

技术进展

层硅无磷助洗剂的产业化 研究现状与发展

辛生业¹, 殷文¹, 毕延洁², 辛鸣³

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210000; 2. 山东省泰安市行业管理办公室, 山东 泰安 271000; 3. 山东泰安中意粉体热工研究院, 山东 泰安 271000)

摘要:从工程学的角度评述了层硅助洗剂的各种生产工艺, 并从工业化和商品化的角度分析了层硅助洗剂的研究与发展, 介绍了最新的研究与实践成果, 指出层硅助洗剂作为一种产品和商品已具备了大力发展的条件。

关键词:无磷助洗剂; 层硅助洗剂; 产业化; 现状; 发展

中图分类号: TQ649

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)09-0009-04

Product status and development of detergent assistant for non-phosphate layered crystal disodium silicate

XIN Sheng-ye¹, YIN Wen², BI Yan-jie², XIN Ming³

(1. College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210000, China;
2. Tai'an Municipal Office of Industry Management, Tai'an 271000, China;
3. Tai'an Zhongyi Powder Heat Engineering Institute, Tai'an 271000, China)

Abstract: Several technologies for the production of detergent assistant for layered crystal disodium silicate are reviewed both from the view of material engineering, and the research status and development and from the view of its industrialization and commercialization. The latest research and production of detergent assistant for layered crystal disodium silicate is introduced, and the detergent assistant for layered crystal disodium silicate is thought as to be a product and commodity which is provided both conditions to be developed with full strength.

Key words: detergent assistant for non-phosphorus; detergent assistant for layered crystal disodium silicate; product; status; development

自从 δ 型层状结晶二硅酸钠 (简称 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 俗称层硅助洗剂) 问世以来, 其就以优良的性能引起了广泛关注, 我国已将其列入《当前国家优先发展的高新技术产业化重点领域指南(目录)》。近年来, 虽然有若干企业宣布生产层硅助洗剂, 但是商业炒作颇多, 乐观地估计, 2006 年国内层硅助洗剂产量不足 1 万 t, 距产业化甚远。2003 年国家发展与改革委员会将其列入了《高新技术产业示范工程新材料专项》。笔者从工业化和商品化角度阐述了其产业化问题, 并介绍了最新的研究进展。

1 层硅助洗剂的工业化研究

人工材料的工业化是以工程学研究为先导的, 层硅助洗剂工程学研究的主要内容应当是: 探索 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的生成规律及条件, 寻求最佳原料路线, 研

究工业化生产的工艺过程、控制方案及参数, 寻求伴随工业过程出现的相关问题的解决方案, 开发相关专用设备。

1.1 工业化生产的原料路线选择

由相图可知, 层状结晶二硅酸钠可通过 SiO_2 - Na_2O - H_2O 三元体系或形成 SiO_2 - NaOH 二元体系获得, 方法是首先制得无定形硅酸钠, 然后再进行结晶, 即合成法; 也可以通过转变一些硅酸盐矿物获得, 即转晶法。合成法的原料路线通常有: ①石英砂 (SiO_2) + 纯碱。以石英砂和纯碱作原料, 按一定比例将其混合送至窑炉, 经 1 200 ~ 1 400 °C 高温煅烧融化出炉, 水淬后制成固体状无定形硅酸钠, 即泡花碱。②石英砂 + 烧碱。以石英砂和液碱 (NaOH) 为原料, 按一定比例将其混合后, 置于高压釜内并通入蒸汽加热, 制得无定形硅酸钠溶液, 即水玻璃。③固

收稿日期: 2007-05-09; 修回日期: 2007-06-25

基金项目: 高新技术产业示范工程新材料专项基金资助项目(发改高技[2003]1936号)

作者简介: 辛生业(1953-), 男, 大学, 高级工程师, 总工程师, 多年致力于粉体热处理过程的研究, 0538-8290687, hsney9@vip.sina.com。

体泡花碱 + 烧碱。即将固体泡花碱在高压溶解釜内与一定量的烧碱和水混合制成达到目标模数的水玻璃溶液;也可以将固体泡花碱与一定量的固体烧碱混合制成粉体,但因为终端产品质量不易控制,故不推荐使用。

