

PVA 纳米填充复合膜阻燃行为进展

刘 蒙¹,程国君^{1,2,3*},宣自月¹,田 申¹,周龙旋¹,丁国新¹,万祥龙^{1,3},高俊珊¹

(1. 安徽理工大学材料科学与工程学院,淮南 232001; 2. 安徽省绿色高分子材料重点实验室,合肥 230601;

3. 安徽理工大学环境友好材料与职业健康研究院(芜湖),芜湖 241003)

摘要:聚乙烯醇(PVA)膜具有出色的生物相容性及生物降解性,良好的机械性能以及优异的阻隔性等优点,被广泛用在抗菌抑菌、柔性光电器件、气体阻隔等多个领域。然而,其具有极易被引燃且在燃烧过程中会释放不饱和醛酮类有毒气体等问题,导致在使用过程中产生较大安全隐患,限制了其广泛应用,需要将其制成复合材料以提升其阻燃性能。近年来,无卤纳米阻燃材料在 PVA 阻燃复合膜中发展较为突出,低负载量的纳米阻燃 PVA 复合膜即可显著提升阻燃效果。其中阻燃填料不同的微观形貌及不同元素阻燃体系对膜的阻燃效果存在差异。因此,本文依据 PVA 膜无机类纳米阻燃填料微观形貌及阻燃体系,从二维(金属氢氧化物系、磷系、碳系、陶瓷及黏土体系)和非二维纳米材料概述了 PVA 复合膜阻燃的发展现状与阻燃机制,并展望了 PVA 复合膜阻燃的发展趋势。

关键词:PVA 复合膜; 阻燃; 二维纳米材料; 非二维纳米材料

引言

聚乙烯醇(PVA)是由聚乙酸乙烯酯水解而成,用途极为广泛的水溶性聚合物。其性能独特,重复单元中含有羟基,具有强极性,彼此之间较易形成氢键,因此聚乙烯醇具有优良的水溶性、成膜性、耐油脂性等性质^[1,2]。由聚乙烯醇制得的薄膜类材料具备出色的生物相容性,优良的机械性以及优异的阻隔性等特点,被广泛用于抗菌抑菌^[3~5]、柔性光电器件^[6~8]、气体阻隔^[9~11]等领域。然而,作为厚度较小的膜产品,其可燃性远远高于壁厚较大的产品,且在燃烧时会释放不饱和醛、酮类等有害物质,在使用过程中造成巨大隐患,阻碍了 PVA 膜的应用^[12~14]。最近几年,关于 PVA 复合膜阻燃的研究综述较少,因此本文将近几年的 PVA 复合膜的阻燃行为发展进程进行综述概括。

PVA 膜燃烧是非常剧烈、繁琐的热氧反应^[15],具体经历以下四个阶段^[16]:(1)外部的热量使 PVA 膜产生相态变化的热引发阶段;(2)外部产生的热量克服 PVA 内原子键能,而导致 PVA 膜分解产生不饱和醛酮等气体的热解阶段;(3)热解产生的气体达到一定浓度时自燃诱发燃烧的引燃阶段;(4)过程中产生的热量,使附近可燃物达到着火点,燃烧向四周扩散,引起更大范围燃烧的扩散阶段。基于此,将 PVA 膜材料的阻燃原理概括为以下三类^[17]:(1)在物质表面形成保护层,减少热向膜内传递,减慢材料因热产生变化;(2)阻燃剂在过程中吸收热,将材料温度冷却;(3)阻燃剂分解形成不可燃气体,稀释可燃气体的浓度,终止材料更深入地燃烧。

PVA 膜阻燃剂有无机类和有机类,按照与 PVA 膜的结合方式可分为添加型和反应型。有机类阻燃剂主要结合方式为反应型,反应型阻燃剂过程较为复杂,且选择性较强,阻燃剂分子中需含有能与 PVA 羟基进行化学反应的基团,如磷酸基团^[18]、羟基^[19]等,应用较为局限。而无机类阻燃剂与 PVA 结合方式

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.08.005

收稿:2021-05-11;修回:2021-10-28;

基金项目:安徽省高校自然科学基金(KJ2019A0118),安徽理工大学环境友好材料与职业健康研究院研发专项基金(ALW2020YF14 和 ALW2020YF02),安徽理工大学博士基金(ZY017 和 13190203),淮南市科技计划项目(2020B150);

作者简介:刘蒙,女,硕士,研究方向为阻燃聚合物纳米复合材料;

* **通讯联系人:**程国君,男,教授,硕士生导师,主要从事聚合物纳米复合材料的多功能性设计与制备。E-mail:chengguojun0436@126.com.

主要为添加型,添加型阻燃剂是指通过物理方式将阻燃剂分散于 PVA 基体中,且阻燃剂与基体之间不发生化学反应。相较于反应型阻燃剂,添加型阻燃剂具有种类多、可选择性多、使用方便等优点,是 PVA 复合膜阻燃的重要方法^[20]。Zhang 等^[21]用图 1 所示路径合成了 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ @六氯环三磷腈(HCCP),添加 30wt%制成 PVA 复合膜,极限氧指数升高 35%,提升了复合膜的阻燃效果。另外,Zhang 等^[22]报道了一种由壳聚糖和植酸组成的生物基聚电解质复合物,填充 20wt%制得 PVA 复合膜,在提高复合膜强度及韧性的同时增强了阻燃性,经 UL-94 测试达到 V-0 级。然而,往往需要添加更多非纳米填料才能有效阻燃。一方面引起了成本的增加,另一方面对复合膜的机械性及透明度产生负面影响。纳米阻燃材料的发现为 PVA 阻燃膜打开了新世界的大门,极低负载量的纳米阻燃材料即可显著阻止 PVA 纳米复合膜燃烧^[23,24]。然而,并非所有的无机纳米材料都适合做 PVA 膜的阻燃剂,对于一些没有阻燃性或阻燃性能不好的无机纳米材料,往往需要进行大量的填充才能达到理想的阻燃效果,这将影响 PVA 膜的透明性,甚至导致 PVA 的成膜性变差。如 Joulaei 等^[25]将 MgFe_2O_4 纳米颗粒与羧甲基纤维素钠(CMC)进行复合以提高其阻燃性能,当 MgFe_2O_4 含量为 20wt%时此复合材料 UL-94 达到 V-0 级,且样品呈黑色。同理,若在 PVA 膜中添加此添加量的 MgFe_2O_4 纳米粒子,则会明显影响 PVA 膜的透明性。另外,由于 PVA 是水溶型高分子化合物,阻燃剂需要在水溶液状态下制成 PVA 复合膜,而部分有机磷酸酯阻燃剂由于其极易水解且易挥发^[26],不适合直接作为阻燃成分添加至 PVA 膜中。无机纳米阻燃剂中,阻燃填料不同的微观形貌及不同元素阻燃体系对膜的阻燃存在差异。因此,本文主要从 PVA 膜的无机类纳米阻燃材料微观形貌结构方面将阻燃填料进行分类,从二维纳米填料和非二维纳米填料两个方面进行概述,并总结展望了 PVA 阻燃复合膜的未来发展趋势。

