

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.10.024

镁铁铜三元水滑石的制备及其对聚氯乙烯阻燃抑烟性能的影响

张恒^{1,2}, 王明翠^{1,2}, 王佳悦^{1,2}, 沙奕^{1,2}, 朵兴红^{1,2,3}, 朵兴茂⁴, 谭宗良⁴

(1. 青海民族大学化学与材料科学学院, 西宁 810007; 2. 国家民委青藏高原资源化学与生态环境保护重点实验室, 西宁 810007;
3. 基础化学实验省级教学示范中心, 西宁 810007; 4. 青海盐湖特立镁有限公司, 西宁 810000)

摘要: 镁铝水滑石在阻燃方面有着广泛的应用,但也存在阻燃元素单一、阻燃性能有限等问题。引入过渡金属元素Fe和Cu,采用共沉淀法制备了相对结晶度较高的镁铁铜三元类水滑石(MgFeCu-LDHs),探究了反应物物料比、水热处理时间、水热处理温度、反应体系pH值等条件对MgFeCu-LDHs相对结晶度的影响,然后将MgFeCu-LDHs作为阻燃抑烟剂添加至聚氯乙烯(PVC)材料中,对不同添加量的MgFeCu-LDHs/PVC复合材料的阻燃抑烟性能、热稳定性和力学性能进行了测试。结果表明,MgFeCu-LDHs最佳制备条件为二价离子(Mg^{2+} 与 Cu^{2+})和三价离子(Fe^{3+})物质的量比2:1, Cu^{2+} 和 Mg^{2+} 物质的量比1:4,水热处理时间12 h,水热处理温度60 °C,pH值10。MgFeCu-LDHs添加量为16份时,即可使PVC复合材料的最大比光密度从纯PVC的33.13下降到16.43,降幅达到50.4%,表明复合材料具有较好的抑烟性能,同时复合材料的极限氧指数由纯PVC的23.0%提升至25.4%,UL 94水平燃烧等级达HB级。添加MgFeCu-LDHs后,PVC残炭具有较高的石墨化程度。相比于纯PVC,MgFeCu-LDHs/PVC复合材料“拉链式”脱除HCl速率显著下降,同时,添加适量的MgFeCu-LDHs可提升复合材料的拉伸强度。以上结果表明,镁铁铜类水滑石能有效提升PVC材料的阻燃抑烟性能,可为具有多种阻燃元素的无机阻燃剂的开发提供参考。

关键词: 水滑石;聚氯乙烯;阻燃;抑烟;复合材料

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)10-0193-11

Preparation of MgFeCu-LDHs and its effects on flame retardant and smoke suppression properties of PVC

ZHANG Heng^{1,2}, WANG Mingcui^{1,2}, WANG Jiayue^{1,2}, SHA Yi^{1,2}, DUO Xinghong^{1,2,3}, DUO Xingmao⁴, TAN Zongliang⁴

(1. School of Chemistry and Materials Science College, Qinghai Minzu University, Xining 810007, China; 2. Key Laboratory of Resource Chemistry and Ecological Environmental Protection of the Qinghai-Tibetan Plateau of the State People's Committee of China, Xining 810007, China;
3. Basic Chemistry Experiment Teaching Provincial Demonstration Center, Xining 810007, China; 4. Qinghai Salt Lake Trimag New Material Co., Ltd., Xining 810000, China)

Abstract : The Mg-Al hydrotalcite is widely used in flame retardancy, but there are also some problems such as single flame retardant element and limited flame retardancy. With introducing transition metal elements Fe and Cu, the magnesium-iron-copper ternary hydrotalcites (MgFeCu-LDHs) with high relative crystallinity were prepared by coprecipitation method. The effects of reactant material ratio, hydrothermal treatment time, hydrothermal treatment temperature, pH value of reaction system and other conditions on the relative crystallinity of MgFeCu-LDHs were explored. Then MgFeCu-LDHs were added as flame retardant and smoke suppressant agents to polyvinyl chloride (PVC) materials. The flame retardant and smoke suppressant properties, thermal stability and mechanical properties of MgFeCu-LDHs/PVC composites with different MgFeCu-LDHs additions were tested. The results show that, the optimal preparation conditions for MgFeCu-LDHs are molar ratio of divalent ions (Mg^{2+} and Cu^{2+}) to trivalent ions (Fe^{3+}) of 2:1, molar ratio of Cu^{2+} to Mg^{2+} of 1:4, hydrothermal treatment time of 12 h, hydrothermal treatment temperature of 60 °C, and pH value of 10. When the addition of MgFeCu-LDHs is 16 phr, the maximum specific optical density of PVC composite

基金项目: 青海民族大学高层次人才项目(2019XJG01), 青海民族大学研究生创新项目(12M2024038)

通信作者: 朵兴红, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高分子材料

收稿日期: 2025-08-07

引用格式: 张恒, 王明翠, 王佳悦, 等. 镁铁铜三元水滑石的制备及其对聚氯乙烯阻燃抑烟性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(10): 193-203.

ZHANG Heng, WANG Mingcui, WANG Jiayue, et al. Preparation of MgFeCu-LDHs and its effects on flame retardant and smoke suppression properties of PVC[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(10): 193-203.

decreases from 33.13 of pure PVC to 16.43, with a reduction of 50.4%, which indicates the composite have good smoke suppression property. Meanwhile, the limiting oxygen index of the composite increases from 23.0% of pure PVC to 25.4%, and the UL 94 horizontal burning level reaches HB. After adding MgFeCu-LDHs, the carbon residue of PVC exhibits a higher degree of graphitization. Compared to pure PVC, The "zipper-type" HCl release rate of MgFeCu-LDHs/PVC composite decreases significantly. Adding an appropriate amount of MgFeCu-LDHs can enhance the tensile strength of the composite. These results indicate that magnesium-iron-copper hydrotalcite can effectively enhance the flame retardant and smoke suppressant properties of PVC materials, and provide reference for the development of inorganic flame retardants with multiple flame retardant elements.

Keywords : hydrotalcite ; polyvinyl chloride ; flame retardant ; smoke suppression ; composite

聚氯乙烯(PVC)为五大通用树脂之一,自推广应用以来受到广泛关注^[1-3]。PVC具有耐磨性和耐腐蚀性好、绝缘、质量轻、强度高、可塑性好、易于加工等诸多优良特点^[4],被应用于工业、农业、建材、食品包装等领域^[5]。在PVC产业的全球格局中,我国的生产规模和消费需求均位列世界首位,是最大的PVC生产与消费国^[6-7]。但是PVC材料也存在许多缺陷,如受热易分解,燃烧时释放出大量具有刺激性的二噁英、苯、甲苯等有毒有害物质^[8],对环境及人们的健康安全造成严重危害。因此,大力研发、生产可用于提高PVC防火安全性的阻燃抑烟剂十分有必要。

传统阻燃剂类型包括卤系、磷系、氮系以及无机阻燃剂^[3]。然而,卤系、磷系、氮系阻燃剂在实际应用中存在显著局限性,例如卤系阻燃剂可能释放有毒物质,磷系与氮系阻燃剂则存在阻燃效率不足或与聚合物基体结合性差等问题。相比之下,水滑石类化合物,又称层状双羟基复合金属氢氧化物(LDHs),因其化学组成和特殊的层状结构,具有无卤、无毒、绿色环保等优点,是一种环境友好型阻燃剂,有望替代传统阻燃剂,成为新型的廉价、高效的无机阻燃剂。

