

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.12.005

海泡石协效 DiDOPO 改性 PVA 气凝胶的阻燃性能和热性能

周颖^{1,2}, 艾吉祥^{1,2}, 熊一鸣¹, 徐定红¹, 龙雪彬¹

(1. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014; 2. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘要: 聚乙烯醇(PVA)轻质多孔结构复合材料可应用于建筑和航空航天领域。然而, PVA 基体的易燃性限制了 PVA 气凝胶的应用范围。气凝胶的孔径越大、含氧量越高, 就越难形成致密的炭层, 阻燃性能也就越差; 而孔隙结构越致密, 炭层就越致密, 阻燃性能也就越优异。基于此, 通过冷冻干燥法制备了 PVA/9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物衍生物(DiDOPO)/海泡石(SEP) (PDS) 复合气凝胶, 并对 PDS 复合气凝胶的阻燃性能和热性能进行研究。结果表明, 添加质量分数 30% 的 DiDOPO 和质量分数 9.6% SEP 的 PVA/DiDOPO/SEP-3 气凝胶的极限氧指数值达到 30.5%, UL 94 阻燃等级达到 V-0 级, 热释放速率峰值从纯 PVA 的 482.88 W/g 降低到 154.20 W/g, 降幅达 68.07%。此外, PVA/DiDOPO/SEP-3 气凝胶的初始分解温度从纯 PVA 的 201.01 °C 提高到 236.94 °C, 表明 PDS 气凝胶的热稳定性得到了一定改善。PVA 与 DiDOPO 和 SEP 结合构建无序多孔结构气凝胶的设计策略为制备超轻阻燃聚合物复合材料提供了新思路。

关键词: 聚乙烯醇; 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物衍生物; 海泡石; 阻燃性能; 热性能

中图分类号: TQ342.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)12-0034-08

Flame retardancy and thermal properties of PVA aerogels modified with sepiolite synergistic DiDOPO

ZHOU Ying^{1,2}, AI Jixiang^{1,2}, XIONG Yiming¹, XU Dinghong¹, LONG Xuebin¹

(1. Guizhou Institute of Materials Industry Technology, Guiyang 550014, China;

2. School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract : The composite material with polyvinyl alcohol (PVA) having a lightweight and porous structure can be applied in the fields of construction and aerospace. However, the flammability of PVA limits the range of applications for PVA aerogels. The larger the pore size of the aerogel and the higher the oxygen content, the more difficult it is to form a dense carbon layer, and the worse the flame retardant performance. The denser the pore structure is, the denser the carbon layer is, and the better the flame retardant performance is. Based on this, PVA/9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphophenanthrene-10-oxide derivative (DiDOPO)/sepiolite (SEP) (PDS) composite aerogels were prepared by freeze-drying, and the flame retardancy and thermal properties of PDS composite aerogels were investigated. The results show that the PVA/DiDOPO/SEP-3 aerogel with 30 wt% DiDOPO and 9.6 wt% SEP has the limiting oxygen index value of 30.5%, reaching the flame retardant grade of UL 94 V-0. The peak value of heat release rate decreases from 482.88 W/g in pure PVA to 154.20 W/g, representing a reduction of 68.07%. In addition, the initial decomposition temperature of PVA/DiDOPO/SEP-3 aerogel increased from 201.01 °C of pure PVA to 236.94 °C, indicating that the thermal stability of PDS aerogel has been significantly improved. The design strategy of constructing an amorphous porous structure aerogel by combining PVA with DiDOPO and SEP provides a new idea for the preparation of ultra-light flame-retardant polymer composites.

Keywords : polyvinyl alcohol ; 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphophenanthrene-10-oxide derivative ; sepiolite ; flame retardancy ; thermal property

基金项目: 国家自然科学基金项目(52263007), 贵州省科技计划项目(黔科合基础 ZK-[2023]一般 160 号, QKHPTRC-CXTD [2023]012 号), 贵州省高层次人才计划项目(黔科合人才 QCC[2025]004 号)

通信作者: 周颖, 博士, 副研究员, 研究方向为功能聚合物

收稿日期: 2025-10-23

引用格式: 周颖, 艾吉祥, 熊一鸣, 等. 海泡石协效 DiDOPO 改性 PVA 气凝胶的阻燃性能和热性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(12): 34-41.

ZHOU Ying, AI Jixiang, XIONG Yiming, et al. Flame retardancy and thermal properties of PVA aerogels modified with sepiolite synergistic DiDOPO[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(12): 34-41.

近年来,越来越多的新型复合材料被应用到高层建筑中,气凝胶复合材料就是其中之一^[1]。但大多数气凝胶都是易燃的,如聚苯乙烯^[2]、聚氨酯(PU)^[3]和聚乙烯醇(PVA)^[4]。建筑材料用气凝胶的燃烧严重威胁周边居民的安全^[5]。因此,研究气凝胶的阻燃性能已成为一个亟待解决的现实问题^[6]。气凝胶的孔径越大、含氧量越高,就越难形成致密的炭层,阻燃性能也就越差;而孔隙结构越致密,炭层就越致密,阻燃性能也就越优异^[7]。