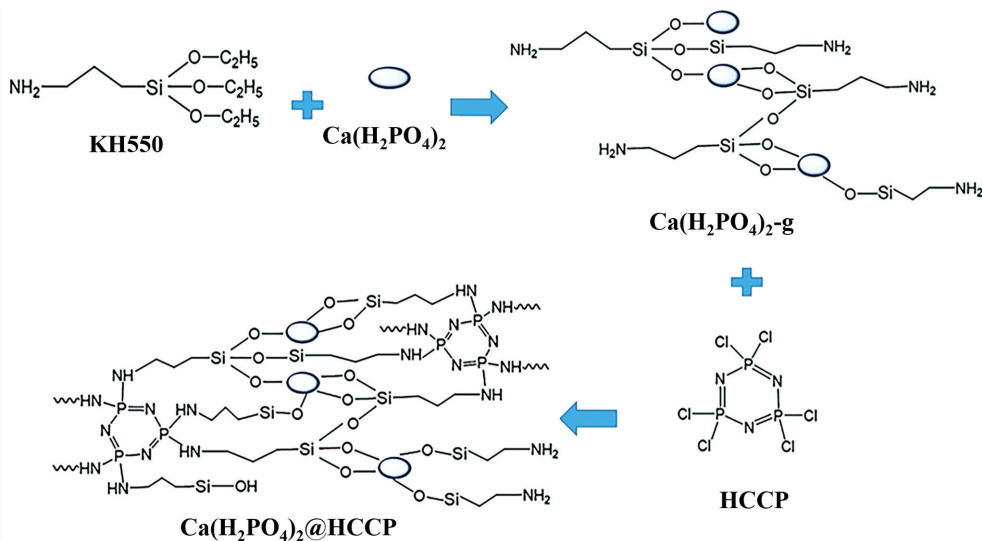


图 1 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ @HCCP 的合成(2021 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)^[21]

Figure 1 Synthesis of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ @HCCP (Reprinted with permission from Ref. [21];

Copyright 2021 John Wiley & Sons, Inc.)

1 二维纳米填料

片层状纳米材料比表面积较大,且与 PVA 具有更好的相容性,在 PVA 阻燃复合膜的研究中表现极为突出。二维纳米片和 PVA 之间优异的界面相互作用,使得复合膜在燃烧过程中产生了更加致密的物理屏障,延缓了可燃气体的扩散和 PVA 的降解^[27,28]。根据片状纳米填料阻燃体系分为金属氢氧化物、磷、碳以及黏土/陶瓷体系进行概述。

1.1 金属氢氧化物

金属氢氧化物燃烧时热解吸收热量,同时产生水汽稀释可燃气体浓度。其次,由于其特殊的片层状结构,燃烧过程产生的耐高温金属氧化物保护屏障更加致密。所以,金属氢氧化物 PVA 复合膜的阻燃性能相较于纯 PVA 膜得到了很大提升。Yousefi 等^[29]用水热法反应生成片状的氢氧化镍,获得 PVA 复合膜,在 UL-94 测试中达到了 V-0 级,而未经处理的 PVA 膜燃烧测试不合格,由此可见,其阻燃性能有了极大地提升。Lokhande 等^[30]采用了工艺更简单,且可用于大规模生产的化学沉淀法合成了 β -Ni(OH)₂ 纳米片,在 UL-94 测试中也达到了 V-0 等级。可见,金属氢氧化物对 PVA 膜的阻燃性具有明显改善作用。

具有高结晶度、均匀尺寸的层状双氢氧化物(LDH)纳米片在用于 PVA 膜阻燃时 also 具有良好的阻燃效果。Zhao 等^[31]使用共沉淀法合成了四种 LDH (Ni/Al-LDH, Zn/Al-LDH, Zn/Fe-LDH, Ni/Fe-LDH),添加 0.3wt%LDH 于聚磷酸铵(APP)/PVA 复合膜中(聚磷酸铵与 LDH 共含 15wt%),测试其阻燃性能(见表 1)。纯 PVA 膜的极限氧指数(LOI)值为 19.7%,15wt%聚磷酸铵/PVA 复合膜极限氧指数相较于纯 PVA 膜增加了 40%,但经 UL-94 测试均不合格,而 PVA/聚磷酸铵/LDH 均达到 V-0 等级,且极限氧指数相较纯膜均提升了 50%以上。然而,共沉淀法在合成 LDH 中,溶液添加需要相当长的过程,且由于瞬时酸碱度的变化,所得 LDH 的结晶难以控制,合成的 LDH 纳米片尺寸不均匀。Zhou 等^[32]报道一种简便的方法合成了尺寸均匀,结晶度高的 Mg/Al-LDH。测试发现,添加 5wt%LDH, PVA/LDH 复合膜的热释放率峰值(PHRR)已降低 110%,热释放能力(HRC)降低 110%。同年,Wang 等^[33]将 Ni/Al-LDH 用磷酸化纤维素插层改性(PC-LDH),添加 2wt%的改性 LDH,复合膜的 PHRR 即下降 72%,热释放总量(THR)降低 59%。由以上报道可见,LDH 对 PVA 复合膜的阻燃具有明显效果。这是由于 LDH 在基层中形成致密的隔热层,降低聚乙烯醇的分解速率,同时增加致密焦炭屏障的产生,从而抑制燃烧。

