

水滑石类化合物研究及其在聚丙烯 阻燃剂中的应用进展

宋雪雪^{1,2}, 李丽娟^{1,2}, 刘志启^{1,2}, 姬连敏^{1,2}, 聂 锋^{1,2}, 曾忠民^{1,2}, 宋富根^{1,2},
时 东^{1,2}, 徐德芳^{1,2}, 兰生杰¹, 彭小五¹, 张利诚¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,
青海 西宁 810008; 2. 青海省盐湖资源综合利用工程技术中心, 青海 西宁 810008)

摘 要:水滑石类化合物是一种重要的无机材料, 因其特殊的晶体化学性质, 有良好的热稳定性、阻燃性和离子交换性, 广泛应用于化工、材料、环保和医药等领域。综述了水滑石类化合物的结构、性质、制备方法及其优缺点, 介绍了水滑石在聚丙烯(PP)阻燃剂中的应用进展, 以及水滑石作为 PP 阻燃剂的优异性能, 并指出了今后的发展方向。

关键词:水滑石类化合物; 制备方法; PP; 阻燃

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2016)04-0066-07

水滑石(HT)和类水滑石化合物(HTLCs)统称为层状双羟基复合金属氧化物(LDH), 由这些化合物插层组装的一系列超分子材料称为水滑石类插层材料(LDHs)。LDHs是由带正电荷的主体层板和层间阴离子通过非共价键的相互作用组装而成的化合物^[1]。本文介绍 LDHs 的结构和性质, 综述了 LDHs 的制备新进展, 以及在聚丙烯(PP)阻燃剂中的应用研究进展。

1 水滑石类化合物的结构特征

LDHs是由带正电荷的金属离子层板和带负电荷的层间阴离子通过非共价键的相互作用组装而成的化合物, 外观呈正八面体。其结构通式为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。其中 M^{2+} 为二价金属阳离子; M^{3+} 为三价金属阳离子; x 为 $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ 的摩尔比; A^{n-} 为层间阴离子; m 为层间水分子的数量^[2]。

1.1 层板金属离子

层板上金属离子种类的不同决定 LDHs 种类的不同, 只要二价金属离子或者三价金属离子的半径与 Mg^{2+} 相近就可能形成 LDHs, 常见的 M^{2+} 有 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 等, 常见的 M^{3+} 有 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 V^{3+} 等, 水滑石中的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 被相似半径的二价或三价金属阳离子取代可构成多种二元、三元、四元甚至是五元类水滑石^[3]。已有关于 Ni-Ti、Co-Cu-Al、Ca-Mg-Al 类水滑石^[4-6]等的报道。

1.2 层间阴离子

层板上的 Al^{3+} 或者是其它三价金属离子同晶取代 Mg^{2+} , 使得层板带正电荷, 因此必须有层间离子存在并与层板上的正电荷相平衡, 使得 LDHs 呈现电中性。层间阴离子可以是无机阴离子, 如 F^- 、 Cl^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 NO_3^- 、 IO_3^- 、

收稿日期: 2015-12-14; 修回日期: 2016-01-25

基金项目: 青海省科技厅国际科技合作计划项目“镁基插层材料在聚丙烯耐紫外中的应用(2015-HZ-812)”

作者简介: 宋雪雪(1988-), 女, 硕士, 主要从事新型无机材料的研究。Email: songxuexue123@163.com。

通信作者: 刘志启。Email: zqliu@isl.ac.cn。

SO_3^{2-} 、 WO_4^{2-} 等;络合阴离子,如 $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 PdCl_4^{2-} 等;有机阴离子,如十二烷基硫酸根、水杨酸根、乙酸根等;同多或杂多阴离子,如 $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$ 、 $(\text{PW}_{11}\text{CuO}_{39})^{6-}$ 等。通常阴离子的体积、数量、价态及阴离子与层板羟基的键合强度决定了LDHs的层间距^[7]。

