장하는 접근법으로 평가된다. 해당 인계·질소계 작용기 도입 및 금속 이온 배위를 통한 리그닌 개질 개념과 합성 경로는 *Figure* 10에 정리하였다[91].

종합하면, 리그닌 기반 하이브리드 난연 시스템은 리그닌 유래 응축상 탄화 특성과 무기 및 기능성 소재의 상보적 작용을 통해 난연 성능을 효과적으로 향상시킬 수 있는 설계 전략으로 제안되고 있다. 향후 연구에서는 분산 및 계면 구조의 정밀 제어와 함께, *in situ* 분석을 통한 열적·기계적 거동의 연계 해석, 그리고 다기능성을 겸비한 난연 첨가제로의 확장이 중요할 것으로 판단된다[88,92].

5. 결론 및 향후 과제

리그닌 기반 난연첨가제는 석유화학 유래 난연제의 바이오 기반 대체재로서 지속가능성, 탄소소재 전환성, 친환경성 측면에서 뚜렷한 강점을 보이며 고분자 복합소재 산업 소재로의 응용 가능성이 점차 확대되고 있다. 특히, 리그닌은 기존 펄프 산업 및 바이오리파이너리 공정에서 대량 부산물로 생산되며, 가격 경쟁력과 공급 안정성 측면에서도 산업 원료물질로의 적용에 유리한 출발점을 가지고 있다. 하지만 리그닌 기반 난연제가 실제 제품 개발 단계까지 발전해 가기 위해서는 난연기능성뿐 아니라 공정 적합성, 장기 안정성, 표준화된 평가 체계 등이 확보되어야 한다.

최근 산업계에서는 전통적 인계 및 할로겐계 난연제의 규제 강화와 함께, 천연물 유래 난연 첨가제에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히 PLA, PHA, PBS 등의 생분해성 플라스틱 기반 소재와의 상용화를 고려할 때, 리그닌은 동일

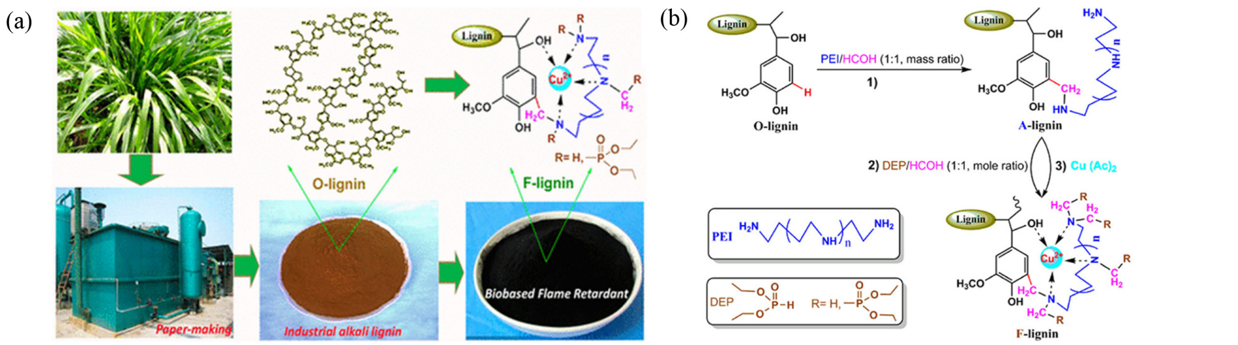

Figure 10. Schematic representation of the synthesis route and structural concept of phosphorus–nitrogen–metal functionalized lignin. Reprinted with permission from Ref. [91]. Copyright 2016 American Chemical Society.

한 생분해성과 열적 특성을 공유하면서 내열성과 구조 안정성을 향상시킬 수 있는 보강 필러 역할도 수행할 수 있다[93]. 이는 식품 포장재, 전자기기 하우징, 자동차 내장재, 건축용 단열소재 등 다양한 산업 분야에서 리그닌 기반 난연 시스템의 적용 가능성을 의미한다. 그러나 이러한 리그닌 활용 기술이 실제 산업으로 확산되기 위해서는 다음과 같은 몇 가지 핵심 과제가 해결되어야 한다.