表 1 PVA、PVA/APP、PVA/LDH (Zn/Al、Ni/Al、Ni/Fe、Zn/Fe) 阻燃测试结果 (2008 Elsevier 版权许可)^[31]
Table 1 Evaluation of flame retardancy of PVA, PVA/APP, PVA/LDH (Zn/Al, Ni/Al, Ni/Fe, Zn/Fe)
(Reprinted with permission from Ref. [31]; Copyright 2008 Elsevier)

样品	阻燃性能	
	LOI (%)	UL-94
PVA	19.7	N. R.
PVA/APP	27.5	N. R.
PVA/APP Zn/Al-LDH	30.6	V-0
PVA/APP Ni/Al-LDH	33.9	V-0
PVA/APP Ni/Fe-LDH	33.6	V-0
PVA/APP Zn/Fe-LDH	32.8	V-0

1.2 磷系

用在 PVA 膜阻燃的磷片状阻燃剂主要有 α -磷酸锆(α -ZrP)、黑磷(BP)等。磷类阻燃剂受热时分解为磷酸类物质,这些物质会增加凝聚相有机基质转化为玻璃状焦炭层的速度,阻止可燃气体蔓延^[34]。Lu 等^[35]通过溶液共混制备了 PVA/ α -ZrP 复合膜,其 PHRR 相对纯 PVA 膜提高了 57%。然而,片状 α -ZrP 太薄无法加固焦炭层,因此影响其在 PVA 膜中的阻燃性。Xu 等^[36]用如图 2 所示过程,将 α -ZrP 用六氯环三磷腈和三聚氰胺(MA)修饰形成混合阻燃剂(HAC)。SEM 结果发现,发现 α -ZrP 表面被成功修饰,且片状厚度明显增加。阻燃效果明显提升,复合膜 LOI 提高 57%。由于剥落的 α -ZrP 会在燃烧过程中发生卷曲,不利于炭层的致密性,导致阻燃效果降低。因此,Zhang 等^[37]将 α -ZrP 纳米片用壳聚糖、植酸

和金属离子成功进行封装,制备了 PVA 复合膜,改性之后的聚乙烯醇复合膜燃烧时具有良好的成炭能力,且 LOI 提高了 62%。在此阻燃体系中, α -ZrP 纳米片作为隔热核,壳聚糖/植酸/金属离子构成膨胀壳。胀壳形成膨胀炭层作为阻碍热量和氧气传递的第一层屏障,内层 α -ZrP 核层作为第二层屏障,进一步阻止燃烧过程中可燃气体和能量在聚合物和火之间的交换,因此达到了优良的阻燃效果。

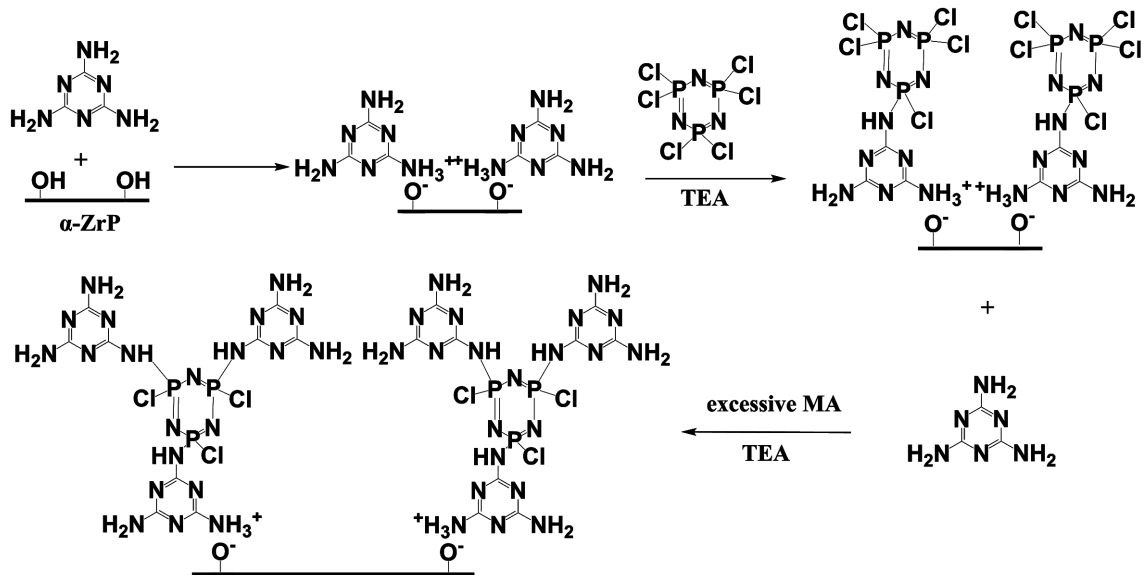


图 2 HAC 合成路线图解(2016 Elsevier 版权许可)^[36]

Figure 2 Illustration of the synthetic route of HAC (Reprinted with permission from Ref. [36];

Copyright 2016 Elsevier)

Qiu 等^[34]使用锂离子将 BP 进行插层,成功制得片状纳米 BP。用聚多巴胺(PDA)对 BP 进行封装,以解决单纯片状黑磷在空气中不稳定及在 PVA 基质中不易分散等问题。所制 PVA 复合膜的 PHRR 降低 127%,THR 降低 101%。其阻燃机理如图 3 所示,在 BP-Li 热分解前,聚乙烯醇会吸收热量同时热降解,因此 BP-PDA 在此阶段主要起隔热作用。随着燃烧的进行,链引发阶段产生的自由基 $H\cdot$ 被燃烧过程中产生的 $PO\cdot$ 和 $HPO\cdot$ 等捕获,从而中断链式反应。另外,大量气体降解产物聚集在 BP-Li 纳米片周围,与 PDA 反应,在 BP-Li 的表面上形成多孔膨胀的炭层。且 BP-PDA 在基体中优异分散,形成了致密的网状结构炭层,延迟了热交换过程,最终达到优异的阻燃效果。该研究为提高 BP 纳米片的稳定性,设计高性能 BP 基纳米复合膜,提供了范例。

