

# LDHs 的制备与改性及其在软聚氯乙烯阻燃中的应用

汤化伟\*, 尚松川, 杨保俊, 王百年

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**采用快速成核晶化法合成锌镁铝类水滑石(ZnMgAl-LDHs),以油酸钠为改性剂对 LDHs 进行湿法表面改性;通过 FT-IR、XRD、FESEM、TG 等对改性前后 LDHs 进行表征;考察改性前后 LDHs 的添加量对 LDHs/软 PVC 复合材料阻燃及力学性能的影响。结果表明,油酸钠质量浓度为 1.75 g/L,改性温度为 65℃,改性时间为 30 min,改性后 LDHs 的平均活化指数为 99.65%。LDHs/软 PVC 复合材料的极限氧指数(LOI)值随 LDHs 添加量的增加而增大,改性后 LDHs 的阻燃效果明显改善;当 LDHs 添加量在 0~10 份(PVC 为 100 份)左右,添加改性后 LDHs 的复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均优于空白样;添加量在 10~50 份时,复合材料的断裂伸长率和拉伸强度均随着添加量的增加而下降,改性后 LDHs 的下降趋势明显弱于未改性 LDHs。

**关键词:**软 PVC;阻燃;类水滑石;湿法改性

**中图分类号:**TQ325.3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)12-0143-06

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.12.034

## Preparation and modification of LDHs and its assisting flame retardant effect in soft PVC

TANG Hua-wei\*, SHANG Song-chuan, YANG Bao-jun, WANG Bai-nian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** ZnMgAl-LDHs layered double hydroxides (LDHs) is prepared by a rapid nucleation and crystallization method, and is surficially modified by wet method using sodium oleate as modifier. LDHs and modified LDHs both are characterized by FT-IR, XRD, FESEM, TG etc. The influences of the addition amounts of LDHs and modified LDHs on the flame retardant and mechanical properties of LDHs/soft PVC composites are investigated. The results show that the average activation index of modified LDHs is 99.65%, when the mass concentration of sodium oleate is 1.75 g·L<sup>-1</sup>, the modification temperature is at 65℃ and the modification spends 30 min. The limiting oxygen index (LOI) of LDHs/soft PVC composites increases with the increase of addition amount of LDHs. The flame retardant property of modified-LDHs/soft PVC composites is better than that of LDHs/soft PVC. When the addition amount of LDHs modified or not modified is 0%~10% that of PVC, the tensile strength and elongation at break of modified-LDHs/soft PVC composites are both better than that of the blank samples. When the addition amount of LDHs modified or not modified is 10%~50%, both the tensile strength and elongation at break of composites decrease with the increase of mass fraction of LDHs, and that of modified-LDHs/soft PVC composites decrease slowly than that of LDHs/soft PVC composites.

**Key words:** soft PVC; flame retardant; layered double hydroxides; wet modification

聚氯乙烯(Polyvinyl chloride, PVC)是一种阻燃型热塑性塑料,广泛应用于汽车、建材、电线电缆等有阻燃要求的领域。PVC 本身具有较好的阻燃性能,但当其作为软 PVC 使用时,由于加入大量的 DOP 等增塑剂,导致其 LOI 值降低,遇火易燃并释放大量的有毒烟雾,对人类财产、安全及环境等造成威胁,限制了其使用领域,因此研发一种无毒、消烟、高性价比的阻燃剂成为当今软 PVC 阻燃领域的研究热点<sup>[1]</sup>。

类水滑石(layered double hydroxides, LDHs)是一种由带正电荷的金属氢氧化物层板和层间阴离子、层间结晶水有序排列形成的阴离子型层状材料<sup>[2-3]</sup>,在催化、吸附、阻燃等许多领域应用前景广阔<sup>[4]</sup>。LDHs 作为阻燃剂使用时,无卤、无毒,不产