LDHs是一种具备极高应用价值的无机材料。其在能源、环境、防腐以及生物医学等领域受到了越来越多的关注^[9]。如图1所示,LDHs具有二维纳米层状结构^[10],由带正电的主体层板以及层间阴离子组成。主体层板内有较强的共价键存在,而层间则存在一种弱的相互作用力;层间阴离子通过氢键、范

德华力、静电作用等与层板结合。LDHs化学式一般表示为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O^{[11]}$,其中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别指二价与三价金属阳离子,二者均处于主体层板结构中; A^{n-} 为层间阴离子; x 为 $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ 的物质的量比,而 m 为层间水分子的物质的量^[12-13]。存在于LDHs层间的阴离子具有可交换性这一特征^[14]。此外,与 Mg^{2+} 的离子半径(0.072 nm)相差不大且具有适宜电荷数的金属阳离子,均可构成LDHs层板^[9]。LDHs材料的特殊结构赋予其诸多独特性质,借助这些性质对LDHs加以调控,可制备出具有不同性能、适用于不同场景的LDHs功能材料^[15]。

在阻燃领域,LDHs具有阻燃、消烟填充等多种功能,是一种高效、无卤、无毒、绿色环保的无机阻燃剂^[16]。例如,Xu等^[17]通过共沉淀法成功制备了镁铝碳酸根型LDHs,并对其改性,通过离子交换法将部分聚磷酸根引入层间,然后将其作为阻燃组分复合于聚丙烯基体中,研究表明,经聚磷酸根插层后的改性LDHs具有更优的阻燃效果,当改性LDHs的质量分数达到5%时,复合材料阻燃等级可达到UL 94 V-2级;当改性LDHs的质量分数达到20%时,复合材料阻燃等级可达V-0级。黄昱臻等^[18]通过共沉淀法制备了CaAlZn-LDHs,并利用层间阴离子交换技术将硼酸三丁酯插入到了CaAlZn-LDHs层板间,构建出新型有机插层LDHs(CaAlZn- $C_{12}H_{27}BO_3$ -LDHs),将其应用于PVC材料中,通过热重(TG)分析以及极限氧指数(LOI)测试评价该有机插层LDHs对PVC阻燃性能的影响。测试结果表明,CaAlZn- $C_{12}H_{27}BO_3$ -LDHs能有效提高PVC复合材料的残炭率和LOI,降低材料的生烟量;与纯PVC相比,CaAlZn- $C_{12}H_{27}BO_3$ -LDHs/PVC质量损失减少了23.3%,生烟量降低了42%,LOI提高了24%,并且CaAlZn- $C_{12}H_{27}BO_3$ -LDHs/PVC燃烧后的残炭比CaAlZn- BO_3 /PVC拥有更高的石墨化程度,炭层更致密。

LDHs已广泛用于提升聚合物、木材、织物等的

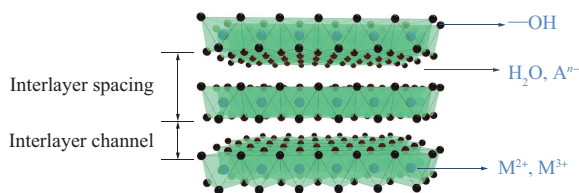


图1 LDHs层板及晶体结构图

Fig. 1 LDHs laminate and crystal structure diagrams

阻燃性能^[19]。虽然 LDHs 的工业化生产已经实现,但现有 LDHs 大多为镁铝水滑石,阻燃性能有限。因此,研究具有多种类阻燃元素的 LDHs 增强 PVC 材料在阻燃和抑烟方面的性能,显得尤为必要。笔者采用共沉淀法制备了相对结晶度较高的镁铁铜三元类 LDHs (MgFeCu-LDHs),有效提升 PVC 材料的阻燃抑烟性能,为开发具有多种阻燃元素的无机阻燃剂提供了参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

硝酸铜三水合物[$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]:分析纯,上海广诺化学科技有限公司;

硝酸镁六水合物[$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]:分析纯,成都市科隆化学品有限公司;

硝酸铁九水合物[$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

氢氧化钠(NaOH):分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;

无水碳酸钠(Na_2CO_3):分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;

四氢呋喃(THF):分析纯,北京华威锐科有限公司;

PVC:K-value 68-65,北京华威锐科有限公司。

1.2 主要仪器及设备

分析天平:NBL124i,北京德世科技有限公司;

台式数显 pH 计:PB-10,德国赛多利斯公司;

磁力搅拌器:RH digital 数显型,德国 IKA 公司;

鼓风干燥箱:DHG-9030,上海一恒科学仪器有限公司;

离心机:800,江苏正基仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTIR4200,日本 Jasco 公司;

X 射线衍射(XRD)仪:D8-ADVANCE,德国布鲁克公司;

扫描电子显微镜(SEM):zeiss GeminiSEM500,德国蔡司公司;

TG 分析仪:STA449C,瑞士梅特勒-托利多公司;

微机控制电子万能试验机:CMT2502,济南美特斯测试技术有限公司;

NBS 烟密度测试箱:PX-01-002,苏州菲尼克斯仪器有限公司;

LOI 测试仪:FTT0077,英国 FTT 公司;

水平垂直燃烧试验仪:FTT0082,英国 FTT 公司。

1.3 MgFeCu-LDHs 的制备

将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,置于磁力搅拌器,以 800 r/min 转速均匀搅拌 30 min,记为混合盐溶液 A;将适量的 Na_2CO_3 和 NaOH 溶于去离子水中,置于磁力搅拌器,以 800 r/min 转速均匀搅拌 30 min,记为混合碱溶液 B;随后准备一个装有去离子水的烧杯,先向其中滴加混合碱溶液 B 直至 pH 值为 10 左右时,在剧烈搅拌的条件下(1 000 r/min)将混合液 A、B 共同匀速滴加到烧杯中,滴加过程中严格控制溶液 pH 值;滴加完成后,以 1 200 r/min 转速继续搅拌 20 min;搅拌结束后将浆液转移至反应釜中,在不同时间不同温度下水热处理,再进行离心、洗涤、烘干、研磨,即可得 MgFeCu-LDHs。

1.4 MgFeCu-LDHs/PVC 复合材料的制备

复合材料的制备流程如图 2 所示:在 1 g PVC 基体材料中分别加入不同质量份的 MgFeCu-LDHs 阻燃剂,依次加入装有 15 mL THF 的烧杯中搅拌过夜。次日,超声 30 min,再继续搅拌 30 min,随后将制得的混合液均匀滴加玻璃片上,待成膜后放入 50 °C 干燥箱中静置 60 min 后取下。复合材料各组分详细配比见表 1。