国内泡花碱的国家标准制定的较早,市场上的商品固体泡花碱模数通常偏高,用于制造层硅时需要进行模数调整。研究发现,使用外购固体泡花碱制造 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 受固体泡花碱煅烧工艺条件的影响,产品质量经常出现波动,在采购固体泡花碱时,除了要控制泡花碱的化学成分外,还应防止有害微小晶体的存在,以免 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 结晶困难。

合成法制造 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 时,过去要求石英砂的 SiO_2 质量分数 $\geq 99.9\%$,笔者采用砂岩级石英砂生产层硅助洗剂已取得成功, SiO_2 质量分数可以降低到 $\geq 95\%$ 。转晶法制造 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的原料路线是以天然硅酸盐矿物为基础的,受天然硅酸盐矿源制约,工业化意义不大。

1.2 工业化生产的工艺过程研究

虽然早在 1952 年人们就已合成出层状结晶硅酸钠,但真正工业化开始是在 20 世纪末。多年来,人们在不断探索工业化生产的工艺过程,归纳如下:①干法生产工艺(又称粉体直接结晶法),是先将模数为 2 的固体泡化碱粉磨至细度为 $75 \sim 100 \mu\text{m}$ 的粉体,然后送入结晶炉内,在高温下结晶。②半干法生产工艺(又称粒化干燥结晶法),是将模数符合要求的固体泡化碱粉磨至细度为 $850 \mu\text{m}$ 左右的粉体,再用同样模数的水玻璃溶液作为黏结剂,将粉体粒化为直径 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 的颗粒,并干燥至水分质量分数为 $0.2\% \sim 1.0\%$,以防止颗粒黏结,然后进行高温结晶。③湿法生产工艺(又称喷射法或一步结晶法),是将模数符合要求的水玻璃溶液直接以雾化状态喷入结晶炉内,先在干燥段干燥成为粉体,紧接着进入结晶段结晶,干燥和晶化 2 个过程在同一设备中进行。④干燥结晶法(又称二步结晶法),首先制得一定模数的水玻璃溶液,然后干燥制得无定形二硅酸钠($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)粉体,再经高温结晶。根据干燥方式的不同,干燥结晶法又可分为蒸发干燥结晶法和喷雾干燥结晶法。蒸发干燥结晶法是先先将模数适当的水玻璃溶液浓缩至密度为 $1.45 \sim 1.53 \text{ g/cm}^3$,再进行蒸发干燥,得到无定形二硅酸钠,然后在高温下结晶;喷雾干燥结晶法与蒸发干燥结晶法相比,不同的是干燥方式是喷雾干燥,而不是蒸发干燥。

喷射结晶法的优点是工艺简单,它和干燥结晶

法的共同缺点是燃料消耗太高,设备易腐蚀;干法和半干法生产工艺的燃料消耗较低,但粉磨电耗大,工艺复杂。上述工艺的共同缺点是产品质量不稳定,生产过程难以控制,而且除了喷雾干燥结晶法外,其他方法所用的结晶时间一般较长,采用晶种诱导结晶技术,即在结晶前的适当工序添加一定数量的晶种诱导结晶,情况会有改善,但不同的工艺过程效果也不一样,而且对晶种的纯度要求较高,难以获得。1989 年,德国 Hoechst 公司采用喷雾干燥结晶法,利用返料(相当于掺入晶种)实现了 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的工业化生产。国内于 1997 年由北京化工大学首次合成了 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,此后虽有多家企业涉足,但工业化进展始终不理想。2001 年山东胜通集团公司 5 000 t/a 工业化生产线改造成功,2005 年云南盐化股份有限公司 5 000 t/a 级工业化生产线投入运行,并在此基础上开展了万吨级生产线的研发工作。

1.3 三步结晶法技术的研究

通过总结 2 条 5 000 t/a 级工业化生产线的实践,笔者研发出了三步结晶法工业化层硅技术,并于 2006 年获得国家发明专利^[1],这是国内首个具有自主知识产权的工业化生产层硅的专利技术。它是将喷雾干燥制取的粉体在结晶前先进行物性调整,然后在高温条件下进行烧结,并将结晶产生的高温废气作为物性调整和喷雾干燥的热源;物性调整的目的是使无定形粉状二硅酸钠基本形成硅氧四面体层,以便在结晶温度条件下迅速结晶,从而使过程容易控制。与其相配套,还成功开发了物性调整装置和专用结晶窑。对比国外技术,该三步结晶法成品率高,不需返料或晶种,不黏结,产品视密度在一定范围内可调节,能耗低,控制简单可靠,设备成本不高,工程投资少,目前可以满足 2 万 t/a 以下的规模要求;正在开发的悬浮换热烧结结晶装置能够满足 5 万 t/a 以上规模的需要,初步设计于 2005 年通过论证,2007 年项目有望通过验收。