生腐蚀性气体而且抑烟效果显著<sup>[5-7]</sup>,但是,LDHs 表面亲水疏油、易团聚,与聚合物相容性差,对复合材料力学性能影响较大。为了提高 LDHs 的阻燃效率和复合材料力学性能,LDHs 使用前需经过表面改性处理。

笔者利用油酸钠对 LDHs 进行湿法改性,以活化指数表征改性效果,考察并确定了较优的 LDHs 改性工艺条件,将改性前后 LDHs 加入软 PVC 中,考察其对软 PVC 复合材料阻燃及力学性能的影响。

## 1 试验部分

### 1.1 主要试剂

PVC 粉(S-60),台塑工业宁波有限公司生产;钙锌复合稳定剂,深圳市志海实业有限公司生产;硬

脂酸,天津博迪化工股份有限公司生产;硝酸锌、硝酸镁、氢氧化钠、碳酸钠均为分析纯试剂;油酸钠、铝酸钠、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)均为化学纯,国药集团有限公司生产。

### 1.2 LDHs 及改性 LDHs 制备

采用快速成核/晶化法制备 LDHs:将 0.12 mol  $Zn(NO_3)_2$  与 0.12 mol  $Mg(NO_3)_2$  混合配制盐溶液 A;将 0.12 mol 的  $NaAlO_2$  与 0.06 mol  $Na_2CO_3$  混合配制碱溶液 B;在水浴恒温 65℃ 条件下将溶液 A 与 B 迅速混合,搅拌 3 min,用 NaOH 溶液调节体系 pH 至 11,继续搅拌动态晶化 1 h,陈化 24 h 后,过滤,洗涤,所得滤饼于 70℃ 干燥,制得 LDHs。

将计量固体油酸钠溶解配置一定摩尔浓度的油酸钠溶液,将上述未经干燥的滤饼分散在此溶液夜中,恒温搅拌反应一定时间,过滤,洗涤,所得滤饼于 70℃ 烘干,即制得改性 LDHs 样品。

### 1.3 活化指数(AI)测定

称取 3.0 g 改性 LDHs 于 200 mL 去离子水中,搅拌 1 h,移入 250 mL 分液漏斗,静置 24 h,将分液漏斗下层沉降物放出,抽滤,洗涤,烘干,称重,记录烘干后下层沉降物质量<sup>[9]</sup>。计算 AI 值:

$$AI = \left[ \frac{\text{加入样品总质量} - \text{下层沉降物质量}}{\text{加入样品总质量}} \right] \times 100\%$$

### 1.4 复合材料的制备

将改性前后 LDHs 和适量酒精在球料质量比为 2:1,球磨转速为 500 r/min,球磨时间为 10 h 条件下,于 QM-3SP04 球磨机中湿磨,所得磨样于 70℃ 下烘干。按一定配比将改性前后 LDHs 与 PVC 粉、助剂在 SHR-10A 型高速搅拌机中混合 10 min,用 JTC-100 型双辊开炼机 170℃ 下对混合物料进行熔融共混约 10 min,制得改性前后 LDHs/软 PVC 复合

材料。再用 XLB-D400 型平板硫化机于 180℃ 下热压 5 min,冷压成型,室温冷却 24 h 后,加工成复合材料样条进行阻燃及力学性能测试。实验所用软 PVC 基体的配方为:按质量比 PVC 100 份, DOP 30 份,钙锌稳定剂 3 份,硬脂酸 0.4 份,聚乙烯蜡 0.5 份。

