

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.02.004

## 基于白石墨基阻燃剂的PVC复合材料阻燃抑烟改性

刘晓辉, 李迪, 张秋艳

(天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

**摘要:** 为解决聚氯乙烯(PVC)热降解或燃烧过程中释放大量的有毒烟雾和阻燃性差的问题, 基于路易斯酸碱理论进行设计, 成功合成了“白石墨”基阻燃剂 BN-GP-PMA, 采用磷酸胍(GP)和磷钼酸水合物(PMA)对具有“白石墨”之称的氮化硼(BN)进行改性, 并利用共混改性法制备了PVC复合材料。采用傅里叶红外光谱和X-射线光电子能谱仪, 探讨了阻燃剂的结构组成; 利用热重分析仪、临界氧指数测定仪和锥形量热仪分析了PVC及其复合材料的热稳定性和阻燃性能, 并推测了其阻燃机理。结果表明: 添加6.5%(质量分数)阻燃剂的BN-GP-PMA/PVC复合材料的极限氧指数(LOI)值为28.5%, 相较于纯PVC的LOI值(25%)提升了14.0%; BN-GP-PMA/PVC复合材料的热释放速率峰值、总热释放量和总产烟量相较于纯PVC分别下降了28.6%、24.1%和13.1%; BN-GP-PMA/PVC复合材料在氮气气氛、800℃下的残炭量相较于纯PVC提高了179.7%。由此表明“白石墨”基阻燃剂BN-GP-PMA赋予了PVC良好的阻燃性和抑烟性能。

**关键词:** 聚氯乙烯(PVC)复合材料; 氮化硼(BN); 白石墨基阻燃剂; 抑烟改性

中图分类号: TQ317

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)02-0023-06

## Flame retardancy and smoke suppression modification of PVC composite materials based on white graphite-based flame retardant

LIU Xiaohui, LI Di, ZHANG Qiuyan

(School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** In order to solve the problem of releasing toxic smoke and poor flame retardancy during pyrolysis or combustion of PVC, a white graphite-based flame retardant BN-GP-PMA was designed and synthesized based on Lewis acid-base theory. Namely, boron nitride (BN), known as "white graphite", was modified with guanidine phosphate (GP) and phosphomolybdate hydrate (PMA). PVC composites were prepared by blending modification method. The structural composition of flame retardant was investigated using Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The thermal stability and flame retardancy of PVC composite materials were analyzed using thermogravimetric analyzer, critical oxygen index analyzer and cone calorimeter. The flame retardancy mechanism was speculated. The results showed that the limiting oxygen index (LOI) of BN-GP-PMA/PVC composite material with 6.5% of flame retardant was 28.5%, which was 14.0% higher than that of pure PVC (25%). The peak heat release rate, total heat release, and total smoke production of BN-GP-PMA/PVC composite materials decreased by 28.6%, 24.1%, and 13.1% compared with those of pure PVC, respectively. The residual char content of BN-GP-PMA/PVC composite material under nitrogen atmosphere at 800 °C increased by 179.7% compared with that of pure PVC. The above data indicate that the white graphite-based flame retardant BN-GP-PMA endows PVC with good flame retardancy and smoke suppression performance.

**Key words:** polyvinyl chloride composite materials; boron nitride; white graphite-based flame retardant; smoke suppression modification

收稿日期: 2023-05-27

基金项目: 福建省工业科技专项项目(2021HZ027022)

通信作者: 刘晓辉(1976—), 男, 教授, 主要研究方向为绿色阻燃高分子材料。E-mail: liuxiaohui@tiangong.edu.cn

聚氯乙烯(PVC)具有成本低、导热系数低和机械性能强等特点,常被应用于管道、国防电缆和医疗用品中<sup>[1]</sup>。PVC 结构中含有大量氯元素,因此具有较好的阻燃性能。但 PVC 加工过程中添加助剂将导致其阻燃性能下降,尤其是软质 PVC<sup>[2-3]</sup>。PVC 燃烧时会产生大量烟雾,其主要成分是氯化氢(HCl)气体和芳香族有机物产生的黑色颗粒。减少烟雾释放可以从 2 个方面出发:一是消除 PVC 燃烧时挥发的 HCl 气体;二是干扰芳香族化合物的形成。研究表明,可通过交联反应最大化限制挥发性燃料的产生,从而降低 PVC 燃烧时的烟雾释放<sup>[4-6]</sup>。众所周知,金属化合物、硼和磷等元素在阻燃抑烟方面具有突出的表现。这为如何解决 PVC 燃烧烟雾释放并提高其阻燃性能问题提供了一个研究思路。

