



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105936680 A

(43)申请公布日 2016.09.14

(21)申请号 201610511678.5

C07C 233/36(2006.01)

(22)申请日 2016.07.01

C07C 231/12(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.

C08K 5/20(2006.01)

C08K 5/00(2006.01)

C08L 27/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

一种稀土配合物及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供了一种稀土配合物,所述稀土配合物为乙二胺双马来酰胺酸根稀土配合物,具体化学式为 $[RE(H_2O)_2 \cdot L]OH$,其中,RE为稀土元素,L为乙二胺双马来酰胺酸根。本发明还提供该稀土配合物的制备方法和用作聚氯乙烯热稳定剂的应用,制备方法简单,成本低廉,具有工业应用前景。采用本发明的稀土配合物或其组合物作为PVC热稳定剂,不仅克服了现有热稳定剂的缺陷,而且使PVC的初级着色性、长期热稳定性等有所提高,特别是稀土配合物与硬脂酸钙、有机锡、季戊四醇等具有良好的协同效应,可共同使用提高PVC的热稳定性能;另外,还可有效改善PVC材料的力学性能。

一种稀土配合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,具体涉及一种稀土配合物及其制备方法和应用,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(PVC)塑料以其良好的难燃性、耐磨性、抗化学腐蚀性、气体水汽低渗透性、综合机械性能、制品透明性、电绝缘性、隔热隔音性等得到广泛应用。同时,PVC树脂也是一种热敏性树脂,在高温和高剪切强度下进行加工容易脱去HCl而导致降解,使其产品变色和机械性能等下降。因此在PVC加工过程中必需加入一定量的稳定剂,以提高PVC的分解温度。随着硬质PVC树脂在建筑行业的广泛应用,PVC树脂的生产和消费总量将进一步增加,热稳定剂是PVC树脂加工必不可少的添加剂,因此热稳定剂的生产和消费量也将逐渐增加,因此PVC热稳定剂的开发和应用具有重要的经济和社会效益。

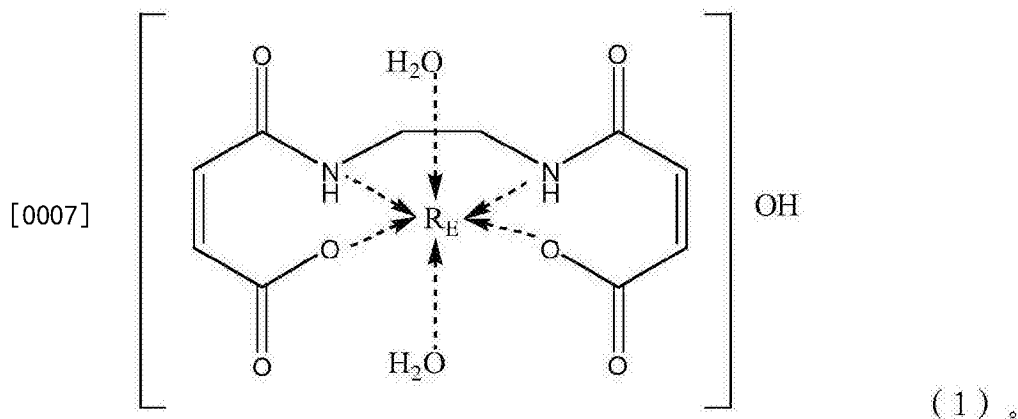
[0003] 我国目前使用的PVC热稳定剂主要有铅盐、金属皂、有机锡和稀土热稳定剂等4大类。铅盐类热稳定剂具有卓越的热稳定性和低廉的价格,但铅盐类稳定剂有毒,缺乏润滑性,并且遇硫会生成黑色PbS,不适宜于有硫污染的地方。大部分金属皂稳定剂无毒,有一定润滑作用,特别是钙锌复合皂,其使用范围正在逐步增加,但钙锌热稳定剂存在“锌烧”问题,且对PVC的稳定能力较差。有机锡稳定剂的热稳定性能优异,但其价格昂贵,目前产量较少。稀土类PVC热稳定剂具有出色的热稳定性和耐光耐候性,独特的偶联性,而且绿色、环保,我国是稀土储量大国,因此发展稀土热稳定剂在我国具有广阔的前景。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术中的不足,提供一种具有出色的热稳定性和耐光耐候性以及独特的偶联性,而且绿色、环保的稀土配合物。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种稀土配合物,所述稀土配合物为乙二胺双马来酰胺酸根稀土配合物,具体化学式为 $[R_E(H_2O)_2 \cdot L]OH$,其中, R_E 为稀土元素,L为乙二胺双马来酰胺酸根。