1.3 碳系

近年来,纳米碳系材料成为材料界新星,由于其具有来源广泛,绿色环保等优点,而被广泛应用。纳米碳材料的加入极大改善了 PVA 膜的气体阻隔性、导电性和阻燃性^[38]。Jeon 等^[39]在氩气气氛下将铝球磨掺入石墨烯纳米片(GnPs)制得 AlGnPs。将 PVA 溶于 AlGnPs 水溶液中制得 AlGnP/PVA 复合膜。使用丙烷火焰同时燃烧纯 PVA 膜和 PVA 复合膜,发现纯 PVA 膜在 12s 内已完全燃烧,而制得的复合膜在 12s 内只发生收缩并没有着火。可见 AlGnPs 在 PVA 膜中具有显著的阻燃性能。由于石墨烯片在水中的均匀悬浮对于加工和应用至关重要,因此有必要开发一种均匀悬浮水溶液石墨烯基阻燃剂。Chen 等^[40]通过 π - π 非共价作用合成了含磷氮化合物的氧化石墨烯(FGO),水分子可以轻松渗透 GO 的中间层,并形成均匀的悬浮液。利用静电吸附将石墨烯复合材料沉积于聚乙烯亚胺(PEI)处理的 PVA 膜。阻燃测试显示,涂覆的 PVA 复合膜相较未处理的 PVA 膜,THR 降低了 67%。Zamani 等^[41]通过溶液共混制得了 PVA/GO-PEI 和 PVA/GO-HAP 复合膜。两种复合膜的阻燃性能相比纯 PVA 膜均有很大的提升,且复合膜的力学性能提高,这可能是填料(氧化石墨烯或羟基磷灰石)中的羟基与聚乙烯醇基

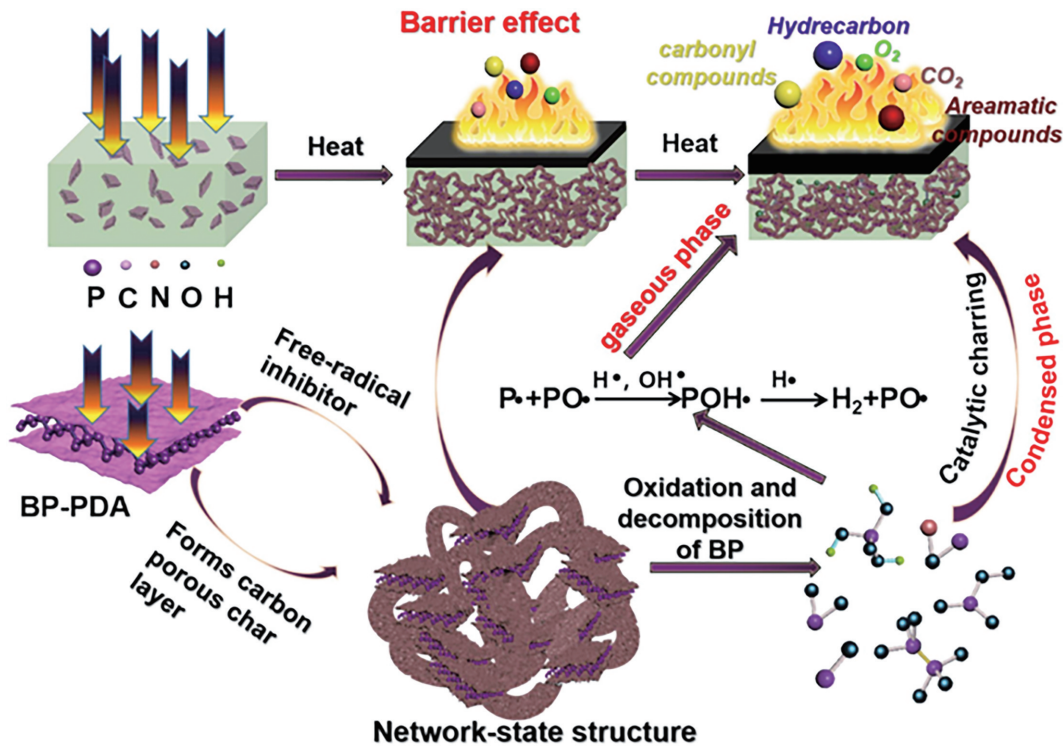


图 3 PVA/BP-PDA 纳米复合膜的阻燃机理(2020 Elsevier 版权许可)^[34]

Figure 3 Scheme of proposed flame-retardant mechanism for PVA/BP-PDA
(Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright 2020 Elsevier)

体之间的强相互作用造成的。但是当添加量达到 5wt% 时,复合膜的力学性能和纯 PVA 膜一样。由此可见,随着石墨烯添加量的上升,复合膜的机械性能会衰退,因此,需要在机械性能和阻燃性能之间寻求平衡。

MXene 在高温状态下会氧化形成 C/TiO₂ 保护层(图 4),从而抑制燃烧,因此 MXene 在 PVA 复合膜中也有广泛应用。Pan 等^[42]通过氢氟酸将 Ti₃AlC₂ 刻蚀制得 Ti₃C₂T_x 后,用溶液共混法制得 PVA/MXene 复合膜,仅添加 1wt% MXene,PVA 复合膜的 PHRR、THR 分别降低了 25.7% 和 25.5%。Li 等^[43]则使用较为温和的 LiF-HCl 刻蚀 Ti₃AlC₂,制得的 PVA 复合膜抗滴落能力显著增强,且燃烧时间延长了 2%。此外,Jin 等^[44]通过多层流延法制备了 PVA/MXene 复合膜(图 5),形成了更加致密的薄膜。且经过 UL-94 测试达到 V-0 级。该工作为制备阻燃复合膜提供了一种新颖可行的方法,为先进电子器件提供了发展方法。