为了使多孔气凝胶具有较高的阻燃性能,通常需要在气凝胶基体中加入阻燃剂^[8]。阻燃剂包括无机阻燃剂和有机阻燃剂^[9]。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物衍生物(DiDOPO)阻燃剂是有机磷阻燃剂之一,在气相和凝结相中都具有阻燃性能^[10]。它常用于阻燃 PU 泡沫和工程塑料^[11]。此外,许多学者还利用过渡金属碳化物/氮化物(MXene $Ti_3C_2T_x$)促进阻燃聚合物中炭层的形成,从而增强聚合物的阻燃性能^[12]。例如,Wang等^[13]制备了细菌纤维素/MXene/改性碳化硅纳米线热塑性聚氨酯(BC/MXene/MSiCnw/TPU)气凝胶复合材料。由于热塑性聚氨酯弹性体的表面封装,复合气凝胶显示出更高的强度和防火安全性。Zhao等^[14]通过冷冻干燥和浸涂技术制备了聚酰亚胺/MXene/硒化银(Ag_2Se) (PM1A1)复合气凝胶。PM1A1气凝胶具有优异的阻燃能力,极限氧指数(LOI)为53%,并能迅速自熄。在之前的工作中,本课题组制备了具有定向多孔结构的PVA/DiDOPO/MXene气凝胶,MXene和DiDOPO的组合大大降低了气凝胶的峰值热释放速率(pHRR)和总热释放量(THR),并提高了PVA复合材料的热分解温度^[15]。然而,MXene的成本较高,制备过程复杂,而且协效阻燃的能力有限。事实上,为了提高气凝胶的阻燃性能和热性能,之前的研究人员已经在气凝胶中添加了蒙脱石^[16]、氧化石墨烯(GO)^[17]和氢氧化镁^[18]等微/纳粉末。阻燃气凝胶中添加的阻燃剂包括聚磷酸铵(APP)^[19]、微胶囊 APP^[20]和异丙基酸铝^[21]。纳米粉体和阻燃剂的协同阻燃气凝胶取得了良好的阻燃效果。因此,本文考虑利用成本更低、更容易获得的海泡石(SEP)来协同DiDOPO制备阻燃PVA气凝胶。

SEP在高分子材料的阻燃和抑烟方面具有重要的研究价值。Li等^[22]制备了含有SEP和APP膨胀型阻燃剂的三元乙丙橡胶(EPDM)基复合材料。EPDM/APP膨胀型阻燃剂体系复合材料的LOI值比不含

SEP的样品高8.1%。Liu等^[23]制造了含有三聚氰胺(MEL)、淀粉(St)和SEP的硅橡胶复合材料,发现SEP的加入提高了复合材料的阻燃性能以及炭层的强度和稳定性。Pappalardo等^[24]研究了添加商用膨胀型阻燃剂和SEP纳米颗粒的聚丙烯的热分解和燃烧行为,该复合材料UL 94阻燃等级达到了V-0级,且SEP与阻燃剂之间具有良好的协同作用。

本研究采用真空冷冻干燥法制备了PVA/DiDOPO/SEP (PDS)复合气凝胶,由此获得的无序多孔结构的PDS复合气凝胶具有优异的阻燃性能。DiDOPO在固相和气相中都表现出阻燃特性,SEP具有的微纳纤维状结构促进了稳定碳层的形成。此外,DiDOPO与SEP的协同作用大大改善了PVA复合气凝胶的可燃性和热性能。该研究为阻燃气凝胶复合材料的研究提供了新的思路和方法。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVA:PVA-1799,上海麦克林生化科技股份有限公司;

SEP粉:CLAY-20(白度68%,密度为110 g/cm³,表面积为50 m²/g,90%颗粒直径小于21 μm,50%颗粒直径小于8 μm,西班牙Tolsa有限公司;

DiDOPO阻燃剂:HTP-6123(磷含量11.8%±0.4%,粒度为0.06~70 μm),贵州源翼矿业集团有限公司。

1.2 主要仪器及设备

微型量热仪(MCC):MCC-2,美国哥马克阻燃实验室;

LOI仪:JF-3,南京江宁分析仪器厂;

垂直燃烧(UL 94)测试仪:SH5302,南京江宁分析仪器厂;

热重(TG)分析仪:Q50,美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta FEG 250,美国FEI公司。

1.3 试样制备

将16 g PVA与184 mL蒸馏水混合,并在85℃下搅拌2.5 h得到浓度为8%的PVA水溶液。将36 mL PVA水溶液与不同含量的DiDOPO和SEP粉末混合3 h,然后超声分散40 min,得到PVA/DiDOPO/SEP分散液。DiDOPO的质量分数分别为0%,10%,20%和30%。然后将SEP的添加质量分数设定为4.8%和9.6%。具体配方见表1。

表1 不同PVA基气凝胶的各组分用量

Tab. 1 Amount of each component of different PVA-based aerogels

Samples	PVA/g	DiDOPO/g	SEP/g
PVA	2.88	0	0
PVA/SEP	2.88	0	0.14 (4.8%)
PVA/DiDOPO/SEP-1	2.88	0.288 (10%)	0.14 (4.8%)
PVA/DiDOPO/SEP-2	2.88	0.576 (20%)	0.28 (9.6%)
PVA/DiDOPO/SEP-3	2.88	0.864 (30%)	0.28 (9.6%)

Note: Data in parentheses represent percentage content.

将PVA, DiDOPO 和 SEP 的均匀溶液倒入模具中。先将样品放入冰箱冷冻室,在-15℃下保存8 h,然后将冷冻样品转移到冷冻干燥机中,在-30℃下升华24 h,得到气凝胶。图1为PDS气凝胶的制备过程。SEP的化学成分见表2。其化学成分主要由SiO₂, MgO 和 Al₂O₃ 组成,分别占47.2%, 19.1% 和2.95%。

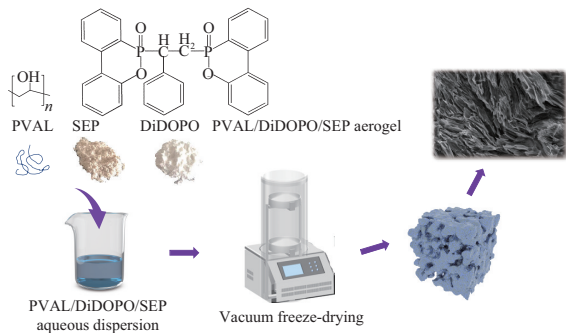


图1 PDS复合气凝胶的制备流程

Fig. 1 Preparation process of PDS aerogel

表2 SEP的组成(质量分数)

Tab. 2 Composition of SEP (mass fraction)

	%				
Loss on ignition	MgO	SiO ₂	F ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO
29.45	19.1	47.2	0.8	2.95	0.5

Notes: Loss on ignition is percentage by weight of raw material dried at 105~110℃ that is lost by scorching at 1 000~1 100℃.

