

磷化聚乙烯醇膜的制备及其性能

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.0004

王柯梦 江小龙 廖钰源
王文广 赵小雨 高文文
魏珊珊 陈宪宏

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 选用三氯氧磷 (POCl_3) 对聚乙烯醇 (PVA) 膜进行化学改性, 制备出磷化的 PVA 膜 (PPVA), 并利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、差示扫描量热 (DSC)、热失重 (TG)、扫描电子显微镜 (SEM) 等对所得薄膜的结构和性能进行表征。结果表明, PVA 高分子链上的部分羟基被磷化。随着磷含量的增加, PPVA 膜的 T_g 逐渐降低, 结晶能力逐渐减弱, 拉伸强度和断裂伸长率也逐渐降低, 但热稳定性能、阻燃性能和耐水性逐渐提升。当磷质量分数为 1.44% (PPVA-2) 时, 改性膜的阻燃等级就达到 UL 94 V-0 级, 极限氧指数 (LOI) 达 26.1%。PPVA 膜的残炭率随磷含量的增加逐渐升高, 当磷质量分数为 4.14% (PPVA-5) 时, 其残炭率达到了 33.0%, 远高于 PVA 膜在 600 °C 时 5.7% 的残炭率, 提高了约 478.9%。PVA 经磷化处理后, 改变了其高分子链的化学结构, 聚集态结构也受到改变, 使膜的热稳定性能、阻燃性能和耐水性等得到改善。

关键词: 聚乙烯醇; 磷化改性; 阻燃性能; 阻燃包装材料

中图分类号: TQ325.9

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2025)02-0088-08

引文格式: 王柯梦, 江小龙, 廖钰源, 等. 磷化聚乙烯醇膜的制备及其性能 [J]. 包装学报, 2025, 17(2): 88-95.

聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 高分子链上含有大量的羟基^[1, 2], 具有优异的水溶性和可生物降解性能^[3-5], 是一种环境友好型的高分子材料^[6]。同时, PVA 还具有优异的力学性能^[7, 8]、无毒^[9]、生物相容性^[10, 11]等, 在化纤和包装领域具有广泛的应用^[12-14]。PVA 膜具有高透明性、较好的成膜性、耐磨性、阻隔性等, 通常用作食品、化妆品等产品的包装和生物医学材料^[15, 16]。然而, 与大多数可燃聚合物一样, PVA 的极限氧指数 (limiting oxygen index, LOI) 仅为 19%, 属于易燃聚合物, 使其在某些应用

领域受到限制。特别是 PVA 膜的薄壁结构, 使其在阻燃性能方面更具挑战性^[17]。

近年来, 国内外的研究人员对 PVA 膜的阻燃改性进行了诸多探索。任元林等^[18]先将丙烯腈 (acrylonitrile, AN) 接枝到 PVA 分子上获得丙烯腈接枝的 PVA (PVA-g-AN), 再通过磷酸、尿素对其进行化学改性, 所得产物可用于制备无卤阻燃 PVA 纤维。Peng S. 等^[19]将一种新型的含磷丙烯酸 (AOPA) 引入到 PVA 中, 通过 AOPA 的磷酸与 PVA 的羟基反应, 改善了 PVA/AOPA 膜的阻燃性能、柔韧性和透

收稿日期: 2024-11-23

基金项目: 湖南省自然科学基金省市联合基金资助项目 (2022JJ5004); 中央引导地方科技发展资金湖南省立项目 (2024ZYQ101)

作者简介: 王柯梦, 女, 硕士生, 主要研究方向为高分子物理与化学, E-mail: wq1890151089@163.com

通信作者: 魏珊珊, 男, 教授, 博士, 主要从事阻燃高分子材料的开发与应用研究, E-mail: wss71@126.com

明性。Liu L. 等^[20]报道了在 PVA 膜表面包覆 P-Si 化合物, 通过与 PVA 的羟基反应, 将阻燃剂固定在膜的表面上, 从而获得了阻燃 PVA 膜, 且膜的 UL 94 达到了 V-0 等级。然而, 由于 PVA 的水溶性较好, PVA 膜在生产后容易受到环境湿度的影响, 这严重限制了其应用。三氯氧磷 (POCl_3) 作为磷系阻燃剂, 阻燃效率高, 热稳定性良好, 且可与 PVA 形成稳定的磷酸酯结构, 这种结合方式避免了阻燃剂的迁移或析出, 确保长期阻燃效果稳定。另外, 在合理添加量的情况下, 对材料的性能影响相对较小, 在提高阻燃性能的同时还能改善材料的耐水性。

本研究基于 POCl_3 与 PVA 高分子链上的羟基进行反应, 将磷元素共价键合到 PVA 侧链上, 合成含磷的本征型 PPVA 膜, 通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、差示扫描量热 (DSC)、热失重 (TG)、扫描电子显微镜 (SEM) 等分析改性膜的结构和性能, 并探究不同磷含量对 PPVA 膜性能的影响, 以期 PVA 材料的改性研究提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