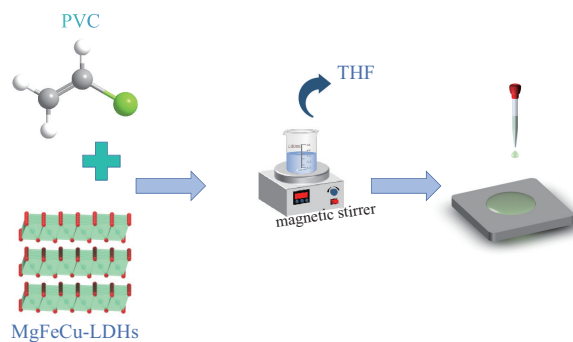


图2 MgFeCu-LDHs/PVC 复合材料制备流程图

Fig. 2 Flow chart of MgFeCu-LDHs/PVC composite preparation

表1 MgFeCu-LDHs/PVC 复合材料的配方

Tab. 1 Formulation of MgFeCu-LDHs/PVC composites

Sample name	PVC mass/g	MgFeCu-LDHs mass/g	THF volume/mL
PVC	1	0	15
4MgFeCu-LDHs/PVC	1	0.04	15
8MgFeCu-LDHs/PVC	1	0.08	15
12MgFeCu-LDHs/PVC	1	0.12	15
16MgFeCu-LDHs/PVC	1	0.16	15
20MgFeCu-LDHs/PVC	1	0.20	15

1.5 MgFeCu-LDHs的结构表征

1.5.1 XRD分析

采用XRD仪对MgFeCu-LDHs粉末进行测试,表征样品的层状结构参数,根据XRD计算MgFeCu-LDHs的层间距 d ,判断层间阴离子类型。测试条件为空气气氛,在 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 范围内以 0.02° 为步长进行测试,扫描速度为 $20^{\circ}/\text{min}$ 。

1.5.2 FTIR分析

采用FTIR仪分析样品中官能团的引入情况,判断层间阴离子类型。测试时将MgFeCu-LDHs样品与KBr粉末按1:100质量比均匀混合,压制成圆片状,在投射模式下进行扫描,扫描波数为 $4\,000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

1.5.3 SEM分析

采用SEM观察MgFeCu-LDHs样品的表面形貌和微观结构,判断MgFeCu-LDHs的结晶程度。同时采用能量色散X射线光谱(EDS-mapping),利用X射线的能量和强度来确定MgFeCu-LDHs中元素分布特征。

1.6 复合材料性能测试

1.6.1 烟密度测试

主要通过测量材料在燃烧过程中产生的烟雾量来评估其燃烧性能。在测试过程中,将待测材料置于标准燃烧器内,点燃后观察并记录其燃烧过程中产生的烟雾量。烟密度测试可以模拟材料在真实火灾条件下的燃烧行为,为火灾风险评估提供重要依据。烟密度测试依据GB/T 8323.2-2008进行,烟密度本质上是材料燃烧时产生烟雾的比光密度测试结果,样品尺寸为 $75\text{ mm}\times 75\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 。

1.6.2 样品残炭SEM测试

利用SEM对通过NBS烟密度箱测试的PVC残炭进行分析。观察燃烧后PVC及MgFeCu-LDHs/PVC复合材料的残炭形貌。

1.6.3 TG测试

TG是一种重要的热分析技术,用于研究材料在受热过程中质量随温度或时间的变化情况。PVC及MgFeCu-LDHs/PVC复合材料的TG测试均在空气气氛下进行,样品尺寸为 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 。

1.6.4 力学性能测试

将上述制备的PVC和MgFeCu-LDHs/PVC复合材料,按照测试标准裁剪出具有相同尺寸的样品($5\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}$),采用微机控制电子万能试验机,对材料的拉伸强度及断裂伸长率进行测试。

测试时设定万能试验机的应力为 100 MPa ,规定伸长率为 10% ,拉伸速率为 20 mm/min 。将复合材料的测试参数与纯PVC参数相比,判断复合材料力学性能变化情况。

1.6.5 LOI测试

对PVC及MgFeCu-LDHs/PVC复合材料进行LOI测试。测试标准采用GB/T 2406.2-2009,样品尺寸为 $80\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 。

1.6.6 UL 94水平燃烧测试

水平燃烧性能采用GB/T 2408-2021进行测试,试样尺寸为 $125\text{ mm}\times 12.5\text{ mm}\times 3.2\text{ mm}$ 。用以研究PVC和MgFeCu-LDHs/PVC复合材料的阻燃性能。

2 结果与讨论

2.1 合成工艺参数对MgFeCu-LDHs结构的影响

MgFeCu-LDHs的合成难度较大,核心原因是 Cu^{2+} 在羟基配位的八面体结构中会产生显著的Jahn-Teller效应,当 Cu^{2+} 与三价金属阳离子共沉淀时,会优先生成变形八面体复合盐,而非层状结构的LDHs^[20]。为探究MgFeCu-LDHs的最佳制备条件,按上述技术路线制备了一系列样品,围绕二价离子(Mg^{2+} 与 Cu^{2+})和三价离子(Fe^{3+})物质的量比 $[n(\text{M}^{2+})/n(\text{M}^{3+})]$ 、 Cu^{2+} 和 Mg^{2+} 物质的量比 $[n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})]$ 、pH值、水热处理温度、水热处理时间5个主要工艺参数进行实验。

2.1.1 物料比对MgFeCu-LDHs结构的影响

固定水热处理时间为 12 h ,水热处理温度为 60°C ,反应体系pH值为 10 ,制备了一系列不同物料比的MgFeCu-LDHs,其XRD表征结果如图3所示。

对合成的MgFeCu-LDHs进行物相分析,定义(003)晶面衍射峰强度最大的MgFeCu-LDHs结晶度为 100% ,将其他物料比下制备的MgFeCu-LDHs(003)晶面衍射峰强度与之相比,由此得到的计算值定义为相对结晶度。

分析图3a可得出,MgFeCu-LDHs在 $n(\text{M}^{2+})/n(\text{M}^{3+})$ 为 $2:1$ 和 $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})$ 为 $1:4$ 时产生了代表水滑石的特征衍射峰。在 11.48° , 23.10° , 34.18° , 38.64° , 45.88° , 59.42° 和 60.74° 处的特征衍射峰分别对应于水滑石的(003), (006), (009), (015), (018), (110)和(113)晶面^[16]。衍射峰峰形尖锐且具有对称性,说明制备的MgFeCu-LDHs的结晶情况良好,晶型完整,具有较好的结晶度。对比各曲线可以得

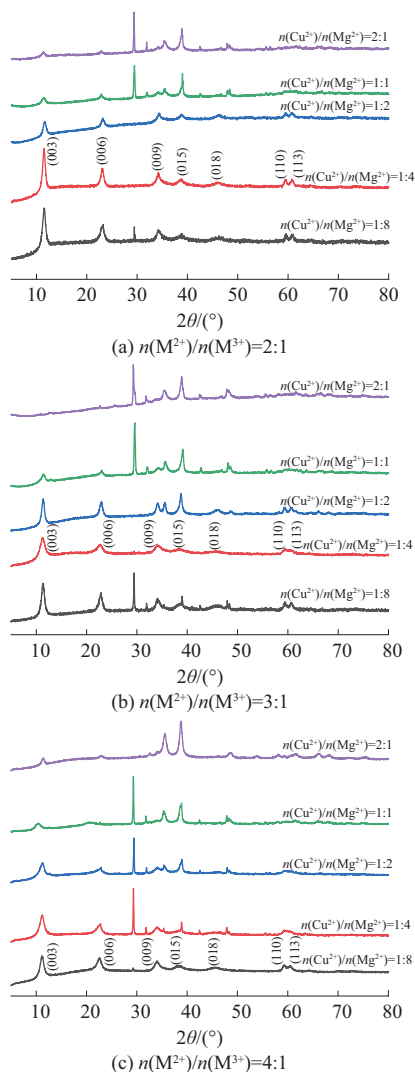


图3 不同物料比下制备的MgFeCu-LDHs的XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of MgFeCu-LDHs prepared at different material ratios

