

聚乙烯醇无卤阻燃研究进展

郭真有, 张 萍, 曹艳霞*, 王万杰

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 鉴于环保的压力, 无卤阻燃剂逐渐替代含卤阻燃剂, 用在聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)阻燃处理中。本文综述了近年来无卤阻燃 PVA 的最新研究进展, 总结分析了无机型阻燃剂、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、膨胀型阻燃剂及反应型阻燃剂对 PVA 的阻燃研究现状, 介绍了不同类型阻燃剂的阻燃机理、优缺点以及典型阻燃剂对 PVA 阻燃性质和力学性质的影响; 在此基础上讨论了 PVA 阻燃的独特性, 充分利用 PVA 的结构特征, 研制出适合 PVA 加工方式的阻燃剂复配配方是 PVA 阻燃研究的主要发展方向。

关键词: 聚乙烯醇; 阻燃; 物理添加改性; 反应性阻燃剂

引言

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)是一种水溶性高分子材料, 具有良好的亲水性、生物相容性、可降解性和力学性质, 广泛应用于纺织、建筑、涂料及医药等多种行业^[1,2]。但 PVA 易于燃烧, 其极限氧指数不超过 20%, 严重限制了 PVA 的应用。另外, PVA 分子链上富含羟基, 燃烧过程中可作为大分子成炭剂^[3,4], 其阻燃改性具有一定的特殊性。因此, PVA 的阻燃性受到科学界和工业界的广泛关注。

PVA 用于涂料和胶粘剂阻燃的研究报道较少^[5]。近几年来, 由于材料制备技术的进步, 阻燃 PVA 气凝胶和泡沫材料的研究报道呈增加趋势^[4, 6~11]。不过, 目前 PVA 的阻燃研究仍集中于纤维和薄膜领域。事实上, 较早有关 PVA 阻燃的研究报道源于合成纤维维尼纶。因维尼纶是以 PVA 为原料纺丝后、再经缩甲醛化而制得的, 维尼纶的生产必须以获得合格的 PVA 纤维为前提, 故其阻燃本质仍然是 PVA 阻燃。早期 PVA 以卤素阻燃为主^[12~14], 虽然阻燃效果好, 但面临严重的环境问题, 已不是阻燃剂的发展方向。本文总结了近十几年来国内外 PVA 无卤阻燃的最新研究进展, 讨论了不同类型阻燃剂的阻燃效果及机理。按照 PVA 与阻燃剂相互作用方式的不同, 阻燃剂可分为物理添加型和化学反应型两大类。

1 添加型阻燃剂阻燃 PVA

添加型阻燃剂通常是往 PVA 中引入一种高效阻燃剂或可获得协同阻燃效果的复配阻燃剂, 只与 PVA 之间存在物理作用。按照阻燃剂的主体成分可分为无机阻燃剂、P 系阻燃剂、N 系阻燃剂及膨胀型阻燃剂。

1.1 无机阻燃剂阻燃 PVA

无机阻燃剂环境友好、价格低廉, 通常具有良好的热稳定性, 燃烧中吸收热量, 不燃产物在材料表面形成隔热隔氧保护层。但其阻燃效率较低, 为提高阻燃效果必须增加用量, 因而基体的力学性能往往被劣化, 无机阻燃剂可与多种阻燃剂复配实现协效阻燃效果。由于 PVA 成膜或成纤的需要, 为获得良好的综合性能, 其粒径不能太大, 因此 PVA 所用的无机阻燃剂多为纳米级别。

(1) 纳米级阻燃剂阻燃 PVA

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.07.006

收稿: 2017-11-29; 修回: 2018-02-16;

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51103137);

作者简介: 郭真有(1996-), 男, 在读本科生, 研究方向为高分子材料阻燃改性;

* 通讯联系人, E-mail: yxcao@zzu.edu.cn.

二维片层状天然矿物,如蒙脱土(Montmorillonite, MMT)、锂藻土(Laponite, LAP)等,用作阻燃剂时在减少放热、抑烟、改善热稳定性、提升力学性能等方面发挥重要作用^[15]。PVA 极性很强,难以熔融加工,常以溶液形式共混,这为层状无机物的剥离分散提供了条件。

