

复合水滑石热稳定剂对 PVC 热稳定性能的影响

刘庆艳^{1,2}, 杨占红¹, 易 师¹

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 湖南环境生物职业技术学院, 衡阳 421005)

摘 要: 采用共沉淀法制备镁铝水滑石和锌铝水滑石, 采用 XRD、FT-IR 对其进行表征, 同时将其按不同比例进行复配应用到聚氯乙烯(PVC)中。利用静态热老化法研究复合水滑石稳定剂在聚氯乙烯中的热稳定性能。结果表明: 合成的镁铝水滑石和锌铝水滑石结晶度高, 结构规整; 镁铝水滑石和锌铝水滑石复配物的热稳定性能优于单一镁铝水滑石、锌铝水滑石, 其最佳复配摩尔比为 $x(\text{MgAl-CO}_3\text{-LDH}):x(\text{ZnAl-CO}_3\text{-LDH})=1:0.7$ 。当该复配物与同样金属含量的 $\text{ZnMgAl-CO}_3\text{-LDH}(x(\text{Zn}):x(\text{Mg}):x(\text{Al})=0.7:1:1.7)$ 相比时, 前者热稳定性能更好。另外, 制备该复配物的工艺较制备 $\text{ZnMgAl-CO}_3\text{-LDH}$ 的工艺更简单。

关键词: 复合水滑石; 热稳定剂; PVC

中图分类号: TQ325.3

文献标识码: A

Effect of MgAl-CO₃-LDH/ZnAl-CO₃-LDH composites on thermal stability of PVC

LIU Qing-yan^{1,2}, YANG Zhan-hong¹, YI Shi¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Hunan Environment-Biological Polytechnic, Hengyang 421005, China)

Abstract: MgAl-CO₃-LDH and ZnAl-CO₃-LDH were prepared by co-precipitation method. The synthesized materials were analyzed and characterized by XRD and FT-IR. Then the PVC composites containing MgAl-CO₃-LDH and ZnAl-CO₃-LDH were prepared with different ratios. The effects of MgAl-CO₃-LDH/ZnAl-CO₃-LDH composites on the thermal stability of PVC were investigated by static thermal aging test. The results show that MgAl-CO₃-LDH and ZnAl-CO₃-LDH have high crystallization degree and uniform structure. Compared with single LDH such as MgAl-CO₃-LDH, ZnAl-CO₃-LDH or ZnMgAl-CO₃-LDH, the MgAl-CO₃-LDH/ZnAl-CO₃-LDH composites have a better long-term stability, and the best adding molar ratio of MgAl-CO₃-LDH/ZnAl-CO₃-LDH in the composites is 1:0.7 at which the composites of MgAl-CO₃-LDH and ZnAl-CO₃-LDH have better thermal stability than ZnMgAl-CO₃-LDH($x(\text{Zn}):x(\text{Mg}):x(\text{Al})=0.7:1:1.7$). Furthermore, the preparation process of MgAl-CO₃-LDH/ZnAl-CO₃-LDH composites is not so difficult as that of ZnMgAl-CO₃-LDH.

Key words: MgAl-CO₃-LDH/ZnAl-CO₃-LDH composites; thermal stabilizer; polyvinyl chloride(PVC)

水滑石类热稳定剂是由日本在 20 世纪 80 年代新开发的无机热稳定剂, 可以作为多种材料助剂使用, 具有广泛的应用前景^[1-3], 受到国内外专家广泛的关

注, 尤其是对镁铝水滑石和锌铝水滑石的研究较多^[4-5]。KALOUSKOVA 等^[6]研究发现, LDHs 与其他材料共用可作为 PVC 的热稳定剂, 具有较强的对 HCl 的吸收

能力。MOHAN RAO 等^[7]为了克服胶状镁铝水滑石沉淀的生成,控制晶核的形成速率,采用尿素水解均匀共沉淀法来制备了镁铝水滑石。华幼卿等^[8]研究了水滑石类镁铝层状双羟基氢氧化物对 PVC 的热稳定作用,结果表明,该种新型热稳定剂具有重要的环保价值和经济效益。李蕾等^[9]对 Mg-Al-CO₃ 和 Zn-Al-CO₃ 水滑石的热稳定性进行了研究。任庆利等^[10]研究了水热法制备镁铝水滑石纳米晶体时,原料种类以及原料浓度对所得试样的相组成和镁铝水滑石纳米晶体的晶粒大小的影响。张波等^[11]采用共沉淀法制备了 Mg₂Al₁-LDHs、Zn₂Al₁-LDHs 和 Mg₁Zn₁Al₁-LDHs,利用 XRD 和 SEM 表征手段,对它们的热分解及焙烧物在 Na₂CO₃ 溶液中恢复层状结构的能力进行了对比研究。朱大建等^[12]利用尿素水解均匀沉淀法制备了镁铝水滑石,获取了中试生产的最佳工艺条件。相关文献报道了有关二元、三元以及多元水滑石的合成与对 PVC 热稳定性的研究。二元水滑石(如镁铝水滑石、锌铝水滑石)合成工艺比较简单,但是其热稳定性能欠佳。如镁铝水滑石往往前期易变黄,锌铝水滑石往往后期易变黑。三元、多元水滑石(如锌镁铝水滑石)虽然热稳定性能比二元水滑石好,但是其制备条件较复杂,不易控制。为了简化合成工艺,本文作者拟采用锌铝水滑石和镁铝水滑石复配来代替三元水滑石的合成,抑制 PVC 的初期着色性。由于对于镁铝水滑石和锌铝水滑石复配后产生的热稳定效果目前尚无相关文献报道,因此,本文作者分别制备、表征了无毒高效的 MgAl-CO₃-LDH 以及 ZnAl-CO₃-LDH,然后将它们复配应用于 PVC 中,通过静态热老化实验,考察复合水滑石热稳定剂对 PVC 热稳定性能的影响。