2 水滑石类化合物的性质特征

2.1 酸碱碱性

LDHs表面具有酸碱两种活性中心。LDHs的碱性来源于羟基层板,碱性强弱与其组成中二价金属氢氧化物的碱性强弱基本一致,其煅烧产物LDO碱性更强。LDHs层板上的碱性位使得其具有碱催化性能和吸附酸的能力。LDHs的酸性主要来自层间杂多酸性阴离子柱,也与层板组成中三价金属氢氧化物的酸性、二价金属氢氧化物的碱性强弱有关^[8]。

2.2 层间阴离子的可交换性

LDHs的结构特点使其层间阴离子可与各种阴离子进行交换,包括无机阴离子、有机阴离子、络合阴离子等。利用LDHs这种层间阴离子的可交换性,可制备不同类型的LDHs,赋予其不同的性质,从而得到不同功能的新型材料。

2.3 热稳定性和记忆效应

LDHs的热稳定性较差,经过高温煅烧,LDHs发生热分解,其有序的层状结构被破坏,逐步脱除层间水、片层羟基、层间阴离子,生成新相LDO。其层间阴离子的脱除温度与层板静电引力和层板羟基的氢键作用力强弱有关,作用力越大脱除温度越高。记忆效应指LDO在适当条件下可再次恢复LDHs层状结构。利用此性质,可以将LDO在含有不同阴离子的溶液中进行处理,让溶液中的阴离子插入层间,恢复LDHs层状结构,制备目标产物。但是,煅烧温度不能过高,否则LDHs会被烧结,形成尖晶石,无法恢复层状结构^[8]。

2.4 阻燃性能

LDHs受热时,层间离子以 H_2O 和 CO_2 的

形式脱出,起到降低燃烧气体浓度,阻隔 O_2 的阻燃作用;LDHs插层中的水分子、层板羟基以及层间离子在不同的温度下脱离层板,从而可在较低的温度范围内($200\text{ }^\circ\text{C} \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$)释放阻燃物质。在阻燃过程中,吸热量大,有利于降低燃烧时产生的高温^[9],可以作为无卤高抑烟阻燃剂,广泛应用于塑料、橡胶、涂料等领域。

2.5 红外吸收和紫外阻隔性能

LDHs在 $1\,370\text{ cm}^{-1}$ 附近出现层间 CO_3^{2-} 的特征吸收峰,在 $1\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内有层板上M-O及层间阴离子的特征吸收峰,且其红外吸收范围可通过调整组成而加以改变。在LDHs层间插入有机紫外吸收剂基团,可选择性提高LHDs的紫外吸收性能,从而提高对光的稳定性。

3 水滑石类化合物的制备

随着水滑石类化合物的应用领域不断扩展,LDHs的制备方法研究也得到了迅速发展。除了最初采用的共沉淀法和水热法外,还出现了尿素分解—均匀共沉淀法、即时合成法、溶胶—凝胶法、模板法、机械力化学法、焙烧复原法等。

3.1 共沉淀法

共沉淀法是合成LDHs最常用的方法。此方法首先要使待合成的LDHs层板中的 M^{2+} 、 M^{3+} 金属离子的氢氧化物共同沉淀,然后将其在一定的条件下晶化生成目标产物。优点是几乎所有的二价和三价金属离子都可以运用此法制备相应的LDHs,而且生成物中二价和三价金属离子的比例几乎和初始加入盐的比例相同。缺点是受试剂的种类、浓度和溶液的pH影响较大。共沉淀法又分为低饱和共沉淀法和高饱和共沉淀法。

