

水滑石的清洁合成及其在PVC稳定剂上的应用

徐 军¹, 田 强²

¹广东海湾高新材料研究院, 广东 深圳

²山东万新威纳材料科技有限公司, 山东 临沂

收稿日期: 2022年6月20日; 录用日期: 2022年7月14日; 发布日期: 2022年7月21日

摘 要

本文简要介绍了水滑石的应用范围、合成方法, 对水滑石在稳定剂中的应用做了重点介绍, 对清洁工艺的合成方法做了说明, 并对清洁工艺产品HS-04应用于热稳定剂上的试验情况做了详细的介绍。说明清洁工艺产品能做到结晶度好, 品相单一, 产品的刚果红、电性能、老化性能表现都非常优异。

关键词

清洁工艺, 水滑石, 热稳定剂

The Cleanness of Hydrotalcite Synthesis and Its Application in PVC Stabilizer

Jun Xu¹, Qiang Tian²

¹Guangdong Gulf High-Tech Materials Research Institute, Shenzhen Guangdong

²Shandong Wanxin Weina Material Technology Company Limited, Linyi Shandong

Received: Jun. 20th, 2022; accepted: Jul. 14th, 2022; published: Jul. 21st, 2022

Abstract

This paper briefly introduces the application scope of hydrotalcite, synthetic method, the hydrotalcite in an emphasis on the application of stabilizers, proves the synthetic methods of cleaning technology, and the HS-04 in clean technology products used in the experiment on the heat stabilizer is introduced in detail. The clean technology products, can achieve good crystallinity, a single product, Congo red, electric properties, aging performance of the product are very excellent.

Keywords

Cleaning Process, Hydrotalcite, Heat Stabilizer

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

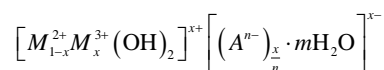


Open Access

1. 前言

我们俗称的水滑石是层状双金属氢氧化物(一般用 LDHs 表示), 又称水滑石类化合物或阴离子粘土, 是一类由层间填充可交换阴离子的带正电荷的金属氢氧化物物层所构成的层柱状化合物。LDHs 及其焙烧产物具有碱催化和氧化还原催化功能, 同时由于其层间阴离子的可交换性, 可将各种无机、有机、同多和杂多阴离子以及配合物阴离子引入 LDHs 层间, 从而获得各种具有不同功能的新材料。

水滑石材料属于阴离子型层状化合物。层状化合物是指具有层状结构、层间离子, 具有可交换性的一类化合物, 利用层状化合物主体在强极性分子作用下所具有的可插层性和层间离子的可交换性, 将一些功能性客体物质引入层间空隙并将层板距离撑开从而形成层柱化合物。水滑石类化合物(LDHs)是一类具有层状结构的新型无机功能材料, LDHs 的主体层板化学组成与其层板阳离子特性、层板电荷密度或者阴离子交换量、超分子插层结构等因素密切相关。一般来讲, 只要金属阳离子具有适宜的离子半径(与 Mg^{2+} 的离子半径 0.072 nm 相差不大)和电荷数, 均可形成 LDHs 层板。其化学组成可以表示为:



化学式 水滑石化学组成

其中 M^{2+} 为 Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 等二价金属阳离子; M^{3+} 为 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} 等三价金属阳离子; A^{n-} 为阴离子, 如 CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $C_6H_4(COO)_2^{2-}$ 等无机和有机离子以及络合离子, 则层间无机阴离子不同, LDHs 的层间距不同。当 x 值在 0.17~0.33 之间, 即摩尔比 $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ 介于 0.17~0.33 之间时能得到结构完整的 LDHs。在 LDHs 晶体结构中, 由于受晶格能最低效应及其晶格定位效应的影响, 使得金属离子在层板上以一定方式均匀分布, 即在层板上每一个微小的结构单元中, 其化学组成不变[1]。如图 1。