Chen 等^[7]用 PVA 分别和 MMT、LAP、高岭土等矿物制备出气凝胶复合材料。研究表明,复合材料的热释放速率、释烟速率显著降低,这是由于粘土纳米片层在燃烧有可能迁移并富集于体系表面形成保护层产生阻隔作用,亦可增加炭层强度^[16]。然而,片层的阻隔保护作用主要在于阻碍火焰传播而不会减少 PVA 的可燃性,阻燃能力有限,因此,虽然气凝胶的多孔状结构对阻燃有利,且 PVA 和矿物的添加质量比为 1:1,但气凝胶的极限氧指数(Limited oxygen index, LOI)只从 22% 增加到 25%,并且不能通过 UL-94 垂直燃烧 V-0 级测试。添加一定量的阻燃剂聚磷酸铵(Ammonium polyphosphate, APP)可以使 PVA/MMT 气凝胶获得更高的阻燃性,然而由于 APP 与 PVA 之间弱的界面作用,导致气凝胶的压缩性能变差^[6]。将 APP 有机化改性后,APP 与 PVA 之间的相容性得以提高,如哌嗪改性 APP 可以同时提高 PVA/MMT 气凝胶的阻燃和力学性质。PVA:MMT:哌嗪改性 APP 质量比为 1:1:0.2 时制备的气凝胶 LOI 为 38.5%,UL-94 测试达 V-0 级。然而,这种复合气凝胶的产烟量在燃烧中明显增加^[8]。

Kang 等^[9]用氢氧化钠简单处理过的粉煤灰(Fly ash, FA)增加 PVA/LAP 气凝胶的阻燃性质,FA 的引入可有效减少气凝胶的生热值,气凝胶 UL-94 测试达 V-0 级,并且烟雾释放率明显减少。这是由于 FA 中含有多种热稳定性良好的无机氧化物,吸附在 PVA 表面降低热扩散速率,且其中过渡金属氧化物可促进 PVA 形成交联网络进而更加有效成炭。另外,FA 中 Fe(III)也有可能作为自由基捕捉剂,阻止自由基从气相进入。需要指出的是,该文按 PVA:LAP:FA=1:1:2 比例制备气凝胶,即气凝胶中无机物的含量达 75%,这是相当高的阻燃剂含量。Shang 等^[10]将 PVA/MMT 气凝胶在 200℃ 下热处理 3h,其 LOI 从 24% 提高到 27.8%,其原因是 PVA 在 200℃ 的高温下羟基部分消除,虽然聚合物的力学性能稍有降低,但耐热性和阻燃性都有明显提高。

层状双金属氢氧化物(Layered Double Hydroxide, LDH),是指双金属层状结构之间具有可以交换的阴离子的一类材料,又被称之为阴离子粘土或水滑石类化合物。其受热后释放出不燃气体,分解后的产物双金属氧化物为碱性多孔物质,比表面积大,能有效吸附酸性气体,因而具有阻燃抑烟双重功效^[17~19]。李发炎^[20]研究了镁铝 LDH(MgAl-LDH)对 PVA 阻燃性质和力学性质的影响。研究发现,MgAl-LDH 的加入可明显提高 PVA 薄膜的热稳定性、阻燃性质和拉伸强度,但断裂伸长率有不同程度的降低。MgAl-LDH 的分散性对复合材料性能有明显影响,其中采用剥离-吸附法制备的 PVA/MgAl-LDH 纳米复合材料,由于 MgAl-LDH 的分散性好,随 MgAl-LDH 用量的增加,阻燃性质明显提高,当 MgAl-LDH 含量为 11%(wt)时,复合材料的 LOI 为 34.9%,比纯 PVB 提高 77.2%,复合材料的拉伸强度也比纯 PVA 薄膜高,不过断裂伸长率稍有降低。

LDH 还能作为协同剂协助 APP 共同提高 PVA 的阻燃能力,Zhao 等^[21,22]研究表明含有 15%(wt) APP 的 PVA 复合薄膜的 LOI 为 27.5%,但垂直燃烧达不到 V-0 级别,添加一定量的 LDH 可明显增加 PVA/APP 体系的阻燃性质。他们采用共沉淀法合成分别含有 CoAl、ZnAl、NiAl、NiFe、ZnFe 的 LDH,与 APP 协同阻燃 PVA。以 ZnAl-LDH 为例,固定阻燃剂的总添加量为 15%(wt),当 LDH 含量从 0.1~3.0%(wt)变化时,阻燃性能先增加再降低,PVA 体系的 LOI 值最大可至 30.6%,并通过 UL-94 V-0 测试。燃烧中 APP 热分解产生的聚磷酸不仅能与 PVA 发生反应,还可与 LDH 片层反应,并且可产生架桥作用,适量桥联的形成促进 APP 稳定化,降低磷酸的挥发,使更多的 APP 参与成炭,同时,桥联增加聚磷酸的聚合度,使燃烧中熔体的粘度增加,因而增加炭层的致密程度。但当 LDH 达到一定值后与 APP 的协效作用消失,阻燃性能下降,其原因可能是只有一定的 LDH 在复合材料燃烧时才能起到催化成炭的作用。对力学性质而言,单纯 APP 的存在极度恶化 PVA 的力学性质,LDH 的引入能改善这种状况。控制阻燃剂总量为 15%(wt),LDH 含量为 0.3%(wt),PVA/APP/不同双金属 LDH 复合体系的力学性质明显增加,不仅可在强度与模量上接近纯 PVA,且断裂伸长率甚至超过纯 PVA。