氮化硼(BN)是一种新型的二维材料,其结构与石墨类似,石墨中的碳原子被交替相连的氮原子和硼原子所替代。因此,BN 被人们称为“白石墨”,常常作为一种阻燃填料,应用于聚氨酯泡沫、聚乙烯醇、环氧树脂和聚酰胺等基体中<sup>[7-10]</sup>。BN 具有高的化学惰性和抗氧化性,难以功能化,导致其与基体的相容性较差。然而路易斯酸碱相互作用,能够对 BN 同时进行剥离与修饰,路易斯酸碱中的氨基能与 BN 上的硼原子络合<sup>[11-12]</sup>。Wu 等<sup>[13]</sup>利用聚乙烯亚胺修饰 BN 作为环氧树脂的防腐涂层,探究了其整个防腐机理。路易斯酸碱理论为 BN 的改性提供了一种可行的方法。据报道,在基体燃烧过程中 BN 能够形成保护屏障,阻挡热量传递和烟雾释放。

近年来,多金属氧酸在催化、磁性材料和光化学等领域得到了广泛的关注<sup>[14-17]</sup>。磷钼酸作为多金属氧酸盐的一员,同时含有磷、钼原子,是一种潜在的阻燃剂。多数研究中利用离子液体对磷钼酸改性,实现复合材料的阻燃<sup>[18-21]</sup>。据报道,含钼化合物具有良好的抑烟性,例如,在 PVC 热分解的初期,钼化合物能促进分子间的交联反应,形成致密炭层覆盖在基体表面作为保护屏障,阻挡热量传递和烟雾释放<sup>[22-24]</sup>。但由于磷钼酸在水中不稳定,目前其在阻燃领域应用较少。

本文选用过氧化氢对 BN 表面进行羟基化处理,并巧妙地利用磷酸胍(GP)与磷钼酸水合物(PMA)对羟基化的 BN 进一步改性,成功制备了一种用于 PVC 的新型阻燃剂(BN-GP-PMA)。通过多种分析技术对阻燃剂 BN-GP-PMA 及 BN-GP-PMA/PVC 复合材料的结构和热稳定性进行表征,并详细探究了 PVC 复合材料的阻燃性能,最终提出了 PVC 复合材料燃烧过程中可能的阻燃机理。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂和仪器

试剂:氮化硼(BN)、磷钼酸水合物(PMA)和磷酸胍(GP),上海易恩化学技术有限公司;过氧化氢,天津风船化学试剂科技有限公司;聚氯乙烯(PVC)、邻苯二甲酸二辛酯、硬脂酸钙、硬脂酸和偶联剂 3-氨基丙基三乙氧基硅烷,上海阿拉丁生化科技有限公司;有机锡稳定剂,山东齐鲁增塑剂有限公司。

仪器:Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),美国赛默飞世尔科技公司;AXIS ULTRA 型 X-射线光电子能谱仪(XPS),英国 Kratos 公司;STA449F3 型热重分析仪(TG),德国耐驰公司;i-Cone 型锥形量热仪(CCT),英国 Fire Testing Technology 公司;JF-3 型临界氧指数测定仪(LOI),南京市江宁区分析仪器厂。

### 1.2 阻燃剂 BN-GP-PMA 的制备

将 2 g BN 加入到质量分数为 30%的过氧化氢水溶液中,搅拌 5 min 使其分散均匀,然后将混合溶液超声 2 h;超声后的产物被分散于蒸馏水中,多次离心洗涤,并收集下方粉末;将所得粉末干燥,得到羟基化 BN。将羟基化 BN 分散在 300 mL 蒸馏水中,超声 10 min 进行分散,称取 5 g GP 加入其中,90 °C 下搅拌 8 h,经过离心-洗涤-离心的过程得到 BN-GP。最后,将 BN-GP 超声分散在 300 mL 水中,加入 2 g PMA,在常温条件下反应 12 h,经过离心-洗涤-离心-干燥的过程得到最终产物 BN-GP-PMA。

### 1.3 PVC 复合材料的制备

本文采用特定配方制备了 PVC 复合材料。首先,将 100 g 聚氯乙烯、40 g 增塑剂邻苯二甲酸二辛酯、3 g 有机锡稳定剂、1 g 偶联剂 3-氨基丙基三乙氧基硅烷、0.5 g 硬脂酸、0.5 g 硬脂酸钙和 10 g 阻燃剂混合均匀,再在 140 °C 下将混料装入密炼机中密炼 10 min 后,将其倒入模具中,在平板硫化机上于 160 °C 热压 5 min,冷压 5 min,得到 PVC 复合材料。

