

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.11.022

氢氧化镁@GNP复合阻燃剂的制备及其阻燃性能

王琦¹, 阿旺卓玛¹, 丁学宁², 韩志东^{1,3}

(1. 哈尔滨理工大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150040; 2. 大连环球矿产股份有限公司, 辽宁大连 116600;

3. 哈尔滨理工大学电介质工程国家重点实验室培育基地, 哈尔滨 150080)

摘要: 氢氧化镁(MH)因无卤无毒环境友好的特点广泛用于聚烯烃(PO)线缆材料的阻燃,而随着电线电缆性能的不不断提升使MH的应用面临更多的挑战。为实现绿色可控制备MH阻燃剂,以轻烧镁和石墨烯微片(GNP)为原料,采用水化法制备MH和MH@GNP纳米复合阻燃剂。利用正交试验设计优化,在球磨时间6 h、水热反应温度110 °C和水热反应时间2 h的条件下获得了MH以及MH@GNP,形成了粒径尺寸在200 nm左右的片状MH包覆二维GNP的结构。在阻燃剂质量分数为50%的条件下,与商业MH阻燃剂产品(CMH)相比较发现,所制备的MH具有较好地抑制燃烧和降低热释放的作用,而且MH@GNP能够使无卤阻燃PO复合材料的极限氧指数达到28.2%,垂直燃烧等级达到UL94 V-1级,相较纯PO材料,PO/MH@GNP的热释放速率峰值下降55%、总热释放量下降54%。研究结果揭示了以轻烧镁作为原料的水化合成方法是一种高效无污染无副产物的绿色制备技术,能够可控制备具有一定形貌和粒度的MH阻燃剂,获得粒径为200 nm的MH薄片,同时,与二维GNP相结合,能够可控制备具有包覆结构的MH@GNP纳米复合阻燃剂,实现了阻燃性能的显著提升。

关键词: 氢氧化镁;轻烧镁;石墨烯微片;聚烯烃;阻燃性能

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)11-0136-07

Preparation of Magnesium Hydroxide/Graphene Nano-Compound and its Flame Retardant Properties

Wang Qi¹, Zhuoma A-wang¹, Ding Xuening², Han Zhidong^{1,3}

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China;

2. Dalian Huanqiu Minerals Co., Ltd., Dalian 116600, China; 3. Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract : Magnesium hydroxide (MH) is widely used as a flame retardant for polyolefin (PO) cable compounds due to its halogen-free, non-toxic, and environmentally friendly properties. With the continuous improvement of wire and cable performances, the applications of MH face more challenges. To achieve controllable preparation of MH flame retardants, caustic calcined magnesite and graphene nanoplatelet (GNP) were adopted to prepare MH and MH@GNP nanosized flame retardants by hydration method. The process was optimized by orthogonal design, then MH and MH@GNP were obtained at a ball milling time of 6 h, a hydrothermal temperature of 110 °C, and a reaction time of 2 h. MH@GNP is proved to form with coated structure of sheet-like MH around 200 nm on two-dimensional GNP nanoplatelet. Compared with commercial MH product (CMH), the prepared MH shows enhanced effects on inhibiting combustion and reducing heat release at the same amount of 50 wt% flame retardant. Furthermore, halogen-free flame-retardant PO composite with MH@GNP has the remarkable limiting oxygen index of 28.2% and V-1 rating of UL 94. Compared with PO, PO/MH@GNP presents the peak heat release rate decreases by 55% and the total heat release decreases by 54%. Accordingly, an efficient and green preparation technology with the pollution free and by-products free characteristics is proposed by using caustic calcined magnesite as the raw material to prepare MH through hydration, which can be applied to modulate the morphology and particle size of MH and obtain the MH flake with a particle size of 200 nm. Meanwhile, combined with two-dimensional GNP, the technology can be used to prepare structured MH@GNP nanocomposite flame retardant that shows significant advantage of flame retardancy.