1) 低饱和共沉淀法

低饱和共沉淀法一般是将碱溶液与混合盐溶液同时缓慢滴加到一定温度的水中,并且加以搅拌,通过调节碱溶液的滴加速度控制反应体系的pH值,使得LDHs的生长过程处于低过

饱和的状态。该法比高饱和共沉淀法合成的 LDHs 纯度更高,是最常用的 LDHs 合成方法。

Rad 等^[10]采用该法将含有 1,4-立方烷二羧酸的氢氧化钠溶液缓慢滴加到含有硝酸锌和硝酸铝的溶液中,在氮气的保护下制备得到 $\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}[(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 。Nejati 等^[11]通过该法分别合成 Zn-Al- NO_3 -LDH 和 Zn-Al-CT(cetirizine)-LDH,并用多孔透析膜做了药物释放实验。结果表明,Zn-Al-CT-LDH 5 h 的 CT 释放率为 72%,而 Zn-Al- NO_3 -LDH 和 CT 的混合物仅仅 5 min CT 的释放率已经达到 70%。郁强强等^[12]采用该法成功合成了对磷具有吸附性的均苯四甲酸插层锌铝类水滑石,当 $\text{Zn}_2\text{Al-PMA-LDHs}$ 用量为 0.1 g/L 时,LDHs 对溶液中磷的吸附量达到 40.31 mg/g;且经过 4 个吸附/解吸循环周期,其对磷的吸附量仍能达到首次吸附量的 70%。Yadollahi 等^[13]采用该法制备得到 Mg-Al- NO_3 -LDH,并合成羧甲基纤维素钠/LDH 纳米复合材料,当 LDH 添加量为 3% 时,羧甲基纤维素钠的拉伸强度提高 148%,断裂伸长率降低 62%。

2) 高饱和共沉淀法

高饱和共沉淀法一般是先把碱混合液和盐混合液预热到反应所需温度后,再同时快速地倒入与该溶液具有相同温度的水中,同时剧烈搅拌一段时间,再在一定的温度下晶化一段时间;或者是将混合盐溶液慢慢滴加到剧烈搅拌的碱溶液当中,再将其置于一定温度下进行晶化。由于沉淀速度远远大于搅拌速度,故常伴有其它难溶盐等杂质生成,导致合成的化合物产品纯度降低,因此该法研究较少。Klemkaite-Ramanauskas 等^[14]采用该法制备得到 Mg-Al-LDH,该 LDH 的粒度在 40~50 nm 之间,且纯度较高。王丽丽等^[15]采用该法制备得到了具有 Cd^{2+} 吸附能力的 Zn-Al- NO_3 -LDH,在一定条件下 LDH 对 Cd^{2+} 的静态吸附量达到 171.66 mg/g。

3.2 水热合成法

水热法指在密闭的高压反应釜中,将原料溶解成为溶液,对反应体系加热、加压,使溶液在相对高温高压下充分反应,继而重结晶制得

目标产物。其优点是晶粒发育完整、粒度可控、分布均匀、原料便宜。吕洪滨等^[16]采用该法制备得到 Mg-Fe-LDH,焙烧后的 LDO 在 pH 为 4~8,温度为 35 °C 时,对含有 500 mg/L SO_4^{2-} 的溶液具有较好的吸附能力,90 min 可快速达到吸附平衡。Tsai^[17]等在 150 °C 条件下水热合成 24 h 得到 Mg-Al-LDH,然后用磺胺酸盐 SAS 改性,将改性后的 LDH 添加至对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯 PET 中,可明显提高 PET 的热稳定性。

3.3 尿素分解—均匀共沉淀法

尿素在低温下呈中性,可与金属离子形成均一的溶液,而当溶液温度超过 90 °C 时,尿素分解使溶液 pH 值逐步均匀升高。利用这一特点通过控制溶液中 OH^- 、 CO_3^{2-} 负离子的浓度,合成结构均一、结晶性良好的六角片状水滑石晶体。制备过程中反应时间对所得 LDHs 的组成和结构有很大影响。刘洁莹等^[18]采用该法成功合成了 Ni/Al 摩尔比分别为 2:1、3:1、4:1 的 Ni-Al-LDHs。结果表明,Ni/Al 摩尔比为 2:1 时制备的 Ni-Al-LDHs 具有较高的结晶度和较规整的片层形貌。Zhang 等^[19]采用该法合成了 Zn/Al 比为 3 的 Zn-Al-LDH,该水滑石的煅烧产物 LDO 可用于太阳能电池的正极,且 500 °C 下的煅烧产物作用于太阳能电池后利用率可达 0.015%。徐焱等^[20]采用该法合成了片状 ZnAl-LDHs。

