

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.05.021

不同目数水菱镁石在PVC薄片中的应用

吴维冰¹, 邱文福¹, 徐文艳², 彭鹤松¹, 徐灵峰^{1,2}

(1. 江西广源化工有限责任公司, 江西吉安 331500; 2. 井冈山大学化学化工学院, 江西吉安 343009)

摘要: 通过多次机械研磨法制备的高目数水菱镁石粉(HM), 添加到聚氯乙烯(PVC)的复合薄片替代部分三氧化二锑(ATO), 利用热失重仪、极限氧指数、烟密度测试箱等对该复合薄片的热稳定性、燃烧性能、抑烟性能等一些物理性能进行了研究。结果表明, 此举不仅可以提高其热稳定性, 对于最终残炭的质量也有一定程度的提升, 更关键的是能够有效提升复合薄片燃烧进程中的抑烟性能, 同时能够有效降低成本。高目数HM在粒径、比表面积和白度等方面均有明显的优势, 添加进PVC复合薄片, 可以发现随着HM目数的增加, 复合薄片的氧指数和抑烟效果均伴随着提升。通过扫描电子显微镜和拉曼光谱发现高目数HM能够有效提升残炭的致密和连续性, 对于残炭的晶化程度也有一定的促进作用, 此类结果表明高目数HM对于最终残炭的质量提升效果明显, 能够有效改善炭层的物理阻隔效果, 表明该高目数HM具备可替代部分ATO的潜力。与高目数氢氧化镁对比, HM在改善残炭质量方面效果更佳。

关键词: 超细水菱镁石; 复合薄片; 阻燃性能; 抑烟性能; 残炭质量

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)05-0128-07

Discussion on Application of Different Mesh Hydromagnesite in PVC Sheet

Wu Weibing¹, Qiu Wenfu¹, Xu Wenyan², Peng Hesong¹, Xu Lingfeng^{1,2}

(1. Jiangxi Guangyuan Chemical Co. Ltd., Ji'an 331500, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China)

Abstract : High mesh hydromagnesite powder (HM) was prepared via multiple physical grinding, which was utilized to replace part component of antimony trioxide (ATO) in the composite sheet of polyvinyl chloride (PVC). Several physical properties such as the thermal stabilities, combustion properties and smoke suppression performance of the composite sheet were studied by thermogravimetry, limiting oxygen index and smoke density test box. The results show that the thermal stability of PVC can be enhanced, the quality of final carbon residue can be improved to a certain extent. The smoke suppression performance can be improved significantly in the combustion process of composite sheet, and the cost can be also reduced. In particular, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy show that high mesh HM can effectively improve the density and continuity of carbon residue, the crystallization of carbon residue can be promoted to some extent. Such results indicate that high mesh HM can significantly improve the quality of final carbon residue, and the physical barrier effect of carbon layer can be improved as well. The high mesh HM has the potential to replace part of ATO. Finally, compared with the high mesh magnesium hydroxide, the quality of carbon residue can be improved by the HM more effectively.

Keywords : high mesh hydromagnesite ; composite sheet ; flame retardancy ; smoke suppression performance ; quality of carbon residue

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划(202210419011)

通信作者: 徐灵峰, 讲师, 主要从事功能粉体的制备及聚合物材料性能研究

收稿日期: 2023-03-01

引用格式: 吴维冰, 邱文福, 徐文艳, 等. 不同目数水菱镁石在PVC薄片中的应用[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(5): 128-134.

Wu Weibing, Qiu Wenfu, Xu Wenyan, et al. Discussion on application of different mesh hydromagnesite in PVC sheet[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(5): 128-134.

