http://pmse.scu.edu.cn

羧甲基纤维素微胶囊化改性氢氧化镁对聚氯乙烯性能的影响

马维勋[1,2,3], 罗 肖[1,2,3], 赵良莲[1,2,3], 刘孝燕[1,2,3], 王佳悦[1,2,3], 蓝心杏[1,2,3]
朵兴红[1,2,3], 朵兴茂[4], 谭宗良[4]

(1. 青海民族大学 化学与材料科学学院, 青海 西宁 810007; 2. 青藏高原资源化学与生态环境保护国家民委重点实验室, 青海 西宁 810007; 3. 青海民族大学 基础化学实验教学示范中心, 青海 西宁 810007; 4. 青海盐湖特立镁有限公司, 青海 西宁 810000)

摘要: 为改善氢氧化镁(MH)表面极性强、与聚氯乙烯(PVC)相容性差、阻燃效率较低的问题,文中采用羧甲基纤维素(CMC)对氢氧化镁进行微胶囊化改性。CMC 通过氢键与 MH 结合,制备出微胶囊阻燃剂(CMC-MH),然后将其引入 PVC 中制备复合材料。采用热重分析、扫描电镜、烟密度试验和拉伸试验等表征了复合材料的热稳定性、阻燃性能、抑烟性能和力学性能。结果表明,CMC-MH/PVC 样品在 800 ℃时的残碳率约为 13.2%,高于 PVC(1.4%)和 MH/PVC(12%)。CMC-MH/PVC 的 LOI 值为 28.6%,相较于 MH/PVC 的 LOI(25.3%)提高了 3.3%。CMC-MH/PVC 的最大比光密度值为 14.9%,低于 PVC(37.5%)和 MH/PVC(20.9%)。CMC-MH/PVC 的拉伸强度和断裂伸长率均高于 MH/PVC,略低于 PVC,其力学性能不会对复合材料的综合性能产生影响。这些结果表明,CMC-MH 阻燃剂分散良好,形成了致密的炭渣,从而提高了 PVC 复合材料的阻燃抑烟性能。

关键词: 羧甲基纤维素;氢氧化镁;聚氯乙烯;微胶囊;阻燃剂
中图分类号: TQ325.3 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)06-0150-11

聚氯乙烯(PVC)是一种由氯乙烯单体聚合制得的热塑性通用塑料,凭借其优良的力学性能、耐腐蚀、抗老化及阻燃性能,在化工、建材、轻工和家电等领域应用广泛[1]。然而,为减少 PVC 燃烧时产生的有毒烟雾(如 HCl)对环境和人体的危害,亟需提升其阻燃等级并降低发烟性能[2]。

近年来,为提升 PVC 材料的阻燃性能与抑烟性能,兼顾 PVC 材料的力学性能,大量研究涵盖了卤系、磷系、膨胀型及无机阻燃剂等。其中,无机阻燃剂因热稳定性好、环保且成本低,成为当前研发低烟高阻燃 PVC 的主流方向[3]。常用的无机阻燃剂有氢氧化铝(ATH)、氢氧化镁(MH)和羟基锡酸锌(ZHS)等[4],特别是 MH,凭借其分解温度高、兼具阻燃抑烟、无毒且易产生协同效应等综合优势,在阻燃 PVC 制备中备受青睐[5]。MH 阻燃剂表面的 —OH 亲水基团存在大量正电荷,使其具有高表面能和强极性,与 PVC 聚合物材料低表面能和低极性正好相反,故两者相容性较差,且 MH 的质量分数通常要达到 50%才能获得良好的阻燃效果[6]。但如此多的添加量会导致其在 PVC 聚合物基体中团聚严重、分散性差[7],从而严重降低 PVC 聚合物材料的力学性能,极大地限制了 MH 阻燃剂在 PVC 聚合物中的应用[8]。因此,如何有效降低 MH 的表面能和极性,提高其与 PVC 材料的相容性,已引起人们的广泛关注,并成为绿色环保阻燃剂领域的一个发展方向。

MH 的改性方法主要有表面干法改性、表面湿法改性和微胶囊化改性等[9]。表面干法改性是通过高速搅拌使改性剂包覆粉体,其优点在于操作工艺

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0096
收稿日期: 2025-06-30
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(NSFC 51963018); 青海民族大学高层次人才项目(2019XJG01); 天津大学-青海民大自主创新基金合作项目(30587); 青海民大研究生创新计划(12M2023014); 青海民大大学生创新创业训练计划(2023-DCXM-48)
通讯联系人: 朵兴红, 主要从事功能材料开发及应用等方面的研究, E-mail: wlkdxh@tju.edu.cn

简单、成本低、无需溶剂且生产效率高;缺点在于包覆均匀性相对较差,改性效果不及湿法,可能导致部分颗粒团聚或与基体相容性不理想。表面湿法改性是利用液相介质使改性剂分散并包覆粉体[10],其优点是包覆均匀,改性效果显著,相容性提升明显;缺点在于工艺流程长,能耗与成本较高[11],且可能产生废水。然而,在微胶囊化改性氢氧化镁阻燃剂领域中,首先,可以极大改善 MH 在基体中的分散性,减少团聚,从而提高复合材料的力学性能(如拉伸强度、冲击韧性)。其次,在高温能形成稳定、致密的炭层,与 MH 分解产生的氧化镁共同构筑坚固的屏障,有效隔氧抑烟。不足之处在于包覆过程中存在包覆不均匀、阻燃效果不佳等问题。据报道,MH 经微胶囊化改性后具有优异的热稳定性,作为聚合物添加剂,具有减少有害气体释放量、提高与聚合物的相容性、改善聚合物流动性和分散性等作用[12]。Zheng 等[7]采用氰尿酸三聚氰胺(MCA)包覆 MH,并将其添加到 PA6 基体中制备了 PA6/MCA-MH 复合材料,复合材料极限氧指数(LOI)高达 32.5%,在保持最佳力学性能的同时,具有优异的阻燃性能。刘伟强等[13]由表面改性剂(油酸和硬脂酸)改性 MH,发现乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)复合材料的 LOI 值分别提高了 0.7% 和 1.5%,拉伸强度、断裂伸长率均得到改善,有效提升了 EVA 的阻燃性能和力学性能。