1.4 陶瓷、黏土体系

氮化硼(BN)纳米片具有优秀的导热性和稳定性、良好的生物相容性等多种优点。在许多领域尤其是阻燃方面有着广阔的应用前景^[45]。但是纯 BN 分散性差,只能以低浓度分散在 PVA 水溶液中。因此,研究者们对 BN 表面进行改性以期在 PVA 复合膜中获得更高浓度的填充,从而达到更好的阻燃性能。Wang 等^[46]合成了氨基化的氮化硼(FBN)纳米片,可以在水中高度分散和稳定,利用真空抽滤制得 PVA/FBN 复合膜。FBN 的添加量至 10wt% 时进行燃烧测试,结果显示,样品燃烧中无熔滴产生,且燃烧结束形状保持完整。Cai 等^[47]用一步热煅烧法制备了羟基官能化的氮化硼纳米片,通过流延法制备了羟基氮化硼-聚乙烯醇纳米复合膜,其 PHRR 相对纯 PVA 膜降低了 25%。Wang 等^[48]水热合成出 BN-ZnFe₂O₄,制备了 PVA 纳米复合膜。此结构中,BN 起阻隔作用,ZnFe₂O₄ 则催化保护炭层的形成,增强了热屏蔽。此 PVA 纳米复合膜的 PHRR、THR 和 TSP(总烟雾产生量)相对纯 PVA 膜分别降低了

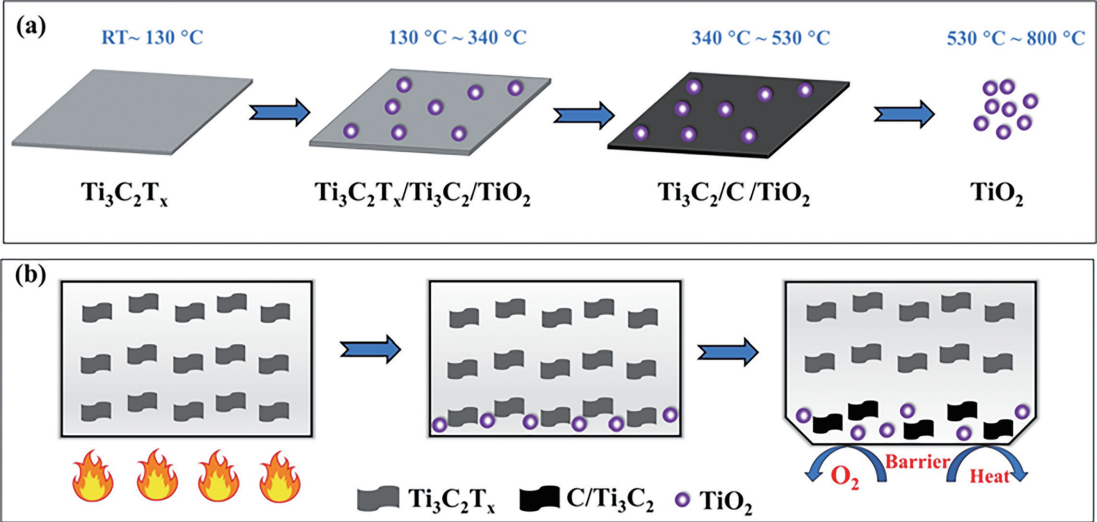


图 4 Mxene/PVA 纳米复合材料燃烧过程示意图(2020 Elsevier 版权许可)^[43]
Figure 4 Diagram of combustion process of nanocomposites (Reprinted with permission from Ref. [43]; Copyright 2020 Elsevier)

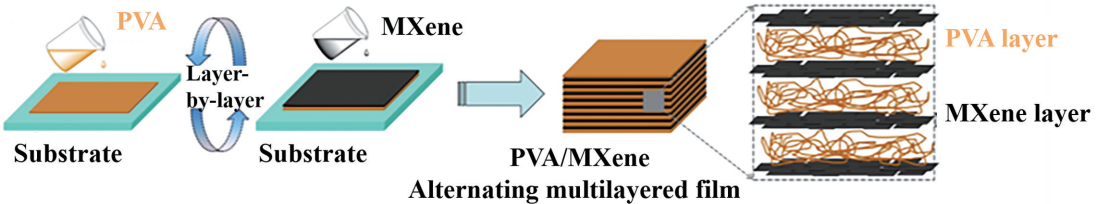


图 5 多层铸造法制备 PVA/Mxene 交替浇铸多层膜(2020 Elsevier 版权许可)^[44]
Figure 5 Schematic of the fabrication of PVA/MXene alternating multilayeredfilm through multilayered casting (Reprinted with permission from Ref. [44]; Copyright 2020 Elsevier)

46.3%、14.5%和 13.1%。另外 Mu 等^[49]以木质素磺酸钠为插层剂剥离制备了硼氮共掺杂碳(BNC)纳米片,溶液共混制备 PVA/BNC 纳米复合膜。其中,4wt%BNC 的 PVA 纳米复合膜,其 PHRR 相较纯 PVA 膜下降了 139%。

最近,一些研究者对纳米黏土 PVA 复合膜进行阻燃研究。Alshabanat 等^[50]用氯化十六烷基吡啶和四丁基溴化磷对纳米层状粘土进行表面改性,采用溶液法制得聚乙烯醇/黏土纳米复合膜,复合膜燃烧过程中无熔滴,无烟雾释放,PVA 膜的阻燃性能有明显提升。

本文将片状填料对 PVA 膜的阻燃结果挑一些典型数据列于表 2。从表中可知 Zhou^[32]合成的 Mg/Al-LDH、Zhang^[37]合成的 $\alpha\text{-ZrP@CH@PA@Cu}$ 和 Mu^[49]制得的 4wt%BNC 对 PVA 膜的阻燃效果较为优异,PHRR 均降低 100%以上,其中 Mu 等^[49]制备的硼氮共掺杂碳纳米片仅添加 4%即可达到优异的阻燃效果。此外,Mxene 作为 PVA 膜的新型环保阻燃剂,其效果还有待提升。