随着复合材料工业的发展,高性能化复合材料对于无机功能粉体的要求愈发明显,而高值化传统无机粉体也是当前的研究热点^[1]。近些年,多种关于传统卤系阻燃剂的限制措施相继出台,例如:《限制有害物质指令》(RoHS)、《关于持久性有机污染物(POPs)的斯德哥尔摩公约》等。基于外部的政策性压力和行业普遍的发展共识,传统卤系阻燃剂正在被快速淘汰^[2-3]。事实上,无卤、抑烟的阻燃发展方向已成为近些年的研究热点^[4-5]。在众多无机粉体中,水菱镁石(HM)是一种碳酸镁和氢氧化镁(MH)的复合物 $[3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$,其中主要成分为水合碱式碳酸镁,广泛存在于西藏地带^[6-7]。从化学组成的角度看,其与传统MH有着极其相似的热解效果。作为一种金属水合物,其在热解过程中表现为吸热降解,其吸热量相对较大,可起到一定的降温效果;且可释放大量的水蒸气和二氧化碳,可稀释可燃性分子碎片,对于燃烧的蔓延有一定的控制作用,对于燃烧反应的抑制有一定的效果。热解产物为MgO,其可附着在燃烧炭层上,减弱传热和传质效应,起到物理阻隔效果;此外,其还具备一定的抗熔滴效果,在聚合物基体中可长期存在,不易迁移析出,上述特点均表明其在阻燃和抑烟方面可能存在着较大的应用潜力,具有尺寸优势的高目数HM的应用势在必行。不仅如此,HM相对于MH有着更高的白度值和更低廉的价格,性价比更高,适合大规模工业化应用。

诸多聚合物材料在受热分解或燃烧时会释放大量的烟雾,甚至会形成酸雾,对于功能粉体的抑烟性能存在着较高要求^[8-9]。部分无机功能粉体在聚合物基体中应用已经较为成熟,其在受热时可以释放出大量的不燃性气体稀释可燃性气体,可抑制燃烧的蔓延,热解产物(氧化物)具有较好的热稳定性和化学惰性,能够附着在聚合物燃烧前沿,在燃烧时能够起到削弱热流、质流和气流的传递效果,此外,挥发的部分气体还能吸附烟尘颗粒,起到抑烟的作用^[10-11]。刘立华等^[12]尝试采用阴离子表面改性及湿法处理对氢氧化铝表面进行了改性,并研究了其在软质聚氯乙烯(PVC)中对PVC的阻燃效果以及力学效果,结果表明,改性后的氢氧化铝通过表面化学键的方式与改性剂结合,可以使得PVC的热稳定性有较为显著的提升效果,氧指数从25.1%上升为29.5%。白仁斗等^[13]通过制备一种MH包覆羟

基锡酸锌材料(ZHS/MH)来研究其在PVC复合材料中的阻燃效果,利用X射线衍射(XRD)仪、扫描电子显微镜(SEM)和热重(TG)分析仪对该杂化材料进行了研究,同时研究了复合材料的阻燃性能,研究结果表明,经MH改性后的ZHS能够有效提升PVC复合材料的阻燃行为。徐建中等^[14]以十二烷基苯磺酸钠为模板制备了一种锡酸锌包覆碳酸钙阻燃剂,并将其添加到PVC中研究其对PVC的阻燃效果,通过XRD,SEM和TG以及差示扫描量热(DSC)分析对PVC复合材料的性能进行了研究,研究结果表明,该复合粉体中羟基锡酸锌能够对碳酸钙实现较好的包覆效果,不仅可以有效提升PVC的抑烟性能,对于PVC的力学性能也不会有太大影响。基于此,无机阻燃剂正成为研究热点之一,但是目前在应用成本方面均较高,在制备过程方面均较为复杂,难以大规模工业化应用^[15],而且采用物理法制备的高目数HM用于聚合物基体的抑烟阻燃目前研究也较少。

基于此,通过多次机械研磨法获得高目数HM成品粉体,并避免其单独使用的阻燃效率低下缺陷,充分利用其与锑白的协同阻燃效应,在气相和凝聚相中同时发挥作用,将其部分替代价格昂贵的三氧化二锑(ATO),以期降低综合应用成本,同时通过降低其粒径、增大其比表面积和分散性,以期有效提升复合薄片的热稳定性和耐燃烧性,进而实现降本增效的效果。笔者通过SEM、动态光散射(DLS)仪等设备对高目数HM的表面形貌、粒度、比表面积等粉体指标进行了测试,并借助TG、极限氧指数(LOI)仪、烟密度测试箱等对PVC阻燃薄片的热稳定性、阻燃性能以及烟密度等性能进行了测试,最终利用SEM和Raman光谱对残炭的致密性以及晶化程度进行了研究,探讨了高目数HM在发烟薄片中的部分替代应用。

1 实验部分

1.1 主要原料

高目数HM(HM-6000):工业级(成品粉体,通过物理机械研磨法多次风选分级,获得不同目数的HM粉体),粉体粒度 $1 \sim 6 \mu\text{m}$,江西广源化工有限责任公司;

高目数MH(GY-6000):工业级,粉体粒度 $1 \sim 6 \mu\text{m}$,江西广源化工有限责任公司;