1 实验

1.1 水滑石的制备

1.1.1 镁铝水滑石的制备

将按一定摩尔比配制成的镁盐溶液和铝盐溶液混合物,NaOH 和 Na₂CO₃ 溶液混合物,分别滴加到一定量的去离子水中,保持每利润留成 1 滴的滴加速度,恒温 85 °C,强烈搅拌,保持 pH 值在 9~10 之间,滴加完毕后继续搅拌 1 h,于 65 °C 老化 12 h,洗涤至中性,80 °C 干燥 12 h,制成水滑石试样。

1.1.2 锌铝水滑石的制备

共沉淀法制备(Zn/Al 摩尔比取 3:1,保持 pH 值在 9~10 之间,于 65 °C 下反应,晶化 20 h),然后沉淀过滤,洗涤并用干燥器烘干,得到锌铝水滑石粉末。

1.1.3 样品的表征

样品的 XRD 测试在德国 Bruker 公司产 D8 型 X 射线粉末衍射仪上完成,Cu 靶,波长为 1.540 6 nm,电压 40 kV,电流 30 mA,扫描速度为 8 (°)/min,扫描范围 2θ 为 5~80°。对样品进行红外光谱测定,所用仪器为美国 Nicolet Magna 公司产的型号为 AVATAR-360 傅里叶变换红外光谱仪,采用 KBr 压片(2%样品),测定范围为 400~4 000 cm⁻¹。

1.2 静态热老化试验

首先将树脂、增塑剂、润滑剂及稳定体系按一定比例配制成糊。实验配方中,PVC、DOP 和硬脂酸用量的质量比为 100:70:1。将糊倒入平板式模具中,放入 180 °C 烘箱中塑化 10 min,冷却后得到片状样品。将制好的样品裁成 3 cm 宽的方形小片放入 200 °C 的 401A 热老化烘箱中进行静态热老化实验,每隔 10 min 取一次,详细过程参考 GB7141-92。

2 结果与讨论

2.1 镁铝水滑石及锌铝水滑石的结构

图 1 所示为合成的镁铝水滑石的 XRD 谱。通过与标准 ASTM 衍射卡的对比可知,合成的镁铝型水滑石的结构式为:Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)₂(CO₃)_{0.167}·0.5H₂O。由图 1 可见,XRD 谱基线低且平稳,衍射峰的峰形尖而窄且对称,几乎没有杂峰,说明试样结晶度较完整,晶相单一。

图 2 所示为锌铝水滑石的 XRD 谱。由图 2 可见,样品具有水滑石的特征峰 003(2θ=11.2°),006(2θ=23.5°),009(2θ=35.1°)及 110(2θ=61.8°),说明

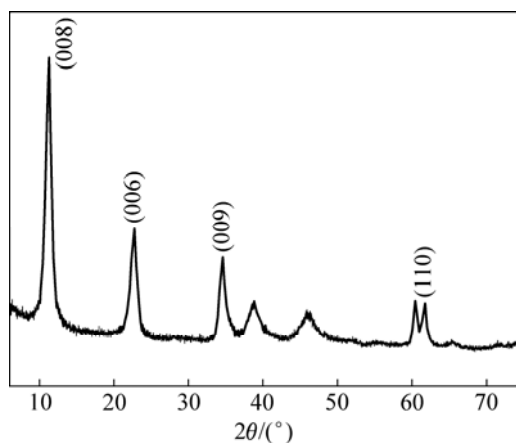


图 1 镁铝水滑石样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of Mg-Al-hydrotalcite sample

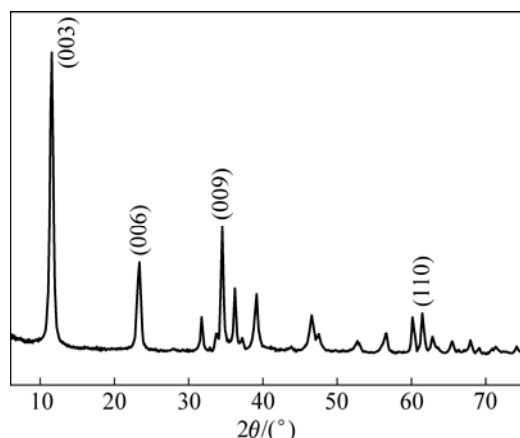


图 2 锌铝水滑石样品的 XRD 谱

Fig.2 XRD pattern of Zn-Al-hydrotalcite sample

形成了 Zn-Al-HTLCs; 且样品 XRD 谱基线低且平稳, 衍射峰的峰形尖而窄且对称, 表明试样结晶度较为完整。

2.2 镁铝类水滑石及锌铝水滑石的红外光谱分析

FT-IR 分析可以获得镁铝型水滑石层间阴离子、结晶水及层中晶格氧振动的有关信息。图 3 和 4 所示分别为合成的镁铝、锌铝型水滑石样品的红外光谱 (FT-IR) 图。从图 3、4 中可知, 水滑石样品在 $3\ 400\sim 3\ 490\text{ cm}^{-1}$ 附近出现层中—OH 基的氢氧键伸缩振动峰, 与自由态—OH ($3\ 600\text{ cm}^{-1}$) 相比, 此峰向低波数位移, 这是因为层间 H_2O 与层间 CO_3^{2-} 层板—OH 之间存在氢键作用; $1\ 000\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$ 范围对应于样品中间层的碳酸根的红外吸收区域; 在 $1\ 370\sim 1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 附近的谱峰为 CO_3^{2-} 中 C—O 不对称伸缩振动引起, 与参比化合物 CaCO_3 的 CO_3^{2-} 的吸收峰 ($1\ 430\text{ cm}^{-1}$) 相比, 向低波数方向发生了较大的位移, 表明层间插入