1.4 测试与表征

1.4.1 阻燃测试

采用LOI仪测试和UL 94测试了复合气凝胶的阻燃性能。气凝胶被切割成长度为(125±1) mm、宽度为(13±0.2) mm、厚度为(3±0.1) mm的标准条带,用于UL 94可燃性测试。长度为(100±1) mm、宽度为(6.5±0.1) mm、厚度为(3±0.1) mm的气凝胶条带用于LOI测试。使用MCC仪进行燃烧量热测试。

1.4.2 形貌表征

用SEM观察PDS气凝胶的微观结构,电压为10 kV。

1.4.3 热分解性能测试

采用TG分析仪对所有复合气凝胶进行热分析。气凝胶样品质量接近10.0 mg,在氮气氛围下以每分钟10℃的加热速度从20℃加热到750℃。

2 结果与讨论

2.1 PDS复合气凝胶的形貌观察

为了了解PDS复合气凝胶的内部结构和填料分布,使用SEM对纯PVA气凝胶和PDS气凝胶微观形貌进行了表征,如图2所示。由图2a和图2b可见,纯PVA气凝胶有许多大小不一的不规则无定向孔隙,由于缺乏填料支撑,很容易塌陷。这些孔隙主要是在冰箱中冷冻时形成的冰晶残留物,随后在冷冻干燥过程中升华。多孔PVA/SEP气凝胶如图2c和图2d所示。从图中可以看出,PVA/SEP气凝胶的孔壁变厚,孔隙变小,这可能是由于SEP填料的增强效应。此外,多孔PVA/DiDOPO/SEP-3气凝胶如图2e和图2f所示。PVA/DiDOPO/SEP-3气凝胶呈现出无定向的片状中空结构,这可能是由于SEP的针状纤维结构提供了支撑,如图3a和图3b所示。随着SEP含量的增加,在PVA多孔结构上叠加形成了连续的网络结构,交错的SEP纤维增强了骨架的强度。从图2f中可以看出,气凝胶的孔径致密而均

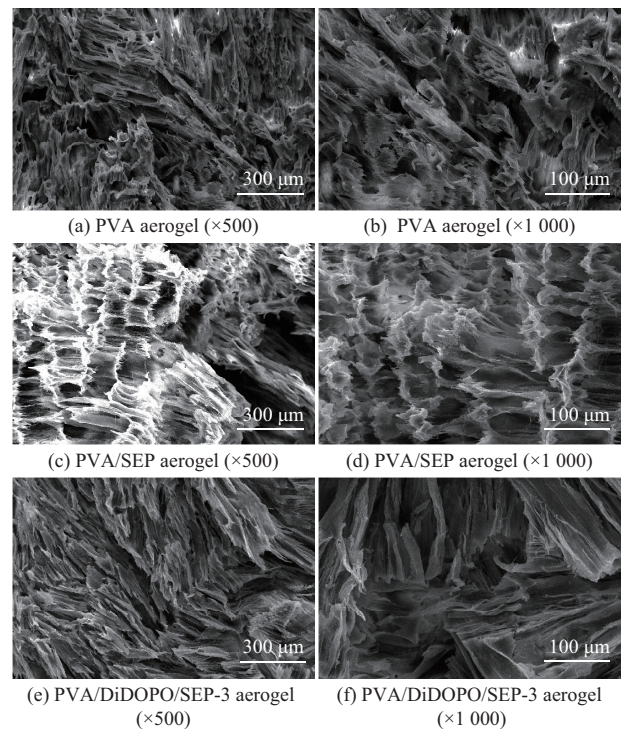


图2 PVA气凝胶、PVA/SEP气凝胶、PVA/DiDOPO/SEP-3气凝胶在不同放大倍数下的SEM照片

Fig. 2 SEM images of PVA aerogel, PVA/SEP aerogel, PVA/DiDOPO/SEP-3 aerogel at different magnifications

