

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.01.026

不同酸根离子制备 MgO/TiO_2 对 PVC 膜性能的影响

张楠¹, 王刚², 苏晓峰³, 王冲², 杨小波², 李辉林⁴, 董栋栋¹

(1. 青海民族大学物理与电子信息工程学院, 西宁 810000; 2. 青海民族大学化学化工学院, 西宁 810000;

3. 青海盐湖镁业有限公司, 青海格尔木 816000; 4. 盐湖工业股份有限公司, 青海格尔木 816000)

摘要: 采用硫酸镁和氯化镁作为镁源与三氯化钛为钛源, 通过水热煅烧法制备氧化镁 (MgO) / 二氧化钛 (TiO_2) 复合材料, 探究不同酸根离子制备的复合材料性能及对聚氯乙烯 (PVC) 的影响。结果表明, 成功制备以硫酸镁为镁源的复合材料 (SMT) 和以氯化镁为镁源的复合材料 (CMT), SMT 为球状, CMT 为棒状; SMT 使得 PVC 膜的第一阶段热降解温度提高到 265°C , 热收缩率降低了 31%; CMT 则使热降解温度提高到 270°C , 热收缩率降低了 37%; 加入复合材料后两种 PVC 膜的力学性能略微下降; 经 360 h 紫外灯照射后, PVC/CMT 的拉伸强度上升幅度最大, 断裂伸长率下降幅度最小。综合来看, 氯化镁作为镁源制备的棒状复合材料对提高 PVC 性能有较好的效果。

关键词: 酸根离子; 复合材料; 热稳定性; 抗老化性能

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)01-0135-06

Effect of Preparation of MgO/TiO_2 Composite with Different Acid Ions on Properties of PVC

Zhang Nan¹, Wang Gang², Su Xiaofeng³, Wang Chong², Yang Xiaobo², Li Huilin⁴, Dong Dongdong¹

(1. School of Physics and Electronic Information Engineering, Qinghai Nationalities University, Xining 810000, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai Nationalities University, Xining 810000, China; 3. Qinghai Salt Lake Magnesium Industry Co. Ltd., Golmud 816000, China; 4. Qinghai Salt Lake Industry Co., Ltd., Golmud 816000, China)

Abstract: With magnesium sulfate and magnesium chloride as the magnesium source and TiCl_3 as the titanium source, MgO/TiO_2 composites were prepared by hydrothermal calcination, and the performance of composites prepared by different acid ions and their influences on polyvinyl chloride (PVC) were explored. The results showed that two composite, SMT with magnesium sulfate as source and CMT with magnesium chloride as source, were successfully prepared, and SMT was spherical and CMT was rod-shaped. SMT increased the first stage thermal degradation temperature of PVC film to 265°C and reduced the thermal shrinkage rate by 31%. CMT increased the thermal degradation temperature to 270°C and reduced the thermal shrinkage rate by 37%. The mechanical properties of the two kinds of PVC films decreased slightly after the addition of composites. After being irradiated by 360 h ultraviolet lamp radiation, the tensile strength of PVC/CMT increased the most and the elongation at break decreased the least. In general, the rod-shaped composite prepared by magnesium chloride as a magnesium source has a good effect on improving the performance of PVC.

Keywords: acid radical ion; composite; thermal stability; anti-aging performance

聚氯乙烯 (PVC) 自 20 世纪 30 年代被实现工业化生产以来, 以良好的物理力学性能、介电性能、阻燃性能、耐溶剂性能及较低廉的价格等优势在各个领域广泛应用^[1]。然而 PVC 作为高分子材料, 很容易在光和热、氧等作用下产生降解老化导致其制

品颜色泛黄, 变脆变硬, 物理性能大幅降低^[2]。经过紫外线辐射或在 120°C 左右 PVC 会迅速分解释放 HCl 气体而降解老化。因此在实际应用中经常添加热稳定剂和光稳定剂来减缓 PVC 塑料制品的老化速度, 延长其使用寿命^[2]。同时在像青海、西藏等高

基金项目: 青海省科技厅“科技成果转化专项”(2017-GX-106)

通信作者: 王刚, 教授, 主要研究方向为盐湖化工 E-mail: Wanggang5208@163.com

收稿日期: 2020-11-10

引用格式: 张楠, 王刚, 苏晓峰, 等. 不同酸根离子制备 MgO/TiO_2 对 PVC 膜性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(1):135-140.

