

# 水滑石的制备及其阻燃性能研究进展

鲍艳<sup>1,2</sup>, 唐培<sup>1,2</sup>, 刘超<sup>3</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 轻化工助剂协同创新中心, 西安 710021)

**摘要:** 由于聚合物受热易燃烧, 常存在火灾风险, 通常需要引入阻燃剂来提升其阻燃性能。水滑石 (LDHs) 因其无卤、无毒且抑烟性能优异, 在阻燃领域受到了越来越多的关注。基于此, 对 LDHs 的结构、制备方法及其阻燃机理进行了介绍, 特别是对提高 LDHs 阻燃性能的途径即从层板阳离子掺杂、层间阴离子插层和表面改性进行了重点综述, 并对不同结构 LDHs 的阻燃机理及阻燃性能进行了总结, 最后展望了 LDHs 作为阻燃剂今后的发展趋势。

**关键词:** 水滑石; 阻燃性能; 层间阴离子; 层板阳离子; 表面改性

中图分类号: TQ314.24 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 01-0024-10

## Research progress on preparation and flame retardant properties of layered double hydroxides

BAO Yan<sup>1,2</sup>, TANG Pei<sup>1,2</sup>, LIU Chao<sup>3</sup>

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry and Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

**Abstract:** Polymers are easy to burn when heated, which may result in fire disaster. It is necessary to improve the flame retardant properties of polymers by employing flame retardants. Layered double hydroxides (LDHs) have attracted more and more attention in the field of flame retardant due to their halogen-free, non-toxic and excellent smoke suppression performance. The structure, preparation methods and flame retardant mechanism of LDHs are introduced. In particular, the methods to improve the flame retardant properties of LDHs, including cationic doping of laminate, interlayer anion intercalation and surface modification are emphatically reviewed. Moreover, the flame retardant mechanism and properties of LDHs with different structures are summarized. At last, the development trend of LDHs as flame retardant in the future is prospected.

**Key words:** layered double hydroxide; flame retardant properties; interlayer anions; laminate cations; surface modification

聚合物材料由于质量轻、强度高、易加工、成本低, 被广泛应用于建筑<sup>[1]</sup>、家具<sup>[2]</sup>、汽车<sup>[3]</sup>、柔性传感<sup>[4]</sup>和航空航天<sup>[5]</sup>等领域。然而, 大多数聚合物受热易燃烧, 存在火灾风险, 并且聚合物在燃烧时还会释放有毒烟雾, 给人类的生命安全带来严重威胁<sup>[6]</sup>。

因此, 提升聚合物阻燃性能具有十分重要的意义。

目前, 提升聚合物阻燃性能的主要途径是引入阻燃剂<sup>[7-9]</sup>。常用的阻燃剂有卤系阻燃剂<sup>[10]</sup>、磷系阻燃剂<sup>[11-12]</sup>、氮系阻燃剂<sup>[13]</sup>和无机阻燃剂<sup>[14-17]</sup>。其中卤系、磷系、氮系阻燃剂均存在一定的缺陷, 如毒

性、效率低或与基体相容性差等问题。而无机阻燃剂具有热稳定性好、不挥发、效果持久、价格便宜等特点,且易于将具有阻燃效果的元素结合在一起,近年来备受关注。

水滑石(LDHs)是一类层状双金属氢氧化物,其在阻燃、能源、环境、防腐以及生物医学等领域受到了越来越多的关注,相关研究在国际期刊上的发文量呈逐年上升的趋势。在阻燃领域,LDHs 作为一类无机阻燃剂具有无卤、无毒、绿色环保的特点<sup>[18]</sup>,与氢氧化铝和氢氧化镁等常见的无机阻燃剂相比(如表 1 所示),LDHs 兼具氢氧化铝和氢氧化镁优异的抑烟性能,同时因其独特的二维层状结构,具有优异的物理屏蔽效果,可有效隔绝 O<sub>2</sub>、热量以及可燃性气体的输送,因而 LDHs 具有更优的阻燃抑烟性能。此外,LDHs 结构可调,且可通过阳离子掺杂、阴离子插层、表面改性等多种途径来进一步提升其阻燃性能,因此 LDHs 比常见阻燃剂更具优势。

表 1 LDHs 与其他常见无机阻燃剂优缺点对比

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of LDHs with other common inorganic flame retardants

阻燃剂	优点	缺点
氢氧化镁	无毒、抑烟性能优异	阻燃效率低、加载量大、与基体相容性差
氢氧化铝	无毒、抑烟性能优异	阻燃效率低、加载量大、与基体相容性差
红磷	阻燃效率高、用量少、发烟量低、毒性小	吸潮、摩擦碰撞时易爆炸
LDHs	无毒、抑烟性能优异、物理屏蔽效果优异,阻燃效率相对较高、结构可调性好	与基体相容性差

目前,LDHs 已广泛用于提升聚合物、木材、织物等的阻燃性能<sup>[19-20]</sup>。虽然 LDHs 的工业化生产已经实现,但现有 LDHs 大多为镁铝水滑石,阻燃性能有限,且 LDHs 与聚合物基体相容性差,需要较高用量才能实现良好的阻燃抑烟效果。基于此,高野等<sup>[21]</sup>从提升 LDHs 在聚合物基体中的相容性与分散性角度出发,总结了阻燃聚合物/LDHs 纳米复合材料的研究进展。本文则主要从改变 LDHs 自身结构的角度出发,重点从层板阳离子掺杂、层间阴离子插层和表面改性等方面综述了提高 LDHs 阻燃性能的途径,并对不同结构 LDHs 的阻燃机理及阻燃性能进行了归纳总结,以期 LDHs 类阻燃剂的发展及相关研究者提供指导。

## 1 水滑石的结构

LDHs 是一类阴离子型层状材料,由带正电荷的层板和层间阴离子通过非共价键如氢键、范德华

力、静电作用等组装而成<sup>[22]</sup>。LDHs 的主体层板化学组成与其层板阳离子特性、层板电荷密度或阴离子交换量、超分子插层结构等密切相关。通常,只要金属阳离子具有合适的离子半径和电荷数,均可形成 LDHs 层板。LDHs 的通用化学表达式为  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} [A_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ , 其中, M<sup>2+</sup>、M<sup>3+</sup>分别代表二价金属阳离子、三价金属阳离子,金属阳离子与羟基配位形成的共边八面体构成了带正电荷的层板。A<sup>n-</sup>为插入 LDHs 层间的阴离子, A<sup>n-</sup>与水分子通过非共价键作用力进入 LDHs 层间,维持 LDHs 层板结构的稳定性;x 为层板金属元素中三价金属阳离子与总的金属阳离子的物质的量比, x 在 0.20~0.33 之间时能得到结构完整的 LDHs<sup>[23]</sup>。LDHs 的具体结构如图 1 所示。