正因为水滑石的结构特点, 不同金属离子种类及其比例、不同的层间阴离子都对水滑石性能有着影响, 用途广泛。我们应该将水滑石定义为功能性无机材料。

合成水滑石是一种有广泛应用前景的新型功能材料, 它的组成、结构、粒度大小等性质很大程度上决定其应用领域。特别是在许多应用中, 要求类水滑石化合物具有规定的粒径尺寸, 以便最大限度地发挥其功能性。如它在阻燃剂方面的使用, 小粒径粉体可增强与基体的相容性, 提高材料的阻燃、抑烟和力学性能[2]。再如以类水滑石为前驱体, 在层间插入有机紫外线吸收剂, 形成具有超分子插层结构的紫外线阻隔材料, LDHs 晶粒尺寸对不同波长光的屏蔽作用有很大的影响[3]; 在一些催化合成醇醚的反应中发现, 环氧化物逐级合成, 存在分子量分布的问题, 而催化剂的孔结构有可能对该反应有择形效应, 并提高产物的选择性。研究表明, 合成水滑石的孔是由晶粒堆积形成的粒间孔, 所以类水滑石的粒径大小及分布就与孔尺寸密切相关, 研究类水滑石晶体粒径的影响因素就显得尤为重要。

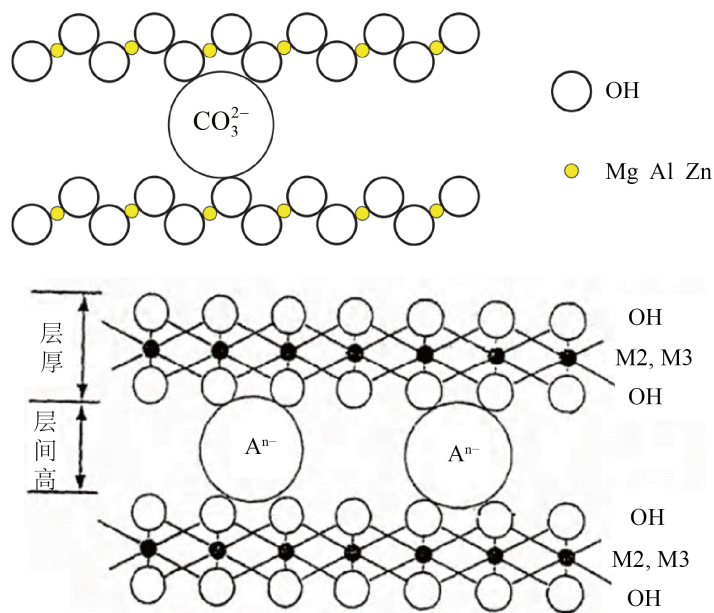


Figure 1. Hydrotalcite structure diagram

图 1. 水滑石结构示意图

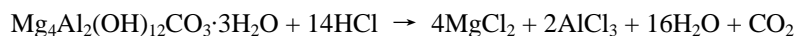
2. 水滑石在稳定剂中的作用

水滑石是钙锌稳定剂不可或缺的原材料，水滑石具有特殊结构和性能，最基本的性能是碱性或吸酸性，主要提供长期稳定性。

含水滑石类化合物的稳定剂，虽能吸收 PVC 降解释放出的氯化氢，却不具有快速置换烯丙基氯，抑制共轭双键增长的能力，无法抑制 PVC 着色；所以水滑石基 PVC 热稳定剂的 PVC 材料着色较重，底色偏红黄，是 PVC 热稳定剂开发者们一直努力解决的问题。

2.1. 水滑石的稳定机理

水滑石的稳定作用主要在于与酸起中和作用：



化学式 水滑石中和酸的反应

中和反应时，首先是碳酸根被 HCl 的氯替代，结果形成二氧化碳(气体)和水。当全部碳酸根层消耗掉后，氯就攻击金属-氢氧化物层。

2.2. 水滑石的应用

一般来说用于 PVC 热稳定剂的水滑石都能提供长期稳定性、低吸水性、出色的耐候性能、良好的电学性能，因此被用于户外配方和电缆配方中。但是近年来由于环保的压力，水滑石生产需要处理大量的水，为了短期的经济效益，生产者往往对盐分清洗不干净而使电性能大幅下降，如果制成线缆稳定剂，使用者要注意电阻率的问题。

