



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106117876 A

(43)申请公布日 2016. 11. 16

(21)申请号 201610512988.9

C08K 3/34(2006.01)

(22)申请日 2016.07.01

C08K 3/22(2006.01)

(71)申请人 西安科技大学

地址 710054 陕西省西安市雁塔路中段58号

(72)发明人 李侃社 李苗 梁耀东 康洁

牛红梅 汪晓芹 闫兰英 陈创前

章结兵 李锦 朱雪丹

(74)专利代理机构 西安铭泽知识产权代理事务所(普通合伙) 61223

代理人 李振瑞

(51)Int. Cl.

C08L 27/06(2006.01)

C08K 5/20(2006.01)

C08K 3/26(2006.01)

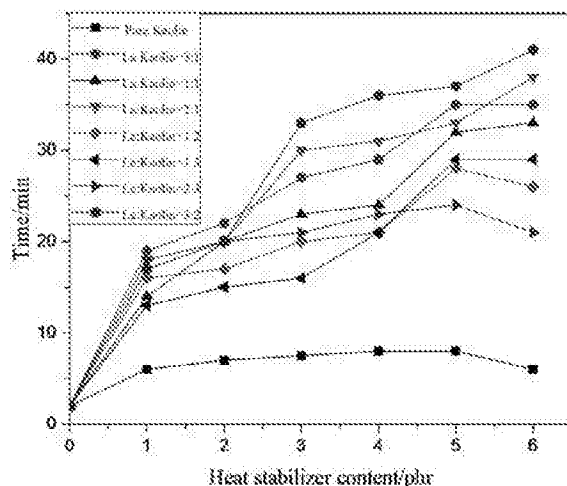
权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂及制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供了一种金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂,由乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物和层状矿物质复合而成,乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物为化学式[RE(H2O)2·L](OH)n所示,其中:RE选自钙、锌、钪、钇、镧、铈、镨、钕、钐、铈、铉、铊、铋、镉、铟、铪、铋、铌和钽中的一种,L为乙二胺双马来酰胺酸根,n选自0或1;层状矿物质选自高岭土、水滑石、蒙脱土和水镁石等的一种或多种。本发明提供的复合热稳定剂,不仅克服了现有热稳定剂的缺陷,而且使PVC的抗初级着色性、长期热稳定性等有所提高,有效改善PVC材料的力学性能,而且价格低廉,因此具有工业应用前景。

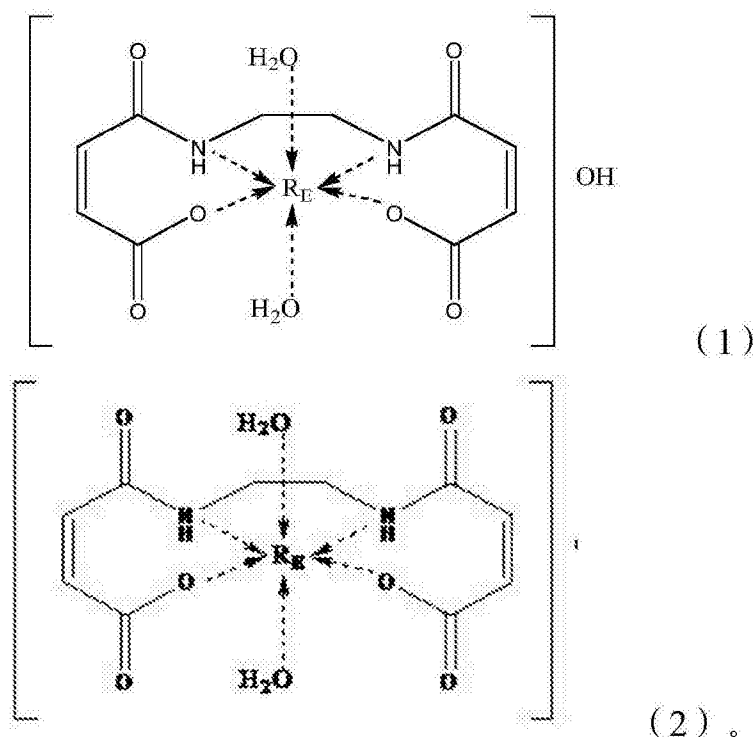


1. 一种金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂,其特征在于,由乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物和层状矿物质按质量比1-3:1-3的比例复合而成,

所述乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物为化学式 $[Re(H_2O)_2 \cdot L](OH)_n$ 所示,其中:Re选自钙、锌、钪、钇、镧、铈、镨、钕、钆、钇、铈、铉、铊、铋、铌和铍中的一种,L为乙二胺双马来酰胺酸根,n选自0或1;