2 非二维纳米填料

PVA 复合膜阻燃的研究中,也有很多非片层状的纳米材料添加剂。非片层状的纳米材料主要有管状、棒状、颗粒球状等。Swapna 等^[51]用管状结构的天然埃洛石管(双层铝硅酸盐),流延制得聚乙烯醇纳米复合膜,探究纳米管对聚乙烯醇薄膜的阻燃性,发现其 PHRR 降低了 19%。此处的纳米管填料起到了阻隔效应,将 PVA 膜与热量隔开,减缓 PVA 的降解,抑制过程中形成的自由基的扩散,从而降低 PHRR。

表 2 片状纳米阻燃填料对 PVA 复合膜的阻燃数据

Table 2 Flame retardant data of PVA composite film by nano lamel fillers

填料	阻燃性能			参考文献
	UL-94	PHRR 提升/%	THR 提升/%	
Ni(OH) ₂	V-0	—	—	[29]
5wt% Mg/Al-LDH	—	110	—	[32]
2wt% PC-Ni/Al-LDH	—	72	59	[33]
5wt% BP-PDA	—	27	101	[34]
α-ZrP	—	57	—	[35]
α-ZrP/MA/HCCP	V-0	—	—	[36]
α-ZrP@CH@PA@Cu	—	464	151.5	[37]
FGO/PEI	—	—	67	[40]
1wt% MXene	—	25.7	25.5	[42]
BN-OH	—	25	—	[47]
7wt% BN-ZnFe ₂ O ₄	—	46.3	14.5	[48]
4wt% BNC	—	139	—	[49]

Fang 等^[52]以钼酸铵纳米线为模板合成了有机纳米管-聚多巴胺纳米管,添加 2.5wt%聚多巴胺纳米管的 PVA 复合膜极限氧指数升高 49%,UL-94 测试达到 V-0 级。此处,填料的构成的 3D 网络阻碍了 PVA 链之间的直接传热,导致传热路径曲折,进而提升了阻燃性能。

Chen 等^[53]将棒状聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)纤维加入溶剂中形成酸溶液。与 PVA 水溶液共混之后真空过滤形成 PVA/PBO 复合膜。燃烧发现,表面形成黑色致密碳层,燃烧之后样品完整。且将薄膜样品离开火源,火焰立马熄灭。Pan 等^[54]采用了双层自组装技术(理论模型如图 6 所示),通过静电吸附将聚乙烯亚胺、三聚氰胺和植酸沉积到纳米纤维素(CNF)上制成 MCNF,制得 PVA/CNF 复合膜。样品膜在氮气气氛下测试后得到了降低 37%的 PHRR 和 15%的 THR。可见在 PVA 膜中添加改性的 CNF,能有效降低 PVA 膜的可燃性。

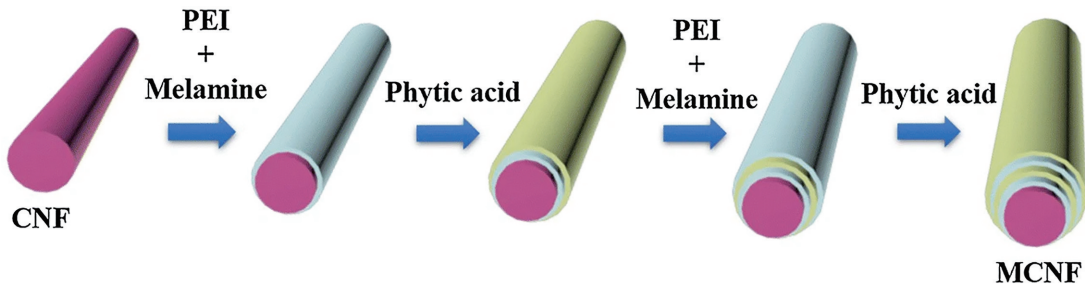


图 6 CNF-PEI/三聚氰胺/植酸双层自组装示意图(2019 Springer Nature 版权许可)^[54]

Figure 6 Schematic diagrams of preparation of layer-by-layer self-assembly (Reprinted with permission from Ref. [54]; Copyright 2019 Springer Nature)

另外球状纳米填料也被用于 PVA 阻燃复合膜的研究。Wang 等^[55]合成的纳米颗粒氢氧化镁的 PVA 复合膜极限氧指数相较纯聚乙烯醇膜提高了 45%,PHRR 降低了 36%。Zahid 等^[56]合成了碳纳米粒子(CNPs),通过简单的共混流延方法制备了 CNP/聚乙烯醇纳米复合膜。测试所得,纳米复合膜的峰值热释放速率降低 32%。Hamciuc 等^[57]则制得 PVA/聚磷酸酯(PPH)/二氧化硅(SiO₂)复合膜。PPH 和 SiO₂ 纳米颗粒的引入增加了焦炭产率,PPH 和 SiO₂ 的添加量分别为 10wt%时,总放热量相较纯

PVA 膜降低了 17%。

无机纳米阻燃剂对 PVA 膜燃烧行为的抑制作用不仅仅取决于单一的阻燃效果,而是各种阻燃机制的综合作用。相同阻燃元素的情况下,微观形貌起主导作用,如 Qiu 等^[58]制得阻燃成分为碳元素的水分散性石墨烯纳米片(DGNS),添加 2wt% 的 DGNS 制成 DGNS/PVA 复合膜,其 PHRR 降低了 60.9%,而 Zahid 等^[56]制得的 PVA/碳纳米粒子复合膜(碳纳米粒子含量为 3wt%)的 PHRR 仅降低 32%。石墨烯和碳纳米粒子的阻燃元素均为碳元素,由于石墨烯是二维片状结构,所以其阻燃效果相较于碳纳米粒子更好。而相同微观形貌时,基于不同的阻燃元素具有不同的阻燃效果,Chen 等^[40]将片状氧化石墨烯进行磷氮化合物功能化(FGO),与直接添加纯氧化石墨烯(GO)制得的 PVA/GO 复合膜相比,PVA/FGO 复合膜的 PHRR 和 THR 下降程度均有所提高。GO 与 FGO 均为片状无机阻燃剂,FGO 在阻燃作用时除了氧化石墨烯层的阻隔屏障作用,还增加了磷元素的促进炭化作用和氮元素生成惰性气体稀释可燃气体浓度的作用。所以,PVA/FGO 的整体阻燃性能会优于 PVA/GO。因此,在选择阻燃材料时,应该选择具有多方面阻燃机制,并综合考虑各方面性能进行选择。