层状金属磷酸盐也被用于改善 PVA 的阻燃性质。用乙醇胺修饰的层状磷酸钛可在 PVA 中均匀分散,能够产生很好的阻隔作用,降低气体在纳米复合材料集体中的扩散与流动速率,有较好的阻燃效果^[23]。邵建果等^[24]通过溶液插层法制备 PVA/a-磷酸锆(a-Zrp)纳米复合材料,a-Zrp 在加速 PVA 降解的同时促进 PVA 燃烧过程中炭的生成并改善炭层的抗氧化能力,从而提高复合材料的阻燃性能。Lu 等^[25]分别制备了 PVA/MMT、PVA/a-ZrP 纳米复合材料,研究发现 MMT 通过物理作用阻碍 PVA 的燃烧,而 a-ZrP 通过与 PVA 之间的化学作用催化成炭而达到阻燃目的。但 a-ZrP 在燃烧过程中片层结构逐渐消失,不能增加碳层强度,而 MMT 恰好可以增加碳层强度。故将 a-ZrP 和 MMT 复配有可能进一步提升 PVA 的阻燃能力。

用硅烷偶联剂 KH-570 和六偏磷酸钠对纳米氢氧化镁(MH)进行改性,当加入 50 份改性纳米 MH 后,PVA 薄膜的 LOI 提高了 45%,UL-94 垂直燃烧测试达 V-0 级,这是因为六偏磷酸钠的吸附作用以及 MH 表面增加的负电荷使 MH 静电排斥,使得 MH 避免团聚,分散均匀。MH 的分解是产生水的吸热反应,又在聚合物表面形成了一层光滑的、紧密的氧化镁层,隔绝了聚合物内部和外界热量和气体的交换,从而达到阻燃的效果^[26]。

纳米 SiO₂ 和多孔硅也能改善 PVA 的阻燃性质。全玉凤等^[27]将硅溶胶分散于 PVA 溶液中制得纺丝原液后纺丝,PVA 与 SiO₂ 之间有化学键产生,PVA/SiO₂ 复合纤维的火焰传播速度明显减缓,二氧化硅的加入促进了 PVA 成炭。Meisam Shabaniana 等^[28]将聚乙烯亚胺(PEI)功能化的多孔硅(MCM@PEI)和 PVA 复合,MCM@PEI 在 PVA 基体中较好分散,纳米复合材料的热稳定性和产碳率增加,使热释放率明显降低。

(2)非纳米级无机阻燃剂阻燃 PVA

膨胀石墨(EG)是由天然石墨片经处理后得到的一种疏松多孔的蠕虫状碳材料。在 PVA 中加入 EG 能够提高 PVA 的 LOI,但垂直燃烧没有等级,阻燃效果不佳,原因是形成的膨胀炭层不够厚,而且太疏松容易脱落。将 EG 和 APP 共混对 PVA 改性,利用 EG 的物理膨胀和 APP 的化学膨胀性,EG 有利于促进碳层的形成,而 APP 的引入,使 PVA 在燃烧时粘性增加,增加碳层的附着力,二者协同作用可提高炭层的稳定性、耐热性、致密性,阻隔热量和气体的传输,所以复合材料的分解温度升高,分解速率下降,阻燃性能增强。当阻燃剂添加量为 15%(wt),EG/APP=1:2 时,LOI 达 36.7%,UL-94 测试也达 V-0 级^[29]。刘健^[30]将用三氯氧磷酯化后的膨胀石墨和 PVA 复合后,微型量热实验表明酯化处理的膨胀石墨在燃烧过程中明显增加磷酸酯的脱水成炭过程,改善了 PVA 薄膜的阻燃性能。

用于 PVA 阻燃的无机物还有氢氧化铝(ATH),增塑熔融挤出方法可制备含有高含量 ATH 的阻燃 PVA 泡沫,当 PVA:ATH=1:1.2 时,LOI 为 38%,但达不到 V-0 级。在该体系基础上,增加一定量的次磷酸铝(aluminium hypophosphite, AHP),控制质量比 PVA:ATH:AHP=1:1.2:0.05,其 LOI 为 41,UL-94 测试达 V-0 级。与纯 PVA 相比,复合泡沫的峰值热释放速率(Peak heat release rate, PHRR)和总释放热(Total heat release, THR)分别降低约 76.5%和 58.2%。这是因为 AHP 参与成炭过程,把三氧化二铝连接起来形成更加致密连续的炭层^[4]。

1.2 磷系阻燃剂阻燃 PVA

磷系阻燃剂主要包括红磷、磷酸盐、磷酸酯、次磷酸盐、磷杂环化合物阻燃剂等。这类主要是在凝聚相发挥阻燃作用,燃烧中分解为磷酸类物质,阻止火焰延伸,并具有较强的脱水作用,促进基体炭层的形成,起到阻热、隔氧的作用。