1) 原料

PVA, 1788 型, 山东优索化工科技有限公司; POCl_3 , AR, 纯度不低于 99.0%, 国药集团化学试剂有限公司; 乙腈 (CH_3CN), AR, 纯度不低于 99.9%, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 二氯甲烷 (CH_2Cl_2), AR, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 氢氧化钠 (NaOH), AR, 福晨 (天津) 化学试剂有限公司。所有试剂在使用前均经过干燥处理。

2) 仪器

傅里叶变换红外光谱仪, Nicolet 380 型, 美国尼高力仪器公司; 差示扫描量热仪, DSC25 型, 美国 TA 公司; 同步热分析仪, Q50 型, 德国 Linseis 公司; 水平垂直燃烧测定仪, CZF-3 型, 南京江宁分析仪器有限公司; 氧指数测定仪, JF-3 型, 南京江宁分析仪器有限公司; 扫描电子显微镜, ZEISS Sigma 300 型, 德国蔡司公司; 电子万能试验机, CMT4104 型, 深圳三思检测技术有限公司。

1.2 磷化 PVA 膜的制备

称取 20.0 g PVA 加入到 90 mL 去离子水中, 常温浸泡 30 min, 使其充分溶胀, 然后在 95 °C 下搅拌

2 h, 得到 PVA 溶液; 超声排气, 静置消泡, 将 PVA 溶液涂膜, 干燥, 得厚度约为 0.15 mm 的 PVA 膜。

在 N_2 保护、磁力搅拌下, 将 PVA 薄膜浸泡在用乙腈稀释的 POCl_3 溶液中 (POCl_3 的体积分数分别为 2.5%, 5.0%, 7.5%, 10.0%, 12.5%), 60 °C 反应 1 h。用 CH_2Cl_2 进行抽提, 然后将改性膜在 60 °C 下真空干燥 36 h, 得 PPVA 膜。按照上述步骤, 制得不同磷含量的 PPVA 膜 (分别标记为 PPVA-1, PPVA-2, PPVA-3, PPVA-4, PPVA-5)。测试薄膜改性前后的质量差, 得出 5 种改性后样品中磷的质量分数 (分别为 0.81%, 1.44%, 2.03%, 2.87%, 4.14%)。

1.3 测试与表征

1) FTIR 表征。采用傅里叶变换红外光谱仪对样品结构进行表征。扫描样品 16 次, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} , 范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

2) DSC 测试。 N_2 氛围下, 先将 3~5 mg 样品从室温快速升温到 220 °C, 再以 10 °C/min 的速率降至室温, 再以相同升温速率升至 220 °C。

3) TG 测试。采用热失重分析仪对样品进行 TG 测试。将 3~5 mg 的样品置于 N_2 氛围中, 流速为 50 mL/min, 以 20 °C/min 的升温速率从室温加热至 600 °C。

4) 阻燃性能测定。按标准 GB/T 2408—2021《塑料 燃烧性能的测定 水平法和垂直法》中的方法对样品进行垂直燃烧测试, 样品尺寸为 $125\text{ mm} \times 13\text{ mm} \times 0.15\text{ mm}$ 。按 GB/T 2406.1—2008《塑料 用氧指数法测定燃烧行为 第 1 部分: 导则》中的方法对样品进行极限氧指数测试, 样品尺寸为 $140\text{ mm} \times 52\text{ mm} \times 0.15\text{ mm}$ 。

5) SEM 表征。利用扫描电子显微镜对燃烧后的残炭样品进行 SEM 表征。进样前所有样品都进行喷金处理以增强其导电性, 测试电压为 10 kV。

6) 力学性能测定。参照标准 GB/T 1040.3—2006《塑料拉伸性能的测定 第 3 部分: 薄膜和薄片的试验条件》中的方法对样品进行力学性能测定。用标准样刀将样品裁成 $50\text{ mm} \times 9\text{ mm}$ 的哑铃型样条, 以 10 mm/min 的拉伸速度进行测试。

7) 水溶性测定。样品 (尺寸为 $10\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 0.15\text{ mm}$) 先烘干, 然后将干膜分别放入装有 80 mL 蒸馏水的圆底烧瓶中, 以相同的转速在磁力搅拌下梯度升温加热, 记录不同 POCl_3 含量改性膜的水溶性情况。每个样品平行测定 3 次, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 PVA 膜及不同磷含量 PPVA 膜的 FTIR 图。由图可知, PVA 和 PPVA 在 3286 cm^{-1} 和 3324 cm^{-1} 处出现—OH 的特征吸收峰, 在 2928 cm^{-1} 和 1370 cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩振动吸收峰, 1726 cm^{-1} 和 1720 cm^{-1} 处为 C=O 的特征吸收峰, 1640 cm^{-1} 处为—OH 的弯曲振动吸收峰, 1425 cm^{-1} 处为 C—O 的面内弯曲振动的吸收峰。在 PPVA 的 FTIR 图中出现了新的吸收峰, 其中 1133 cm^{-1} 处对应于 PPVA 中 P=O 的特征吸收峰, 1001 cm^{-1} 为磷化剂中 P—Cl 基团与 PVA 侧链—OH 发生取代反应生成 P—O—C 的特征吸收峰。以上结果表明, 磷化剂与 PVA 侧链羟基发生反应, PVA 高分子链成功被磷化。