在实际应用中水滑石对初期颜色和保色性都不太好，但是可以通过锌皂或 β -二酮来进行弥补调整。

结构好的水滑石的水合水的分解温度在 190℃ 左右，所以在正常加工温度下加工 PVC 时，水滑石的水合水不会产生任何问题。但我们也测试过，有的水滑石的脱水水合水(层间水)的温度相对比较低，这样

就可能产生一些相关的问题, 比如气泡、气纹等现象。

在电线电缆的稳定剂中水滑石与硬脂酸锌在适合比例的情况下, 刚果红时间能达到最佳值, 而且老化的颜色也比较好[4]。当然刚果红时间要达到电缆国标 GB8815 的要求, 还需要其它的助剂来进一步延长。

水滑石 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的结构式也可以写成 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。但是我们曾经试验过, 将氢氧化物和碳酸盐通过高搅简单混合物的稳定性能比同样数量的水滑石差很多。另外氢氧化镁、氢氧化铝实际上是阻燃剂之一, 水滑石的水合水在高温时也会释放出水而阻燃, 但是在作为稳定剂用量的情况下阻燃效果并不明显[5]。

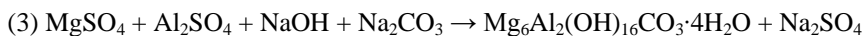
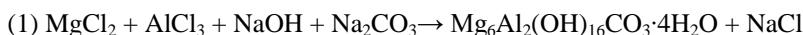
3. 水滑石的合成

3.1. LDHs 常规共沉淀法

这是传统的制备方法, 离子的变化, 离子的摩尔比、同多或杂多阴离子的变化, 都会带来水滑石性质的不同, 这一合成工艺的优点是合成的产品直接就是纳米级的产品, 颗粒也能做的比较均匀。

制备过程可表示为: 滴加→沉淀(成核)→晶化→过滤→洗涤→干燥[1]。

合成路线为:

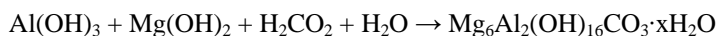


该工艺的特点是工艺成熟, 很容易制得合格产品, 沉淀物的性质在很大程度上决定了 LDHs 的性质, 因此严格控制沉淀条件非常重要。

但是该工艺为了洗掉多余的钠盐(NaCl 、 NaNO_3 、 Na_2SO_4), 会消耗大量的水(每生产一吨的水滑石需要约 30~50 吨的水), 同时带来含盐废水的处理问题。

3.2. 清洁工艺

清洁工艺主要是利用镁源(如氢氧化镁)、铝源(如氢氧化铝)、酸/酸根(如碳酸)在溶液中直接插层反应, 溶液循环利用。该工艺的产品平均粒径一般只有 5 微米, 小于 5 微米就是技术突破。



这种方法是北京化工大学首创的绿色环保的生产工艺, 无三废排放。但是, 国内目前利用该工艺所生产水滑石良莠不齐, 许多企业的产品品质较差, 导致市场认可度较差。近期山东万新威纳材料科技有限公司与北京化工大学和深圳海湾研究院经过技术合作对工艺进行了技术改造, 进一步提升了产品品质, 利用该工艺生产出平均粒径达到 1 微米左右水滑石。该工艺选用合适的镁铝氢氧化物原材料和碳酸根插层晶化, 选用特殊混料设施和晶化设备使产品稳定可控。其工艺流程简洁: 原料固液混合 - 晶化 - 干燥。