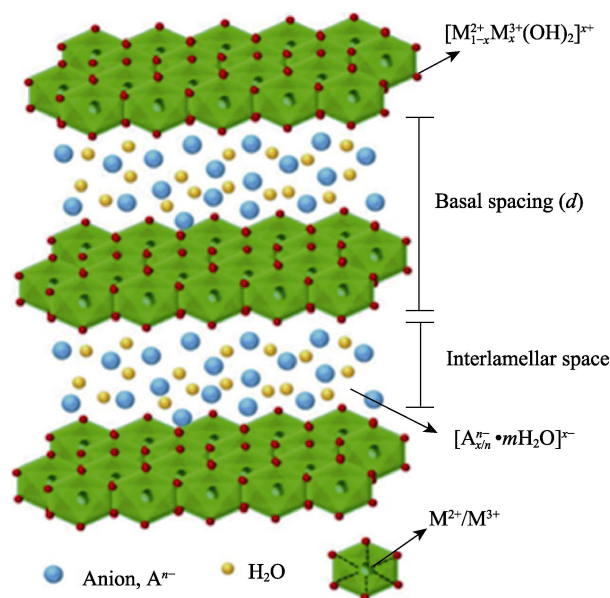


图 1 LDHs 的结构示意图<sup>[24]</sup>

Fig. 1 Structure of LDHs<sup>[24]</sup>

目前,形成 LDHs 的二价金属阳离子多为 Mg<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>等,三价金属阳离子多为 Al<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>等,表 2 列举了部分 LDHs 的金属离子组成。LDHs 的层间阴离子则多为 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>等。LDHs 的结构与功能可调性好,其主体层板的元素种类及组成比例、层间客体阴离子的种类及数量、二维孔道的结构、插层组装体的粒径尺寸和分布等均可根据功能需求进行调节。

## 2 水滑石的制备方法

目前,LDHs 的制备工艺已经较为成熟,常用的制备方法主要有共沉淀法、尿素分解法、水热法、焙烧复原法、离子交换法和模板法,各种方法的制备原理及优缺点总结如表 3 所示。

表 2 含过渡金属元素 LDHs 的潜在组成<sup>[25]</sup>

Table 2 Potential composition of LDHs containing transition metal elements<sup>[25]</sup>

	Mg <sup>2+</sup> <i>r</i> =0.053 nm	Ni <sup>2+</sup> <i>r</i> =0.069 nm	Cu <sup>2+</sup> <i>r</i> =0.071 nm	Co <sup>2+</sup> <i>r</i> =0.072 nm	Zn <sup>2+</sup> <i>r</i> =0.074 nm	Fe <sup>2+</sup> <i>r</i> =0.078 nm	Mn <sup>2+</sup> <i>r</i> =0.080 nm	Ca <sup>2+</sup> <i>r</i> =0.098 nm	Li <sup>+</sup> <i>r</i> =0.073 nm
Al <sup>3+</sup> <i>r</i> =0.053 nm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ga <sup>3+</sup> <i>r</i> =0.061 nm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe <sup>3+</sup> <i>r</i> =0.063 nm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Co <sup>3+</sup> <i>r</i> =0.068 nm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni <sup>3+</sup> <i>r</i> =0.070 nm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn <sup>3+</sup> <i>r</i> =0.072 nm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr <sup>3+</sup> <i>r</i> =0.075 nm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
In <sup>3+</sup> <i>r</i> =0.076 nm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V <sup>3+</sup> <i>r</i> =0.078 nm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ru <sup>3+</sup> <i>r</i> =0.082 nm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti <sup>4+</sup> <i>r</i> =0.056 nm	-	-	-	-	-	-	-	-	-

注：*r* 为离子半径；-为有效组合。

表 3 LDHs 各种制备方法的原理及优缺点

Table 3 Principles, advantages and disadvantages of different preparation methods of LDHs

制备方法	制备原理	优点	缺点	参考文献
共沉淀法	利用可溶性混合金属盐溶液与碱溶液发生沉淀反应形成 LDHs	制备方法简单，适用范围广；产物中 M <sup>2+</sup> 与 M <sup>3+</sup> 物质的量比与初始原料比接近；由不同种类盐即可得到不同层间阴离子的 LDHs	产物结晶度较差；粒子大小不均匀	[26-28]
尿素分解法	利用尿素水解提供碱性条件形成 LDHs	产物结晶度高，粒径均匀	产物层间阴离子选择性小，为碳酸根	[29]
水热法	利用高温高压条件使混合金属盐溶液和沉淀剂反应形成 LDHs	成核与晶化过程分开，产物结晶度高；晶相结构及晶粒尺寸可调；产物团聚少、粒径分布窄	需要高温高压	[26]
离子交换法	通过阴离子交换将所需插入的阴离子与水滑石层间的阴离子进行交换，得到相应的 LDHs	可合成具有较大阴离子基团的 LDHs；通过控制离子交换的反应温度、pH 等即可保持原有 LDHs 的晶相结构，可对层间阴离子的种类和数量进行设计组装	需在 N <sub>2</sub> 保护下进行，否则空气中的 CO <sub>2</sub> 进入层间与阴离子进行交换	[30]
焙烧复原法	利用 LDHs 的结构记忆效应将 LDHs 在一定温度下煅烧，生成层状复合金属氧化物，再将其置于特定阴离子溶液中进行结构重建，形成新的 LDHs	消除了无机阴离子对有机阴离子插层的效应，常用于制备柱撑 LDHs	制备过程繁琐、晶相单一、结晶性不好	[31-34]
模板法	利用具有纳米结构、形状容易控制的物质作为模板，得到具有模板规范形貌与尺寸的 LDHs	产物形貌可控，如球形、多面体等	存在模板的去除过程	[35-36]

### 3 水滑石的阻燃机理

利用 LDHs 的二维层板结构可产生物理阻隔效应，从而有效阻隔气体和热量输送。层板中含有的大量金属元素具有催化成炭能力，且层间可插入具

有阻燃性能的阴离子材料，因此 LDHs 的阻燃性能较为优异，其阻燃机理主要表现在稀释效应、吸热效应、阻隔效应、催化效应和协同效应。

(1) 稀释效应：LDHs 在受热时，层间通道内的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、结晶水和层板上的羟基等会以 CO<sub>2</sub> 和水蒸

汽的形式释放到周围环境中, 稀释周围环境中可燃性气体和  $O_2$  的浓度, 从而产生阻燃作用; (2) 吸热效应: LDHs 受热分解过程中会吸收大量的热量, 可在一定程度上抑制基体的急剧升温, 从而抑制燃烧; (3) 阻隔效应: LDHs 的二维层板结构具有优异的气体阻隔能力, 另外 LDHs 受热分解后生成的金属氧化物会覆盖在基体表面, 形成较强的物理屏障, 这些会阻隔热量、 $O_2$  以及可燃性气体的输送, 从而阻止基体的燃烧<sup>[37]</sup>; (4) 催化效应: 含有过渡金属元素的 LDHs 在受热分解时生成的金属氧化物可有效促进基体的催化炭化, 形成物理屏障, 阻隔  $O_2$ 、热量以及可燃性气体的通过<sup>[38]</sup>; (5) 协同效应: 具有阻燃性能的其他材料如聚磷酸铵<sup>[39]</sup>、石墨烯<sup>[40]</sup>、三聚氰胺<sup>[41]</sup>、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO)<sup>[42]</sup>等可与 LDHs 复合, 发挥不同阻燃剂间的协同效应从而提高阻燃性能。

#### 4 提高水滑石阻燃性能的途径

由 LDHs 的阻燃机理可知, LDHs 的阻燃性能与其结构密切相关。因此, 提高 LDHs 阻燃性能的主要途径是调节其结构, 通常有 3 种方式: (1) 调节层间客体阴离子的类型; (2) 调节层板金属阳离子的种类; (3) 表面改性调节 LDHs 的表面性质。

##### 4.1 调节层间客体阴离子的类型

LDHs 独特的带正电的层板主体和层间通道结构为客体材料的引入提供了条件。通过将具有阻燃性能的有机/无机阴离子或阴离子型聚合物插层到 LDHs 层间, 调节层间客体阴离子的类型, 一方面可提高 LDHs 与聚合物基体的相容性, 另一方面还可利用有机/无机阴离子或阴离子型聚合物的阻燃性能与 LDHs 主体层板阻燃性能间的协同作用, 赋予 LDHs 更加优异的阻燃性能。