HM(HM-3000):工业级,粉体粒度 $3 \sim 17 \mu\text{m}$,江西广源化工有限责任公司;

HM(HM-2000):工业级,粉体粒度 $4 \sim 18 \mu\text{m}$,江西广源化工有限责任公司;

PVC:SG5,甘肃银达化工有限公司;

邻苯二甲酸二辛酯(DOP):化学纯,上海麦克林生化科技有限公司;

钡铬锌复合稳定剂:HL-45,工业级,石家庄聚源丰化工有限公司;

ATO:化学纯,粉体粒度 $3 \sim 16 \mu\text{m}$,上海迈瑞尔化学技术有限公司。

1.2 主要设备及仪器

比表面仪:NOVE2000e型,美国康塔仪器有限公司;

开炼机:KY-3203型,东莞市厚街开研机械设备厂;

压片机:KY-3201-A型,东莞市厚街开研机械设备厂;

LOI测试仪:JF-5型,承德市金建检测仪器有限公司;

TG分析仪:TGA/DSC 3+型,瑞士梅特勒-托利多国际有限公司;

自动白度仪:ADCI-2000型,北京辰泰克仪器技术有限公司;

DLS仪:MS-3000E型,英国马尔文仪器有限公司;

烟密度仪:ATS-JCY-03型,上海埃提森仪器科技有限公司;

SEM:SU8010型,日本日立公司;

万能力学测试机:UTM-1422型,承德金健检测仪器有限公司;

Raman光谱仪:LabRAM Aramis型,法国HORIBA Jobin Yvon公司。

1.3 样品制备

PVC复合薄片制备:按表1中所述配方混合均匀后,在开炼机上混炼8 min,控制其开炼温度为 170°C ,再在小型压片机上静态模压成型,控制模压压力为8 MPa并热压3 min,之后取出冷压5 min,加工各类待测试样条用于后续性能测试。

1.4 性能测试

粒径分布:激光颗粒分布测量仪测量粉体的粒

表1 PVC阻燃薄片配方

配方	PVC/份	DOP/份	稳定剂(钡镉锌)/份	ATO/份	碳酸钙/份	HM/份
1 [#]	50	25	2	3	30	0
2 [#]	50	25	2	2	30	4(HM-2000)
3 [#]	50	25	2	2	30	4(HM-3000)
4 [#]	50	25	2	2	30	4(HM-6000)
5 [#]	50	25	2	2	30	4(GY-6000)

径及其分布;

比表面积:采用比表面积仪BET进行测试;

残炭分析:采用Raman仪对样品进行分析,样品涂覆在载玻片上,扫描次数为5次,功率为20 mW;

形貌分析:将样品充分研磨并分散在导电胶上进行喷金处理,采用SEM观察样品的表面形貌,加速电压为2 kV;

白度:按照GB/19281-2014进行测试;

吸油量:按照GB/T 5211.15-2014进行测试;

TG分析:在氮气气氛下,取约5~10 mg的试样放置于坩埚中,再以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 800°C ,记录粉体的热失重过程;

LOI测试:按照GB/T2406.2-2009进行测试;

