



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106046606 A

(43)申请公布日 2016. 10. 26

(21)申请号 201610512755.9

C07F 3/06(2006.01)

(22)申请日 2016.07.01

(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)

C07F 3/04(2006.01)

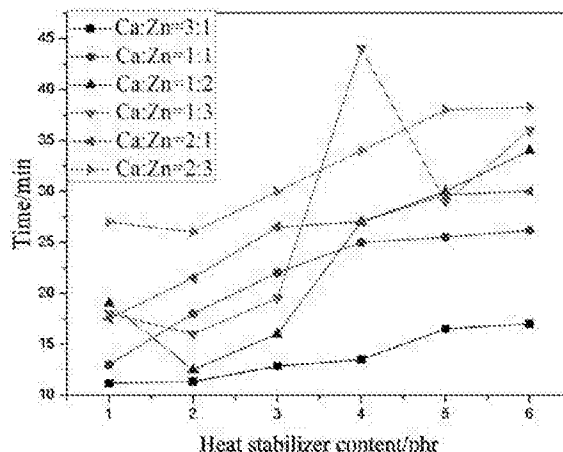
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂、制备方法及应用

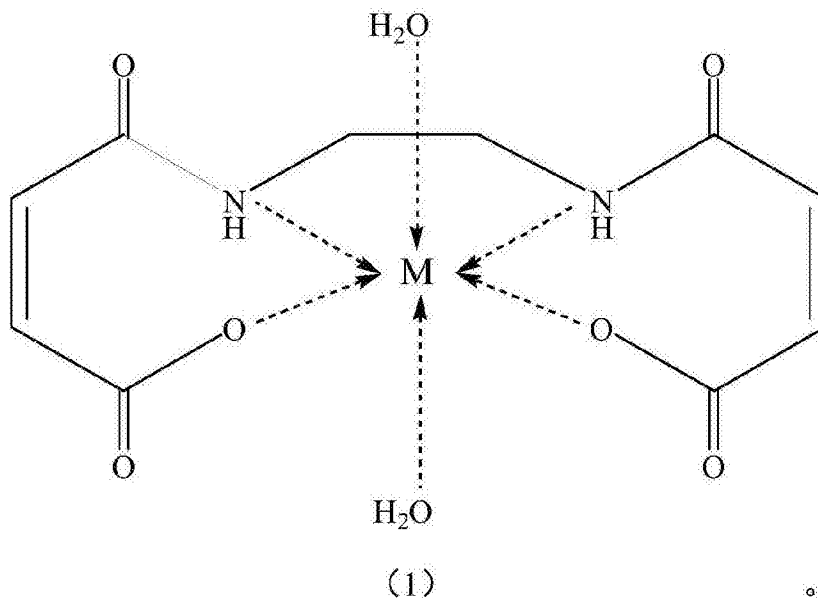
(57)摘要

本发明提供了一种双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂,由化学式[M(H₂O)₂L]所示的两种不同配合物复合而成,其中:M选自Ca或Zn,L为乙二胺双马来酰胺酸根,n选自1或2。本发明提供的双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂,有效改善了现有技术中采用金属锌类热稳定剂,作为聚氯乙烯热稳定剂而引起的“锌烧”现象,具有良好的抗初期着色性。



1. 一种双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂,其特征在於,由化学式 $[M(H_2O)_2L]$ 所示的两种不同配合物复合而成,其中:M选自Ca或Zn,L为乙二胺双马来酰胺酸根。

2. 根据权利要求1所述的双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂,其特征在於,所述化学式 $[M(H_2O)_2L]$ 所示的配合物的结构式如式(1)所示:



3. 根据权利要求1或2所述的双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂,其特征在於,由化学式 $[Ca(H_2O)_2L]$ 所示的配合物和化学式 $[Zn(H_2O)_2L]$ 所示的配合物按照质量比为1-3:1-3的比例复合而成。

4. 根据权利要求3所述的双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂,其特征在於,由化学式 $[Ca(H_2O)_2L]$ 所示的配合物和化学式 $[Zn(H_2O)_2L]$ 所示的配合物按照质量比为2:3的比例复合而成。