2 层硅助洗剂商品化进程的研究

人工材料的开发,通常要经过制品、产品和商品 3 个阶段。按阶段划分,材料的研发工作应当有一个商品化研究过程,这或许对某些材料显得并不重要,但对层硅助洗剂则不然。调研发现,层硅助洗剂未能被广泛应用,除了目前市场可供商品量较少,不足以对洗涤剂的结构调整构成动力外,并非由于其自身的助洗能力不足,重要原因之一是研究工作未能与市场接轨,商品化研究滞后。实现层硅助洗剂

的产业化,应当明确下列问题。

2.1 储存稳定性

层硅助洗剂置于水中会很快溶解。但周明义等在 25℃、空气相对湿度为 70% 的陶瓷盘内观察层硅助洗剂的吸湿性,结果表明其基本上对水分吸收不敏感;将样品置于恒湿器中放置一定的时间,测定其钙交换能力,结果表明,在饱和蒸汽下,25 天内仍能稳定物相, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 交换能力也是基本稳定的,说明其具有良好的储存稳定性,完全能够适应人们的消费习惯。这是因为:空气中的水分和洗液中的水是不同的,洗液中的水含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子,可以帮助 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 溶解,而空气中的水分则不具备这些条件;另外,在自然条件下,层硅吸收空气中的水分是以表面液态自由水存在,并不容易进入晶体结构,在稍高于室温的条件下就可全部蒸发,因此它并不影响产品本身的性能。

2.2 对下游行业工艺及设备的适应性

印染、纺织及洗衣粉制造业是层硅助洗剂的下游行业,层硅助洗剂对印染、纺织业的适应性尚无疑义,但对洗衣粉成型工艺及设备的适应性就复杂得多。现行的洗衣粉成型工艺可分为喷雾干燥法、干态混合法、喷雾混合法和附聚法 4 种,一般认为层硅助洗剂只适应干态混合法、喷雾混合法、附聚法 3 种工艺,对喷雾干燥法的前配料过程是否适应则有完全不同的说法,是否适应前配料,需要明确的问题有 2 个:

(1) $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 在前配料过程中能否发生水解而失去 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的交换能力,或者转化为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 交换能力比较低的物质。其取决于 2 个方面:第一, $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 在水中的稳定性问题。前配料过程是在料浆溶液的制备过程掺入助洗剂等原料。溶液中的任何化学反应,都是与反应物本身的性质、溶液特征、温度和时间有关的, $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 在水中的稳定性问题同样如此。文献中所说的 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 在水中稳定性比较差,前提是在蒸馏水中进行反应的,就是说其 pH 为中性,而在碱性条件下则不同。研究表明^[2],随着溶液碱度增加, H^+ 与层间 Na^+ 的交换难度增大,相应延缓了晶体结构的崩塌速度,从而可以保持稳定的物相和良好的结晶度。第二, $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 在配料料浆温度条件下的稳定性问题。前配料中对料浆加热的目的是加快料浆的反应速度和提高料浆的可输送性,温度通常小于 80℃。徐红等^[2]研究证实,只要合理地控制合成条件与原料组成,就能够保证层硅助洗剂在与 100℃ 蒸馏水混合

时 30 min 内不发生晶体结构变化,可以满足合成洗涤剂生产中的稳定性要求。杜志刚等^[3]发现,在合成时加入某些添加剂可以有效地改善产品水浸稳定性,样品在 80℃ 水中浸泡 90 min 后,仍能保持比较满意的相对结晶度和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 交换能力。

(2) 喷雾干燥是在较高温度下进行的,层硅助洗剂能否经受住高温干燥过程而不分解。周明义^[4]认为,在普通水中层硅与水接触后,即与水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 发生交换,结果使结晶网络结构固定下来,从而保持了软化水的能力,因而它适合喷雾干燥法的前配料过程。工厂试验结果表明,采用喷雾干燥法和干混法成型洗衣粉都能获得满意的去污能力。