3.4 即时合成法

即时合成法是指利用废水中存在的阳离子或阴离子,通过投加氯化镁、氯化铝、氢氧化钠,将水中污染物以 LDHs 的形式去除。该法操作简单,成本低,不仅合成了水滑石产物,同时实现了以废治废,开拓了水滑石材料合成的新思路,具有良好的应用前景。陆菲菲等^[21]采用该法从高放废液中分离模拟放射性核素铈,铈嵌入了水滑石的晶格中,合成层状六边形含铈水滑石,铈的去除率达 95% 以上。

3.5 溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶法是指将易水解的金属烷氧基

化合物或者金属有机配合物经过水解、缩聚,在溶液中形成稳定的透明溶胶体系,溶胶再经胶粒间缓慢聚合形成凝胶,最后凝胶经过干燥、烧结制得目标产物。该法合成温度低,所得产物比表面积大,纯度和均匀性好,常用于合成纳米LDHs。Tadanaga等^[22]以硝酸钴、硝酸镍以及 $\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$ 为原料,采用该法制备得到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 胶体,然后将胶体溶液倒入pH为8~13的氢氧化钠溶液,100℃水热后得到可用于作电极材料的Co-Al-LDHs以及Ni-Al-LDHs。陶奇等^[23]采用该法将Zn与Al的乙酸盐在乙醇介质中共沸形成溶胶,在凝胶化过程中往体系中添加去离子水、乙酸钠与氢氧化钠溶液、有机硅烷与乙醇混合液,从而得到LDHs。

3.6 模板法

模板法是以主体构型去控制、影响和修饰材料的形貌、控制尺寸以及材料性质的一种合成方法。王政^[24]以铂镍合金为模板,在其表面原位生长镍铝水滑石,得到具有高活性和选择性的Pt-Ni-LDH复合催化剂。段胜聪等^[25]以淀粉为模板,以共沉淀法制备得到的LDH为前驱体,制备得到LDHs,然后将LDHs在550℃下焙烧2h,得到复合金属氧化物PS-ZnAl-LDO、PS-ZnAlFe-LDO、PS-MgZnAlFe-LDO等。

3.7 机械力化学法

机械力化学法也称高能球磨法,是利用机械能来诱发化学反应、诱导材料的组织结构和性能发生改变,以此来达到制备目标材料的目的。王开花^[26]分别采用该法和共沉淀法制备得到了两种Mg-Al-LDH,将LDH用于模拟含氟废水的吸附,结果表明共沉淀法合成的LDH对氟的吸附能力优于机械力化学法。高宏等^[27]以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 NaHCO_3 为原料,采用该法成功制备了Mg-Al-LDH,并且随Mg-Al比的增加,晶体结构趋于完整,晶粒尺寸增大。

3.8 离子交换法

离子交换法是指将给定的LDHs前驱体置

于含有待合成LDHs的层间阴离子溶液中,两阴离子进行交换制得目标化合物。不过,通常采用离子交换法合成的LDHs存在纯度不高的缺点。杨文梅等^[28]通过控制离子交换反应条件,将十二烷基硫酸钠(SDS)和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)插入水滑石层间。结果表明,SDS已垂直插入水滑石层间,层间距达到2.72nm, KH570只覆盖在水滑石表面,与层板表面羟基进行偶联。Jiang等^[29]以Mg-Al- CO_3 -LDH和 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 为原料,采用该法制备得到具有阻燃性能的Mg-Al- NH_2SO_3 -LDHs, LDHs的层间距由0.76nm增大到0.91nm。李俊燕等^[30]通过控制离子交换反应条件,以对氨基苯磺酸(AB)和十二烷基磺酸钠(SDS)为插层剂,合成一种新型超分子水滑石LDHs-AB-SDS。