5. 根据权利要求1所述的双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂的制备方法,其特征在於,具体包括如下步骤:

(1) 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3h后,抽滤,乙醇洗涤三次后,40℃下抽真空干燥,得乙二胺双马来酰胺酸;

(2) 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,将与所述乙二胺双马来酰胺酸盐等物质的量的氯化钙溶解于甲醇中,得氯化钙的甲醇溶液;调乙二胺双马来酰胺酸盐的甲醇溶液的pH值至7-8,再向其逐滴滴加所述氯化钙的甲醇溶液,90-100℃搅拌回流反应,可得白色沉淀,将产物洗涤干燥至恒重,得乙二胺双马来酰胺酸钙;

(3) 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,将与所述乙二胺双马来酰胺酸盐等物质的量的氯化锌溶解于甲醇中,得氯化锌的甲醇溶液;调乙二胺双马来酰胺酸盐的甲醇溶液的pH值至7-8,再向其逐滴滴加所述氯化锌的甲醇溶液,60-70℃搅拌回流反应,可得白色沉淀,将产物洗涤干燥至恒重,得乙二胺双马来酰胺酸锌;

(4) 常温常压下,将乙二胺双马来酰胺酸钙和乙二胺双马来酰胺酸锌按照质量比为1-

3:1-3的比例混合均匀即制得双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂。

6. 根据权利要求1所述的双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂,其特征在于,用作聚氯乙烯热稳定剂。

7. 一种聚氯乙烯热稳定剂,其特征在于,所述聚氯乙烯热稳定剂包括0-75份硬脂酸钙,0-12份硬脂酸锌,0-10份 β -二酮,0-10份季戊四醇,以及25-100份权利要求1-4任一项所述的双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂。

8. 根据权利要求7所述的聚氯乙烯热稳定剂,其特征在于,所述聚氯乙烯热稳定剂的用量为聚氯乙烯质量的0.5-5%。

双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,具体涉及一种双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂及其制备方法,是国家自然科学基金面上项目(批准号:51173145)资助成果。

背景技术

[0002] 聚氯乙烯因其耐燃、耐腐蚀、廉价及透明性好等优点而广泛应用,但其在加工过程中,存在热稳定性差的缺陷,易发生脱HCl的自催化反应,形成共轭多烯结构,致使其颜色加深,力学性能下降,因此,在加工过程中必须添加热稳定剂以抑制其热降解。目前常用的PVC热稳定剂主要分为铅盐类、金属皂类、有机锡类、稀土类、有机锑类主稳定剂和有机辅助热稳定剂。而各类稳定剂单独使用时,铅盐类存在不同程度的毒性,有机锡类则价格偏高。

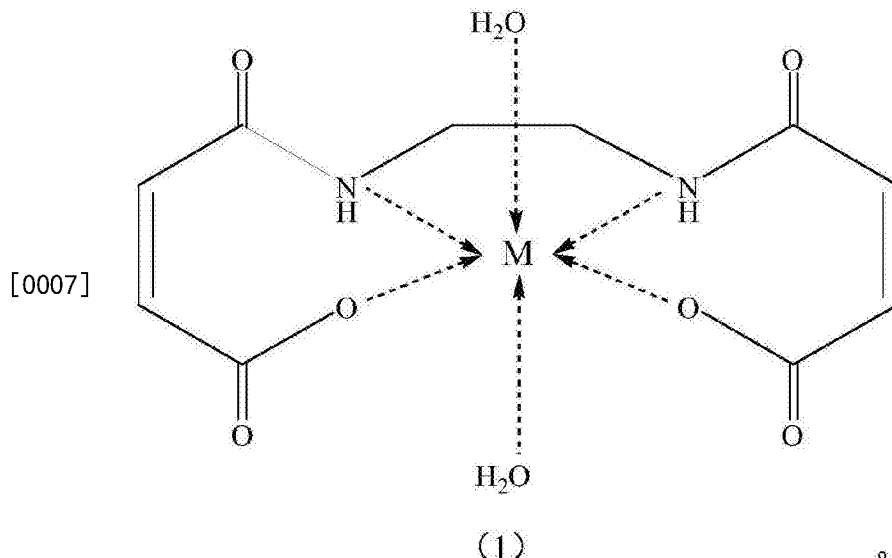
[0003] 目前,金属皂类稳定剂为用量仅次于铅盐的第二大类主稳定剂,考虑到环保和无毒价廉等因素,加上锌盐的较好的初期抑制着色功效,和钙盐并用时又能延缓锌烧等现象,所以钙锌复合盐是应用较多的产品。