우선, 산업적으로 활용 가능한 리그닌은 크라프트 펄핑, 유기용매 전처리, 가수분해, 열분해 등 다양한 공정에서 유래되며, 이에 따라 분자량, 작용기 함량, 불순물 수준 및 열적 안정성이 크게 달라진다. 이러한 원료 특성의 편차는 리그닌의 일관된 품질 확보를 어렵게 하고, 고분자 복합소재 공정 적용성에도 직접적인 제약으로 작용한다. 따라서 리그닌의 전처리, 정제 및 분획 기술을 고도화하고, 산업 적용을 위한 품질 표준화 지침을 수립하는 것이 필수적이다.

또한 리그닌은 일반적인 비극성 플라스틱 고분자(PP, PE 등)와의 상용성이 낮아, 충분한 난연 효과를 확보하기 위해 일정 함량 이상을 도입할 경우 기계적 물성 저하가 발생하기 쉽다. 이를 극복하기 위해 인산화, 아민화와 같은 표면 개질, 커플링제의 활용, 나노입자 설계, 반응성 블렌딩과 같은 다양한 계면 제어 전략이 요구되며, 동시에 복합소재의 미세구조와 물성 간 상관관계를 정량적으로 해석할 수 있는 분석 기법의 개발도 병행되어야 한다.

리그닌 기반 난연첨가제의 작용 기작이 응축상 탄화, 기상 라디칼 소거 등 복합적인 경로로 나타난다는 점 역시 실용화를 위한 중요한 고려 요소이다. 이러한 난연 메커니즘은 적용 소재의 특성, 고분자 매트릭스와의 상용성, 개질 방식, 투입량에 따라 달라질 수 있으므로, TGA-FTIR, TGA-MS, Py-GC/MS, cone calorimeter 등을 활용한 통합적 분석을 통해 이를 정밀하게 규명할 필요가 있다. 더 나아가 기존의 UL-94 및 LOI 평가에 국한되지 않고, 장기 열안정성, 내구성 변화, 실외 환경에서의 내후성 등을 포함한 고신뢰성 평가 체계의 구축도 요구된다.

한편 리그닌은 천연 고분자라는 점에서 생분해성 소재로 인식되는 경우가 많지만, 실제로는 개질 과정에서 사용되는 화학물질이나 공정 조건에 따라 환경 독성 또는 생태 독성 문제가 발생할 가능성도 존재한다. 이에 따라 ISO 14855, ASTM D6400, EN 13432와 같은 생분해성 인증과 함께, OECD 301F, Daphnia, Vibrio fischeri 등을 기반으로 한 환경 독성 평가가 병행되어야 하며, 향후에는 life-cycle assessment(LCA)를 통한 전주기 환경영향 분석도 중요한 검증 수단으로 작용할 것이다.

리그닌 기반 난연첨가제는 탄소 중립 목표와 화학물질 규제 대응이라는 글로벌 흐름에 부합하는 유망한 소재 기술로 평가되며, 구조 설계와 기능화 기술의 고도화에 따라 기능성과 범용성 모두에서 빠른 발전이 기대된다. 특히 나노입자 기반 복합제, 하이브리드 난연 시스템, 생분해성 고분자와의 융합 전략은 향후 산업 현장에서 주목받을 핵심 연구 영역이 될 것으로 전망되며, 이를 실질적인 기술 확산으로 연결하기 위해서는 학계–산업계–공공기관 간의 긴밀한 협력과 검증 체계 구축이 무엇보다 중요할 것이다.

감사의 글: This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (RS-2024-00347151).