3.9 焙烧复原法

焙烧复原法是利用LDHs的记忆效应,将LDHs的前驱体在一定温度下焙烧,以除去其层间阴离子,然后将获得的层状金属氧化物LDO加到含有待引入的阴离子溶液中,或者简单置于空气中,从而获得目标LDHs。该法优点是排除了金属盐无机阴离子的影响,但缺点是容易生成非晶相物质,且制备过程较为繁琐。Peng等^[31]将Mg-Al- CO_3 -LDH在500℃温度下焙烧2h,加入浓度为20%的NaCl溶液中,利用其记忆效应制备得到能够改善沥青混凝土性能的Mg-Al-Cl-LDH。Lennerova等^[32]首先用共沉淀法合成Mg-Al- NO_3 -LDH前驱体,然后将Mg-Al- NO_3 -LDH在450℃温度下焙烧4h,将该混合氧化物加入到含有牛磺酸(Tau)的水溶液中,利用记忆效应制备得到了Mg-Al-Tau-LDH。

4 水滑石在PP中的应用

聚丙烯(PP)是通用树脂之一,以其生产成本低、综合力学性能好、价格低廉、化学稳定性好、质轻、耐腐蚀、易加工回收等诸多优点而被广泛应用于交通运输、电子电器、建筑、轻工、化工包装等领域,成为发展最快的五大通用树脂之一。但是PP的极限氧指数(LOI)较低

(17.1),属于易燃高分子材料,且着火后不易熄灭,并伴有发烟、熔滴现象。这使其应用领域受到较大的限制,PP 阻燃问题也成为当前的研究热点^[33]。

作为 PP 的阻燃剂,需赋予 PP 材料较好的阻燃性能,同时抑烟、抑制熔滴,且对 PP 基体的力学性能影响较小。LDHs 作为阻燃剂时,因具有无卤、无毒、不挥发、腐蚀性小、稳定性好的等优点,符合当前提倡的“绿色化学”要求,其作为阻燃剂在 PP、PVC 等高分子材料中的应用成为当前的研究热点之一,备受青睐。

Ardanuy 等^[34]将十二烷基苯磺酸钠改性后的 Zn-Al-LDHs 添加到 PP 中,通过热重分析、极限氧指数以及力学性能分析发现,LDHs 的加入可有效改善 PP 的燃烧性能和机械性能。

李茜等^[35]将油酸钠改性前后的 Zn-Mg-Al-LDHs 分别添加到 PP 中,制得 Zn-Mg-Al-LDHs/PP 复合材料。结果表明,当 Zn-Mg-Al-LDHs 添加量为 50% 时,改性前后的 Zn-Mg-Al-LDHs/PP 复合材料的氧指数分别由 17.3% 提高到 22.8%、24.3%。

王明秋^[36]将十二烷基磺酸钠改性后的 LDHs 添加到 PP 中。结果表明,LDHs 在聚丙烯中的分散性较均匀;当添加量为 20% 时,复合材料的极限氧指数为 24%。

郑秀婷等^[37]将硅烷偶联剂改性后的 LDHs 添加到 PP 中。改性后的 LDHs 在 PP 中具有较好的纳米级分散,对 PP 具有较好的阻燃抑烟性能,氧指数能达到 28%,垂直燃烧达到 V-0 级,烟密度等级下降,对材料的拉伸强度影响不大。

施燕琴等^[38]将十二烷基磺酸钠/衣康酸改性后的 LDHs 添加到 PP 中。LDHs 的加入能延长 PP 的燃烧时间,当 LDHs 添加量仅为 3% 时,聚丙烯的燃烧时间由 70 s 延长至 110 s。

Donato 等^[39]将油酸改性的 Mg-Al-LDHs 添加到 PP 中。LDHs 的表面功能化增强了与 PP 的兼容性,使得 PP 的相对结晶度增加,玻璃化转变温度下降,因此 LDHs 可以作为 PP 的增核剂和塑化剂,改善 PP 的性能。