发明内容

[0004] 本发明提供了一种环保无毒高效的乙二胺双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂及其制备方法,用于克服现有热稳定剂含有重金属、工艺复杂、价格昂贵的不足,并且针对目前钙锌复合热稳定剂的稳定性不足,以乙二胺双马来酰胺酸为基体制备出钙锌配合物,提供一种无毒、环保、高效、价格低廉的新型聚氯乙烯用钙/锌长效复合热稳定剂,缓解了由于金属锌类热稳定剂的添加而引起的“锌烧”现象,具有良好的初期着色性。

[0005] 具体的,本发明提供的双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂,由化学式 $[M(H_2O)_2L]$ 所示的两种不同配合物复合而成,其中:M选自Ca或Zn,L为乙二胺双马来酰胺酸根。

[0006] 优选地,所述化学式 $[M(H_2O)_2L]$ 所示的配合物的结构式如式(1)所示:



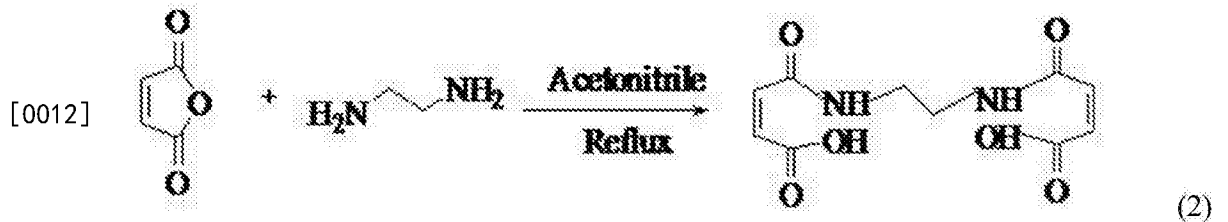
[0008] 优选地,本发明提供的双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂由化学式 $[Ca(H_2O)_2L]$ 所

示的配合物和化学式 $[Zn(H_2O)_2L]$ 所示的配合物按照质量比为1-3:1-3的比例复合而成。

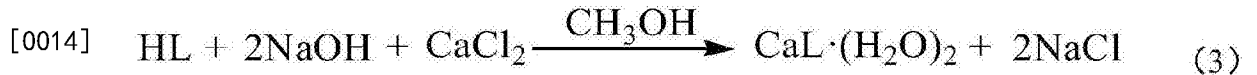
[0009] 更优选地,由化学式 $[Ca(H_2O)_2L]$ 所示的配合物和化学式 $[Zn(H_2O)_2L]$ 所示的配合物按照质量比为2:3的比例复合而成。

[0010] 本发明提供的双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂的制备方法,具体包括如下步骤:

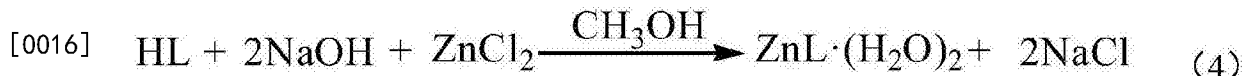
[0011] (1)以马来酸酐为原料,将马来酸酐和乙二胺以物质的量比为2:1的比例分别在乙腈中溶解,冰水浴条件下,将马来酸酐的乙腈溶液逐滴滴加到乙二胺的乙腈溶液中,充分搅拌反应3h后,抽滤,乙醇洗涤三次后,40℃下抽真空干燥,得乙二胺双马来酰胺酸,反应式具体如式(2)所示:



[0013] (2)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,将与所述乙二胺双马来酰胺酸盐等物质的量的氯化钙溶解于甲醇中,得氯化钙的甲醇溶液;调乙二胺双马来酰胺酸盐的甲醇溶液的pH值至7-8,再向其逐滴滴加所述氯化钙的甲醇溶液,90-100℃搅拌回流反应,可得白色沉淀,将产物洗涤干燥至恒重,得乙二胺双马来酰胺酸钙,反应式具体如式(3)所示:



[0015] (3)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,将与所述乙二胺双马来酰胺酸盐等物质的量的氯化锌溶解于甲醇中,得氯化锌的甲醇溶液;调乙二胺双马来酰胺酸盐的甲醇溶液的pH值至7-8,再向其逐滴滴加所述氯化锌的甲醇溶液,60-70℃搅拌回流反应,可得白色沉淀,将产物洗涤干燥至恒重,得乙二胺双马来酰胺酸锌,反应式具体如式(4)所示:



[0017] (4)常温常压下,将乙二胺双马来酰胺酸钙和乙二胺双马来酰胺酸锌按照质量比为1-3:1-3的比例混合均匀即制得双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂。

[0018] 本发明提供的双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂,用作聚氯乙烯热稳定剂。

[0019] 本发明还提供了一种聚氯乙烯热稳定剂,所述聚氯乙烯热稳定剂包括0-75份硬脂酸钙,0-12份硬脂酸锌,0-10份β-二酮,0-10份季戊四醇,以及25-100份上述任一所述的双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂。

[0020] 优选地,所述聚氯乙烯热稳定剂的用量为聚氯乙烯质量的0.5-5%。

[0021] 本发明提供的双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂,有效改善了现有技术中采用金属锌类热稳定剂,作为聚氯乙烯热稳定剂而引起的“锌烧”现象,具有良好的抗初期着色性。

附图说明

[0022] 图1为本发明实施例提供的不同质量比的钙/锌复合热稳定剂的热稳定时间的曲线图；

[0023] 图2为本发明实施例提供的单一钙/锌热稳定剂热稳定时间的曲线图。

具体实施方式

[0024] 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。

[0025] 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、甲醇、氯化锌、邻苯二甲酸辛酯等均可在市场上购买获得。

[0026] 实施例1

[0027] 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3h后,抽滤,无水乙醇洗涤三次后,40℃下抽真空干燥。得乙二胺双马来酰胺酸；

[0028] 将乙二胺双马来酰胺酸与2倍物质的量的氢氧化钠在甲醇溶液中反应,得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,100℃搅拌回流反应,可得白色沉淀,将产物洗涤干燥至恒重,得乙二胺双马来酰胺酸钙；

[0029] 将乙二胺双马来酰胺酸与2倍物质的量的氢氧化钠在甲醇溶液中反应,得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,60℃搅拌回流反应,可得白色沉淀,将产物洗涤干燥至恒重,得乙二胺双马来酰胺酸锌；

[0030] 常温常压下,将乙二胺双马来酰胺酸钙和乙二胺双马来酰胺酸锌按照质量比为1:1的比例混合均匀即制得双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂。

[0031] 实施例2

[0032] 具体制备方法和实施例1相同,不同之处仅仅在于,乙二胺双马来酰胺酸钙和乙二胺双马来酰胺酸锌按照质量比为1:2的比例复合。

[0033] 实施例3

[0034] 具体制备方法和实施例1相同,不同之处仅仅在于,乙二胺双马来酰胺酸钙和乙二胺双马来酰胺酸锌按照质量比为1:3的比例复合。

[0035] 实施例4

[0036] 具体制备方法和实施例1相同,不同之处仅仅在于,乙二胺双马来酰胺酸钙和乙二胺双马来酰胺酸锌按照质量比为2:1的比例复合。

[0037] 实施例5

[0038] 具体制备方法和实施例1相同,不同之处仅仅在于,乙二胺双马来酰胺酸钙和乙二胺双马来酰胺酸锌按照质量比为2:3的比例复合。

[0039] 实施例6

[0040] 具体制备方法和实施例1相同,不同之处仅仅在于,乙二胺双马来酰胺酸钙和乙二胺双马来酰胺酸锌按照质量比为3:1的比例复合。

[0041] 实施例7

[0042] 实施例1-6所制得的双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂作为聚氯乙烯热稳定剂的应用时的热稳定性能评价。