### 1.4 性能测试与表征

利用傅里叶红外光谱仪对阻燃剂的官能团进行检测,分析阻燃剂中化学键的构成,检测范围为 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ;利用 X-射线光电子能谱分析阻燃剂的化学元素,扫描范围 0~1 200 eV;采用热重分析仪分析 PVC 及其复合材料在 35~800 °C 下的热稳定性,加热速率为 10 °C/min;采用锥形量热仪测试 PVC 复合材料燃烧时的热量和烟雾释放,热通量为 50  $\text{kW/m}^2$ ,样品的尺寸为 100 mm × 100 mm × 3 mm;采用临界氧指数测定仪测试 PVC 及其复合材料的燃烧性能,样品的尺寸为 130 mm × 6 mm × 3 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阻燃剂结构分析

利用 FTIR 分析阻燃剂 BN-GP-PMA 的化学结构,如图 1 所示。BN 中 B-N-B 的面内伸缩振动吸收峰和面外弯曲振动吸收峰分别出现在 1 340 和 805  $\text{cm}^{-1}$  处<sup>[25]</sup>。在 3 396  $\text{cm}^{-1}$  处出现了—OH 和—NH<sub>2</sub> 的伸缩振动峰<sup>[26]</sup>,而在 960  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 Mo=O 的伸缩振动峰<sup>[27]</sup>。上述特征峰的出现初步验证了阻燃剂 BN-GP-PMA 的合成。

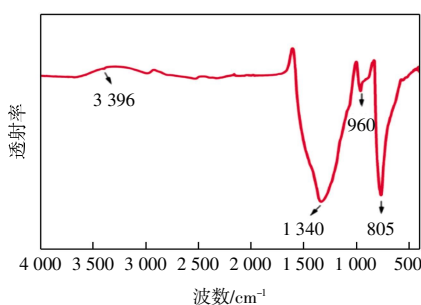


图 1 阻燃剂 BN-GP-PMA 的 FTIR 图

Fig.1 FTIR spectra of flame retardant BN-GP-PMA

通过 XPS 进一步分析阻燃剂 BN-GP-PMA 的元素组成,图 2 所示为阻燃剂 BN-GP-PMA 的 XPS 测试结果。由图 2 可知,在 533.1、398.1、285.1、233.1、192.1 和 134.2 eV 处分别出现了 O 1s、N 1s、C 1s、Mo 3d、B 1s 和 P 2p 的峰。

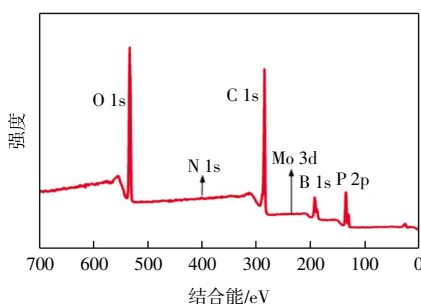


图 2 阻燃剂 BN-GP-PMA 的 XPS 图

Fig.2 XPS diagram of flame retardant BN-GP-PMA

为了确定氮化硼的硼原子与磷酸胍的氨基络合,对测试结果中的 N 元素进行高分辨率图谱分析。图 3 所示为 N 1s 的高分辨率谱图。由图 3 可见,在 398.0 eV 和 399.4 eV 处的峰分别对应 N—B 键和—NH 基团<sup>[28]</sup>,进一步表明阻燃剂被成功合成。

### 2.2 PVC 及其复合材料的热稳定性分析

采用热重分析评估 BN-GP-PMA/PVC 复合材料在氮气氛围下的热稳定性能,结果如图 4 和图 5 所示,其 TG 和 DTG 关键数据如表 1 所示。表 1 中: $T_{5\%}$ 为

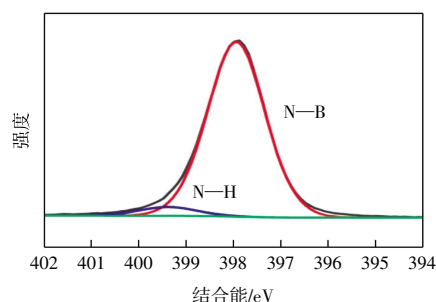


图 3 N 1s 的高分辨率 XPS

Fig.3 High-resolution XPS of N 1s

质量损失 5%所对应的温度; $T_{\text{max}1}$  为第 1 阶段最大热失重温度; $T_{\text{max}2}$  则代表第 2 阶段最大热失重温度。