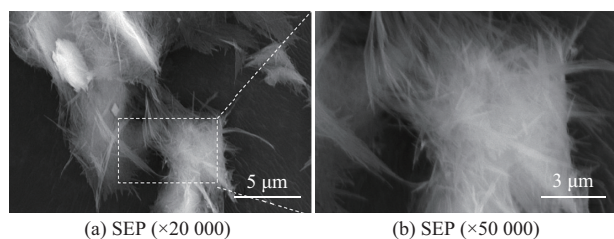


图3 SEP在不同放大倍数下的微观形貌SEM照片

Fig. 3 SEM photos of SEP microstructure at different magnifications

匀,这可能是由于DiDOPO促进了SEP的分散。同时,气凝胶呈现出无序、强化和多孔的结构,这是因为大量的SEP填料限制了冰晶的生长。

图4显示了纯PVA, PVA/SEP和PVA/DiDOPO/

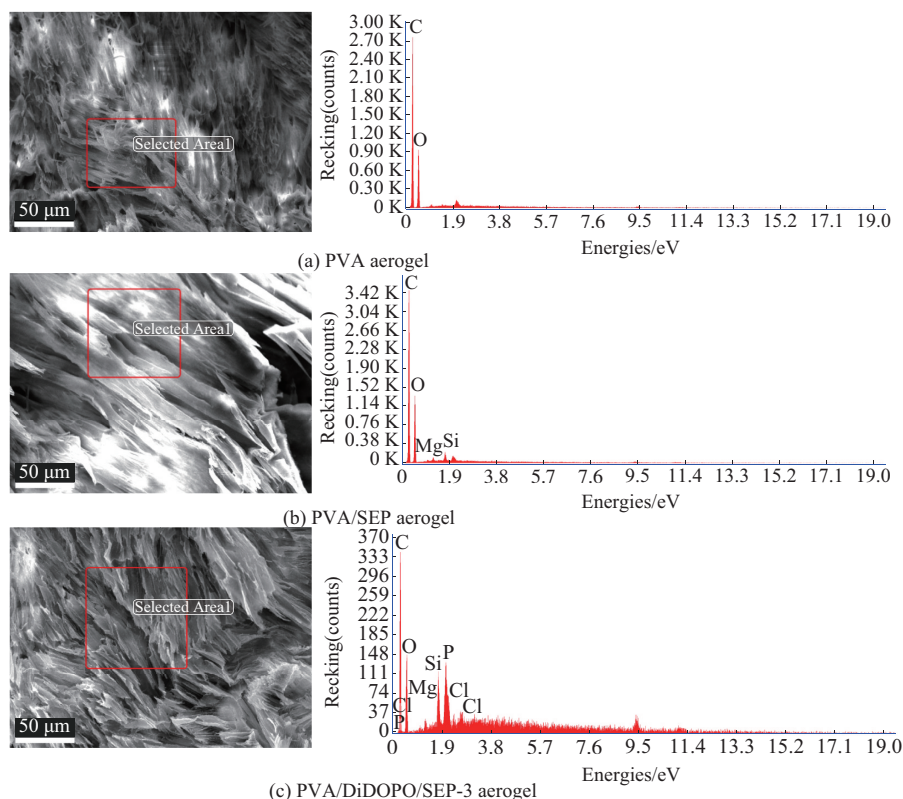


图4 PVA气凝胶、PVA/SEP气凝胶、PVA/DiDOPO/SEP-3气凝胶的EDS图

Fig. 4 EDS images of PVA aerogel, PVA/SEP aerogel and PVA/DiDOPO/SEP-3 aerogel

2.2 PDS复合气凝胶的阻燃性能

研究和开发具有高阻燃性能的PVA气凝胶对于拓宽其应用领域非常重要。LOI, UL 94测试和MCC测试是评价材料阻燃性能的常用方法^[25]。通过LOI和UL 94测试研究了PDS气凝胶的阻燃性能,结果见表3。由表3可见,纯PVA的LOI为21.2%, UL 94阻燃等级为V-2。单独加入SEO后, PVA/SEP复合气凝胶的UL 94阻燃等级仍为V-2, 但LOI值增至24.1%。这表明,单独添加少量SEP并不能显著提高PVA气凝胶的阻燃性能。而

SEP-3样品的能量色散光谱仪(EDS)结果。从图4可以看出,纯PVA由C和O元素组成;PVA/SEP复合气凝胶由C, O, Mg和Si元素组成,其中Mg和Si元素来自SEP;PVA/DiDOPO/SEP-3气凝胶由C, O, Mg, Si和P元素组成,其中P元素来自于DiDOPO。这证实了PVA/DiDOPO/SEP-3气凝胶由PVA, DiDOPO和SEP组成。与PVA/SEP相比, PVA/DiDOPO/SEP-3样品中Si和Mg元素峰的高度明显更高,这证实了PVA/DiDOPO/SEP-3中SEP含量(9.6%)高于PVA/SEP中的SEP含量(4.8%)。

表3 PVA, PVA/SEP及PDS复合气凝胶的阻燃性能

Tab. 3 Flame retardancies of PVA, PVA/SEP and PDS aerogels

Samples	LOI/%	UL 94 tests		
		t_1/t_2	Rating	Dripping
PVA	21.2	13/14	V-2	Yes
PVA/SEP	24.1	11/12	V-2	Yes
PVA/DiDOPO/SEP-1	26.4	10/11	V-1	Yes
PVA/DiDOPO/SEP-2	28.2	4/7	V-0	No
PVA/DiDOPO/SEP-3	30.5	2/3	V-0	No

Notes: t_1 is the first ignition time; t_2 is the second ignition time.

DiDOPO阻燃剂和SEP的结合则能显著改善PVA气凝胶的阻燃性能。当加入质量分数20%的DiDOPO

和质量分数 9.6% 的 SEP 时, PVA/DiDOPO/SEP-2 气凝胶的 UL 94 阻燃等级为 V-0, LOI 为 28.2%。PVA/DiDOPO/SEP-3 样品添加了与 PVA/DiDOPO/SEP-2 样品相同含量的 SEP, 而 DiDOPO 阻燃剂添加的质量分数则从 20% 增加到 30%, PVA/DiDOPO/SEP-3 气凝胶的 UL 94 阻燃等级为 V-0, LOI 为 30.5%。由此可见, 随着 DiDOPO 和 SEP 含量的增加, PDS 复合气凝胶的阻燃性能逐渐改善。气凝胶的无序多孔结构使空气不易流动, 热量不易传递, 这是与具有垂直方向孔隙结构的气凝胶相比的优势。此外, SEP 的隔热性能与 DiDOPO 的气相阻燃性能相结合, 使 PDS 复合气凝胶具有优异的阻燃性能。此外, SEP 含量的增加也显著提升了 PVA 燃烧过程中的抗滴落性能。