所述层状矿物质选自高岭土、水滑石、蒙脱土和水镁石等的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂,其特征在于,所述乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物的结构式如式(1)或式(2)所示:



3. 根据权利要求1所述的金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂,其特征在于,所述乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物为 $[La(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 、 $[Y(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 、 $[Sm(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 、 $[Ce(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 、 $[Ca(H_2O)_2 \cdot L]$ 或 $[Zn(H_2O)_2 \cdot L]$ 。

4. 根据权利要求1所述的金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂的制备方法,其特征在于,具体包括如下步骤:

取一定量乙二胺双马来酰胺酸盐的甲醇溶液,调pH值至7-8,再向其逐滴滴加可溶性金属无机盐的甲醇溶液,升温至90-100℃搅拌回流反应,得白色沉淀,将产物过滤、洗涤、真空干燥,得乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物;其中,所述可溶性金属无机盐为钙、锌、钪、钇、镧、铈、镨、钕、钆、钇、铈、铉、铊、铋、铌和铍中任意一种金属的硝酸盐、氯化物或高氯酸盐;所述可溶性金属无机盐与乙二胺双马来酰胺酸盐的物质的量比为1:1-3;

将层状矿物质室温下充分溶胀于水中2小时后,调节pH至5,将所述乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物水溶液滴入其中,室温搅拌24小时,离心过滤,洗涤干燥,超细粉碎,即得乙二胺双马来酰胺酸根配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂。

5. 根据权利要求4所述的金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂的制备方法,其特征在于,所述乙二胺双马来酰胺酸盐的甲醇溶液的制备过程为:

以马来酸酐为原料,将马来酸酐和乙二胺以物质的量比为2:1的比例分别在乙腈中溶解,冰水浴条件下,将马来酸酐的乙腈溶液逐滴滴加到乙二胺的乙腈溶液中,充分搅拌反应至完全沉淀,过滤,经乙醇洗涤,真空干燥,得乙二胺双马来酰胺酸;

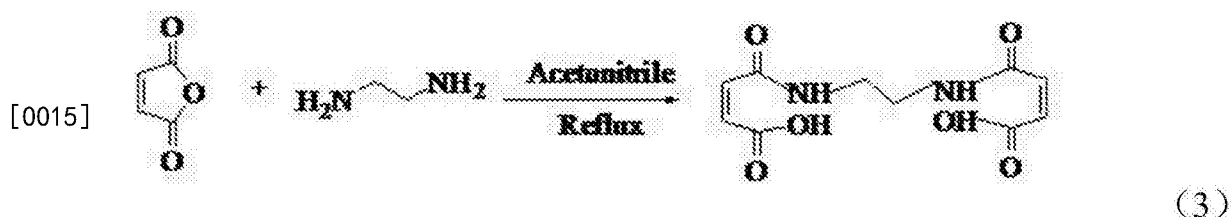
将乙二胺双马来酰胺酸与2倍物质的量的碱在甲醇溶液中反应,得乙二胺双马来酰胺酸盐的甲醇溶液。

6. 根据权利要求5所述的金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂的制备方法,其特征在于,所述碱为氢氧化钠、氢氧化钾和氨水中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂,其特征在于,所述金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂用于聚氯乙烯树脂的加工。

8. 根据权利要求7所述的金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂,其特征在于,所述金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂的用量为聚氯乙烯质量的1.5-10%。

9. 根据权利要求8所述的金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂,其特征在于,所述金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂的用量为聚氯乙烯质量的2-5%。



[0016] 将乙二胺双马来酰胺酸与2倍物质的量的碱在甲醇溶液中反应,得乙二胺双马来酰胺酸盐的甲醇溶液。

[0017] 更优选地,所述碱为氢氧化钠、氢氧化钾和氨水中的一种或几种。

[0018] 优选地,本发明提供的金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂用于聚氯乙烯树脂的加工。

[0019] 优选地,所述金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂使用时,其用量为聚氯乙烯质量的1.5-10%。

[0020] 更优选地,用量为聚氯乙烯质量的2-5%。

[0021] 本发明提供的乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂,不仅克服了现有热稳定剂的缺陷,而且使PVC的抗初级着色性、长期热稳定性等有所提高,特别是乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物与水滑石、高岭土、蒙脱土或水镁石具有更好的协同效应,可共同使用提高对PVC的热稳定性能,而且PVC材料的拉伸强度和断裂伸长率都有一定程度的提高,说明本发明乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂能有效改善PVC材料的力学性能,而且价格低廉,因此具有工业应用前景。