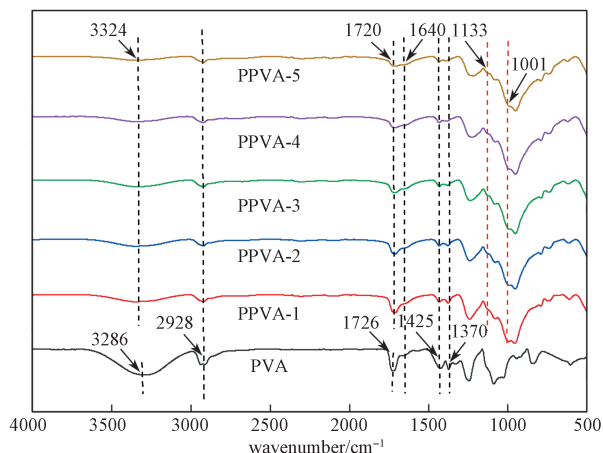
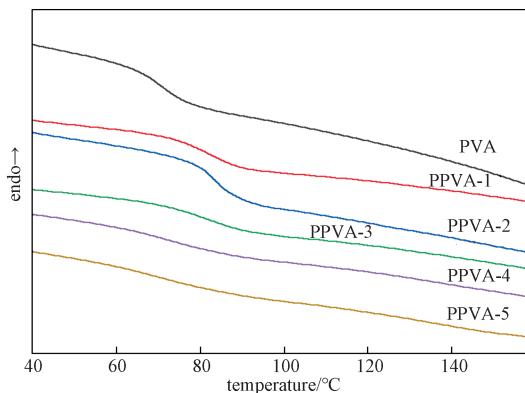


图 1 PVA 膜和 PPVA 膜的 FTIR 图

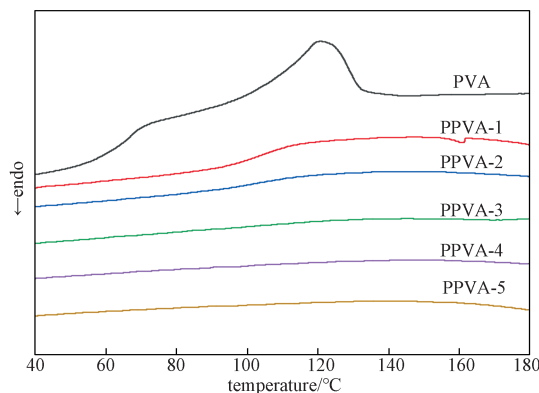
Fig. 1 FTIR spectra of PVA film and PPVA films

2.2 DSC 分析

图 2 为 PVA 膜及不同磷含量 PPVA 膜的升温 and 降温 DSC 曲线, 对应的主要数据如表 1 所示。



a) 升温曲线



b) 降温曲线

图 2 PVA 膜和 PPVA 膜的升温曲线和降温曲线

Fig. 2 Heating curves and cooling curves of PVA film and PPVA films

表 1 PVA 膜和 PPVA 膜的升温 and 降温曲线主要数据

Table 1 Key data of heating and cooling curves of PVA film and PPVA films

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$
PVA	63.6	168.9	120.8
PPVA-1	65.4	148.4	116.7
PPVA-2	64.4	149.2	115.9
PPVA-3	57.7	152.4	—
PPVA-4	55.8	152.9	—
PPVA-5	48.7	156.7	—

由 DSC 曲线结合表 1 数据可知, PVA 的 T_g 为 $63.6\text{ }^\circ\text{C}$, 而且 PVA 曲线出现明显结晶峰, PVA 的结晶温度峰值为 $120.8\text{ }^\circ\text{C}$ 。与 PVA 相比, PPVA-1 和 PPVA-2 的降温曲线上有微弱的结晶峰, 峰值分别为 $116.7\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $115.9\text{ }^\circ\text{C}$, 其余样品没有出现明显的结晶峰, 表明随着磷化程度的加深, PPVA 膜的结晶能力明显减弱。通过比较 PPVA 的 T_g 可知, PPVA-1 表现出最高的 T_g 为 $65.4\text{ }^\circ\text{C}$, PPVA-5 表现出最低的 T_g 为 $48.7\text{ }^\circ\text{C}$, 说明随着磷含量的增加, PPVA 的 T_g 随之降低, 这是因为 PPVA 分子间氢键数目减少, 链段运动能力增加。