### 1.5 测试分析

利用日本理学 Rigaku D/max-rB 型 X 射线粉末衍射仪( $Cu K\alpha, \lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ )对样品的晶体结构(XRD)进行表征;利用 Nicolet6700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力仪器公司生产)测定样品的 FT-IR 谱图, KBr 压片;利用 SU8020 型扫描电子显微镜(FESEM,加速电压 5 kV,日本日立公司生产)观察样品的微观形貌;利用 STA449F3 型热重分析仪(德国耐驰仪器制造有限公司生产)测定样品的热稳定性(TG),  $N_2$  气氛,升温速率为 10℃/min,测试温度为 35~700℃;根据 GB/T 2406.2—2009,利用 HC-2 型氧指数仪(南京市江宁区分析仪器厂生产)检测样条的 LOI 值;根据 UL-94 垂直燃烧测试标准,用 CZF-3 型垂直燃烧测定仪(南京市江宁区分析仪器厂生产)检测样条的垂直燃烧性能;根据 GB/T 1040—92,用 CMT4304 型电子万能试验机(深圳市新三思材料检测有限公司生产)检测样条的拉伸强度和断裂伸长率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 湿法改性 LDHs 的工艺条件

#### 2.1.1 油酸钠质量浓度对 AI 值的影响

在改性温度为 75℃,改性时间为 1.5 h 的条件下,考察油酸钠质量浓度对 AI 值的影响,如图 1 所示。

(上接第 142 页)

[14] Mingzhe Dong, Houjian Gong, Wei Tian. Separation of water from high pH water-in-heavy oil emulsions using low pressure  $CO_2$  [J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53: 12216-12223.

[15] Delphine Daniel-David, Isabelle Pezron, Daniele Clause. Interfacial properties of a silicone copolymer demulsifier at the air/water interface [J]. Phys Chem Chem Phys, 2004, 6: 1570-1574.

[16] Ayman M Atta, Hamad A Allohedan, Gamal Mahdy. Dewatering of petroleum crude oil emulsions using modified Schiff base polymeric surfactants [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2014, 122: 719-728.

[17] Nikkiah M, Tohidian T, Rahimpour M R. Efficient demulsification of water-in-oil emulsion by a novel nano-titania modified chemical demulsifier [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 94: 164-172.

[18] Al-Sabagh A M, Nehal S Ahmed, Amal M Nassara, et al. Synthesis and evaluation of some polymeric surfactants for treating crude oil emulsions: Part I; Treatment of sandy soil polluted with crude oil by monomeric and polymeric surfactants [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2003, 216: 9-19.

[19] Li Yifei, Wang Xi, Zhang Huimin, et al. Interfacial and demulsifying behavior of novel fluorinated hyperbranched polymers [J]. J Surfact Deterg, 2014, 17: 977-984.

[20] Andrew P Sullivan, Nael N Zaki, Johan Sjlom, et al. The stability of water in crude and model oil emulsions [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2007, 85: 793-807.

[21] Luiza N Andrade, Camila C Amorim, Sara V Santos. Efficient demulsification of wastewater by steel furnace dust with amphiphilic and surface charge properties [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 277: 281-286. ■

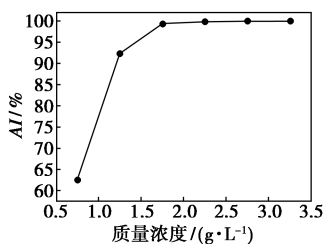


图1 油酸钠质量浓度对AI值的影响

由图1可以看出,较适宜的油酸钠质量浓度为

1.75 g/L。

### 2.1.2 改性温度对AI值的影响

在油酸钠质量浓度为1.75 g/L,改性时间为1.5 h的条件下,考察改性温度对活化指数的影响,如图2所示。

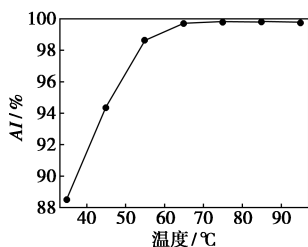


图2 改性温度对活化指数的影响

由图2可以看出,较适宜的改性温度为65℃。

### 2.1.3 改性时间对AI值影响

在油酸钠质量浓度为1.75 g/L,改性温度为65℃的条件下,考察改性时间对活化指数的影响,结果如图3所示。

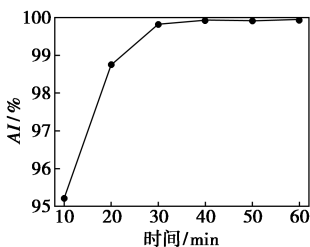


图3 改性时间对活化指数的影响

由图3可以看出,较适宜的改性时间为30 min。

### 2.1.4 正交实验

通过单因素条件实验考察油酸钠质量浓度、改性温度、改性时间对AI值的影响。以活化指数为考察指标,设计 $L_9(3^3)$ 正交实验,进一步优化油酸钠湿法改性LDHs的工艺条件。正交实验因素水平表如表1所示,正交实验结果如表2所示。