附图说明

[0022] 图1为本发明实施例提供的乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物/高岭土复合热稳定剂用量对PVC静态180℃热稳定时间的关系曲线;

[0023] 图2为本发明实施例提供的乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物/蒙脱土复合热稳定剂用量对PVC静态180℃热稳定时间的关系曲线;

[0024] 图3为本发明实施例提供的乙二胺双马来酰胺酸根稀土金属配合物/水镁石复合热稳定剂用量对PVC静态180℃热稳定时间的关系曲线。

具体实施方式

[0025] 为了使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案能予以实施,下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但所举实施例不作为对本发明的限定。

[0026] 本发明以下实施例中所用到的化学试剂马来酸酐、乙二胺、乙腈、无水乙醇、氯化钙、氯化锌、甲醇、氯化镧、氢氧化钠、邻苯二甲酸辛酯、高岭土、蒙脱土、水滑石、水镁石等均可在市场上购买获得。

[0027] 实施例1

[0028] 以物质的量比为2:1的比例分别称取马来酸酐与乙二胺,将马来酸酐与乙二胺分别在乙腈中溶解,并在冰水浴条件下,将马来酸酐的乙腈溶液逐滴滴加到乙二胺的乙腈溶液中,充分搅拌反应至完全沉淀,过滤,经无水乙醇洗涤,真空干燥,制得乙二胺双马来酰胺酸;

[0029] 将上述制得的乙二胺双马来酰胺酸与2倍物质的量的氢氧化钠加入到甲醇中,在甲醇溶液中反应,得乙二胺双马来酰胺酸钠的甲醇溶液;

[0030] 取一定量乙二胺双马来酰胺酸钠的甲醇溶液,调pH值至7-8,再向其逐滴滴加氯化镧的甲醇溶液形成反应液,其中氯化镧与乙二胺双马来酰胺酸钠的物质的量比为1:2,将反应液升温至100℃搅拌回流反应,可得白色沉淀,将产物过滤洗涤真空干燥,得乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物。

[0031] 实施例2

[0032] 以质量比为3:2的比例,分别称取高岭土和实施例1制得的乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物,将乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物溶于水中,并对高岭土进行溶胀;将乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物水溶液滴入已溶胀过的高岭土,pH≈5的浆液中,室温下搅拌24小时,离心过滤,洗涤干燥,即得乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物/高岭土PVC复合热稳定剂。

[0033] 实施例3-8

[0034] 具体制备方法和实施例2相同,不同之处仅仅在于乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物和高岭土的复合质量比分别为1:1,1:2,1:3,2:1,2:3,3:1。

[0035] 实施例9

[0036] 以质量比为3:2的比例,分别称取实施例1制得的乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物和蒙脱土,将乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物溶于水中,并对蒙脱土进行溶胀;将乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物水溶液滴入已溶胀过的蒙脱土,pH≈5的浆液中,室温下搅拌24小时,离心过滤,洗涤干燥,即得乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物/蒙脱土PVC复合热稳定剂。

[0037] 实施例10-15

[0038] 具体制备方法和实施例9相同,不同之处仅仅在于乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物和蒙脱土的复合质量比分别为1:1,1:2,1:3,2:1,2:3,3:1。

[0039] 实施例16

[0040] 以质量比为1:1的比例,分别称取实施例1制得的乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物和水滑石,将乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物溶于水中,并对水滑石进行溶胀;将乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物水溶液滴入已溶胀过的水滑石,pH≈5的浆液中,室温下搅拌24小时,离心过滤,洗涤干燥,即得乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物/水滑石PVC复合热稳定剂。

[0041] 实施例17

[0042] 以质量比为1:1的比例,分别称取实施例1制得的乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物和水镁石,将乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物溶于水中,并对水镁石进行溶胀;将乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物水溶液滴入已溶胀过的水镁石,pH≈5的浆液中,室温下搅拌24小时,离心过滤,洗涤干燥,即得乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物/水镁石PVC复合热稳定剂。

[0043] 实施例18-23

[0044] 具体制备方法和实施例17相同,不同之处仅仅在于乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物和水镁石的复合质量比分别为1:1,1:2,1:3,2:1,2:3,3:1。

[0045] 实施例24

[0046] 实施例1制得的乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物,以及实施例2,9,16,17制得的乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂的应用。