应当指出,层硅助洗剂用于洗衣粉喷雾干燥成型时,简单地套用其他助洗剂的工艺过程和控制方式也是不会成功的。随品种不同,洗衣粉有多种配料方案,作为一种产品的工艺方法,喷雾干燥法可以适应多种配料方案,而作为特定配料方案的各组分加入顺序和时机,应当存在一个最佳方案,即最优化的工艺过程;与工艺过程相对应,应当有最佳控制参数相配套。王泽云等^[5]对层硅助洗剂用于喷雾干燥法的前配料工艺过程及控制进行了比较系统的研究,并成功地进行了用于前配料的工业化试验。结果显示,只要过程与控制得当,层硅助洗剂是可以适用于洗衣粉前配料过程的。在设计工艺过程和控制方案时应注意以下问题:①适当调整前配料加料顺序,尽量缩短层硅在溶液中的停留时间;②在保证料浆流动性和产量的条件下,适当提高料浆的固液比;③尽量降低喷粉塔温度。

2.3 机理分析

(1) 结晶动力学分析。在料浆中,层硅助洗剂遇水后吸收的水分存在形式不同,对性能的影响也不同。这些水分可分为料浆自由水、颗粒表面自由水、层间吸附水和结构水。其中料浆自由水并不与层硅助洗剂颗粒发生作用,液态自由水处于颗粒最表面,并不影响层硅的性能,也容易被蒸发;层间吸附水为晶体底面取向排列的偶极水和交换阳离子吸附的阳离子水膜,它一般局限于硅酸盐颗粒表面 0.8~20.0 nm 范围内,并不参与晶体结构,在一定温度下也容易被脱除;结构水则参与晶体结构,其脱除比较困难,吸收形成也不容易,需要在较高温度下才能脱除;通过控制层硅与水的接触时间,并及时脱除自由水和吸附水,是可以做到避免结构水发生的;对料浆进行喷雾干燥时脱除的应当是自由水和吸附水。

(2) 干燥及传热学分析。虽然喷雾干燥成型所

用热风温度较高(热风进塔温度一般为 280~320℃,通常不高于 380℃,塔中部温度一般不高于 250℃),但这并非层硅助洗剂颗粒的温度。笔者实验结果显示,物料温度比热风温度通常低 150~250℃,而从喷雾干燥机排出的产品温度只有 60~80℃。也就是说,在喷雾干燥塔内,高温热风与料浆接触后,大量的热量被用于水分的蒸发,而不是使物料温度升高;另一方面,物料在塔内滞留时间只有 3~5 s,即使喷雾干燥的温度较高,但时间很短,晶体来不及分解即已被烘干。

2.4 商品层硅助洗剂的视密度问题

虽然层硅助洗剂视密度的高低并不影响它的性能,在国外,洗衣粉以浓缩粉为主体,成型方式以附聚法为主,视密度的问题并不显得突出,而国内浓缩粉和普通粉都有,成型方式则多种并存,洗衣粉的成型方式不同对助洗剂视密度的要求是不一样的。如干混合法和喷雾干燥成型后配料工艺就要求固体原料具有相对接近的视密度,以防止出现离析而影响洗衣粉的质量,这就要求助洗剂制造业能够提供不同视密度的助洗剂,因此,视密度应为层硅助洗剂的重要指标。目前,由于它的应用尚不广泛,还没有引起业内注意,已有的生产线只是简单地把结晶料用雷蒙磨磨细,或者通过调整雷蒙磨的分离器或风量,以求得到不同视密度的产品,但这只是相对缩小了产品视密度与目标值的距离,并不能从根本上解决问题。在示范工程的研发中,笔者采取了在控制煅烧工序结晶料视密度的同时,研发了闭路循环细碎分级系统,取得了良好的效果,视密度可在 0.15~1.00 g/cm³ 的范围内任意调整,从而满足市场的不同要求。

2.5 产品的性价比

性价比是决定产品能否被市场接受的关键。国内早期的层硅助洗剂生产线对原料要求较高,要求石英砂中 SiO₂ 质量分数 ≥ 99.9%,烧碱则希望用离子膜法生产的烧碱,原料成本约占总成本比例的 38%;以柴油作为燃料,随着世界原油价格的上涨,燃料所占成本比例愈来愈大,已接近 50%;除了燃料品种的因素外,技术与设备也不够完善。