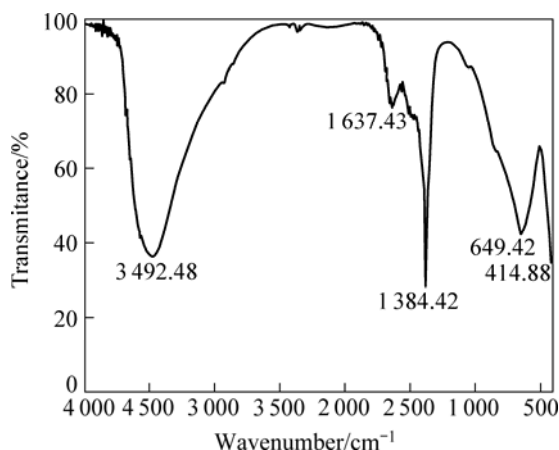


图 3 镁铝型水滑石样品的 FT-IR 谱

Fig.3 FT-IR pattern of Mg-Al-hydrotalcite sample

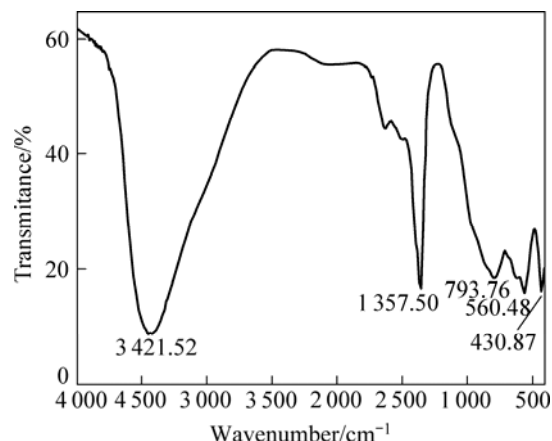


图 4 锌铝型水滑石样品的 FT-IR 谱

Fig.4 FT-IR pattern of Zn-Al-hydrotalcite sample

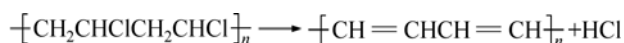
的 CO_3^{2-} 并不是真正自由的离子, 与层间水分子存在着强氢键作用。 $200\sim 1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 范围对应于水滑石中间层的碳酸根的振动, 以及金属—氧键产生的红外吸收。

2.3 单一水滑石对热 PVC 稳定性能的影响

在 100 g PVC 中加入 50 g DOP, 然后在 3 个同样的试样中分别进行以下处理: a) 未添加任何热稳定剂 b) 添加 2 g 镁铝水滑石 c) 添加 2 g 锌铝水滑石。将样品充分混合后在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中塑化制成厚度为 1 mm 的薄片并裁成 $3\text{ cm}\times 3\text{ cm}$ 的试片。将试片置于 $(200\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热老化实验箱中进行静态老化实验, 观察其颜色变化, 每 10 min 出一个样片, 以出现黑色分解点的时间作为 PVC 的热稳定时间, 结果如图 5 所示。

图 5(a)所示为未添加任何热稳定剂的 PVC 热老化结果。由图 5(a)可以看出, PVC 试片在加工过程中就开始分解变色, 在 $(200\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下颜色迅速加深, 10 min 左右就基本变黑。PVC 需在 $180\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加工成型, 但在较低的温度 (如 $130\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下由于氯原子的电负性, 引起邻近亚甲基上氢原子带有部分正电荷, 这样受热时脱去一分子 HCl, 形成一分子“烯丙基氯”: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl}-\text{CH}_2-$ 。

烯丙基氯上的氯原子相当活泼, 它和邻近亚甲基上的氢原子共同脱去一分子 HCl, 在 PVC 分子链上出现共轭双键, 而且这种反应可以继续, 结果形成“聚烯结构”^[13]。 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下失 HCl 的反应进行得很快, 总反应可简示如下:



游离 HCl 对后续脱 HCl 有催化作用^[14]。生成的“聚烯结构”中如果每分子含共轭双键的数目超过 10 个,

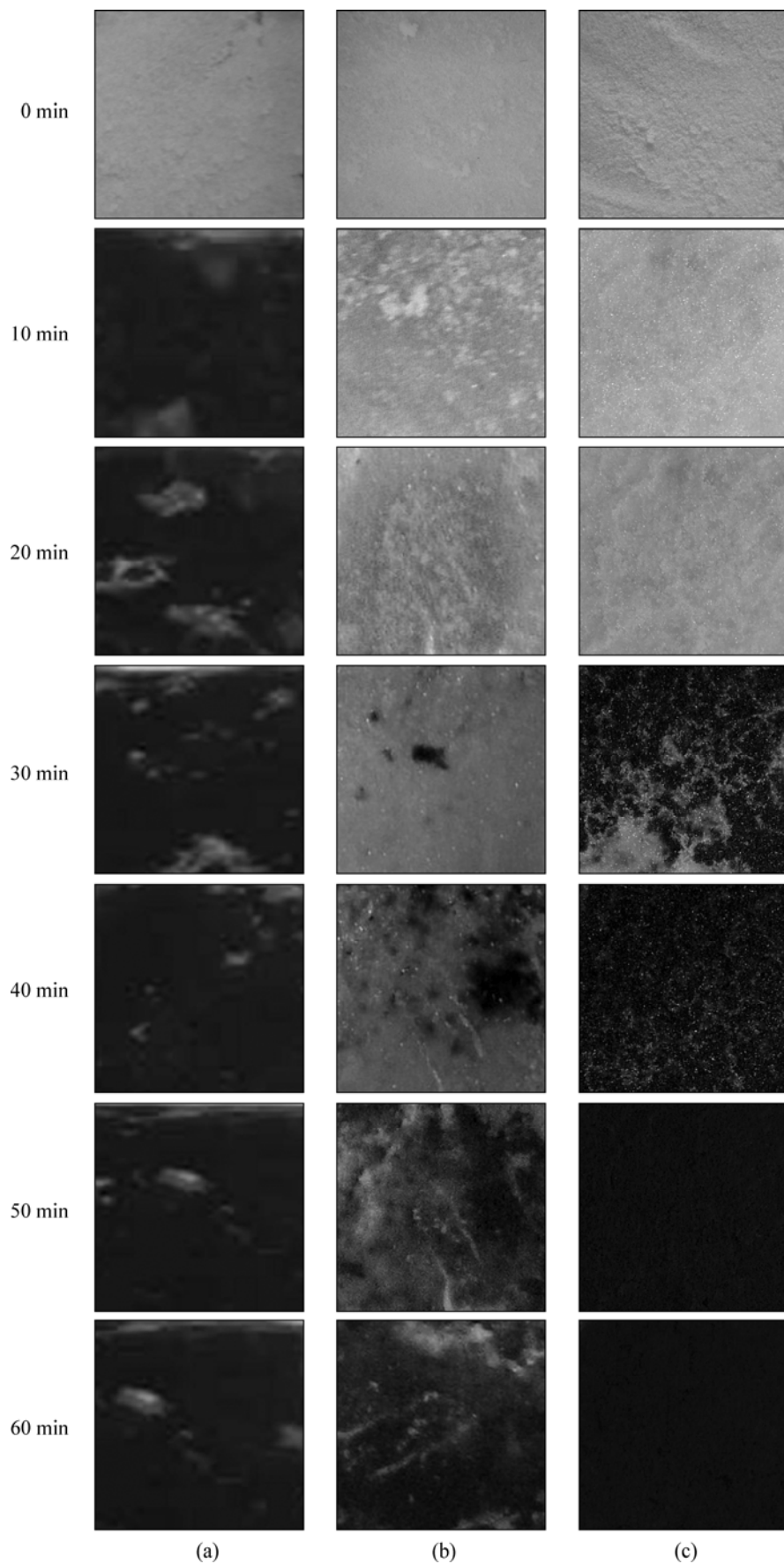


图 5 单一水滑石对 PVC 的稳定体系热稳定性的影响

Fig.5 Effect of single LDHs on thermal stability of PVC: (a) PVC; (b) PVC+MgAl-CO₃-LDH; (c) PVC+ZnAl-CO₃-LDH

PVC 就会发黄。同时在受热的情况下,双键发生氧化作用,产生羰基化合物,色泽进一步加深,直至完全变成黑色。

关于聚氯乙烯老化机理,一般认为是游离基反应及离子反应所致。研究表明,游离基反应过程随温度增高而反应程度增大,游离反应在高温时占优势。还有一些学者更深入地研究了此老化机理^[15],他们认为,聚氯乙烯在加工成型时(如压延、挤出、注塑)均受到了极大的剪切力,这个剪切力对树脂降解起到了很大的作用。在热剪切力共同作用下,聚氯乙烯有一部分相互缠绕的分子团被剪断成小分子,并形成自由基。自由基吸引不稳定氯原子旁的氢原子与之结合,继而导致 PVC 脱 HCl;另一方面自由基极易与氧原子结合成过氧化物,而过氧化物更易分解成多个自由基,以上两种结果均加速 PVC 脱 HCl 进程。同时,游离 HCl 对后续脱 HCl 又有催化作用,更加速了 PVC 的降解。

图 5(b)所示为添加 LDHs 的 PVC 热老化结果。由图 5(b)可见,PVC 的热稳定性时间大大延长,达到了 30 min,但初期热稳定性较差,试片颜色较深。镁铝型水滑石填充 PVC 材料对其热稳定性有所提高,一般认为镁铝型水滑石在 PVC 材料的加工和使用过程中,由于其表面碱性吸收 PVC 热分解释放出的 HCl,从而抑制 HCl 对 PVC 分解的催化作用^[14],相应的提高材料的热稳定性。

从另外一个角度来看,HCl 与镁铝型水滑石层间 CO_3^{2-} 交换的作用机理^[16-17]:镁铝型水滑石作为 PVC 热稳定剂时,PVC 热分解生成的 HCl 与水滑石层间的 CO_3^{2-} 反应,同样有效地抑制了 PVC 的分解。而且,镁铝水滑石上的 OH^- 与 HCl 反应,层状结构完全破坏,形成氯化物。