[0047] 具体的,在PVC树脂加工中的应用如下:

[0048] 实验组1:将PVC 100g,DOP 80g,实施例1制备的乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物5.0g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0049] 实验组2:将PVC 100g,DOP 80g,实施例2制备的乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物/高岭土PVC复合热稳定剂5.0g,混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0050] 实验组3:将PVC 100g,DOP 80g,实施例9制备的乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物/蒙脱土PVC复合热稳定剂5.0g,混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0051] 实验组4:将PVC 100g,DOP 80g,实施例16制备的乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物/水滑石PVC复合热稳定剂5.0g,混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0052] 实验组5:将PVC 100g,DOP 80g,实施例17制备的乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物/水镁石PVC复合热稳定剂5.0g,混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0053] 对照组:将PVC 100g,DOP 80g,混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0054] 分别测定静态热稳定时间(刚果红试验)、动态热稳定时间(辊试法)、热烘法观察,具体的测定方法如下:

[0055] (1)静态热稳定实验

[0056] 首先将PVC100份,金属配合物/层状矿物复合热稳定剂1.5-10份,DOP(邻苯二甲酸辛酯)80份,混合均匀,置于烘箱,120℃恒温20min,制得PVC试片,然后将试片剪成2mm×2mm的粒状试样,根据GB/T2917.1-2002刚果红法:试样在试管中的高度约为50mm,刚果红试纸的底部距试样表面约25mm,在200℃恒温油浴中,记录刚果红试纸出现明显的变蓝时间即为静态稳定时间。

[0057] (2)动态热稳定时间(辊试法)

[0058] 将PVC和热稳定剂按照一定的比例混合均匀后,在170+3℃的炼胶机上混炼,记录试样开始变黑的时间,即为动态热稳定时间。

[0059] (3)热烘法实验

[0060] 参照ASTM2115-2004将PVC试验样片裁成1cm×1cm的片状试样,置于铝箔纸上,放入180℃的烘箱中,每隔10min取样观察颜色变化情况,并记录拍照。

[0061] 具体的测试结果如表1所示:

[0062] 表1含不同量乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物/层状矿物复合热稳定剂对PVC的热稳定性对比

[0063]

	180℃ 静态热稳定时间/min(刚果红实验)	180℃ 热烘变色时间/min					
		10	20	30	40	50	60
对照组	3 min	棕色	深棕	深棕	棕黑		

[0064]

实验组 1	21 min	白色	浅黄	棕色	红棕	深棕	深棕
实验组 2	41 min	白色	微黄	微黄	微黄	浅黄	黄色
实验组 3	34 min	白色	微黄	微黄	黄色	棕色	棕色
实验组 4	110 min	白色	白色	微黄	浅黄	黄色	黄色
实验组 5	70 min	白色	白色	微黄	浅黄	黄色	浅粉

[0065] 测试结果表明:PVC的热稳定时间随着乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物或其与层状矿物复合热稳定剂用量的增大而增长,PVC的初期热稳定性得到了逐步改善,一般2-3份的乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物或其与层状矿物复合热稳定剂已能满足对PVC的热稳定需要。而且乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物/层状矿物复合热稳定剂对PVC的热稳定能力更强。

[0066] 对实施例2-8提供的乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物/高岭土PVC复合热稳定剂进行静态热稳定实验:具体为,将PVC 100g,DOP 80g,实施例2-8制备的复合热稳定剂5.0g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0067] 具体的,乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物/高岭土复合热稳定剂用量对PVC静态180℃热稳定时间的关系曲线如图1所示,由图1可以看出,随着乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物/高岭土复合热稳定剂用量增加,静态热稳定时间延长,且当乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物与高岭土质量比为3:2时,热稳定时间有一定提高,可长达41min。

[0068] 对实施例9-15提供的乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物/蒙脱土PVC复合热稳定剂进行静态热稳定实验:具体为,将PVC 100g,DOP 80g,实施例9-15制备的复合热稳定剂5.0g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0069] 具体的,乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物/蒙脱土复合热稳定剂用量对PVC静态

180℃热稳定时间的关系曲线如图2所示,由图2可以看出,随着乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物/蒙脱土复合热稳定剂用量增加,静态热稳定时间延长,且当乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物与蒙脱土质量比为3:2时,热稳定时间最高可长达35min。