[0006] 具体的,所述乙二胺双马来酰胺酸根稀土配合物的结构式如式(1)所示:



[0008] 优选地,所述稀土元素选自钐、钇、镧、铈、镨、钕、钆、铽、镱、铟、铪、铌、钽和钨中的一种。

[0009] 本发明还提供了稀土配合物的制备方法,具体步骤如下:

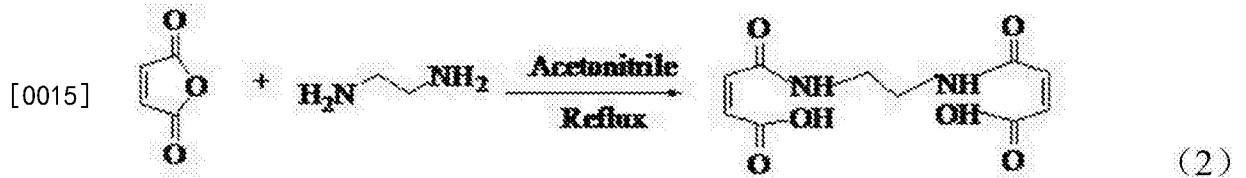
[0010] 取一定量乙二胺双马来酰胺酸盐的甲醇溶液,调pH值至7-8,再向其逐滴滴加可溶性稀土无机盐的甲醇溶液,升温至90-100℃搅拌回流反应,可得白色沉淀,将产物过滤、洗涤、真空干燥,得乙二胺双马来酰胺酸根稀土配合物;

[0011] 其中,可溶性稀土无机盐与乙二胺双马来酰胺酸盐的物质的量比为1:1-3。

[0012] 优选地,所述可溶性稀土无机盐为稀土元素的硝酸盐、氯化物或高氯酸盐。

[0013] 更优选地,所述乙二胺双马来酰胺酸盐的甲醇溶液的制备方法为:

[0014] 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,经无水乙醇洗涤,真空干燥,得乙二胺双马来酰胺酸,具体反应过程如下式(2)所示:



[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] 本发明提供的稀土配合物,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份上述任一所述的乙二胺双马来酰胺酸根稀土配合物。

[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] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

[0022] 1)本发明提供的稀土配合物具有出色的热稳定性和耐光耐候性以及独特的偶联性,其制备方法简单,绿色、环保,成本低廉,具有工业应用前景。

[0023] 2)采用本发明提供的稀土配合物或其组合物作为PVC热稳定剂,不仅克服了现有热稳定剂的缺陷,而且使PVC的初级着色性、长期热稳定性等有所提高,特别是稀土配合物与硬脂酸钙、硬脂酸锌、β-二酮和季戊四醇等具有良好的协同效应,可共同使用提高PVC的热稳定性。

[0024] 3)采用本发明提供的稀土配合物或其组合物作为PVC热稳定剂,可显著提高PVC材料的拉伸强度和断裂伸长率,有效改善PVC材料的力学性能。

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、氯化镧、甲醇、氢氧化钠、硬脂酸钙、硬脂酸锌、β-二酮、季戊四醇、邻苯二甲酸二辛酯、有机锡、氯

化钐、高氯酸镧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] 对制得的乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物,进行元素分析和红外光谱表征,确认乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物的组成是: $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}]\text{OH}$,具体为白色粉末状固体,熔点为 $203 \pm 1^\circ\text{C}$,易溶于水和N,N-二甲基酰胺,难溶于乙醇、甲醇、丙酮、四氢呋喃等常规有机溶剂。