羧甲基纤维素(CMC)是纤维素经过碱化和醚化处理的产物,是最常用的纤维素衍生物,具有较好的水溶性和高效的成膜能力[14]。CMC 可通过氢键与 MH 结合,有望有效改善 MH 颗粒在聚合物基体中的分散性和界面相容性,从而显著提升复合材料的力学性能。在阻燃应用中,均匀分散的 MH 受热分解吸热并释放水蒸气,而 CMC 则能促进致密炭层的形成,二者通过氢键结合产生协同效应,共同赋予聚合物复合材料优异的阻燃抑烟性能和热稳定性。如 Fig.1 所示,本文采用 CMC 胶囊化改性 MH 阻燃剂。在燃烧过程中,CMC 囊壳受到光热刺激缓慢释放,使 MH 更好地在 PVC 基体发挥阻燃作用[15]。本文利用 CMC 成膜能力强和易形成焦炭的能力,通过氢键之间的连接来包覆 MH,改善 MH 在 PVC 基体中的分散性,从而达到提升 PVC 复合材料抑烟性能及阻燃性的目标。此策略不仅为设计绿色阻燃体系提供了创新思路,也将在柔性电线电缆、环保建材等领域产生巨大的应用潜力。

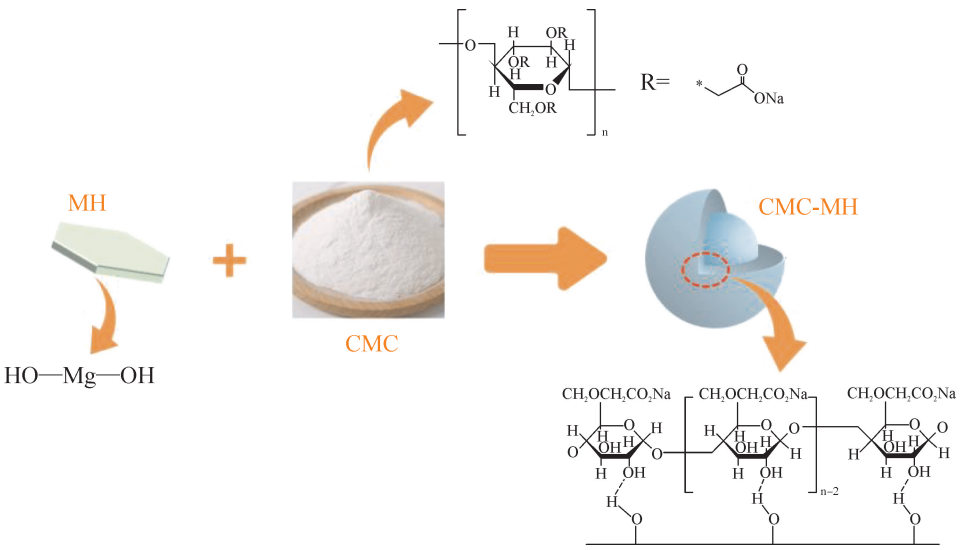


Fig. 1　Schematic diagram of the synthesis of CMC-MH

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

聚氯乙烯:K-value 值为 65~68,上海麦克林生化科技股份有限公司;氢氧化镁:99%,北京华威锐科有限公司;无水乙醇(CH_3CH_2OH):99.7%,天津欧博凯化工有限公司;羧甲基纤维素:重均分子量

($\overline{M}_w$)= 9000,黏度为 50~100 mPa·s,取代度(DS)= 0.7,阿拉丁,北京华威锐科有限公司;四氢呋喃(THF):99.5%,天津市富宇精细化工有限公司;去离子水:实验室自制。

X 射线衍射(XRD):D8-ADVANCE 型,德国布鲁克公司;场发射扫描电子显微镜(SEM):Zeiss GeminiSEM 500 型,德国蔡司;透射电镜(TEM):FEI Tecnai G20 型,美国 FEI 公司;NBS 烟密度试验箱:ISO 5659—2,江苏费尔曼公司;热重和差示扫描量热仪(TGA-DSC):瑞士梅特勒-托利多公司;微机控制电子万能试验机:GBT 5282009,济南美特斯测试技术有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):Jasco FT-IR 4200 型,日本。

1.2 实验过程

1.2.1 羧甲基纤维素微胶囊化改性氢氧化镁阻燃剂的制备:首先,将 1 g CMC 溶解于 100 mL 去离子水,另称取 0.5 g MH,将其分散于 50 mL 无水乙醇。将 MH 分散液超声 0.5 h,随后逐滴加入 CMC 溶液中,密封后搅拌 8 h。然后,将混合溶液离心 5 min,固体用去离子水和无水乙醇交替洗涤 2~3 次后加入 1~2 mL 去离子水分散冷冻 10 h,最后冷冻干燥 18 h,得到羧甲基纤维素微胶囊化改性氢氧化镁(CMC-MH)微胶囊材料。

1.2.2 聚氯乙烯复合材料的制备:通过溶液法制备 PVC 复合材料试样。室温,将 PVC 树脂按照 Tab.1 中的配比溶解于 20 mL 四氢呋喃中,在转速为 500 r/min 的磁力搅拌器上搅拌 3 h 后,加入 Tab.1 中不同组分的 MH 和 CMC-MH,用封口膜密封,继续搅拌 12 h。随后将溶液超声 0.5 h,继续在磁力搅拌器上搅拌 0.5 h,之后用胶头滴管将溶液滴在聚四氟乙烯模板上,最后在室温静置 5 h,即可得到 PVC 复合材料。

Tab. 1 PVC composite formulations

Sample	m(PVC)/g	m(MH)/g	m(CMC-MH)/g
PVC	1.0	0.0	0.0
$MH_{0.1}$/PVC	1.0	0.1	0.0
$MH_{0.2}$/PVC	1.0	0.2	0.0
$MH_{0.3}$/PVC	1.0	0.3	0.0
$MH_{0.4}$/PVC	1.0	0.4	0.0
$MH_{0.5}$/PVC	1.0	0.5	0.0
CMC-$MH_{0.1}$/PVC	1.0	0.0	0.1
CMC-$MH_{0.2}$/PVC	1.0	0.0	0.2
CMC-$MH_{0.3}$/PVC	1.0	0.0	0.3
CMC-$MH_{0.4}$/PVC	1.0	0.0	0.4
CMC-$MH_{0.5}$/PVC	1.0	0.0	0.5