出,当 $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})$ 小于1时,所制水滑石样品的杂峰较少。 $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})$ 大于1时,产生了其他物相的特征衍射峰,考虑到是此时铜离子比例过大所致。随着 $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})$ 的逐渐增大,水滑石的特征衍射峰不再明显,这表明 $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})$ 的提升会使得形成水滑石层板结构的难度增加。表2为不同物料比下制备样品的相对结晶度和物相组成情况。从表2可以看出,在 $n(\text{M}^{2+})/n(\text{M}^{3+})=2:1$ 和 $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})=1:4$ 的物料比下制备样品的结晶度最高,且无杂晶生成。

由XRD分析可得出水滑石的(003)晶面存在于 $2\theta=11.48^\circ$, d_{003} 反映的是水滑石的层板间距^[19]。XRD铜靶波长 λ 为 $1.5406 \text{ \AA}$,可根据布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ (n 为衍射级数,此处取值为1)计算得出 $d_{003}=$

表2 金属离子物质的量比对MgFeCu-LDHs相对结晶度和物相组成的影响

Tab. 2 Effect of metal ion molar ratio on relative crystallinity and phase composition of MgFeCu-LDHs

$n(\text{M}^{2+})/n(\text{M}^{3+})$	$n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})$	Relative crystallinity/%	Phase composition
2:1	1:8	91.1	LDHs+heterocrystalline
	1:4	100.0	LDHs
	1:2	54.7	LDHs
	1:1	36.2	LDHs+heterocrystalline
	2:1	34.4	LDHs+heterocrystalline
3:1	1:8	78.0	LDHs+heterocrystalline
	1:4	71.5	LDHs
	1:2	68.2	LDHs+heterocrystalline
	1:1	41.3	LDHs+heterocrystalline
	2:1	17.5	LDHs+heterocrystalline
4:1	1:8	68.0	LDHs
	1:4	56.0	LDHs+heterocrystalline
	1:2	51.5	LDHs+heterocrystalline
	1:1	41.8	LDHs+heterocrystalline
	2:1	55.0	LDHs+heterocrystalline

0.770 1 nm,样品层间距和文献报道的碳酸根型水滑石层间距0.763 5 nm几乎一致^[21]。这表明碳酸根离子成功插入到层间。

2.1.2 反应体系pH值对MgFeCu-LDHs结构的影响

固定 $n(\text{M}^{2+})/n(\text{M}^{3+})=2:1$, $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})=1:4$,水热处理时间为12 h,水热处理温度为 60°C ,仅考虑pH值对MgFeCu-LDHs相对结晶度的影响。

图4是不同pH值下制备MgFeCu-LDHs样品的XRD谱图。根据图4曲线可以得出,在pH值为9~10.5范围内制备的样品均具有水滑石的特征衍射峰,随着pH值逐渐增大,在pH为10左右时,样品的水滑石特征衍射峰峰型最为尖锐,这表明在此pH值下水滑石的相对结晶度最高。当pH继续增大时,样品的特征衍射峰强度逐渐减弱,且出现杂峰。

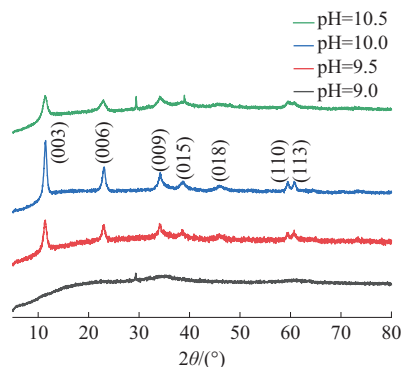


图4 不同pH值下MgFeCu-LDHs的XRD谱图

Fig. 4 XRD patterns of MgFeCu-LDHs at different pH values

因此,制备 MgFeCu-LDHs 时的 pH 值应当控制在 10 左右。

2.1.3 水热处理温度、时间对 MgFeCu-LDHs 结构的影响

固定 $n(\text{M}^{2+})/n(\text{M}^{3+})=2:1$, $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})=1:4$, 反应体系 pH 值为 10, 综合考虑水热处理温度及时间对 MgFeCu-LDHs 相对结晶度的影响, 如图 5 所示。

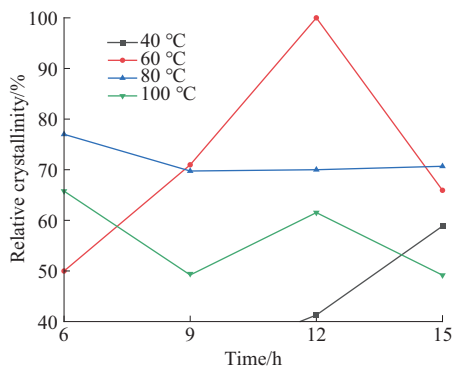


图5 水热处理温度及时间对 MgFeCu-LDHs 相对结晶度的影响

Fig. 5 Effects of hydrothermal treatment temperature and time on relative crystallinity of MgFeCu-LDHs

由图 5 可知, 在 60 °C 下水热处理 12 h 基本达到晶化平衡, 此条件下制备的 MgFeCu-LDHs 相对结晶度最高。水热处理温度过低, 如 40 °C 时, 产物的相对结晶度较低, 原因是温度较低时, 离子运动速度慢, 有效碰撞减少, 离子重排形成层板结构更加困难。当温度过高时, 结晶过程中会有杂晶生成, 因此 MgFeCu-LDHs 最佳水热处理温度和时间应为 60 °C 和 12 h。

2.2 MgFeCu-LDHs 的结构表征

2.2.1 MgFeCu-LDHs 的 FTIR 分析

根据 LDHs 的 FTIR 谱图, 可判断出 LDHs 主要

含有金属氢氧化物、 CO_3^{2-} 和层间水分子等。

最佳制备条件下制得的 MgFeCu-LDHs 样品的 FTIR 谱图如图 6 所示。由图 6 分析可得, $3\,441\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于 O—H 伸缩振动^[10], 该峰强且宽, 源于金属八面体结构和层间水分子, $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于水分子中羟基的弯曲振动^[22], 在 $1\,384\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰与 CO_3^{2-} 离子中 C—O 键的不对称伸缩振动有关^[23], 与碳酸盐化合物里中 CO_3^{2-} 相比, 该 CO_3^{2-} 对应的吸收峰呈向低波数移动的趋势, 这意味着插入层间的 CO_3^{2-} 与层间水分子存在较强的氢键作用^[24]。而在 $800\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的指纹区域, 吸收峰复杂, 对应于 3 种金属与氧形成的化学键(M—O)的晶格振动。