APP 是应用最广泛的磷酸盐阻燃剂,APP 受热分解产生氨气和聚磷酸或聚偏磷酸,可同时起到气源和酸源的作用,PVA 燃烧中能自身成炭,APP 对 PVA 可起到膨胀型阻燃剂的作用。在 PVA 中添加 15%(wt)APP,其 LOI 为 27.5%,但垂直燃烧达不到 V-0 级别,并且 PVA/APP 复合体系的力学性能急剧降低^[22]。

次磷酸铝(Aluminium hypophosphite, AHP)含磷量高(41.89%),水解稳定性好,水溶性小,加工时

不引起聚合物的分解。Bihe Yuan 等^[31] AHP 和 PVA 共混,含量为 15%(wt) AHP 的 PVA/AHP 复合薄膜的 LOI 为 28.0%,UL-94 测试达 V-0 级,同时薄膜保持高透明性和良好的力学性能。AHP 热分解产生含磷自由基($\text{PO}_2\cdot$, $\text{PO}\cdot$),在气相中捕获 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 。另外, AHP 催化 PVA 产生 $\text{C}=\text{C}$ 双键,进而通过周环反应形成芳香类聚合物铺满整个平面,所以形成的残炭层非常致密,达到很好的阻燃效果。

微胶囊化红磷(MRP)克服红磷容易吸潮和氧化的缺点,是一种优良的无机阻燃剂。徐凤飘^[32]将符合纺丝要求的粒径在 $6\mu\text{m}$ 以下的 MRP 引入到 PVA 热敏变色纤维中,当 MRP 含量为 11%(wt),纤维 LOI 为 26.2%,但力学强度损失 37.2%,纤维失去使用价值,这是 MRP 的团聚造成的。

新型磷酸酯类阻燃剂可同时含有酸源和炭源,吸引了不少研究者的注意。陈婉璐等^[33,34]将其合成的新戊二醇二硫代焦磷酸酯(DDPS)与 PVA 进行溶液共混制备 PVA 纤维,其中新戊二醇和焦磷酸酯分别为炭源和酸源。当 DDPS 含量为 20%(wt)时纤维的 LOI 值为 29.8%,但力学性质与纯 PVA 纤维相比降低,纤维的表面和横截面均呈现出一定的孔洞和缺陷。葛卫兵等^[35]将 DDPS 和 SiO_2 与 PVA 溶液共混进行纺丝,加入 SiO_2 可以改善 DDPS 的耐热性,也可以有效提高纤维燃烧时的成炭能力。付兴伟等^[36]用新戊二醇和三氯硫磷合成二硫代焦磷酸双新戊二醇酯(BGDTP),把 GDTP 加入到 PVA 溶液中共混纺丝,并制备了聚乙烯醇缩甲醛(PVF)纤维。PVF 纤维的最大热分解温度和残炭大幅度提高,燃烧形成致密连续的膨胀炭层,但断裂伸长率略有降低。窦午红^[37]合成出 N,N' -双(2-羟乙基)磷酸二乙酯(DEPA),DEPA 在燃烧过程中分解产生磷酸类物质,促进复合材料表面炭层的形成。当 DEPA 含量为 25%(wt)时,PVA/DEPA 复合材料的 LOI 为 28.8%,达难燃级别。添加 15%(wt)DEPA 后,体系 LOI 为 26.5%,此时复配 1%(wt)阻燃功能化 MMT,LOI 可提高到 28.1%。

磷腈化合物含 N、P 等阻燃元素,朱红伟^[38]将六氯环三磷腈进行氨基取代制得六氨基环磷腈,高温下六氨基环磷腈通过自聚得到不溶于水的聚氨基环磷腈,将聚氨基环磷腈粉末化后与 PVA 溶液共混纺丝得到阻燃纤维,15%(wt)含量的共混纤维 LOI 为 41%。磷腈化合物分解为吸热反应,受热分解生成的磷酸类化合物在材料表面形成一层不挥发性的保护膜,受热后放出的 CO_2 、 NH_3 、 N_2 、 H_2O 稀释空气中的氧气,生成的 $\text{PO}\cdot$ 与 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{OH}\cdot$ 结合,从而起到阻燃增效和协同阻燃的目的。

1.3 N 系阻燃剂阻燃 PVA

N 系阻燃剂主要以三嗪类阻燃剂为主,包括三聚氰胺及其衍生物。N 系阻燃剂在气相阻燃中作用明显,燃烧中分解生成 NH_3 、 N_2 、 H_2O 等不燃气体,在吸热降温的同时,降低可燃气体的浓度进而达到阻燃目的。

