

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.12.006

氨基三亚甲基膦酸阻燃增韧改性聚乙烯醇

王晓冉, 张建平, 姚瑞芬, 曹得昊, 许平凡, 罗耀发, 章培昆

(福州大学先进制造学院, 福建泉州 362251)

摘要: 为开发兼具高阻燃性、优异力学性能和高透明度的聚乙烯醇(PVAL)材料,受天然蜘蛛丝结构中高密度氢键阵列的启发,以氨基三亚甲基膦酸(ATMP)为氢键交联型阻燃剂,采用溶液共混法制备了PVAL/ATMP复合薄膜,探讨了ATMP含量对复合薄膜化学结构、透光性、力学性能、热稳定性和阻燃性能的影响,并分析了其阻燃机理。结果表明,ATMP阻燃剂与PVAL基体之间存在强烈的氢键相互作用,PVAL/ATMP复合薄膜具有高可见光透过性。随着ATMP含量的增加,复合薄膜的力学性能显著提高。加入质量分数15%的ATMP可使复合薄膜的拉伸强度、断裂伸长率和断裂韧性分别由纯PVAL的43.0 MPa,187.1%和66.8 MJ/m²提升至95.4 MPa,287.6%和219.9 MJ/m²。ATMP的加入提高了复合薄膜失重5%时的温度和600℃下的残炭率,同时降低了最大热分解速率。当ATMP质量分数为15%时,复合薄膜的极限氧指数达28.9%,UL 94垂直燃烧测试为VTM-0等级,同时最大热释放速率和总热释放量相较于纯PVAL分别下降了30.3%和42.0%,表现出高效的阻燃性能。残炭形貌结构及热重-红外联用分析表明,ATMP在凝聚相和气相中同时发挥阻燃作用。

关键词: 聚乙烯醇; 阻燃; 增韧; 氢键; 阻燃机理

中图分类号: TQ325.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)12-0042-09

Flame-retardant and toughening modification of polyvinyl alcohol by aminotrimethylene phosphonic acid

WANG Xiaoran, ZHANG Jianping, YAO Ruifen, CAO Dehao, XU Pingfan, LUO Yaofa, ZHANG Peikun

(School of Advanced Manufacturing, Fuzhou University, Quanzhou 362251, China)

Abstract : To develop polyvinyl alcohol (PVAL) films with the combination of high flame retardancy, excellent mechanical properties and high transparency, based on the mechanism of the high-density hydrogen bond array in the natural spider silk structure, using amino trimethylphosphonic acid (ATMP) as a hydrogen bond crosslinking type flame retardant, a PVAL/ATMP composite film was prepared by solution blending method. The effects of ATMP content on the chemical structure, optical transmittance, mechanical property, thermal stability and flame retardancy of the composite films were systematically investigated, and the flame-retardant mechanism were analyzed. Results demonstrate there is a strong hydrogen bond interaction between the ATMP flame retardant and the PVAL matrix, the PVAL/ATMP composite film has high visible light transmittance. As the ATMP content increases, the mechanical properties of the composite film are significantly improved. Adding ATMP with a mass fraction of 15wt% can increase the tensile strength, elongation at break and fracture toughness of the composite film from 43.0 MPa, 187.1% and 66.8 MJ/m² of pure PVAL to 95.4 MPa, 287.6% and 219.9 MJ/m², respectively. The addition of ATMP elevates the temperature at 5% mass loss and the residual char yield at 600 °C, which accompanied by the reduction of maximum thermal decomposition rate. When the mass fraction of ATMP is 15 wt%, the composite film has the limiting oxygen index of 28.9% and the UL 94 VTM-0 rating. Meanwhile, the peak heat release rate and total heat release are reduced by 30.3% and 42.0% compared to those of pure PVAL, respectively, which demonstrate the high flame-retardant efficiency. Analysis results of the morphology and chemical compositions of residual char along with the thermogravimetric analysis-infrared spectrometry confirm that ATMP plays synergistic flame-retardant mechanism in the condensed phase and gas phase.

Keywords : polyvinyl alcohol ; flame retardancy ; toughening ; hydrogen bond ; flame-retardant mechanism

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(52003036),福州大学研究生教育教学改革项目(FYAL2024008)

通信作者: 章培昆,博士,副教授,硕士生导师,主要研究方向为高分子材料的阻燃与高性能化

收稿日期: 2025-10-01

引用格式: 王晓冉,张建平,姚瑞芬,等.氨基三亚甲基膦酸阻燃增韧改性聚乙烯醇[J].工程塑料应用,2025,53(12):42-50.

WANG Xiaoran, ZHANG Jianping, YAO Ruifen, et al. Flame-retardant and toughening modification of polyvinyl alcohol by aminotrimethylene phosphonic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(12):42-50.

聚乙烯醇(PVAL)是一种分子链中含有大量侧羟基的聚合物,具有无毒无害、可生物降解、水溶性和生物相容性好、成膜性能佳、透明度高和易于交联改性等优点,已广泛应用于包装、食品、医疗、纺织、造纸、胶黏剂、光学器件和电子设备等领域^[1-2]。然而,PVAL的极限氧指数(LOI)仅有19%左右,属易燃材料,且燃烧时产生大量的熔滴,严重限制了其在诸多高阻燃要求领域的应用^[3-4]。因此,提升PVAL材料的阻燃性能具有重要意义。

目前,PVAL的阻燃技术主要分为添加型、反应型和表面涂层法三大类^[5]。其中,添加型阻燃技术因具有操作简便、成本低廉等优势,成为PVAL阻燃改性最直接有效的方式。例如,氢氧化镁、三聚氰胺聚磷酸盐、聚磷酸铵、可膨胀石墨等已被证实可赋予PVAL良好的阻燃效果^[5]。但由于阻燃剂添加量较大,且与PVAL基体相容性差,往往导致力学性能恶化。近年来,氧化石墨烯、碳纳米管、氮化硼和二维过渡金属碳化物等纳米级无机填料逐渐成为阻燃PVAL的研究热点^[6-8]。虽然纳米填料在提升PVAL基体阻燃性能的同时可起到增强作用,但是通常会降低延展性和韧性。此外,多数阻燃剂因自身存在的颜色问题或在PVAL基体中难以均匀分散,不可避免地损伤其高透明性^[9]。因此,研究开发兼顾高机械性能、高透明度和高效阻燃性的PVAL材料仍是目前亟需解决的问题。