References

1. H. K. Dalfi, K. Jan, A. Al-Badri, M. Peerzada, Z. Yousaf, W. Parnell, N. Morrison, and K. Bari, "Enhancing the Fire-resistance Performance of Composite Laminates via Multi-scale Hybridisation: A Review", *J. Ind. Text.*, 2024, **54**, 15280837241226988.
2. R. Gupta, M. K. Singh, S. M. Rangappa, S. Siengchin, H. N. Dhakal, and S. Zafar, "Recent Progress in Additive Inorganic Flame Retardants Polymer Composites: Degradation Mechanisms, Modeling and Applications", *Heliyon*, 2024, **10**, e39662.
3. Y. Kim, S. Lee, and H. Yoon, "Fire-safe Polymer Composites: Flame-retardant Effect of Nanofillers", *Polymers*, 2021, **13**, 540.
4. S. Kumar, R. Dhawan, and S. K. Shukla, "Flame Retardant Polymer Nanocomposites: An Overview", *Macromol. Symp.*, 2023, **407**, 2200089.
5. J. Shen, J. Liang, X. Lin, H. Lin, J. Yu, and S. Wang, "The Flame-retardant Mechanisms and Preparation of Polymer Composites and Their Potential Application in Construction Engineering", *Polymers*, 2021, **14**, 82.
6. X.-H. Shi, X.-L. Li, Y.-M. Li, Z. Li, and D.-Y. Wang, "Flame-retardant Strategy and Mechanism of Fiber Reinforced Polymeric Composite: A Review", *Composites, Part B*, 2022, **233**, 109663.
7. B. Schartel, "Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—old Hat or a Starting Point for Future Development?", *Materials*, 2010, **3**, 4710–4745.
8. S. V. Levchik in "Flame Retardant Polymer Nanocomposites" (A. B. Morgan and C. A. Wilkie Eds.), Wiley, Hoboken, 2006, pp.1–26.
9. S. Shaw, "Halogenated Flame Retardants: do the Fire Safety Benefits Justify the Risks?", *Rev. Environ. Health*, 2010, **25**, 261–306.
10. O. Segev, A. Kushmaro, and A. Brenner, "Environmental Impact of Flame Retardants (Persistence And Biodegradability)", *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2009, **6**, 478–491.
11. L. S. Birnbaum and Å. Bergman, "Brominated and Chlorinated