Zhang Nan, Wang Gang, Su Xiaofeng, et al. Effect of preparation of MgO/TiO_2 composite with different acid ions on properties of PVC [J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1):135-140.

海拔地区使用PVC材料时,面临着紫外强度大、日照时间长、昼夜温差大等恶劣的气候环境。在紫外光线长时间的辐射和恶劣的使用环境及空气、应力、热量等因素下,PVC材料更易老化,影响其性能。因此急需提高PVC材料的热稳定性能、抗老化性能及其产品质量,研究开发具有功能性的PVC材料,使其适应强紫外辐射、昼夜温差大的使用环境^[3]。氧化镁(MgO)、二氧化钛(TiO₂)是良好的耐高温^[4]和紫外屏蔽剂^[3]。目前针对二者的不同领域研究实验较多,不同的制备方法对MgO和TiO₂的性能有一定的影响。张近等^[5]采用氯化镁(MgCl₂)为镁源,尿素为沉淀剂,制备了分散性良好的球形纳米MgO; Bai Z Q等^[6]则制备了棒状MgO吸附刚果红水溶液; S. Eiden-Assmann^[7]设计了一合成工艺形成了单分散球形TiO₂; E. Cynthia等^[8]使用异丙醇钛进行气相沉积反应制备TiO₂薄膜,当使用甲醇作为溶剂时,形成针状形貌TiO₂。但是当前研究的课题多数从不同的制备方法、制备条件、原料等方面研究两种氧化物的各项性能,而利用不同酸根离子的镁源和钛源混合制备MgO/TiO₂复合材料并应用于PVC中的实验有待考证。

笔者以硫酸镁(MgSO₄)和MgCl₂作为不同酸根离子镁源,三氯化钛(TiCl₃)为钛源,通过混合水热煅烧法制备MgO/TiO₂复合材料并探究其对PVC性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

MgSO₄, MgCl₂, 氢氧化钠(NaOH), TiCl₃, 纳米TiO₂(金红石相和锐钛矿相), 环己酮: 均为分析纯, 天津市凯通化学试剂有限公司;

纳米氢氧化镁[Mg(OH)₂]: 分析纯, 北京德科岛金有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 天津市武清区大良镇工业园;

PVC粉体: 工业级, 青海盐湖股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

鼓风干燥箱: KH-55AS型, 上海百典仪器设备有限公司;

超声波清洗仪: 汇尔AS-3120型, 青海信诺恒电子科技有限公司;

台式高速离心机: TG16G型, 天津广丰科技有限公司;

真空干燥箱: 泰斯特DZ-3AII型, 青海信诺恒

电子科技有限公司;

箱式电阻炉: SXZ-10-12A型, 上海沪粤明科学仪器有限公司;

X射线衍射(XRD)仪: VItimaIV型, 日本理学株式会社;

扫描电子显微镜(SEM): Sigma 500型, 带EDS附件, 德国卡尔蔡司公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪: 赛默飞K-alpha 250Xi型, 上海禹重实业有限公司;

光化学反应仪: YM-GHX-V型, 上海豫明仪器有限公司;

紫外可见分光光度计: Cary 60型, 安捷伦科技(中国)有限公司;

紫外可见近红外分光光度计: 漫反射UV-3600Plus型, 东莞市航程电子科技有限公司;

热重(TG)分析仪: ZRY-2P型, 上海精科实业有限公司;

热缩实验仪: RSY-R2型, 上海众路实业有限公司;

智能电子拉伸试验机: XLM型, 济南兰光机电技术有限公司;