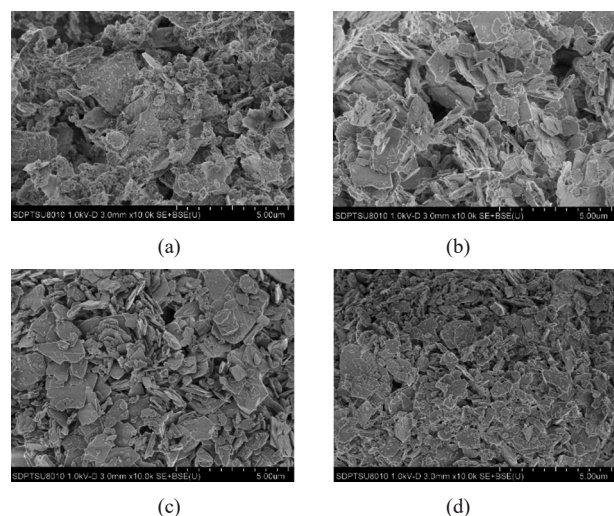
烟密度测试:采用烟密度测试仪按照GB/T8627-2007进行测试。

2 结果与讨论

2.1 超细HM粉体的表征

HM作为一种天然水合碱式碳酸镁无机粉体,是碳酸镁和MH等组分的结合体,随着环保要求的趋于严苛,基于天然矿物粉体的无机功能材料研究迫在眉睫,其微观形貌与最终片材的性能有显著相关性,基于此,通过SEM分别探究了高目数MH(GY-6000)和不同目数HM粉(HM-2000、HM-3000和HM-6000)的微观图片,结果见图1。如图1a可见,多次研磨后会导致MH的片层结构破坏,但是目数大为提升,整体分散较好,片层结构不明显;相比之下,不同目数的HM粉则呈现出较为明显的片层结构,表观边缘较为清晰,棱角分明,但是,低目数的水菱镁石粉(HM-2000)分散较不规则,颗粒大小不够均一,随着目数的提高和多次物理法研磨后, HM-3000片层结构愈发明显,且分散性有较大程度

的提升,整体颗粒状明显;当HM粉达到6 000目,其片层虽然遭受到一定的破坏,但仍然具有一定的片层结构,且在分散性方面有着进一步的提升,上述现象从图1b、图1c和图1d中均可以看出。由此可见, HM粉在微观结构上相比高目数MH有着更佳



a—超细MHGY-6000;b—HM-2000;
c—HM-3000;d—超细HM-6000
图1 各种目数无机粉体的SEM图

同时,分别对上述四种粉体进行相关物理性能的测试,具体测试结果见表2。对比GY-6000和不同目数的HM粉体, HM粉体在白度值上均有较为明显的优势,但是在吸油值方面存在一定的劣势;另一方面,随着粉体目数的提高, HM粉体在中位粒径(D_{50})、粗端粒径(D_{97})均有一定程度的下降,比表面积均有一定程度的上升,吸油值也有一定程度的上升,测试结果与图1所示的SEM图结果趋势一致。对比GY-6000和HM-6000粉体可见,两者在 D_{50} 相近,但是在 D_{97} 方面, GY-6000比HM-6000在粒径分布上可能更集中,分布更窄。此外,两者在比表面

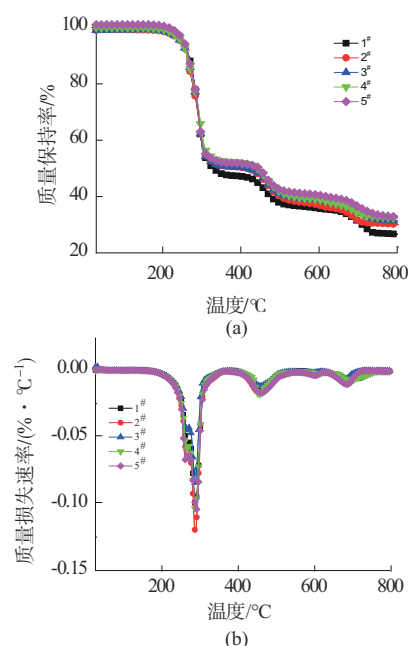
表2 各种目数无机粉体的性能

种类	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{97}/\mu\text{m}$	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	白度/度	吸油值/ [$\text{mL}\cdot(100\text{ g}^{-1})$]
GY-6000	1.91	5.29	18.55	92.0	38
HM-2000	4.11	17.75	9.16	96.0	54
HM-3000	3.64	16.73	10.18	96.1	58
HM-6000	1.98	15.15	15.32	95.2	60

积上也相近, HM-6000比GY-6000在白度值上更佳,但吸油值较高。综上,制备的超细HM粉有较小粒径和较高的比表面积,在白度方面有较大优势。

2.2 阻燃薄膜的热稳定性分析

通过TG分析对各PVC复合薄片试样的热性能进行了研究,具体结果如图2a和图2b所示,热失重5%、10%和50%所对应的温度($T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$)、最大分解温度(T_{max})以及在600, 800 °C下的质量残留量见表3。



a—PVC复合薄片的TG曲线;b—PVC复合薄片的DTG曲线
图2 PVC复合薄片的TG和DTG曲线

表3 PVC复合薄片的热分析测试结果

试样	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	600 °C残 炭量/%	800 °C残 炭量/%
1 [#]	259.5	271.0	381.5	292.7	35.50	26.56
2 [#]	251.0	265.0	431.0	294.0	37.83	29.65
3 [#]	253.0	265.7	431.5	294.5	38.50	31.77
4 [#]	250.0	266.5	436.6	294.7	39.50	31.93
5 [#]	247.5	263.5	434.5	296.5	38.90	32.12