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析:将 MH,CMC 和 CMC-MH 样品分别与 KBr 粉按 1∶100 的质量比混合,然后将混合物压制成厚度为 0.5 mm、直径为 13 mm 的圆盘样品,测试 MH,CMC 和 CMC-MH 中存在的官能团。在透射模式下获得波数范围为 400~4000 cm^{-1} 的光谱,扫描次数 2 次,分辨率 4 cm^{-1}。

1.3.2 X 射线衍射分析:采用 XRD 测试 MH 和 CMC-MH 样品中存在的晶体相。2θ = 10°~80°,扫描速度为 10(°)/min,电压为 40 kV,电流为 40 mA,样品测试前在真空干燥箱中干燥,磨成粉末后进行测试。

1.3.3 扫描电镜表征:观察喷金后的 PVC,MH/PVC 和 CMC-MH/PVC 复合材料的断面和燃烧后残炭的

形貌,以及 MH 和 CMC-MH 的微观形貌。

1.3.4 透射电镜表征:观察 MH 和 CMC-MH 样品的微观结构。样品首先分散到乙醇中,超声,取上层清液,滴到铜网上,晾干,测试。

1.3.5 抑烟性能测试:依据单室法测定烟密度试验方法(GB/T 8323)测试,用于分析 PVC,MH/PVC 和 CMC-MH/PVC 复合材料的抑烟性,样品尺寸为 75 mm×75 mm×5 mm。

1.3.6 热稳定性分析:采用 TG-DSC 测试分析 PVC,MH/PVC 和 CMC-MH/PVC 复合材料的热稳定性能。加热速度为 10 ℃/min,空气环境,样品尺寸为 2 mm×3 mm×0.5 mm。

1.3.7 极限氧指数测试:极限氧指数根据国标 GB/T 2406.2—2009/ISO 4589—2:1996 进行试验。调整气体混合器和流量计,使氧/氮气体在(23±2)℃混合,氧浓度达到设定值,以(40±2) mm/s 的流速通过燃烧筒。在点燃试样前至少用混合气体冲洗燃烧筒 30 s。确保点燃及试样燃烧期间气体流速不变。样品点燃时,开始记录燃烧时间是否超过 180 s,观察燃烧行为。如果燃烧中止,但在 1 s 内又自发再燃,则继续观察和记时。记录氧浓度。分析 PVC,MH/PVC 和 CMC-MH/PVC 复合材料的阻燃性。

1.3.8 UL-94 燃烧性能测试:UL-94 燃烧性能测试根据国标 GB/T 2408—2008 进行。样品尺寸为 125 mm×12.5 mm×3.2 mm,在固定条件下(水平方向)进行燃烧测试,每组至少 10 根试样,求取平均值,来评定材料的燃烧等级,考察 PVC,MH/PVC 和 CMC-MH/PVC 复合材料的阻燃性能。

1.3.9 拉伸性能测试:力学测试由微机控制电子万能试验机进行,应力为 100 MPa,规定伸长率 10%,拉伸速率为 100 mm/min,样品尺寸为 50 mm×5 mm×0.5 mm,单个样品平行测试 3 根,求取平均值,用于分析 PVC,MH/PVC 和 CMC-MH/PVC 复合材料的力学性能。

2　结果与讨论

2.1　CMC-MH 微胶囊阻燃剂的结构分析

Fig.2(a)为 MH,CMC 和 CMC-MH 的 FT-IR 谱图,Fig.2(b)为 MH 和 CMC-MH 的 XRD 谱图。由 Fig.2(a)可以看出,3696 cm^{-1} 处的尖锐强峰和 1635.85 cm^{-1} 处的弱峰分别是 —OH 的伸缩振动峰和弯曲振动峰,是 MH 的典型吸收峰。与 MH 的 FT-IR 谱图相比,除了含有 —OH 的特征伸缩振动峰外,CMC-MH 在 1062.79 cm^{-1} 处的峰与 C—O 伸缩振动有关,995.01 cm^{-1} 处的峰归因于 O—H 伸缩振动,与 CMC 在 1058.68 cm^{-1} 处的峰(C—O 伸缩振动)一致[16]。如 Fig.2(b)所示,CMC-MH 的所有衍射峰位置都与 MH 的一致,表明用 CMC 对 MH 进行微胶囊改性并没有改变 MH 的晶体结构。然而,与 MH 相比,CMC-MH 衍射峰的强度均减弱,这表明在 MH 颗粒表面涂覆了一层薄膜[17],结合 FT-IR 谱图和 XRD 中特征峰的变化,考虑是由于 CMC 的 —OH 与 H_2O 形成氢键,覆盖在 MH 的表面所致。

Fig.3 中 MH 的 SEM 和 TEM 照片分别为(a)和(c),CMC-MH 的 SEM 和 TEM 照片分别为(b)和(d)。MH 样品的 SEM 结果如 Fig.3(a)所示,从图中

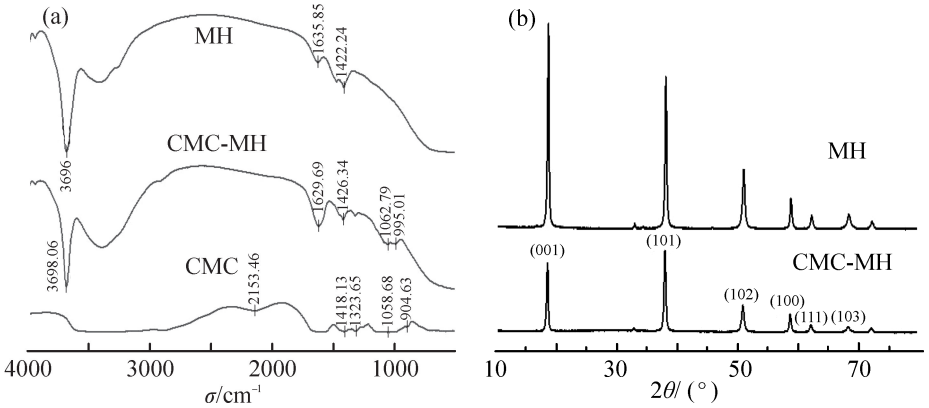


Fig. 2　(a) FT-IR spectra of MH, CMC and CMC-MH; (b) XRD patterns of MH and CMC-MH