由于镁铝水滑石有吸收 HCl 的功能,具有较好的长期热稳定性,但其不能置换不稳定氯原子(如烯丙基氯),因此当其单独使用时,缺乏阻止“聚烯结构”生长的能力,不能抑制初期着色^[15]。第二主族元素由 Mg 到 Ba 的电负性比较小(并且接近),吸收电子的能力近似且比较弱,不能与 PVC 树脂中不稳定氯原子形成配位键;只有当 PVC 体系中有相当数量的 HCl 时,它们才能吸收 HCl,而使 PVC 脱 HCl 形成双键,造成 PVC 降解。因此,它们单独做为热稳定剂时,初期着色性较重^[15]。

图 5(c)所示为添加锌铝水滑石的实验结果。由图 5(c)可以看出,锌铝水滑石的热稳定性时间延长,达到了 20 min,同时其初期热稳定性较好,试片颜色较浅;但在 30 min 时样片迅速变黑,产生“锌烧”^[18]。

锌铝水滑石具有和镁铝水滑石相似的结构,也可以吸收 PVC 热分解释放出的 HCl,从而抑制 HCl 对 PVC 分解的催化作用;同时,因为 Zn 电负性较大吸引电子能力较强,能与 PVC 树脂中不稳定的氯原子形成配位键,取代不稳定氯原子形成 ZnCl_2 ,预防 PVC 因脱 HCl 形成双键而分解,所以锌铝水滑石单独作为热稳定剂时,初期着色性较好^[15]。但是,随着 ZnCl_2 的含量的增加, ZnCl_2 对脱 HCl 的催化作用增大,以至后期使 PVC 急剧降解,引起 PVC 发生恶性降解使试片突然变黑,产生“锌烧”^[18],因此,其长期热稳定性差。

2.4 镁铝水滑石—锌铝水滑石复合对 PVC 热稳定性的影响

为了有效地利用两种水滑石热稳定剂的优点,将两种水滑石按照不同的比例进行复配。在 100 g PVC 中加入 50 g DOP,2 g 复合水滑石,充分混合后在 180 °C 的烘箱中塑化,制成厚度为 1 mm 的薄片并裁成 3 cm×3 cm 的试片。将试片置于(200±1) °C 的热老化实验箱中进行静态老化实验,观察其颜色变化,每 10 min 出一个样片,结果如图 6 所示。

从图 6 可以看到:采用复配的水滑石作为热稳定剂,不但其热稳定时间延长,达到 40 min 以上,而且和镁铝水滑石相比其初期着色大为改善,片样颜色浅。这是因为在镁元素存在的情况下,生成的 ZnCl_2 与其反应,重新生成锌铝水滑石,最后残留的 MgCl_2 对 PVC 危害小。这样既消除了 ZnCl_2 对脱 HCl 的催化作用,又提供了与不稳定烯丙基氯反应的锌元素,两种水滑石起了协同作用^[19]。对此协同作用机理可以从微观上加以解释^[20]:在化学元素周期表中,镁属于 II A 族,其原子结构中的外层 3d 电子轨道为“全空的”,而锌属于 II B 族,其电子结构中的次外层 3d 电子轨道为“全充满”的;按照洪特规则,等价轨道在全充满、半充满及全空的情况下,原子的结构是比较稳定的。因此,复配稳定剂能达到最好的热稳定效果是由于:在一定温度下,由于电子的激发,II A 族镁“全空的”外层 3d 电子轨道能与 II B 族锌“全充满的”次外层 3d 电子轨道原子之间,形成一种比较稳定的 d-d 共用电子对配合物,或称之“d-d 配合物”;当这种配合物形成后,各原子在 3d 电子轨道上形成稳定的“半充满”原子结构状态,使其活泼的 ZnCl_2 转变为较稳定的“d-d 配合物”。由此看来,Mg 作为外层 3d 电子轨道“全空的”金属元素与次外层 3d 电子轨道“全充满的”Zn 元素以一定的比例匹配复合,可以获得较好的热稳定效果,即所谓的热稳定性“协同效应”^[19]。