[0043] (1)静态热稳定试验

[0044] 首先将PVC 100份,实施例1-6所制得的双马来酰胺酸基钙锌复合热稳定剂0.5-3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180℃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。

[0045] (2)动态热稳定时间(辊试法)

[0046] 将PVC和实施例1-6所制得的双马来酰胺酸基钙锌复合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。

[0047] (3)热烘法实验

[0048] 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185℃的烘箱中,每隔10min取样观察颜色变化情况。

[0049] 对比例1

[0050] 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3h后,抽滤,无水乙醇洗涤三次后,40℃下抽真空干燥。得乙二胺双马来酰胺酸;

[0051] 将乙二胺双马来酰胺酸与2倍物质的量的氢氧化钠在甲醇溶液中反应,得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,100℃搅拌回流反应,可得白色沉淀,将产物洗涤干燥至恒重,得乙二胺双马来酰胺酸钙。

[0052] 将乙二胺双马来酰胺酸钙单独作为聚氯乙烯热稳定剂,进行热稳定性能评价,具体的评价方法和实施例7的方法相同。

[0053] 对比例2

[0054] 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3h后,抽滤,无水乙醇洗涤三次后,40℃下抽真空干燥。得乙二胺双马来酰胺酸;

[0055] 将乙二胺双马来酰胺酸与2倍物质的量的氢氧化钠在甲醇溶液中反应,得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,60℃搅拌回流反应,可得白色沉淀,将产物洗涤干燥至恒重,得乙二胺双马来酰胺酸锌。

[0056] 将乙二胺双马来酰胺酸锌单独作为聚氯乙烯热稳定剂,进行热稳定性能评价,具体的评价方法和实施例7的方法相同。

[0057] 具体结果如图1-2所示,上述结果表明,纯PVC的热稳定时间为2min,添加单一的乙二胺双马来酰胺酸钙或乙二胺双马来酰胺酸锌热稳定剂后,热稳定时间分别长达15min和11min。而将二者按照一定质量比进行复配时,当Ca:Zn=2:3时,热稳定效果最佳,热稳定时间长达36min。在烘箱老化试验中,可以明显观察到,该种新型钙/锌复合热稳定剂对“锌烧”现象有明显改善,且随着乙二胺双马来酰胺酸锌量的增加,初期着色性越好。

[0058] 上述评价测试结果表明:PVC的热稳定时间随着乙二胺双马来酰胺酸基钙锌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基钙锌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基钙锌复合热稳定剂对PVC初期着色性有显著改善。