DING 等<sup>[43]</sup>分别以苯基磷酸钠 (SPP) 和十二烷基硫酸钠 (SDS) 对 CuAl-LDH 进行插层改性, 制备了 CuAl-(SPP)LDH 和 CuAl-(SDS)LDH, 并将其引入到环氧树脂 (EP) 中, 制备了 EP/CuAl-(SPP)LDH 和 EP/CuAl-(SDS)LDH 纳米复合材料。结果发现, 由于 CuAl-LDH 的物理屏蔽作用和 SPP 中磷的催化成炭作用, EP/CuAl-(SPP)LDH 纳米复合材料的热稳定性和阻燃性能明显优于 EP/CuAl-(SDS)LDH 纳米复合材料。XU 等<sup>[44]</sup>采用焙烧复原法将三嗪磺酸盐 (NS) 插入 MgAl-LDH 层间得到了 LDH-NS, 然后将其引入到聚丙烯 (PP) 中。结果表明, LDH-NS 比  $CO_3^{2-}$  插层的 LDH 在 PP 基体中具有更好的分散性, 且由于 NS 促进了 LDH-NS 在 PP 基体中的自由基捕获效应, 显著提升了 PP 基体的阻燃性能。当 LDH-NS 质量分数为 30% 时, 复合材料的单位面积热释放速率峰值 (PHRR)、单位面积总热释放量 (THR) 和单位面积总烟释放量 (TSR) 分别下降了 69.7%、43.1% 和 75.0%, 极限氧指数 (LOI) 值达到 28.6%。QIU 等<sup>[45]</sup>采用聚硼硅氧烷 (PBS) 对 MgAl-LDH 进行插层改性, 并将其用于制备硅橡胶 (SR) 复合材料 (SR/PBS-d-LDH), 如图 2 所示。结果表明, PBS 不仅提升了 MgAl-LDH 与基体的相容性, 当复合材料中 PBS-d-LDH 质量分数为 5.0% 时, 复合材料呈现良好的自熄灭性能, 残炭量增加了 23.5%, 这是因为, PBS 和 LDH 在燃烧过程中发挥了协同阻燃作用, 在基体表面形成了具有良好热稳定性和强度的致密陶瓷层, 有效地阻断了  $O_2$ 、热量和可燃性气体的传递, 显著提高了 SR 的阻燃性能和抑烟性能。上述研究均证实 LDHs 层间客体阴离子的类型对其阻燃性能具有显著影响。具有不同层间客体阴离子的 LDHs 的阻燃机理总结如表 4 所示。

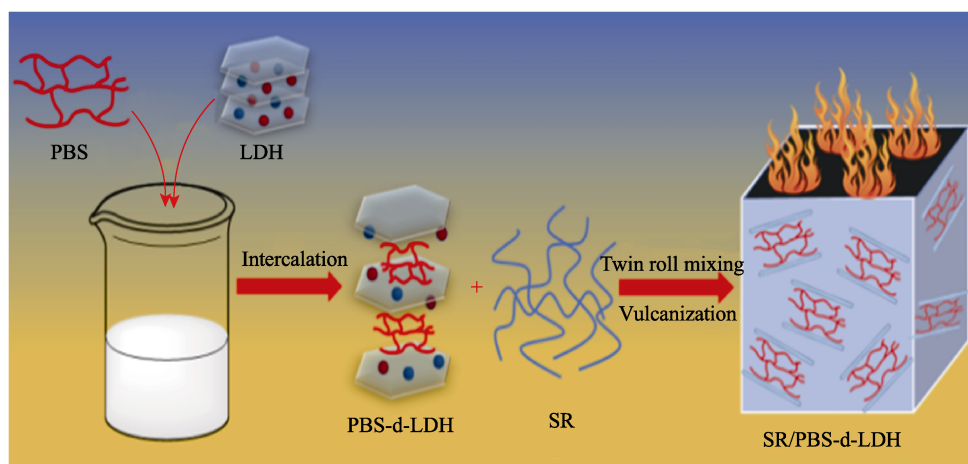


图 2 SR/PBS-d-LDH 的制备示意图<sup>[45]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of the synthetic route of SR/PBS-d-LDHs<sup>[45]</sup>

表 4 具有不同层间客体阴离子的 LDHs 的阻燃机理  
Table 4 Flame retardant mechanism of LDHs with different anions between layers

层间客体阴离子	阻燃机理	参考文献
$\text{CO}_3^{2-}$	热解过程生成 $\text{CO}_2$ ，稀释可燃性气体浓度，抑制或中断燃烧的进行（气相阻燃）	[37]
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	受热分解生成磷的含氧酸，催化含羟基的化合物迅速脱水炭化形成焦炭层，生成的磷酸作为液态膜覆盖在炭层表面，阻止热量及可燃性气体的交换（凝聚相阻燃），生成 $\text{PO}\cdot$ ，发挥自由基捕获作用，抑制燃烧链式反应的进行（气相阻燃）	[46]
$\text{BO}_3^{3-}$	燃烧过程中硼酸盐受热熔化，在燃烧物表面形成玻璃体覆盖层，起隔绝作用（凝聚相阻燃）；放出结合水，起冷却、吸热作用；还可改变某些可燃物的热分解途径，抑制可燃性气体生成；硼酸根能中和酸性物质，还可以吸收燃烧产生的酸性有毒气体	[47-48]
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	燃烧过程中生成的 $\text{MoO}_3$ 可以促进基材成炭，提高炭层致密性，隔热隔氧，达到阻燃抑烟的效果（凝聚相阻燃）	[49]

为了进一步提升 LDHs 的阻燃性能，JIN 等<sup>[50]</sup>尝试将不同类型的阴离子复合在一起对 LDHs 进行插层。采用硬脂酸与  $\text{MoO}_4^{2-}$  对  $\text{MgAl-LDH}$  进行共插层制备了  $\text{S}_1\text{Mo}_1\text{-LDH}$ ，并研究了其对 PP 阻燃性能的影响。结果表明，当  $\text{S}_1\text{Mo}_1\text{-LDH}$  质量分数为 20% 时，复合材料的 LOI 值为 28.2%，阻燃性能达到 V-0 级，与纯 PP 相比，PHRR 降低了 72.7%。同样地，DU 等<sup>[51]</sup>以季戊四醇二磷酸（PD）和三聚氰酸（CA）作为有机阴离子，采用焙烧重筑法对  $\text{MnAl-LDH}$  进行共插层，制备了  $\text{PD}_3\text{CA}_7\text{-LDH}$ ，并研究了其对乙烯-醋酸乙烯酯共聚物（EVA）阻燃性能的影响。结果表明，由于 PD 和 CA 的催化作用促进了致密炭层的形成，当  $\text{PD}_3\text{CA}_7\text{-LDH}$  质量分数为 15% 时，复合材料的 LOI 值为 28.0%。由此可知，不同类型阴离子的复合插层可以有效发挥阴离子间的协同阻燃效果，可使 LDHs 的阻燃性能得到较大幅度的提升。