在自然界中,蜘蛛丝作为一种兼具高强度、高韧性和高延展性的天然蛋白纤维,其优异的力学性能主要源于 β -折叠纳米晶中的高密度氢键阵列^[10]。受此启发,利用三聚氰胺、单宁酸等有机小分子与PVAL基体之间形成的多氢键交联网络,可同时实现增强增韧^[11-12]。在此基础上,将富含羟基或氨基基团的阻燃剂引入到PVAL基体中,显示出了良好的阻燃和增韧效果。例如,Liu等^[13]采用六氨基环三磷腈对PVAL改性,结果表明质量分数5%的添加量可使复合薄膜UL 94燃烧等级达到VTM-0,拉伸强度和韧性分别提升48%和370%,但LOI仅有24.3%。

氨基三亚甲基膦酸(ATMP)是一种含有磷氮元素的有机化合物,常用作水处理剂,同时具有良好的热稳定性和阻燃性^[14-15]。ATMP分子结构中含有的氨基和磷羟基基团提供了氢键结合位点,可与PVAL分子链中的侧羟基形成氢键交联结构。因

此,笔者采用简单的溶液共混法,将ATMP作为氢键交联型阻燃剂引入到PVAL基体中,研究了ATMP含量对复合薄膜的透光性、力学性能、热稳定性和阻燃性能的影响规律,旨在基于氢键交联作用获得兼具优异阻燃增韧特性和透光性的PVAL薄膜。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVAL:1799,醇解度为98%~99%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

ATMP:分析纯,上海阿达玛斯试剂有限公司;

去离子水:实验室自制。

1.2 主要仪器及设备

集热式恒温磁力搅拌器:DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS50,美国Thermo Scientific公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪:EscaLab Xi+,美国Thermo Fisher公司;

紫外-可见分光光度(UV-vis)计:Cary 100,美国Agilent公司;

扫描电子显微镜(SEM):Regulus8100,日本Hitachi公司;

热重(TG)分析仪:TGA/DSC3+,瑞士Mettler Toledo公司;

LOI测试仪:JF-3,上海精密仪器仪表有限公司;

垂直燃烧测试仪:YK-3050,东莞市友科自动化设备有限公司;

锥型量热(CCT)仪:Govmark CC-2-2128,美国Deatak公司;

激光拉曼光谱仪:LabRAM HR Evolution,法国HORIBA公司;

热重-红外(TG-IR)联用仪:STA 6000-Frontier,美国Perkin-Elmer公司;

万能力学试验机:CMT4204,深圳新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

采用溶液共混法制备PVAL/ATMP复合薄膜,具体流程如图1所示。首先,将5.0 g的PVAL粉末加入到95.0 g的去离子水中,在80℃油浴中搅拌2 h,制备质量分数5%的PVAL溶液。随后,称取不同质量的ATMP,在室温下分别滴加到PVAL溶液中,磁力搅拌12 h,得到均匀溶液。最后,将混合溶液倒入聚四氟乙

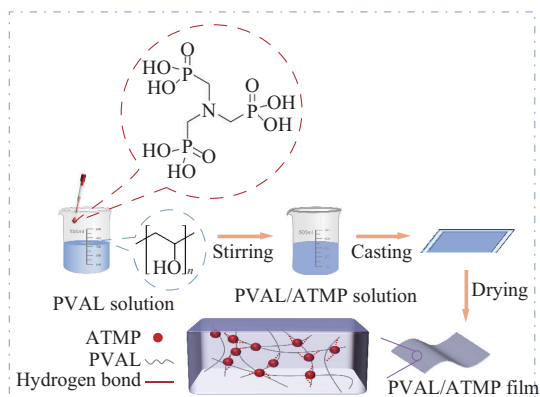


图1 PVAL/ATMP复合薄膜的制备流程

Fig. 1 Preparation process of PVAL/ATMP composite film

烯模具中,于40℃烘箱干燥36h,即得阻燃增韧PVAL/ATMP薄膜。按照上述步骤,分别将复合薄膜中ATMP的质量分数调节为0%,5%,10%和15%,并依次标记为PVAL, PVAL/ATMP5, PVAL/ATMP10和PVAL/ATMP15。依据测试项目不同,通过调节混合溶液质量,分别制备厚度约为0.25mm和1.0mm的复合薄膜。

1.4 测试与表征

(1) FTIR测试。在衰减全反射(ATR)模式下测试复合薄膜的化学结构,扫描范围为4000~400 cm^{-1} ,扫描次数为32次,分辨率为4 cm^{-1} 。