表2中 $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ 分别为水平1、水平2、水平3的3次AI值的和;同时 $K_1 = k_1/3$ ,  $K_2 = k_2/3$ ,  $K_3 = k_3/3$ ;R为3个水平因素中最大值与最小值之差。

表1 湿法改性正交因素水平列表

水平	A	B	C
	浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	温度/°C	时间/min
1	1.5	60	25
2	1.75	65	30
3	2	70	35

表2 湿法改性正交实验结果

样品	A/(g·L <sup>-1</sup> )	B/°C	C/min	AI/%
1	1(1.5)	1(60)	1(25)	94.04
2	1	2(65)	2(30)	97.06
3	1	3(70)	3(35)	96.59
4	2(1.75)	1	2	99.01
5	2	2	3	99.73
6	2	3	1	99.69
7	3(2.0)	1	3	98.44
8	3	2	1	99.73
9	3	3	2	99.91
$k_1$	287.69	291.49	293.46	
$k_2$	298.43	296.52	295.98	
$k_3$	298.08	296.19	294.76	
$K_1$	95.90	97.16	97.82	
$K_2$	99.48	98.84	98.66	
$K_3$	99.36	98.73	98.25	
Range/R	3.58	1.68	0.84	
最优水平	A2	B2	C2	

由表2中可以看出,3个因素极差分别为: $R_A = 3.58$ ,  $R_B = 1.68$ ,  $R_C = 0.84$ ,即各因素对AI值的影响显著性依次为: $A > B > C$ 。较优的水平组合为 $A_2B_2C_2$ 。即优化工艺条件为:油酸钠质量浓度为1.75 g/L,改性温度为65℃,改性时间为30 min。

在优化改性工艺条件下进行3次重复实验,结果如表3所示。

表3 优化改性工艺条件下重复实验结果

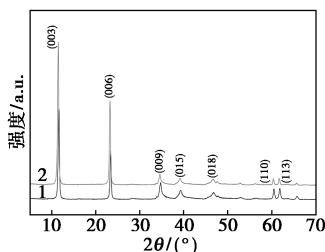
样品	1	2	3	平均值
AI/%	99.65	99.54	99.77	99.65