Flame Retardants: The San Antonio Statement", *Environ. Health Perspect.*, 2010, **118**, A514.
12. J. Lee, J. H. Park, S. B. Shim, and J. E. Lee, "Mechanical Properties of Polypropylene-based Flame Retardant Composites by Surface Modification of Flame Retardants", *Polymers*, 2022, **14**, 3524.
13. Q. Qu, J. Xu, H. Wang, Y. Yu, Q. Dong, X. Zhang, and Y. He, "Carbon Nanotube-based Intumescent Flame Retardants Achieve High-efficiency Flame Retardancy and Simultaneously Avoid Mechanical Property loss", *Polymers*, 2023, **15**, 1406.
14. S. Kim, S. C. Chmely, M. R. Nimlos, Y. J. Bomble, T. D. Foust, R. S. Paton, and G. T. Beckham, "Computational Study of Bond Dissociation Enthalpies for a Large Range of Native and Modified Lignins", *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 2846–2852.
15. S.-W. Hwang, U. T. Hwang, K. Jo, T. Lee, J. Park, J.-C. Kim, H. W. Kwak, I.-G. Choi, and H. Yeo, "NIR-chemometric Approaches for Evaluating Carbonization Characteristics of Hydrothermally Carbonized Lignin", *Sci. Rep.*, 2021, **11**, 16979.
16. S. Constant, H. L. Wienk, A. E. Frissen, P. De Peinder, R. Boelens, D. S. Van Es, R. J. Grisel, B. M. Weckhuysen, W. J. Huijgen, and R. J. Gosselink, "New Insights into the Structure and Composition of Technical Lignins: A Comparative Characterisation Study", *Green Chem.*, 2016, **18**, 2651–2665.
17. O. Musl, S. Galler, G. Wurzer, M. Bacher, I. Sulaeva, I. Sumerskii, A. K. Mahler, T. Rosenau, and A. Potthast, "High-resolution Profiling of the Functional Heterogeneity of Technical Lignins", *Biomacromolecules*, 2022, **23**, 1413–1422.
18. H. Sadeghifar and A. Ragauskas, "Perspective on Technical Lignin Fractionation", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, **8**, 8086–8101.
19. M. Schweiger, T. Lang, D. Touraud, E. Müller, and W. Kunz, "Influence of the Biomass-source and the Extraction Process on Lignin Properties and γ-valerolactone Induced Conversion of Biomass Towards Valuable Lignin Monomers", *RSC Sustainability*, 2025, **3**, 4514–4532.
20. J.-Y. Kim, S. Y. Park, J. H. Lee, I.-G. Choi, and J. W. Choi, "Sequential Solvent Fractionation of Lignin for Selective Production of Monoaromatics by Ru Catalyzed Ethanolysis", *RSC Adv.*, 2017, **7**, 53117–53125.
21. A. Boarino and H.-A. Klok, "Opportunities and Challenges for Lignin Valorization in Food Packaging, Antimicrobial, and Agricultural Applications", *Biomacromolecules*, 2023, **24**, 1065–1077.
22. A. Agarwal, M. Rana, and J.-H. Park, "Advancement in Technologies for the Depolymerization of Lignin", *Fuel Process. Technol.*, 2018, **181**, 115–132.
23. H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, and D. Schawaller, "Kinetic Study on the Thermal Degradation of Polypropylene and Polyethylene", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1999, **48**, 93–109.
24. J. Escalante, W.-H. Chen, M. Tabatabaei, A. T. Hoang, E. E. Kwon, K.-Y. A. Lin, and A. Saravanakumar, "Pyrolysis of Lignocellulosic, Algal, Plastic, and Other Biomass Wastes for Biofuel Production and Circular Bioeconomy: A Review of Thermogravimetric Analysis (TGA) Approach", *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2022, **169**, 112914.
25. Z. Sun, B. Fridrich, A. De Santi, S. Elangovan, and K. Barta, "Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals", *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 614–678.
26. R. Westerhout, J. Waanders, J. Kuipers, and W. P. M. van Swaaij, "Kinetics of the Low-temperature Pyrolysis of Polyethene, Polypropene, and Polystyrene Modeling, Experimental Determination, and Comparison with Literature Models and Data", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**, 1955–1964.
27. P. Murugan, N. Mahinpey, K. E. Johnson, and M. Wilson, "Kinetics of the Pyrolysis of Lignin Using Thermogravimetric and Differential Scanning Calorimetry Methods", *Energy Fuels*, 2008, **22**, 2720–2724.
28. H. C. Ong, K. L. Yu, W.-H. Chen, M. K. Pillejera, X. Bi, K.-Q. Tran, A. Pétrissans, and M. Pétrissans, "Variation of Lignocellulosic Biomass Structure from Torrefaction: A Critical Review", *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2021, **152**, 111698.
29. J.-H. Choi, S.-M. Cho, J.-C. Kim, S.-W. Park, Y.-M. Cho, B. Koo, H. W. Kwak, and I.-G. Choi, "Thermal Properties of Ethanol Organosolv Lignin Depending on Its Structure", *ACS Omega*, 2021, **6**, 1534–1546.
30. Y. Li, D. Cui, Y. Tong, and L. Xu, "Study on Structure and Thermal Stability Properties of Lignin During Thermo-stabilization and Carbonization", *Int. J. Biol. Macromol.*, 2013, **62**, 663–669.
31. M.-x. Xu, L. Khachatryan, A. Baev, and R. Asatryan, "Radicals from the Gas-phase Pyrolysis of a Lignin Model Compound: P-coumaryl Alcohol", *RSC Adv.*, 2016, **6**, 62399–62405.
32. L. Khachatryan, M.-X. Xu, A.-J. Wu, M. Pechagin, and R. Asatryan, "Radicals and Molecular Products from the Gas-phase Pyrolysis of Lignin Model Compounds. Cinnamyl Alcohol", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2016, **121**, 75–83.
33. X. Lu, A. F. Lee, and X. Gu, "Improving the Flame Retardancy of Sustainable Lignin-based Epoxy Resins Using Phosphorus/nitrogen Treated Cobalt Metal-organic Frameworks", *Mater. Today Chem.*, 2022, **26**, 101184.
34. E. Ranzi, P. E. A. Debiagi, and A. Frassoldati, "Mathematical Modeling of Fast Biomass Pyrolysis and Bio-oil Formation. Note II: Secondary Gas-phase Reactions and Bio-oil Formation", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5**, 2882–2896.
35. H. Ma, Y. Li, H. Zhu, x. Ji, S. Wu, and Z. Tian, "Co-Evolution of Volatiles and Pyrolytic Residue during Lignin Pyrolysis", *ACS Omega*, 2026, **11**, 2800–2809.
36. M. Fazeli, S. Mukherjee, H. Baniasadi, R. Abidnejad, M. Mujtaba, J. Lipponen, J. Seppälä, and O. J. Rojas, "Lignin Beyond the Status Quo: Recent and Emerging Composite Applications", *Green Chem.*, 2024, **26**, 593–630.
37. F. Laoutid, H. Vahabi, M. R. Saeb, and P. Dubois in "Micro and Nanolignin in Aqueous Dispersions and Polymers" (D. Puglia, C. Santulli, and F. Sarasini Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2022, pp.173–202.