3.3. 海湾 HS-04 产品物理性

海湾 HS-04 产品物理性, 见表 1。

3.4. 水滑石的表征 XRD 试验

使用丹东浩元 DX-2700BH 型 X 射线衍射仪仪器, 采用 $\text{CuK}\alpha$ (nm), 管电压 40 KV, 管电流 30 mA, 起始角度 5° , 终止角度 70° , 步进角度 0.05° , 采样时间 0.2 S。XRD 测试结果如图 2。

Table 1. The basic physical and chemical parameters of the hydrotalcite
表 1. 水滑石的基本物化参数

项目	HS-04	国产 1	国产 2	国产 3
MgO/Al ₂ O ₃	4.0~5.0	3.0~3.6	4.0~5.0	4.0~5.0
加热减量(%)	≤0.8	≤1.0	≤1.0	≤1.5
堆积密度(g/cm ³)	0.2~0.4	0.2~0.4	0.2~0.4	0.2~0.4
D50/μm	1~2	3~5	≤5	≤0.5

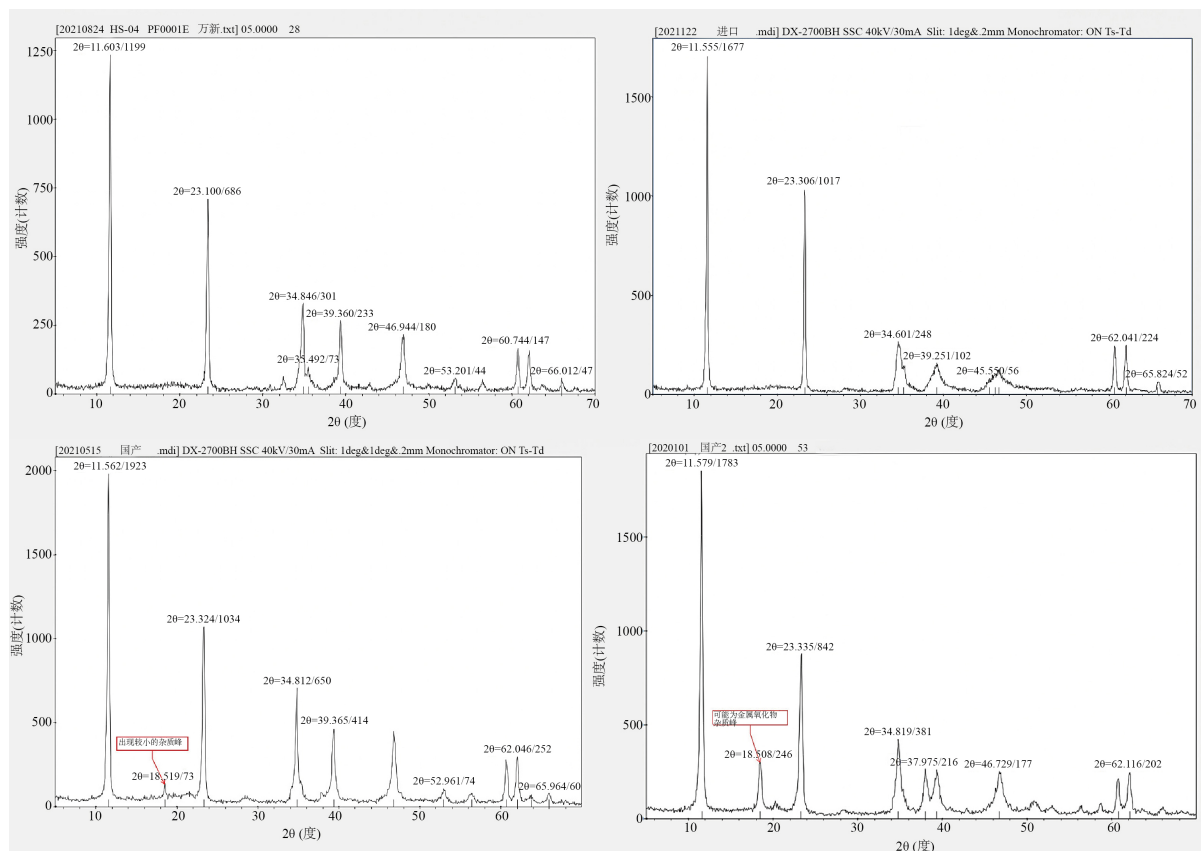


Figure 2. Hydrotalcite XRD diagrams

图 2. 水滑石 XRD 图

从 XRD 图表征来看, 海湾的 HS-04 水滑石基线低且平稳, 峰型尖而窄, 杂峰少, 说明其结晶度较好, 品相单一, 接近进口的小颗粒产品水平。而两个国产微米级的水滑石甚至还有杂质峰。