三聚氰胺和甲醛反应后的产物 MF 树脂可用于 PVA 阻燃,PVA/MF 复合纤维可通过湿法纺丝而得,但是 MF 的阻燃效率并不很高,复合纤维中 MF 含量达 50%才有自熄性^[39]。将 MF 部分用苯代 MF 替代,相当于用苯代三聚氰胺改性 PVA/MF 纤维,阻燃性能和耐热性能均变好,其 LOI 由 28.1%变为 30.1%。同时,改性后 PVA/MF 纤维中在湿拉伸中的氮流失率降低,阻燃性能明显提高^[40]。

Guo 等^[41]将 25%(wt)的三聚氰胺磷酸盐(Melamine phosphates,MP)和 PVA 通过熔融加工的方法制备发泡材料,最终复合体系的 LOI 为 35%,UL94 达 V-0 级。红外和 XPS 研究表明,MP 对 PVA 脱水 and 脱羧反应有催化作用,MP 在成炭反应中的化学反应能力是改变 PVA/MP 复合材料热稳定性和阻燃性的关键所在。

25%(wt)三聚氰胺焦磷酸盐(Melamine Pyrophosphate,MPP)的 PVA/MPP 薄膜 LOI 为 34.1%,但 MPP 耐酸性能较差,在酸性条件下使用时,MPP 会水解成低分子溶出,使材料丧失阻燃性能,在 5%硫酸溶液浸泡前后的薄膜进行氮含量测试发现 PVA/MPP 氮流失率为 54.13%。将 MPP 用硅凝胶包覆后形成硅包裹 MPP 的微胶囊(SiMPP),25%(wt)含量的 SiMPP 的 PVA/SiMPP 薄膜的 LOI 为 37.1%,不仅阻燃性大幅度提高,并且耐酸性提高,经酸液浸泡后 N 流失率仅为 10.52%^[42]。MPP 和石墨烯有协同阻燃作用,10%(wt)MPP 和 1%(wt)石墨烯阻燃 PVA 复合体系的 LOI 为 29.6%,UL-94 通过 V-0 级,并且力学性质基本无劣化。SEM 发现致密的碳层间杂着石墨片层,即 PVA 自身作为成炭剂,MPP

为脱水催化剂和气源膨胀剂,石墨烯为协同剂,可达到膨胀阻燃的效果^[43]。

1.4 膨胀型阻燃剂阻燃 PVA

膨胀型阻燃剂是一种新型环保绿色阻燃剂,由酸源、炭源和气源三部分组成。该类阻燃剂主要在凝聚相发挥阻燃作用,燃烧时阻燃剂可在高分子材料表面形成多孔炭层,阻止氧、热的传播,从而达到高效阻燃的目的。由于燃烧过程中 PVA 可自身成炭,如前所述的某些无机阻燃剂和 N、P 系阻燃剂也会呈现出膨胀型阻燃剂的特点。

Wang 等^[44]合成了新型膨胀型阻燃剂 2,2-二甲基 1,3-丙二醇磷酸铵(PNOH),将 PVA 和 15%(wt)的 PNOH 复合,体系的 LOI 为 25.8%,达不到阻燃标准。将 7.5%(wt)APP 和 7.5%(wt)PSOH 复配后,体系 LOI 达 30.4,垂直燃烧为 V-0 级别。该复配体系中,APP 主要充当酸源,PNOH 充当气源,PVA 自身提供碳源。不加 APP 时,虽然燃烧时 PVA 也能成炭,但炭化层的形成速度太慢,而且缺乏含磷类的物质覆盖在表面。同时酸源和气源要有合适的比例,酸源保证体系中炭的含量及时增加,气源使 C 层膨胀形成足够的隔离保护层。在膨胀型阻燃聚合物中加入金属化合物能产生协同效应,金属化合物在催化聚合物成炭的同时促进 APP 交联,形成网络结构,提高热稳定性成炭。85%(wt)PVA+7.5%(wt)PNOH+7%(wt)APP+0.5%NiSAO(水氧醛肟镍络合物)配比的复合体系 LOI 值为 34.2,UL-94 达 V-0 级。添加膨胀型阻燃剂后,拉伸强度较纯 PVA 有所降低,但再加入少量 Ni SAO 后,拉伸强度和断裂伸长率均增加。

Hu 等^[45]合成壳聚糖磷酸尿素盐(UPCS),UPCS 加速 PVA 脱水反应和低温成碳反应,可降低 PHRR 和 THR。林建盛^[46]采用溶液法合成一种含有 P、N 阻燃元素的离子型阻燃剂 FPA,当 FPA 为 9 份,APP 为 3 份,PVA 为 88 份时,是酸源、气源以及炭源的佳匹配状态,其 LOI 可达 32.4%。热重测试数据表明,复配阻燃剂可以明显提高 PVA 材料的热稳定性,并在 PVA 的燃烧过程中有较好的促进成炭效果。