[0032] 实施例2

[0033] $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}]\text{OH}$ 作为聚氯乙烯热稳定剂的应用

[0034] 本发明实施例1提供的 $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}]\text{OH}$ 可用作聚氯乙烯的热稳定剂,具体的,在PVC树脂加工中的应用如下:

[0035] 试验组1:将PVC 100g,DOP 50g, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}]\text{OH}$ 0.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0036] 试验组2:将PVC 100g,DOP 50g, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}]\text{OH}$ 1g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0037] 试验组3:将PVC 100g,DOP 50g, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}]\text{OH}$ 1.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0038] 试验组4:将PVC 100g,DOP 50g, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}]\text{OH}$ 2g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0039] 试验组5:将PVC 100g,DOP 50g, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}]\text{OH}$ 2.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0040] 对照组1:将PVC 100g,DOP 50g,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0041] 对照组2:将PVC 100g,DOP 50g,N-苯基马来酰胺酸根与镧的配合物2.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0042] 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:

[0043] (一)、静态热稳定试验

[0044] 首先将PVC100份 $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}]\text{OH}$ 作为聚氯乙烯热稳定剂或其组合物(具体包括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 $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}]\text{OH}$)作为聚氯乙烯热稳定剂,取0.5-5份,DOP(邻苯二甲酸二辛酯)50份,混合均匀,置于烘箱,120℃恒温20min,制得PVC试片,然后将试片剪成约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由红变蓝的时间即为静态稳定时间。

[0045] (二)、动态热稳定试验(辊试法)

[0046] 将PVC和热稳定剂按照一定的比例混合均匀后,在 $170 \pm 3^\circ\text{C}$ 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] (三)、热烘法试验

[0048] 参照ASTM2115-2004将PVC试验样片裁成 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的片状试样,置于铝箔纸上,放入 185°C 的烘箱中,每隔10min取样观察颜色变化情况。

[0049] 具体的测试结果如表1所示:

[0050] 表1各组PVC试片的热稳定性对比结果

[0051]

	200℃静态 热稳定时 间/min	170℃动态 热稳定时间 /min	185℃热烘变色时间/min						
			0	10	20	30	40	50	60
对照组 1	4	2	浅橙	棕色	深棕	深棕	棕黑		
对照组 2	33	18	白色	白色	白色	微黄	浅黄	黄色	棕色
试验组 1	28	9	白色	浅黄	黄色	深棕	深棕	深棕	深棕
试验组 2	33	21	白色	浅黄	黄色	黄色	深棕	深棕	深棕
试验组 3	34	22	白色	微黄	浅黄	黄色	黄色	深棕	深棕
试验组 4	36	24	白色	白色	微黄	浅黄	黄色	黄色	深棕
试验组 5	39	28	白色	白色	白色	微黄	浅黄	黄色	黄色

[0052] 从表1中可以看出,随着 $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}]\text{OH}$ 的用量增加,PVC的静态热稳定时间和动态热稳定时间均延长。与相同用量的N-苯基马来酰胺酸根与镧的配合物(制备方法和实施例1相似)相比,采用 $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}]\text{OH}$ 作为热稳定剂的PVC的静态热稳定时间和动态热稳定时间均显著延长。

[0053] 与其他无毒稳定剂对PVC热稳定性的比较:

[0054] 将PVC 100g,DOP 50g, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}]\text{OH}$ 或表2中所示的其他无毒热稳定剂2g混合均匀,置于烘箱中,于 120°C 恒温20min,分别制得PVC试片。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,结果如表2所示。

[0055] 表2 $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}]\text{OH}$ 与其它热无毒稳定剂的比较

[0056]

稳定剂种类	200℃静态热稳定时间/min (刚果红试验)	170℃动态热稳定时间/min (辊试法)	185℃热烘 30min 变色情况
[La(H ₂ O) ₂ ·L]OH	35	24	浅黄
N-苯基马来酰胺酸根与铜的配合物	30	17	浅黄
硬脂酸钙	23	12	黄色
硬脂酸锌	9	5	棕色
有机锡	34	17	浅黄
β-二酮 (T386)	8	4	棕色
季戊四醇	9	5	棕色