Keywords : magnesium hydroxide ; caustic calcined magnesite ; graphene nanoplatelet ; polyolefin ; flame retardant property

基金项目: 黑龙江省自然科学基金重点资助项目(ZD2020E007)

通信作者: 韩志东, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为阻燃材料与功能复合材料

收稿日期: 2023-10-12

引用格式: 王琦, 阿旺卓玛, 丁学宁, 等. 氢氧化镁@GNP复合阻燃剂的制备及其阻燃性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(11): 136-142.

Wang Qi, Zhuoma A-wang, Ding Xuening, et al. Preparation of magnesium hydroxide/graphene nano-compound and its flame retardant properties[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(11): 136-142.

随着我国塑料工业的快速发展,对材料的阻燃要求越来越高,火安全 and 环境友好阻燃剂的需求量也与日俱增。其中,氢氧化镁(MH)阻燃剂因其具有无卤、抑烟和无毒等特性得到了广泛关注^[1-3]。从阻燃角度出发,粒度尺寸小于1 μm ,且形貌结构为六角片状的MH阻燃剂具有较好的阻燃性能^[4-6],因此,寻找高效、结构粒度可控且节能环保的MH合成路线具有十分重要的意义。

目前,合成MH的方法多种多样,包括溶剂热法、沉淀法、电化学法等^[7]。溶剂热法可以控制晶体的尺寸和形貌,但需要较长时间或者较高的温度,且反应使用的大量有机溶剂和产生的副产物会对环境产生一定污染^[8]。沉淀法适合大规模生产但所制备的MH极易团聚、结块、粒度分布不均匀,若要控制产物的形貌则需要提供比较严格的反应条件^[9]。电化学方法为创造不同形态和电磁特性的MH提供了可能,目前生产成本相对较高^[10]。

轻烧镁水化法,是利用活性氧化镁与水反应直接生成MH,反应耗能低、操作便利、没有副产物的产生、过程绿色环保,是研究价值较高的工艺^[11-15]。原料所采用的活性氧化镁是由天然菱镁矿煅烧所得,来源广、价格低,具有很高的经济性,适合大规模生产。姚东野等^[16]以轻烧氧化镁为原料,在搅拌速率900 r/min、温度90 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间8 h的条件下,采用水化法制备MH干粉,MH的转化率为81%。Tang等^[17]采用氧化镁在液-固(两相)和三相反应体系中制备MH,发现剥落过程是提高水化率的原因,但其产物形状不规则,有一定的团聚现象。相较于其他方法,采用氧化镁水化制备MH具有成本低、过程可控、绿色环保的优势,但也仍存在转化率不高、形貌难以控制等缺点,解决这些问题仍然是一项挑战。

改善MH的阻燃性能一直是阻燃应用领域关注的问题。近年来,二维层状结构的石墨烯微片(GNP)作为阻燃材料被广泛探索^[18-24]。Guo等^[25]采用MH和GNP协同提高聚丙烯的阻燃性,复合材料的极限氧指数(LOI)明显提高,垂直燃烧等级达到UL94 V-0级,热释放、烟释放明显降低。Guan等^[26]以球形氧化铝、MH和GNP为填料,制备了具有环保阻燃性的导热环氧树脂复合材料,复合材料的LOI高达39%,垂直燃烧等级达到UL 94 V-0级,GNP衍生致密且均匀的炭层充当有效的阻隔层,与

MH共同提高了环氧复合材料的阻燃性能。Chen等^[27]研究了GNP与MH协同阻燃聚丙烯复合材料的阻燃性能,结果显示GNP与MH使复合材料的热稳定性得到进一步提高,燃烧速率显著降低。

利用GNP的二维结构能够显著改善MH的阻燃性能。GNP在低添加量下就可以与MH形成协同阻燃作用,改善材料的阻燃性能。然而,迄今为止,有关GNP和MH阻燃作用的研究均以GNP和MH的混合或复配方法为主,由于GNP的分散效果各异,而影响了复合材料的性能,同时,由于MH的用量较高,也影响到了GNP在树脂中的分散。因此,对于GNP和MH的协同阻燃体系,其分散与复合方法仍是困扰其应用的关键因素。