[0070] 对实施例17-23提供的乙二胺双马来酰胺酸根合镧(III)配合物/水镁石PVC复合热稳定剂分别进行静态热稳定实验:具体为,将PVC 100g,DOP 80g,实施例17-23制备的复合热稳定剂5.0g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0071] 具体的,乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物/水镁石复合热稳定剂用量对PVC静态180℃热稳定时间的关系曲线如图3所示,由图3可以看出,随着乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物/水镁石复合热稳定剂用量增加,静态热稳定时间延长,且当乙二胺双马来酰胺酸根金属配合物与水镁石质量比为1:1时,其热稳定效果最佳,热稳定时间高达70min。

[0072] 实施例25

[0073] 以物质的量比为2:1的比例分别称取马来酸酐与乙二胺,将马来酸酐与乙二胺分别在乙腈中溶解,并在冰水浴条件下,将马来酸酐的乙腈溶液逐滴滴加到乙二胺的乙腈溶液中,充分搅拌反应至完全沉淀,过滤,经无水乙醇洗涤,真空干燥,制得乙二胺双马来酰胺酸;

[0074] 将上述制得的乙二胺双马来酰胺酸与2倍物质的量的氢氧化钠加入到甲醇中,在甲醇溶液中反应,得乙二胺双马来酰胺酸钠的甲醇溶液;

[0075] 取一定量乙二胺双马来酰胺酸钠的甲醇溶液,调pH值至7-8,再向其逐滴滴加氯化钙的甲醇溶液形成反应液,其中氯化钙与乙二胺双马来酰胺酸钠的物质的量比为1:2,将反应液升温至100℃搅拌回流反应,可得白色沉淀,将产物过滤洗涤真空干燥,得乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物。

[0076] 实施例26

[0077] 以质量比为3:2的比例,分别称取实施例25制得的乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物和高岭土,将乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物溶于水中,并对高岭土进行溶胀;将乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物水溶液滴入已溶胀过的高岭土,pH≈5的浆液中,室温下搅拌24小时,离心过滤,洗涤干燥,即得乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物/高岭土PVC复合热稳定剂。

[0078] 实施例27

[0079] 以质量比为3:2的比例,分别称取实施例25制得的乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物和蒙脱土,将乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物于水中,并对蒙脱土进行溶胀;将乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物水溶液滴入已溶胀过的蒙脱土,pH≈5的浆液中,室温下搅拌24小时,离心过滤,洗涤干燥,即得乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物/蒙脱土PVC复合热稳定剂。

[0080] 实施例28

[0081] 以质量比为1:1的比例,分别称取实施例25制得的乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物和水滑石,将乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物溶于水中,并对水滑石进行溶胀;将乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物水溶液滴入已溶胀过的水滑石,pH≈5的浆液中,室温下搅拌24小时,离心过滤,洗涤干燥,即得乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配

合物/水滑石PVC复合热稳定剂。

[0082] 实施例29

[0083] 以质量比为1:1的比例,分别称取实施例25制得的乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物和水镁石,将乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物溶于水中,并对水镁石进行溶胀;将乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物水溶液滴入已溶胀过的水镁石,pH≈5的浆液中,室温下搅拌24小时,离心过滤,洗涤干燥,即得乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物/水镁石PVC复合热稳定剂。

[0084] 实施例30

[0085] 实施例25制得的乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物,以及实施例26-29制得的乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂的应用。

[0086] 具体的,在PVC树脂加工中的应用如下:

[0087] 实验组1:将PVC 100g,DOP 80g,实施例25制得的乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物5.0g,混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0088] 实验组2:将PVC 100g,DOP 80g,实施例26制得的乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物/高岭土PVC复合热稳定剂5.0g,混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0089] 实验组3:将PVC 100g,DOP 80g,实施例27制得的乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物/蒙脱土PVC复合热稳定剂5.0g,混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0090] 实验组4:将PVC 100g,DOP 80g,实施例28制得的乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物/水滑石PVC复合热稳定剂5.0g,混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0091] 实验组5:将PVC 100g,DOP 80g,实施例29制得的乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物/水镁石PVC复合热稳定剂5.0g,混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0092] 对照组:将PVC 100g,DOP 80g,混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0093] 具体的测试结果如表2所示:

[0094] 表2含不同量乙二胺双马来酰胺酸根合钙(II)配合物/层状矿物复合热稳定剂对PVC的热稳定性对比

[0095]

	180℃ 静态热稳定时间/min(刚果红实验)	180℃ 热烘变色时间/min					
		10	20	30	40	50	60
对照组	3 min	棕色	深棕	深棕	棕黑		
实验组 1	11 min	浅粉	浅黄	棕色	红棕	深棕	深棕
实验组 2	35 min	白色	浅黄	黄色	棕色	深棕	深棕
实验组 3	28 min	白色	黄色	棕色	深棕	棕黑	棕黑
实验组 4	77 min	白色	白色	微黄	浅黄	黄色	棕色
实验组 5	52 min	白色	浅粉	微黄	浅黄	黄色	黄色