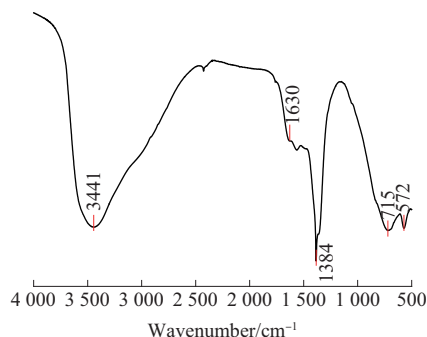


图6 MgFeCu-LDHs 的 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR spectra of MgFeCu-LDHs sample

2.2.2 MgFeCu-LDHs 的 SEM 分析

将最佳制备条件下制得的 MgFeCu-LDHs 进行了 SEM 以及 EDS-mapping 测试, 结果如图 7 所示。

由图 7a 和图 7b 看出, 因共沉淀法所制得水滑石结晶度稍差, MgFeCu-LDHs 整体呈现出球团状, 片状结构在羟基的作用下层层堆积, 团聚现象严重。

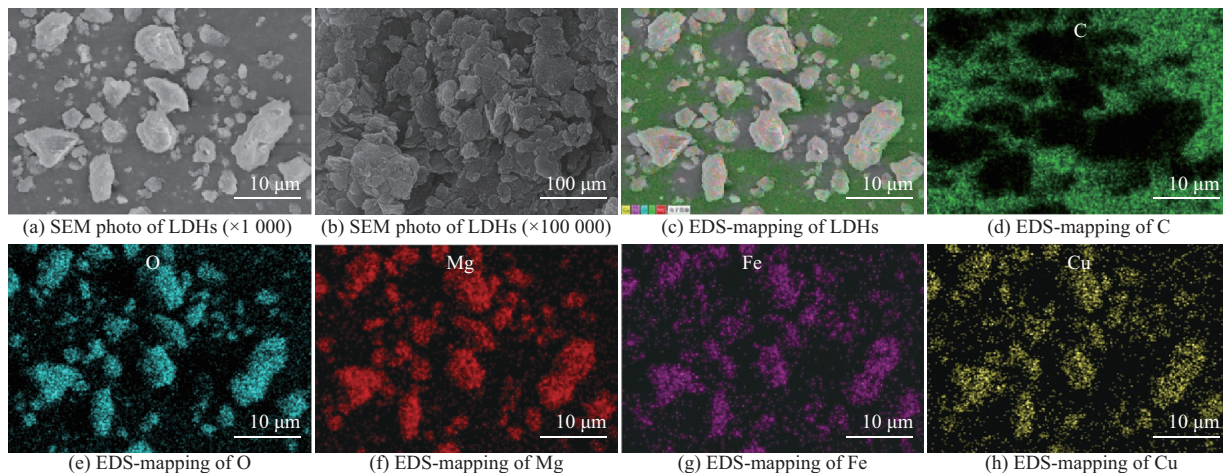


图7 MgFeCu-LDHs 的 SEM 照片及 EDS-mapping 图

Fig. 7 SEM photos and EDS-mapping images of MgFeCu-LDHs

片状结构呈不规则形状,尺寸在几十至一百纳米。图7c至图7d的EDS-mapping显示,Mg,Fe,Cu,O,C五种元素均匀分布,说明金属阳离子在主体层板中有序排列,同时 CO_3^{2-} 离子、游离的水分子通过氢键、范德华力、静电作用等与主体层板结合,均匀分布在主体层板间,共同组成镁铁铜三元水滑石结构。

2.3 MgFeCu-LDHs/PVC 复合材料性能分析

2.3.1 抑烟性能测试

20世纪80年代,阻燃和抑烟就成为了材料防火安全性能相提并论的两个指标^[25]。火灾致死案例中超过80%的伤亡源于燃烧产生的浓烟和有毒气体,这使得控制PVC材料在燃烧过程的烟雾生产量成为了关键性问题,这不仅能拓展PVC材料的应用范围,也能显著提升PVC制品在火灾中的安全性。

PVC和MgFeCu-LDHs/PVC的比光密度数据列

表3 PVC及MgFeCu-LDHs/PVC复合材料的比光密度数据

Tab. 3 Specific optical density data of PVC and MgFeCu-LDHs/PVC composites

Samples	Maximum specific optical density	Maximum specific optical density corresponding time/s
PVC	33.13	459
4MgFeCu-LDHs/PVC	33.70	109
8MgFeCu-LDHs/PVC	35.08	160
12MgFeCu-LDHs/PVC	17.96	319
16MgFeCu-LDHs/PVC	16.43	161
20MgFeCu-LDHs/PVC	23.67	326

对于PVC材料而言,“抑烟”和“阻燃”通常是相互联系且存在矛盾的^[26]。一般认为,促进材料表面成炭,不仅有利于凝聚相层面的阻燃,也对抑烟有益;而阻断气相燃烧反应,虽可助力阻燃,却不利于达到抑烟目的。因此,对于聚合物材料的阻燃抑烟只应用一种机理很难解释清楚,通常是气相阻燃、凝聚相阻燃及中断交换阻燃等机理同时起作用^[27]。

2.3.2 残炭SEM分析

为进一步探究复合材料燃烧后炭层结构与阻燃抑烟性能之间的关系,通过对烟密度测试后的残炭进行了SEM分析,如图8所示。观察纯PVC微观结构形貌,可以看到纯PVC残炭表面有大小不一的颗粒、裂缝。因此在纯PVC燃烧过程中,由于炭层形成不足,热量以及可挥发物会穿过炭层进入火焰区^[28]。与纯PVC相比,16MgFeCu-LDHs/PVC样品石墨化程度更高,残炭表面出现更多颗粒,这可能是添加的MgFeCu-LDHs经高温焙烧后形成的金属氧化物(LDO)。与水滑石相比,LDO具有更大的比表面积,其结构中碱性中心充分暴露,对酸性气体

于表3。从表3中数据可分析得出,随MgFeCu-LDHs添加量增加,PVC复合材料的最大比光密度(即烟释放量)总体呈先略有升高后下降的趋势,当MgFeCu-LDHs阻燃抑烟剂添加量达到12份时,复合材料的最大比光密度显著下降。16MgFeCu-LDHs/PVC复合材料的最大比光密度在各复合材料中最低,较PVC从33.13下降到16.43,降幅达到50.4%。添加4份、8份、12份、16份和20份MgFeCu-LDHs后,复合材料的最大比光密度对应时间从459 s分别下降至109,160,319,161,326 s。MgFeCu-LDHs添加量从16份增加到20份时,复合材料的抑烟性能不仅没有继续提升,反而有所降低。综合分析可以得出,在PVC中添加16份的MgFeCu-LDHs时,制备的复合材料拥有较好的抑烟性能。