从图2可知,当功能粉体添加到复合薄片,复合薄片的降解阶段主要分为三个阶段,第一个阶段主要发生在200 °C和350 °C之间,第二阶段主要发生在400 °C到500 °C之间,第三阶段主要发生在600 °C以后。具体地,未添加功能粉体进行替代部分钛白的情况下,功能薄膜从259.5 °C开始降解,在292.7 °C下降解速率达到极值,最终在600 °C和800 °C时残留质量为38.38%和29.24%。相比之下,添加了低目数HM-2000的粉体进行部分替代后,在

$T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$ 均有一定程度的下降,在 $T_{50\%}$ 和 $T_{\max}$ 均有一定程度的上升,尤其是 $T_{50\%}$ 上升了 13.0%,这可能是因为 HM 的添加导致其在中后段提升了热稳定性。此外,在 600 °C 和 800 °C 时残留质量与未添加 HM 粉体相差不大,这可能是因为低目数的 HM-2000 粉体分散性欠佳,导致最终残炭量提升不明显。随着添加粉体目数的增加,复合薄片的 $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ 和 $T_{\max}$ 均有一定程度的上升,尤其是 4# 的 $T_{50\%}$ 相比未添加 HM 的 1# 提升了 14.4%,最终在 600 °C 和 800 °C 时残留质量也有一定程度的提升(分别提升了 11.3% 和 20.2%),这可能是因为所添加到 HM 能够和锑白形成一定的协效作用, HM 作为碳酸镁和 MH 的复合物,其在热解过程中会产生大量 MgO, MgO 能够附着在燃烧前沿的炭层上,形成较为致密的阻隔层,不仅能辅助增强炭层抗热流冲击强度,还能促进成炭。此外,对比 5# 和 1#, 当采用高目数的 MH 替代部分锑白后, PVC 复合薄片的热稳定性也会有一定程度的提升,最终在 600 °C 和 800 °C 的残炭率也有较明显的上升,分别提升了 9.5% 和 20.9%,表明无机粉体粒径的下降和比表面积的增长有助于粉体在基体中的分散能够有效提升复合薄片的热稳定性。进一步对比 4# 和 5# 可以发现,当添加相同份数的高目数 MH (GY-6000) 后,复合薄片的 $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ 和 $T_{\max}$ 有一定程度的降低,在 600 °C 的残炭率也有一定程度的下降,但是在 800 °C 高温下的质量保留率相比 HM-6000 更佳,这可能是因为超细 MH 中 Mg 的含量超过了 HM 中 Mg 的含量,而在高温的热解产物 MgO 有利于促进炭层的力学强度和抗热流冲击性,并能促进成炭,形成一个正向的促进作用,进一步增强炭层的厚度和稳定性;从另一方面也能说明 HM 也能部分替代锑白,多种功能粉体的加入更能提升复合薄片的热稳定性和最终成炭性,在成本控制方面也颇具优势。

2.3 燃烧性能测试

同时,对 PVC 复合薄片的燃烧性能进行了测试,主要采用了 LOI 和烟密度测试仪进行相关实验,其测试结果见表 4。对比 1# 和 2# 试样,当用低目数 HM-2000 替代部分锑白时,其 LOI 值略有下降,但是,在烟密度方面,最大烟密度和烟密度等级均呈现出降低的状态,这可能是由于 HM 存在一定的抑烟性,对于复合薄片燃烧过程中产生的烟雾有一定

的抑制作用。进一步地,当添加 HM 粉体目数的增加, LOI 有一定程度上升,最大烟密度和烟密度等级均呈现出下降现象,这可能是因为高目数的 HM 能够在聚合物基体中有较好的分散性,对于聚合物基体的抑烟性能有较为明显的提升;进一步对比 4# 和 5# 试样可以发现,添加高目数的 MH 和 HM 对比, PVC 薄片的 LOI 值相差不大,最大烟密度和烟密度等级上均相差不大,该结果表明高目数的 HM 具有和高目数 MH 相近的性能,碳酸镁和 MH 复合物能够一定程度上替代 MH 粉体进行抑烟应用。此外,添加了 HM 对锑白进行部分替代后,复合薄片的硬度相近,无显著改变,随着 HM 目数的增加,对于 PVC 的拉伸强度影响也不大。