紫外线消毒灯: 40W, 广东雪莱特光电科技股份有限公司。

1.3 样品制备

(1) MgO/TiO₂复合材料样品制备。

称取10 g NaOH固体制备2.5 mol/L NaOH溶液100 mL备用, 称取61.625 g MgSO₄和23.8 g MgCl₂固体分别溶于100 mL的去离子水中制成2.5 mol/L的镁源备用。将5 mL TiCl₃溶液和15 mL去离子水混合, 使用集热式磁力搅拌器搅拌10 min。将NaOH、镁源、钛源按3:2:2的容量比共70 mL加入到100 mL高压反应釜聚四氟乙烯内衬中, 放入干燥箱中180℃水热反应20 h, 待冷却至室温后取出, 在离心机中以7000 r/min离心7 min, 取出沉淀, 水洗三次, 醇洗三次, 放入真空干燥箱中110℃干燥12 h, 研磨后放入马弗炉中以5℃/min升至450℃煅烧4 h取出, 制成样品。其中以MgSO₄和MgCl₂为镁源的样品分别命名为SMT和CMT。

(2) MgO的制备。

称取50 g纳米Mg(OH)₂固体置于马弗炉中以5℃/min升至450℃煅烧4 h, 制得MgO固体备用。

(3) PVC/SMT, PVC/CMT薄膜制备。

量取 10 mL 环己酮置于烧杯中磁力搅拌,称取 1 g PVC 粉末与 0.03 g 的 TiO₂ 混合后,在磁力搅拌下充分溶解于环己酮中,继续搅拌 30 min,得到的悬浮液超声处理 10 min,之后用药匙在干净的玻璃板上刮膜,空气中静置 48 h,成膜后取下得到掺杂了 TiO₂ 的 1[#] 薄膜 PVC/TiO₂,以同样方法制备掺杂 MgO 的 2[#] 薄膜,掺杂 SMT 的 3[#] 薄膜,掺杂 CMT 的 4[#] 薄膜,纯 PVC 膜制备方法除不添加粒子外同上,标记 0[#] 薄膜。

1.4 性能测试与结构表征

XRD 分析:Cu 靶辐射,管电压 40 kV,电流 30 mA,波长 0.154 nm,扫描范围 14°~80°。

SEM 分析:放大倍数 2000 倍,工作电压 1.0 kV,工作距离 6.4 mm;

EDS 分析:放大倍数 2000 倍,加速电压 15.0 kV,工作距离 12 mm;

TG 分析:称取薄膜样品 10 mg,将其放置在氮气环境下,以 10℃/min 的速率升温到 300℃,恒温 10 min 后,以 20℃/min 的速率升温到 550℃,持续 15 min,再改为空气环境,以 20℃/min 的速率升温到 650℃,恒温 10 min。

拉伸性能采用智能电子拉伸试验机按 GB/T 1040.3-2006 测试,试样有效尺寸为 30 mm×100 mm,拉伸速率 200 mm/min,每组实验测试 5 次取平均值。

热收缩率使用热收缩试验仪按照 GB/T 3632-1999 测试,试样尺寸不超过 20 mm×20 mm,每组试样测试 5 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 MgO/TiO₂ 复合材料的形貌与结构分析

图 1 为 MgO/TiO₂ 复合材料的 XRD 谱图。由图 1 可以看出, SMT 的衍射峰在 25.354°, 37.784°, 48.076° 和 53.921° 处出现对应于锐钛矿型 TiO₂ 谱图的 (101), (004), (200) 和 (105) 晶面。CMT 的衍射峰在 27.443°, 41.251° 和 54.355° 处出现对应金红石型 TiO₂ 谱图的 (110), (111) 和 (211) 晶面。两种镁源制备的复合材料均在衍射角 36.946°, 62.304° 和 74.677° 处出现了 MgO 的特征峰,说明材料中含有 MgO。两种镁源和钛源混合均成功制备了 MgO/TiO₂ 复合材料,且 SMT 中的 TiO₂ 为锐钛矿型, CMT 中的 TiO₂ 为金红石型。出现两种相的 TiO₂ 的原因在于 TiCl₃ 为钛源时,通过水热煅烧法制备的 TiO₂ 主要是以金红石和锐钛矿相混晶的金红石相。