Purohit 等^[40]将十二烷基苯磺酸钠改性后的 Zn-Al-LDHs 添加到 PP 中,当添加量为 12%

时,聚合物的玻璃化转变温度基本保持不变;当添加量达到 16% 时,玻璃化转变温度仅减少 3 ℃。

Wang 等^[41]将有机改性的 LDHs 添加到 PP 中。XRD 和 TEM 的结果表明,LDHs 在 PP 中呈纳米尺度分散;微型量热仪的结果表明 LDHs 可以有效地降低 PP 的 HRR、HRC、THR,复合材料的阻燃性能得到提高。LDHs 添加量越高,复合材料的阻燃性能越好。

可以说,国内外研究学者对 LDHs 在 PP 中的应用做了很多的研究工作,针对 PP 阻燃性能,通过 LDHs/PP 的极限氧指数、燃烧时间、燃烧等级、玻璃化温度、热释放速率等不同性能指标的分析,得出添加 LDHs 后 PP 燃烧性能改善的结论。LDHs 对 PP 的阻燃作用是显著的,这可能与水滑石的热分解机理及水滑石对酸的吸收性质有关。一般认为 LDHs 受热分解时吸收大量的热,可降低材料表面的温度,使 PP 的热分解和燃烧速率大大降低;分解释放出的水和二氧化碳可稀释、阻隔可燃性气体;分解后的产物为碱性多孔性物质,比表面大,能吸附有害气体,特别是酸性气体;同时与聚合物降解产物形成炭层保护膜,切断热能和氧的侵入^[36]。

5 展 望

LDHs 因其结构及性质的特殊性而具有许多功能,随着工业化生产和新领域开发研究的逐步实现,一定会带来巨大的经济效益,LDHs 的制备与应用已成为国内外关注的热点。虽然对 LDHs 的研究已经有很长的历史,但是基于 LDHs 的组成多样性和应用广泛性,研究结果对于揭示 LDHs 尚不够全面,就目前的技术要求来说,很多应用还无法达到工业化规模。因此,在今后有必要对其进行更加深入、细致的研究。

水滑石类阻燃剂一直是国内外开发和研究的热点,今后的研究应结合现有的合成方法,进一步优化和改进,制备晶体结构完整、能在 PP 中均匀分散的水滑石类阻燃剂,以实现其高效和大规模生产。

参考文献:

- [1] 周良芹,付大友,袁东. 水滑石类化合物的研究进展[J]. 四川理工学院学报(自然科学版), 2013, 26(05): 1-6.
- [2] 王永辉,殷文俊. 层状双金属氢氧化物制备与应用的研究进展[J]. 赤峰学院学报(自然科学版), 2014, 30(12): 8-10.
- [3] 盖红玉. 含铜铁类水滑石的合成及其催化性能研究[D]. 北京:华北电力大学, 2014.
- [4] Zhou J Z, Xu Z P, Qiao S, *et al.* Triphosphate removal processes over ternary CaMgAl-layered double hydroxides [J]. *Applied Clay Science*, 2011, 54(3-4): 196-201.
- [5] Zhang W H, Guo X D, He J, *et al.* Preparation of Ni(II)/Ti(IV) layered double hydroxide at high supersaturation [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(8): 1623-1629.
- [6] Sankaranarayanan S, Sharma A, Srinivasan K. CoCuAl layered double hydroxides-efficient solid catalysts for the preparation of industrially important fatty epoxides [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(2): 1187-1197.
- [7] 赵宁,廖立兵. 水滑石类化合物及其制备、应用的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(17): 543-548+528.
- [8] 黄婷,何敏旋,李绍秀. 层状双金属氢氧化物及其在水处理中的应用[J]. 能源与环境, 2015, 01: 85-87.
- [9] 朱小燕,严春杰. 矿物在高分子材料中的阻燃机理及其研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2007, 11: 6-10.
- [10] Rad F A, Rezvani Z. Preparation of cubane-1,4-dicarboxylate-Zn-Al layered double hydroxide nanohybrid: comparison of structural and optical properties between experimental and calculated results [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(83): 67384-67393.
- [11] Nejati K, Keypour H, Nezhad P D K, *et al.* Preparation and characterization of cetirizine intercalated layered double hydroxide and chitosan nanocomposites [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 53:168-175.
- [12] 郁强强,张志榕,郑杨清,等. 类水滑石的插层改性及其对沼液中磷的吸附分离[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2015, 54(01): 25-30.
- [13] Yadollahi M, Namazi H, Barkhordari S. Preparation and properties of carboxymethyl cellulose/layered double hydroxide bionanocomposite films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 108:83-90.
- [14] Klemkaite-Ramaneuske K, Zilinskas A, Taraskevicius R, *et al.* Preparation of Mg/Al layered double hydroxide (LDH) with structurally embedded molybdate ions and application as a catalyst for the synthesis of 2-adamantylidene (phenyl) amine Schiff base [J]. *Polyhedron*, 2014, 68: 340-345.
- [15] 王丽丽,郑永杰,田景芝,等. 插层水滑石对水中 Cd(2+) 吸附性能研究[J]. 山东化工, 2015, 44(05): 155-157.
- [16] 吕洪滨,李瑶,张万友,等. 水热法制备 Mg-Fe 类水滑石及对水中硫酸根离子吸附的研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(01): 138-142.
- [17] Tsai T Y, Naveen B, Shiu W C, *et al.* An advanced preparation and characterization of the PET/MgAl-LDH nanocomposites [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(49): 25683-25691.
- [18] 刘洁莹,马向荣,党睿,等. Ni²⁺-Al³⁺-PW₁₂O₄₀³⁻-LDHs 的制备及表征[J]. 应用化工, 2015, 44(03): 482-485+490.
- [19] Zhang L, Liu J, Xiao H, *et al.* Preparation and properties of mixed metal oxides based layered double hydroxide as anode materials for dye-sensitized solar cell [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 250:1-5.
- [20] 徐焱,李张成,王百年,等. 锌铝水滑石的控制合成及吸附性能研究[J]. 能源化工, 2014, 35(06): 64-69.
- [21] 陆菲菲,于少明,邱勇,等. 实时合成水滑石分离模拟放射性核素锶的研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(06): 1388-1393.
- [22] Tadanaga K, Miyata A, Ando D, *et al.* Preparation of Co-Al and Ni-Al layered double hydroxide thin films by a sol-gel process with hot water treatment [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, 62(1): 111-116.
- [23] 陶奇,李甜,何宏平,等. 溶胶-凝胶法合成水滑石及其原位有机硅烷嫁接研究[J]. 矿物学报, 2012, S1: 112.
- [24] 王政. 原位复合型铂镍双金属纳米晶/镍铝水滑石的合成及其催化性能研究[D]. 北京交通大学, 2015.
- [25] 段胜聪,李雪,李悦,等. 淀粉模板法制备复合金属氧化物及其催化 α -蒎烯氧化性能的研究[J]. 分子催化, 2015, 29(04): 339-347.
- [26] 王开花. 固相法与液相法合成 Al/Mg-LDH 处理模拟含氟废水的比较[J]. 内蒙古石油化工, 2015, 01: 9-11.
- [27] 边令喜. 机械力化学法 Mg-Al 类水滑石的制备[D]. 大连:大连交通大学, 2011.
- [28] 杨文梅,邬素华,张建超,等. 复合改性水滑石的制备与表征[J]. 塑料, 2015, 44(03): 7-9+55.
- [29] Jiang Y, Gu X, Zhang S, *et al.* The preparation and characterization of sulfamic acid-intercalated layered double hydroxide [J]. *Materials Letters*, 2015, 150:31-34.
- [30] 李俊燕,毛娜. 复合插层剂在水滑石增强环氧树脂中的协同作用[J]. 塑料科技, 2015, 43(10): 49-52.
- [31] Peng C, Yu J, Zhao Z, *et al.* Preparation and properties of a layered double hydroxide deicing additive for asphalt mixture [J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2015, 110:70-76.