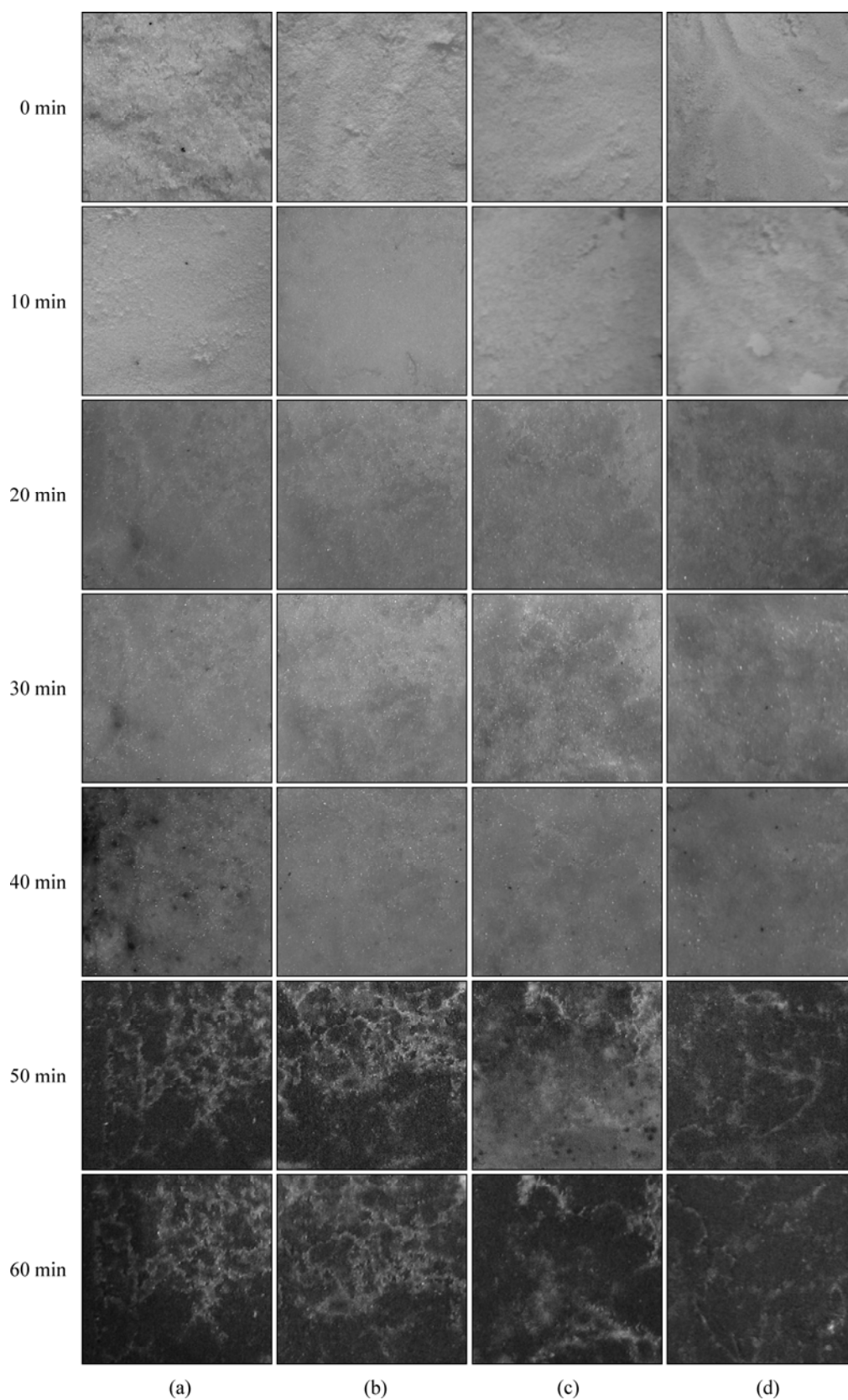


图 6 不同摩尔比的复配水滑石对 PVC 热稳定性的影响

Fig.6 Effect of MgAl-CO₃-LDH/ZnAl-CO₃-LDH composites on thermal stability of PVC: (a) $x(\text{MgAl-CO}_3\text{-LDH}):x(\text{ZnAl-CO}_3\text{-LDH})=1:0.3$; (b) $x(\text{MgAl-CO}_3\text{-LDH}):x(\text{ZnAl-CO}_3\text{-LDH})=1:0.5$; (c) $x(\text{MgAl-CO}_3\text{-LDH}):x(\text{ZnAl-CO}_3\text{-LDH})=1:0.7$; (d) $x(\text{MgAl-CO}_3\text{-LDH}):x(\text{ZnAl-CO}_3\text{-LDH})=1:1$

从图 6 中可以看出, (c) 列的复配稳定体系颜色变化相对于其它 3 列较缓慢, 老化程度较轻, 对 PVC 有更好的稳定作用。其原因是: 锌铝水滑石取代不稳定氯原子后形成的 ZnCl_2 对脱 HCl 的催化作用, 容易引起“锌烧”, 镁铝水滑石能与 ZnCl_2 反应重新置换出锌铝水滑石, 这就大大延缓了锌烧现象的发生。因此, 镁铝水滑石的量必须大于锌铝水滑石的量, 即 $x(\text{MgAl-CO}_3\text{-LDH}):x(\text{ZnAl-CO}_3\text{-LDH}) > 1$ 。但是镁铝水滑石的含量太大会引起初期着色性严重, 镁铝水滑石的含量太小就不能充分吸收 ZnCl_2 , 也就不能很好地缓和锌烧。从理论上来说, 为了使活泼的 II B 族金属氯化物全部地与 II A 族碱土金属的盐类形成“d-d 配合物”, 其复合比例必须使 II A 族金属盐类的摩尔数大于 II B 族金属盐类的摩尔数。在 II A 族的金属盐类的摩尔数为 II B 族金属盐类的摩尔数的 1.5~2.5 倍的情况下, 通常复合稳定剂具有更好的“协同效应”。基于上述原理, 通过对一系列复配配方的探索确定了复配物的最佳摩尔比为 $x(\text{MgAl-CO}_3\text{-LDH}):x(\text{ZnAl-CO}_3\text{-LDH})=1:0.7$ 。