#### 4.2 调节层板金属阳离子的种类

LDHs 的层板金属阳离子组成具有可调性强的优势<sup>[52]</sup>，采用具有较强催化成炭性能的金属元素制备的 LDHs 具有优异的阻燃性能<sup>[53]</sup>。如：WANG 等<sup>[54]</sup>研究了不同过渡金属离子  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  制备的 LDHs 对 EVA 热稳定性和阻燃性能的影响。发现含有  $\text{Mn}^{2+}$  的 LDHs 制备的纳米复合材料燃烧后的残渣呈现致密的炭层和致密的金属氧化物层，可有效地隔绝  $\text{O}_2$  和热量的输送，且含有  $\text{Mn}^{2+}$  的 LDHs 制备的纳米复合材料的 PHRR 在所有复合材料中最低。KHANAL 等<sup>[55]</sup>研究了  $\text{ZnAl-LDH}$ 、 $\text{MgAl-LDH}$  对高密度聚乙烯阻燃性能的影响。结果表明，由  $\text{ZnAl-LDH}$  制备的复合材料具有更低的 PHRR。除上述金属阳离子外，其他的金属阳离子如  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  等也被用于提升 LDHs 的阻燃性能。有关不同金属阳离子形成的 LDHs 对不同聚合物基体阻燃性能的影响见表 5。

表 5 含有不同层板阳离子的 LDHs 的阻燃性能  
Table 5 Flame retardant properties of LDHs with different laminate cations

基体	金属阳离子	复合材料的阻燃性能	参考文献
PP	$\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$	残炭量： $\text{CuAl-LDH} < \text{NiAl-LDH}$ PHRR： $\text{NiAl-LDH} < \text{CuAl-LDH}$	[56]
PP	$\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$	LOI 值： $\text{CaAl-LDH} < \text{MgAl-LDH} < \text{ZnAl-LDH} = \text{CuAl-LDH}$ PHRR： $\text{ZnAl-LDH} < \text{MgAl-LDH} < \text{CaAl-LDH} < \text{CuAl-LDH}$	[57]
聚苯乙烯	$\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$	残炭量： $\text{CoAl-LDH} < \text{ZnAl-LDH} < \text{NiAl-LDH} < \text{MgAl-LDH}$ PHRR： $\text{ZnAl-LDH} < \text{MgAl-LDH} < \text{CoAl-LDH} < \text{NiAl-LDH}$	[58]
聚氯乙烯	$\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$	烟密度： $\text{ZnAl-LDH} < \text{ZnFe-LDH}$ PHRR： $\text{ZnFe-LDH} < \text{ZnAl-LDH}$	[59]

除金属阳离子的种类之外，二元 LDHs 和三元 LDHs 在阻燃性能方面也具有显著的差异。NAGENDRA 等<sup>[60]</sup>通过超声辅助法制备了  $\text{CoAl-LDH}$ 、 $\text{ZnAl-LDH}$  和  $\text{CoZnAl-LDH}$ ，研究了 3 种 LDHs 对 PP 阻燃性能的影响。结果表明，含有 3 种金属元素的 LDHs 具有更加优异的成炭能力，且由  $\text{CoZnAl-LDH}$  制备的复合材料的热稳定性和阻燃性能优于  $\text{CoAl-LDH}$  和  $\text{ZnAl-LDH}$  制备的复合材料。LIU 等<sup>[61]</sup>制备了掺杂有不同稀土元素 La、Ce 和 Nd 的  $\text{MgAl-LDH}$ ，即

$\text{LaMgAl-LDH}$ 、 $\text{CeMgAl-LDH}$  和  $\text{NdMgAl-LDH}$ ，并研究了其对 EVA 阻燃性能的影响。结果表明，与引入  $\text{MgAl-LDH}$  的复合材料相比，引入  $\text{LaMgAl-LDH}$ 、 $\text{CeMgAl-LDH}$  和  $\text{NdMgAl-LDH}$  的复合材料的 PHRR 显著降低，均下降 82% 以上，且复合材料的阻燃性能均达到 V-0 等级。由此可以看出，三元 LDHs 的阻燃性能明显优于二元 LDHs，表明不同金属元素间的催化性能差异可以产生协同增效作用，从而提升 LDHs 的阻燃性能。

### 4.3 表面改性调节 LDHs 的表面性质

对 LDHs 进行表面改性,一方面可以提升 LDHs 与聚合物基体的相容性,提升 LDHs 在聚合物基体中的分散性,充分发挥 LDHs 的阻燃性能;另一方面还可以通过表面改性引入其他阻燃材料,发挥 LDHs 与其他阻燃材料的协同阻燃作用。目前,通过表面改性调节 LDHs 表面性质的方法主要有:硅烷偶联剂改性、含磷化合物改性、金属有机框架材料 (MOFs) 改性、还原氧化石墨烯 (RGO) 改性等。

#### 4.3.1 硅烷偶联剂改性

硅烷偶联剂作为一类优异的无机材料改性剂,不仅可以改善 LDHs 的相容性,其在 LDHs 表面发生的水解缩合反应还可以形成 Si—O—Si 键, SiO<sub>2</sub> 具有优异的耐热性能和阻燃能力,因此采用硅烷偶联剂改性 LDHs 是比较常见的一种方法。黄昱臻等<sup>[62]</sup>采用  $\gamma$ - (甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷 (KH570) 对 LDHs 进行改性,将其用于制备阻燃型聚氯乙烯复合材料。结果表明,加入改性 LDHs 后复合材料的拉伸强度提高了 30%, LOI 值提高了 4.5%。LI 等<sup>[63]</sup>以  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 对 SDS 插层的 MgAlFe-LDH (LDH-SDS) 进行表面改性制备了 LDH-SDS-KH, 将其与 EVA 混合制备了复合材料。结果表明,与 LDH-SDS 相比, LDH-SDS-KH 与 EVA 的相容性显著提升,且含有 LDH-SDS-KH 的复合材料的 PHRR 和 THR 相较含有 LDH-SDS 的复合材料分别降低了 11.5% 和 6.3%。由上可知,采

用硅烷偶联剂对 LDHs 进行改性,可有效提升 LDHs 与聚合物基体的相容性,同时可提升复合材料的阻燃性能。

#### 4.3.2 含磷化合物改性

含磷化合物属于磷系阻燃剂,将其与 LDHs 相结合也是提高 LDHs 阻燃性能的一种理想改性方法。HUANG 等<sup>[64]</sup>采用磷酰聚乙烯亚胺 (PPEIA) 改性 LDH, 将其用于制备阻燃型聚氨酯 (TPU)。结果表明,当复合材料中 PPEIA-LDH 质量分数为 6.0% 时,复合材料的 LOI 值达到 29.0%, 阻燃性能达到 UL94 V-0 等级, TSR 和 THR 分别降低了 31.6% 和 49.9%。HUANG 等<sup>[65]</sup>利用静电作用将 CoAl-LDH 组装在聚磷酸铵微球 (II-APP) 表面制备了 APP@CoAl-LDH (见图 3), 并将其应用于 TPU 的阻燃。结果表明,当 APP@CoAl-LDH 质量分数为 7.0% 时,复合材料的 LOI 值达到 29.2%, 阻燃性能达到 UL94 V-0 等级。基于硅烷偶联剂和含磷化合物的优势,也有研究者尝试将两者相结合用于 LDHs 改性。如 MENG 等<sup>[66]</sup>将 DOPO 接枝到  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (KH560) 改性后的 MgAl-LDH 上,合成了一种无机/有机复合阻燃剂 DOPO-MgAl-LDH, 并将其引入到聚甲基丙烯酸甲酯中制备复合材料。结果表明,由于 DOPO 的自由基催化成炭与 LDHs 的物理屏蔽协同作用,当 DOPO-MgAl-LDH 质量分数为 20% 时,复合材料燃烧后的残炭量提高了 39.8%, 且 LOI 值明显提高,熔滴现象得到明显改善。