[0057] 从表2数据可以看出,采用[La(H₂O)₂·L]OH作为热稳定剂的PVC的静态热稳定时间和动态热稳定时间均明显高于其他热稳定剂。具体的,乙[La(H₂O)₂·L]OH的热稳定性与有机锡稳定剂相当,而优于其他无毒稳定剂。

[0058] 本实施例1提供的[La(H₂O)₂·L]OH也可以与硬脂酸钙,硬脂酸锌,β-二酮或季戊四醇中的至少一种复配使用,具有良好的协同作用,下面以和硬脂酸钙复配作为聚氯乙烯热稳定剂为例进行具体说明。

[0059] 对照组3:将PVC 100g,DOP 50g,[La(H₂O)₂·L]OH 2.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0060] 对照组4:将PVC 100g,DOP 50g,硬脂酸钙2.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0061] 试验组6:将PVC 100g,DOP 50g,[La(H₂O)₂·L]OH与硬脂酸钙的混合物2.5g(按照3:1的质量比混合均匀),置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0062] 试验组7:将PVC 100g,DOP 50g,[La(H₂O)₂·L]OH与硬脂酸钙的混合物2.5g(按照2:1的质量比混合均匀),置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0063] 试验组8:将PVC 100g,DOP 50g,[La(H₂O)₂·L]OH与硬脂酸钙的混合物2.5g(按照1:1的质量比混合均匀),置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0064] 试验组9:将PVC 100g,DOP 50g,[La(H₂O)₂·L]OH与硬脂酸钙的混合物2.5g(按照1:2的质量比混合均匀),置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0065] 试验组10:将PVC 100g,DOP 50g,[La(H₂O)₂·L]OH与硬脂酸钙的混合物2.5g(按照1:3的质量比混合均匀),置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0066] 具体的测试结果如表3所示:

[0067] 表3各组PVC试片的热稳定对比结果

[0068]

	200℃静态热稳定时间/min (刚果红试验)	170℃动态热稳定时间/min (辊试法)	185℃热烘变色时间/min						
			0	10	20	30	40	50	60
对照组 3	39	28	白色	白色	白色	微黄	浅黄	黄色	黄色
对照组 4	27	15	白色	浅黄	黄色	黄色	深棕	深棕	深棕
试验组 6	38	26	白色	白色	白色	微黄	浅黄	黄色	棕色
试验组 7	37	24	白色	白色	白色	微黄	浅黄	黄色	棕色
试验组 8	42	29	白色	白色	白色	白色	微黄	微黄	浅黄
试验组 9	39	24	白色	白色	白色	微黄	微黄	浅黄	黄色
试验组 10	41	29	白色	白色	白色	白色	微黄	微黄	浅黄

[0069] 实施例3

[0070] 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;

[0071] 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钾加入到甲醇中,在甲醇溶液中反应,得乙二胺双马来酰胺酸钾的甲醇溶液;

[0072] 取一定量乙二胺双马来酰胺酸钾的甲醇溶液,调pH值至7-8,再向其逐滴滴加氯化钐的甲醇溶液形成反应液,其中氯化钐与乙二胺双马来酰胺酸钾的物质的量比为1:1,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钐(III)配合物。

[0073] 对制得的乙二胺双马来酰胺酸根合钐(III)配合物,进行元素分析和红外光谱表征,确认乙二胺双马来酰胺酸根合钐(III)配合物的组成是:[Sm(H₂O)₂·L]OH,具体为白色粉末状固体,易溶于水和N,N-二甲基酰胺,难溶于乙醇、甲醇、丙酮、四氢呋喃等常规有机溶剂。