笔者利用反求工程方法对某生产线进行了研究,结果显示,废气带走的余热与自然散热之和约占总供热的 70% 以上,工艺热效率只有 30% 左右,就是说大多数的热量被浪费,这使早期的层硅助洗剂的成本普遍偏高,虽然性能比 4A 沸石好得多,仍难参与竞争。示范工程在如下方面做了突破:①使用

SiO₂ 质量分数 ≥ 96% 的低品位硅质原料;②采用“三步法”制造技术,无需晶种和任何添加剂;③新型热介质传递技术的应用使蒸汽与一次水的用量降低近一半;④以煤作燃料,大幅度降低了燃料成本;⑤废气余热全部回收利用,工艺热效率由原来的不足 30% 提高到 60% 以上;⑥悬浮换热烧结结晶窑使窑尾飞灰降到微量,同时实现了结晶料视密度一定范围内可控;⑦结晶料闭路循环细碎分级系统满足了用户对不同视密度产品的需求;⑧集散式远程集中控制,生产稳定,劳动生产率高,加上它可以减少洗衣粉原料数量,与比 4A 沸石相比可节省 20% 活性组分,层硅助洗剂已具有很高的性价比,这都使投资者有相当的利润空间,也使终端产品洗衣粉的成本大幅度降低。改造后的生产线生产的产品得到了用户的普遍认可,出现了供不应求的好势头,并已有部分产品销往国外。

2.6 持久的产品生命力

除了性能优势外,如下因素决定了层硅助洗剂具有极强的生命力:①对水资源的保护使洗涤剂的无磷化已成定局。特别是我国富磷资源日趋枯竭,据预测到 2020 年,我国的富磷资源将要消耗殆尽,磷矿资源的节约已迫在眉睫,这将会极大促进我国洗涤剂的无磷化进程。②洗涤剂制造业的发展趋势使层硅助洗剂的发展空间越来越大。国家已确立了可持续发展战略,建设资源节约型、环境友好型社会,资源、能源、环境被提到非常重要的地位。低投资、低能耗的洗涤技术及设备越来越受到欢迎。在现行的洗衣粉成型工艺中,干混法投资少,能耗低,产品换代快,适合多品种,必将受到投资者特别是中小投资者的青睐;附聚成型适合大规模生产,投资费用仅为高塔喷雾法的 50%,热耗仅为高塔喷雾法的 1/10~1/8,特别是高塔喷雾法排出的高湿含量、高含尘浓度的废气,目前很难达到环保排放标准,这都将是目前众多高塔喷雾成型生产线的改造动力,从而使层硅助洗剂的市场覆盖面越来越大。

3 结语

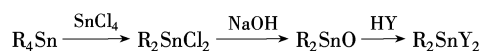
人们对无磷助洗剂的研究已做了 30 多年的努力,层硅助洗剂已被公认是理想的无磷助洗剂,国内 10 余年的研究与实践,已基本完成了层硅助洗剂的工业化和商品化研究,具备了产业化发展的基础条件,随着国家矿产管理和防治水污染执法力度的加强,必将推动层硅无磷助洗剂的发展。

(下转第 14 页)

生产能力超过 1 万 t/a。但与国外相比,现阶段我国有机锡热稳定剂无论是品种、数量,还是质量、档次上仍有较大差距。如国外有机锡热稳定剂有 1 000 多种,而我国仅有 50~60 种,且多数只能用于中低档产品的加工。我国有机锡热稳定剂市场 70% 由国外进口产品所控制。

1.2 工艺技术现状

目前商品化的有机锡稳定剂主要分为丁基、辛基和甲基三大系列,每一系列又可分为四大类:月桂酸型、马来酸型、硫醇型和硫桥型,不同类型的热稳定剂用于不同要求的聚氯乙烯制品中。其制备一般以四烷基锡或二烷基锡二卤化物为中间体,经如下步骤合成:



该路线的关键是中间体的合成,常用的方法有格氏法、伍兹法、烷基铝法和直接法 4 种。我国有机锡中间体的制备以直接法为主,中间体组分均为 $R_2SnCl_2/SnCl_4/R_3SnCl$ 等混合形态,易升华、难储存,且容易发生“交换反应”而降低商业价值。而格氏法、伍兹法、烷基铝法等工艺的中间产品主要为四烷基锡,较易定向选择生产不同的烷基氯化物,从而更经济合理制备商业化纯度较高的单组分烷基锡化合物。但我国迄今尚无四丁基锡、四戊基锡和四辛基锡等中间体工业化合成装置或商业化产品生产,商品来源只有国外进口。除甲基锡外,目前我国众多生产丁基、辛基等有机锡热稳定剂的企业均采用进口中间体合成有机锡热稳定剂。