4. 水滑石在稳定剂中的应用

4.1. 老化及刚果红试验

4.1.1. 190℃老化烤片试验

首先, 我们做了两个配方的试验, 一个含有 β 二酮, 一个不含 β 二酮, 试验老化图如图 3。

从两个配方烤片来看, 加 β -二酮的时候初期白度和后期稳定性 HS-04 均表现较优, 而在没有 β -二酮的时候, HS-04 的初期白度表现较差, 长期稳定性表现则较好, 对颜色要求不高的情况下, 不会影响使

用。

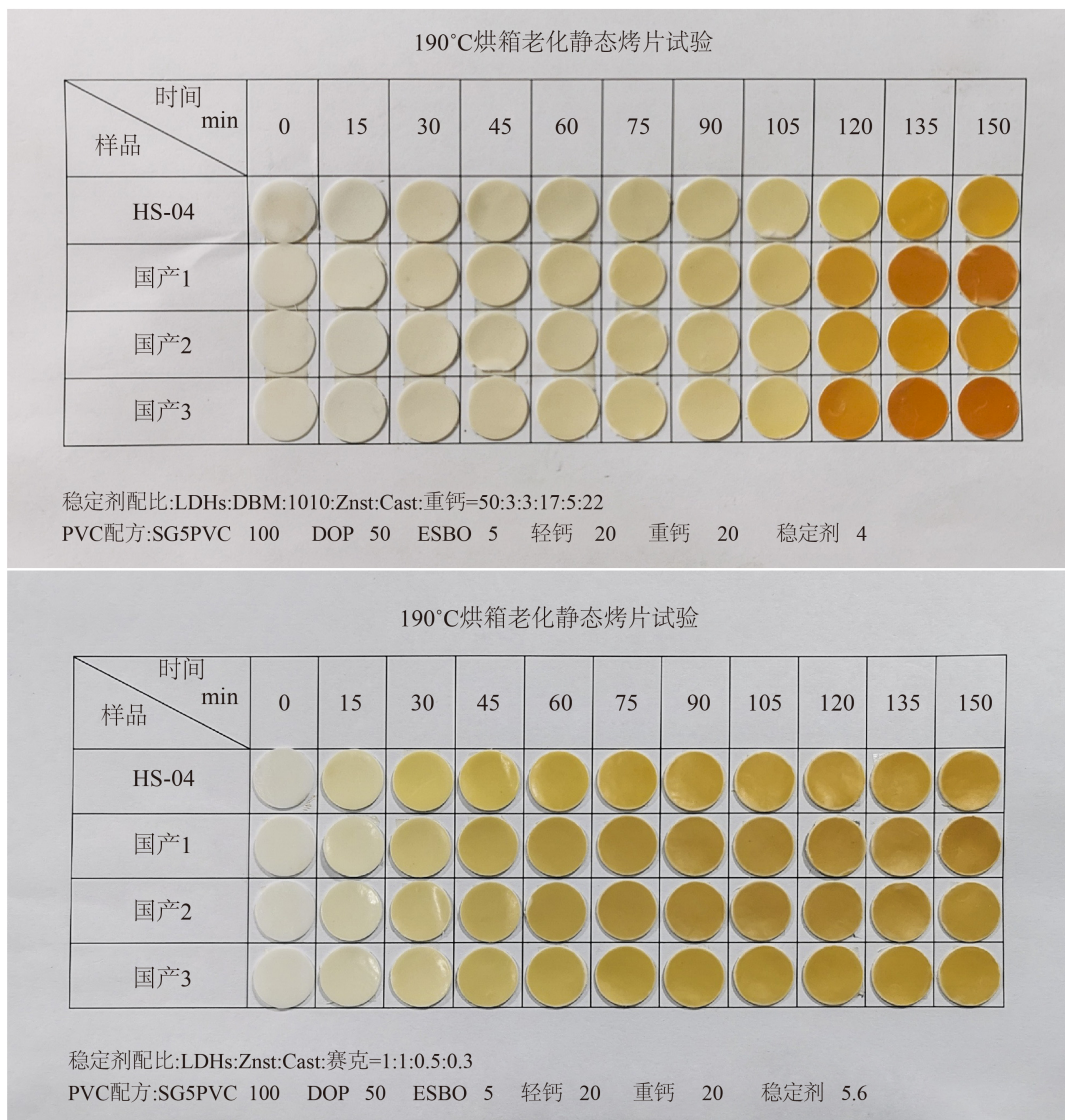


Figure 3. Color change diagram of aging test

图 3. 老化试验颜色变化图

4.1.2. 200°C刚果红时间¹

试验配方采用含 β -二酮配方。试验结果见表2。

Table 2. Congo red time

表 2. 刚果红时间

样品	HS-04	国产 1	国产 2	国产 3
200°C刚果红时间 min	187	177	145	165

¹采用国际标准 ISO 182-1:1990(《塑料—以氯乙烯均聚和共聚物为主的共混物及制品 在高温时放出氯化氢和任何其他酸性产物趋势的测定 第一部分:刚果红法》在指定温度下所测得的稳定时间。