这是因为 Ti³⁺ 会分两步水解,氧化后发生脱水反应形成 H₂Ti₂O₅(锐钛矿相的前驱体)。CMT 中过量 Cl⁻ 的存在会导致全部的 H₂Ti₂O₅ 再次发生脱水反应形成 H₂Ti₄O₉(金红石相前驱体)^[9]。但是 SMT 中的 SO₄²⁻ 则不同, SO₄²⁻ 能与水解反应产生的 TiOH³⁺ 形成桥式结构,限制这些水解产物成核后的取向,进而形成锐钛矿相 TiO₂^[10]。所以 SMT 和 CMT 两种复合材料中的 TiO₂ 分别为锐钛矿型和金红石型。

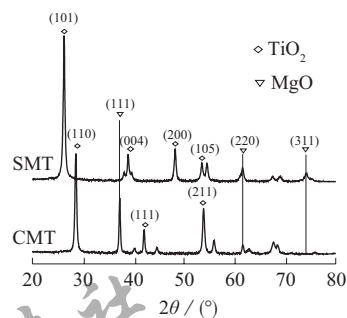
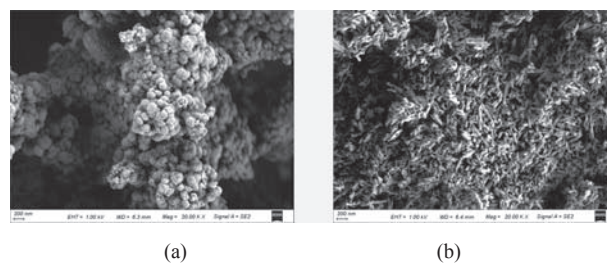


图1 MgO/TiO₂ 复合材料的 XRD 图

图 2 为 MgO/TiO₂ 复合材料的 SEM 照片。由图 2 可以看出 SMT 为球状,直径约在 200 nm,表面凹凸不平;而 CMT 为棒状,长度约为 200 nm,直径约为 50 nm,棒状均匀,表面光滑洁净。复合材料中的 TiO₂ 在 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 的作用下,会呈现出球状和棒状形貌是因为二者的相分别为锐钛矿型和金红石型,而以镁源、钛源混合共同制备,其中一种材料的晶核生长会影响另一种材料。CMT 前驱体中的 Cl⁻ 使 TiO₂ 呈金红石相,金红石相是由 TiO₆ 八面体以共边生长的方式在 [001] 方向形成链状结构,水热使它会倾向于沿着 [001] 轴快速生长,最终形成棒状结构^[9]。而 Cl⁻ 同时会使溶液生成一种杂合离子 [Mg_x(OH)_yH₂O_z]^{2x-y} 来改变溶液的 pH 值, pH 值的改变和溶液中离子间相互作用形成了棒状的碱式 MgCl₂ 晶体,后与 OH⁻ 反应时形成棒状的 Mg(OH)₂^[11]。且经过煅烧,一定条件下 Mg(OH)₂ 分解时 MgO 共晶格成核,保持 Mg(OH)₂ 的晶格结构。



a—SMT; b—CMT

图2 MgO/TiO₂ 复合材料的 SEM 照片

SMT的前驱体中无Cl, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 正常形成六方片状,但由于锐钛矿相形成球状 TiO_2 的原因导致球状SMT的形成。因此SMT呈球状,CMT呈棒状。

表1和表2为 MgO/TiO_2 复合材料的EDS分析结果。由表1和表2可以看出,两种镁源制备的复合材料中均含有Mg, Ti, O元素,但Mg原子质量分数较少,仅为10.97%和3.13%。S元素(9.10%)均来自 MgSO_4 ,验证了XRD中所述, SO_4^{2-} 参与反应形成的锐钛矿型 TiO_2 ,无Cl元素可证明在制备过程中, MgCl_2 均与NaOH发生反应,并在洗涤过程中洗掉了反应后的产物,成功制备了 MgO/TiO_2 复合材料。