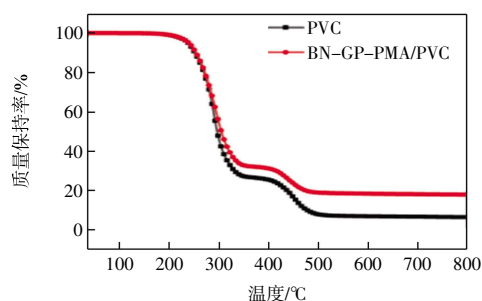


图 4 BN-GP-PMA/PVC 复合材料的 TG 曲线

Fig.4 TG curves of BN-GP-PMA/PVC composites

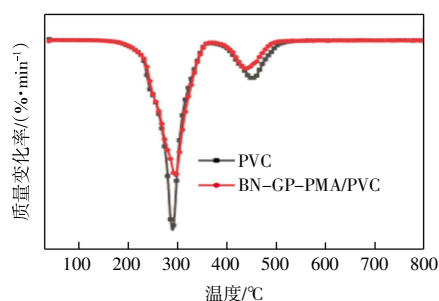


图 5 BN-GP-PMA/PVC 复合材料的 DTG 曲线

Fig.5 DTG curves of BN-GP-PMA/PVC composites

表 1 BN-GP-PMA/PVC 复合材料的 TG 与 DTG 数据

Tab.1 TG and DTG data of BN-GP-PMA/PVC composites

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}2}/^{\circ}\text{C}$	残炭质量比/%
PVC	238.0	289.7	450.5	6.4
BN-GP-PMA/PVC	239.5	294.9	437.9	17.9

由图 4、图 5 和表 1 可知,在氮气氛围下,纯 PVC 的  $T_{5\%}$  和  $T_{\text{max}1}$  分别为 238.0 和 289.7  $^{\circ}\text{C}$ 。纯 PVC 材料的热降解过程分为 2 步:第 1 步降解范围在 200~360  $^{\circ}\text{C}$  之间,失重率约为原质量的 73%左右,失重原因是由于基体中的增塑剂受热分解以及 PVC 受热脱除氯化氢气体;第 2 步降解则是在 419~500  $^{\circ}\text{C}$  的温度范围内,这是由于 PVC 降解过程中生成共轭多烯发生环化,产生挥发性脂肪烃与芳香族烃<sup>[1]</sup>。

相比于纯 PVC, BN-GP-PMA/PVC 复合材料的  $T_{5\%}$  提高到 239.5 °C,  $T_{max}$  升高到 294.9 °C, 阻燃剂的添加有效延缓 PVC 材料进行热降解。另外, BN-GP-PMA/PVC 复合材料比纯 PVC 材料展现更好的成炭性能, 在 800.0 °C 下的炭残留量由 6.4% 提高到 17.9%。这主要是因为阻燃剂 BN-GP-PMA 能够在 PVC 热降解的过程中促进炭层的形成, 炭层可作为保护屏障, 阻隔热量的传递和氧气的入侵, 防止内部基体进一步受热分解。热重测试表明, 阻燃剂 BN-GP-PMA 的加入可提升 PVC 材料的热稳定性。

### 2.3 PVC 及其复合材料的阻燃性能分析

极限氧指数(LOI)是聚合物材料在氧气和氮气混合的气体环境中, 当基体材料刚刚开始燃烧时, 氧气所占混合气体体积的百分比浓度。LOI 越高, 表示基体材料燃烧时所需氧气浓度越高, 换言之, LOI 越高, 基体材料的阻燃性能就越好。一般认为, 当  $LOI < 22\%$  时, 材料属于易燃物;  $22\% < LOI < 27\%$  属于可燃材料;  $LOI > 27\%$  属于不燃材料。

PVC 及 PVC 复合材料的 LOI 如图 6 所示。由于纯 PVC 中添加了一些加工助剂, 因此其 LOI 较低, 为 25.0%。当在 PVC 中添加 6.5%(质量分数)BN 和 6.5%(质量分数)经过 GP 改性的 BN 时, PVC 复合材料的 LOI 值分别提高到 26.5% 和 26.8%, 这表明 BN 及经过 GP 改性后的 BN 能在一定程度上提高基体的阻燃性能。另外, 当只添加 6.5%(质量分数)PMA 时, PMA/PVC 复合材料的 LOI 值为 27.1%, 达到不燃材料的标准, 这说明 PMA 具有较好的阻燃性能。因此, 若采用 GP 和 PMA 同时改性 BN, 制备阻燃剂 BN-GP-PMA, 将有利于 PVC 阻燃性能的进一步提升。LOI 结果也验证了这一观点。当在 PVC 中添加 6.5%(质量分数)BN-GP-PMA 时, PVC 复合材料的 LOI 值提高到 28.5%。通过对比几种 PVC 复合材料的 LOI, 表明 BN-GP-PMA 是一种更加有效的 PVC 阻燃剂。