2 研究与进展

2.1 现有产品与工艺改进

在甲基锡制备方面,国内相关厂家^[3]通过自主创新研发,成功解决了直接法制备单/双甲基锡氯化物中存在的副产物毒性问题,使产品中三甲基锡含量降至最低,从而使一甲基锡氯化物和二甲基锡氯化物的比例稳定,确保了产品质量的稳定性。甲基锡的应用迅速得到普及,是目前最具成本/功能比的

有机锡热稳定剂主流产品。

在酯基锡及中间体合成工艺方面,国内目前的研究主要以国外合成路线为基础,需进一步简化合成工艺,降低成本。如张书华^[4]采用三氯甲烷/四氢呋喃混合溶剂合成中间体二(β -烷基酰基乙基)二氯化锡,省去了萃取工艺,四氢呋喃在此反应中既作溶剂又作催化剂,既简化了工艺,又获得了较高收率。梅泽民^[5]、崔英德等^[6]以锡粉、丙烯酸丁酯以及氯化铝为原料,以水作为溶剂,研究和开发了较经济的一步法合成双(β -丁氧羰乙基)二氯化锡中间体工艺,产率为 95%。中南大学在“水相法”制取中间体酯基氯化锡的基础上,采用液相法新工艺合成酯基硫醇锡,并通过加入掩蔽剂提高了产率且消除了产品的异臭味。

在四丁基锡等中间体开发方面,王世华等^[7]分别用格氏法、伍兹法合成了四丁基锡。其中,格氏法合成的四丁基锡质量分数达 82.0%,三丁基氯化锡质量分数为 15.2%;伍兹法合成四丁基锡的收率达 80.0%,四丁基锡质量分数达 95.0% 以上。刘登良也用伍兹法合成了三苯基氯化锡、三苯基氢氧化锡及三苯基醋酸锡。此外,云锡师范学院与南开大学^[8]将传统的格氏试剂制备和烷基化反应两步工艺简化为一步法合成工艺,保证了格氏试剂的活性,四丁基锡的质量分数为 87.2%~96.2%,收率为 85.8%~94.3%。

2.2 开发新型有机锡热稳定剂

有机锡结构通式为 R_nSnY_{4-n} ,研究新型有机锡化合物,可通过改变 Y 基团及其数目和 R 基团来进行。烷基锡稳定剂主要通过改变 Y 基团来改善其性能;甲基锡和酯基锡类稳定剂主要通过改变 R 基团来改善其稳定性能。方小牛^[9]合成了二丁基锡和二辛基锡 2 个系列的 α, ω -二元羧酸酯类化合物,其中丁烯二酸酯和邻苯二甲酸酯具有很好的热稳定性。魏荣宝等^[10-11]合成了一系列具有较好热稳定剂性的酯基锡化合物和酰胺基硫醇锡。

与多烷基锡相比,单烷基锡热稳定剂效果更佳,且挥发性小,毒性更低,是当前开发新型有机锡稳定剂

(上接第 12 页)

参考文献

[1] 泰安市新星粉体热工研究所. 三步法低能耗工业化生产层状结晶二硅酸钠的方法及装置: 中国, 10023819.6[P]. 2006-10-07.
[2] 徐红, 朱海洋, 李有林, 等. 新型无磷洗涤剂助剂层状二硅酸钠的

合成与性质研究[J]. 日用化学工业, 2001, 31(8): 14-16.

[3] 杜志刚, 范武刚, 徐红, 等. 8-层状二硅酸钠的稳定性研究[J]. 科技情报开发与经济, 2002, 12(3): 115-116.
[4] 周明义. 新一代无磷洗衣粉助剂: 层状结晶二硅酸钠[J]. 现代化工, 1999, 19(6): 18-20.
[5] 王泽云, 王雪亮, 李鹏. 改性层状硅酸钠 LST-1 性能及前配工艺研究[J]. 日用化学工业, 2005, 35(1): 63-65. ■