由表3可以看出,优化改性工艺条件下,油酸钠湿法改性LDHs的AI值重现性较好,平均值为99.65%。

## 2.2 改性前后LDHs样品的表征

### 2.2.1 XRD分析

改性前后LDHs样品的XRD谱图如图4所示。



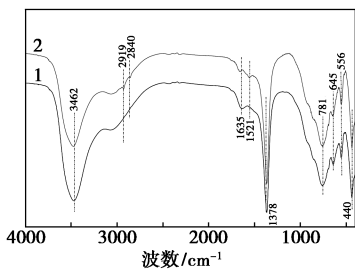
1—LDHs; 2—改性 LDHs

图 4 改性前后 LDHs 的 XRD 图

由图 4 中可以看出,改性前后 LDHs 存在典型的水滑石特征衍射峰(003)、(006)、(009),反映了 LDHs 的层状结构<sup>[10]</sup>。改性前后 LDHs 的 XRD 图基线低且平稳,衍射峰的峰形尖锐对称,同时,在(110)晶面存在高角度衍射峰(110),说明改性前后 ZnMgAl-LDHs 晶相单一,具有较高的层间规整度<sup>[11]</sup>。与未改性 LDHs 相比,改性 LDHs 的(015)、(018)、(113)晶面的衍射峰宽化,表明改性 LDHs 粒径减小。通过布拉格公式  $d_{hkl} = n\lambda/2\sin\theta$  (其中  $d_{hkl}$  为晶面间距,  $n=1$  为衍射级数,  $\lambda=0.15405$  nm 为所用靶的波长,  $\theta$  为衍射角) 计算改性前后 LDHs (003) 晶面的层间间距分别为 0.754 4、0.764 2 nm, 将  $d_{(003)}$  减去层板厚度(约 0.48 nm), 得到层间距约为 0.274 4、0.284 2 nm, 说明油酸钠是通过 ZnMgAl-LDHs 的表面包覆而达到改性效果, 未插入 LDHs 层间。

2.2.2 FT-IR 分析

改性前后 LDHs 样品的 FT-IR 图如图 5 所示。由图 5 中可以看出,在波长  $3462\text{ cm}^{-1}$  和  $1635\text{ cm}^{-1}$  附近出现强而宽的羟基吸收峰, 分别对应为 LDHs 层板和层间羟基的伸缩振动  $\nu_{\text{-OH}}$  与弯曲振动  $\delta_{\text{-OH}}$  的特征吸收峰;  $1378\text{ cm}^{-1}$  和  $645\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为  $\text{CO}_3^{2-}$  的反对称伸缩( $\nu_3$ ) 与弯曲( $\nu_4$ ) 振动峰; 在较低波长  $556、440\text{ cm}^{-1}$  处, 样品均出现 M—O、M—O—M 的晶格振动吸收峰 (M = Zn、Mg 和



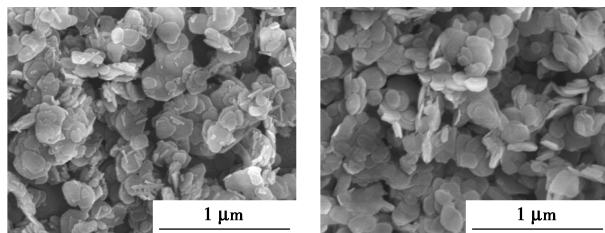
1—LDHs; 2—改性 LDHs

图 5 改性前后 LDHs 的 FT-IR 图

Al)<sup>[12]</sup>。改性 LDHs 在  $2919、2840、1521\text{ cm}^{-1}$  处出现 3 个新吸收峰, 分别为饱和烷烃— $\text{CH}_3$ 、— $\text{CH}_2$  的 C—H 对称和不对称伸缩振动特征吸收峰, 以及— $\text{COO}$ —不对称伸缩振动峰, 表明油酸钠稳定地存在于 LDHs 中。

2.2.3 FESEM 分析

改性前后 LDHs 的 FESEM 图如图 6 所示。



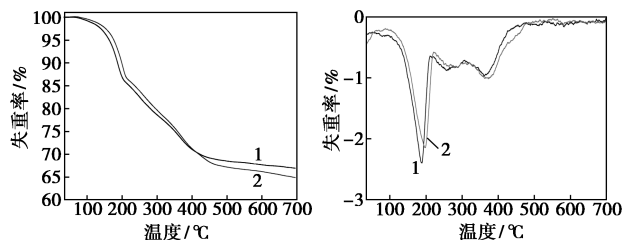
(a) 未改性 LDHs (b) 改性 LDHs

图 6 改性前后 LDHs 的 FESEM 图

从图 6 可以看出,未改性 LDHs 表面较为粗糙, 形状不规则, 宽度为  $100\sim250\text{ nm}$ ; 改性 LDHs 表面光滑, 片层规整度提高, 粒径变小, 宽度为  $50\sim150\text{ nm}$ 。