基于轻烧镁水化法制备MH的工艺,在合成过程中引入GNP,将MH与GNP原位复合形成结构型阻燃剂,是笔者开展的一项新的尝试。为此,采用轻烧镁为原料,球磨水化制备MH,并在制备过程中引入二维GNP粒子,调控复合阻燃剂的形貌和粒径,得到MH@GNP结构的纳米复合阻燃剂,通过MH与GNP的微观复合工艺,形成提升MH阻燃效率的有效方案。

以乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)和热塑性聚烯烃弹性体(POE)为代表的聚烯烃材料(PO)是低烟无卤阻燃线缆材料广泛应用的基体树脂。由于二者具有燃烧热释放量高、成炭量低、容易产生熔滴等特点,使其阻燃遇到极大挑战;为满足阻燃需求,常规MH产品(CMH)的质量分数需达到55%~65%,对于综合性能的劣化是显见的。为研究所制备的MH和MH@GNP的阻燃效果,以EVA/POE构成的PO材料为基体,分析了阻燃复合材料的阻燃性能和燃烧热释放,其结果对于高效无卤阻燃聚烯烃材料的研究具有一定的应用价值。

1 实验部分

1.1 主要原材料

轻烧镁:MgO含量>95%,大连环球矿产股份有限公司;

GNP:4~5层,广州宏武材料科技有限公司;

EVAC:7470M,中国台湾塑胶工业股份有限公司;

POE:DF740,日本三井化学株式会社;

CMH:KISUMA®5-C,凯司玛(丹东)高新材料科技有限公司。

1.2 仪器及设备

X射线衍射(XRD)仪:D/maxr B型,日本理学电机株式会社;

扫描电子显微镜(SEM): Apreo型,美国FEI公司;

LOI测定仪: JF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

垂直燃烧测定仪: CZF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

微型量热(MCC)仪: FAA-PCFC型,英国FTT公司;

水热反应釜: KH-100型,西安常仪仪器设备有限公司;

转矩流变仪: ZJL-200型,长春市智能仪器设备有限公司;

平板硫化机: JB-25型,上海久滨仪器有限公司。

1.3 试样制备

MH的制备:将30 g轻烧镁和90 mL的去离子水加入氧化锆研磨罐,在300 r/min的转速下进行球磨,得到预水化浆料;将预水化浆料加入水热反应釜中进行水热反应得到水合产物;将水合产物在100 °C烘箱中干燥处理4 h得到MH产物。采用正交试验法研究球磨时间(A)、水热反应温度(B)和水热反应时间(C)对MH转化率的影响,其试验体系列于表1。

表1 试验工艺方案

试样	球磨时间(A)/h	水热温度(B)/°C	水热时间(C)/h
S1	2	90	1
S2	2	100	2
S3	2	110	3
S4	4	90	2
S5	4	100	3
S6	4	110	1
S7	6	90	3
S8	6	100	1
S9	6	110	2

纳米复合阻燃剂的制备:采用表1试验结果中优化的工艺方法,将GNP与轻烧镁、去离子水按照质量比为1:20:60制备MH包覆GNP纳米复合阻燃剂(MH@GNP)。

无卤阻燃PO复合材料的制备。采用熔融共混法制备无卤阻燃复合材料,将转矩流变仪预热至130 °C,加入EVAC, POE和无卤阻燃剂,混合至扭矩平衡后,继续混合5 min,得到复合材料。经平板

硫化机130 °C,10 MPa下热压5 min得到测试样品。按照表2的配方,分别比较了CMH、笔者合成制备的MH和纳米复合阻燃剂(MH@GNP)对PO的阻燃性能。

表2 无卤阻燃聚烯烃复合材料的配方

样品	POE	EVAC	CMH	MH	MH@GNP
PO	50	50	—	—	—
PO/CMH	25	25	50	—	—
PO/MH	25	25	—	50	—
PO/MH@GNP	25	25	—	—	50

1.4 测试与表征

采用XRD仪进行XRD表征,Cu K α ,波长为0.154 nm,管电压为40 kV,管电流30 mA,镍片滤波,扫描速率8°/min;