38. T. Yao, R. Yang, C. Sun, Y. Lin, R. Liu, H. Yang, J. Chen, and X. Gu, "Pyrolysis Kinetics of Lignin-Based Flame Retardants Containing MOFs Structure for Epoxy Resins", *Molecules*, 2023, **28**, 2699.
39. J. Li, Z. Yan, M. Liu, X. Han, T. Lu, R. Liu, S. Zhao, Q. Lv, B. Li, and S. Zhao, "Triple Silicon, Phosphorous, and Nitrogen-grafted Lignin-based Flame Retardant and its Vulcanization Promotion for Styrene Butadiene Rubber", *ACS Omega*, 2023, **8**, 21549–21558.
40. W. Ł. Grześkowiak, I. Ratajczak, M. Zborowska, M. Przybylska, and M. Patora, "Phosphorus–Nitrogen Interaction in Fire Retardants and Its Impact on the Chemistry of Treated Wood", *Materials*, 2024, **17**, 5283.
41. X. Liang, Q. Hu, X. Wang, L. Li, Y. Dong, C. Sun, C. Hu, and X. Gu, "Thermal Kinetics of a Lignin-based Flame Retardant", *Polymers*, 2020, **12**, 2123.
42. M. Song, W. R. Lee, and K. Lee, "Plant-Derived Polyphenols for Sustainable Flame-Retardant Coatings", *Chem. Methods*, 2026, **6**, e202500138.
43. X.-H. Zhou, X.-L. Zang, T.-C. Shi, J. Xie, P.-L. Wang, J.-H. Ji, G.-X. Wang, D. Huang, X.-R. Liu, and Z.-C. Zhen, "Designing High-performance Polypropylene via Synergistic Free Radical Scavenging-intumescent Flame Retardancy: Excellent Mechanical Performance and Flame Retardancy", *RSC Adv.*, 2025, **15**, 34585–34594.
44. X. Lu and X. Gu, "A Review on Lignin Pyrolysis: Pyrolytic Behavior, Mechanism, and Relevant Upgrading for Improving Process Efficiency", *Biotechnol. Biofuels Bioprod.*, 2022, **15**, 106.
45. E. Piperopoulos, G. Scionti, M. Atria, L. Calabrese, and E. Proverbio, "Flame-retardant Performance Evaluation of Functional Coatings Filled with Mg $(OH)_2$ and Al $(OH)_3$", *Polymers*, 2022, **14**, 372.
46. Ł. Klapiszewski, J. Tomaszewska, K. Skórczewska, and T. Jesionowski, "Preparation and Characterization of Eco-friendly Mg $(OH)_2$/lignin Hybrid Material and Its Use as a Functional Filler for Poly (vinyl chloride)", *Polymers*, 2017, **9**, 258.
47. N. Mandlekar, A. Cayla, F. Rault, S. Giraud, F. Salaün, and J. Guan, "Valorization of industrial lignin as biobased carbon Source in Fire Retardant System for Polyamide 11 Blends", *Polymers*, 2019, **11**, 180.
48. Y. Zhang, Q. Zhao, L. Li, R. Yan, J. Zhang, J. Duan, B. Liu, Z. Sun, M. Zhang, and W. Hu, "Synthesis of a Lignin-based Phosphorus-containing Flame Retardant and Its Application in Polyurethane", *RSC Adv.*, 2018, **8**, 32252–32261.
49. L. Sarvaranta and M. Kokkala, "Smoke Production in Fires", VTT Technical Research Centre of Finland, 1995.
50. X. Liu, J. Hao, and S. Gaan, "Recent Studies on the Decomposition and Strategies of Smoke and Toxicity Suppression for Polyurethane Based Materials", *RSC Adv.*, 2016, **6**, 74742–74756.
51. A. A. Stec, "Fire toxicity–The Elephant in the Room?", *Fire Saf. J.*, 2017, **91**, 79–90.