2.2.4 热稳定性

改性前后 LDHs 的 TG/DTG 如图 7 所示。由图 7 可以看出, LDHs 样品的热失重分为 3 个阶段<sup>[4,13-15]</sup>: 第 1 阶段  $25\sim220\text{ }^\circ\text{C}$ , 主要为物理吸附  $\text{H}_2\text{O}$  和层间结合  $\text{H}_2\text{O}$  的脱除, 失重率约为 14.81%, LDHs 的层状结构尚未被破坏; 第 2 阶段  $220\sim350\text{ }^\circ\text{C}$ , 主要是 LDHs 层板  $\text{OH}^{-1}$  分解所致, 失重率约为 9.93%, LDHs 的层状结构逐渐被破坏; 第 3 阶段  $350\sim700\text{ }^\circ\text{C}$ , 主要为 LDHs 层板继续发生脱羟基反应、生成锌镁铝的氧化物以及层间少量的碳酸根离子分解, 失重约为 8.33%。改性 LDHs 的热失重与未改性 LDHs 的热失重趋势相似, 其第 1、第 2 及第 3 阶段的失重率分别为 13.71%、10.32%、11.10%。改性 LDHs 在第 1 阶段的失重率较未改性 LDHs 明显变小, 这是因为改性 LDHs 亲油疏水, 表面吸附水较少且层间结合水脱除速率缓慢。当温度大于



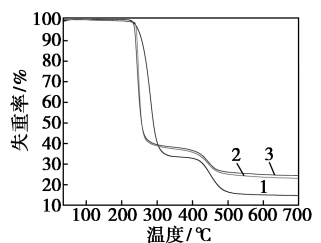
(a) TG 曲线 (b) TG/DTG 曲线

1—LDHs; 2—改性-LDHs

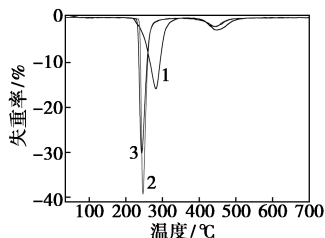
图 7 改性前后 LDHs 样品 TG/DTG 曲线

200℃时,油酸钠开始分解,改性 LDHs 热分解加快,失重率较未改性 LDHs 增加。

未添加 LDHs、添加 5 份 LDHs、改性 LDHs 所制备的软 PVC、改性前后 LDHs/软 PVC 复合材料的 TG 曲线如图 8 所示。



(a) TG 曲线



(b) TG/DTG 曲线

1—软 PVC; 2—LDHs/软 PVC 复合材料;  
3—改性-LDHs/软 PVC 复合材料

图 8 软 PVC 复合材料 TG/DTG 曲线

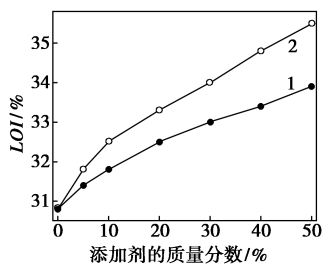
软 PVC 总失重率为 85.26%, 复合材料总失重率分别为 76.82%、75.48%, 说明改性 LDHs 对复合材料的热稳定性提高优于未改性 LDHs。软 PVC 热失重分为 2 个阶段<sup>[16-17]</sup>: 220~350℃ 主要为 HCl 的脱除及 DOP 的分解, 此阶段热失重较大, 失重率约为 66.33%; 350~550℃ 主要为炭骨架的断裂、燃烧, 以及结构的重组和生成炭的氧化<sup>[18]</sup>, 失重率约为 18.27%。与软 PVC 相比, 改性前后 LDHs/软 PVC 复合材料在第 1 失重阶段失重温度范围缩小了约 35℃, 最大失重速率增加, 失重率减少, 这主要因为改性前后 LDHs 热降解温度低于软 PVC 的热降解温度, 促进复合材料成炭; 在第 2 失重阶段, 改性前后 LDHs/软 PVC 复合材料的失重率和最大失重速率均减小, 这主要因为复合材料的表面生成的致密的炭层保护膜, 保护高聚物基体免遭火焰的侵蚀, 延缓气相与凝聚相间传热与传质, 起到了阻燃的作用<sup>[8]</sup>。