表1 SMT的EDS分析结果

元素	质量分数/%
O	65.46
S	9.10
Mg	10.97
C	11.08
Zr	0.88
Ti	1.01
Na	1.49

表2 CMT的EDS元素分布

元素	质量分数/%
Ti	30.04
O	59.10
Sr	0.98
C	6.75
Mg	3.13

图3为 MgO/TiO_2 复合材料的XPS谱图。由图3可以看出,在SMT和CMT中均可看到C1s, Ti2p, O1s和Mg2p。C1s和O1s区域的结合能为284.7 eV和529.92 eV, Ti2p_{3/2}和Ti_{2p}_{1/2}的峰位在458.6 eV和464.8 eV^[12]。Mg2p_{1/2}和Mg2p_{3/2}的结合能分别对应于54 eV和44 eV,它们之间的结合能距离约为10 eV,说明Mg的化学态中以 Mg^{2+} 存在。

2.2 MgO/TiO_2 复合材料对PVC材料的影响

(1) 热稳定性。

图4为添加 MgO/TiO_2 复合材料的PVC膜的TG曲线。200℃以下的质量损失归因于溶剂与水的蒸发,通常情况下,PVC的主要两个分解温度范围为240~340℃和高于400℃^[13]。第一阶段降解与脱掉HCl形成双键有关^[14],第二阶段分解通常归因于多烯烃结构的开裂和热降解^[15]。SMT和CMT对于PVC膜的热稳定性影响高于单独添加 TiO_2 和 MgO 。纯PVC第一阶段分解温度为247℃,将

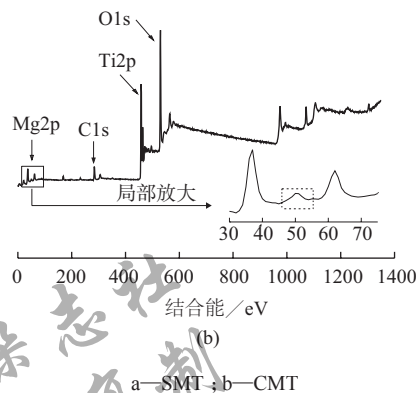
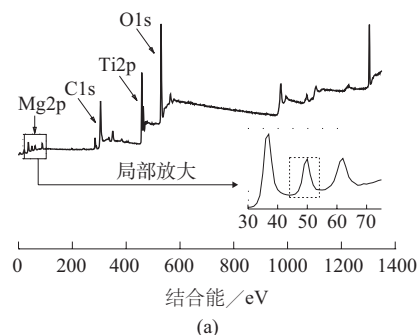


图3 MgO/TiO_2 复合材料的XPS谱图

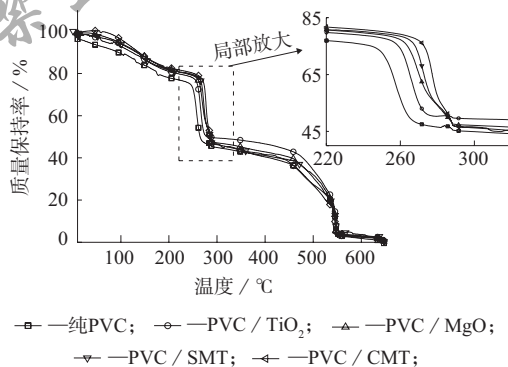


图4 PVC薄膜的TG曲线

3%的SMT或CMT负载到PVC膜中时,PVC的初始分解温度从247℃增加到了265℃(SMT)和270℃(CMT)。结果表明,复合材料中 MgO 和 TiO_2 的存在与PVC链的分子间相互作用导致PVC的热稳定性能提高。此现象机理与硬脂酸钙提高PVC热稳定性能类似,虽然氧化物的稳定性不会在热解过程中形成自由基,但会与脱氯过程中产生的HCl发生反应,使脱氯效率降低^[16],进而提高PVC材料的热稳定性。而SMT相比于CMT对PVC膜的热稳定性影响低,其原因在于两种复合材料中的 TiO_2 相性不同,理论上讲,在500℃之后锐钛矿将会发生向金红石的相变^[17],因此,CMT对于PVC膜的热