52. M. S. Özer and S. Gaan, "Recent Developments in Phosphorus Based Flame Retardant Coatings for Textiles: Synthesis, Applications and Performance", *Prog. Org. Coat.*, 2022, **171**, 107027.
53. B. Prieur, M. Meub, M. Wittemann, R. Klein, S. Bellayer, G. Fontaine, and S. Bourbigot, "Phosphorylation of Lignin: Characterization and Investigation of the Thermal Decomposition", *RSC Adv.*, 2017, **7**, 16866-16877.
54. W. Qin, L. Wu, Z. Zheng, C. Dong, and Y. Yang, "Lignin Hydrolysis and Phosphorylation Mechanism during Phosphoric Acid–acetone Pretreatment: A DFT Study", *Molecules*, 2014, **19**, 21335–21349.
55. P. Dai, M. Liang, X. Ma, Y. Luo, M. He, X. Gu, Q. Gu, I. Hussain, and Z. Luo, "Highly Efficient, Environmentally Friendly Lignin-based Flame Retardant Used in Epoxy Resin", *ACS Omega*, 2020, **5**, 32084–32093.
56. X. Lu, M. Yu, D. Wang, P. Xiu, C. Xu, A. Lee, and X. Gu, "Flame-retardant Effect of a Functional DOPO-based Compound on Lignin-based Epoxy Resins", *Mater. Today Chem.*, 2021, **22**, 100562.
57. Y. Zhang, G. Qi, Y. Xu, X. Zhang, W. Yang, and P. Xu, "Fully Bio-based Flame Retardancy in Polyhydroxyalkanoates: Sustainable EngineerinG Through Phytic Acid-derived Additives", *Int. J. Biol. Macromol.*, 2025, **319**, 145480.
58. S. Khodavandegar and P. Fatehi, "Phytic Acid Derivatized Lignin as a Thermally Stable and Flame Retardant Material", *Green Chem.*, 2024, **26**, 10070–10086.
59. Y. Liu, A. Zhang, Y. Cheng, M. Li, Y. Cui, and Z. Li, "Recent Advances in Biomass Phytic Acid Flame Retardants", *Polym. Test.*, 2023, **124**, 108100.
60. K. Sykam, M. Försth, G. Sas, A. Restas, and O. Das, "Phytic Acid: A Bio-based Flame Retardant for Cotton and Wool Fabrics", *Ind. Crops Prod.*, 2021, **164**, 113349.
61. S.-G. Kim, S. Won, S. Park, S. Kim, C. Kim, D. Seo, D. Shin, S. Y. Cho, I.-G. Choi, and H. W. Kwak, "Phytic Acid-Modified Lignin-Based Waterborne Polyurethane as a Bio-based Flame-Retardant for Polyvinyl Alcohol Films", *Fibers Polym.*, 2025, **27**, 1075–1089.
62. M. Fang, J. Qian, X. Wang, Z. Chen, R. Guo, and Y. Shi, "Synthesis of a Novel Flame Retardant Containing Phosphorus, Nitrogen, and Silicon and Its Application in Epoxy Resin", *ACS Omega*, 2021, **6**, 7094–7105.
63. Q. Wu, F. Ran, L. Dai, C. Li, R. Li, and C. Si, "A Functional Lignin-based Nanofiller for Flame-retardant Blend", *Int. J. Biol. Macromol.*, 2021, **190**, 390–395.
64. B. Feng, S. Yu, H. Xiang, L. Li, and M. Zhu, "Current Status and Future Trends for Modification Technology of Flame Retardant Nylon 66", *Polymers*, 2025, **17**, 1074.
65. M. Chen, Q. Guo, Y. Yuan, A. Li, B. Lin, Y. Xiao, L. Xu, and W. Wang, "Recent Advancements of Bio-derived Flame Retardants for Polymeric Materials", *Polymers*, 2025, **17**, 249.
66. D. Liang, X. Zhu, P. Dai, X. Lu, H. Guo, H. Que, D. Wang, T. He, C. Xu, and H. M. Robin, "Preparation of a Novel Lignin-based Flame Retardant for Epoxy Resin", *Mater. Chem. Phys.*,