2.5 水滑石复配物与锌镁铝类水滑石对 PVC 热稳定性能的影响比较

为了比较水滑石复配物与锌镁铝水滑石对 PVC 热稳定性能的影响, 本研究通过共沉淀法制备了 $\text{ZnMgAl-CO}_3\text{-LDH}$, 其中 $(x(\text{Zn}):x(\text{Mg}):x(\text{Al}))=0.7:1:1.7$, 然后与前述最佳摩尔比复配物分别添加到 PVC 中, 进行静态热老化试验, 结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出, (a) 列试片较 (b) 列试片热稳定效果略好。就三元类水滑石来说, 其制备工艺较二元水滑石复杂, 制备条件不易控制, 因此, 将两种水滑石按 $x(\text{MgAl-CO}_3\text{-LDH}):x(\text{ZnAl-CO}_3\text{-LDH})=1:0.7$ 的比例复配的制备工艺简单, 热稳定效果更好。

3 结论

1) $\text{ZnAl-CO}_3\text{-LDH}$ 与 $\text{MgAl-CO}_3\text{-LDH}$ 复配得到的复合水滑石热体系具有“协同效应”的影响, 比单一组分的水滑石具有更好的热稳定性能。采用复配的水滑石作为热稳定剂, 不但其热稳定时间延长, 达到 40 min 以上, 而且和镁铝水滑石相比, 其初期着色大为改善, 试片颜色浅。

2) 复配物的最佳摩尔比为 $x(\text{MgAl-CO}_3\text{-LDH}):x(\text{ZnAl-CO}_3\text{-LDH})=1:0.7$ 时, 复合稳定剂具有更好的“协同效应”。

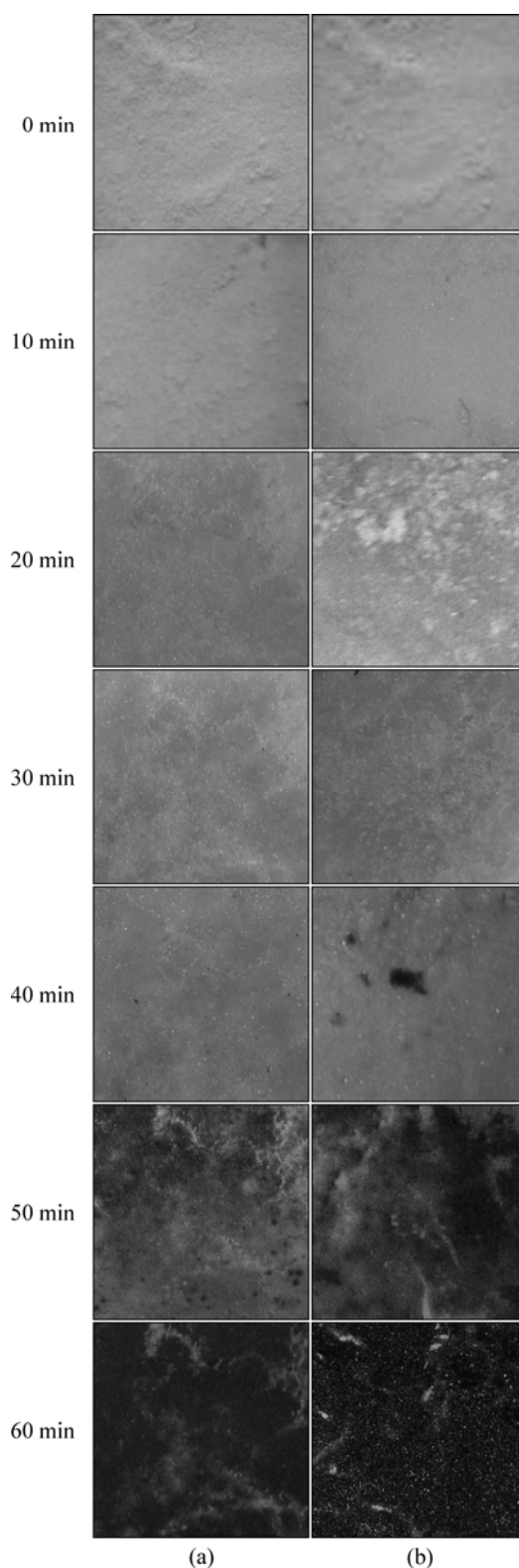


图 7 复配水滑石和锌镁铝类水滑石对 PVC 热稳定性的影响

Fig.7 Effect of $\text{MgAl-CO}_3\text{-LDH}/\text{ZnAl-CO}_3\text{-LDH}$ composites and ZnMgAl-LDH s on thermal stability of PVC: (a) $\text{MgAl-CO}_3\text{-LDH}/\text{ZnAl-CO}_3\text{-LDH}$; (b) $\text{ZnMgAl-CO}_3\text{-LDH}$