稳定性能提升得更多。

表 3 为不同薄膜样品的热收缩率。由表 3 可知,与纯 PVC 薄膜相比,添加 TiO₂ 时热收缩率变化不大,添加 MgO 时下降了 21%,而添加 MgO/TiO₂ 复合材料时热收缩率下降程度更大,加入 SMT 和 CMT 时分别下降了约 31% 和 37%。由此可看出,SMT 和 CMT 加入到 PVC 材料中均可更好地提高其热稳定性,且 CMT 的效果较优于 SMT,此结果与 TG 分析结果一致。

表 3 不同薄膜样品的热收缩率 %

试样号	材料	热收缩率 %
0 [#]	PVC	13.2
1 [#]	PVC/TiO ₂	12.5
2 [#]	PVC/MgO	10.4
3 [#]	PVC/SMT	9.0
4 [#]	PVC/CMT	8.2

(2) 力学性能。

表 4 为不同薄膜样品的力学性能。由表 4 可以看出,各材料加入到 PVC 材料时均使其力学性能略微下降,此现象是因为无机粒子填充到有机材料中相容性较差导致的。但与 1[#] 样和 2[#] 样相比,3[#],4[#] 样的力学性能下降相对较少。3[#] 样的拉伸强度为 11.30 MPa,断裂伸长率为 77.14%;4[#] 样的拉伸强度为 10.65 MPa,断裂伸长率为 87.56%。此现象可能是由于 3[#] 样填充的 SMT 为球状,表面粗糙;而 4[#] 样填充的 CMT 为棒状,表面光滑洁净,且 CMT 与 SMT 相比粒径较小,导致表面能较低,棒状材料能更好地分散到材料中,使其与有机材料的相容性较好,可以更好地限制 PVC 的链段运动,相比于球状的 SMT 对 PVC 材料的断裂伸长率影响较小。

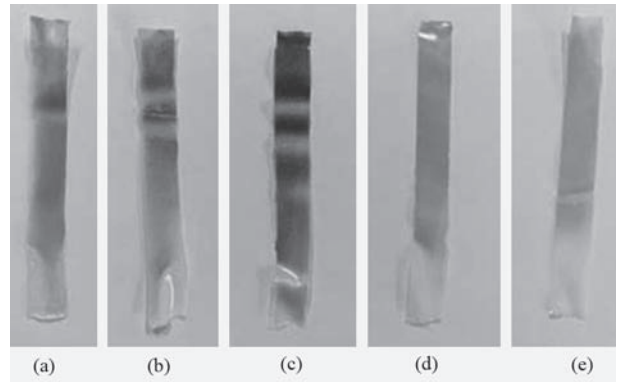
表 4 不同薄膜样品的力学性能

试样号	材料	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%
0 [#]	PVC	12.48	94.02
1 [#]	PVC/TiO ₂	10.51	47.98
2 [#]	PVC/MgO	11.84	66.74
3 [#]	PVC/SMT	11.30	77.14
4 [#]	PVC/CMT	10.65	87.56

(3) 抗紫外性能。

图 5 为不同薄膜样品经 360 h 紫外照射后的照片。由图 5 可以看出,各样品老化程度不同,1[#] 样与 0[#] 样老化程度类似,2[#] 样较其它样品老化严重,3[#],4[#] 样老化程度较轻,且 4[#] 样老化程度最低,只是轻微黄化。原因在于 3[#],4[#] 样中不止有 TiO₂ 粒子还有 MgO 粒子,CMT 适用于 PVC 材料提高抗老化性能。

经 360 h 老化后,再对其力学性能进行测试,表 5 为老化后不同薄膜样品的力学性能。对比表 4 和



a—0[#]; b—1[#]; c—2[#]; d—3[#]; e—4[#]