(2) XPS测试。以1253.6 eV的铝靶K α 射线为激发光源,测试结果采用XPSPEAK41软件进行分峰拟合。

(3) UV-Vis测试。以空气为参比,测定复合薄膜在200~800nm范围内的透过率。

(4) SEM观察。将薄膜喷金处理,在5kV加速电压下观察微观形貌。

(5) TG测试。在氮气气氛下,以10℃/min的升温速率为从室温加热至600℃。

(6) LOI测试。依据GB/T 2406.2-2009进行测试,薄膜尺寸为140mm×52mm×0.25mm,结果取5次测试的平均值。

(7)垂直燃烧测试。依据ASTM D4804-25进行测试,薄膜尺寸为200mm×250mm×0.25mm,结果以5次测试的平均值为准。

(8) CCT测试。根据ISO 5660-1:2015进行测试,薄膜尺寸为100mm×100mm×1mm,在热辐射通量35kW/m²下进行测试。

(9)拉曼光谱测试。激发波长为532nm,扫描范围为4000~400 cm^{-1} 。

(10) TG-IR测试。在氮气气氛下,以10℃/min

的升温速率为从室温升至600℃,扫描范围为4000~500 cm^{-1} 。

(11)拉伸性能测试。依据GB/T 1040.3-2002进行测试,薄膜初始标距为50mm,拉伸速率为50mm/min,结果取5组试样平均值。

2 结果与讨论

2.1 PVAL/ATMP的化学结构分析

图2为PVAL和PVAL/ATMP复合薄膜的FTIR谱图。由图2可见,与PVAL相比,PVAL/ATMP复合薄膜在2340 cm^{-1} 和1078 cm^{-1} 处分别出现了O=P—OH中—OH的吸收峰和P—O对称伸缩振动吸收峰,表明ATMP的成功引入。与此同时,随着ATMP含量的增加,PVAL在3304 cm^{-1} 处的—OH伸缩振动峰逐渐向低波数位置移动,PVAL/ATMP15红移至3282 cm^{-1} ,表明ATMP与PVAL之间发生了氢键相互作用。氢键作用的形成也改变了一CH₂基团局部的电子环境,使其特征峰减弱。

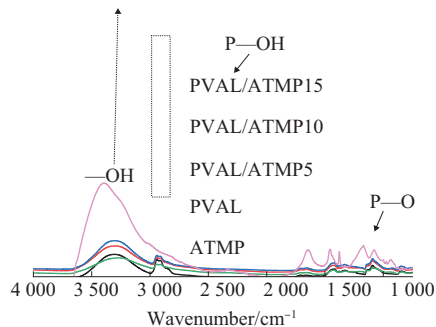


图2 PVAL和PVAL/ATMP复合薄膜的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PVAL and PVAL/ATMP films

通过XPS进一步评估PVAL/ATMP复合薄膜的成键状态,结果如图3所示。由图3可见,在PVAL薄膜的C 1s谱图中,284.8,286.3 eV和289 eV结合能分别对应C—C/C=C,C—O和未水解完全的聚醋酸乙烯酯中O—C=O的峰。对比发现,PVAL/ATMP15薄膜的C 1s谱图中还在292.4 eV处出现C—P的峰,同时C—O和O—C=O的特征峰向低结合能方向移动,再次证明了氢键交联作用的生成。

2.2 PVAL/ATMP复合薄膜的透光性分析

采用UV-vis测试评估复合薄膜在紫外-可见光区域的透过率,结果如图4所示。在200~400nm的紫外光区,PVAL/ATMP复合薄膜的紫外光透过率随着ATMP含量的增加呈现下降趋势,说明其具有一定的紫外光屏蔽性能。400~800nm为可见光波段,其中600nm处的透过率通常用于衡量薄膜的透明度^[16]。相较而言,PVAL/ATMP15复合薄膜在600

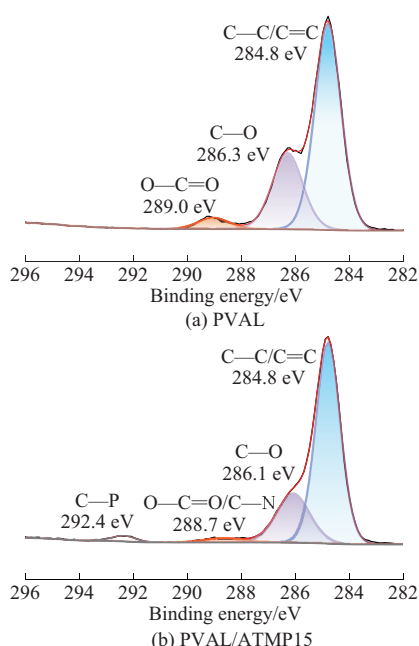


图3 PVAL和PVAL/ATMP15复合薄膜的C 1s精细谱图

Fig. 3 C 1s spectra of PVAL and PVAL/ATMP15 composite film

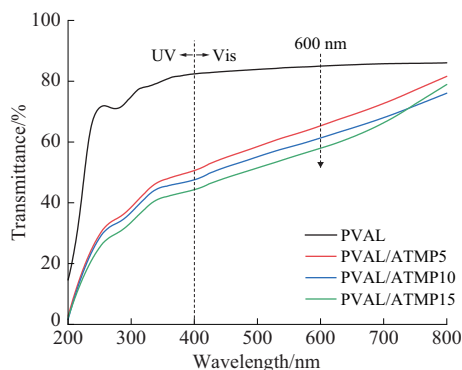


图4 PVAL和PVAL/ATMP复合薄膜的UV-vis透过率曲线

Fig. 4 UV-vis transmittance spectra of PVAL and PVAL/ATMP films

nm处的透过率由纯PVAL薄膜的85%逐渐下降至58%。

图5显示了PVAL和不同ATMP含量的PVAL/ATMP复合薄膜的数码照片。由图5可知,纯PVAL在可见光下具有高度透明性。随着ATMP的加入,复合薄膜保持了良好的透明度,PVAL/ATMP15复合薄膜覆盖下的校徽仍清晰可见。这可能是因为ATMP在PVAL基体中有着良好相容和分散特性,从而保持了PVAL薄膜自身的光学透光性。

2.3 PVAL/ATMP复合薄膜的力学性能分析

图6为PVAL和PVAL/ATMP复合薄膜的力学性能测试结果。由图6可以看出,随着ATMP含量的增加,PVAL/ATMP复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率均呈现逐渐增加的趋势。当ATMP质量分数