- [32] Lennerova D, Kovanda F, Brozek J. Preparation of Mg-Al layered double hydroxide/polyamide 6 nanocomposites using Mg-Al-taurate LDH as nanofiller [J]. *Applied Clay Science*, 2015, 114:265–272.
- [33] 陆桂焕, 贺鸣, 卢红, 等. 纳米 SiO₂ 和 MgAl-SDBS-LDHs 在聚丙烯中的协同分散及协效阻燃性能研究[J]. *材料导报*, 2015, 29(4): 62–67.
- [34] Ardanuy M, Velasco J I. Mg-Al Layered double hydroxide nanoparticles: Evaluation of the thermal stability in polypropylene matrix [J]. *Applied Clay Science*, 2011, 51(3): 341–347.
- [35] 李茜, 杨保俊, 王百年, 等. ZnMgAl-LDHs 阻燃剂的改性及其在聚丙烯中的应用[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2014, 37(11): 1294–1299 + 1340.
- [36] 王明秋. 聚丙烯/水滑石复合材料制备及性能研究[D]. 浙江工业大学, 2011.
- [37] 郑秀婷, 吴大鸣, 刘颖, 等. 水滑石部分替代三氧化二锑阻燃聚丙烯[J]. *塑料*, 2011, 40(02): 16–18.
- [38] 施燕琴, 钟明强, 陈枫, 等. 聚丙烯/水滑石纳米复合材料的稳定性[J]. *材料科学与工程学报*, 2009, 27(06): 885–887 + 930.
- [39] Donato R K, Luza L, Da Silva R F, *et al.* The role of oleate-functionalized layered double hydroxide in the melt compounding of polypropylene nanocomposites [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2012, 32(8): 2396–2403.
- [40] Purohit P J, Wang D Y, Wurm A, *et al.* Comparison of thermal and dielectric spectroscopy for nanocomposites based on polypropylene and Layered Double Hydroxide-Proof of interfaces [J]. *European Polymer Journal*, 2014, 55:48–56.
- [41] Wang D Y, Leuteritz A, Kutlu B, *et al.* Preparation and investigation of the combustion behavior of polypropylene/organomodified MgAl-LDH micro-nanocomposite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(8): 3497–3501.

Research Progress on Hydrotalcites Compound and Its Application in PP

SONG Xue-xue^{1,2}, LI Li-juan^{1,2}, LIU Zhi-qi^{1,2}, JI Lian-min^{1,2}, NIE Feng^{1,2}, ZENG Zhong-min^{1,2}, SONG Fu-gen^{1,2}, SHI Dong^{1,2}, XU De-fang^{1,2}, LAN Sheng-jie¹, PENG Xiao-wu¹, ZHANG Li-cheng¹

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Xining, 810008, China)

Abstract: Layered double hydroxides (LDHs) are a kind of important inorganic material. Because of its special crystal chemical property, hydrotalcite has good thermal stability, fire resistance, and anionic exchangeable property. Due to these properties, hydrotalcite finds many applications in varied fields such as chemical industry, material, environmental protection and medicine. The structure, properties, preparation methods and their advantages and disadvantages of different hydroxides, and the application advance of hydrotalcite in PP (polypropylene) were introduced in the present paper. At the end, the development directions of hydrotalcite in PP were pointed out.

Key words: Hydrotalcite-like compounds; Preparation method; PP; Flame retardant

《盐湖研究》2017 年征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1992 年创刊并在国内外公开发行。《盐湖研究》是国内唯一研究盐湖科学和技术的专业期刊。《盐湖研究》为季刊,A4 开本,72 页,每季末月 5 日出版发行。单价:15.00 元/本,全年订价:60 元。中国标准连续出版物号:ISSN1008–858X;CN63–1026/P。邮发代号:56–20。全国各地邮局均可订阅,也可直接与《盐湖研究》编辑部联系,联系电话:0971–6301683。