采用SEM观察试样表面,工作电压为20 kV;

LOI按照GB/T 2406-2009进行测试;

垂直燃烧(UL 94)按照ATSM D3801-2010测试,样品规格为100 mm×13 mm×3 mm;

热释放测试:用MCC仪测试,测试温度范围为50~700 °C,升温速率为1 °C/s。

2 结果与讨论

2.1 MH的制备

以A,B,C为因素,设计3因素3水平正交试验,所得9个水合产物离心后进行XRD测试,结果如图1所示。可以看出,水合产物的XRD图谱表现出显著的MH衍射峰,相对MgO的衍射峰极弱。根据MgO与MH特征衍射峰的强度比可以反映出MgO和MH的相对含量^[28],以MH在38.11°的(101)晶面衍射峰和MgO在42.95°的(020)晶面衍射峰的强度来计算水合反应后MH的转化率(α),如式(1)所示。

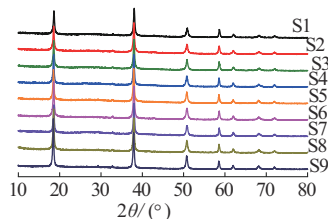


图1 正交实验制备水合产物的XRD图谱

$$\alpha = \frac{I_{\text{Mg(OH)}_2}}{I_{\text{Mg(OH)}_2} + I_{\text{MgO}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $I_{\text{Mg(OH)}_2}$ ——MH在(101)晶面衍射峰强度;

I_{MgO} ——MgO在(020)晶面衍射峰强度。

经计算得到水合产物的MH的 α 如图2所示。由图2可以看出,干燥前,除S1的 α 为89.6%之外,

其余8个水合产物的 α 均达到90%以上。

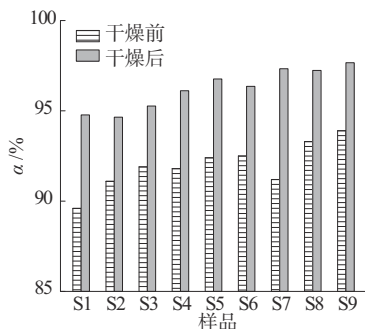


图2 正交实验制备水合产物的XRD图谱MH的 α

利用MH的 α 结果对A,B,C 3个因素进行了极差分析,如图3所示。可以看出,3个因素对MH的 α 的影响大小排序依次为 $A>B>C$ 。对9个水合产物干燥处理后进行XRD测试,并计算MH的 α ,结果表明,经干燥处理后,产物的MH的 α 会进一步提升,样品9的MH的 α 可达到98%。综合正交试验结果可见,球磨时间为6 h、水热温度为110℃、水热时间为2 h是较佳工艺条件。在此制备条件下,采用SEM对轻烧镁和MH的形貌结构进行表征,其SEM照片如图4所示。可以看出,轻烧镁的粒径尺寸为2 μm 左右,形貌不规整;MH为六角片状,粒径尺寸在200 nm左右。

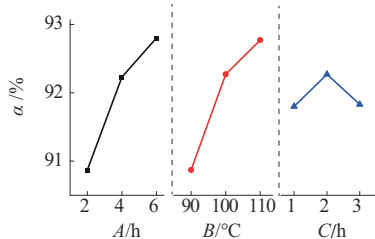


图3 α 的极差分析图

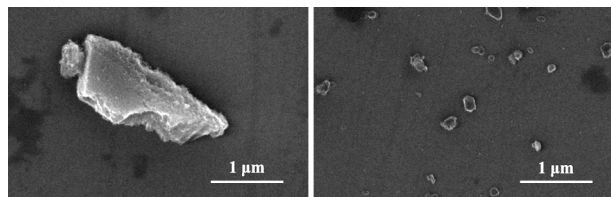


图4 MgO和MH的SEM照片

2.2 纳米复合阻燃剂的制备

将GNP引入MH的制备过程,在球磨时间为6 h、水热温度为110℃、水热时间为2 h的工艺条件下制备得到纳米复合阻燃剂,其形貌结构如图5所示。从图5a可以看到,具有二维片状结构的GNP,经与