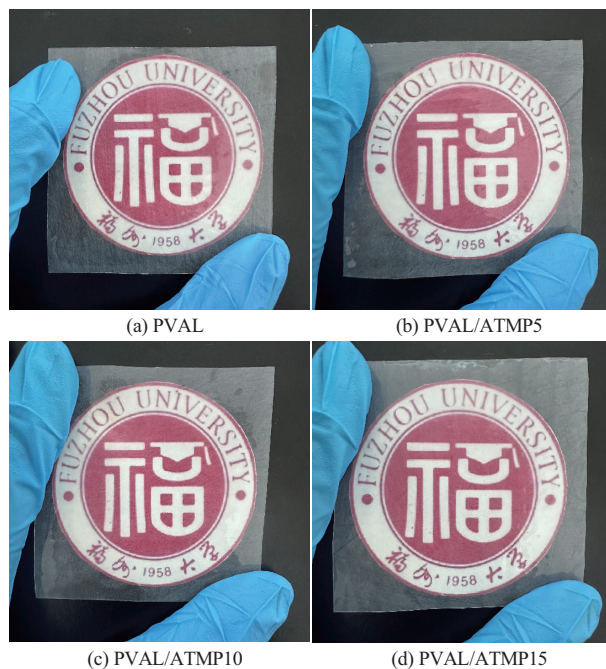


图5 PVAL和PVAL/ATMP复合薄膜的数码照片

Fig. 5 Digital photo of PVAL and PVAL/ATMP composite films

为15%时,PVAL/ATMP15薄膜的拉伸强度和断裂伸长率达到95.4 MPa和287.6%,相较于纯PVAL的43.0 MPa和187.1%,分别增加了121.9%和53.7%。通过应力-应变曲线下的面积计算得到复合薄膜的断裂能,用于反映其韧性。对比发现,PVAL/ATMP复合薄膜的断裂韧性也随着ATMP含量的增加而迅速增加,PVAL/ATMP15的断裂韧性达到219.9 MJ/m³,较纯PVAL薄膜提升了229.2%。这主要归因于ATMP在PVAL基体中形成的氢键交联作用,增加了体系在应力作用下的能量耗散能力,从而起到增强增韧效果。

通过SEM观察PVAL和PVAL/ATMP15复合薄膜的拉伸断面形貌,结果如图7所示。从图7可以看出,纯PVAL的拉伸断面较为整齐光滑,基本沿同一方向脆性断裂,断裂能低。PVAL/ATMP15复合薄膜的断面更为粗糙,存在明显的锯齿状和卷边,表现出由脆性断裂向韧性断裂的转变,提升了薄膜的力学强度和断裂韧性^[17]。

2.4 PVAL/ATMP复合薄膜的热稳定性分析

图8为PVAL和PVAL/ATMP复合薄膜在氮气气氛下的热稳定性。PVAL薄膜的热氧化降解主要分为三个阶段:第一阶段室温到180℃为自由结合水释放,第二阶段180~400℃为侧基的消除,第三阶段400~520℃为主链的断裂和环化^[9]。PVAL薄膜在600℃下的残炭率为3.9%,说明其成炭效果差。

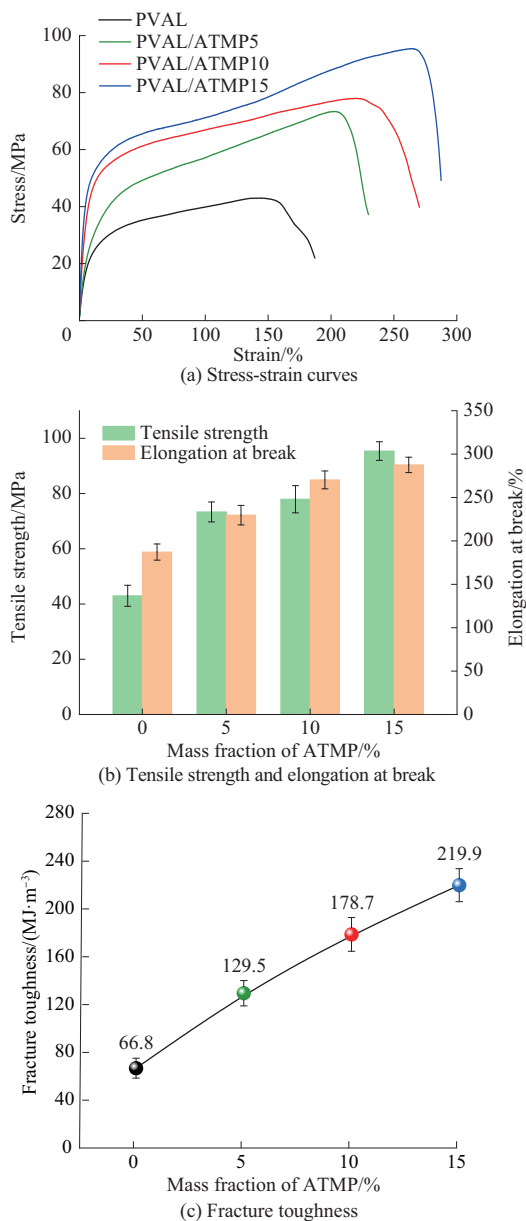


图6 PVAL和PVAL/ATMP复合薄膜的力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of PVAL and PVAL/ATMP composite films

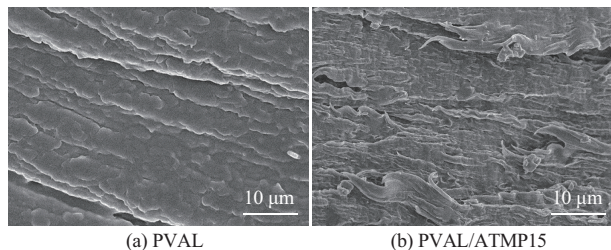


图7 PVAL和PVAL/ATMP15复合薄膜的拉伸断面SEM照片

Fig. 7 SEM photos of tensile fracture cross-sections of PVAL and PVAL/ATMP15 composite film