表 4 PVC 薄片的燃烧性能及物理性能

试样 编号	LOI/%	最大烟密度	烟密度等级	硬度(D)	拉伸强度/ MPa
1#	29.1	96.54	82.52	87.3	13.72
2#	28.1	94.04	78.96	86.7	13.08
3#	28.2	93.56	78.27	87.3	13.02
4#	28.4	92.96	76.42	88.2	12.80
5#	28.5	92.96	75.57	88.0	13.25

图 3 为各阻燃薄片燃烧后的残炭 SEM 图。对比图 3a 可以发现,未添加 HM 时,残炭表面存在着较为明显的孔洞,连续性不佳,表明炭层在燃烧过程中被多种热流、质流所冲破,难以形成有效的物理阻隔层,对于烟雾的释放也无法有效阻隔。当添加了低目数的 HM 进行部分替代后,表观残炭依旧较多孔洞,但相比之下,孔洞有所减小,成孔性能下降,对于物理阻隔的效果有一定程度的提升。当 HM 目数逐渐增加,最终残炭的致密性逐渐增强,连续性也较佳,采用高目数的 HM 部分替代锑白后,残炭的表面连续性达到最佳,表面孔洞基本消失,对于物理的阻隔效果有较为显著的增强,且表观较平滑,燃烧进程中的气流、质流、热流得到阻断。对比图 3d 和图 3e 可以发现,同样采用高目数的 MH 替代部分锑白后表层残炭也连续致密,研究结果表明高目数(超细)MH 和 HM 粉体对部分锑白进行替代时,可提升残炭表观的致密性和连续性,对于阻隔燃烧过程中产生的质流、热流和气流十分有效。通过对比上述结果可见,残炭的表观形貌与燃烧测试结果相类似,表明采用高目数(超细)粉体对锑白进行部分替代是有效的,超细化无机粉体能够充分利用其在粒径大小和比表面积等方面的优势改善其在聚

合物基体中的分散效果,对于凝聚相阻隔和气相阻燃有较明显的提升效果,也可一定程度降低成本。

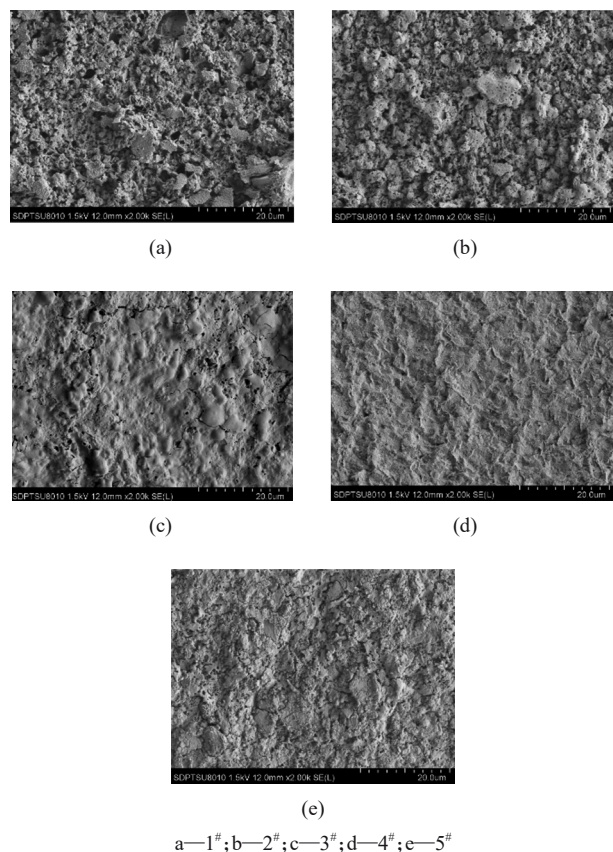


图3 燃烧测试后PVC残炭的表观SEM图

进一步,通过拉曼光谱来研究添加了不同份数高目数HM的PVC复合薄片燃烧之后残炭的有序化程度,具体Raman光谱结果如图4所示。一般地,在 1350 cm^{-1} 的D峰和在 1580 cm^{-1} 的G峰强度比值(I_D/I_G)可以用于表示残炭的晶化程度。未添加HM进行替代时,PVC残炭的 I_D/I_G 为1.14,当添加低目数的HM替代部分锑白后,残炭的 I_D/I_G 值为1.04,有一定程度的下降,表明晶化程度有一定程度的提升,随着高目数HM的添加,复合材料燃烧残炭的 I_D/I_G 进一步下降为0.96和0.65,表明随着高目数HM的增加替代,复合薄片残炭的晶化程度逐渐上升,对于物理固体阻隔有较为明显的提升效果,同时对比高目数的MH,高目数HM在改善炭层质量方面效果更佳。