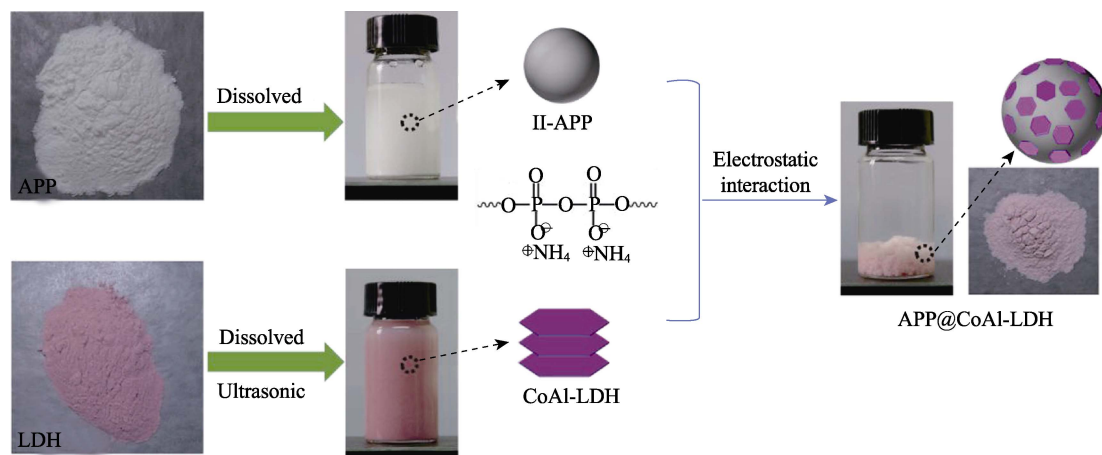


图 3 APP@CoAl-LDH 的制备过程示意图<sup>[65]</sup>

Fig. 3 Schematic representation for the preparation of APP@CoAl-LDH<sup>[65]</sup>

#### 4.3.3 MOFs 改性

MOFs 是通过金属离子和有机配体自组装而成的有序晶体框架物,具有丰富的金属种类、阻燃元素和潜在的碳源,且结构和性能易于调节,在阻燃领域具有广阔的应用前景。将 MOFs 和 LDHs 相结合也是实现 LDHs 表面改性,提升其阻燃性能的有效途径。LI 等<sup>[67]</sup>通过静电相互作用在 MgAl-LDH 表

面生长金属有机框架材料 (ZIF) 合成了 ZIF@MgAl-LDH 杂化物 (如图 4 所示), 并研究了其对 EP 热性能和阻燃性能的影响。结果表明,由于 ZIF@MgAl-LDH 的催化成炭作用和 ZIF@MgAl-LDH 分解后产生的金属氧化物覆盖在基体表面,促进了致密炭层的形成,抑制了可燃性气体的扩散,阻隔了 O<sub>2</sub> 和热量的输送,延缓了内部聚合物的进一步燃烧,

且 ZIF-67@MgAl-LDH 和 ZIF-8@MgAl-LDH 对 EP 阻燃性能的提升均优于 MgAl-LDH (如表 6 所示)。另外, 采用 MOFs 作为前驱体制备具有空心结构或可调孔径介孔结构的 LDHs, 然后对其进行改性或用于其他 LDHs 的改性, 在阻燃性能方面也具有极大的优势。ZHANG 等<sup>[68]</sup>将以 MOFs 作为前驱体制备的具有多维纳米结构的 NiCo-LDH 纳米片均匀锚定在 MgAl-LDH 表面制备了 MgAl-LDH@NiCo-LDH,

将其用于提高 EP 的阻燃性能。结果表明, 改性后的 LDHs 在 EP 中具有更好的分散性, 且在 MgAl-LDH@NiCo-LDH 质量分数为 2.5% 时, 复合材料的 PHRR 降低了 66.7%, 阻燃性能达到了 V-0 等级。ZHOU 等<sup>[69]</sup>以 ZIF-67 为前驱体和原位牺牲模板, 以含氨基的聚磷腈 (PZS) 为界面增容剂和阻燃剂, 设计合成了具有三维结构的 NiCo-LDH@PZS (如图 5 所示)。

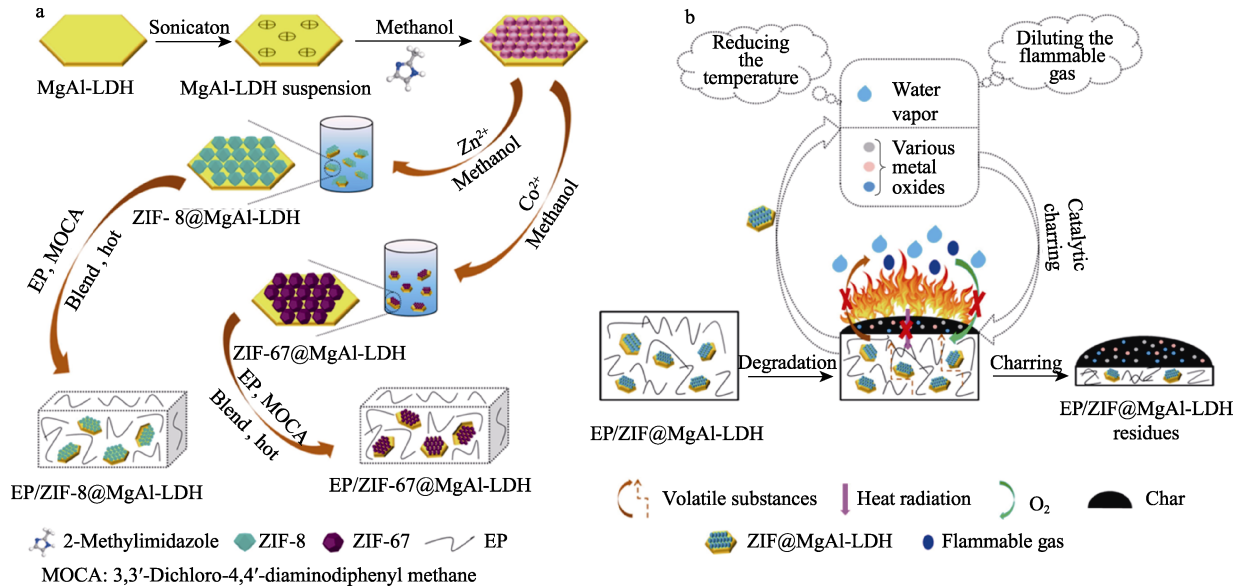


图 4 EP/ZIF@MgAl-LDH 复合材料的制备 (a) 过程及其阻燃机理示意图 (b)<sup>[67]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of the synthetic route (a) and flame retardant mechanism (b) of EP/ZIF@MgAl-LDH composites<sup>[67]</sup>

表 6 EP/ZIF@MgAl-LDH 复合材料的阻燃性能<sup>[67]</sup>

Table 6 Flame retardant properties of EP/ZIF@MgAl-LDH composites<sup>[67]</sup>

样品	PHRR/(kW/m <sup>2</sup> )	THR/(MJ/m <sup>2</sup> )	残炭率/%	SPR/(m <sup>2</sup> /s)	TSP/m <sup>2</sup>	LOI 值/%	UL94
EP	1146	56	11.3	0.56	48	21.2	NR
EP/MgAl-LDH	865	49	13.2	0.45	41	23.8	NR
EP/ZIF-8	886	41	12.3	0.43	37	23.3	NR
EP/ZIF-8@MgAl-LDH	562	39	16.2	0.35	33	24.7	V-1
EP/ZIF-67	817	42	14.1	0.41	36	23.6	NR
EP/ZIF-67@MgAl-LDH	432	34	16.7	0.37	30	25.5	V-1