ATMP引入后,复合薄膜的5%热分解温度($T_{5\%}$)由纯PVAL的135.0℃增加至PVAL/ATMP15的161.2℃,

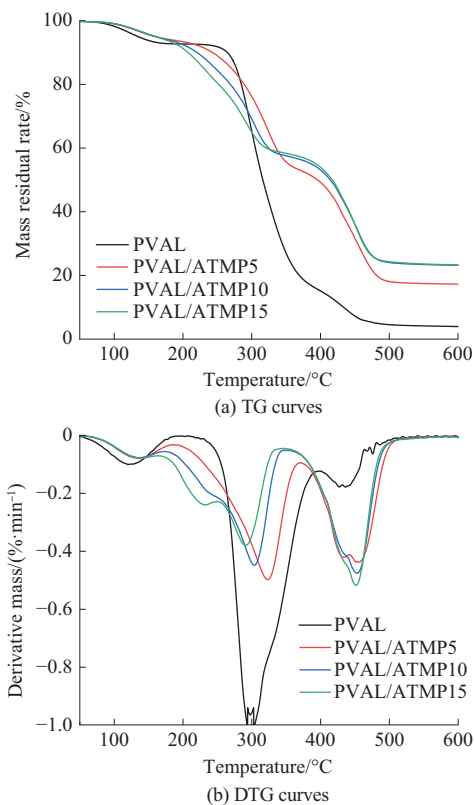


图8 PVAL和PVAL/ATMP复合薄膜的TG和DTG曲线

Fig. 8 TG and DTG curves of PVAL and PVAL/ATMP composite films

表明热稳定性的提升。PVAL/ATMP复合薄膜在第二阶段的热降解随着ATMP含量的增加而逐渐提前,这是由于ATMP分子结构中的 $\text{O}=\text{P}-\text{OH}$ 基团的化学键键能较低,因而催化PVAL基体的降解。含磷基团在热氧化降解中可生成偏磷酸及其衍生物,这些强路易斯酸可促进PVAL基体的快速脱水成炭,进而生成稳定的含磷致密炭层,从而使最大热降解速率降低。此外,炭层的形成可有效保护PVAL基体的进一步降解,促使在高温时获得更高的残炭率。如PVAL/ATMP15在600℃时的残炭率达到23.3%,几乎是纯PVAL的6倍,这将有利于阻止燃烧过程中的火势蔓延^[18]。

2.5 PVAL/ATMP复合薄膜的阻燃性能分析

图9为PVAL和PVAL/ATMP15复合薄膜的垂直燃烧测试过程截图,表1列出了LOI和UL 94垂直燃烧测试结果。可以发现,纯PVAL的LOI值仅有19.8%,在垂直燃烧测试时有大量熔滴滴落并引燃棉花,无法通过任何等级,显示出易燃特性。PVAL/ATMP复合薄膜的LOI和垂直燃烧等级随着ATMP含量的增加而逐渐升高。其中,ATMP质量分数为10%时,PVAL/ATMP10的LOI值为24.6%,

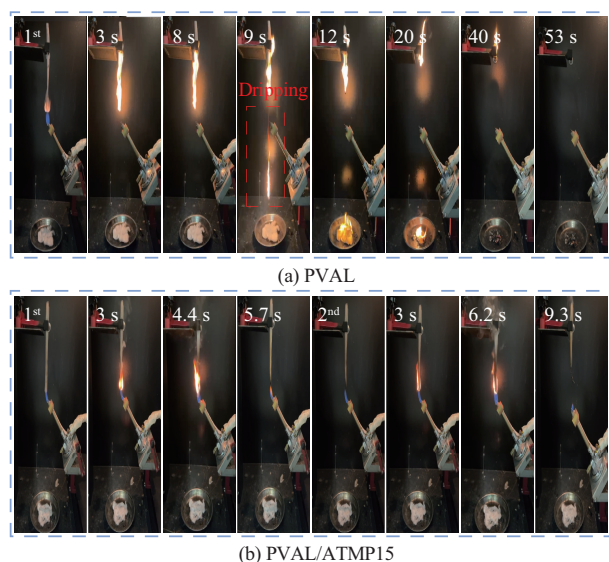


图9 PVAL和PVAL/ATMP15复合薄膜的UL 94垂直燃烧测试过程截图

Fig. 9 Video screenshots of PVAL and PVAL/ATMP15 composite film during UL 94 vertical flame testing

表1 PVAL及PVAL/ATMP薄膜的LOI和UL 94垂直燃烧测试数据

Tab. 1 LOI and UL 94 vertical burning test data of PVAL and PVAL/ATMP films

Samples	LOI/%	UL 94 rating	Dripping
PVAL	19.8	NR	Many
PVAL/ATMP5	21.8	NR	Many
PVAL/ATMP10	24.6	VTM-2	Little
PVAL/ATMP15	28.9	VTM-0	No

Notes: NR is no rating.

垂直燃烧时的熔滴问题得到改善,通过VTM-2等级。随着ATMP含量继续增加,PVAL/ATMP15复合薄膜的LOI提升至28.9%,垂直燃烧中经过两次3 s点燃后,均可在火焰离开的10 s内自熄,同时无熔滴滴落,达到VTM-0等级,表明PVAL的阻燃性能得到显著改善。

CCT测试能较好地反映聚合物在火灾中的真实燃烧行为。图10为PVAL和PVAL/ATMP15复合薄膜的热释放速率(HRR)和总热释放量(THR)曲线,相应参数归纳在表2。由图10和表2可知,纯PVAL薄膜的点燃时间(TTI)为49 s,点燃后PVAL剧烈燃烧并释放大量热量,最大热释放速率(PHRR)和THR分别为209.2 kW/m²和25.7 MJ/m²。PVAL/ATMP15复合薄膜的TTI延长至78 s,PHRR和THR分别下降至145.7 kW/m²和14.9 MJ/m²,相较纯PVAL分别降低了30.3%和42.0%,显示出良好的阻燃效率。火灾蔓延指数(FGI)是由CCT测试参数派生的评价火灾危险性的重要参数,由PHRR和到达峰值时间