图 5 MgO/TiO₂ 复合材料对 PVC 材料抗老化性能的影响

表 5 不同薄膜样品经 360 h 紫外照射后的力学性能

试样号	材料	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%
0 [#]	PVC	10.03	1.43
1 [#]	PVC/TiO ₂	24.54	2.05
2 [#]	PVC/MgO	13.84	2.23
3 [#]	PVC/SMT	28.31	2.03
4 [#]	PVC/CMT	36.09	16.95

表 5 可以看出,老化后各 PVC 复合材料的拉伸强度均有提升,但断裂伸长率明显下降。3[#] 样的拉伸强度为 28.31 MPa,较老化前上升了 60.08%;断裂伸长率为 2.03%,较老化前下降了 97.36%;4[#] 样的拉伸强度为 36.09 MPa,较老化前上升了 70.49%;断裂伸长率为 16.95%,较老化前下降了 80.64%。这可能是受加入复合材料的影响,大量具有高抗紫外衰老性的无机纳米颗粒 TiO₂ 直接起到抗老化的作用,当部分紫外线透过 TiO₂ 使 PVC 材料发生光致脱 HCl 反应时,与部分 MgO 粒子反应形成 MgCl₂ 和 H₂O,即使表面的水分子容易蒸发,但 PVC 材料内部的 H₂O 和 MgO 可以起到隔绝空气的作用。无氧气的进入使得 PVC 材料在光降解过程中不易产生第二阶段光致氧化反应,仅产生自交联反应。适当的交联可提高聚合物的强度,但如果交联程度过大,会使其脆性加大^[18]。

3 结论

(1) 利用 MgSO₄ 和 MgCl₂ 作为镁源, TiCl₃ 为钛源,通过混合水热煅烧法成功合成了 MgO/TiO₂ 复合材料。

(2) 由于 SO₄²⁻ 存在,导致 SMT 中的 TiO₂ 为锐钛矿相,相貌呈球状,表面凹凸不平; Cl⁻ 使 CMT 的 TiO₂ 为金红石相,呈棒状,长度均匀,表面光滑洁净。