注: SPR 为产烟速率; TSP 为总产烟量; NR 为无等级。

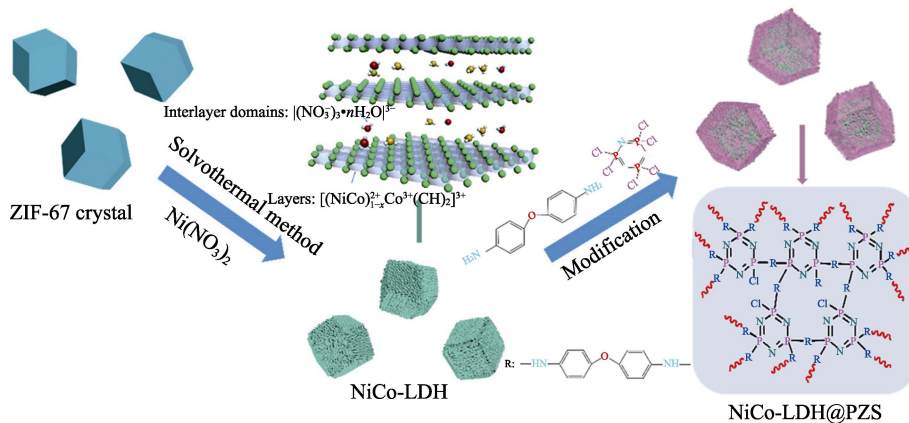


图 5 NiCo-LDH@PZS 的合成路线示意图<sup>[69]</sup>

Fig. 5 Schematic diagram of the synthetic route of NiCo-LDH@PZS<sup>[69]</sup>

结果表明, NiCo-LDH@PZS 可有效抑制有毒气体和烟雾的释放, 当 EP 基复合材料中 NiCo-LDH@PZS 质量分数为 4% 时, 降解产物中 HCN 的最大释放浓度降低了 87.8%, 苯乙烯、甲烷和乙烷的最大释放浓度分别降低了 85.9%、90.6% 和 93.1%, CO、CO<sub>2</sub> 的总释放量和 O<sub>2</sub> 耗量也分别降低了 64.5%、32.4% 和 33.6%。

#### 4.3.4 RGO 改性

RGO 同样作为二维层状材料具有优异的气体阻隔性能, 其导热性能有利于分散热量, 导热和阻隔产生了所谓的迷宫效应, 可有效防止燃烧。XU 等<sup>[70]</sup>采用共沉淀法合成了 RGO 改性的 RGO-LDH, 然后将 CuMoO<sub>4</sub> 修饰在 RGO-LDH 表面得到了 RGO-LDH/CuMoO<sub>4</sub> 杂化材料 (如图 6 所示)。结果表明, RGO 与 LDHs 的物理屏蔽作用及 CuMoO<sub>4</sub> 的催化炭化作用使 EP 基复合材料的阻燃性能显著提高。当 RGO-LDH/CuMoO<sub>4</sub> 质量分数为 2% 时, 复合

材料的 LOI 值从 20.3% 增加至 24.2%。

通过多样化的结构设计, 采用具有阻燃性能的材料改性 LDHs, 充分发挥材料的结构优势与协同作用, 对于提高 LDHs 的阻燃性能具有较好的效果。不同表面改性剂提升 LDHs 阻燃性能的机理见表 7。

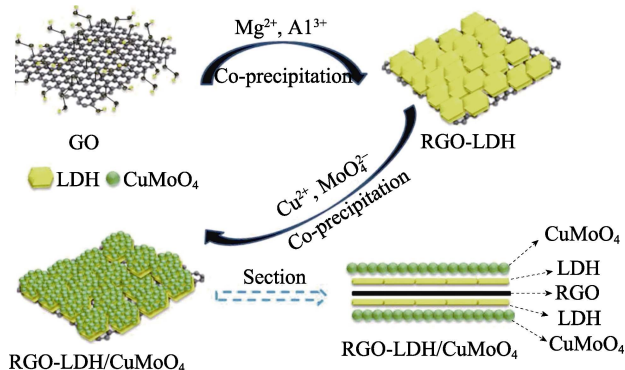


图 6 RGO-LDH/CuMoO<sub>4</sub> 杂化材料的制备过程示意图<sup>[70]</sup>  
Fig. 6 Illustration of the preparation of RGO-LDH/CuMoO<sub>4</sub><sup>[70]</sup>

表 7 不同表面改性剂提升 LDHs 阻燃性能的机理

Table 7 Mechanism of enhancing flame retardant properties of LDHs with different surface modifiers

表面改性剂	提升 LDHs 阻燃性能的机理	参考文献
硅烷偶联剂	改善 LDHs 与聚合物基体的相容性, 提升 LDHs 在基体中的分散性; 在 LDHs 表面形成的 Si—O—Si 结构促进致密炭层的形成	[62-63]
含磷化合物	含磷化合物受热分解产生聚磷酸和焦磷酸, 促进多羟基化合物脱水炭化, 形成具有一定厚度的不易燃烧的炭层, 隔绝 O <sub>2</sub> 和热量的输送; 含磷化合物受热分解释放 PO•, 终止燃烧链式反应; 含磷化合物可与 LDHs 协同作用	[64-66]
MOFs	MOFs 修饰后, LDHs 受热分解形成的金属氧化物可催化基体炭化, 促进高度石墨化炭层的形成, 实现隔热隔氧的效果; MOFs 可与 LDHs 协同作用	[67]
RGO	RGO 作为二维层状材料, 热稳定性好, 具有优异的物理屏蔽作用, 能够隔热隔氧, 可与 LDHs 协同发挥阻燃作用	[70]

## 5 结束语与展望

综上所述, LDHs 在阻燃方面的研究已经取得了显著的进展。基于 LDHs 的结构特点及其阻燃机理, 提升 LDHs 阻燃性能的途径相对较多, 不仅可以通过调节 LDHs 层板的金属阳离子和层间客体阴离子来调节 LDHs 的结构组成, 还可以从 LDHs 的表面改性角度出发结合其他阻燃材料, 改善 LDHs 与基体的相容性。然而, 无论采用哪种提升途径, 目前依然存在着阻燃效率有待进一步提高、添加量过大影响聚合物性能等问题。同时, 现有 LDHs 的制备工艺还存在着大量含盐废水的产生问题。因此, 作者认为今后 LDHs 的制备及其在阻燃领域的应用研究主要从以下几个方面开展: (1) 开发更加环保的 LDHs 制备工艺, 解决 LDHs 制备过程中副产物带来的污染问题, 实现 LDHs 的清洁化生产; (2) 尝试更多类型具有优异阻燃性能 LDHs 的研制开

发, 增加 LDHs 的种类及应用领域; (3) 提升现有 LDHs 与聚合物的界面相容性及结构设计, 充分发挥各组分的协同阻燃作用, 进一步实现 LDHs 的高效阻燃; (4) 开发更多的 LDHs 表面改性方法, 如各向异性改性, 实现 LDHs 高效阻燃的同时赋予其其他功能; (5) 实现 LDHs 多种改性方法的优化组合, 使其阻燃性能实现最大化; (6) 虽然 LDHs 的产业化已经实现, 且在耐磨等行业中已有工业化应用, 但在阻燃领域的工业化应用还不够成熟, 这主要受制于 LDHs 的相容性及阻燃能力, 因此进一步加快 LDHs 阻燃剂的工业化应用还需努力。

### 参考文献:

- [1] SHAO X M, DU Y Q, ZHENG X F, *et al.* Reduced fire hazards of expandable polystyrene building materials via intumescent flame-retardant coatings[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(17): 7555-7572.
- [2] HENG X D (衡小东). Application status and development trend of plastics in furniture materials[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*