可以看出,MH 为不规则的片状结构,粒径分布较宽,并且由于其表面能较高而具有自聚集现象。相比之下,Fig.3(b)中 CMC-MH 的表面比较光滑,而且在其表面有一层薄膜,CMC 在 MH 颗粒表面形成了一层薄膜,使 CMC-MH 的粒度分布更均匀,分散性更好,表面更光滑。MH 样品的 TEM 结果如 Fig.3(c)所示,可以看出,MH 为不规则的六方晶型,CMC-MH 样品 TEM 结果如 Fig.3(d)所示,可以看出,中心的六方晶型为 MH,周围有一层囊泡,形成包覆状态。结合 FT-IR 和 XRD 数据,可以证明,CMC 成功地微胶囊化改性 MH,成功包覆 MH。

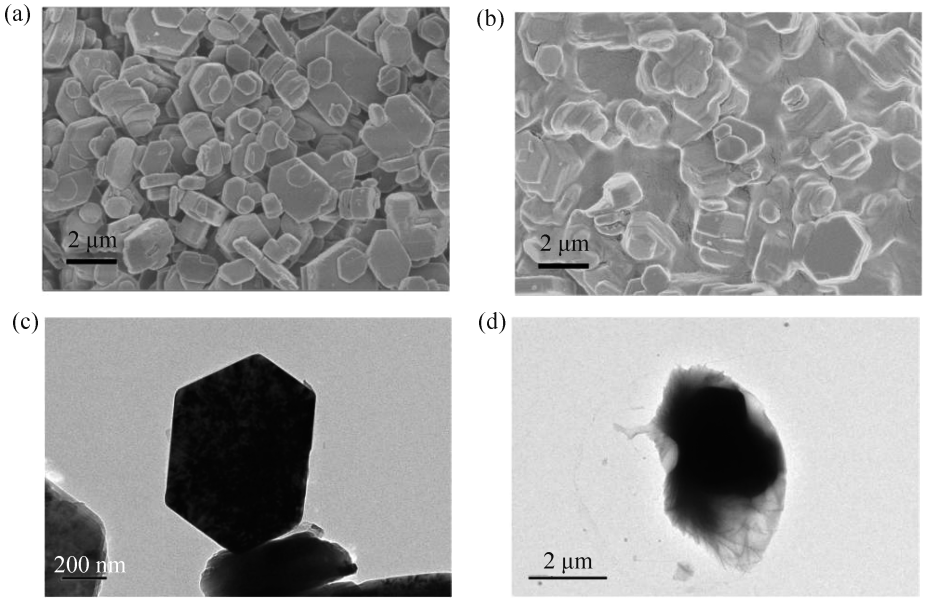


Fig. 3 (a) SEM photograph of MH; (b) SEM photograph of CMC-MH; (c) TEM photograph of MH; (d) TEM photograph of CMC-MH

2.2 PVC 复合材料的力学性能

Fig.4 为 PVC 及阻燃 PVC 复合材料的应力-应变曲线及拉伸强度和断裂伸长率。从 Fig.4(a)可以看出,PVC 复合材料的拉伸应力-应变曲线表现出多阶段的非线性变形行为。初始阶段,应变 0~0.8% 为线性弹性响应,当应力上升至 5~20 MPa 时,材料进入屈服阶段,此时基体内部分子链发生解缠结并伴随微孔洞的形核,宏观表现为应力峰值的出现及随后的轻微下降。在塑性流动阶段,应力趋于稳定。当应变超过 12% 后,材料因分子链取向重排或增强

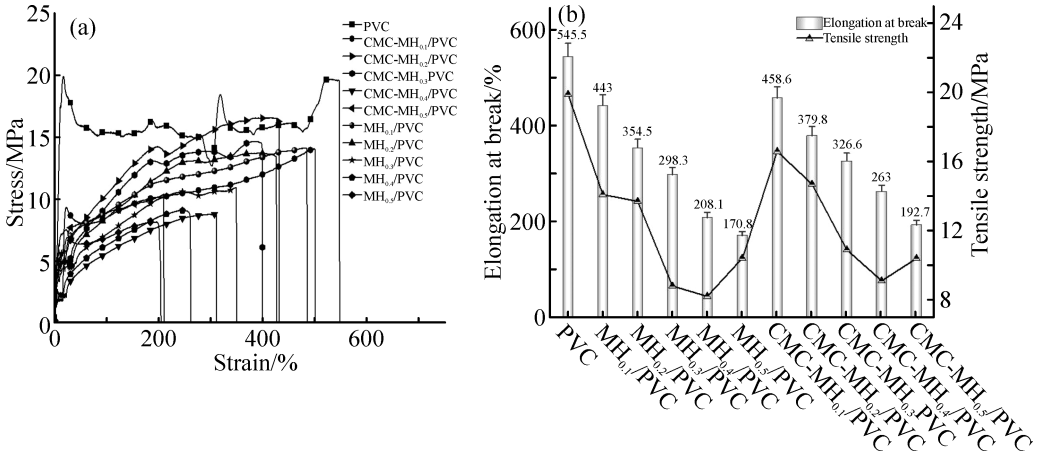


Fig. 4 (a) Stress-strain curves of PVC composites; (b) tensile strength and elongation at break plots

相的应力承载作用呈现应变硬化现象,应力再次上升直至断裂。最终断裂应变分布于 200% ~600% 区间[18]。从 Fig.4 (b) 可以看出,PVC 的拉伸强度为 19.9 MPa,断裂伸长率为 545.5%,而添加 MH 的 PVC 复合材料(MH/PVC)的拉伸强度和断裂伸长率分别降低到 8.2 MPa 和 170.8%,添加 CMC-MH 的 PVC 复合材料(CMC-MH/PVC)的拉伸强度和断裂伸长率分别降低到 9.1 MPa 和 192.7%。MH/PVC 和 CMC-MH/PVC 的拉伸强度及断裂伸长率虽然都明显低于 PVC,但在相同组分下,CMC-MH/PVC 的拉伸强度和断裂伸长率都比 MH/PVC 的高。拉伸强度和断裂伸长率随着 MH 和 CMC-MH 添加量的增加而下降,这是由于随着 MH 和 CMC-MH 添加量增加,填料部分团聚,拉伸过程中会引起应力集中,使体系发生挠曲脆性断裂,导致拉伸强度和断裂伸长率降低[19]。CMC 的包覆改善了 MH 与 PVC 的相容性,使 CMC-MH/PVC 的拉伸强度和断裂伸长率比 MH/PVC 的高。由此可见,CMC-MH 对 PVC 复合材料的力学性能影响较小。