2 反应型阻燃剂

如前所述,为获得良好的阻燃效果,添加型阻燃剂的加入量通常都较多,再加上阻燃剂与 PVA 之间的相容性问题,阻燃剂的引入极大地破坏了 PVA 成膜和成纤能力、力学性质,也极大地影响了 PVA 薄膜的透明性。PVA 纤维的缩醛化需要磺酸催化,许多优良的阻燃剂如 MPP、APP 和多数磷酸酯阻燃剂在酸性条件下会分解,因此纤维经水洗后可能出现阻燃剂流失、使纤维阻燃性能降低的问题^[42,47,48]。反应型阻燃剂在一定程度上可以避免此类问题出现,PVA 分子链上富含的羟基也为反应型阻燃剂的应用提供了条件。

Peng 等^[49]将含磷丙烯酸(AOPA)和 PVA 水溶液共混制备了阻燃透明柔性 PVA 薄膜,PVA 分子链中的一OH 和 AOPA 上 P—OH 发生化学反应。当 AOPA 含量为 30%(wt)时 PVA/AOPA 薄膜可通过 UL94 V-0 级测试,其 LOI 为 27.3%,同时保留了纯 PVA 薄膜 95%的透明性。AOPA 抑制了 PVA 热降解,并有助于燃烧中碳层的稳定。

Zhou 等^[47]在 PVA 纤维表面引入一种永久性阻燃层,方法是首先制备出 PVA 纤维,然后使丙烯腈(AN)单体在酸催化下接枝到 PVA 纤维表面得到不同接枝率的 PVA-g-AN 纤维,PVA-g-AN 纤维和水合肼以及硫酸铜溶液继续反应制备带有阻燃覆盖层的 Cu-PVA-g-AN。Cu-PVA-g-AN 纤维中 AN 接枝率越高,铜离子含量就越高,纤维的阻燃性也越好。当 AN 接枝率为 80%时,Cu-PVA-g-AN 纤维 LOI 达到 30%。

Liu 等^[48]采用含有活性基团的 P—Si 阻燃剂的乙醇溶液在 PVA 薄膜表面均匀涂覆后再加热,阻燃剂 P-Si 上的活性基团与 PVA 上的羟基发生反应。这种薄膜阻燃性通过 VTM-V0 级,拉伸性能高于纯 PVA 薄膜,透明性基本接近纯 PVA。

Jiang 等^[50]将丙烯酸在稀的 KMnO_4 溶液中活化后,接枝在聚乙烯醇缩甲醛纤维上,得到 PVF-g-AA,然后与三聚氰胺甲醛树脂(MF)反应,在聚合物表面形成了一层阻燃涂层,虽然 MF 涂层能够起到阻燃作用,但效果不太明显。随着时间的延长,表面的涂层会越来越少,阻燃效果变差。将 MF 处理过的聚合物在硫酸铜溶液中处理,使聚合物吸收铜离子。结果表明,铜离子处理后的聚合物,其阻燃性能显著提高,原因是铜离子催化了 MF 树脂的热分解,使 MF 树脂的分解与 PVF 同步,同时对 PVF-g-AAMF 纤维的残炭方面也是有效的。

任元林等^[51]以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ 氧化还原体系为引发剂,将丙烯腈(AN)接枝到聚乙烯醇(PVA)上,得到聚乙烯醇接枝丙烯腈聚合物(PVA-g-AN),将其与磷酸-尿素反应制备阻燃聚乙烯醇接枝丙烯腈聚合物(FR-PVA-g-AN),在磷酸/尿素质量比、反应温度和反应时间中的两项确定的情况下,随着磷酸/尿素的增加、反应温度提高、反应时间的延长,磷酸与尿素可更多的与 PVA-g-AN 反应,FR-PVA-g-AN 的阻燃性提高,残碳量也相应提高。

马志鹏等^[52]将 PVA 水溶后与阻燃剂四羟甲基氯化磷(THPC)和尿素充分混合形成混合溶液,过滤脱泡后,经湿法纺丝、干燥、热拉伸、水洗、热定型、醛化等过程,由于在热拉伸过程中 PVA 可能发生交联反应,制得的 PVA 纤维具有良好的阻燃性能和力学性能,其 LOI 达 29% 以上。

3 分析与展望

综上所述,添加型阻燃剂往往添加量大、与 PVA 相容性差,复合材料存在阻燃性提高的同时力学强度降低的明显缺点;而反应型阻燃剂的主要问题在于工艺复杂、成本较高,这亦是聚合物阻燃领域面临的共同问题。