[0074] 实施例4

[0075] [Sm(H₂O)₂·L]OH作为聚氯乙烯热稳定剂的应用

[0076] 本发明实施例3提供的[Sm(H₂O)₂·L]OH可用作聚氯乙烯的热稳定剂,具体的,在PVC树脂加工中的应用如下:

[0077] 试验组11:将PVC 100g,DOP 50g,[Sm(H₂O)₂·L]OH 0.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0078] 试验组12:将PVC 100g,DOP 50g,[Sm(H₂O)₂·L]OH 1.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0079] 试验组13:将PVC 100g,DOP 50g,[Sm(H₂O)₂·L]OH 2.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0080] 对照组5:将PVC 100g,DOP 50g,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0081] 对照组6:将PVC 100g,DOP 50g,N-苯基马来酰胺酸根与钐的配合物2.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0082] 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。

[0083] 具体的测试结果如表4所示:

[0084] 表4各组PVC试片的热稳定性对比结果

[0085]

	200℃静态热稳定时间/min (刚果红试验)	170℃动态热稳定时间/min (辊试法)	185℃热烘变色时间/min						
			0	10	20	30	40	50	60
对照组 5	4	2	浅橙	棕色	深棕	深棕	棕黑	黑色	
对照组 6	25	12	微黄	微黄	微黄	微黄	浅黄	黄色	棕色
试验组 11	33	18	白色	黄色	棕色	深棕	深棕	深棕	深棕
试验组 12	35	23	白色	微黄	浅黄	黄色	棕色	深棕	深棕
试验组 13	37	24	微黄	微黄	微黄	微黄	浅黄	浅黄	黄色

[0086] 从表4中可以看出,随着乙二胺双马来酰胺酸根与钐的配合物的用量增加,PVC的静态热稳定时间和动态热稳定时间均延长。与相同用量的N-苯基马来酰胺酸根与钐的配合物相比,采用乙二胺双马来酰胺酸根与钐的配合物作为热稳定剂的PVC的静态热稳定时间和动态热稳定时间均显著延长。

[0087] 实施例5

[0088] 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;

[0089] 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钾加入到甲醇中,在甲醇溶液中反应,得乙二胺双马来酰胺酸钾的甲醇溶液;

[0090] 在上述乙二胺双马来酰胺酸钾的甲醇溶液中边搅拌边滴加化学计量($n_{Dy}:n_L=1:1.5$)的0.4mol/L的高氯酸镧溶液,在温度为100℃的条件下反应20分钟生成沉淀,将沉淀过滤洗涤后真空干燥至恒重,得到乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物。

[0091] 对制得的乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物,进行元素分析和红外光谱表征,确认乙二胺双马来酰胺酸根合镧(Ⅲ)配合物的组成是: $[Dy(H_2O)_2 \cdot L]OH$,具体为白色粉末状固体,易溶于水和N,N-二甲基酰胺,难溶于乙醇、甲醇、丙酮、四氢呋喃等常规有机溶剂。

[0092] 实施例6

[0093] $[Dy(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 作为聚氯乙烯热稳定剂的应用

[0094] 本发明实施例5提供的 $[Dy(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 可用作聚氯乙烯的热稳定剂,具体的,在

PVC树脂加工中的应用如下:

[0095] 试验组14:将PVC 100g,DOP 50g, $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}]\text{OH}$ 0.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0096] 试验组15:将PVC 100g,DOP 50g, $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}]\text{OH}$ 1.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0097] 试验组16:将PVC 100g,DOP 50g, $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{L}]\text{OH}$ 2.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0098] 对照组7:将PVC 100g,DOP 50g,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0099] 对照组8:将PVC 100g,DOP 50g,N-苯基马来酰胺酸根与铈的配合物2.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0100] 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。

[0101] 具体的测试结果如表5所示:

[0102] 表5各组PVC试片的热稳定性对比结果

[0103]