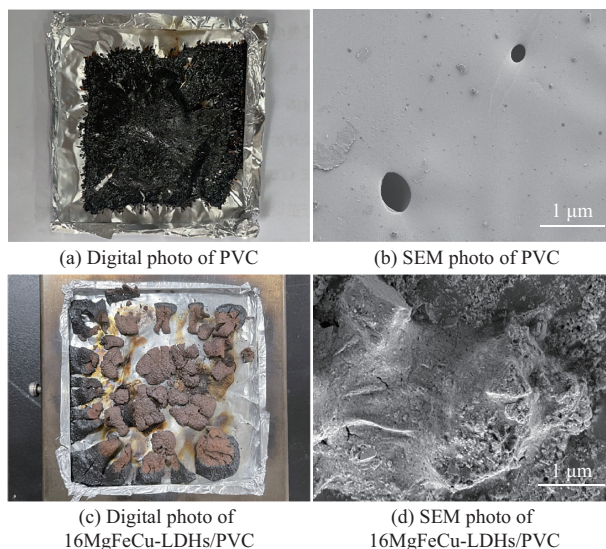


图8 PVC和16MgFeCu-LDHs/PVC残炭的数码照片及SEM照片

Fig. 8 Digital photos and SEM photos of PVC and 16MgFeCu-LDHs/PVC carbon residue

HCl有吸附作用^[29]。且 Fe^{3+} 是很好的路易斯酸^[30],可加快PVC脱去HCl的反应进程,进而生成反式多烯。与顺式多烯不同的是,反式多烯不会通过环化反应生成芳香烃化合物,从而抑制成烟前体的产

生,减少燃烧时烟雾产生^[26]。

2.3.3 TG 分析

PVC在空气气氛下加热,发生热解反应,释放出小分子物质和可燃气体,随着温度的升高,达到某些组分的着火点时开始氧化燃烧,因此PVC样品在空气气氛下的热失重过程实质上是其热解燃烧过程^[31]。PVC热分解过程可分为三个阶段^[32]。图9为PVC和MgFeCu-LDHs/PVC复合材料的TG曲线与DTG曲线(MgFeCu-LDHs添加量增至12份时,体系延缓HCl脱除的速率已无明显变化,故测试至添加量为16份的样品组时停止)。由图9a看出,PVC及其复合材料的热分解共分为3个阶段。第1阶段的质量损失主要是MgFeCu-LDHs中层间水分子挥发导致的。进入到第2阶段,当温度处于250~350℃区间时,材料的降解极为剧烈,这是因为PVC结构中的C—Cl键的键能较低,且因存在不稳定的烯丙基氯,PVC易发生“拉链式”连锁脱HCl反应,这使得PVC在燃烧初期会生成大量共轭多烯结构与HCl气体。350~400℃为第2阶段的稳定期。随着温度的进一步升高,分解进入第3阶段,该阶段内产生的共轭多烯结构会继续重排,且通过环化作用形成苯和芳香族化合物,进一步与空气中的氧反应,发生氧化燃烧,从而导致第3阶段的质量继续损失以及放出大量的热量。因苯和芳香族化合物的不完全燃烧,此过程会产生大量黑烟。

PVC及MgFeCu-LDHs/PVC复合材料在3个阶段的相关数据见表4。可以发现,MgFeCu-LDHs/PVC复合材料第1阶段的质量损失率随着MgFeCu-LDHs添加量的增加而增加,原因是MgFeCu-LDHs在200℃内失去层间水分子,总体来看,MgFeCu-LDHs添加量越高,所含的层间水分子越多,因此质量损失越大。由图9的TG和DTG曲线可知,在第2分解阶段,当温度低于275℃时,复合材料的质量损失速率相比于纯PVC下降较快,这是因为此阶段内,水滑石开始逐渐脱去主体层板羟基,这些羟基以水分子的形式脱离复合材料,吸收部分热量。观察图9b的DTG曲线可得出,当温度升高至275℃左右时,纯PVC质量损失速率开始比复合材料更快,说明更高温度下MgFeCu-LDHs在不同程度上延缓了PVC“拉链式”脱HCl的过程。当MgFeCu-LDHs添加量达到16份时,第2阶段的质量损失率最低。

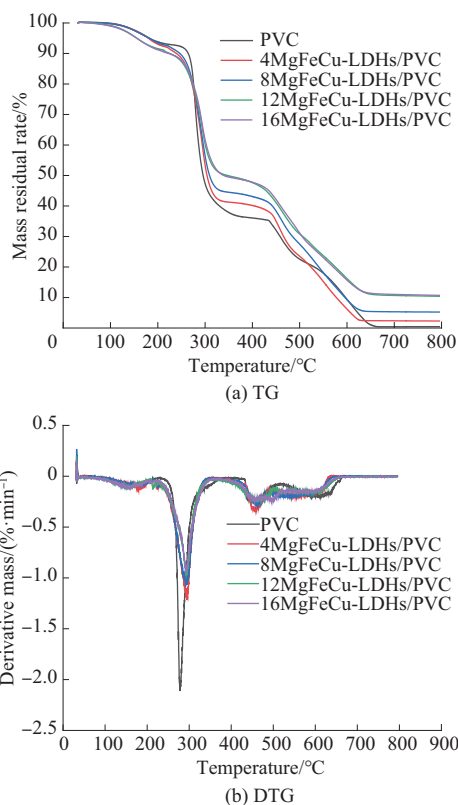


图9 PVC及MgFeCu-LDHs/PVC复合材料的TG与DTG曲线
Fig. 9 TG and DTG curves of PVC and MgFeCu-LDHs/PVC composites

表4 PVC和MgFeCu-LDHs/PVC复合材料在不同质量损失阶段的数据

Tab. 4 Data of PVC and MgFeCu-LDHs/PVC composites at different mass loss stages

Items	Samples	Stage 1	Stage 2	Stage 3
Temperature range/°C	PVC	23~250	250~365	450~660
	4MgFeCu-LDHs/PVC	23~220	220~347	347~626
	8MgFeCu-LDHs/PVC	23~222	222~333	333~634
	12MgFeCu-LDHs/PVC	23~212	212~337	337~649
	16MgFeCu-LDHs/PVC	23~204	204~330	330~654
Mass loss/%	PVC	7.75	57.11	35.10
	4MgFeCu-LDHs/PVC	7.87	50.80	39.03
	8MgFeCu-LDHs/PVC	7.43	47.49	39.85
	12MgFeCu-LDHs/PVC	8.79	40.71	40.11
	16MgFeCu-LDHs/PVC	8.86	40.10	40.33

2.3.4 力学性能分析

在PVC基体中添加MgFeCu-LDHs后,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均受不同程度的影响,相应测试结果如图10所示。由图10a看出,纯PVC的拉伸强度为33.56 MPa,断裂伸长率为685.6%,添加8份和12份的MgFeCu-LDHs后,复合材料的拉伸强度分别达到了34.3 MPa和36.6 MPa,断裂伸长率降低至505%以及589.36%,拉伸强度略有增大,但断裂伸长率均有不同程度下降,这表明,添加适

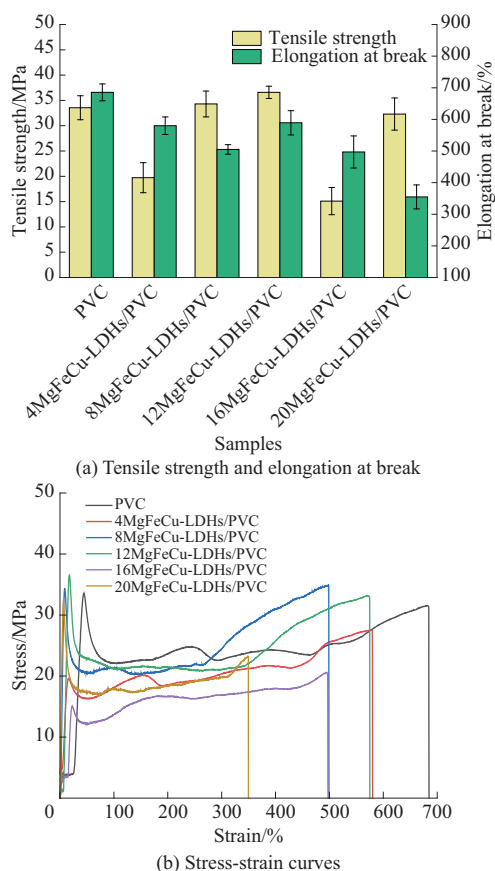


图10 MgFeCu-LDHs/PVC复合材料的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 10 Tensile strength and elongation at break of MgFeCu-LDHs/PVC composites