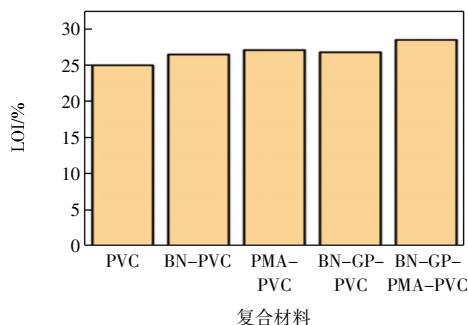


图 6 PVC 及添加 6.5% 阻燃剂的 PVC 复合材料 LOI

Fig.6 LOI diagram of PVC and PVC composite with 6.5% flame retardant

为了探究 PVC 材料在近似真实燃烧情况下的热

降解行为, 采用锥形量热仪对 BN-GP-PMA/PVC 复合材料进一步测试, 测试结果分别如图 7、图 8、图 9 和图 10 所示。PVC 及其复合材料的锥形量热关键数据如表 2 所示。

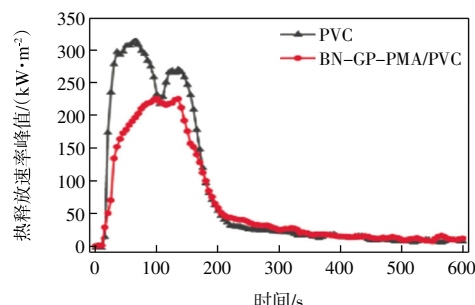


图 7 PVC 及其复合材料的热释放速率曲线

Fig.7 Heat release rate curves of PVC and PVC composite

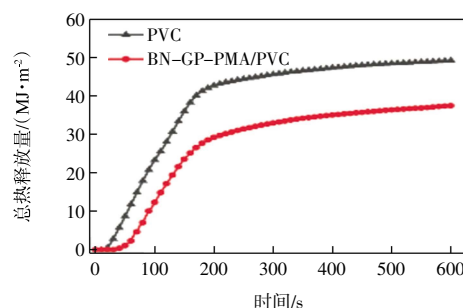


图 8 PVC 及其复合材料的总热释放量曲线

Fig.8 Total heat release curves of PVC and PVC composite

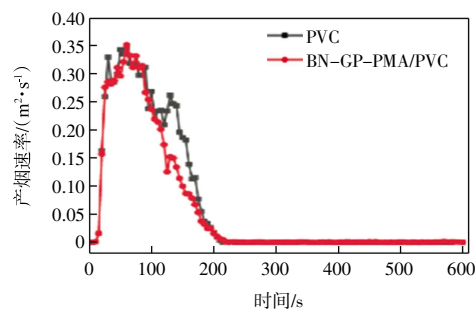


图 9 PVC 及其复合材料的产烟速率曲线

Fig.9 Smoke production rate curves of PVC and PVC composite

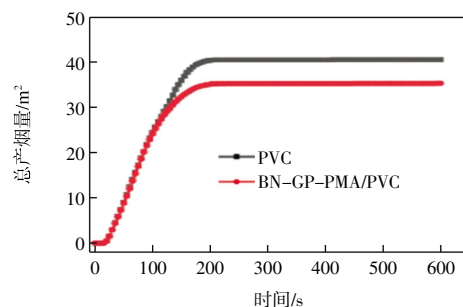


图 10 PVC 及其复合材料的总产烟量曲线

Fig.10 Total smoke production curves of PVC and PVC composite

表 2 PVC 及其复合材料的锥形量热数据

Tab.2 Cone calorimetric data of PVC and PVC composite

样品	总热释放量/ (MJ·m <sup>-2</sup> )	热释放速率峰值/ (kW·m <sup>-2</sup> )	达到热释放速率 峰值所用时间/s	总产烟量/ m <sup>2</sup>
PVC	49.3	315.1	65.0	40.5
BN-GP- PMA/PVC	37.4	225.1	75.0	35.2

由表 2 可知, BN-GP-PMA/PVC 复合材料达到热释放速率峰值所用的时间为 75 s, 比纯 PVC 所用时间 (65 s) 长, 说明 BN-GP-PMA/PVC 复合材料表现出更低的燃烧速率。相比于纯 PVC, BN-GP-PMA/PVC 复合材料的残炭量提高了 179.7%, 表明燃烧过程中 PVC 复合材料会生成更多炭层形成保护屏障, 阻止基体燃烧。