- 2019, 47(6): 155-158.
- [3] JANG J, IM H G, LIM D S, *et al.* Preparation of high-performance transparent glass-fiber reinforced composites based on refractive index-tunable epoxy-functionalized siloxane hybrid matrix[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 201: 108527.
- [4] ZHOU K K, DAI K, LIU C T, *et al.* Flexible conductive polymer composites for smart wearable strain sensors[J]. *SmartMat*, 2020, 1(1): e1010.
- [5] LI F F (李丰丰), LIU Y J (刘彦菊), LENG J S (冷劲松). Progress of shape memory polymer and their composites in aerospace application[J]. *Journal of Astronautics (宇航学报)*, 2020, 41(6): 697-706.
- [6] CHONG N S, ABDULRAMONI S, PATTERSON D, *et al.* Releases of fire-derived contaminants from polymer pipes made of polyvinyl chloride[J]. *Toxics*, 2019, 7(4): 7040057.
- [7] LIU H, WU H J, SONG Q Y, *et al.* Core/shell structure magnesium hydroxide@polyphosphate metal salt: Preparation and its performance on the flame retardancy for ethylene vinyl acetate copolymer[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 141(4): 1341-1350.
- [8] BENJAMIN T, BIN Y, BIN F. Advances in flame retardant poly (lactic acid)[J]. *Polymers*, 2018, 10(8): 876.
- [9] VAHABI H, RASTIN H, MOVAHEDIFAR E, *et al.* Flame retardancy of bio-based polyurethanes: Opportunities and challenges[J]. *Polymers*, 2020, 12(6): 1234.
- [10] CAI T M, WANG J, ZHANG C, *et al.* Halogen and halogen-free flame retarded biologically-based polyamide with markedly suppressed smoke and toxic gases releases[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 184: 107737.
- [11] LI S, YAN H X, FENG S Y, *et al.* Phosphorus-containing flame-retardant bismaleimide resin with high mechanical properties[J]. *Polymer Bulletin*, 2016, 73(12): 3547-3557.
- [12] SAG J, KUKLA P, GOEDDERZ D, *et al.* Synthesis of novel polymeric acrylate-based flame retardants containing two phosphorus groups in different chemical environments and their influence on the flammability of poly(lactic acid)[J]. *Polymers*, 2020, 12(4): 778.
- [13] HU Z, ZHONG Z Q, GONG X D. Flame retardancy, thermal properties, and combustion behaviors of intumescent flame-retardant polypropylene containing (poly) piperazine pyrophosphate and melamine polyphosphate[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(11): 2701-2710.
- [14] QIAN Y, ZHOU S J, CHEN X L. Synergistic flame retardant effect between nano-silicon dioxide and layered double hydroxides in ethylene vinyl acetate composites[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2018, 31(10): 1295-1309.
- [15] JIAN J, ZHANG Y, FANG Z P, *et al.* Core-shell flame retardant/graphene oxide hybrid: A self-assembly strategy towards reducing fire hazard and improving toughness of polylactic acid[J]. *Composites Science & Technology*, 2018, 165: 161-167.
- [16] SHANG S C (尚松川), YANG B J (杨保俊), ZHANG R C (张睿辰), *et al.* Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnMgAl preparation of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnMgAl-LDHs hydrotalcite and its assisting flame retardant effects on soft polyvinyl chloride[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2017, 34(8): 1667-1673.
- [17] LIN S L (林绍铃), LUO Z H (罗祖获), CHEN D Q (陈丹青), *et al.* Research progress of halogen-free flame retardant rigid polyurethane foam[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2021, 35(1): 1196-1202.
- [18] HUA Y T (滑亚婷), DU C G (杜春贵), YAO X L (姚潇翎), *et al.* Research progress of ionic modification of hydrotalcite flame retardant[J]. *Chemistry Bulletin (化学通报)*, 2019, 82(4): 316-322.
- [19] WANG X K (王晓卡), PEI G B (裴广斌), WANG Q (王茜), *et al.* Research progress of LDHs and their flame retarding properties[J]. *Shanghai Plastics (上海塑料)*, 2019, (2): 1-4.
- [20] ZHU M (朱猛), ZHU J Z (朱嘉智), SHI J Y (时君友), *et al.* Study on flame-retardant poplar veneer modified by polyvinyl alcohol phosphate intercalated hydrotalcite[J]. *Chinese Journal of Wood Science and Technology (木材科学与技术)*, 2021, 35(3): 52-58.
- [21] GAO Y (高野), GU X Y (谷晓昱), LI H F (李洪飞), *et al.* Research progress on flame retardant polymer/LDHs nanocomposite[J]. *Plastics (塑料)*, 2021, 50(1): 145-150.
- [22] CHEN J (陈君), ZHANG Q Y (张勤勇), SONG Y W (宋影伟), *et al.* Research progress of hydrotalcite-like compounds and their application in corrosion protection[J]. *Journal of Xihua University (Natural Science Edition) (西华大学学报: 自然科学版)*, 2014, 33(5): 64-69.
- [23] YUE X P, LI C F, NI Y H, *et al.* Flame retardant nanocomposites based on 2D layered nanomaterials: A review[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(20): 13070-13105.
- [24] MISHRA G, DASH B, PANDEY S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 153: 172-186.
- [25] YI H, LIU S Y, LAI C, *et al.* Recent advance of transition-metal-based layered double hydroxide nanosheets: Synthesis, properties, modification, and electrocatalytic applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(14): 2002863.
- [26] CONTEROSTIO E, GIANOTTI V, PALIN L, *et al.* Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2018, 470: 36-50.
- [27] THEISS F L, AYOKO G A, FROST R L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> layer cations by co-precipitation methods—A review[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 383: 200-213.
- [28] KALALI E N, MONTES A, WANG X, *et al.* Effect of phytic acid-modified layered double hydroxide on flammability and mechanical properties of intumescent flame retardant polypropylene system[J]. *Fire and Materials*, 2018, 42(2): 213-220.
- [29] BAIG N, SAJID M. Applications of layered double hydroxides based electrochemical sensors for determination of environmental pollutants: A review[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2017, 16: 1-15.
- [30] MALLAKPOUR S, HATAMI M, HUSSAIN C M. Recent innovations in functionalized layered double hydroxides: Fabrication, characterization, and industrial applications[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 283: 102216.
- [31] GUO Y W, ZHU Z L, QIU Y L, *et al.* Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219: 69-77.
- [32] KOSTURA B, KOVANDA F, VALASKOVA M, *et al.* Rehydration of calcined Mg-Al hydrotalcite in acidified chloride-containing aqueous solution[J]. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 2007, 72(9): 1284-1294.
- [33] ROCHA J, DELARCO M, RIVES V, *et al.* Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: A powder XRD and 27 Al MAS NMR study[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9(10): 2499-2503.
- [34] XU S, LI S Y, ZHANG M, *et al.* Fabrication of green alginate-based and layered double hydroxides flame retardant for enhancing the fire retardancy properties of polypropylene[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 234: 115891.
- [35] REN X M (任秀梅), ZHOU A J (周爱军), SUN H L (孙贺雷), *et al.* Preparation of magnesium aluminum hydrotalcite with orderly porous structure by colloidal crystal template[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology (武汉工程大学学报)*, 2018, 40(1): 52-56.
- [36] ZHAO P P, DENG C, ZHAO Z Y, *et al.* Nanoflake-constructed supramolecular hierarchical porous microspheres for fire-safety and highly efficient thermal energy storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(25): 28700-28710.
- [37] ZOU Y (邹瑜). Characteristic analysis of layered double hydroxides functional materials and its flame retardant application[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐通报)*, 2020, 39(12): 4034-4042.
- [38] QIAN Y, QIAO P, LI L, *et al.* Hydrothermal synthesis of lanthanum-doped MgAl-layered double hydroxide/graphene oxide hybrid and its application as flame retardant for thermoplastic polyurethane[J].