## 2.3 改性前后 LDHs/软 PVC 复合材料阻燃及力学性能

### 2.3.1 改性前后 LDHs/软 PVC 复合材料阻燃性能

改性前后 LDHs 的质量分数对复合材料 LOI 值的影响如图 9 所示。在添加量 0~50 份时, 随着添

加量的增加, LDHs/软 PVC 复合材料 LOI 值由 30.8% 提高至 33.9%, 改性 LDHs/软 PVC 复合材料 LOI 值由 30.8% 提高至 35.5%, 且相同添加量时, 改性 LDHs/软 PVC 复合材料 LOI 值均高于 LDHs/软 PVC 复合材料 LOI 值。表明改性 LDHs 的阻燃效果明显优于未改性 LDHs。

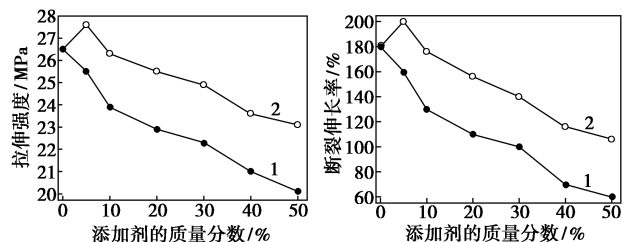


1—LDHs; 2—改性 LDHs

图 9 不同质量分数改性前后 LDHs/软 PVC 复合材料 LOI 值

### 2.3.2 改性前后 LDHs/软 PVC 复合材料力学性能

改性前后 LDHs 的添加量对软 PVC 复合材料力学性能的影响如图 10 所示。从图 10 中可以看出, 当 LDHs 质量分数为 0~10% 时, 改性 LDHs 对复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均优于空白样 (LDHs 添加量为 0 份); 当质量分数为 10%~50% 时, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均随 LDHs 添加量的增加而下降, 且添加改性 LDHs 的复合材料的拉伸强度和断裂伸长率下降幅度明显小于添加未改性 LDHs。原因是改性 LDHs 的表面包覆有亲油性油酸钠, 提高了其在软 PVC 中的分散性和相容性, 从而对软 PVC 复合材料的力学性能影响较小。



(a) 拉伸强度

(b) 断裂伸长率

1—LDHs; 2—改性 LDHs

图 10 不同质量分数改性前后 LDHs/软 PVC 复合材料拉伸强度和断裂伸长率

添加 20 份改性前后 LDHs 所制备的改性前后 LDHs/软 PVC 复合材料的断面 FESEM 图如图 11 所示。

从图 11 可以看出, 未改性 LDHs 在软 PVC 基体中分散性差, 颗粒团聚严重, 存在明显的相界面; 改

性 LDHs 在软 PVC 中分散均匀,与软 PVC 的亲性和相容性得到改善。

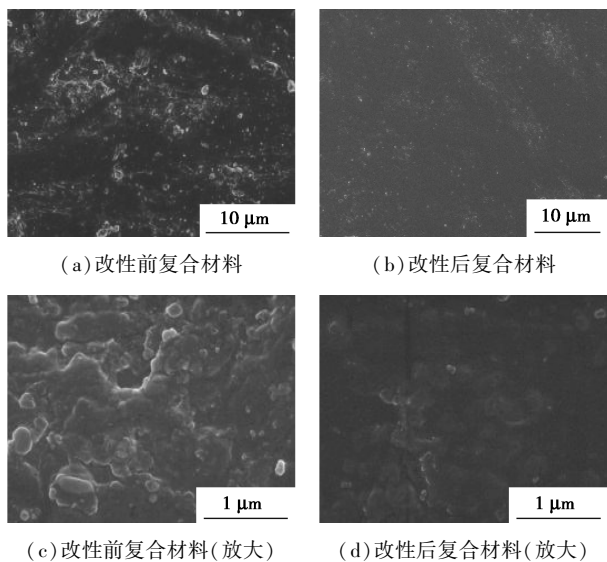


图 11 LDHs/软 PVC 及改性 LDHs/软 PVC 复合材料的断面 FESEM 图

### 3 结论

(1) 采用快速成核/晶化法、改性以及高速球磨等方法,分别制备了 LDHs、改性 LDHs 样品,用 XRD、FT-IR 等对样品的结构、微观形貌等进行了表征。结果表明,所制备的 LDHs 为晶型规整的薄片,油酸钠主要起表面包覆作用,改性 LDHs 表面光滑,粒径变小,平均宽度约为 50~150 nm。