总热释放量和热释放速率峰值是评判火灾危险性的重要参数之一。图 7 和图 8 显示了 PVC 及其复合材料的热释放速率峰值和总热释放量曲线, 纯 PVC 的热释放速率峰值为 315.1 kW/m<sup>2</sup>, 显示出高的可燃性, 而 BN-GP-PMA/PVC 复合材料的热释放速率峰值为 225.1 kW/m<sup>2</sup>, 总热释放量则从 49.3 MJ/m<sup>2</sup> 下降到 37.4 MJ/m<sup>2</sup>。热释放速率和总热释放量均发生明显下降, 原因可能是在燃烧过程中 BN-GP-PMA 促进 PVC 生成更多的残炭, 这些炭层可作为保护屏障, 隔绝热量和氧气, 阻止基体的燃烧。火势增长指数(热释放速率峰值/达到热释放速率峰值所用时间)是用来评估材料火灾风险的重要参数, 火势增长指数越低, 意味着材料防火性越好。纯 PVC 的火势增长指数值为 4.9, 而 BN-GP-PMA/PVC 复合材料的火势增长指数值为 3.0, 这说明 BN-GP-PMA/PVC 复合材料能够有效降低火灾风险。

由图 9 和图 10 可知, 相比于纯 PVC, BN-GP-PMA/PVC 复合材料的产烟速率和总产烟量均呈现下降的趋势, 峰值产烟速率下降了 2.9%, 总产烟量从 40.5 m<sup>2</sup> 下降到 35.2 m<sup>2</sup>, 表明 BN-GP-PMA/PVC 复合材料燃烧时产生更少的烟雾。这主要是由于 BN-GP-PMA 在燃烧过程中生成保护屏障, 限制烟雾释放, 同时也会释放不可燃气体, 稀释可燃挥发物浓度, 从而降低基体燃烧速率, 使 PVC 燃烧时释放更少的烟雾。综上所述, BN-GP-PMA 具有优异的阻燃性能与抑烟能力。

#### 2.4 阻燃机理分析

通过分析 PVC 及其复合材料的热稳定性和阻燃性能结果, 在此推测 BN-GP-PMA/PVC 复合材料的阻燃机理, 如图 11 所示。

PVC 燃烧时会释放氯化氢气体、挥发性脂肪烃和芳香族烃等物质。氯化氢的存在又会加快基体的降解, 产生恶性循环, 最终造成 PVC 燃烧释放大量黑色

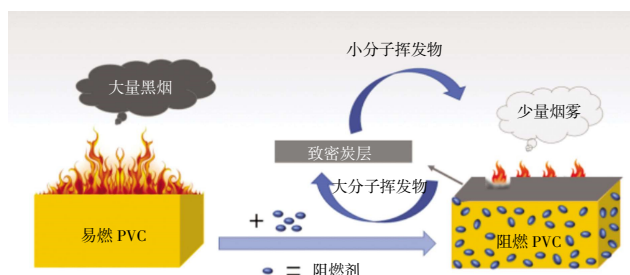


图 11 PVC 复合材料阻燃机理

Fig.11 Flame retardant mechanism of PVC composite

烟雾。BN-GP-PMA/PVC 复合材料燃烧时, 阻燃剂可促进基体形成致密炭层, 防止基体降解, 同时又可阻挡大分子挥发物的释放, 从而降低烟雾释放。BN-GP-PMA 中含有磷酸酯结构, 可在 PVC 燃烧过程中产生磷酸、偏磷酸等含磷酸性物质促进基体脱水, 在其表面形成炭层。含氮基团将会生成小分子挥发物以及含氮不可燃气体释放到基体之外。含钼基团受热分解生成钼的氧化物, 覆盖在基体的表面作为保护屏障, 阻挡热量传递和烟雾释放。因此, 阻燃剂 BN-GP-PMA 有效提高了 PVC 的阻燃性, 并减少其烟雾释放。

### 3 结论

本文成功合成了阻燃剂 BN-GP-PMA, 并制备了 BN-GP-PMA/PVC 复合材料。通过多种测试方法, 探究了阻燃剂对复合材料阻燃和抑烟性能的影响。结果表明:

(1) 阻燃剂 BN-GP-PMA 被成功合成。

(2) PVC 复合材料呈现出多步降解, 阻燃剂 BN-GP-PMA 能够有效提高 PVC 材料的热稳定性, 维持较高的残炭率, 800 °C 时, 残炭量相较于 PVC 提高了 179.7%。

(3) BN-GP-PMA 能够提高 PVC 的阻燃性能, 当阻燃剂添加量为 6.5% (质量分数) 时, BN-GP-PMA/PVC 复合材料的热释放速率峰值和总热释放量分别下降了 28.6% 和 24.1%, LOI 值从 25.0% 提高到 28.5%, 将可燃的 PVC 材料提升为不可燃材料, 并且有效地抑制了烟雾释放。