3) 以水滑石复配物作稳定剂的制备工艺简单, 能明显提高 PVC 的热稳定性能。

REFERENCES

- [1] 刘鑫, 舒万良, 桂客, 瞿龙. 水滑石(HT)类热稳定剂的发展状况和应用前景[J]. 塑料助剂, 2004, 43(1): 12-13.
LIU Xin, SHU Wan-yin, GUI Ke, QU Long. Development and application prospect of hydrotalcite heat stabilizers[J]. Plastic Additives, 2004, 43(1): 12-13.
- [2] 王建军, 胡中文, 雷金林. PVC 热稳定剂及国内发展现状[J]. 塑料助剂, 2005, 53(5): 5-11.
WANG Jian-jun, HU Zhong-wen, LEI Jin-lin. Present situation and prospect of PVC heat stabilizer[J]. Plastic Additives, 2005, 53(5): 5-11.
- [3] 任庆利, 张赞锋, 罗强. 纳米晶镁铝水滑石的制备及其热分解机理[J]. 物理化学学报, 2004(3): 318-322.
REN Qing-li, ZHANG Zan-feng, LUO Qiang. Preparation and thermal decomposition mechanism of nanocrystalline Mg, Al-hydrotalcite[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2004(3): 318-322.
- [4] LIN Yan-jun, LI Dian-qing, EVANS D G, DUAN Xue. Modulating effect of Mg-Al- CO_3 layered double hydroxides on the thermal stability of PVC resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(2): 286-293.
- [5] LIN Yan-jun, WANG Jian-rong, EVANS D G, LI Dian-qing. Layered and intercalated hydrotalcite-like materials as thermal stabilizers in PVC resin[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006, 67(5): 998-1001.
- [6] KALOUSKOVA R, NOVOTNA M, VYMAZAL Z. Investigation of thermal stabilization of poly(vinyl chloride) by lead stearate and its combination[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85(2): 903-909.
- [7] MOHAN RAO M, RAMACHANDRA REDDY B, JAYALAKSHMI M, SWARNA JAYA V, SRIDHAR B. Hydrothermal synthesis of Mg-Al hydrotalcites by urea hydrolysis[J]. Materials Research Bulletin, 2005, 40(2): 347-359.
- [8] 华幼卿, 秦倩, 段雪. 新型聚氯乙烯热稳定剂—水滑石的研究[J]. 聚氯乙烯, 2001(6): 42-45.
HUA You-qing, QIN Qian, DUAN Xue. Study on the novel heat stabilizer for PVC-hydrotalcite[J]. Polyvinyl Chloride, 2001(6): 42-45.
- [9] 李蕾, 张春英. Mg-Al- CO_3 与 Zn-Al- CO_3 水滑石热稳定性差异的研究[J]. 无机化学, 2001, 17(1): 113-117.
LI Lei, ZHANG Chun-ying. Study of the differences of thermal stability of Mg-Al- CO_3 and Zn-Al- CO_3 hydrotalcite[J]. Inorganic Chemistry, 2001, 17(1): 113-117.
- [10] 任庆利, 罗强. 水热法合成镁铝水滑石纳米晶体[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2005, 27(3A): 163-166.
REN Qing-li, LUO Qiang. The preparation of nanocrystalline Mg, Al-hydrotalcite under hydrothermal conditions[J]. Journal of Yunnan University: Natural Sciences Edition, 2005, 27(3A): 163-166.
- [11] 张波, 郑遗凡, 廖江芬, 葛忠华. Mg/Zn/Al 类水滑石的热分解和水化性能研究[J]. 化学通报, 2006(5): 351-354.
ZHANG Bo, ZHENG Yi-fan, LIAO Jiang-fen, GE Zhong-hua. Study on thermal decomposition of Mg/Zn/Al hydrotalcite-like materials and rehydration of their decomposition products[J]. Chemistry, 2006(5): 351-354.
- [12] 朱大建, 郭小川, 张家仁. 均匀沉淀法制备镁铝水滑石的中试研究[J]. 化学工程, 2007, 3(4): 76-78.
ZHU Da-jian, GUO Xiao-chuan, ZHANG Jia-ren. Study on pilot of Mg-Al-hydrotalcite preparation by using homogeneous precipitation[J]. Chemical Engineering(China), 2007, 3(4): 76-78.
- [13] ZHENG Yu-ying, CAI Wei-long, FU Ming-lian, WANG Can-yao, ZHANG Xing. Rare earth stearates as thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride)[J]. Journal of Rare Earths, 2005, 23(2): 172-177.
- [14] BRAUN D. Recycling of PVC[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(10): 2171-2195.
- [15] 李杰, 郑德. 塑料助剂与配方设计技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 92-110.
LI Jie, ZHENG De. Plastic additives and prescription design technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 92-110.
- [16] Van der VEN L, GEMERT M. On the action of hydrotalcite-like clay materials as stabilizers in polyvinylchloride[J]. Applied Clay Science, 2000, 17(1/2): 25-34.
- [17] 张强, 吕杰斌. 水滑石填充 PVC 材料的热稳定性及流动性能[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2002, 29: 36-38.
ZHANG Qiang, LÜ Jie-bin. Thermal stability and fluid properties of poly(vinyl chloride) filled with hydrotalcite[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 2002, 29: 36-38.
- [18] 许家友, 郭少云. 聚氯乙烯用 Ca/Zn 热稳定剂的研究概况[J]. 聚氯乙烯, 2004(1): 40-42.
XU Jia-you, GUO Shao-yun. Summary on the research situation of Ca/Zn thermal stabilizer for PVC[J]. Polyvinyl Chloride, 2004(1): 40-42.
- [19] 杨海, 辛忠. 聚合物防老化稳定剂的协同作用机理[J]. 中国塑料, 2002, 16(11): 57-62.
YANG Hai, XIN Zhong. Synergistic mechanisms of stabilizers in the anti-aging polymers[J]. China Plastics, 2002, 16(11): 57-62.
- [20] 杨占红, 舒万良, 沈宁一, 李新海. 稀土—锌复合热稳定剂的制备[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 1999, 30(1): 34-36.
YANG Zhan-hong, SHU Wan-yin, SHEN Ning-yi, Li Xin-hai. The preparation of the rare earth zinc complex heating stabilizer[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 1999, 30(1): 34-36.

(编辑 何学锋)