通常使用一些典型参数来分析聚合物在实际燃烧中的危害程度, 主要包括 pHRR, THR 和最大热释放温度($T_{\max}$)^[26]。图 5 和表 4 分别显示了 PDS 复合气凝胶的热释放速率曲线及具体数据。由图 5a 可见, 单独添加 SEP 会使 PVA/SEP 气凝胶的 pHRR 从纯 PVA 的 482.88 W/g 降至 259.30 W/g。在 PVA 中添加 DiDOPO (质量分数 30%) 和 SEP (质量分数 9.6%) 会使 PVA/DiDOPO/SEP-3 复合气凝胶的

表 4 PVA, PVA/SEP 及 PDS 气凝胶燃烧数据

Tab. 4 Combustion parameters of PVA, PVA/SEP and PDS aerogels

Samples	pHRR/(W·g ⁻¹)	THR/(kJ·g ⁻¹)	$T_{\max}$ /°C
PVA	482.88	35.6	264.48
PVA/SEP	259.30	35.4	310.8
PVA/DiDOPO/SEP-1	222.60	34.2	324.4
PVA/DiDOPO/SEP-2	207.27	31.4	329.4
PVA/DiDOPO/SEP-3	154.20	27.3	370.6

Notes: pHRR is peak of heat release rate; THR is total heat release; $T_{\max}$ is maximum pyrolysis temperature.

pHRR 从 PVA/SEP 的 259.30 W/g 降至 154.20 W/g, 降幅为 40.5%。PVA/DiDOPO/SEP-3 复合气凝胶与纯 PVA 相比, pHRR 降幅达 68.07%。与 PVA 样品相比, PVA/SEP 样品的 pHRR 明显降低, 而同时加入 DiDOPO 和 SEP 的复合气凝胶的效果要好于单独加入 SEP, pHRR 进一步降低。表明 DiDOPO 和 SEP 的结合大大减缓了热传导速率, 并促进了炭层的形成。

THR 是燃烧过程中材料单位面积释放热量的总和^[27]。表 4 和图 5b 分别显示了 PDS 复合气凝胶的 THR 数据和曲线。其中, PVA/SEP 样品的 THR 为 35.4 kJ/g, 略低于纯 PVA 的 35.6 kJ/g。PVA/DiDOPO/SEP-1 和 PVA/DiDOPO/SEP-2 复合气凝胶的 THR 值分别为 34.2 kJ/g 和 31.4 kJ/g。PVA/DiDOPO/SEP-3 气凝胶的 THR 值从纯 PVA 的 35.6 kJ/g 大幅降至 27.3 kJ/g。总的来说, THR 值从小到大的顺序为 PVA/DiDOPO/SEP-3 < PVA/DiDOPO/SEP-2 < PVA/DiDOPO/SEP-1 < PVA/SEP < PVA, 发现随着 SEP 和 DiDOPO 含量的增加, THR 值逐渐降低。因此, DiDOPO 和 SEP 的协同作用可有效降低 THR。

为了分析 PDS 复合气凝胶的阻燃机理, 图 6 描述了其燃烧过程的机理。本课题组在之前的研究中发现, DiDOPO 阻燃剂主要在气相中具有阻燃作用, 还能促进炭层的形成^[28]。同时发现, DiDOPO 在的燃烧过程中会产生 PO· 等自由基, 从而抑制气相中的火焰^[29]。这些 PO· 自由基可清除 HO· 和 H· 自由基, 从而使火焰自熄^[30]。SEP 可作为支撑相, 促进炭层的致密化, 减少空气流动和热量传递^[31]。在 SEP 燃烧过程中, 其内部的吸附水和沸石水分别在 120 °C 和 340 °C 时发生转化。其内部的结晶水和结构水分别在 500 °C 和 810 °C 时发生转化。SEP 内部水分的分解也促进了火焰的熄灭。此外, SEP 还能通过催化作用促进 DiDOPO 和 PVA 的交联, 从而进一步促进致密炭层的形成。