	200℃静态热稳定时间/min (刚果红试验)	170℃动态热稳定时间/min (辊试法)	185℃热烘变色时间/min						
			0	10	20	30	40	50	60
对照组 7	4	2	浅橙	棕色	深棕	深棕	棕黑	黑色	
对照组 8	28	12	微黄	微黄	微黄	微黄	浅黄	浅橙	橙色
试验组 14	23	10	白色	黄色	棕色	深棕	深棕	深棕	深棕
试验组 15	30	15	白色	微黄	浅黄	黄色	棕色	深棕	深棕
试验组 16	32	18	微黄	微黄	微黄	微黄	微黄	浅黄	浅橙

[0104] 从表5中可以看出,随着乙二胺双马来酰胺酸根与铈的配合物的用量增加,PVC的静态热稳定时间和动态热稳定时间均延长。与相同用量的N-苯基马来酰胺酸根与铈的配合物相比,采用乙二胺双马来酰胺酸根与铈的配合物作为热稳定剂的PVC的静态热稳定时间和动态热稳定时间均显著延长。

[0105] 实施例7

[0106] 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;

[0107] 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钾加入到甲醇中,在甲醇溶液中反应,得乙二胺双马来酰胺酸钾的甲醇溶液;

[0108] 将市售轻稀土铈的氯化物配成0.4mol/L的 Y^{3+} 溶液,用氢氧化钠水溶液调节pH约为7左右,无沉淀生成;在上述步骤得到的乙二胺双马来酰胺酸钾的甲醇溶液中边搅拌边滴加化学计量($n_{\text{Y}}:n_{\text{L}}=1:1.3$)的 Y^{3+} 溶液,在温度为90℃的条件下反应30分钟生成沉淀,将沉淀过滤洗涤后真空干燥至恒重,得到乙二胺双马来酰胺酸根合铈(III)配合物。

[0109] 对制得的乙二胺双马来酰胺酸根合铈(III)配合物,进行元素分析和红外光谱表

征,确认产品乙二胺双马来酰胺酸根合钇(III)配合物的化学组成为: $[Y(H_2O)_2L]OH$,微黄色粉末,不溶于水、乙醇、乙醚、丙酮等一般有机溶剂,而易溶于N,N二甲基甲酰胺、二甲亚砜中。

[0110] 实施例8

[0111] $[Y(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 作为聚氯乙烯热稳定剂的应用

[0112] 本发明实施例7提供的 $[Y(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 可用作聚氯乙烯的热稳定剂,具体的,在PVC树脂加工中的应用如下:

[0113] 试验组17:将PVC 100g,DOP 50g, $[Y(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 0.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0114] 试验组18:将PVC 100g,DOP 50g, $[Y(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 1.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0115] 试验组19:将PVC 100g,DOP 50g, $[Y(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 2.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0116] 对照组9:将PVC 100g,DOP 50g,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0117] 对照组10:将PVC 100g,DOP 50g,N-苯基马来酰胺酸根合钇(III)配合物2.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0118] 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。

[0119] 具体的测试结果如表6所示:

[0120] 表6各组PVC试片的热稳定性对比结果

[0121]

	200℃静态热稳定时间/min(刚果红试验)	170℃动态热稳定时间/min(辊试法)	185℃热烘变色时间/min						
			0	10	20	30	40	50	60
对照组9	4	2	浅橙	棕色	深棕	深棕	棕黑	黑色	
对照组10	15	10	白色	浅黄	棕色	深棕	深棕	棕黑	黑色
试验组17	18	12	白色	黄色	棕色	深棕	深棕	棕黑	黑色
试验组18	28	16	白色	微黄	浅黄	黄色	棕色	深棕	黑色
试验组19	36	22	微黄	微黄	微黄	微黄	浅黄	黄色	棕色

[0122] 从表6中可以看出,随着乙二胺双马来酰胺酸根合钇(III)配合物的用量增加,PVC的静态热稳定时间和动态热稳定时间均延长。与相同用量的N-苯基马来酰胺酸根合钇(III)配合物相比,采用乙二胺双马来酰胺酸根合钇(III)配合物作为热稳定剂的PVC的静态热稳定时间和动态热稳定时间均显著延长。