2.3 力学性能分析

图 3 为 PVA 膜及不同磷含量 PPVA 膜的力学性能。由图可知, PVA 的拉伸强度和断裂伸长率分别为 27.2 MPa 和 499.0% 。与 PVA 相比, PPVA-1 的拉伸强度和断裂伸长率分别为 26.6 MPa 和 667.5% , 拉伸强度基本保持, 断裂伸长率提高了 33.8% , 这可能是由于在 PPVA 体系中, 磷化改性后的 PPVA 高分子链上羟基数目减少, 分子链间氢键作用减弱, 链段运动变得容易, 使得 PPVA-1 膜的断裂伸长率增加, 拉

伸强度基本保持。随着磷含量的增加, PPVA 膜的拉伸强度和断裂伸长率开始降低。这是因为 PVA 与磷化剂之间形成了氢键, 链段运动困难, 从而导致拉伸强度与断裂伸长率均有所下降。

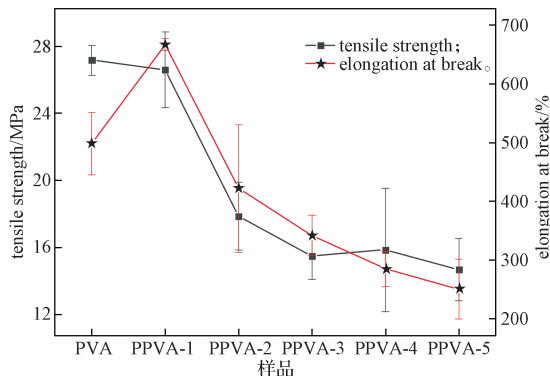
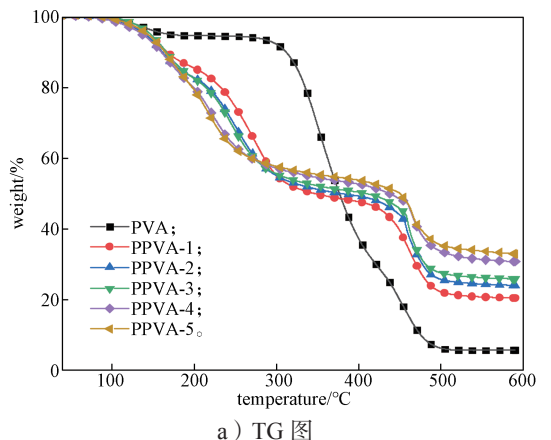


图3 PVA膜和PPVA膜的拉伸强度和断裂伸长率

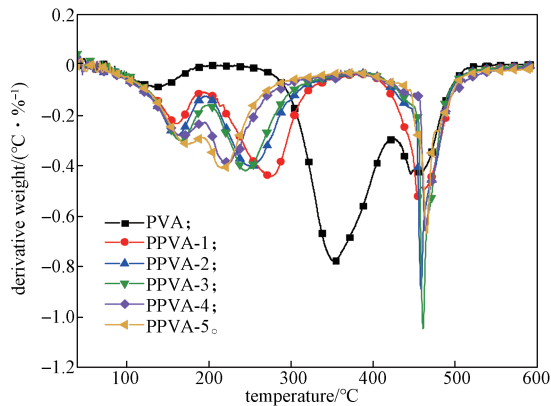
Fig. 3 Tensile strength and elongation at break of PVA film and PPVA films

2.4 TG 分析

图4为PVA膜及不同磷含量PPVA膜的TG和DTG曲线, 对应的主要数据如表2所示。



a) TG 图



b) DTG 图

图4 PVA膜和PPVA膜的TG和DTG图

Fig. 4 TG and DTG plots of PVA film and PPVA films

表2 PVA膜和PPVA膜的TG和DTG主要数据

Table 2 Key data of TG and DTG for PVA film and PPVA films

样品	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_{1\max}/^\circ\text{C}$	$T_{2\max}/^\circ\text{C}$	600 $^\circ\text{C}$ 残炭率/%
PVA	175.0	351.1	446.3	5.7
PPVA-1	144.3	276.8	455.9	20.4
PPVA-2	141.4	251.7	458.6	24.1
PPVA-3	148.2	243.7	461.8	25.9
PPVA-4	138.2	220.5	464.4	30.8
PPVA-5	144.8	215.9	466.0	33.0