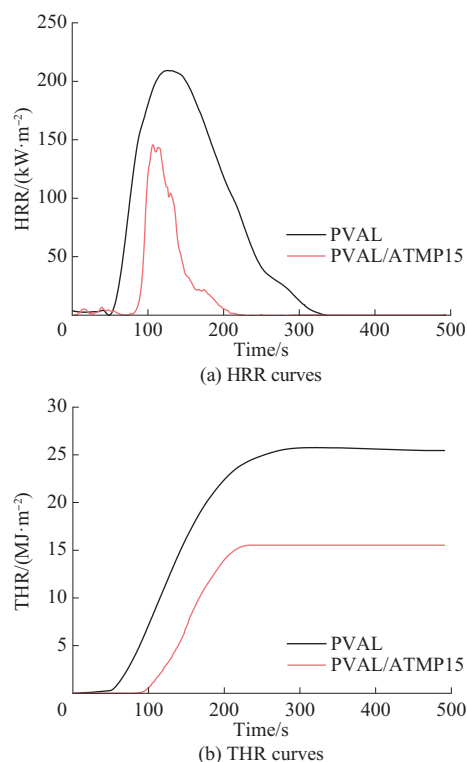


图10 PVAL和PVAL/ATMP15薄膜的HRR和THR曲线

Fig. 10 HRR and THR curves of PVAL and PVAL/ATMP15 film

表2 PVAL及PVAL/ATMP15薄膜的CCT数据

Tab. 2 CCT data of PVAL and PVAL/ATMP15 film

Samples	TTI/s	PHRR/(kW·m ⁻²)	T _{PHRR} /s	THR/(MJ·m ⁻²)	FGI/(kW·m ⁻² ·s ⁻¹)
PVAL	49	209.2	125	25.7	1.67
PVAL/ATMP15	78	145.7	107	14.9	1.36

Notes: TTI is time to ignition; PHRR is peak heat release rate; T_{PHRR} is time to PHRR; THR is total heat release; FGI is fire growth index, which is defined as PHRR divided by T_{PHRR}.

(T_{PHRR})的比值计算而得^[19]。FGI数值越小,材料的燃烧危险性越小。对比发现,纯PVAL的FGI为1.67 kW/(m²·s),PVAL/ATMP15复合薄膜则降低至1.36 kW/(m²·s),表明ATMP的引入能有效减缓PVAL基体的火焰传播的速度,提高了火灾安全性,这在实际火灾发生时将有更多的时间用于被困人员的安全疏散和采取措施进行施救。

2.6 PVAL/ATMP复合薄膜的残炭分析

图11为PVAL和PVAL/ATMP15复合薄膜CCT测试后残炭的数码照片和SEM形貌对比图。从图11可知,纯PVAL薄膜燃烧后残炭量几乎为零且炭层表面松散不连续,说明其成炭效果差,无法有效提供火焰屏蔽作用。随着体系中引入ATMP阻燃剂,PVAL/ATMP15形成更多完整的炭层,这与TG

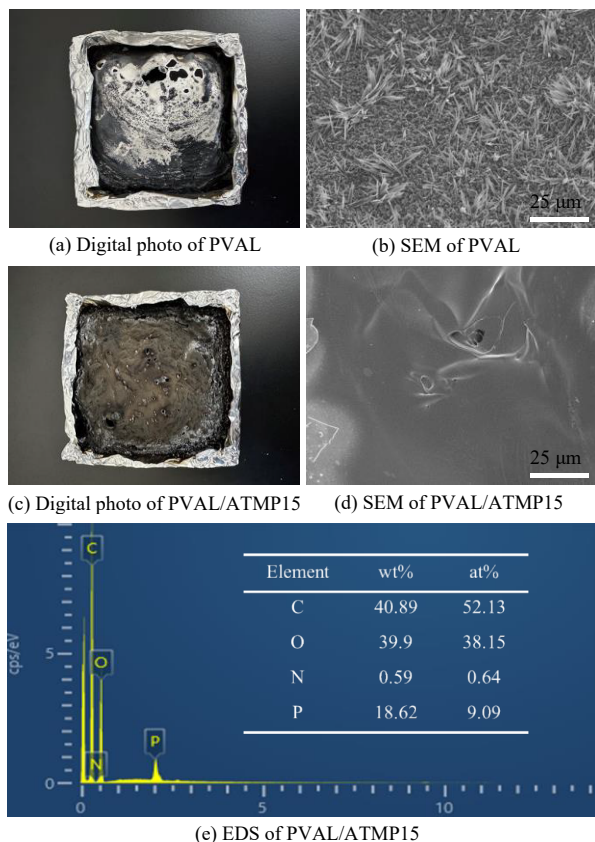


图11 PVAL和PVAL/ATMP15残炭的数码照片和SEM-EDS图
Fig. 11 Digital photos and SEM-EDS spectra of char residues of PVAL and PVAL/ATMP15 film

测试结果一致。SEM显示PVAL/ATMP15的炭层结构更为厚实、致密和连续,这能有效阻止燃烧区域可燃性产物的逸出,中断与PVAL基体的热量传递,从而在凝聚相起到阻燃作用。与此同时,EDS能谱图结果显示,PVAL/ATMP15炭层中含有C、O、N和P元素,且O和P的原子百分比比值接近4,这表明ATMP结构中的含磷基团在燃烧后主要以聚偏磷酸及其衍生物的形式存在,生成高热稳定性的致密含磷炭层。

通过拉曼光谱进一步研究炭层的有序化程度,结果如图12所示。由图12可见,PVAL和PVAL/ATMP15的残炭均在 1360 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 附近出现D带和G带的特征峰,分别对应无序炭和石墨炭结构。D带和G带的积分面积比值(I_D/I_G)可用于衡量炭层的石墨化程度, I_D/I_G 比值越低,石墨化程度越高^[18]。PVAL/ATMP15的 I_D/I_G 值为2.87,低于PVAL的3.89,表明ATMP的引入有效促进石墨化炭结构的生成,提升炭层的热稳定性,从而抑制燃烧过程中热量和物质的传递,发挥凝聚相阻燃机制。