MH水合反应形成了图5b所示的MH包覆GNP的复合阻燃剂(MH@GNP),其中MH具有片状结构,片状MH与GNP形成平面尺寸在5 μm 的包覆结构。

利用XRD对GNP和MH@GNP纳米复合阻燃剂进行表征,结果如图6所示。MH@GNP纳米复合阻燃剂在26.5°处有明显的衍射峰,与GNP的特征衍射峰位置相同,同时呈现MH衍射峰,MH和MH@GNP纳米复合阻燃剂的特征衍射图谱中,属于MH的特征衍射峰位没有发生变化,且没有明显的MgO衍射峰,说明MgO基本转化为MH。MH和MH@GNP中MH的特征衍射峰的强弱有所不同,未加入GNP时(001)晶面与(101)晶面衍射峰强度比 $[I_{(001)}/I_{(101)}]$ 为0.92,而加入GNP后 $I_{(001)}/I_{(101)}=1.04$, (001)衍射峰强度增加,由于MH在(101)面上的极性较大,是引起颗粒团聚的主要原因,因此MH@GNP纳米复合阻燃剂的表面极性减弱,将有利于其分散^[29-30]。

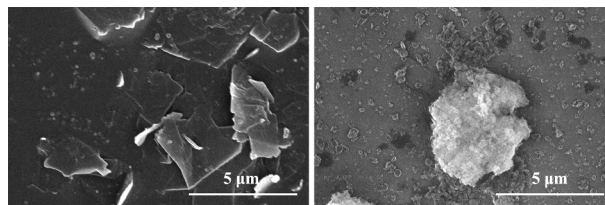


图5 GNP和MH@GNP纳米复合阻燃剂的SEM图片

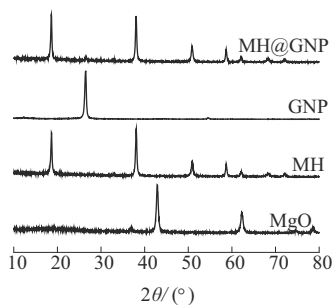


图6 MgO,MH,GNP和MH@GNP的XRD图谱

2.3 阻燃性能

表3给出了MH,MH@GNP和CMH在相同添加量(质量分数50%)的情况下,无卤阻燃PO材料的LOI和UL 94结果。可以看出,含有所制备的MH的无卤阻燃PO材料的LOI为26.3%,与商业产品CMH的材料LOI(26.2%)相当;而含有MH@GNP纳米复合阻燃剂的材料LOI达到28.2%,显著优于MH无卤阻燃PO复合材料。同时,含有

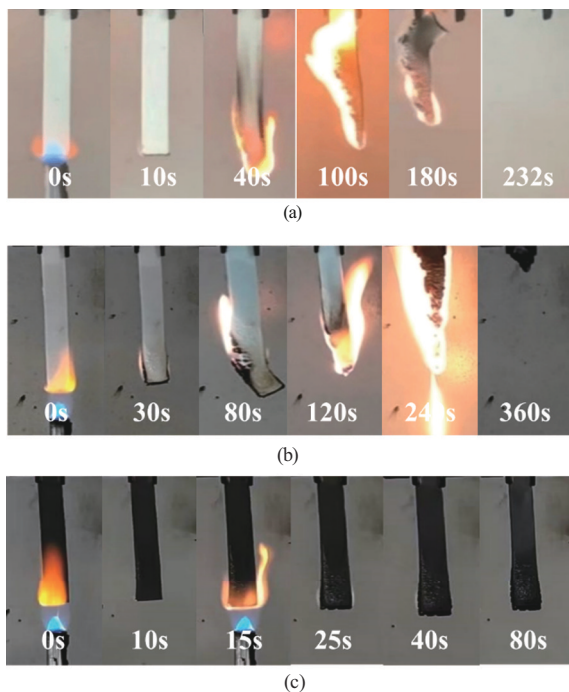
MH@GNP的无卤阻燃PO材料能够达到UL 94 V-1级,这是MH或CMH无卤阻燃材料无法达到的。