(4) BN-GP-PMA 在阻燃 PVC 材料中可能存在的阻燃机理为 BN-GP-PMA/PVC 复合材料燃烧时会形成致密炭层覆盖在基体表面, 阻挡大分子挥发物释放和热量传递, 从而提高 PVC 复合材料的阻燃性能, 并减少烟雾释放。

#### 参考文献:

[1] SCHILLER M. PVC Additives: Performance, Chemistry, De-

- velopments, and Sustainability[M]. Munic: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2022.
- [2] JIA P Y, FENG G D, BO C Y, et al. A composition of phosphaphenanthrene groups-containing castor-oil-based phosphate plasticizer for PVC; Synthesis, characterization and property[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 60: 192-205.
- [3] SIM M J, CHA S H, LEE J C. Enhancement of flame retardancy and physical property for poly(vinyl chloride) having renewable cardanol-based self-polymerizable phosphonate under heat treatment process[J]. *Polymer Testing*, 2021, 100: 107266.
- [4] YU J, SUN L S, MA C, et al. Thermal degradation of PVC: A review[J]. *Waste Management*, 2016, 48: 300-314.
- [5] AL-HARAHSEH M, AL-NU'AIRAT J, AL-OTOOM A, et al. Treatments of electric arc furnace dust and halogenated plastic wastes: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(1): 102856.
- [6] PAN Y T, YUAN Y S, WANG D Y, et al. An overview of the flame retardants for poly(vinyl chloride): Recent states and perspective[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2020, 38(12): 1870-1896.
- [7] QIU X Q, LI Z W, LI X H, et al. Construction and flame-retardant performance of layer-by-layer assembled hexagonal boron nitride coatings on flexible polyurethane foams[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(29): 47839.
- [8] WANG X D, YIN Y J, LI M L, et al. Hexagonal boron nitride@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hybrid nanosheet: An ecofriendly flame retardant for polyvinyl alcohol[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 287: 121366.
- [9] 刑伟义, 陈亮, 周慕天, 等. 氮化硼/石墨烯复合导热填料的制备及其环氧树脂复合材料阻燃导热绝缘性能的研究[J]. *中国科学: 化学*, 2023, 53(2): 207-216.
- XING W Y, CHEN L, ZHOU M T, et al. Preparation of boron nitride/graphene composite thermal conductive filler and study on the flame retardant thermal insulation performance of epoxy resin composite materials[J]. *Chinese Science: Chemistry*, 2023, 53(2): 207-216(in Chinese).
- [10] ZHONG Y H, ZHANG L C, FISCHER A, et al. The effect of hBN on the flame retardancy and thermal stability of P-N flame retardant PA6[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2018, 55(1): 17-23.
- [11] LIN Y, WILLIAMS T V, CONNELL J W. Soluble, exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(1): 277-283.
- [12] XIE S Y, WANG W, SHIRAL FERNANDO K A, et al. Solubilization of boron nitride nanotubes[J]. *Chemical Communications*, 2005(29): 3670-3672.
- [13] WU Y Q, HE Y, ZHOU T G, et al. Synergistic functionalization of h-BN by mechanical exfoliation and PEI chemical modification for enhancing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 105541.
- [14] CHILIVERY R, RANA R K. Microcapsule structure with a tunable textured surface via the assembly of polyoxomolybdate clusters: A bioinspired strategy and enhanced activities in alkene oxidation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 3161-3167.
- [15] CAO Z J, ZHAO X, HE F Q, et al. Highly efficient indirect hydration of olefins to alcohols using superacidic polyoxometalate-based ionic hybrids catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(19): 6654-6663.
- [16] IBRAHIM M, LAN Y H, BASSIL B S, et al. Hexadecacobalt(II)-containing polyoxometalate-based single-molecule magnet[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(20): 4708-4711.
- [17] LI Y Y, HUI B, LV M, et al. Inorganic-organic hybrid wood in response to visible light[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(5): 3889-3898.
- [18] XIAO F, WU K, LUO F B, et al. Influence of ionic liquid-based metal-organic hybrid on thermal degradation, flame retardancy, and smoke suppression properties of epoxy resin composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(14): 10135-10146.
- [19] JIAO E X, WU K, QU Z C, et al. Preparation and curing kinetics of intrinsic flameretardant epoxy resin system based on polyoxometalates[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 146(3): 1063-1076.
- [20] LI X, LIANG D, HU Z Y, et al. Synergistic effects of polyoxometalate-based ionic liquid-doped sepiolite in intumescent flame-retardant high-density polyethylene[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(5): 2240-2251.
- [21] HUANG R, GUO X Y, MA S Y, et al. Novel phosphorus-nitrogen-containing ionic liquid modified metal-organic framework as an effective flame retardant for epoxy resin[J]. *Polymers*, 2020, 12(1): 108.
- [22] 覃虎川, 陈绪煌. 磷钼酸铵在半硬质聚氯乙烯中阻燃-抑烟的应用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(10): 100-104.
- QIN H C, CHEN X H. Application of ammonium phosphomolybdate as flame retardant and smoke suppression in semi-rigid polyvinyl chloride[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32(10): 100-104(in Chinese).
- [23] XU W Z, LIU L, ZHANG B L, et al. Effect of molybdenum trioxide-loaded graphene and cuprous oxide-loaded graphene on flame retardancy and smoke suppression of polyurethane elastomer[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(17): 4930-4941.

- temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136808.
- [16] YAO D D, YANG H P, HU Q, et al. Carbon nanotubes from post-consumer waste plastics: Investigations into catalyst metal and support material characteristics[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280: 119413.
- [17] YAO D D, LI H, DAI Y J, et al. Impact of temperature on the activity of Fe-Ni catalysts for pyrolysis and decomposition processing of plastic waste[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127268.
- [18] 曹爱红. 微波干燥制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉体的研究[J]. *天津工业大学学报*, 2002, 21(4): 25-27.
- CAO A H. Preparation of nanocrystalline alumina powder by microwave drying[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2002, 21(4): 25-27 (in Chinese).
- [19] 解勤兴, 郑安冉, 王欣, 等. 微波合成  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  热电材料的微观结构和性能[J]. *天津工业大学学报*, 2015, 34(4): 7-11.
- XIE Q X, ZHENG A R, WANG X, et al. Microstructure and thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  materials prepared by microwave technique[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2015, 34(4): 7-11 (in Chinese).
- [20] VANCE B C, KOTS P A, WANG C, et al. Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts for polyolefin deconstruction via the divergent hydrogenolysis mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 322: 122138.
- [21] ZHAO Z G, LI Z, ZHANG X K, et al. Catalytic hydrogenolysis of plastic to liquid hydrocarbons over a nickel-based catalyst[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 313: 120154.
- [22] CAO Q, DAI H C, HE J H, et al. Microwave-initiated MAX  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ -catalyzed upcycling of polyolefin plastic wastes: Selective conversion to hydrogen and carbon nanofibers for sodium-ion battery[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 318: 121828.
- [23] WANG J, PAN Y H, SONG J X, et al. A high-quality hydrogen production strategy from waste plastics through microwave-assisted reactions with heterogeneous bimetallic iron/nickel/ cerium catalysts[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 166: 105612.
- [24] ACOMB J C, WU C F, WILLIAMS P T. The use of different metal catalysts for the simultaneous production of carbon nanotubes and hydrogen from pyrolysis of plastic feedstocks[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180: 497-510.
- [25] SHI Z J, LIAN Y F, LIAO F H, et al. Large scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by arc-discharge method[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000, 61(7): 1031-1036.

#### 本文引文格式:

- 赵滩, 赵俊, 张磊, 等. 基于微波耦合碳分散镍催化的废塑料制氢[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(2): 29-36.
- ZHAO S, ZHAO J, ZHANG L, et al. Hydrogen production from plastic waste by microwave-coupled carbon-dispersed nickel catalysis[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(2): 29-36(in Chinese).

(上接第 28 页)

- [24] XU Z R, XU Z H, TAO R, et al. Combustion and thermal properties of flame retardant polyurethane foam with ammonium polyphosphate synergized by phosphomolybdic acid[J]. *Frontiers in Materials*, 2022, 9: 944368.
- [25] CAI W, HONG N N, FENG X M, et al. A facile strategy to simultaneously exfoliate and functionalize boron nitride nanosheets via Lewis acid-base interaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 309-321.
- [26] WU Y Q, HE Y, ZHOU T G, et al. Synergistic functionalization of h-BN by mechanical exfoliation and PEI chemical modification for enhancing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 105541.
- [27] JIAO E X, WU K, QU Z C, et al. Preparation and curing kinetics of intrinsic flameretardant epoxy resin system based on polyoxometalates[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 146(3): 1063-1076.
- [28] HAN G J, ZHAO X Y, FENG Y Z, et al. Highly flame-retardant epoxy-based thermal conductive composites with functionalized boron nitride nanosheets exfoliated by one-step ball milling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127099.

#### 本文引文格式:

- 刘晓辉, 李迪, 张秋艳, 等. 基于白石墨基阻燃剂的 PVC 复合材料阻燃抑烟改性[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(2): 23-28, 36.
- LIU X H, LI D, ZHANG Q Y, et al. Flame retardancy and smoke suppression modification of PVC composite materials based on white graphite-based flame retardant[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(2): 23-28, 36(in Chinese).