综上,高目数HM的加入可以促进残炭晶化程度的提升,对于残炭的结构稳定性和抵抗热流的稳定性有促进作用,这与所添加的HM目数深刻关联,高目数对于最终残炭质量的提升效果更为明显。

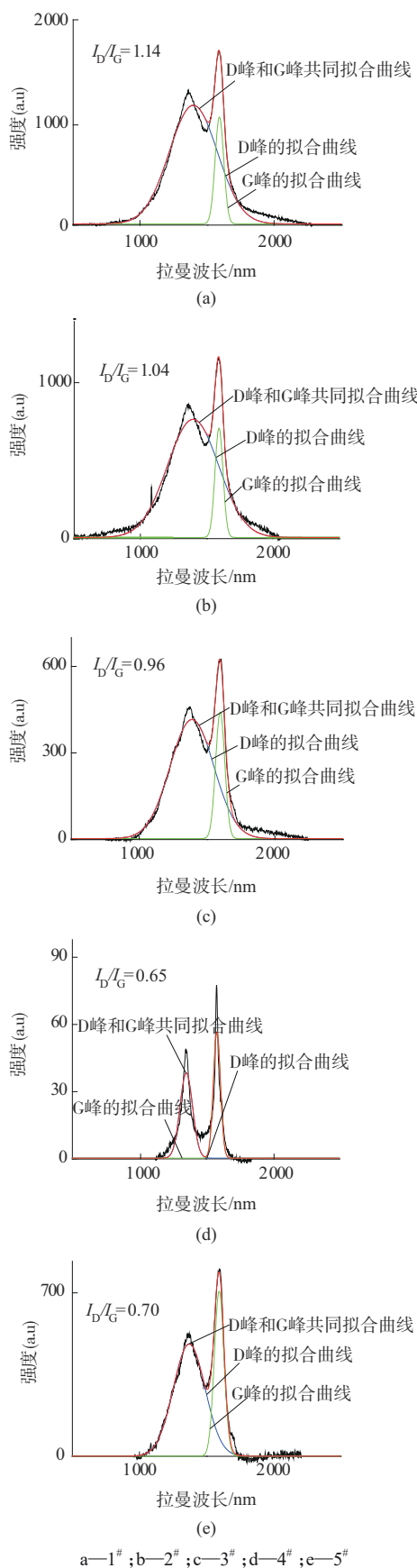


图4 各PVC复合薄片试样燃烧残炭的拉曼光谱

3 结论

(1) 制备的高目数HM在粒径控制和比表面积方面有明显优势,在部分替代锑白后,能够有效提升复合薄片在 $T_{50\%}$ 和 T_{max} 的热降解温度,对于600℃和800℃时均有较为显著的促进残炭效果。

(2) 制备的高目数HM替代部分锑白后有利于增强复合薄片的抑烟性能,使得复合薄片的最大烟密度和烟密度等级下降明显,残炭表现更为致密连续,残炭的晶化程度更高,对于物理阻隔效果有较为显著的提升效果。

(3) 制备的高目数HM可类似高目数MH部分替代锑白,其与锑白之间可能存在一定的协效阻燃抑烟效果,在高温分解的不燃性气体可以稀释气相中的燃烧分子碎片,在固相中产生的MgO能够附着在残炭表面抑制燃烧进一步发展,加之促进残炭质量的提升,能够起到抑制气流、质流和热流的传递,气相和固相效果协同阻燃,同时具有一定的“降本增效”作用。