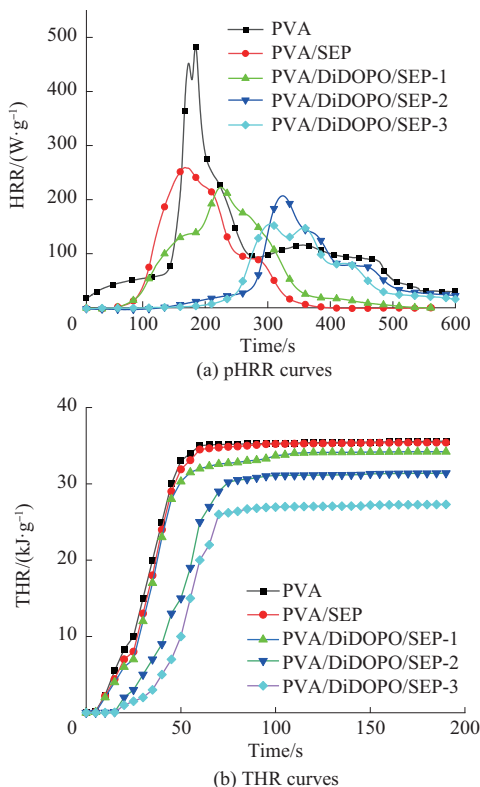


图 5 PVA, PVA/SEP 及 PDS 气凝胶的 pHRR 和 THR 曲线

Fig. 5 pHRR and THR curves of PVA, PVA/SEP and PDS aerogels

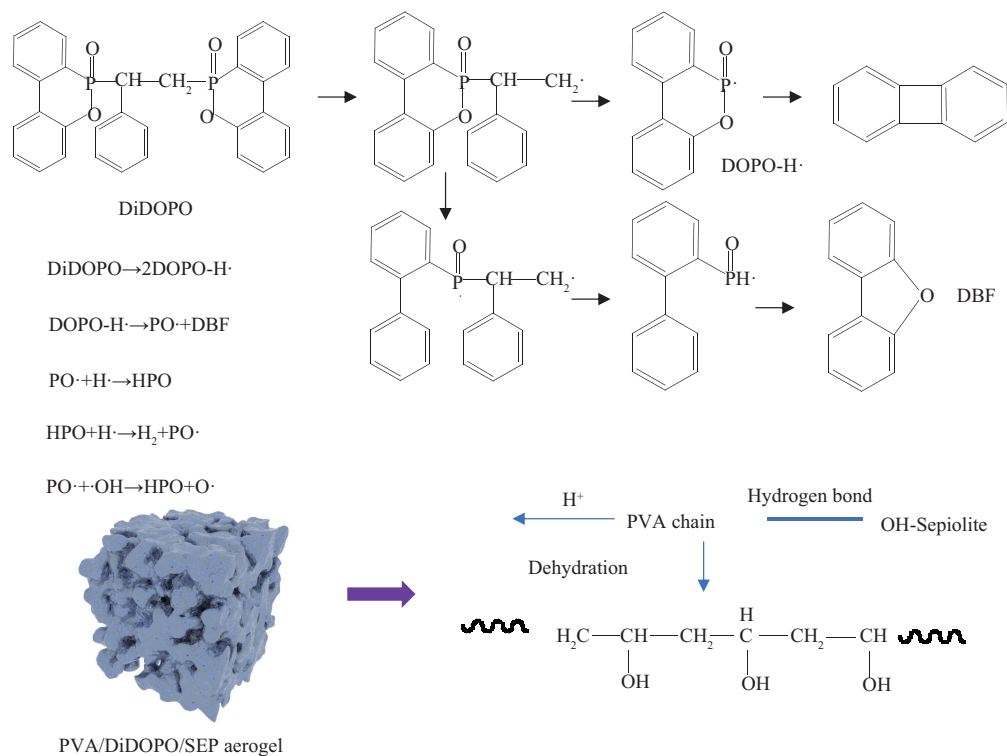


图6 PDS复合气凝胶阻燃机理

Fig. 6 Flame retardancy mechanism of PDS aerogels

2.3 PDS复合气凝胶的热性能

图7和表5分别为PDS气凝胶TG和DTG的曲线和数据。可以看出,纯PVA气凝胶的质量损失

5%时的温度($T_{5\%}$)为201.01℃。DiDOPO阻燃剂的 $T_{5\%}$ 为366.42℃,远高于PVA基体。PVA/SEP的 $T_{5\%}$ 较低,仅为164.41℃。PVA/DiDOPO/SEP-3复合气

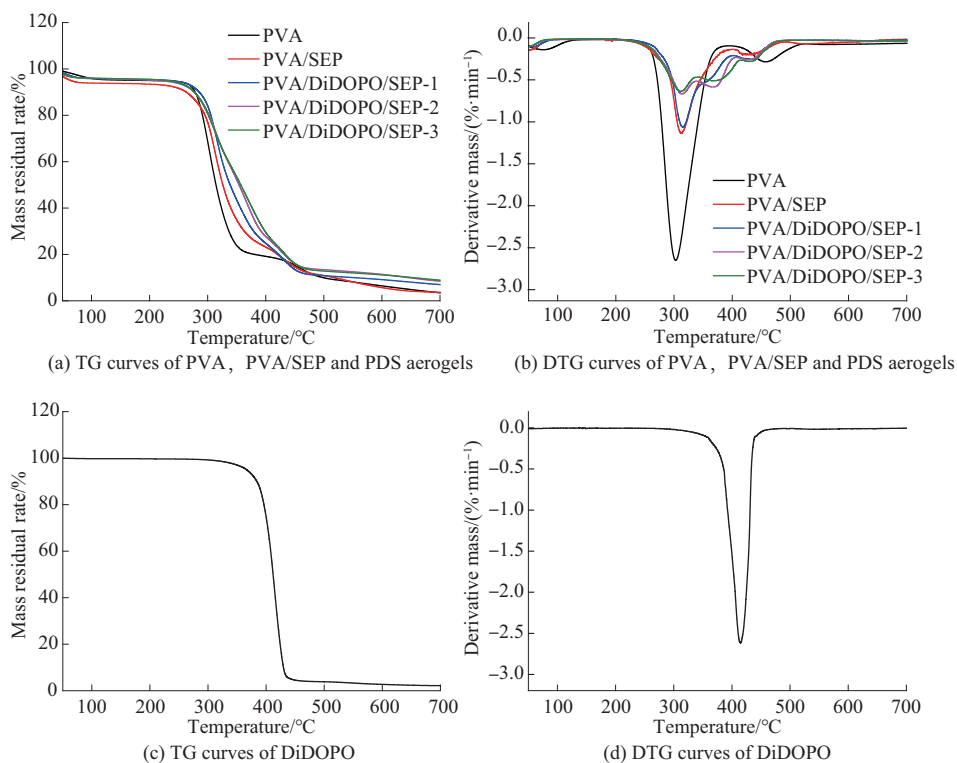


图7 PVA,PVA/SEP及PDS复合气凝胶和DiDOPO的TG和DTG曲线

Fig. 7 TG and DTG curves of PVA,PVA/SEP及PDS aerogels and DiDOPO

表5 PVA,PVA/SEP及PDS复合气凝胶和DiDOPO的热性能数据
Tab.5 Thermal performance data of PVA,PVA/SEP,PDS composite aerogels and DiDOPO