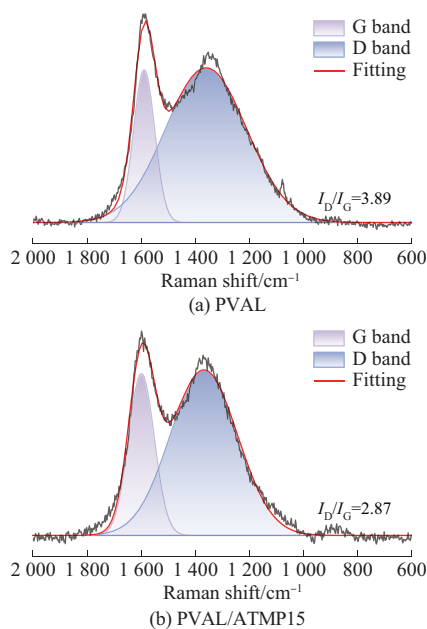


图12 PVAL和PVAL/ATMP15残炭的拉曼光谱图

Fig. 12 Raman spectra of char residues of PVAL and PVAL/ATMP15

2.7 PVAL/ATMP复合薄膜的气相产物分析

为了探究ATMP在气相中的阻燃机理,采用TG-IR对PVAL和PVAL/ATMP15复合薄膜在热解过程中释放的气相产物进行追踪,结果如图13所示。由图13可见,纯PVAL薄膜的主要热解产物包括:水($3500\sim3800\text{ cm}^{-1}$)、碳氢化合物($2800\sim3000\text{ cm}^{-1}$)、 CO_2 (2366 cm^{-1})、羰基化合物(1711 cm^{-1})和芳香化合物($1490\sim1580\text{ cm}^{-1}$)。对比发现,PVAL/ATMP15气相产物的整体吸收峰强度明显低于纯PVAL,特别是碳氢化合物和羰基化合物等可燃性气体。可燃性气体的减少意味着燃烧时较少的“燃料”供给到火焰中^[18],因而PVAL/ATMP15复合薄膜的PHRR和THR降低,这与前述CCT测试结果一致。与此同时,PVAL/ATMP15复合薄膜在 1176 cm^{-1} 和 953 cm^{-1} 处出现了P—O和— NH_3 的特征吸收峰。含磷化合物的存在说明ATMP在热解时释放出含磷自由基(如 $\text{PO}\cdot$ 、 $\text{HPO}_2\cdot$ 和 $\text{PO}_2\cdot$ 等),通过捕获火焰中的H和HO·等活性自由基,从而抑制燃烧链式反应^[17]。 NH_3 作为不燃的惰性气体,有效稀释燃烧区可燃气体和氧气的浓度,从而延缓PVAL基体的燃烧,达到阻燃效果。

3 结论

(1)采用溶液共混法成功制备了PVAL/ATMP复合薄膜,FTIR和XPS分析结果证实ATMP阻燃剂与PVAL基体之间存在强烈的氢键相互作用。

(2)ATMP对PVAL具有明显的增强增韧效果,

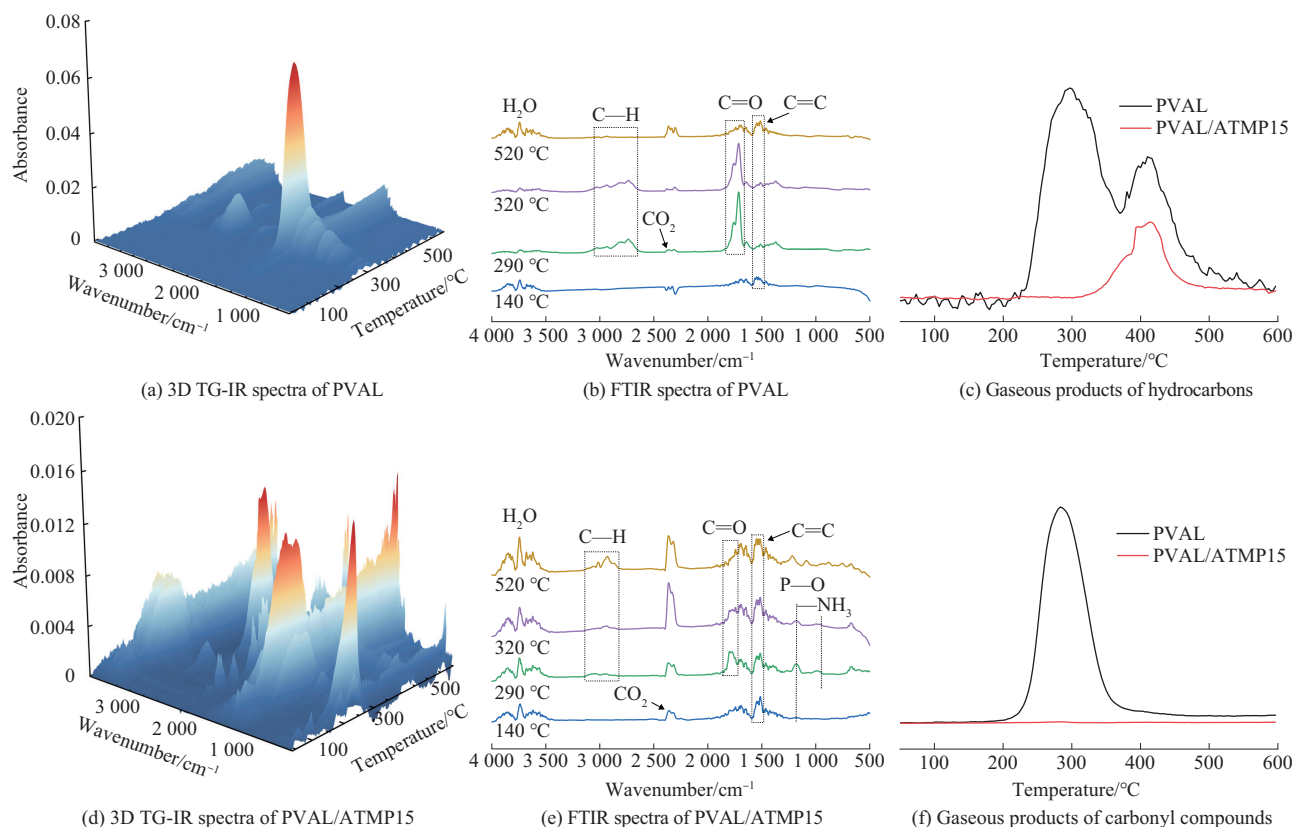


图13 PVAL和PVAL/ATMP15复合薄膜热降气体产物的FTIR谱图

Fig. 13 FTIR spectra of pyrolysis products of PVAL and PVAL/ATMP15 composite film