[0096] 实施例31

[0097] 以物质的量比为2:1的比例分别称取马来酸酐与乙二胺,将马来酸酐与乙二胺分别在乙腈中溶解,并在冰水浴条件下,将马来酸酐的乙腈溶液逐滴滴加到乙二胺的乙腈溶液中,充分搅拌反应至完全沉淀,过滤,经无水乙醇洗涤,真空干燥,制得乙二胺双马来酰胺酸;

[0098] 将上述制得的乙二胺双马来酰胺酸与2倍物质的量的氢氧化钠加入到甲醇中,在甲醇溶液中反应,得乙二胺双马来酰胺酸钠的甲醇溶液;

[0099] 取一定量乙二胺双马来酰胺酸钠的甲醇溶液,调pH值至7-8,再向其逐滴滴加氯化锌的甲醇溶液形成反应液,其中氯化锌与乙二胺双马来酰胺酸钠的物质的量比为1:2,将反应液升温至100℃搅拌回流反应,可得白色沉淀,将产物过滤洗涤真空干燥,得乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物。

[0100] 实施例32

[0101] 以质量比为3:2的比例,分别称取实施例31制得的乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物和高岭土,将乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物溶于水中,并对高岭土进行溶胀;将乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物水溶液滴入已溶胀过的高岭土,pH≈5的浆液中,室温下搅拌24小时,离心过滤,洗涤干燥,即得乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物/高岭土PVC复合热稳定剂。

[0102] 实施例33

[0103] 以质量比为3:2的比例,分别称取实施例31制得的乙二胺双马来酰胺酸根合锌

(II)配合物 and 蒙脱土,将乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物于水中,并对蒙脱土进行溶胀;将乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物水溶液滴入已溶胀过的蒙脱土,pH≈5的浆液中,室温下搅拌24小时,离心过滤,洗涤干燥,即得乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物/蒙脱土PVC复合热稳定剂。

[0104] 实施例34

[0105] 以质量比为1:1的比例,分别称取实施例31制得的乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物和水滑石,将乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物溶于水中,并对水滑石进行溶胀;将乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物水溶液滴入已溶胀过的水滑石,pH≈5的浆液中,室温下搅拌24小时,离心过滤,洗涤干燥,即得乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物/水滑石PVC复合热稳定剂。

[0106] 实施例35

[0107] 以质量比为1:1的比例,分别称取实施例31制得的乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物和水镁石,将乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物溶于水中,并对水镁石进行溶胀;将乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物水溶液滴入已溶胀过的水镁石,pH≈5的浆液中,室温下搅拌24小时,离心过滤,洗涤干燥,即得乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物/水镁石PVC复合热稳定剂。

[0108] 实施例36

[0109] 实施例31制得的乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物,以及实施例32-35制得的乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物/层状矿物PVC复合热稳定剂的应用

[0110] 具体的,在PVC树脂加工中的应用如下:

[0111] 实验组1:将PVC100g,DOP80g,实施例31制得的乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物5.0g,混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0112] 实验组2:将PVC100g,DOP80g,实施例32制得的乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物/高岭土PVC复合热稳定剂5.0g,混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0113] 实验组3:将PVC100g,DOP80g,实施例33制得的乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物/蒙脱土PVC复合热稳定剂5.0g,混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试样。

[0114] 实验组4:将PVC100g,DOP80g,实施例34制得的乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物/水滑石PVC复合热稳定剂5.0g,混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0115] 实验组5:将PVC100g,DOP80g,实施例35制得的乙二胺双马来酰胺酸根合锌(II)配合物/水镁石PVC复合热稳定剂5.0g,混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0116] 对照组:将PVC100g,DOP80g,混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,分别按GB/T2917.1-2002和ASTM2115-2004制得PVC试样。

[0117] 分别测定静态热稳定时间(刚果红实验)、热烘法观察。

[0118] 表3含不同量乙二胺双马来酰胺酸根合锌配合物/层状矿物质热稳定剂对PVC的热稳

定性对比

[0119]