注: T_d 为失重 5% 时的温度; $T_{1\max}$ 和 $T_{2\max}$ 分别为 DTG 曲线中第一个和第二个分解峰值的温度。

结合图 4a 与表 2 可知, PVA 和 PPVA 的失重过程均可分为 3 个阶段。第一阶段是从室温到 220 $^\circ\text{C}$, 薄膜中的自由结合水释放, 其产生的水蒸气有助于降低燃烧温度。第二阶段是从 220 $^\circ\text{C}$ 到 400 $^\circ\text{C}$, 该阶段是样品失重的主要阶段, PVA 质量下降曲线的斜率较大, 降解速率较快, 主要是因为 PVA 的醇解; PPVA 质量下降曲线斜率较为平缓, 降解速率相对较慢, 说明该阶段 PVA 大分子链裂解受到一定程度的抑制。第三阶段是 400 $^\circ\text{C}$ 以上, 其中 400 $^\circ\text{C}$ 到 520 $^\circ\text{C}$ 为 PVA 高分子链骨架热分解, C—C 键受热断裂, 转化为 CO 和 CO₂ 气体。PVA 膜在 600 $^\circ\text{C}$ 的残炭率为 5.7%, 残炭率较低, 说明 PVA 的成炭效果差。经磷化改性后, PPVA 的残炭率明显增加, 同时在 400 $^\circ\text{C}$ 后, PPVA 膜的残炭率始终大于 PVA 膜的残炭率。其中, PPVA-1 膜在 600 $^\circ\text{C}$ 的残炭率为 20.4%, 与 PVA 膜相比, 提高了 257.9%; PPVA-5 膜在 600 $^\circ\text{C}$ 的残炭率达到了 33.0%, 远高于 PVA 膜在 600 $^\circ\text{C}$ 时 5.7% 的残炭率, 提高了 478.9%。这可能是因为阻燃剂会先于聚乙烯醇受热分解并产生磷酸和偏磷酸等酸性物质, 促进材料脱水成炭, 阻止了基体的进一步降解和燃烧^[21-24]。

由图 4b 的 DTG 图也可以观察到, PPVA 第一个分解峰温度提前, 峰值强度明显小于 PVA, 且没有明显的分峰现象, 进一步佐证了阻燃剂受热会先于 PVA 分解, 因此 PPVA 在高温区域的热稳定性比 PVA 高, 有助于阻燃性能的提高^[25]。

2.5 阻燃性能分析

PVA 膜及不同磷含量 PPVA 膜的垂直燃烧测试的结果如图 5 和表 3 所示。结合图和表可知, PVA 在垂直燃烧过程中完全燃烧殆尽并伴有大量熔滴产生, 引燃脱脂棉, PVA 阻燃性能较差, LOI 为 19.6%。经磷化改性后 PPVA 膜的 LOI 和 UL 94 均有所提高。

PPVA-1 有熔滴落下形成炭球，有焰燃烧时间缩短，燃烧等级达到 V-1 级；PPVA-2 膜样品在经过两次 10 s 点燃后，火焰离开后，立即自熄，垂直燃烧时无熔滴落下，LOI 为 26.1%，UL 94 指数达到 V-0 等级；随着磷含量的继续增加，PPVA 膜的 LOI 值继续升高，

PPVA-3~5 膜的 UL 94 均为 V-0 级，且 PPVA-5 膜的 LOI 值达到了 33.1%。这可能是因为阻燃剂部分会先于 PVA 受热分解并产生酸性物质，促进材料脱水成炭，炭层起到物理屏障的作用抑制了滴落，从而使 PPVA 的阻燃性能得到显著改善。