HS-04 的刚果红表现最佳。

4.2. 标准电线配方相关测试

该报告由广东某厂做成线缆稳定剂后的统一测试结果。(几家水滑石同时对比, 其中 KY732 是海湾研究的 HS-04)。

4.2.1. 烤片试验

图 4 为烤片结果。从老化情况看, 客户的稳定剂配方稳定性是非常优秀的, 每一家的水滑石效果均可以。

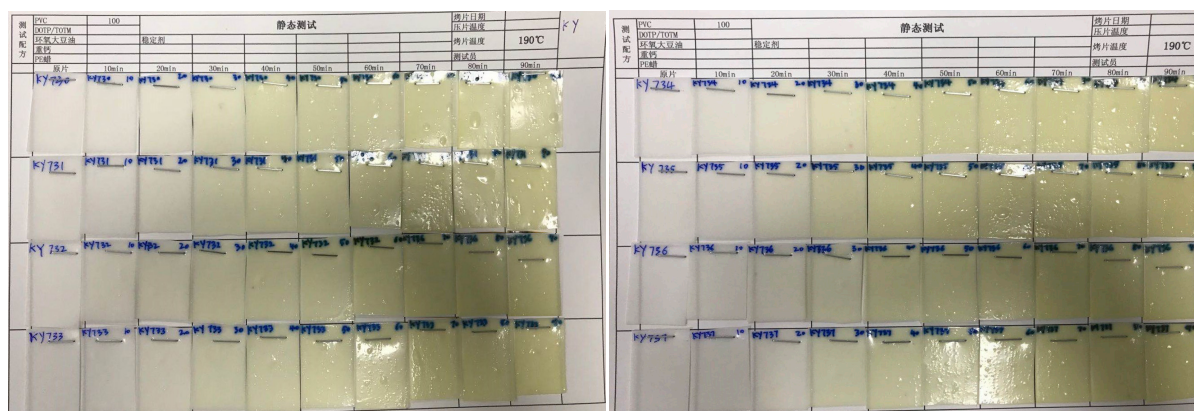


Figure 4. Color change diagram of aging test

图 4. 老化颜色变化图

4.2.2. 刚果红试验

表 3 为刚果红实验的测试结果。从试验的情况看, HS-04 的刚果红时间属于比较好的一个。

Table 3. Congo red time

表 3. 刚果红时间表

编号	放入时间	取出时间	刚果红
KY730		9:51	68
KY731	8:43	9:51	68
KY732		9:51	73
KY733		9:58	75
KY734		11:02	67
KY735	9:55	11:13	78
KY736		11:13	78
KY737		11:02	67