Fig.5 为 PVC 复合材料断面的 SEM 图。结合 Fig.5(a)和(b)可以发现,MH/PVC 的表面粗糙,有许多孔隙及颗粒聚集现象,断口表面可观察到 PVC 基体的韧窝结构及 MH 的局部拔出痕迹。而在 Fig.5(c)中,CMC-MH/PVC 样品的表面平整均匀,没有明显的孔隙和颗粒聚集现象,CMC-MH 在 PVC 基质中没有出现明显的团聚现象。结合 Fig.4 和 Fig.5 可表明,CMC-MH 在 PVC 基体中分散良好,MH 的微胶囊化改性处理减少了 MH 颗粒的吸引力和团聚,从而使 MH 在 PVC 基体中的分散更好。

2.3　TGA-DTG 分析

Fig.6 为 PVC 复合材料的热重分析和导数热重分析曲线。PVC 的热重分析(TGA)及微分热重(DTG)曲线揭示了其典型的两阶段热分解行为。第 1 阶段(200 ~ 300 ℃)的快速质量损失,约 60% ~ 70%。主要由脱 HCl 反应主导,对应 DTG 曲线中位于 250 ~ 300 ℃的尖锐主分解峰(T_{max} = 275 ℃)。此过程遵循自由基链式机理,PVC 主链中 C—Cl 键断裂释放 HCl 气体,并伴随共轭多烯结构的形成。第 2 阶段(400 ~ 500 ℃)的质量损失(约 20% ~ 30%)源于残余碳链的断裂与芳构化,DTG 曲线在此区间呈现宽缓次级峰(T_{max} = 450 ℃),生成碳渣。

Tab.2 为 TGA-DTG 的相关数据。从 Fig.6 和

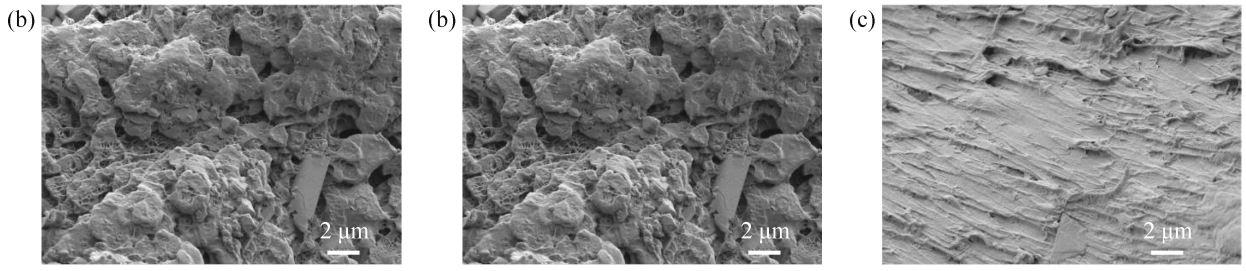


Fig. 5　SEM images of PVC composite sections: (a) PVC; (b) MH/PVC; (c) CMC-MH/PVC

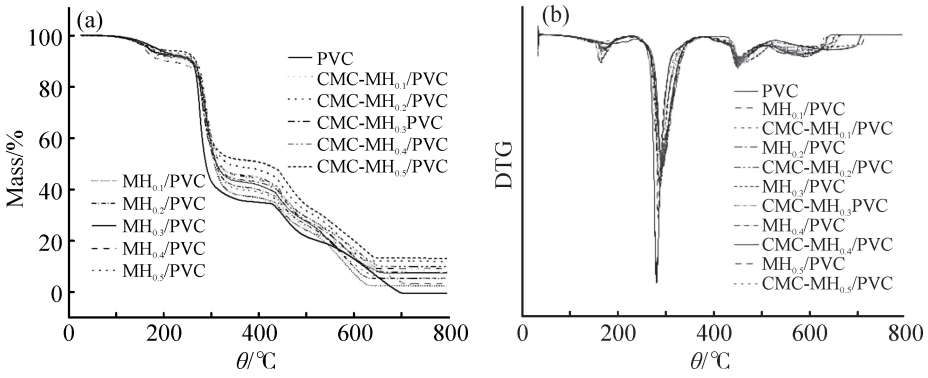


Fig. 6　(a) TGA and (b) DTG curves of PVC composites in air

Tab.2 得知，PVC 的初始分解温度（$T_{5\%}$，质量损失 5% 时的温度）为 186.3 ℃。然而，$MH_{0.5}$/PVC 和 CMC-$MH_{0.5}$/PVC 复合材料分别在 174.9 ℃和 183.2 ℃开始分解。这是因为 CMC 首先在低温条件下发生物理脱水，脱去其中的结晶水，生成水和脱水纤维素，水的生成有利于加快糖苷键水解，起到促进 CMC 降解的作用。CMC-$MH_{0.5}$/PVC 样品在 800 ℃时的残炭率约为 13.2%，高于 PVC 和 MH/PVC 样品（分别为 1.4% 和 12.0%）。这是因为 CMC 在基体分解前会发生开环反应，在基体中自凝聚形成芳香环交联结构，从而加速 PVC 基体的分解（脱水和碳化），增加成炭性进而发挥凝聚相阻燃机制[20]。这表明，CMC-MH 复合阻燃剂在一定程度上抑制了 PVC 的降解，残炭率的增加意味着燃烧过程中隔绝了氧气、热量的传递，从而减少了 PVC 基体的继续燃烧。