表3 复合材料垂直燃烧参数

样品	火焰熄灭时间/s	熔滴	棉花引燃	UL 94等级	LOI/%
PO	—	是	是	N. R.	18.2
PO/CMH	—	是	是	N. R.	26.2
PO/MH	—	是	是	N. R.	26.3
PO/MH@GNP	56	否	否	V-1	28.2

注:N. R.表示没有等级。

对添加三种阻燃剂的PO复合材料进行垂直燃烧测试,测试过程的数码照片如图7所示。添加商业产品CMH的PO材料在第一次点燃后没有自熄,样品持续燃烧至完全,且在第一次点燃后第43 s产生熔滴。添加笔者合成的MH的PO材料在第一次点燃后也没有自熄现象,样品持续燃烧至完全,且在第一次点燃后第80 s产生熔滴。添加MH@GNP的PO材料,在第一次点燃后1 s出现自熄现象,再次点燃后试样在经历55 s有焰和无焰燃烧后自熄,垂直燃烧等级达到UL 94 V-1级。从燃烧现象可见,与商业产品CMH相比,所制备的MH具有更好的抑制熔滴和燃烧的效果,使熔滴出现时间延长37 s,使燃烧至完全的时间延长了128 s;而MH@GNP复合阻燃剂能够显著抑制复合材料的燃烧过程,整个过



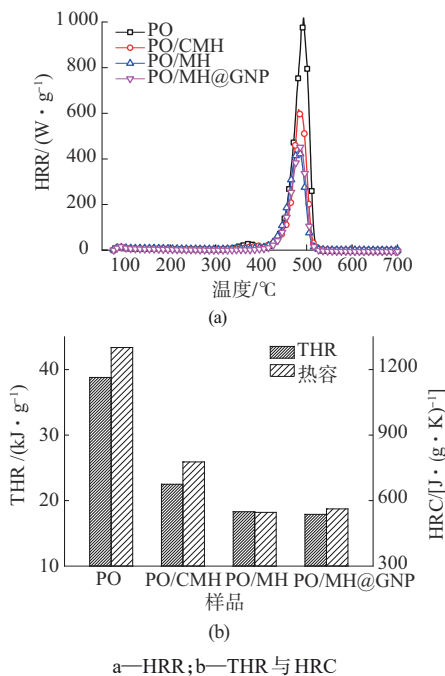
a—PO/CMH;b—PO/MH;c—PO/MH@GNP

图7 PO/CMH,PO/MH,PO/MH@GNP的垂直燃烧行为

程无滴落现象,说明二维GNP与MH的复合可以有效地改善MH的阻燃作用,更好地抑制火焰的传播,提高了材料火安全性。

2.4 燃烧热释放

图8为热释放速率(HRR)曲线和总热释放量(THR)与热容(HRC)值。加入阻燃剂后,无卤阻燃复合材料的HRR明显降低,特别是加入所制备MH和MH@GNP纳米复合阻燃剂的PO复合材料,HRR峰值(pHRR)相较PO的1 017 W/g分别下降到434 W/g和455 W/g,分别降低了57%和55%,而加入商业产品CMH的PO材料的pHRR为610 W/g,降低了40%。而从THR可见,PO的THR为38.8 kJ/g,加入CMH,MH以及MH@GNP的PO材料的THR分别降低了42%,53%和54%。可见,所制备的MH和MH@GNP相较商业产品CMH在降低PO复合材料燃烧热释放速率和热释放量上拥有更好的表现,其原因在于所制备的MH拥有更小的粒度尺寸。



a—HRR;b—THR与HRC

图8 无卤阻燃复合材料的HRR,THR与HRC曲线

3 结论

以轻烧镁为原料建立了水化法制备MH的工艺过程,提高了反应产物的转化率,使MH的形貌和粒度分布结构得到优化,反应过程无副产物,符合绿色环保的低碳要求,并获得了粒径为200 nm的六角片状MH粒子,转化率可达98%。将二维GNP粒子