4.2.3. 136°C 168 小时老化后情况

表 4 为老化测试的结果。老化后拉伸强度保留率、断裂伸长保留率均达到 UL 的要求。

Table 4. The data of aging test
表 4. 老化测试数据

编号	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	老化后拉伸强度/MPa	老化后断裂伸长率/%	拉伸强度保留率/%	断裂伸长率保留率/%
KY730	17.3	254	18.0	215	104.05	84.65
	17.7	274	17.7	215	100.00	78.47
	17.7	274	17.3	215	97.74	78.47
KY731	17.8	274	18.6	235	104.49	85.77
	18.0	294	17.8	235	98.89	79.93
	17.5	274	17.7	215	101.14	78.47
KY732	17.7	294	17.3	215	97.74	73.13
	17.3	274	17.6	215	101.73	78.47
	16.9	274	17.1	215	101.18	78.47
KY733	17.8	274	17.4	195	97.75	71.17
	17.4	274	17.7	215	101.72	78.47
	17.2	274	17.5	215	101.74	78.47
KY734	17.3	274	18.1	215	104.62	78.47
	17.2	254	18.0	215	104.65	84.65
	17.4	274	18.2	215	104.60	78.47
KY735	17.5	274	17.5	215	100.00	78.47
	17.4	274	16.9	195	97.13	71.17
	16.6	274	17.0	215	102.41	78.47
KY736	17.9	274	17.6	215	98.32	78.47
	17.2	254	17.6	235	102.33	92.52
	17.2	254	17.4	215	101.75	84.65
KY737	17.6	274	17.6	215	100.00	78.47
	17.5	254	17.2	195	98.29	76.77
	17.1	274	17.1	215	100.00	78.47

4.2.4. 电性能(电阻率)测试

表 5 为电阻测试的结果。电阻率(20℃)来看, 在相同配方对比下, HS-04 达到 $1.40 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率也是非常优异的, 是对应品中最高的一个。

Table 5. The data of electric performance test
表 5. 电性能测试数据

编号	厚度	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$
KY730	0.102	1.10×10^{14}
KY731	0.098	8.82×10^{13}
KY732	0.098	1.40×10^{14}

Continued

KY733	0.097	1.03×10^{14}
KY734	0.096	1.08×10^{14}
KY735	0.101	1.16×10^{14}
KY736	0.097	1.40×10^{14}
KY737	0.096	1.06×10^{14}

5. 结论

- 1) 海湾 - 万新威纳的清洁工艺生产的镁铝水滑石 HS-04 具有粒径分布均匀, 粒径较小(能达到 1 微米), 结晶品相好, 纯度高的优点。
- 2) 在不加 β -二酮的情况下, HS-04 的初期颜色稍差, 可通过调整配方来解决。
- 3) HS-04 的刚果红、电阻率、老化性能均具有优势, 适合做电性能要求高的稳定剂。

参考文献

- [1] 李蕾. 类水滑石材料新制备方法及其结构与性能的理论研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2002.
- [2] 任庆利. 液相法合成镁铝水滑石阻燃剂研究[D]: [博士学位论文]. 西安: 西安交通大学, 2003.
- [3] 李殿卿, 冯桃, Evans, D.G., 段雪. 有机阴离子柱撑水滑石的插层组装及超分子结构[J]. 过程工程学报, 2002, 2(4): 355-360.
- [4] Schiller, M. (2015) PVC Additives: Performance, Chemistry, Developments, and Sustainability. Hanser Publications, Munich.
- [5] 徐军, 王文治, 施珣若. 粉体环保热稳定剂[M]. 南京: 南京出版社, 2022.