2.4 PVC 复合材料的抑烟性能

Fig.7 为 PVC 复合材料的比光密度曲线。从

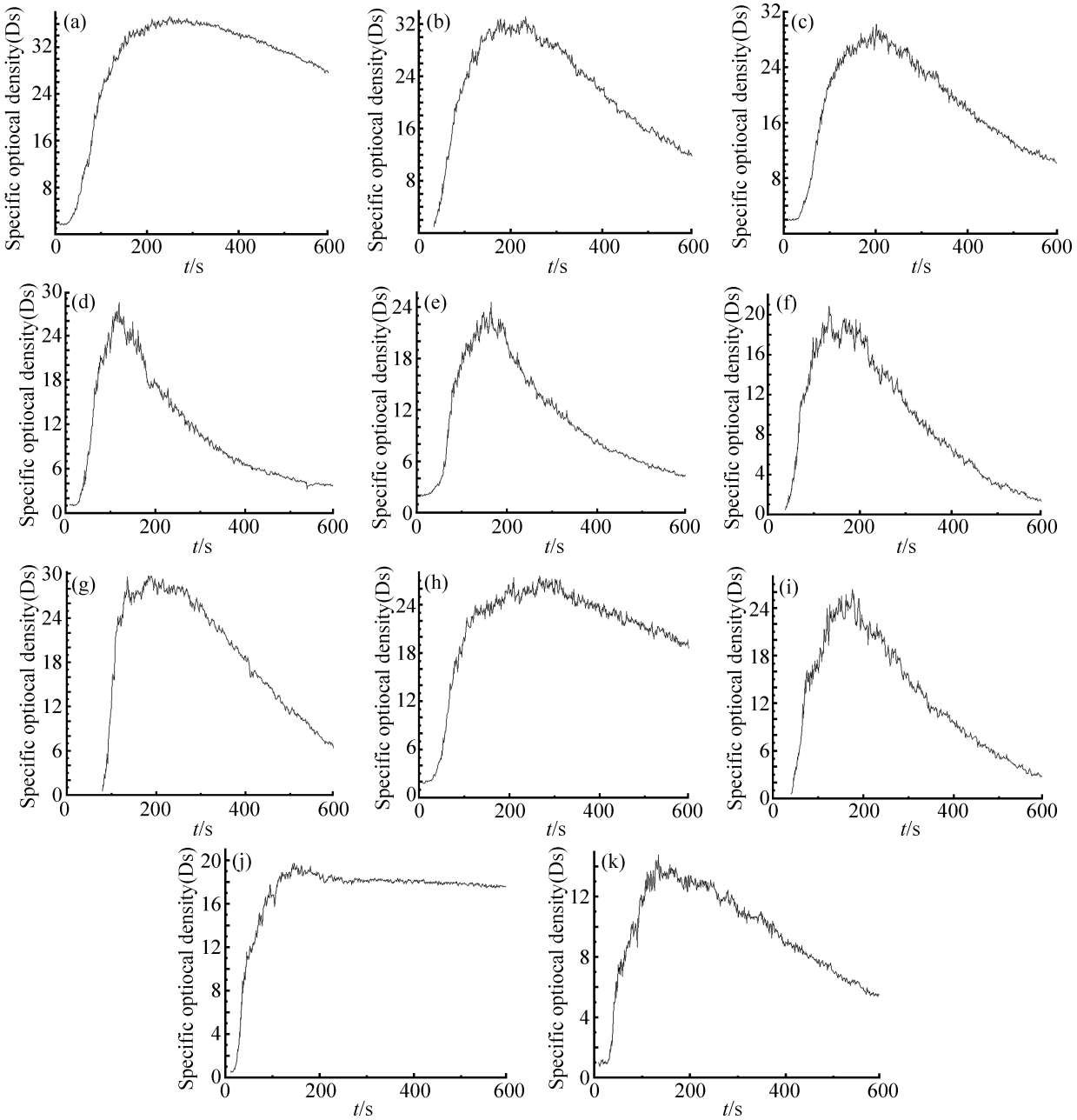


Fig. 7 Composite smoke density curve: (a) $MH_{0.1}$/PVC; (b) $MH_{0.2}$/PVC; (c) $MH_{0.3}$/PVC; (d) $MH_{0.4}$/PVC; (e) CMC-$MH_{0.1}$/PVC; (f) CMC-$MH_{0.2}$/PVC; (g) CMC-$MH_{0.3}$/PVC; (h) CMC-$MH_{0.4}$/PVC; (i) $MH_{0.5}$/PVC; (j) CMC-$MH_{0.5}$/PVC; (k) PVC

Tab. 2　Temperature of PVC composites at mass loss of 5% and carbon residue at 800 ℃

Sample	$T_{5\%}$/℃	R_{800}/%
PVC	186.3	1.4
$MH_{0.1}$/PVC	170.6	2.5
$MH_{0.2}$/PVC	168.2	5.4
$MH_{0.3}$/PVC	171.8	7.5
$MH_{0.4}$/PVC	171.3	9.2
$MH_{0.5}$/PVC	174.9	12.0
CMC-$MH_{0.1}$/PVC	162.2	3.2
CMC-$MH_{0.2}$/PVC	168.0	5.5
CMC-$MH_{0.3}$/PVC	169.5	7.9
CMC-$MH_{0.4}$/PVC	168.2	10.0
CMC-$MH_{0.5}$/PVC	183.2	13.2

Fig.7 可以看出,PVC 的烟气总释放量和比光密度值(37.5%)最大,随着 MH 和 CMC-MH 添加量的增加,复合材料的烟气总释放量逐渐减小,MH/PVC 和 CMC-MH/PVC 复合材料的比光密度值分别降低至 21% 和 15%。Fig.8 为 PVC 复合材料的最大比光密度、最小透光率和最大比光密度对应时间。由 Fig.8 可知,PVC 的最大比光密度为 37.5%,最小透光率为 52%,随着 MH 和 CMC-MH 添加量的增加,复合材料的最大比光密度逐渐减小,最小透光率逐渐增加。虽然 MH/PVC 和 CMC-MH/PVC 的最大比光密度

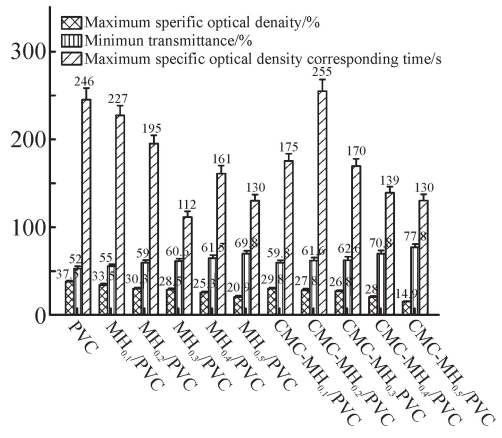


Fig. 8　Maximum specific optical density, minimum transmittance and time corresponding to maximum specific optical density of composite materials

分别减小至 20.9% 和 14.9%,最小透光率分别增加至 69.3% 和 77.2%,但是 CMC-MH/PVC 较 MH/PVC 的最大比光密度低 6.0%,最小透光率高 7.9%,这是因为 CMC-MH 促进复合材料形成紧凑的炭层,保护内部基质不再燃烧,减少烟雾释放量,说明 CMC-MH/PVC 与 MH/PVC 相比有更强的抑烟效果。