量的MgFeCu-LDHs后,能在一定程度上提高复合材料的强度。相比于其他添加量的水滑石,MgFeCu-LDHs添加量为12份时MgFeCu-LDHs/PVC复合材料的综合力学性能相对较好。而当复合材料中MgFeCu-LDHs的添加量达到20份时,断裂伸长率仅有354.9%。这表明大量阻燃剂的添加,会严重损害复合材料的力学性能。实验结果表明,在PVC基体中添加MgFeCu-LDHs时,适宜的添加量为12份。

进一步分析MgFeCu-LDHs/PVC复合材料的应力-应变曲线(图10b),可以发现PVC具有明显的初始线性弹性段,而后伴随明显屈服平台,最终断裂应变为685.6%。对比纯PVC曲线可以看出,复合材料在断裂前的颈缩现象减缓,表明塑性下降,断裂伸长率有明显下降,这可能是由于MgFeCu-LDHs颗粒在聚合物基体中的分散不均匀,容易造成应力集中,影响材料的力学性能^[28]。

2.3.5 阻燃性能分析

综合分析比光密度及TG数据,优选出

16MgFeCu-LDHs/PVC复合材料。并对PVC和16MgFeCu-LDHs/PVC复合材料进行LOI及水平燃烧测试。LOI测试图如图11所示,LOI及水平燃烧测试结果见表5。由表5看出,PVC的LOI仅为23.0%,未通过水平燃烧测试。这表明未添加阻燃剂的PVC是一种易燃烧的聚合物材料。添加16份的MgFeCu-LDHs阻燃剂后,MgFeCu-LDHs/PVC复合材料的LOI提升至25.4%,同时UL 94水平燃烧等级达到HB级。结合残炭形貌分析可得出,MgFeCu-LDHs在PVC材料中发挥了较好的阻燃抑烟效果,增加成炭率,隔绝氧气,从而起到了凝聚相阻燃作用。实验结果表明,制备的MgFeCu-LDHs在一定程度上提升了PVC材料的阻燃性能。

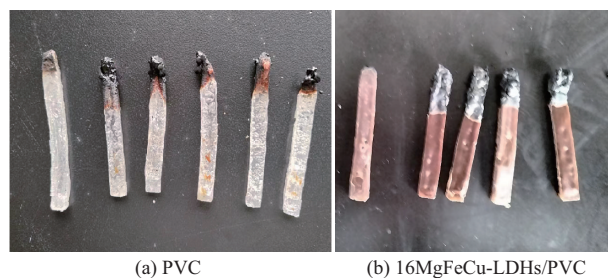


图11 PVC和16MgFeCu-LDHs/PVC的LOI测试图

Fig. 11 LOI test images of PVC and 16MgFeCu-LDHs/PVC

表5 PVC及16MgFeCu-LDHs/PVC复合材料的LOI和UL 94水平燃烧测试结果

Tab. 5 LOI and UL 94 horizontal combustion test results of PVC and 16MgFeCu-LDHs/PVC composites

Samples	LOI/%	UL 94 level
PVC	23.0	—
16MgFeCu-LDHs/PVC	25.4	HB

3 结论

将高效阻燃元素镁铁铜引入LDHs中,采用共沉淀法,制备了MgFeCu-LDHs,探究了其最佳的制备条件,同时将制得的MgFeCu-LDHs添加至PVC基体中,考察了MgFeCu-LDHs作为阻燃剂在PVC中的阻燃抑烟性能和其他性能。得到的结论如下。

(1)通过XRD,FTIR和SEM对MgFeCu-LDHs结构进行了表征。得到MgFeCu-LDHs的最佳合成条件为 $n(\text{M}^{2+})/n(\text{M}^{3+})=2:1$, $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})=1:4$,水热处理时间12 h,水热处理温度60℃。制备过程中反应体系pH值为10。

(2)添加16份的MgFeCu-LDHs后,PVC复合材料的最大比光密度下降至16.43,相比于纯PVC的33.13,降幅达50.4%,这表明MgFeCu-LDHs焙烧后的产物LDO对有毒烟气有极强的物理吸附作用,复

合材料表现出良好的抑烟效果。

(3) TG 测试结果表明, 16MgFeCu-LDHs/PVC 复合材料的残炭含量最高, 延缓 PVC“拉链式”脱 HCl 效果最优。同时, LOI 及 UL 94 水平燃烧测试结果表明, 添加 16 份 MgFeCu-LDHs 后, 复合材料的 LOI 相比于纯 PVC 的 23.0% 提升至 25.4%, 水平燃烧等级达 HB 级。但力学性能测试结果表明, 添加 MgFeCu-LDHs 会降低 PVC 的力学性能, 需要进一步对 MgFeCu-LDHs 调控改性, 以减小对复合材料力学性能的影响。