- Advances in Polymer Technology, 2020, 2020(3): 1018093.
- [39] GAO Y S, WANG Q, LIN W R. Ammonium polyphosphate intercalated layered double hydroxide and zinc borate as highly efficient flame retardant nanofillers for polypropylene[J]. *Polymers*, 2018, 10(10): 1114.
- [40] AN W (安文), MA J Z (马建中), XU Q N (徐群娜). Research progress of polymer-based hydrotalcite-graphene flame retardant composites[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2019, 33(S2): 604-608.
- [41] JIN X D, GU X Y, CHEN C, *et al.* The fire performance of poly(lactic acid) containing a novel intumescent flame retardant and intercalated layered double hydroxides[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(20): 12235-12250.
- [42] LUO Q Q (罗琴琴), XIE Y M (谢颖敏), LIN W D (林文錠), *et al.* Preparation of modified LDH based on DOPO-OH and siloxane and its flame retarded epoxy resins[J]. *Plastics (塑料)*, 2019, 48(6): 15-19.
- [43] DING J M, ZHANG Y, ZHANG X, *et al.* Improving the flame-retardant efficiency of layered double hydroxide with disodium phenylphosphate for epoxy resin[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 140(1): 149-156.
- [44] XU S, ZHANG M, LI S Y, *et al.* Intercalation of a novel containing nitrogen and sulfur anion into hydrotalcite and its highly efficient flame retardant performance for polypropylene[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 191: 105600.
- [45] QIU J D, LAI X J, LI H Q, *et al.* Facile fabrication of a novel polyborosiloxane-decorated layered double hydroxide for remarkably reducing fire hazard of silicone rubber[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 175: 107068.
- [46] LUO X L, SHEN J Y, MA Y A, *et al.* Robust, sustainable cellulose composite aerogels with outstanding flame retardancy and thermal insulation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 230: 115623.
- [47] WANG N (王娜), ZHONG J C (仲剑初), WANG H Z (王洪志). Preparation, characterization and application of calcium and aluminum layered double hydroxides intercalated by boric acid radical[J]. *Inorganic Chemicals Industry (无机盐工业)*, 2016, (1): 25-27.
- [48] XU S, LI S Y, ZHANG M, *et al.* Effect of  $P_3O_{10}^{5-}$  intercalated hydrotalcite on the flame retardant properties and the degradation mechanism of a novel polypropylene/hydrotalcite system[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 163: 196-203.
- [49] XU W Z, ZHANG B L, XU B, *et al.* The flame retardancy and smoke suppression effect of heptaheptamolybdate modified reduced graphene oxide/layered double hydroxide hybrids on polyurethane elastomer[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 91: 30-40.
- [50] JIN L, ZENG H Y, DU J Z, *et al.* Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides for polymer flame retardancy[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 187: 105481.
- [51] DU J Z, JIN L, ZENG H Y, *et al.* Flame retardancy of organic-anion-intercalated layered double hydroxides in ethylene vinyl acetate copolymer[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 180(6): 105193.
- [52] JIA L (贾璐), MA J Z (马建中), GAO D G (高党鸽), *et al.* Layered double hydroxides/polymer nanocomposites[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2018, 30(Z1): 295-303.
- [53] KONG Q H, WU T, WANG J Q, *et al.* Improving the thermal stability and flame retardancy of PP/IFR composites by NiAl-layered double hydroxide[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2018, 18(5): 3660-3665.
- [54] WANG L L, ZHANG M L, LI B. Thermal analysis and flame-retarded mechanism of composites composed of ethylene vinyl acetate and layered double hydroxides containing transition metals (Mn, Co, Cu, Zn)[J]. *Applied Sciences*, 2016, 6(5): 131.
- [55] KHANAL S, LU Y H, JIN D D, *et al.* Effects of layered double hydroxides on the thermal and flame retardant properties of intumescent flame retardant high density polyethylene composites[J]. *Fire and Materials*, 2021, DOI: 10.1002/fam.2951.
- [56] ZOROMBA M S, NOUR M A, ELTAMIMY H E, *et al.* Effect of modified layered double hydroxide on the flammability and mechanical properties of polypropylene[J]. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2018, 25(1): 101-108.
- [57] ZHANG M, DING P, QU B J. Flammable, thermal, and mechanical properties of intumescent flame retardant PP/LDH nanocomposites with different divalent cations[J]. *Polymer Composites*, 2009, 30(7): 1000-1006.
- [58] HAN Y Q, WU Y, SHEN M X, *et al.* Preparation and flame retardancy of polystyrene nanocomposites based on layered double hydroxides[J]. *Polymer Composites*, 2017, 38(8): 1680-1688.
- [59] GAO Z H, LU L H, SHI C L, *et al.* The study of ZnAl and ZnFe layered double hydroxide on the catalytic dechlorination and fire safety of polyvinyl chloride[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 140(2): 115-123.
- [60] NAGENDRA B, ROSELY C V S, LEUTERITZ A, *et al.* Polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites: Influence of LDH intralayer metal constituents on the properties of polypropylene[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(1): 20-31.
- [61] LIU Y L, LI B, XU M J, *et al.* Highly efficient composite flame retardants for improving the flame retardancy, thermal stability, smoke suppression, and mechanical properties of EVA[J]. *Materials*, 2020, 13(5): 1251.
- [62] HUANG Y Z (黄昱臻), DONG Y C (董银春), SHEN F (沈帆), *et al.* Effect of modified hydrotalcite on soft polyvinyl chloride[J]. *Modern Plastics Processing and Application (现代塑料加工应用)*, 2018, 30(3): 42-45.
- [63] LI L, QIAN Y, HAN H Y, *et al.* Effects of functional intercalation and surface modification on the flame retardant performance of EVA/LDHs composites[J]. *Polymers and Polymer Composites*, 2020, 29(7): 0842-853.
- [64] HUANG S C, DENG C, ZHAO Z Y, *et al.* Phosphorus-containing organic-inorganic hybrid nanoparticles for the smoke suppression and flame retardancy of thermoplastic polyurethane[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 178: 109179.
- [65] HUANG S C, DENG C, WANG S X, *et al.* Electrostatic action induced interfacial accumulation of layered double hydroxides towards highly efficient flame retardance and mechanical enhancement of thermoplastic polyurethane/ammonium polyphosphate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 165: 126-136.
- [66] MENG D H, MA Z Y, LENG Q, *et al.* A flame-retardant DOPO-MgAl-LDH was prepared and applied in poly(methyl methacrylate) resin[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(1): 73-85.
- [67] LI A J, XU W Z, CHEN R, *et al.* Fabrication of zeolitic imidazolate frameworks on layered double hydroxide nanosheets to improve the fire safety of epoxy resin[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 112: 558-571.
- [68] ZHANG Z D, QIN J Y, ZHANG W C, *et al.* Synthesis of a novel dual layered double hydroxide hybrid nanomaterial and its application in epoxy nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122777.
- [69] ZHOU X, MU X W, CAI W, *et al.* Design of hierarchical NiCo-LDH@PZS hollow dodecahedron architecture and application in high-performance epoxy resin with excellent fire safety[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(44): 41736-41749.
- [70] XU W Z, ZHANG B L, WANG X L, *et al.* The flame retardancy and smoke suppression effect of a hybrid containing CuMoO<sub>4</sub> modified reduced graphene oxide/layered double hydroxide on epoxy resin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 343(5): 364-375.