(3) 两种酸根离子制备的无机复合材料添加到 PVC 材料中均会使热稳定性能提升,力学性能略

微下降。其中 MgCl_2 作为镁源制备的含金红石相 TiO_2 的 CMT 更适合添加到 PVC 材料中提高其抗老化性能。

参考文献

- [1] 刘忠科,雍奎刚,武文,等. PVC塑料的性能与应用研究进展[J]. 塑料科技,2014,42(5):128-131.
- Liu Zhongke, Yong Kuigang, Wu Wen, et al. The performance and application research progress of PVC plastic[J]. Plastics Technology, 2014, 42(5):128-131.
- [2] 宋海硕,魏涛,慈书亭,等. 聚氯乙烯材料老化性能研究进展[J]. 塑料工业,2015,43(9):1-4,27.
- Song Haishuo, Wei Tao, Ci Shuting, et al. Research progress on the aging properties of polyvinyl chloride materials[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(9):1-4, 27.
- [3] 马学艳. 高原抗紫外 PVC 材料的开发研究[D]. 西宁:青海大学, 2017.
- Ma Xueyan. Development and research of plateau UV resistant PVC materials[D]. Xining: Qinghai University, 2017.
- [4] 闫西瑞. 纳米八面体氧化镁的制备及其应用研究[D]. 石河子:石河子大学,2020.
- Yan Xirui. Preparation and application of nano-octahedral magnesium oxide[D]. Shihezi: Shihezi University, 2020.
- [5] 张近,王志奎,任跃辉,等. 纳米氧化镁的合成[J]. 陕西师范大学学报:自然科学版,1999(1):3-5.
- Zhang Jin, Wang Zhikui, Ren Yuehui, et al. Synthesis of nano-magnesium oxide[J]. Journal of Shaanxi Normal University: Natural Science Edition, 1999(1):3-5.
- [6] Bai Z Q, Zheng Y J, Zhang Z P. One-pot synthesis of highly efficient MgO for the removal of Congo red in aqueous solution[J]. Journal of Materials Chemistry A: 2017, 5(14):6 630-6 637.
- [7] Eiden-Assmann S, Widoniak J, Maret G. Synthesis and characterization of porous and nonporous monodisperse colloidal TiO_2 particles[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(1):6-11.
- [8] Cynthia E, Sankar G, Parkin I P. The effect of solvent on the phase of titanium dioxide deposited by aerosol-assisted CVD[J]. Chemical Vapor Deposition, 2012, 18(4-6):126-132.
- [9] 陆祥坤. 水热法制备纳米二氧化钛的形貌调控及其光催化性能研究[D]. 长春:吉林大学,2019.
- Lu Xiangkun. Morphology control and photocatalytic performance of nanometer titanium dioxide prepared by hydrothermal method[D]. Changchun: Jilin University, 2019.
- [10] 张青红,高濂,郭景坤. 四氯化钛水解法制备二氧化钛纳米晶的影响因素[J]. 无机材料学报,2000(6):992-998.
- Zhang Qinghong, Gao Lian, Guo Jingkun. Factors affecting the preparation of titanium dioxide nanocrystals by hydrolysis of titanium tetrachloride[J]. Journal of Inorganic Materials, 2000(6):992-998.
- [11] 李振兴,陈建铭,宋云华. 棒状氢氧化镁的合成[J]. 无机化学学报,2010,26(1):8-12.
- Li Zhenxing, Chen Jianming, Song Yunhua. Synthesis of rod-shaped magnesium hydroxide[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(1):8-12.
- [12] 佳楠,蒋大勇,田春光,等. 包埋 Pt 纳米粒子对金属-半导体-金属结构 ZnO 紫外光电探测器性能的影响[J]. 物理学报, 2015, 64(6):372-376.
- Jia Nan, Jiang Dayong, Tian Chunguang, et al. The effect of embedding Pt nanoparticles on the performance of metal-semiconductor-metal structure ZnO UV photodetectors[J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(6):372-376.
- [13] López A, de Marco I, Caballero B M, et al. Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes[J]. Fuel Process Technol, 2011, 92(2):253-260.
- [14] Jordan K J, Suib S L, Koberstein J T. Determination of the degradation mechanism from the kinetic parameters of dehydrochlorinated poly(vinyl chloride) decomposition[J]. J Phys Chem B, 2001, 105(16):3 174-3 181.
- [15] Liu S T, Zhang P P, Yan K K, et al. Sb-intercalated layered double hydroxides-poly(vinyl chloride) composite materials: preparation, characterization, and thermal stability[J]. J Appl Polym Sci, 2015. doi:10.1002/app.42524.
- [16] 徐宏德. 硬脂酸钙在聚合物中的应用[J]. 石化技术与应用, 2013, 31(4):337-341.
- Xu Hongde. The application of calcium stearate in polymers[J]. Petrochemical Technology and Application, 2013, 31(4):337-341.
- [17] 刘河洲,陈鸿雁,吴人洁. 纳米 TiO_2 的热分析及晶化动力学[J]. 中国有色金属学报,2001(s1):190-193.
- Liu Hezhou, Chen Hongyan, Wu Renjie. Thermal analysis and crystallization kinetics of nano- TiO_2 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001(s1):190-193.
- [18] 聂积,吉玉碧,徐国敏,等. 交联软质 PVC 的制备及表征[J]. 塑料工业,2009,37(12):48-51.
- Nie Ji, Ji Yubi, Xu Guomin, et al. Preparation and characterization of cross-linked flexible PVC[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(12):48-51.
- [19] 廖霜,刘婷,韩雷,等. 氢氧化镁阻燃剂的制备及改性方法的研究进展[J]. 广东化工,2018,45(16):133-135.
- Liao Shuang, Liu Ting, Han Lei, et al. Research progress in the preparation and modification of magnesium hydroxide flame retardants[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(16):133-135.