3 结 语

通过对比近几年的研究发现:(1)低负载量的纳米 PVA 复合膜即可明显提升阻燃效果。(2)二维片层状阻燃剂在过程中能够形成较致密的炭层,其阻燃效果整体优于其他形貌阻燃剂。(3)纳米材料在基体中的分散性是目前研究者们最关心的问题。如果填料在 PVA 基体中发生团聚或断层,则在影响 PVA 成膜性的同时会大大降低 PVA 膜的阻燃性能及机械性能。(4)未来,PVA 阻燃复合膜除了需要具有优异的阻燃性能,还需要往填料材料来源广泛、成本低、绿色可持续发展等方向发展。

参考文献:

- [1] 周闯,李普旺,屈云慧,杨子明,何祖宇,王超,刘运浩,宋书会,于丽娟. 高分子通报, 2021, 2: 9~17.
- [2] 徐冠豪. 麦草碱木质素/聚乙烯醇共混膜材料的制备与表征. 哈尔滨: 东北林业大学, 2014.
- [3] Bhat S A, Zafar F, Mirza A U, Mondal A H, Kareem A, Mohd Q, Haq R, Nishat N. Arab J Chem, 2020, 13(6): 5724~5739.
- [4] Youssef A M, El-Naggar M E, Malhat F M, El-Sharkawi H M. J Clean Prod, 2019, 206: 315~325.
- [5] Min T T, Sun X L, Yuan Z P, Zhou L P, Jiao X Y, Zha J W, Zhu Z, Wen Y Q. LWT-Food Sci Technol, 2021, 135: 110034.
- [6] Saini I, Sharma A, Dhiman R, Aggarwal S, Ram S, Sharma P K. J Alloys Compd, 2017, 714: 172~180.
- [7] Wang T, Wang Y Z, Jing L C, Zhu Q X, Ethiraj A S, Geng W M, Tian Y, Zhu Z R, Meng Z L, Geng H Z. Carbon, 2021, 172: 379~389.
- [8] Ratan A, Kunchakara S, Dutt M, Tripathi A, Singh V. Mater Sci Semicon Proc, 2020, 108: 104877.
- [9] Li X Y, Guo M, Bandyopadhyay P, Lan Q, Xie H Q, Liu G Y, Liu X D, Cheng X F, Kim N H, Lee J H. Compos Part B Eng, 2021, 207: 108568.
- [10] Zhang J, Lei W W, Schutz J, Tang B, Wang C H, Wang X G. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2019, 57(7): 406~414.
- [11] Zamanian M, Sadriani H, Khojastehpour M, Hosseini F, Kruczek B, Thibau J. J Polym Environ, 2021, 29: 1396~1411.
- [12] Holland B J, Hay J N. Polymer, 2001, 42(16): 6775~6783.
- [13] Xie W, Han Z Q, Zhang Z D, Liu Y, Wang Q. Compos Part B Eng, 2019, 176: 107265.
- [14] Wang P J, Zhang M Y, Liu Y, Wang L Q, Lv Q L, Xu D X, Liu X, Wang G T, Yang W, Wang P C, Yu T B, Xing S C. J Appl Polym Sci, 2019, 136(44): 48174.
- [15] 俞森龙,胡香凝,唐飞宇,祝晨杰,相恒学,周家良,胡泽旭,冯琦云,朱美芳. 化工进展, 2020, 39(9): 3421~3432.
- [16] 何媛. 聚乙烯醇阻燃改性研究. 上海: 东华大学, 2012.
- [17] Bourbigot S, Duquesne S. J Mater Chem, 2007, 17(22): 2283~2300.
- [18] Li J H, Li Y S, Song Y N, Niu S, Li N. Ultrason Sonochem, 2017, 39: 853~862.
- [19] Liu L, Liu Y S, Liu Y, Wang Q. RSC Adv, 2016, 6: 35051~35057.
- [20] 林绍铃,罗祖荻,陈丹青,赵小敏,陈国华. 材料导报, 2021, 35(1): 1196~1202.
- [21] Zhang D, Meng D H, Ma Z Y, Zhang Z H, Ning H Z, Wang Y H. J Appl Polym Sci, 2021, 138(13): 50099.