PVAL/ATMP15复合薄膜的拉伸强度、断裂伸长率和断裂韧性达到95.4 MPa, 287.6%和219.9 MJ/m³, 较纯PVAL薄膜分别提升了121.9%, 53.7%和229.2%, 同时良好地保持了PVAL自身的透光性。

(3) ATMP的引入可有效提升PVAL的热稳定性和阻燃性能, 其中PVAL/ATMP复合薄膜的LOI值为28.9%, 通过UL 94垂直燃烧测试VTM-0等级, 同时PHRR和THR相比于纯PVAL分别下降了30.3%和42.0%。

(4) ATMP在凝聚相和气相中共同发挥阻燃作用, 促使PVAL基体形成更多的高热稳定性含磷致密炭层, 同时在气相中生成含磷自由基以捕捉火焰中的活性自由基, 延缓燃烧并降低热释放, 从而实现高效阻燃。

参考文献

- [1] 吕维思, 郭柯赞, 黄飞鸿, 等. PVAL/ β -CD-CIN薄膜的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(4):35-40.
LYU Weisi, GUO Keyun, HUANG Feihong, et al. Preparation and properties of PVAL/ β -CD-CIN films[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(4):35-40.
- [2] SAINI T, MEENA J, VERMA V, et al. Polyvinyl alcohol: Recent advances and applications in sustainable materials[J]. Polymer

Plastics Technology and Materials, 2025, 64(6):794-825.

- [3] WANG X G, LI Y C, MENG D, et al. A review on flame-retardant polyvinyl alcohol: Additives and technologies[J]. Polymer Reviews, 2023, 63(2):324-364.
- [4] TAN W, GAO L X, SU J N, et al. Phosphonitrile-modified biomass multi-crosslinking strategy: Construction of flame retardant, smoke suppressive and antibacterial polyvinyl alcohol composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2024, 177. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107897.
- [5] 郭真真, 张萍, 曹艳霞, 等. 聚乙烯醇无卤阻燃研究进展[J]. 高分子通报, 2018(7):50-57.
GUO Zhenyou, ZHANG Ping, CAO Yanxia, et al. Research progress in halogen-free flame retarded polyvinyl alcohol[J]. Polymer Bulletin, 2018(7):50-57.
- [6] CHEN W H, LIU P J, MIN L Z, et al. Non-covalently functionalized graphene oxide-based coating to enhance thermal stability and flame retardancy of PVA film[J]. Nano-Micro Letters, 2018, 10(3). DOI: 10.1007/s40820-018-0190-8.
- [7] XU W Z, XU C W, LIU J L, et al. A guanidine phosphate-assisted boron nitride network enabled simultaneous improvements in flame resistance and thermal conductivity of polyvinyl alcohol (PVA)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 206. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.110178.
- [8] WANG W, YUEN A C Y, LONG H, et al. Random nano-

- structuring of PVA/MXene membranes for outstanding flammability resistance and electromagnetic interference shielding performances[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 224. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109174.
- [9] 张佳琦,张迪,王鑫,等.表面改性纳米红磷-聚乙烯醇高性能复合薄膜的制备及性能研究[J]. *火灾科学(中英文)*, 2024, 33(3): 162–168.
ZHANG Jiaqi, ZHANG Di, WANG Xin, et al. Preparation and properties of high-performance surface modified nano-red phosphorus-polyvinyl alcohol composite films[J]. *Fire Safety Science*, 2024, 33(3):162–168.
- [10] YARGER J L, CHERRY B R, VAN DER VAART A. Uncovering the structure-function relationship in spider silk[J]. *Nature Reviews Materials*, 2018, 3. DOI: 10.1038/natrevmats.2018.8.
- [11] SONG P G, XU Z G, LU Y, et al. Bio-inspired hydrogen-bond cross-link strategy toward strong and tough polymeric materials [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(12):3 957–3 964.
- [12] NIU W W, ZHU Y L, WANG R, et al. Remalleable, healable, and highly sustainable supramolecular polymeric materials combining superhigh strength and ultrahigh toughness[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(27):30 805–30 814.
- [13] LIU L, ZHU M H, MA Z W, et al. Small multiamine molecule enabled fire-retardant polymeric materials with enhanced strength, toughness, and self-healing properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440. DOI: 10.1016/j.cej.2022.135645.
- [14] WANG X, ZHANG J, FU X L, et al. Synthesis of zirconium aminotrimethylene phosphonate nanorods and their application in toughened and flame retarded epoxy composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2024, 179. DOI: 10.1016/j.compositesa.2024.108059.
- [15] ZHAN Y Y, WU X J, WANG S S, et al. Synthesis of a bio-based flame retardant *via* a facile strategy and its synergistic effect with ammonium polyphosphate on the flame retardancy of polylactic acid[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 191. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109684.
- [16] GUZMAN-PUYOL S, BENÍTEZ J J, HEREDIA-GUERRERO J A. Transparency of polymeric food packaging materials[J]. *Food Research International*, 2022, 161. DOI: 10.1016/j.foodres.2022.111792.
- [17] YIN Z Z, HUANG T T, SHAO Z B, et al. Development of fire-resistant PVA films with superior toughness, self-healing, and antibacterial properties via a phosphazene molecule[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2025, 198. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108881.
- [18] XU P F, LUO Y F, ZHANG P K. Interfacial architecting of organic-inorganic hybrid toward mechanically reinforced, fire-resistant and smoke-suppressed polyurethane composites[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 621:385–397.
- [19] ZHANG P K, XU P F, FAN H J, et al. Covalently functionalized graphene towards molecular-level dispersed waterborne polyurethane nanocomposite with balanced comprehensive performance [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 471:595–606.