2021, **259**, 124101.
67. J. Chen, K. Liu, H. Du, and X. Pan, "Nitrogen-Functionalized Lignin: Current Status, Applications, and Challenges", *ChemSusChem*, 2025, **18**, e202500607.
68. Z. Gao, J. Sun, Z. Wei, F. Yu, Z. Qiu, Z. Xiao, and Y. Wang, "Epoxy–Aminated Lignin Impregnation Combined with Densification for Enhanced Mechanical Properties and Deformation Fixation of Wood", *Polymers*, 2025, **17**, 1406.
69. S. Weng, Z. Li, C. Bo, F. Song, Y. Xu, L. Hu, Y. Zhou, and P. Jia, "Design Lignin Doped with Nitrogen and Phosphorus for Flame Retardant Phenolic Foam Materials", *React. Funct. Polym.*, 2023, **185**, 105535.
70. Z. Zhang, Y. Chen, and C. Wu, "Dual-modified Lignin-assembled Multilayer Microsphere with Excellent Pb2+ Capture", *Polymers*, 2022, **14**, 2824.
71. H. Yoo, J. Jo, S. J. Kim, and B. Koo, "Development of Silylated Lignin-Based Intumescent Flame Retardants for Biodegradable Plastics", *Polymers*, 2025, **17**, 1727.
72. S. Hamdani, C. Longuet, D. Perrin, J.-M. Lopez-Cuesta, and F. Ganachaud, "Flame Retardancy of Silicone-based Materials", *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, **94**, 465–495.
73. J. Zhang, E. Fleury, Y. Chen, and M. A. Brook, "Flame Retardant Lignin-based Silicone Composites", *RSC Adv.*, 2015, **5**, 103907–103914.
74. Y. Li, L. Li, C. Bo, L. Hu, X. Yang, and Y. Zhou, "An Intrinsic Lignin-based Flame Retardant for Phenolic Foams: Synthesis and Fire Safety Enhancement", *React. Funct. Polym.*, 2025, **215**, 106376.
75. Z. Zhang, V. Terrasson, and E. Guénin, "Lignin Nanoparticles and Their Nanocomposites", *Nanomaterials*, 2021, **11**, 1336.
76. A. Moreno and M. H. Sipponen, "Overcoming Challenges of Lignin Nanoparticles: Expanding Opportunities for Scalable and Multifunctional Nanomaterials", *Acc. Chem. Res.*, 2024, **57**, 1918–1930.
77. D. Tian, J. Hu, R. P. Chandra, J. N. Saddler, and C. Lu, "Valorizing Recalcitrant Cellulolytic Enzyme Lignin via Lignin Nanoparticles Fabrication in an Integrated Biorefinery", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5**, 2702–2710.
78. T. Zou, M. H. Sipponen, A. Henn, and M. O?sterberg, "Solvent-resistant Lignin-epoxy Hybrid Nanoparticles for Covalent Surface Modification and High-strength Particulate Adhesives", *ACS Nano*, 2021, **15**, 4811–4823.
79. H. Yang, B. Yu, X. Xu, S. Bourbigot, H. Wang, and P. Song, "Lignin-derived Bio-based Flame Retardants Toward High-performance Sustainable Polymeric Materials", *Green Chem.*, 2020, **22**, 2129–2161.
80. S. Won, M. Jung, J. Bang, S. Y. Cho, I.-G. Choi, and H. W. Kwak, "Lignin-based Flame Retardant via Sequential Purification-nanoparticle Formation, and NP Coupled Chemical Modification", *Int. J. Biol. Macromol.*, 2024, **281**, 136499.
81. D. Niu, W. Yu, W. Yang, P. Xu, T. Liu, Z. Wang, X. Yan, and P. Ma, "Flame-retardant and UV-shielding Poly (lactic acid) Composites with Preserved Mechanical Properties by Incorporating Cyclophosphazene Derivative and Phosphorus-modified Lignin", *Chem. Eng. J.*, 2023, **474**, 145753.