- [22] Zhang Z H, Li X J, Ma Z Y, Ning H Z, Zhang D, Wang Y H. *RSC Dalton Trans*, 2020, 49(32): 11226~11237.
- [23] Goda E S, Yoon K R, El-sayed S H, Hong S E. *Thermochim Acta*, 2018, 669: 173~184.
- [24] He W T, Song P A, Yu B, Fang Z P, Wang H. *Prog Mater Sci*, 2020, 114: 100687.
- [25] Joulaei M, Hedayati K, Ghanbari D. *Compos Part B Eng*. 2019, 176: 107345.
- [26] 王晓伟, 刘景富, 阴永光. *化学进展*, 2010, 22(10): 1983~1992.
- [27] Jiang S D, Tang G, Bai Z M, Wang Y Y, Hu Y, Song L. *RSC Adv*, 2014, 4(7): 3253~3262.
- [28] Zhou K Q, Gui Z, Hu Y. *RSC Adv*, 2016, 6(102): 100344~100351.
- [29] Yousefi S R, Ghanbari D, Niasari M S. *J Nanostruct*, 2016, 6(1): 80~85.
- [30] Lokhande P E, Chavan U S. *Mater Today Proc*, 2018, 5(8): 16352~16357.
- [31] Zhao C X, Liu Y, Wang D Y, Wang D L, Wang Y Z. *Polym Degrad Stabil*, 2008, 93(7): 1323~1331.
- [32] Zhou K Q, Gui Z, Hu Y. *Polym Adv Technol*, 2017, 28(3): 386~392.
- [33] Wang W, Kan Y C H, Pan H F, Pan Y, Li B G, Liew K M, Hu Y. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 2017, 94: 170~177.
- [34] Qiu S L, Zhou Y F, Ren X Y, Zhou B, Guo W W, Song L, Hu Y. *Chem Eng J*, 2020, 402: 126212.
- [35] Lu H D, Wilkie C A, Ding M, Song L. *Polym Degrad Stabil*, 2011, 96(7): 1219~1224.
- [36] Xu L F, Lei C H, Xu R J, Zhang X Q, Zhang F. *Polym Degrad Stabil*, 2016, 133: 378~388.
- [37] Zhang Z H, Ma Z Y, Wang Y H. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3(9): 8708~8718.
- [38] Wang X, Kalali E N, Wan J T, Wang D Y. *Prog Polym Sci*, 2017, 69: 22~46.
- [39] Jeon I Y, Shin S H, Choi H J, Yu S Y, Jung S M, Baek J B. *Carbon*, 2017, 116: 77~83.
- [40] Chen W H, Liu P J, Min L Z, Zhou Y M, Liu Y, Wang Q, Duan W F. *Nanomicro Lett*, 2018, 10: 39.
- [41] Zamani M, Gholibegloo E, Aghajanzadeh M, Salehian F, Ebrahimi S E S, Ganjali M R, Mahdavi H, Khoobi M. *J Macromol Sci A*, 2020, 57(1): 17~24.
- [42] Pan Y, Fu L, Zhou Q W, Wen Z N, Lin C T, Yu J H, Wang W M, Zhao H T. *Polym Compos*, 2020, 41(1): 210~218.
- [43] Li L, Liu X Y, Wang J F, Yang Y Y, Gao Y X, Wang W J. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 2019, 127: 105649.
- [44] Jin X X, Wang J F, Dai L Z, Liu X Y, Li L, Yang Y Y, Gao Y X, Wang W J, Wu H, Guo S Y. *Chem Eng J*, 2020, 380: 122475.
- [45] Chen S H, Xu R Z, Liu J M, Zou X L, Qiu L, Kang F Y, Liu B L, Cheng H M. *Adv Mater*, 2019, 31(10): 1804810.
- [46] Wang J M, Wu Y P, Xue Y, Liu D, Wang X B, Hu X, Bando Y, Lei W W. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 1363~1369.
- [47] Cai W, Zhang D C, Wang B B, Shi Y Q, Pan Y, Wang J L, Hu W Z, Hu Y. *Compos Sci Technol*, 2018, 168: 74~80.
- [48] Wang X D, Yin Y J, Li M L, Hu Y. *J Solid State Chem*, 2020, 287: 121366.
- [49] Mu X W, Cai W, Xiao Y L, He L X, Zhou X, Wang H J, Guo W W, Xing W X, Song L. *Compos Part B Eng*, 2020, 198: 108218.
- [50] Alshabanat M, Al-Anazy M. *J Taibah Univ Sci*, 2019, 13(1): 360~369.
- [51] Swapna V P, Selvin T P, Suresh K I, Saranya V, Rahana M P, Ranimol S. *Int J Plast Technol*, 2015, 19: 124~136.
- [52] Fang Y T, Xiong S Q, Huang H, Zhu J, Yu J R, Wang Y, Hu Z M. *Compos Part B Eng*, 2020, 197: 108184.
- [53] Chen M L, Mo Y C, Li Z S, Lin X K, He Q. *Eur Polym J*, 2016, 84: 622~630.
- [54] Pan Y, Liu L X, Song L, Hu Y, Jiang S D, Zhao H T. *Cellulose*, 2019, 26(5): 3183~3192.
- [55] 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(51): 12805~12812.
- [56] Zahid M, Ali S, Saleem S, Salman M, Khan M. *J Appl Polym Sci*, 2020, 137(41): 49261.
- [57] Hamciuc C, Bubulac T V, Serbezeanu D, Hamciuc E, Aflori M, Lisa G, Anghel I, Sofran I E, Trofin A. *Compos Part C Open Access*, 2020, 3: 100063.
- [58] Qiu M H, Wang D, Zhang L P, Li M, Liu M M, Fu S H. *Mater Chem Phys*, 2020, 254: 123430.

Research Progress of Flame Retardant Behavior of PVA Nano-filled Composite Film

LIU Meng¹, CHENG Guo-jun^{1,2, 3*}, XUAN Zi-yue¹, TIAN Shen¹, ZHOU Long-xuan¹,
DING Guo-xin¹, WAN Xiang-long^{1,3}, GAO Jun-shan¹

(1. College of Material Science and Engineering, Anhui University of Science & Technology, Huainan 232001, China;
2. Anhui Province Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials, Hefei 230601, China;
3. Institute of Environment-friendly Materials and Occupational Health, Anhui University of
Science and Technology (Wuhu), Wuhu 241003, China)

Abstract: With excellent biocompatibility, biodegradability, good mechanical properties and excellent barrier properties, poly(vinyl alcohol) membranes are widely used in the fields of antibacterial and bacteriostatic, photoelectric devices, gas barrier, *etc.* However, it's easy to be ignited and will release unsaturated aldehydes and ketones in the combustion process, leading to great safety risks during use, which limits its wide application. Therefore, it needs to suffer flame retardant modification treatment. In recent years, the development of nano-flame retardant materials in PVA flame-retardant composite film is outstanding. The flame retardant effect of nano-PVA composite membrane with low load can be significantly improved. The flameretardants with different micro-morphologies and different flame-retardant systems have difference in PVA composites films. Based on the micro-morphology of nano-flame retardant fillers of PVA films and system of flame-retardant, the development and flame-retardant mechanism of PVA composite film are summarized from 2D nanomaterials (metal hydroxide, phosphorus, carbon, ceramic and clay) and non-2D nanomaterials, and the development trend of flame retardancy of PVA composite film is also prospected.

Key words: PVA composite film; Flame retardancy; 2D materials; non-2D materials