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max1}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max2}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max3}}/^{\circ}\text{C}$	Carbon residue rate at 700 $^{\circ}\text{C}/\%$
PVA	201.01	302.80	457.46		3.42
DiDOPO	366.42	414.38			2.11
PVA/SEP	164.41	311.82	413.35		3.69
PVA/DiDOPO/SEP-1	211.57	313.94	357.38	423.51	7.01
PVA/DiDOPO/SEP-2	229.75	315.43	366.92	428.75	8.45
PVA/DiDOPO/SEP-3	236.94	318.63	370.59	431.11	8.90

Notes: $T_{5\%}$ is thermal decomposition temperature at 5% mass loss; T_{max1} is temperature at maximum mass loss rate in the first stage; T_{max2} is temperature at maximum mass loss rate in the second stage; T_{max3} is temperature at maximum mass loss rate in the third stage.

凝胶的 $T_{5\%}$ 达到了 236.94 $^{\circ}\text{C}$, 比纯 PVA 提高了 35.93 $^{\circ}\text{C}$ 。表明 DiDOPO 和 SEP 的加入使 PVA 的 $T_{5\%}$ 显著增加。纯 PVA 第一阶段的最大质量损失速率(T_{max1}) 为 302.80 $^{\circ}\text{C}$, PVA/DiDOPO/SEP-3 复合气凝胶的 T_{max1} 增加到 318.63 $^{\circ}\text{C}$, 比纯 PVA 高 15.83 $^{\circ}\text{C}$ 。然而, 与纯 PVA 相比, PVA/DiDOPO/SEP-3 的第二最大质量损失速率温度(T_{max2}) 有所降低。总之, DiDOPO 和 SEP 的结合在一定程度上改善了 PVA 的热稳定性。随着 DiDOPO 和 SEP 含量的增加, 700 $^{\circ}\text{C}$ 下的残炭率也从纯 PVA 的 3.42% 增加到 PVA/DiDOPO/SEP-3 的 8.90%, 说明 DiDOPO 和 SEP 的组合有利于促进 PVA 稳定炭层的形成。

3 结论

通过冷冻干燥法制备了具有无序多孔结构的 PDS 复合气凝胶。加入质量分数 30% DiDOPO 和质量分数 9.6% 的 SEP 后, PVA/DiDOPO/SEP-3 复合气凝胶的 pHRR 从纯 PVA 的 482.88 W/g 降至 154.20 W/g, 降幅达 68.07%; THR 值也大幅降低。PVA/DiDOPO/SEP-3 样品的 LOI 值达到 30.5%, UL 94 阻燃等级达到 V-0 级别。此外, DiDOPO 阻燃剂与 SEP 的组合也大大改善了复合气凝胶的热稳定性。PVA/DiDOPO/SEP-3 气凝胶的 $T_{5\%}$ 达到 236.94 $^{\circ}\text{C}$, 比 PVA 的 201.01 $^{\circ}\text{C}$ 高出 35.93 $^{\circ}\text{C}$ 。无序的多孔结构阻碍了空气流动, 而 DiDOPO 在固相和气相中都表现出阻燃特性。SEP 促进了稳定炭层的生成并阻止了热传递, 表明 DiDOPO 阻燃剂与 SEP 的结合提高了复合气凝胶的阻燃性能。SEP 的高含量和气凝胶的无序多孔结构使热量不易传递。本研究为

不规则多孔 PVA 气凝胶的阻燃提供了新的思路和参考。

参考文献

- [1] LI M, ZHU Z Q, JIAO R, et al. Preparation of DOPO-KH550 modified hollow glass microspheres/PVA composite aerogel for thermal insulation and flame retardancy[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 654:719-730.
- [2] LI M G, ZHAO H B, CHENG J B, et al. An effective green porous structural adhesive for thermal insulating, flame-retardant, and smoke-suppressant expandable polystyrene foam[J]. Engineering, 2022, 17:151-160.
- [3] CHEN X L, ZENG F R, LI W X, et al. Durable flame-retardant, smoke-suppressant, and thermal-insulating biomass polyurethane foam enabled by a green bio-based system[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 162:179-188.
- [4] CAO X Y, CHEN D, TIWARI S K, et al. Implanting MOF Co-doped carbon nanotubes into PVP as flame-retardant to fabricate high performance PVA/SA aerogel nanocomposites[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(2). DOI:10.1016/j.jece.2024.111977.
- [5] YANG W J, WEI C X, YUEN A C Y, et al. Fire-retarded nanocomposite aerogels for multifunctional applications: A review[J]. Composites Part B:Engineering, 2022, 237. DOI:10.1016/j.compositesb.2022.109866.
- [6] NABIPOUR H, NIE S B, WANG X, et al. Zeolitic imidazolate framework-8/polyvinyl alcohol hybrid aerogels with excellent flame retardancy[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2020, 129. DOI:10.1016/j.compositesa.2019.105720.
- [7] ZHANG Q R, XU Q Z, YANG D H, et al. Flame retardant organic aerogels: Strategies, mechanism, and applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 500. DOI:10.1016/j.cej.2024.157355.
- [8] CHEN C, ZHOU Y, HE W D, et al. Flammability, thermal stability, and mechanical properties of ethylene-propylene-diene monomer/polypropylene composites filled with intumescent flame retardant and inorganic synergists[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(13). DOI:10.1002/app.50116.
- [9] ZHOU Y, HE W D, WANG N, et al. Thermoplastic polyurethane/polytetrafluoroethylene/bridged doo derivative composites: Flammability, thermal stability, and mechanical properties[J]. Polymer Engineering & Science, 2019, 59(8):1 593-1 602.
- [10] ZHOU Y, HE M, XIE L, et al. Flammability and thermal analysis of thermoplastic polyurethane/DOPO derivative/sepiolite composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2022, 147(15):8 225-8 234.
- [11] 周颖, 张道海, 秦舒浩. DOPO 衍生物的合成与阻燃应用研究现状[J]. 材料导报, 2019, 33(5):901-906.
ZHOU Ying, ZHANG Daohai, QIN Shuhao. Synthesis and flame retardant applications of DOPO derivatives: An overview[J]. Materials Reports, 2019, 33(5):901-906.