引入水化反应体系,制备得到MH@GNP纳米复合阻燃剂,其中片状MH原位生长在GNP表面,形成一种包覆结构,实现了MH及其复合阻燃剂的可控制备。所制备的MH和MH@GNP具有良好的抑制热释放的作用,相较纯PO材料,PO/MH@GNP的pHRR下降55%,THR下降54%,而且解决了GNP的分散问题,形成了与MH的协同阻燃作用,无卤阻燃PO/MH@GNP复合材料的LOI达到28.2%,阻燃等级达到UL 94 V-1级。研究所获得的具有高效阻燃作用的MH@GNP纳米复合阻燃剂适于低烟无卤阻燃PO材料的研究和应用。

参考文献

- [1] Lu Y H, Wu C F, Xu S A. Mechanical, thermal and flame retardant properties of magnesium hydroxide filled poly(vinyl chloride) composites: The effect of filler shape[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 113:1–11.
- [2] Liu B W, Zhao H B, Wang Y Z. Advanced flame-retardant methods for polymeric materials[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(46). DOI: 10.1002/adma.202107905.
- [3] Lan S J, Zhu D H, Li L J, et al. Surface modification of magnesium hydroxide particles using silane coupling agent by dry process[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2018, 50(3):277–283.
- [4] Liu L B, Xu M J, Hu Y M, et al. Surface modification of magnesium hydroxide and its application in flame-retardant oil-extended styrene-ethylene-butadiene-styrene/polypropylene composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 136(9). DOI: 10.1002/app.47129.
- [5] Sener A A, Demirhan E. The investigation of using magnesium hydroxide as a flame retardant in the cable insulation material by cross-linked polyethylene[J]. *Materials & Design*, 2008, 29(7): 1 376–1 379.
- [6] Spagnoli D, Allen J P, Parker S C. The structure and dynamics of hydrated and hydroxylated magnesium oxide nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2011, 27(5):1 821–1 829.
- [7] Balducci G, Diaz L B, Gregory D H. Recent progress in the synthesis of nanostructured magnesium hydroxide[J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(41):6 067–6 084.
- [8] Chen H Y, Xu C J, Liu Y Q, et al. Formation of flower-like magnesium hydroxide microstructure via a solvothermal process[J]. *Electronic Materials Letters*, 2012, 8(5):529–533.
- [9] 苏明阳,赵晓洋,唐林生. 纳米氢氧化镁制备方法的最新研究进展[J]. *盐业与化工*, 2014, 43(1):1–6.
- Su Mingyang, Zhao Xiaoyang, Tang Linsheng. Latest research progress of preparation method of nanometer magnesium hydroxide[J]. *Journal of Salt and Chemical Industry*, 2014, 43(1):1–6.
- [10] Pilarska A A, Klapiszewski L, Jesionowski T. Recent development in the synthesis, modification and application of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgO : A review[J]. *Powder Technology*, 2017, 319:373–407.
- [11] 翟学良,杨永社. 活性氧化镁水化动力学研究[J]. *无机盐工业*, 2000(4):16–18.
Zhai Xueliang, Yang Yongshe. Study of hydrolyzation kinetics of activated MgO [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2000(4):16–18.
- [12] 刘欣伟,冯雅丽,李浩然,等. 菱镁矿制备轻烧氧化镁及其水化动力学研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, 42(12):3 912–3 917.
Liu Xinwei, Feng Yali, Li Haoran, et al. Preparation of light-burned magnesia from magnesite and its hydration kinetics[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2011, 42(12):3 912–3 917.
- [13] Qian H Y, Deng M, Zhang S M, et al. Synthesis of superfine $\text{Mg}(\text{OH})_2$ particles by magnesite[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 445–446:600–603.
- [14] Xing Z B, Bai L M, Ma Y X, et al. Mechanism of magnesium oxide hydration based on the multi-rate model[J]. *Materials (Basel)*, 2018, 11(10). DOI:10.3390/ma11101835.
- [15] 汪衢,白丽梅,马玉新,等. 菱镁矿煅烧制备氧化镁及其活性检测的研究进展[J]. *有色金属:冶炼部分*, 2022(1):36–44.
Wang Q, Bai L M, Ma Y X, et al. Research progress on preparation of magnesia by calcination of magnesite and its activity detection[J]. *Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy*, 2022(1):36–44.
- [16] 姚东野,朱国才,邹正光,等. 水化法制备氢氧化镁干粉[J]. *桂林工学院学报*, 2008(2):205–208.
Yao Dongye, Zhu Guocai, Zou Zhengguang, et al. Preparation of magnesium hydroxide dry powder by hydrating method[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2008(2):205–208.
- [17] Tang X J, Guo L, Chen C, et al. The analysis of magnesium oxide hydration in three-phase reaction system[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 213:32–37.
- [18] Ai L H, Yang L, Hu J F, et al. Synergistic flame retardant effect of organic phosphorus-nitrogen and inorganic boron flame retardant on polyethylene[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 60(2): 414–422.
- [19] Araby S, Philips B, Meng Q S, et al. Recent advances in carbon-based nanomaterials for flame retardant polymers and composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 212. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.108675.