[0059] 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。

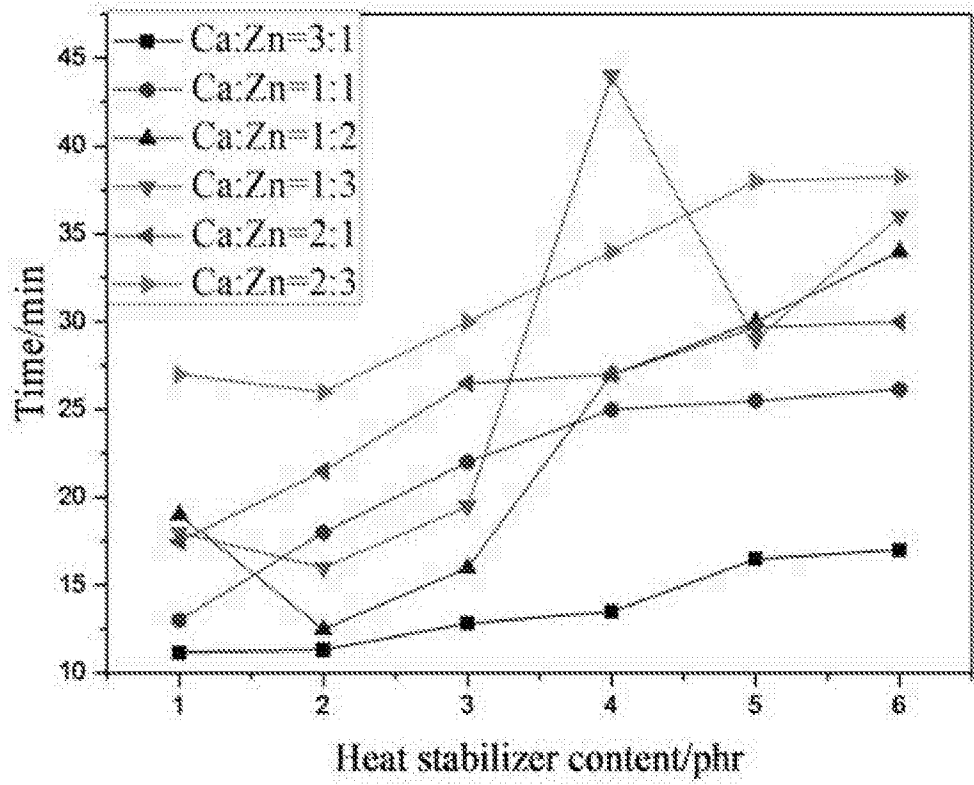


图1

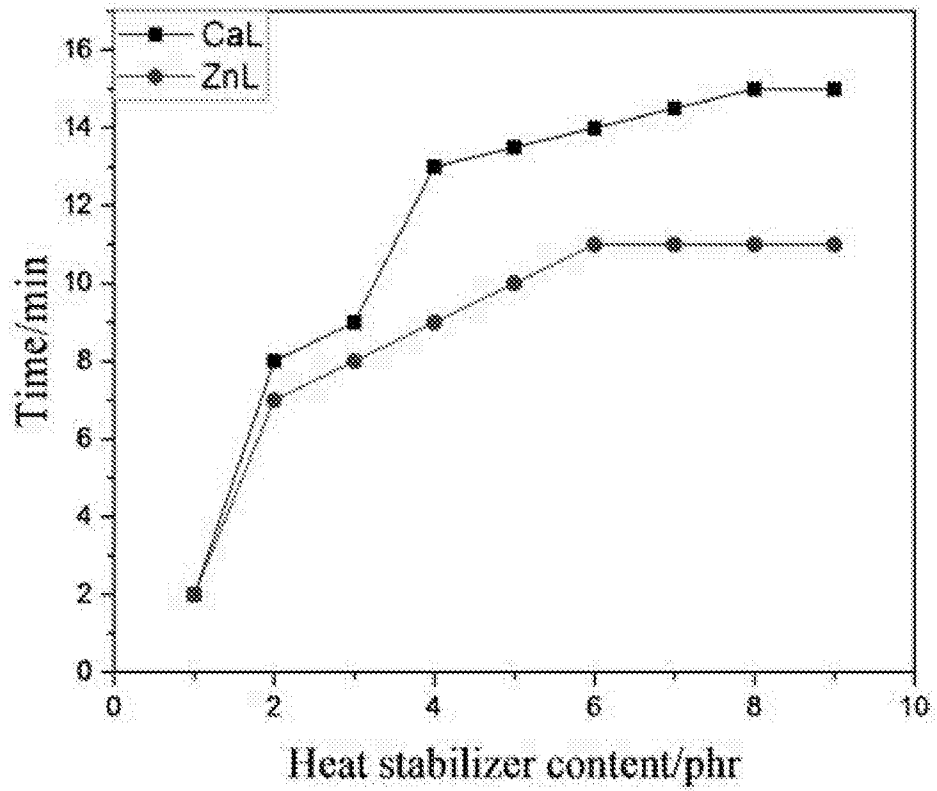


图2