2.5　PVC 复合材料的阻燃性能

Tab.3 显示,纯 PVC 的 LOI 为 23.4%,这意味着 PVC 是一种易燃聚合物材料。$MH_{0.3}$/PVC 复合材料的 LOI 为 25.3%,而 CMC-$MH_{0.3}$/PVC 复合材料的 LOI 提高到 28.6%;经过 UL-94 燃烧测试后发现,各复合材料燃烧等级均为 HB 级,但纯 PVC 在移去引火源后,出现了连续的有焰燃烧,火焰前端未超过 100 mm,而 $MH_{0.3}$/PVC 和 CMC-$MH_{0.3}$/PVC 复合材料移去引火源后,没有出现可见的有焰燃烧,这一现象说明,在 PVC 材料中加入阻燃剂填料可有效提升 PVC 材料的阻燃性能。产生这一现象的原因是,MH 经 CMC 微包覆后形成核壳结构,增强了填料与聚合物基体之间的相容性,提高了 MH 在 PVC 基体中的分散性。在燃烧过程中,外壳 CMC 起到了促进成碳的作用[21]。CMC 在基体分解前会发生开环反应,在基体中自凝聚形成芳香环交联结构,从而加速 PVC 基体的分解(脱水和炭化),增加成炭性进而发挥凝聚相阻燃机制,促进了炭的形成,在燃烧过程中隔绝了氧气、热量的传递,从而减少 PVC 基体的继续燃烧。

Tab. 3　LOI for pure PVC, $MH_{0.3}$/PVC and CMC-$MH_{0.3}$/PVC composites

Sample	LOI/%	UL-94
PVC	23.4±0.2	
$MH_{0.3}$/PVC	25.3±0.2	HB
CMC-$MH_{0.3}$/PVC	28.6±0.2	HB

Fig.9 为残炭表面的 SEM 图。PVC 残炭的表面粗糙、空隙大,内部松散且有孔洞,样品燃烧完全。CMC-MH/PVC 的残炭完整且致密,无缝隙,连续且无孔洞存在,这是因为 CMC 在高温时易形成焦炭,阻隔氧气、热量及可燃物质传递,使得燃烧难以继续,从而提高阻燃性能。

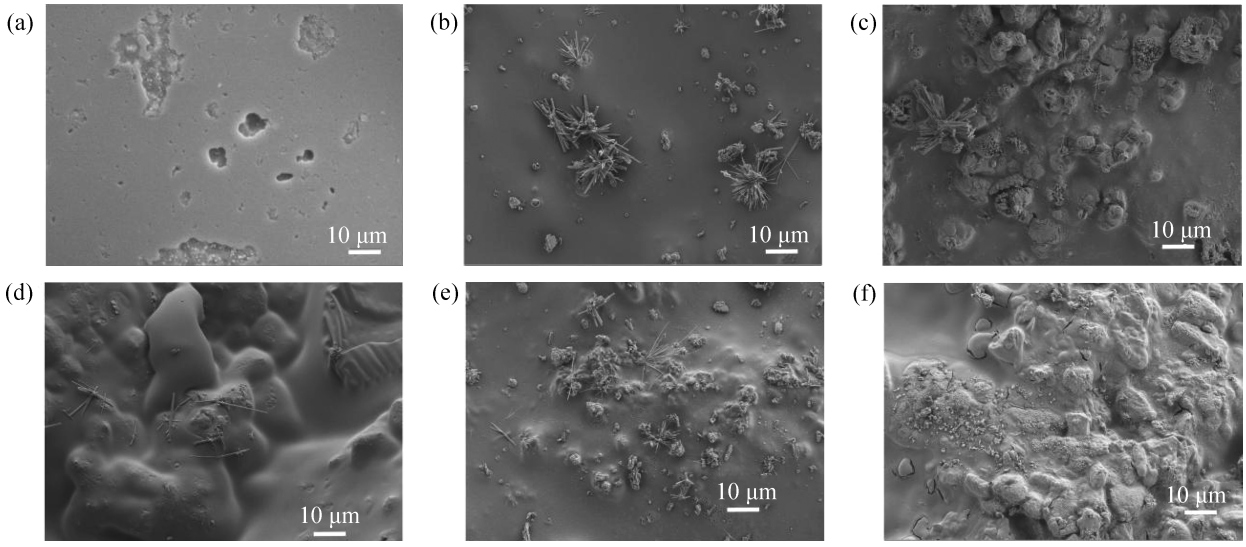


Fig. 9 SEM image of the residual carbon surface of PVC composites: (a) PVC; (b) CMC-$MH_{0.1}$/PVC; (c) CMC-$MH_{0.2}$/PVC; (d) CMC-$MH_{0.3}$/PVC; (e) CMC-$MH_{0.4}$/PVC; (f) CMC-$MH_{0.5}$/PVC

3 结论

本文制备的羧甲基纤维素(CMC)微胶囊化氢氧化镁(CMC-MH)阻燃剂,成功应用于聚氯乙烯(PVC)体系中,显著提升了复合材料的综合性能。CMC-MH 的引入使 PVC 复合材料的极限氧指数(LOI)提升至 28.6%,热分解后残碳率达 13.2%,且最大比光密度显著降低至 14.9%,最小透光率提高至 77.2%,证明其抑烟能力得到同步增强。扫描电镜观察表明,燃烧后能形成连续致密的炭层,有效隔绝热量与氧气,这是阻燃性能提升的关键机制。在力学与微观结构方面,CMC-MH 在 PVC 基体中分散良好,避免了颗粒团聚,使得复合材料断面平整均匀。因此,其拉伸强度与断裂伸长率均优于 MH/PVC 体系,对基体力学性能的影响较小。综上所述,CMC-MH 通过改善分散性、促进致密成炭,显著提升 PVC 材料阻燃与抑烟效率的同时,较好地保持了其力学性能,为开发高效、低烟的新型阻燃剂提供了新思路,也一定程度上降低了 PVC 材料的火灾风险。

参考文献:

[1] Jha R K, Neyhouse B J, Young M S, *et al*. Revisiting poly(vinyl chloride) reactivity in the context of chemical recycling[J]. Chemical Science, 2024, 15: 5802-5813.

[2] Chen Y, Wu Q, Li N, *et al*. The flame retardancy and smoke suppression performance of polyvinyl chloride composites with an efficient flame retardant system[J]. Coatings, 2023, 13: 1814.