- [20] Vahidi G, Bajwa D S, Shojaeiarani J, et al. Advancements in traditional and nanosized flame retardants for polymers—A review[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 138(12). DOI:10.1002/app.50050.
- [21] He W T, Song P A, Yu B, et al. Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants[J]. *Progress in Materials Science*, 2020, 114. DOI:10.1016/j.pmatsci.2020.100687.
- [22] Heidar P R, Soheilmoghaddam M, Hassan A, et al. Flammability and thermal properties of polycarbonate acrylonitrile-butadiene-styrene nanocomposites reinforced with multilayer graphene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 120:88–97.
- [23] Higginbotham A L, Lomeda J R, Morgan A B, et al. Graphite oxide flame-retardant polymer nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(10):2 256–2 261.
- [24] Shan L, Yan H Q, Fang Z P, et al. Effect of graphene nanosheets on morphology, thermal stability and flame retardancy of epoxy resin[J]. *Composites Science & Technology*, 2014, 90(10):40–47.
- [25] Guo F, Zhang Y Z, Jia Y C, et al. Magnesium hydroxide/graphene oxide chip in flakes structure and its fire-retardant reinforcement of polypropylene[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(10). DOI:10.1007/s10965-021-02764-y.
- [26] Guan F L, Gui C X, Zhang H B, et al. Enhanced thermal conductivity and satisfactory flame retardancy of epoxy/alumina composites by combination with graphene nanoplatelets and magnesium hydroxide[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 98:134–140.
- [27] Chen R S, Mohd A N A, Ahmad S. Reinforcement effect of nanocomposites with single/hybrid graphene nanoplatelets and magnesium hydroxide[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 137(1):79–92.
- [28] Moshtaghion B M, Monshi A. Analyze complex phases of slag-tundish plaster reactions by modified XRD ratio of slopes method for some kinetic considerations[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 196(1–3):52–63.
- [29] 吴会军, 向兰, 金永成, 等. 高分散氢氧化镁粉体的制备及其影响因素[J]. *无机材料学报*, 2004(5):1 181–1 185.
Wu Huijun, Xiang Lan, Jin Yongcheng, et al. Preparation of highly-dispersed $\text{Mg}(\text{OH})_2$ powders and influence factors[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2004(5):1 181–1 185.
- [30] 李秋菊, 刘华彦, 卢晗锋, 等. 水热介质对氢氧化镁晶体生长的影响[J]. *浙江工业大学学报*, 2007, 35(4):389–393.
Li Qiuju, Liu Huayan, Lu Hanfeng, et al. Effects of hydrothermal solvents on $\text{Mg}(\text{OH})_2$ crystals[J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2007, 35(4):389–393.