参考文献

- [1] ELGHARBAWY A. Poly vinyl chloride additives and applications-A review[J]. *Journal of Risk Analysis and Crisis Response*, 2022, 12 (3). DOI:10.54560/jracr.v12i3.335.
- [2] MORGAN A B, MUKHOPADHYAY P. A targeted review of bio-derived plasticizers with flame retardant functionality used in PVC [J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(14):7 155-7 172.
- [3] ALTARAWNEH S, AL-HARAHSEH M, ALI L, et al. Thermal degradation of polyvinyl chloride in the presence of lead oxide: A kinetic and mechanistic investigation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 493. DOI:10.1016/j.ccej.2024.152873.
- [4] YU J, SUN L S, MA C, et al. Thermal degradation of PVC: A review [J]. *Waste Management*, 2016, 48:300-314.
- [5] 刘兆年, 王镇, 辜朝辉, 等. 水滑石及其在聚氯乙烯中的应用进展[J]. *塑料*, 2021, 50(5):72-77.
LIU Zhaonian, WANG Zhen, GU Chaohui, et al. Progress of hydro-talcite and its application in polyvinyl chloride[J]. *Plastics*, 2021, 50 (5):72-77.
- [6] 温浩宇, 王传龙. “双碳”背景下塑料污染治理的有效途径[J]. *世界环境*, 2022(5):36-39.
WEN Haoyu, WANG Chuanlong. An effective way to control plastic pollution under the background of "dual carbon"[J]. *World Environment*, 2022(5):36-39.
- [7] QIN H Y. Research on China's PVC (polyvinyl chloride) futures [C]//*Proceedings of the 2022 International Conference on Business and Policy Studies*. Singapore: Springer Singapore, 2022: 494-503.
- [8] 黄小强. 层状结构 PVC 抑烟剂的结构设计及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
HUANG Xiaoqiang. Structural design and properties of layered structure PVC smoke suppressant[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [9] 鲍艳, 唐培, 刘超. 水滑石的制备及其阻燃性能研究进展[J]. *精细化工*, 2022, 39(1):24-33.
BAO Yan, TANG Pei, LIU Chao. Research progress on preparation and flame retardant properties of layered double hydroxides[J]. *Fine Chemicals*, 2022, 39(1):24-33.
- [10] GUO B F, HE Y M, CHEN Y M, et al. Layered double hydroxide nanosheets incorporated hierarchical hydrogen bonding polymer networks for transparent and fire-proof ceramizable coatings[J]. *Nano-Micro Letters*, 2025, 17(1). DOI: 10.1007/s40820-025-01646-y.
- [11] 陈豪森, 成晓玲, 袁华金, 等. 水滑石类材料改性研究进展[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(10):10-14, 20.
CHEN Haosen, CHENG Xiaoling, YUAN Huajin, et al. Research progress on modification of LDHs[J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(10):10-14, 20.
- [12] SUDARE T, YAMAGUCHI T, UEDA M, et al. Critical role of water structure around interlayer ions for ion storage in layered double hydroxides[J]. *Nature Communications*, 2022, 13. DOI: 10.1038/s41467-022-34124-9.
- [13] LIN S, PAN Y N, DU J L, et al. Double-edged role of interlayer water on Li^+ extraction from ultrahigh $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio brines using Li/Al-LDHs[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 627:872-879.
- [14] XU Z P, WU Y C, ZHANG Z M, et al. Insight into ion exchange behavior of LDHs: Asynchronous chloride adsorption and intercalated ions release processes[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2024, 147. DOI:10.1016/j.cemconcomp.2024.105433.
- [15] SREEJA P C, SHARMA R, NEHRA S. Divergent applications of hydrotalcite-based materials[M]//*Hydrotalcite-based Materials: Synthesis, Characterization and Application*. [S. l.]: Bentham Science Publishers, 2024:48-83.
- [16] 王晓卡, 裴广斌, 王茜, 等. 类水滑石材料及其在阻燃方面的研究进展[J]. *上海塑料*, 2019(2):1-4.
WANG Xiaoka, PEI Guangbin, WANG Qian, et al. The research progress of LDHs and their flame retarding properties[J]. *Shanghai Plastics*, 2019(2):1-4.
- [17] XU S, LI S Y, ZHANG M, et al. Effect of $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ intercalated hydrotalcite on the flame retardant properties and the degradation mechanism of a novel polypropylene/hydrotalcite system[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 163:196-203.
- [18] 黄昱臻, 陆文文, 钟宇涛, 等. 硼/锌掺杂钙铝水滑石的制备及其应用[J]. *现代塑料加工应用*, 2019, 31(1):9-13.
HUANG Yuzhen, LU Wenwen, ZHONG Yutao, et al. Preparation and application of boron/zinc doped calcium aluminium hydro-talcite[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2019, 31 (1):9-13.
- [19] 朱猛, 朱嘉智, 时君友, 等. 聚乙烯醇磷酸酯插层改性水滑石及其阻燃改性杨木的研究[J]. *木材科学与技术*, 2021, 35(3): 52-58.
ZHU Meng, ZHU Jiazhi, SHI Junyou, et al. Study on flame-retardant poplar veneer modified by polyvinyl alcohol phosphate intercalated hydrotalcite[J]. *Chinese Journal of Wood Science and Technology*, 2021, 35(3):52-58.
- [20] XU S M, XU R, ZHU Y Q, et al. Theoretical study of the mechanism for photocatalytic CO_2 reduction to methanol over layered

- double hydroxides[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12 (28):17 628–17 641.
- [21] DU G F, LIU Z G, JIA P J, et al. Intercalated rare earth hydrotalcite-like materials and their application in stabilizers in poly (vinyl chloride)[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2023, 29(2):410–423.
- [22] 杜仙格, 杜娜娜, 曹昉, 等. 钴铜铁三元类水滑石材料催化过硫酸氢钾复合盐降解苯酚[J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(7): 843–848.
- DU Xiange, DU Nana, CAO Fang, et al. Degradation of phenol by peroxymonosulfate activated with cobalt-copper-iron ternary hydrotalcite-like compounds[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2020, 42(7):843–848.
- [23] 王竹青, 曾晨, 袁东, 等. CoNiFe 三元类水滑石的制备及吸附性能研究[J]. *现代化工*, 2021, 41(5):93–97, 102.
- WANG Zhuqing, ZENG Chen, YUAN Dong, et al. Preparation of CoNiFe ternary hydrotalcite and study on its adsorption properties [J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(5):93–97, 102.
- [24] 杜桂芳, 赵金钢, 柳召刚, 等. 钙镧类水滑石的合成及对PVC热稳定性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2024, 42(2):339–348.
- DU Guifang, ZHAO Jingang, LIU Zhaogang, et al. Synthesis of calcium lanthanum hydrotalcite and its effect on thermal stability of PVC[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2024, 42 (2):339–348.
- [25] ZHANG L, CHEN T T, XU H, et al. Simultaneously enhanced flame retardancy and smoke suppression properties of flexible polyvinyl chloride with the incorporation of modified $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and Sb_2O_3 [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 34. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.105448.
- [26] 张玲, 陈婷婷, 张军. 增塑聚氯乙烯阻燃抑烟研究进展[J]. *现代塑料加工应用*, 2024, 36(4):48–51.
- ZHANG Ling, CHEN Tingting, ZHANG Jun. Research progress on flame retardancy and smoke suppression of plasticized polyvinyl chloride[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2024, 36(4):48–51.
- [27] CHENG F Y, ZHU X F, LIN B K, et al. Bio-based tin phytate interface assembled bismuth oxychloride for enhanced flame retardancy and smoke suppression in polyvinyl chloride coatings[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 476. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.143615.
- [28] ZHANG B, HAN J. Synthesis of microencapsulated zinc stannate and its application in flame-retardant poly(vinyl chloride) membrane material[J]. *Fire and Materials*, 2018, 42(1):109–118.
- [29] LI P, DANG L, LI Y W, et al. Enhanced flame-retardant and mechanical properties of epoxy resin by combination with layered double hydroxide, $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_5$ whisker, and dodecyl dihydrogen phosphate[J]. *Materials & Design*, 2022, 217. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110608.
- [30] WU M, LIU W P, DENG F J, et al. Steering acid-base site distribution and hydrophobicity of bioresourced bifunctional hybrid materials for direct synthesis of γ -valerolactone from biomass-based furfural[J]. *ChemSusChem*, 2025, 18(7). DOI: 10.1002/cssc.202402165.
- [31] 毛青龙, 朱鹏, 赵彦丽, 等. 聚氯乙烯材料的燃烧特性研究[J]. *塑料科技*, 2024, 52(3):49–54.
- MAO Qinglong, ZHU Peng, ZHAO Yanli, et al. Study on combustion characteristics of PVC materials[J]. *Plastics Science and Technology*, 2024, 52(3):49–54.
- [32] ALTARAWNEH S, AL-HARAHSHEH M, DODDS C, et al. Thermal degradation kinetics of polyvinyl chloride in presence of zinc oxide[J]. *Thermochimica Acta*, 2022, 707. DOI: 10.1016/j.tca.2021.179105.