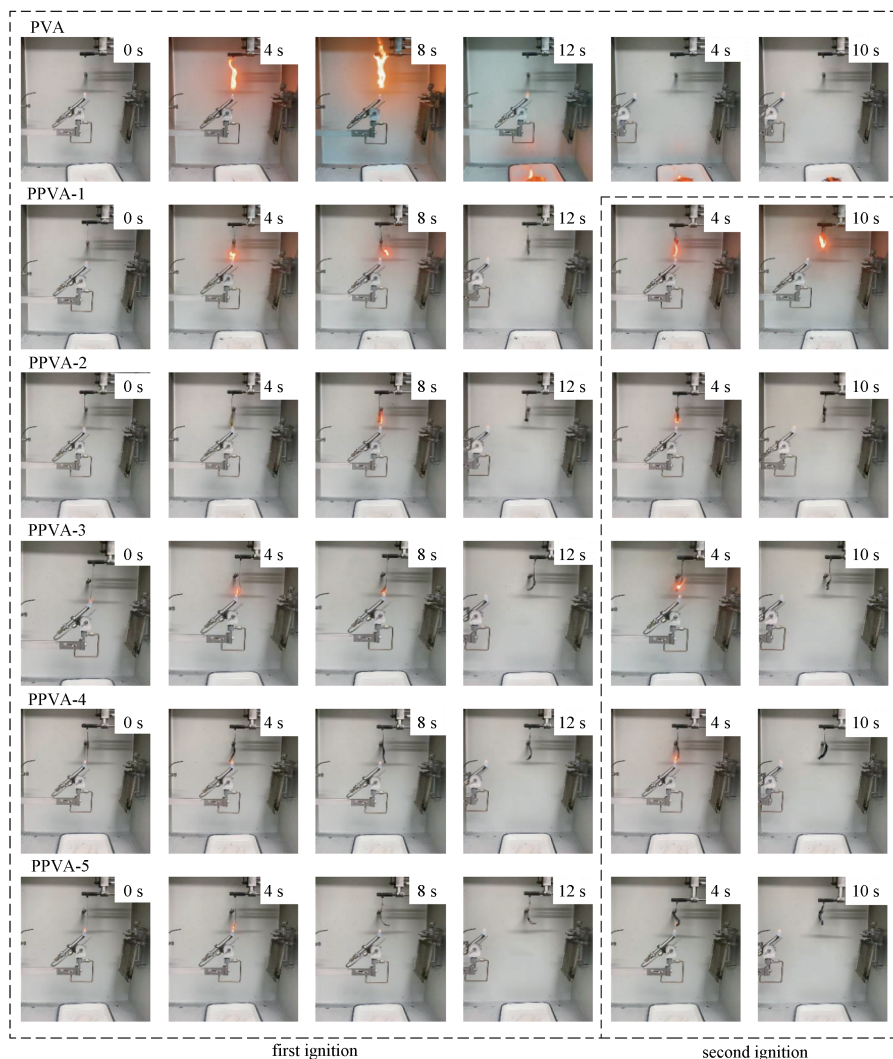


图 5 PVA 膜和 PPVA 膜的垂直燃烧测试

Fig. 5 Vertical flame test for PVA film and PPVA films

表 3 PVA 膜和 PPVA 膜的阻燃性能

Table 3 Flame retardant properties of PVA film and PPVA film

样品	LOI/%	是否有熔滴	UL 94
PVA	19.6	Yes	NR
PPVA-1	22.3	Yes	VTM-1
PPVA-2	26.1	No	VTM-0
PPVA-3	27.5	No	VTM-0
PPVA-4	31.7	No	VTM-0
PPVA-5	33.1	No	VTM-0

2.6 残炭形貌分析

不同磷含量 PPVA 膜的残炭照片如图 6 所示。由图可知，燃烧后的 PPVA-1 膜残炭量少且燃烧后炭层表面稀疏不连续，在燃烧过程中氧气和热量可以从这些缝隙传递到膜的内部，说明磷含量较少时 PPVA 膜的成炭效果差，不能有效阻止火焰的燃烧。随着磷含量的增加，PPVA-3、PPVA-4 和 PPVA-5 燃烧后的残炭量明显高于 PPVA-1，且在表面都形成了致密的炭层，有效阻断了燃烧过程中氧气和热量的传递，

阻止了膜的进一步燃烧。

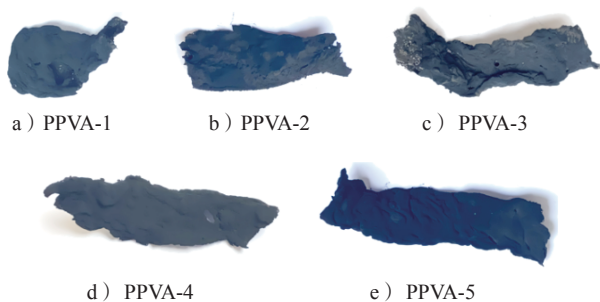


图6 PPVA膜的残炭照片

Fig. 6 Photograph of carbon residue of PPVA films

为了进一步探究PPVA的阻燃机理,其残炭SEM照片如图7所示。

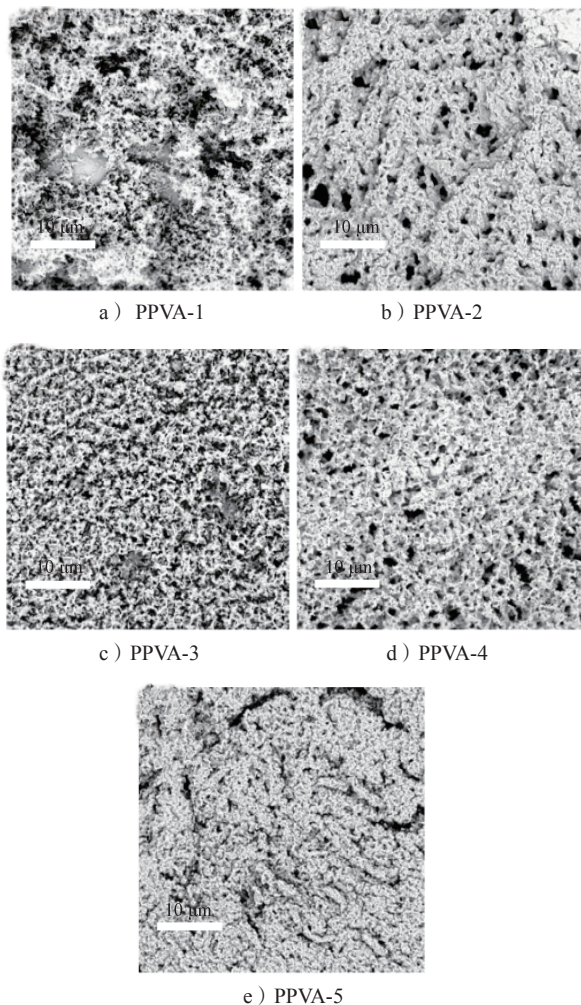


图7 PPVA膜的残炭SEM照片

Fig. 7 SEM image of carbon residue of PPVA films

由图7可知,磷含量较少时,PPVA-1经燃烧后的残炭表面粗糙且出现许多大小不一的孔洞,这可能是PPVA膜在燃烧过程中主链断裂包覆的空气微

泡受热释放,导致膜在燃烧时不能有效隔绝热量和氧气的传递,无法阻止膜的进一步燃烧。而PPVA-4和PPVA-5炭层表面光滑,虽然还存在些许孔洞,但炭层表面更为致密和连续,由此进一步说明磷含量越高,催化成炭效果越好,有效抑制氧气和热量在PPVA基体之间的传递,对基体具有更好的保护作用。因此,磷的加入能够有效促进基体成炭,发挥其凝聚相阻燃的作用,提高材料的阻燃性能。