[3] Pan Y, Yuan Y, Wang D, *et al*. An overview of the flame retardants for poly(vinyl chloride): recent states and perspective[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2020, 38: 1870-1896.

[4] Lu Y, Wu C, Xu S. 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.

[5] Liu L, Xu M, Hu Y, *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, 2019, 136: 47129.

[6] Liu T, Wang F, Li G, *et al*. Magnesium hydroxide nanoparticles grafted by DOPO and its flame retardancy in ethylene-vinyl acetate copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: 49607.

[7] Zheng T, Xia W, Guo J, *et al*. Modified magnesium hydroxide encapsulated by melamine cyanurate in flame-retardant polyamide-6[J]. Journal of Polymer Research, 2020, 27: 258.

[8] Xu J, Yang H, Luo Z, *et al*. Synergistic effects of core@double-shell structured magnesium hydroxide microcapsules on flame retardancy and smoke suppression in flexible poly(vinyl chloride)[J]. RSC Advances, 2022, 12: 2914-2927.

[9] Liu H, Wu H, Song Q, *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: 1341-1350.

[10] 舒礼伟, 毕珲, 郭增贤, 等. 碳纤维增强尼龙复合材料表面改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8): 178-183.
Shu L W, Bi H, Guo Z X, *et al*. Research progress in surface modification of carbon fiber reinforced nylon composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 178-183.

[11] 刘悦, 李国恩, 陈亚鹏, 等. 纳米硫酸钡的原位改性和湿法改性对比研究[J]. 江西化工, 2022, 38(4): 102-106.
Liu Y, Li G E, Chen Y P, *et al*. Comparative study between in-situ modification and wet modification for nano barium sulfate[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2022, 38(4): 102-106.

[12] Huang L Y, Wu K, He Q, *et al*. Quasi-continuous synthesis of iron single atom catalysts via a microcapsule pyrolysis strategy[J]. AIChE Journal, 2021, 67: e17197.

[13] 刘伟强, 马亚丽, 衣思敏, 等. 氢氧化镁表面改性及在 EVA 中的应用[J]. 塑料工业, 2023, 51(7): 107-114.
Li W Q, Ma L L, Yi S M, *et al*. Surface modification of magnesium hydroxide and its application in EVA[J]. China Plastics Industry, 2023, 51(7): 107-114.

[14] Liu Y, Cheng F, Li K, *et al*. Lightweight, flame retardant Janus carboxymethyl cellulose aerogel with fire-warning properties for smart sensor[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 328: 121730.

[15] Wang B, Sheng H, Shi Y, *et al*. Recent advances for microencapsulation of flame retardant[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 113: 96-109.

[16] Huang Z H, Yu X, Li W, *et al*. Preparation of urea-formaldehyde paraffin microcapsules modified by carboxymethyl cellulose as a potential phase change material[J]. Journal of Forestry Research, 2015, 26: 253-260.

[17] Ghanbari D, Salavati-Niasari M, Sabet M. Preparation of flower-like magnesium hydroxide nanostructure and its influence on the thermal stability of poly vinyl acetate and poly vinyl alcohol[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 45: 550-555.

[18] Essawy H A, El-Sabbagh S H, Hussein A I, *et al*. Novel poly (vinyl chloride) based thermoplastic elastomers incorporating vinyl-functionalized silicone rubber[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2018, 55: 507-512.

[19] Bokobza L. Elastomer nanocomposites: effect of filler-matrix and filler-filler interactions[J]. Polymers, 2023, 15: 2900.

[20] Zhang S, Liu X, Jin X, *et al*. The novel application of chitosan: effects of cross-linked chitosan on the fire performance of thermoplastic polyurethane[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 189: 313-321.

[21] Zhang B, Han J. Synthesis of microencapsulated zinc stannate and its application in flame-retardant poly (vinyl chloride) membrane material[J]. Fire and Materials, 2018, 42: 109-118.

Effect of Carboxymethyl Cellulose Microencapsulated Modified Magnesium Hydroxide on Performance of Polyvinyl Chloride

Weixun Ma[1,2,3], Xiao Luo[1,2,3], Lianglian Zhao[1,2,3], Xiaoyan Liu[1,2,3], Jiayue Wang[1,2,3], Xinxing Lan[1,2,3]
Xinghong Duo[1,2,3], Xingmao Duo[4], Zongliang Tan[4]

(*1. College of Chemistry and Materials Science, Qinghai Minzu University, Xining 810007, China; 2. Key Laboratory of Resource Chemistry and Ecological Environmental Protection of the Qinghai-Tibetan Plateau of the State People's Committee of China, Xining 810007, China; 3. Basic Chemistry Experiment Teaching Provincial Demonstration Center, Qinghai Minzu University, Xining 810007, China; 4. Qinghai Salt Lake Special Magnesium Co., Ltd., Xining 810000, China*)

ABSTRACT: To address the issues of high surface polarity, poor compatibility with polyvinyl chloride (PVC), and low flame retardancy efficiency in magnesium hydroxide (MH), in the study, carboxymethyl cellulose (CMC) was employed to modify MH through microencapsulation. CMC formed hydrogen bonds with MH to produce a microencapsulated flame retardant (CMC-MH), which is then incorporated into polyvinyl chloride (PVC) to prepare composite materials. Thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, smoke density tests, and tensile tests were employed to characterize the thermal stability, flame retardancy, smoke suppression performance, and mechanical properties of the composite materials. The results show that the char residue rate of CMC-MH/PVC samples at 800 ℃ is approximately 13.2%, higher than that of PVC (1.4%) and MH/PVC (12%). The LOI value of CMC-MH/PVC is 28.6%, an increase of 3.3% compared to the LOI of MH/PVC (25.3%). The maximum specific optical density value of CMC-MH/PVC is 14.9%, lower than that of PVC (37.5%) and MH/PVC (20.9%). The tensile strength and elongation at break of CMC-MH/PVC are higher than those of MH/PVC and slightly lower than those of PVC, and their mechanical properties will not have a negative impact on the composites. These results indicate that the CMC-MH flame retardant is well dispersed, forming a dense char residue, thereby enhancing the flame retardant and smoke suppression performance of PVC composite materials.

Keywords: carboxymethyl cellulose; magnesium hydroxide; polyvinyl chloride; microcapsules; flame retardant