- [12] JIN X X, WANG J F, DAI L Z, et al. Flame-retardant poly(vinyl alcohol)/MXene multilayered films with outstanding electromagnetic interference shielding and thermal conductive performances [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122475.
- [13] WANG H R, CHEN K X, SHI Y Q, et al. Flame retardant and multifunctional BC/MXene/MSiCnw/FRTPU aerogel composites with superior electromagnetic interference shielding via "Consolidating" method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474. DOI:10.1016/j.cej.2023.145904.
- [14] ZHAO Y N, CHEN J Y, LAI X J, et al. Efficient flame-retardant and multifunctional polyimide/MXene composite aerogel for intelligent fire protection[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 163. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107210.
- [15] ZHOU Y, HE W D, SONG J L, et al. Flammability and thermal analysis of vertically oriented polyvinyl alcohol/DOPO derivative/MXene composite aerogel[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 229. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.111006.
- [16] DONIUS A E, LIU A D, BERGLUND L A, et al. Superior mechanical performance of highly porous, anisotropic nanocellulose - montmorillonite aerogels prepared by freeze casting[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2014, 37:88-99.
- [17] WICKLEIN B, KOCJAN A, SALAZAR-ALVAREZ G, et al. Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(3):277-283.
- [18] 郭鑫, 苏宏玺, 赵鸿, 等. 海泡石/原位生成氢氧化镁对琼脂基气凝胶的性能影响研究[J]. *材料导报*, 2023, 37(5):249-254.
- GUO Xin, SU Hongxi, ZHAO Hong, et al. Effect of sepiolite/In-situ generated magnesium hydroxide on the properties of agar-based aerogels[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(5):249-254.
- [19] LU H D, SONG L, HU Y. A review on flame retardant technology in China. Part II: Flame retardant polymeric nanocomposites and coatings[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(4): 379-394.
- [20] HUANG Y J, ZHOU T, HE S, et al. Flame-retardant polyvinyl alcohol/cellulose nanofibers hybrid carbon aerogel by freeze drying with ultra-low phosphorus[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 497. DOI:10.1016/j.apsusc.2019.143775.
- [21] YANG Z Y, LI H K, NIU G, et al. Poly(vinylalcohol)/chitosan-based high-strength, fire-retardant and smoke-suppressant composite aerogels incorporating aluminum species via freeze drying[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 219. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.108919.
- [22] LI S, DONG L B, JIA J Y, et al. Study on flame retardant and smoke suppression of EPDM by sepiolite expansion flame retardant system[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2025, 142(4). DOI:10.1002/app.56404.
- [23] LIU J Q, XIN Z X. Effect of sepiolite on properties of silicone rubber/melamine/starch/sepiolite flame retardant composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(9). DOI:10.1002/app.53538.
- [24] PAPPALARDO S, RUSSO P, ACIERNO D, et al. The synergistic effect of organically modified sepiolite in intumescent flame retardant polypropylene[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 76: 196-207.
- [25] ZHANG Q R, WANG X Y, TAO X J, et al. Polyvinyl alcohol composite aerogel with remarkable flame retardancy, chemical durability and self-cleaning property[J]. *Composites Communications*, 2019, 15:96-102.
- [26] AI J X, WEI L L, WU X, et al. Synthesis of a novel P/N/Si-containing bio-based flame retardant for fire-safe, tough, and low-dielectric epoxy resin[J]. *Materials Today Chemistry*, 2025, 47. DOI:10.1016/j.mtchem.2025.102790.
- [27] LIU J Q, XIN Z X, et al. Synergistic flame-retardant effect of sepiolite and magnesium hydroxide/melamine/starch on the properties of silicone rubber composites[J]. *Polymer Bulletin*, 2024, 81:2 957-2 973.
- [28] XIANG Y S, GAO Y, XU G M, et al. Thermal degradation behavior and flame retardant properties of PET/DiDOPO conjugated flame retardant composites[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10. DOI:10.3389/fchem.2022.1018998.
- [29] WANG X X, HE W T, LONG L J, et al. A phosphorus-and nitrogen-containing DOPO derivative as flame retardant for polylactic acid (PLA)[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 145(2):331-343.
- [30] 方寅春, 孙卫昊. 阻燃纤维素气凝胶研究进展[J]. *纺织学报*, 2022, 43(1):43-48.
- FANG Yinchun, SUN Weihao. Research progress in flame retardant cellulose aerogel[J]. *Journal of Textile Research*, 2022, 43(1): 43-48.
- [31] ZHANG M, GAO Y, ZHAN Y X, et al. Preparing the degradable, flame-retardant and low dielectric constant nanocomposites for flexible and miniaturized electronics with poly(lactic acid), nano ZIF-8@GO and resorcinol di(phenyl phosphate) [J]. *Materials*, 2018, 11(9). DOI:10.3390/ma11091756.