2.7 水溶性分析

表4为PVA膜及不同磷含量PPVA膜的最低水溶温度。由表可以看出,磷化改性后对PVA膜的水溶性有明显的影。PVA薄膜在常温下能溶解,且溶解速度很快,而PPVA膜随着磷含量的增加水溶性越来越困难,即PPVA膜的耐水性增强。这可能是因为随着磷含量的增加,PVA高分子链上羟基数目减少,亲水性降低,而且材料发生了交联,磷含量越高交联程度越高,水溶性越差。

表4 PVA膜和PPVA膜的最低水溶温度

Table 4 The lowest water-soluble temperatures of PVA film and PPVA films

样品	最低水溶温度/℃
PVA	25.0
PPVA-1	45.1
PPVA-2	75.6
PPVA-3	98.2
PPVA-4	不溶
PPVA-5	不溶

3 结论

本研究选用 POCl_3 对PVA膜进行化学改性,成功制备了一系列不同磷含量的PPVA膜,并通过FTIR、DSC、TG、SEM等分析改性膜的结构和性能,得到以下结论:

1) 随着磷含量的增加,PPVA膜的 T_g 随之降低,结晶能力下降,分子间作用力减弱,从而导致力学性能下降,但PPVA膜在高温下的热稳定性能提高,耐水性增强。

2) 随着磷含量的增加,PPVA膜的残炭率逐渐增大,PPVA-5膜的残炭率比PVA膜的提高了478.9%,PPVA-2膜的阻燃等级达到UL 94 V-0级,LOI值达26.1%,阻燃性能提高。

3) 通过对比PPVA的残炭照片和SEM图片可知,随着磷含量的增加,PPVA燃烧后的残炭量也随之增

加, 燃烧后的炭层表面也更为连续和致密。

参考文献:

- [1] JIN Y, LIU D, XIONG W, et al. Enhancing Nitrogen Removal Performance Using Immobilized Aerobic Denitrifying Bacteria by Modified Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate (PVA/SA)[J]. *Chemosphere*, 2024, 357: 141954.
- [2] MAHMOUD I S, ALDUKHAYEL A M, ALDUFEERY E A, et al. Preparation and Investigation of Polyvinyl Alcohol: CeO₂/Cu₂O Composite Films for UV Shielding[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2024, 34(1): 131-143.
- [3] RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ R, ESPINOSA-ANDREWS H, VELASQUILLO-MARTÍNEZ C, et al. Composite Hydrogels Based on Gelatin, Chitosan and Polyvinyl Alcohol to Biomedical Applications: A Review[J]. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2020, 69(1): 1-20.
- [4] AHMADIAN-FARD-FINI S, GHANBARI D, SALAVATI-NIASARI M. Photoluminescence Carbon Dot as a Sensor for Detecting of *Pseudomonas Aeruginosa* Bacteria: Hydrothermal Synthesis of Magnetic Hollow NiFe₂O₄-Carbon Dots Nanocomposite Material[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 161: 564-577.
- [5] GHANBARI D, SALAVATI-NIASARI M. Synthesis of Urchin-Like Cds-Fe₃O₄ Nanocomposite and Its Application in Flame Retardancy of Magnetic Cellulose Acetate[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 24: 284-292.
- [6] HU P L, LIANG H Z, KONG B E, et al. Real-Time Monitoring of Pork Freshness Using Polyvinyl Alcohol/Modified Agar Multilayer Gas-Sensitive Labels[J]. *Food Chemistry*, 2024, 449: 139245.
- [7] WANG Y L, HE J W, ZOU L M, et al. High Performance Polyvinyl Alcohol/Lignin Fibers with Excellent Mechanical and Water Resistance Properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 266: 131244.
- [8] TAN L, SUN B B, LUO W, et al. Enhanced Mechanical Property and Water Solubility of Polyvinyl Alcohol Film via Constructing Hydrogen-Bond Network by Adding Carboxymethyl Chitosan[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2024, 61(1): 31-39.
- [9] ALHUTHALI A M S, KALIL H, IBRAHIM M A. Evaluating the Reactivity of Polyvinyl Alcohol/Graphene Nanocomposites[J]. *Optical Materials*, 2024, 151: 115364.
- [10] LIU Y X, GAO Z C, YU X R, et al. Recent Advances in the Fabrication and Performance Optimization of Polyvinyl Alcohol Based Vascular Grafts[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2024, 24(9): 2400093.
- [11] YU C, DOU X L, MENG L H, et al. Structure, Rheological Properties, and Biocompatibility of Laponite® Cross-Linked Starch/Polyvinyl Alcohol Hydrogels[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 127618.
- [12] CHANDIO A, CHANNA I, RIZWAN M, et al. Polyvinyl Alcohol and Nano-Clay Based Solution Processed Packaging Coatings[J]. *Coatings*, 2021, 11(8): 942.
- [13] GAO K Y, LI X M, WANG X H, et al. Polyvinyl Alcohol-Based Fiber Membranes with High Strength and Ultraviolet Shielding Properties for Enhancing the Shelf Life of Grapes[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2024, 30(3): 748-759.
- [14] SOUZA R D, LOPES E R, RAMOS E M, et al. Active Packaging: Development and Characterization of Polyvinyl Alcohol (PVA) and Nitrite Film for Pork Preservation[J]. *Food Chemistry*, 2024, 437: 137811.
- [15] ZHAO C M, GONG X H, LIN X T, et al. Regenerated Cellulose/Polyvinyl Alcohol Composite Films with High Transparency and Ultrahigh Haze for Multifunctional Light Management[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 321: 121303.
- [16] ZHAO C M, GONG X H, LIN X T, et al. Regenerated Cellulose/Polyvinyl Alcohol Composite Films with High Transparency and Ultrahigh Haze for Multifunctional Light Management[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 321: 121303.
- [17] LIU L, LIU Y S, LIU Y, et al. Efficient Flame Retardant Polyvinyl Alcohol Membrane Through Surface Graft Method[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(41): 35051-35057.
- [18] 任元林, 苏倩, 信鹏月. 阻燃 PVA-g-AN 的制备、表征及性能[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(5): 1264-1269.
- [19] PENG S, ZHOU M, LIU F Y, et al. Flame-Retardant Polyvinyl Alcohol Membrane with High Transparency Based on a Reactive Phosphorus-Containing Compound[J]. *Royal Society Open Science*, 2017,