参考文献

- [1] 王菁,陈蕾,李圣军,等.添加型阻燃剂的研究进展与发展趋势[J].合成纤维工业,2022,45:69-74.
Wang Jing, Chen Lei, Li Shengjun, et al. Research progress and development trend of additive flame retardants[J]. Synthetic Fiber Industry, 2022, 45: 69-74.
- [2] Nam Ki-ho, Jin Jeong-un, Lee Jaehyeok, et al. Highly efficient thermal oxidation and cross-linking reaction of catechol functionalized polyacrylonitrile copolymer composites for halogen-free flame retardant[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 184: DOI.10.1016/j.compositesb.2019.107687.
- [3] Zhu Yeling, Yu Zhengyang, Zhu Jiaying, et al. Developing flame-retardant lignocellulosic nanofibrils through reactive deep eutectic solvent treatment for thermal insulation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 445: DOI.10.1016/j.ccej.2022.136748.
- [4] Song Qingyi, Wu Hongjuan, Liu Tao, et al. Chitosan-regulated inorganic oxyacid salt flame retardants: preparation and application in PVC composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2021, 146: 1 629-1 639.
- [5] Meng Weihua, Dong Yanli, Li Jiahe, et al. Bio-based phytic acid and tannic acid chelate-mediated interfacial assembly of $Mg(OH)_2$ for simultaneously improved flame retardancy, smoke suppression and mechanical properties of PVC [J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 188: DOI.10.1016/j.compositesb.2020.107854.
- [6] 尹洪伟.水菱镁石的阻燃作用与机理及其无卤阻燃材料的研究[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2019.
Yi Hongwei. Study on the flame retardant effect and mechanism of bischofite and its halogen free flame retardant materials[D]. Harbin: Harbin University of Technology, 2019.
- [7] 何俊杰,程煜,张鑫,等.水菱镁石- $Mg(OH)_2$ 协同聚乙烯阻燃复合材料的性能与分解行为[J].复合材料学报,2017,34:2 674-2 680.
He Junjie, Cheng Yu, Zhang Xin, et al. Properties and decomposition behavior of bischofite $Mg(OH)_2$ synergistic flame retardant polyethylene composites[J]. Journal of Composite Materials, 2017, 34: 2 674-2 680.
- [8] Li Ping, Liu Chang, Xu Yingjun, et al. Novel and eco-friendly flame-retardant cotton fabrics with lignosulfonate and chitosan through LbL: Flame retardancy, smoke suppression and flame-retardant mechanism[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 181: DOI.10.1016/j.polymdegradstab.2020.109302.
- [9] Liu Lubin, Xu Yue, Xu Miaojun, et al. Economical and facile synthesis of a highly efficient flame retardant for simultaneous improvement of fire retardancy, smoke suppression and moisture resistance of epoxy resins[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 167: 422-433.
- [10] 丁丁,徐文总,闫弘毅.壳聚糖/ZIF-67杂化物的制备及其对环氧树脂阻燃抑烟性能的影响[J].中国塑料,2022,36:31-37.
Ding Ding, Xu Wenzong, Yan Hongyi. Preparation of chitosan/ZIF-67 hybrid and its effect on flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin[J]. China Plastics, 2022, 36: 31-37.
- [11] 胡红伟,李建喜.海泡石与硼酸锌二元阻燃体系对EVA复合材料的阻燃和抑烟性能的研究[J].塑料科技,2022,50:87-92.
Hu Hongwei, Li Jianxi. Study on flame retardant and smoke suppressing properties of sepiolite and zinc borate binary flame retardant system for EVA composites[J]. Plastic Technology, 2022, 50: 87-92.
- [12] 刘立华,栾震,陈梦玉,等.氢氧化铝阻燃剂的表面改性及在软质聚氯乙烯中的应用研究[J].首都师范大学学报,2019,40: 37-41.
Liu Lihua, Luan Zhen, Chen Mengyu, et al. Study on surface modification of aluminum hydroxide flame retardant and its application in soft PVC[J]. Journal of Capital Normal University, 2019, 40: 37-41.
- [13] 白仁斗,黄潇,唐菲,等.锡基氢氧化镁对软质PVC阻燃性能影响研究[J].云南化工,2021,48:46-48.
Bai Rendou, Huang Xiao, Tang Fei, et al. Effect of tin based magnesium hydroxide on flame retardancy of flexible PVC[J]. Yunnan Chemical Industry, 2021, 48: 46-48.
- [14] 徐建中,彭飞,焦运红,等.混合模板控制合成羟基锡酸锌包覆碳酸钙及其阻燃PVC研究[J].中国塑料,2011,25:80-85.
Xu Jianzhong, Peng Fei, Jiao Yunhong, et al. Mixed template controlled synthesis of zinc hydroxystannate coated calcium carbonate and its flame retardant PVC[J]. China Plastics, 2011, 25: 80-85.
- [15] 李建军,欧育湘.阻燃理论[M].北京:科学出版社,2013:1-225.
Li Jianjun, Ou Yuxiang. Flame retardant theory[M]. Beijing: Science Press, 2013: 1-225.