82. H. Ridard, J. Duvigneau, T. Mayer-Gall, W. Ali, and F. R. Wurm, "Biobased Flame-retardant Polylactic Acid Foams Through Lignin-based Nanocarriers Encapsulating Deoxyribonucleic Acid", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2024, **12**, 14866–14878.
83. X. Zhao, J. Liu, Y. Li, and Q. Wang, "Lignin-derived Flame Retardant for Improving Fire Safety and Mechanical Properties of Polypropylene", *J. Appl. Polym. Sci.*, 2023, **140**, e54739.
84. Y. Liu, R. Zhang, L. Sun, and X. Cheng, "Lignin-based Flame Retardants Chelated with Fe^{3+}: Facilitating Flame-retardant, UV-resistant and Antibacterial PVA Composites", *Int. J. Biol. Macromol.*, 2024, **242**, 130777.
85. H. Wang, X. Li, F. Su, J. Xie, Y. Xin, W. Zhang, C. Liu, D. Yao, and Y. Zheng, "Core–shell ZIF67@ ZIF8 Modified with Phytic Acid as an Effective Flame Retardant for Improving the Fire Safety of Epoxy Resins", *ACS Omega*, 2022, **7**, 21664–21674.
86. T. He, F. Chen, W. Zhu, and N. Yan, "Functionalized Lignin Nanoparticles for Producing Mechanically Strong and Tough Flame-retardant Polyurethane Elastomers", *Int. J. Biol. Macromol.*, 2022, **209**, 1339–1351.
87. F. Tian, Y. Wu, H. Xu, B. Wang, Y. She, H. Chen, Y. Liu, S. Wang, and X. Xu, "Enhancing Rigid Polyurethane Foam Properties with Lignin-Based Core–Shell Intumescent Flame Retardants", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2024, **12**, 18126-18135.
88. E. Lizundia, M. H. Sipponen, L. G. Greca, M. Balakshin, B. L. Tardy, O. J. Rojas, and D. Puglia, "Multifunctional Lignin-based Nanocomposites and Nanohybrids", *Green Chem.*, 2021, **23**, 6698–6760.
89. M. Andrade-Guel, C. Cabello-Alvarado, C. A. Avila-Orta, M. Pérez-Alvarez, G. Cadenas-Pliego, P. Y. Reyes-Rodríguez, and L. Rios-González, "Green Flame-retardant Composites Based on PP/TiO2/lignin Obtained by Melt-mixing Extrusion", *Polymers*, 2022, **14**, 1300.
90. W. Choi, S. Lee, K.-S. Cho, J. U. Sim, H.-J. Kim, J.-Y. Bae, D. W. Kim, and H. Kim, "Lignin-graphene Oxide Hybrid Nanocoating for Polymer Foams: Dual Functions of Flame Retardancy and Toxic Gas Suppression", *Composites, Part B*, 2025, **307**, 112933.
91. L. Liu, M. Qian, P. A. Song, G. Huang, Y. Yu, and S. Fu, "Fabrication of Green Lignin-based Flame Retardants for Enhancing the Thermal and Fire Retardancy Properties of Polypropylene/wood Composites", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 2422–2431.
92. J. Petkovska, N. Mladenovic, D. Markovic, M. Radoicic, N. A. Vest, B. Palen, M. Radetic, J. C. Grunlan, and I. Jordanov, "Flame-retardant, Antimicrobial, and UV-protective Lignin-based Multilayer Nanocoating", *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2022, **4**, 4528–4537.
93. T. L. Mhlabeni, E. B. Chemere, T. Jamiru, and W. Mhike, "Flame Retardancy of Biopolymers Enhanced by Bio-based Flame Retardants: A Review", *J. Fire Sci.*, 2025, **43**, 79–114.