(2) 单因素条件实验和正交试验确定的较适宜的油酸钠湿法改性工艺条件为:油酸钠溶液质量浓度为 1.75 g/L,改性温度为 65℃,改性时间为 30 min,该条件下改性 ZnMgAl-LDHs 的平均活化指数为 99.65%。

(3) 将改性前后 LDHs 添加到软 PVC 中制备复合材料,考察阻燃、力学性能及热稳定性,结果表明:添加改性 LDHs 的软 PVC 复合材料表现出更好的热稳定性、阻燃及力学性能。

### 参考文献

- [1] Catherine H, Andre R, Rudi C, *et al.* Toward the understanding of the thermal degradation of commercially available fire-resistant cable[J]. *Material Letters*, 2000(46): 160-168.
- [2] Islam M S, Ellingwood B, Corotis R B. Wind-induced response of structurally asymmetric high-rise building[J]. *Journal of Structural Engineering*, 1992, 118: 207-212.
- [3] Miyata S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1983, 31(4): 305-311.
- [4] 段雪,张法智.插层组装与功能材料[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [5] Pereira C M C, Herrero M, Labajos F M, *et al.* Preparation and properties of new flame retardant unsaturated polyester nanocomposites based on layered double hydroxides[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(6): 939-946.
- [6] Yang W S, Kim Y M, Paul K T, *et al.* A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide[J]. *Chem Eng Sci*, 2002, 57(15): 2945-2953.
- [7] Oriakhi C O, Farr I V, Lerner M M. Formation and thermal properties of layered nanocomposites with layered double hydroxides and polyanions [J]. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1997, 432: 297-307.
- [8] Morgan A B, Wilkic C A. Flame retardant polymer nanocomposites [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011: 25.
- [9] Zhou J P, Qiu K Q, Fu W L. The surface modification of ZnOw and its effect on the mechanical properties of filled polypropylene composites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2005, 39(21): 1931-1941.
- [10] Zhao X X, Zhou C G, Han B, *et al.* Growth mechanism of curved Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide nanostructures in a one-pot assembly procedure under ambient pressure [J]. *RSC Advances*, 2015, 5, 19955-19960.
- [11] Williams G R, O'Hare D. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(30): 3065-3074.
- [12] Pereira C M C, Herrero M, Labajos F M, *et al.* Preparation and properties of new flame retardant unsaturated polyester nanocomposites based on layered double hydroxides [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94: 939-946.
- [13] Wang D Y, Costa F R, Vyalikh A, *et al.* One-step synthesis of organic LDH and its comparison with regeneration and anion exchange method [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(19): 4490-4497.
- [14] Zhao Y, Li F, Zhang R, *et al.* Preparation of double hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(10): 4286-4291.
- [15] Villegas J C, Giraldo O H, Laubemds K. New layered double hydroxides containing intercalated manganese oxide species: Synthesis and characterization [J]. *Inorganic Chemistry*, 2003, 43(18): 5621-5631.
- [16] Tian Chunming, Wang Hai, Guo Huazhi. Low-melting sulfate glasses as additives to semirigid PVC and their flame retardant and smoke suppressant properties [J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2003, 9(2): 69-76.
- [17] Ning Yong, Guo Shao yun. Flame-retardant and smoke-suppressant properties of zinc borate and aluminum trihydrate-filled rigid PVC [J]. *Journal of Applied Science*, 2000, 77(14): 3119-3125. ■