[0123] 本发明提供的稀土配合物,除了上述实施例中制备的几种,还包括其他稀土金属,

如铈、铈、镨、钆、铈、钆、钆、铈、铈、铈、铈、铈和铈等,这些金属配合物具有出色的热稳定性和耐光耐候性以及独特的偶联性,其制备方法和实施例1制备方法相同,在这里就不一一叙述。

[0124] 实施例9

[0125] 组合PVC热稳定剂的应用效果

[0126] 对照组11:将PVC 100g,DOP 50g,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0127] 对照组12:将PVC 100g,DOP 50g,市售钙锌稳定剂2.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0128] 对照组13:由N-苯基马来酰胺酸根与镧的配合物、硬脂酸钙和季戊四醇组成的组合PVC热稳定剂,其中,N-苯基马来酰胺酸根与镧的配合物、硬脂酸钙和季戊四醇按照45:45:10的质量比均匀混合,得到组合PVC热稳定剂;

[0129] 将PVC 100g,DOP 50g,以及上述组合PVC热稳定剂2.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0130] 试验组20:由实施例1制得的 $[La(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 、硬脂酸钙和季戊四醇组成的组合PVC热稳定剂,其中, $[La(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 、硬脂酸钙和季戊四醇按照45:45:10的质量比均匀混合,得到组合PVC热稳定剂;

[0131] 将PVC 100g,DOP 50g,以及上述组合PVC热稳定剂2.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0132] 试验组21:由实施例3制得的 $[Dy(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 、硬脂酸钙和 β -二酮组成的组合PVC热稳定剂,其中, $[Dy(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 、硬脂酸钙和 β -二酮按照47:47:10的质量比均匀混合,得到组合PVC热稳定剂;

[0133] 将PVC 100g,DOP 50g,以及上述组合PVC热稳定剂2.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0134] 试验组22:

[0135] 由实施例5制得的 $[Sm(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 、硬脂酸钙、硬脂酸锌和季戊四醇组成的组合PVC热稳定剂,其中, $[Sm(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 、硬脂酸钙和 β -二酮按照42:42:12:4的质量比均匀混合,得到组合PVC热稳定剂;

[0136] 将PVC 100g,DOP 50g,以及上述组合PVC热稳定剂2.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0137] 试验组23:

[0138] 由实施例7制得的 $[Y(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 、硬脂酸钙、硬脂酸锌和季戊四醇组成的组合PVC热稳定剂,其中, $[Y(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 、硬脂酸钙和 β -二酮按照42:42:12:4的质量比均匀混合,得到组合PVC热稳定剂;

[0139] 将PVC 100g,DOP 50g,以及上述组合PVC热稳定剂2.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0140] 试验组24:

[0141] 由实施例7制得的 $[Y(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 、硬脂酸钙、硬脂酸锌和季戊四醇组成的组合PVC热稳定剂,其中, $[Y(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 、硬脂酸钙和 β -二酮按照22:66:8:4的质量比均匀混合,得到组合PVC热稳定剂;

[0142] 将PVC 100g,DOP 50g,以及上述组合PVC热稳定剂2.5g混合均匀,置于烘箱中,于

120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0143] 试验组25:

[0144] 由实施例7制得的 $[Y(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 和有机锡-二月桂酸二丁基锡组成的组合PVC热稳定剂,其中, $[Y(H_2O)_2 \cdot L]OH$ 和有机锡-二月桂酸二丁基锡按照50:50的质量比均匀混合,得到组合PVC热稳定剂;

[0145] 将PVC 100g,DOP 50g,以及上述组合PVC热稳定剂2.5g混合均匀,置于烘箱中,于120℃恒温20min,制得PVC试片。

[0146] 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。

[0147] 具体的测试结果如表7所示:

[0148] 表7组合PVC热稳定剂对PVC的热稳定性对比

[0149]