PVA 属于多羟基聚合物,羟基不仅具有较强的反应能力,而且使 PVA 分子链内/间存在强的氢键作用,其阻燃表现出一定的特殊性,主要表面为:(1)PVA 难以熔融加工,通常以溶液成膜或成纤作为加工方式,成膜时可能要求较高的透明性,而成纤时的工艺条件相对于其它成型工业也较为苛刻,这对阻燃剂耐水解性、耐酸性和细度等有较高要求;(2)PVA 阻燃复合材料制备过程中羟基的反应能力和燃烧过程中羟基的反应能力问题,制备过程中羟基的反应能力对材料的力学性能和阻燃性能均有影响,燃烧过程中羟基的反应性主要影响阻燃性能,PVA 可作为膨胀型阻燃剂的炭源与此相关。不同聚合度和醇解度的 PVA 羟基含量不同,则反应能力和成碳能力不同,这也是 PVA 阻燃存在复杂性的原因之一。充分利用 PVA 的反应能力,设计出适合 PVA 加工方式的阻燃剂复配配方,达到 PVA 加工性、阻燃性和力学性质的综合平衡是 PVA 阻燃研究的主要发展方向。

参考文献:

- [1] Finch C A. Poly(vinyl alcohol) developments. London: John Wiley & Sons, 1992, 49.
- [2] 严瑞宣. 水溶性高分子. 北京: 化学工业出版社, 1998, 42.
- [3] Liu P J, Ch W H, Liu Y, Bai S B, Wang Q. Polym Degrad Stab, 2014, 109: 261~269.
- [4] Liu P J, Bai S B, Wang Q. J App Poly Sci, 2015, 132(23): doi:10.1002/app.42020
- [5] 秦争,周瑞敏,朱逸莉. 中国,201410568626. 2014-10-22.
- [6] Wang L, Sánchez-Soto M, MasPOCH M L. Mater Des, 2013, 52: 609~614.
- [7] Chen H B, Wang Y Z, Schiraldi D A. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6: 6790~6796.
- [8] Wang Y T, Liao S F, Shang K, Chen M J, Huang J Q, Wang Y Z, Schiraldi D A. ACS Appl Mater Inter, 2015, 7: 1780~1786.
- [9] Kang A H, Shang K, Ye D D, Wang Y T, Wang H, Zhu Z M, Liao W, Xu S M, Wang Y Z, Schiraldi D A. Chem Eng J, 2017, 327: 992~999.
- [10] Shang K, Liao W, Wang Y Z. Chin Chem Lett, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cclet.2017.08.017>.
- [11] 刘鹏举,陈文华,白时兵,王琪. 工程塑料应用, 2017, 45(5): 50~55.
- [12] 稻田真也,佐藤政弘,吉持驶视,大森昭夫,德永勋,洼津彰,西山正一,佐野友之. 中国,98801482.3, 1998-10-01.
- [13] 赵兴,张兴祥. 天津纺织科技, 2007, 1: 9~13.