	180℃静态热稳定时间/min(刚果红实验)	180℃热烘变色时间/min					
		10	20	30	40	50	60
对照组	3min	棕色	深棕	深棕	棕黑		
实验组 1	14min	黄色	棕色	深棕	棕黑	棕黑	棕黑
实验组 2	30min	微黄	浅黄	黄色	黄色	棕色	深棕
实验组 3	24min	微黄	黄色	黄色	棕色	棕色	深棕
实验组 4	63min	浅粉	浅黄	浅黄	黄色	黄色	黄色
实验组 5	48min	白色	微黄	浅黄	浅黄	浅粉	黄色

[0120] 以上所述实施例仅是为充分说明本发明而所举的较佳的实施例,其保护范围不限于此。本技术领域的技术人员在本发明基础上所作的等同替代或变换,均在本发明的保护范围之内,本发明的保护范围以权利要求书为准。

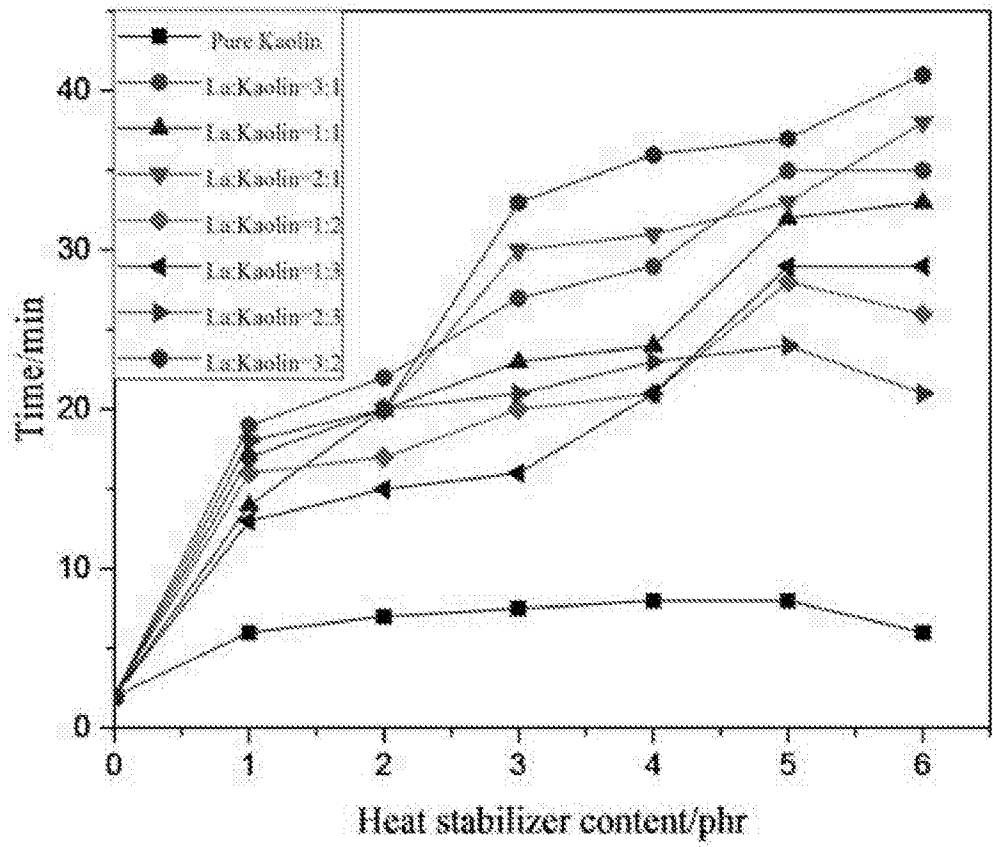


图1

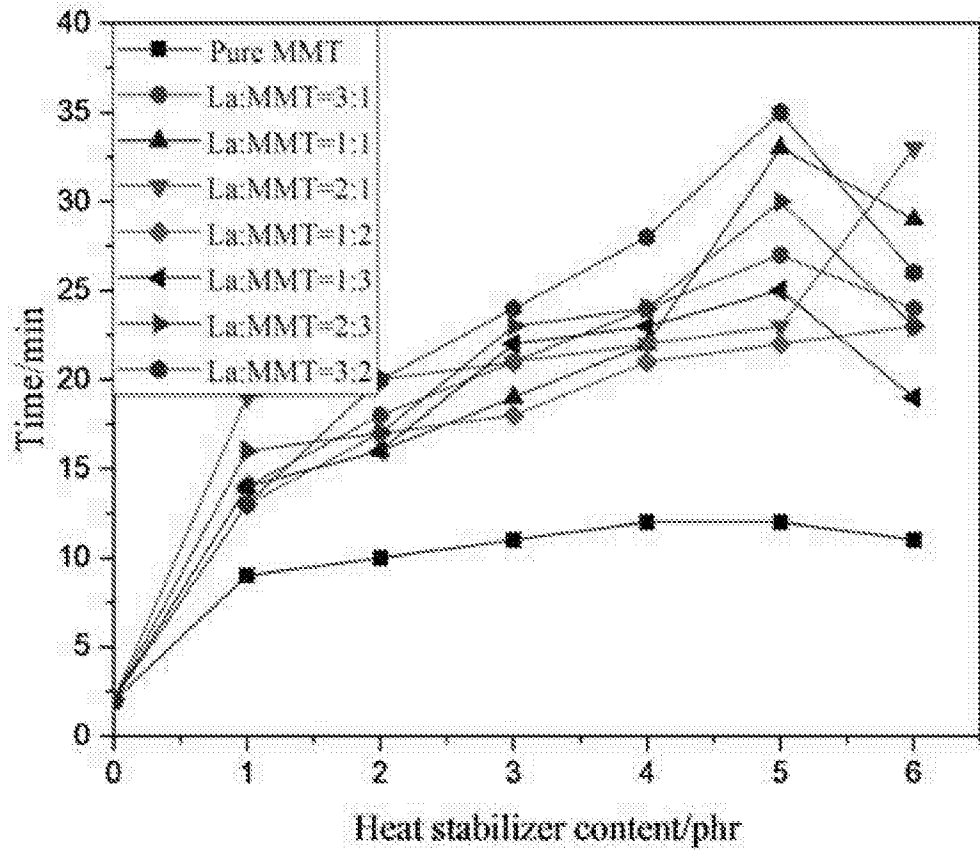


图2

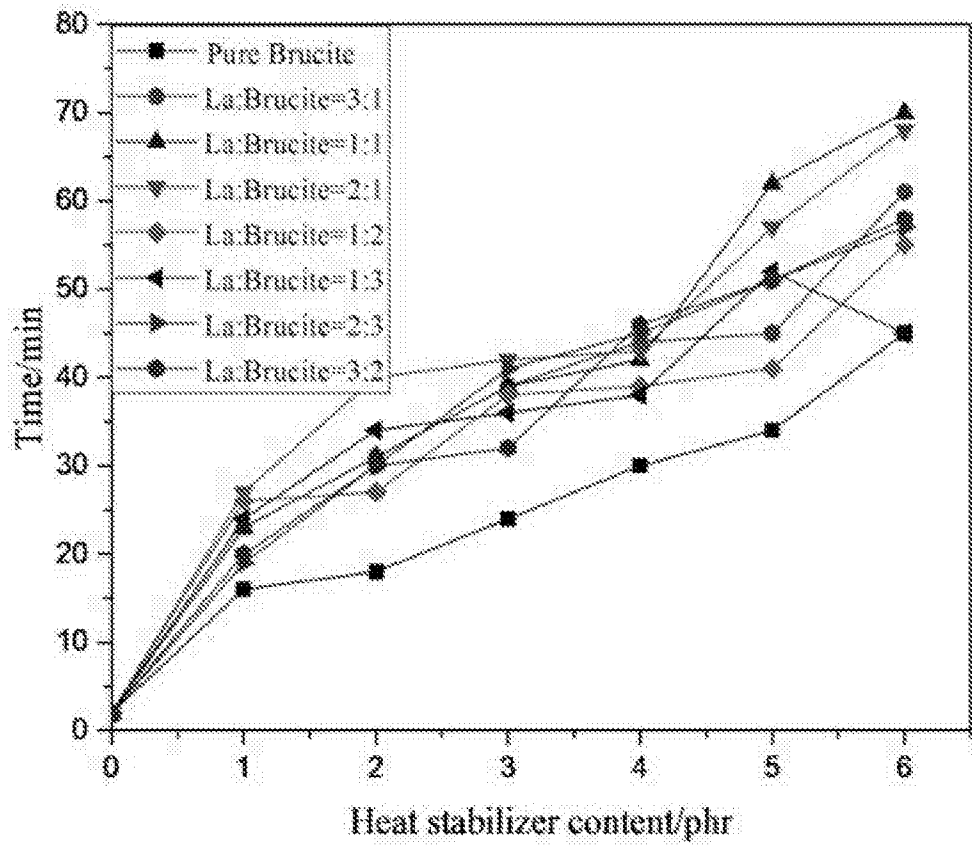


图3