	200℃静态热稳定时间/min(刚果红试验)	170℃动态热稳定时间/min(辊试法)	185℃热烘变色时间/min						
			0	10	20	30	40	50	60
对照组 11	4	2	浅橙	棕色	深棕	深棕	棕黑	黑色	
对照组 12	26	10	白色	白色	浅橙	橙色	棕色	深棕	黑色
对照组 13	40	24	白色	白色	浅橙	橙色	棕色	深棕	黑色
试验组 20	45	28	白色	白色	浅橙	橙色	棕色	深棕	黑色
试验组 21	43	26	白色	微黄	浅黄	黄色	棕色	深棕	黑色
试验组 22	44	25	白色	白色	白色	白色	微黄	浅黄	黄色
试验组 23	42	25	白色	白色	白色	微黄	浅黄	黄色	浅棕
试验组 24	45	27	白色	白色	白色	白色	微黄	浅黄	黄色
试验组 25	46	82	白色	白色	白色	白色	白色	微黄	浅黄

[0150] 实施例10

[0151] 不同热稳定剂的应用效果

[0152] 将PVC 200g、热稳定剂6g、硬脂酸钙1.4g、硬脂酸1.2g、 $CaCO_3$ 20g、 TiO_2 4g混合均匀,175℃双滚塑炼机上熔融混炼,混合均匀后拉片取下,在平板硫化机上进行模压,模压温度为175℃、模压压力为10MPa;完全熔融并保持3min后进行保压冷却,保压压力为7MPa,于60℃时取出,按照标准制样,评价材料性能。

[0153] 对比组14:热稳定剂为有机锡-二月桂酸二丁基锡。

- [0154] 对比组15:热稳定剂为复合铅盐稳定剂。
- [0155] 对比组16:热稳定剂为N-苄基马来酰胺酸根与镧的配合物。
- [0156] 试验组26:热稳定剂为实施例7制备的乙二胺双马来酰胺酸根与轻稀土混合配合物。
- [0157] 试验组27:热稳定剂为N-苄基马来酰胺酸根与镧的配合物。
- [0158] 试验组28:热稳定剂为组合PVC热稳定剂(实施例3制得的 $[Sm(H_2O)_2L]OH$ 、硬脂酸钙、硬脂酸锌和季戊四醇按照42:42:12:4的质量比均匀混合的混合物)。
- [0159] 试验组29:热稳定剂为组合PVC热稳定剂(乙二胺双马来酰胺酸根Y配合物(实施例7制得的 $Y(H_2O)_2L]OH$ 、硬脂酸钙、硬脂酸锌和季戊四醇按照22:66:8:4的质量比均匀混合的混合物)。
- [0160] 试验组30:热稳定剂为组合PVC热稳定剂(乙二胺双马来酰胺酸根Y配合物 $Y(H_2O)_2L]OH$ 、有机锡-二月桂酸二丁基锡按照50:50的质量比均匀混合的混合物)。
- [0161] 具体的测试结果如表8所示:
- [0162] 表8采用不同稳定剂的PVC性能比较结果
- [0163]

测试项目	对比组 14	对比组 15	对比组 16	试验组 26	试验组 27	试验组 28	试验组 29	试验组 30
拉伸强度 (MPa)	42.08	35.01	47.08	55.98	52.07	53.86	55.42	51.76
断裂伸长 率(%)	3.68	17.55	55.02	63.23	60.01	61.66	62.55	59.58
维卡软化 温度(℃)	83	82	83	83	83	83	83	83

[0164] 从表8中可以看出,采用本发明的稀土配合物或其组合物作为PVC热稳定剂,对PVC材料的拉伸强度和断裂伸长率都有一定程度的提高,说明本发明稀土配合物或其组合物热稳定剂能有效改善PVC材料的力学性能。

[0165] 综上所述,采用本发明的稀土配合物或其组合物作为PVC热稳定剂,不仅克服了现有热稳定剂的缺陷,而且使PVC的初级着色性、长期热稳定性等有所提高,特别是乙二胺双马来酰胺酸根稀土配合物与硬脂酸钙、有机锡、季戊四醇等具有良好的协同效应,可共同使用提高PVC的热稳定性能;另外,本发明稀土配合物或其组合物热稳定剂能有效改善PVC材料的力学性能。

[0166] 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。