- [14] 徐胜杰, 丁琦伟. 浙江化工, 2001, 32(1): 59~60.
- [15] 朱小燕, 严春杰. 化工矿物与加工, 2007, 1: 6~10.
- [16] 吴焕超, 赵忠夫, 李杨, 王玉荣, 张春庆, 李战胜, 胡雁鸣. 高分子通报, 2010, 7: 79~82.
- [17] 王德龙, 刘娅, 王玉忠. 2004 全国阻燃学术年会论文集, 72~74.
- [18] Wang Z Y, Hou H E, Wei K. Prog Org Coat, 2005, 53(1): 29~37.
- [19] 邓坤, 陈光明, 杨丰科. 化学通报, 2012, 75(1): 975~980.
- [20] 李发炎. 聚乙烯醇/镁铝双金属氢氧化物纳米复合材料的制备与性能研究. 合肥: 安徽工程大学硕士学位论文, 2013.
- [21] 赵春霞, 林建盛, 杨觅, 刘娅, 王德义, 王玉忠. 2008 年全国阻燃学会年会论文集, 52~54.
- [22] Zhao C X, Liu Y, Wang D Y, Wang D L, Wang Y Z. Polym Degrad Stab, 2008, 93: 1323~1331.
- [23] 包晨露, 郭玉强, 袁必和, 宋磊, 胡源. 2012 年中国阻燃学术年会论文集, 12~16.
- [24] 邵建果, 鲁红典. 塑料, 2012, 41(4): 30~32.
- [25] Lu H, Wilkie C A, Ding M, Song L. Polym Degrad Stab, 2011, 96 (7): 1219~1224.
- [26] Wang M, Han X W, Liu L, Zeng X F, Zou H K, Wang J X, Chen J F. Ind Eng Chem Res, 2015, 54: 12805~2812.
- [27] 全凤玉, 孙慧, 夏延致, 纪全. 2010 年中国阻燃学术会议论文集, 24~28.
- [28] Meisam S, Mehdi K, Farideh H, Hossein A K, Khalil F, Udo W. Particuology, 2015, 19: 14~21.
- [29] 汪则灵. 聚乙烯醇的阻燃改性研究. 成都: 西南交通大学硕士学位论文, 2010.
- [30] 刘健, 膨胀石墨的剥离和酯化及其在聚乙烯醇薄膜中的应用. 苏州: 苏州大学硕士学位论文, 2015.
- [31] Yuan B H, Bao C L, Guo Y Q, Song L, Liew K M, Hu Y. Ind Eng Chem Res, 2012, 51: 14065~14075.
- [32] 徐凤飘. 聚乙烯醇阻燃变色纤维的制备与表征研究. 上海: 海工程技术大学硕士学位论文, 2014.
- [33] Chen W, Fu X W, Ge W B, Xu J J, Jiang M J. Polym Degrad Stab, 2014, 102 (1): 81~87.
- [34] 陈婉璐, 葛卫兵, 姜猛进, 叶光斗, 徐建军. 合成纤维工业, 2014, 37(5): 34~38.
- [35] 葛卫兵, 陈婉璐, 姜猛进, 徐建军. 合成纤维工业, 2014, 37(1): 33~37.
- [36] 付兴伟, 王斌, 葛卫兵, 姜猛进, 徐建军, 叶光斗. 合成纤维工业, 2012, 35(1): 31~34.
- [37] 窦午红. 阻燃功能化蒙脱土纳米粒子制备及其在聚乙烯醇中的应用研究. 太原: 中北大学硕士学位论文, 2016.
- [38] 朱红伟. 无卤聚乙烯醇阻燃纤维的制备与性能研究. 成都: 四川大学硕士学位论文, 2007.
- [39] Yu C H, Xu W X, Zhao X S, Xu J J, Jiang M J. Fiber Polym, 2014, 15(9): 1828~1834.
- [40] 周迎松, 于俊荣, 沈燕, 王彦, 诸静, 胡祖明. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(2): 50~55.
- [41] Guo D, Wang Q, Bai S B. Polym Adv Tech, 2013, 24 (3): 339~347.
- [42] 纪少思, 周万立, 刘鹏清, 姜猛进, 徐建军. 高校化学工程学报, 2016, 30(3): 693~699.
- [43] Huang G B, Liang H D, Wang Y, Wang X, Gao J R, Fei Z D. Mater Chem Phys, 2012, 132(2/3): 520~528.
- [44] Wang D L, Liu Y, Wang D Y, Zhao C X, Mou Y R. Polym Degrad Stab, 2007, 92 (8): 1555~1564.
- [45] Hu S, Song L, Pan H F, Hu Y. J Therm Anal Calorim, 2013, 112: 859~864.
- [46] 林建盛, 赵春霞, 刘娅, 王德义, 王玉忠. 2008 年全国阻燃学术年会论文集, 38~40.
- [47] Zhou W, Ji S, Liu P, Jiang M J, Xu J J. Rsc Adv, 2016, 6 (37): 31059~31068.
- [48] Liu L, Liu Y S, Liu Y. RSC Adv, 2016, 6 (41): 35051~35057.
- [49] Peng S, Zhou M, Liu F, Zhang C, Liu X Q, Liu J Y, Zou L Y, Chen J. R Soc Open Sci, 2017, 4 (8): 170512.
- [50] Jiang Y, Zhou W L, Jiang M J, Liu P Q, Xu J J. Polym Degrad Stab, 2017, 144: 331~343.
- [51] 任元林, 苏倩, 信鹏月. 高等学校化学学报, 2013, 34(5): 1264~1269.
- [52] 马志鹏, 王春霞, 贾高鹏, 王爱民, 王杰, 罗众, 张再兴. 纺织导报, 2017, 9: 44~47.

Research Progress in Halogen-free Flame Retarded Polyvinyl Alcohol

GUO Zhen-you, ZHANG Ping, CAO Yan-xia^{*}, WANG Wan-jie

(College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Halogen-free flame retardants are introduced into PVA to replace the conventional halogen-contained flame retardant owing to the increasing environmental pressure. The current research progress and development trend of halogen-free flame retardant for Polyvinyl alcohol (PVA) were reviewed. The studies of various kinds of PVA flame retardants containing inorganic flame retardant, phosphorus/nitrogen contained flame retardant, intumescent flame retardant and reactive flame retardant were summarized and analyzed. The flame retarding mechanism, the advantages and disadvantages of different PVA flame retardant, and the influence of typical flame retardant on properties of PVA were introduced. On this basis, the uniqueness of PVA flame retardant was discussed. The trend of PVA flame retardant research is to develop a compound formula suitable for PVA processing considering the structural features of PVA.

Key words: Polyvinyl alcohol; Flame retardant; Blending modification; Reacting flame retardant