- 4(8): 170512.
- [20] LIU L, LIU Y S, LIU Y, et al. Efficient Flame Retardant Polyvinyl Alcohol Membrane Through Surface Graft Method[J]. RSC Advances, 2016, 6(41): 35051–35057.
- [21] 张雪, 张园, 叶斐斐, 等. 磷系阻燃剂的发展及应用研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(11): 112–117.
- [22] WANG W, KAN Y C, PAN H F, et al. Phosphorylated Cellulose Applied for the Exfoliation of LDH: An Advanced Reinforcement for Polyvinyl Alcohol[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 94: 170–177.
- [23] 林渊, 陈嘉炼, 李红周. 单宁酸 / 聚乙烯醇的阻燃性能[J]. 应用化学, 2023, 40(1): 69–78.
- [24] 李娜娜, 姜国伟, 周光远, 等. 有机磷类阻燃剂的合成及应用进展[J]. 应用化学, 2016, 33(6): 611–623.
- [25] 晋旭彤, 周俊杰, 张智宏, 等. 聚乙烯醇 / 纳米零价铁复合膜的制备及性能[J]. 包装学报, 2023, 15(3): 25–30.
- [26] POPESCU M C. Structure and Sorption Properties of CNC Reinforced PVA Films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 101: 783–790.

(责任编辑: 李玉华)

Preparation of Phosphate Polyvinyl Alcohol Films and Their Properties

WANG Kemeng, JIANG Xiaolong, LIAO Yuyuan, WANG Wenguang, ZHAO Xiaoyu, GAO Wenwen,
WEI Shanshan, CHEN Xianhong

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Phosphorus oxychloride (POCl_3) was selected to chemically modify polyvinyl alcohol (PVA) films to prepare phosphorylated PVA films (PPVA), and the structure and properties of the resulting films were characterised using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG), scanning electron microscope (SEM). The results showed that some of the hydroxyl groups on the PVA polymer chain were phosphorylated. With the increase in phosphorus content, the T_g of PPVA film gradually decreased, and the crystallization ability gradually weakened, the tensile strength and elongation at break of PPVA membrane gradually decreased, while the membrane thermal stability, flame retardant properties and water resistance were improved. When the phosphorus mass fraction was 1.44% (PPVA-2), the flame retardant grade of the modified film reached the UL 94 V-0 grade, and the limiting oxygen index (LOI) reached 26.1%. The residual carbon rate of PPVA film gradually increased with the increase of phosphorus content, when the phosphorus mass fraction was 4.14% (PPVA-5), the residual carbon rate reached 33.0%, much higher than the residual carbon rate of PVA film at 600 °C of 5.7%, indicating an improvement of 478.9%. After phosphating treatment, PVA changed the chemical structure of its polymer chain, and the structure of the aggregation state was also altered, so that the membrane thermal stability, flame retardant properties and water resistance, etc. were improved.

Keywords: polyvinyl alcohol; phosphate modification; flame retardant property; flame retardant packaging material