

(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108178809 A

(43)申请公布日 2018.06.19

(21)申请号 201711181274.5

(22)申请日 2017.11.23

(71)申请人 西安科技大学

地址 710054 陕西省西安市雁塔区雁塔中路58号

(72)发明人 李侃社 贺利飞 朱雪丹 闫兰英
李苗 梁耀东 康洁 牛红梅
汪晓芹 陈创前 章结兵 李锦

(74)专利代理机构 西安佩腾特知识产权代理事务所(普通合伙) 61226

代理人 张倩

(51)Int.Cl.

C08F 14/06(2006.01)

C08F 8/30(2006.01)

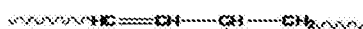
权利要求书2页 说明书8页 附图7页

(54)发明名称

PVC的功能化母粒、制备方法以及PVC-吡啶接枝共混制品

(57)摘要

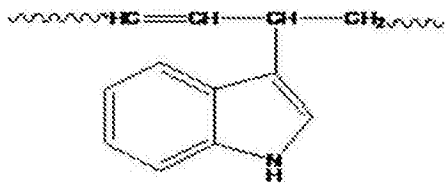
本发明涉及PVC的功能化母粒、制备方法以及PVC-吡啶接枝共混制品,其中母粒的结构为:



本发明为了改善

PVC的性能,本发明针对PVC大分子链中存在的叔基氯、烯丙基氯等缺陷,采用化学接枝反应,将具有芳香性的吡啶小分子通过Friedel-Crafts烷基化反应制备出具有良好的氧化还原和荧光性功能及较好热稳定性的吡啶改性聚氯乙烯(PVC/吡啶)材料,实现了用芳环替代活性氯而实现PVC的稳定化、功能化目标。

1. PVC的功能化母粒,所述母粒的结构为:



2. 一种PVC的功能化母粒的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

- 1) 按一定比例将PVC、吲哚和催化剂溶于有机溶剂中,搅拌使其混合均匀,得到溶液1;
- 2) 对溶液1进行加热,反应;
- 3) 反应结束后,对反应溶液进行分离纯化处理,得到PVC的功能化母粒。

3. 根据权利要求2所述的PVC的功能化母粒的制备方法,其特征在于:PVC与吲哚的质量比为(1-5):1。

4. 根据权利要求2所述的PVC的功能化母粒的制备方法,其特征在于:催化剂的用量为PVC质量的1%-11%。

5. 根据权利要求2所述的PVC的功能化母粒的制备方法,其特征在于:采用油浴或微波加热。

6. 根据权利要求2或3或4或5所述的PVC的功能化母粒的制备方法,其特征在于:反应温度为40-120℃,反应时间为5min-25min。

7. 根据权利要求6所述的PVC的功能化母粒的制备方法,其特征在于:所述有机溶剂为四氢呋喃、环己酮或邻二氯苯,所述催化剂为 AlCl_3 、 FeCl_3 或 ZnCl_2 。

8. 根据权利要求2所述的PVC的功能化母粒的制备方法,其特征在于:有机溶剂选用环己酮,PVC与吲哚的质量比为2:1,催化剂 AlCl_3 的用量为PVC质量的3%,采用400W微波辐照,80℃反应10min。

9. PVC-吲哚接枝共混物,其特征在于:包括以下质量分数的组分:

PVC	100
-----	-----

邻苯二甲酸二辛酯	10
----------	----

二月桂酸二丁基锡	3
----------	---

吲哚	5-25
----	------

AlCl_3	0-12。
-----------------	-------

10. 根据权利要求9所述的PVC-吲哚接枝共混物,其特征在于:包括以下质量分数的组分:

PVC	100
邻苯二甲酸二辛酯	10
二月桂酸二丁基锡	3
吡啶	15
AlCl ₃	6。

PVC的功能化母粒、制备方法以及PVC-吡啶接枝共混制品

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚氯乙烯接枝物,具体涉及一种吡啶功能化聚氯乙烯的母粒、制备方法。

背景技术

[0002] 聚氯乙烯 (Polyvinyl chloride, 简称PVC) 是含有少量结晶结构的无定形聚合物。是氯乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) 单体通过自由基聚合反应而生成的,其化学式为 $(\text{CH}_2=\text{CHCl})_n$ 。PVC的优点是力学强度高、价格低廉、原料来源广、阻燃性好、耐化学性等。它的产量仅次于聚乙烯,排在世界第二位。此外,聚氯乙烯 (PVC) 作为通用型塑料,适用于建筑材料、塑料薄膜、医疗器械、电子包装、给排水管材等等许多领域^[1]。

[0003] 但是,PVC也有很多的缺点。例如,由于PVC大分子链结构极性非常强,熔体黏度高,流动性差,进而导致加工性能严重下降;此外,PVC受热超过 100°C ,会慢慢分解释放HCl气体。尤其在光照条件下,会导致PVC老化降解。当温度达到其加工温度即 $170\sim 200^\circ\text{C}$ 时,PVC降解速度更快;因此,为了保证制品的综合性能,在PVC加工前,须加入适量的热稳定剂。

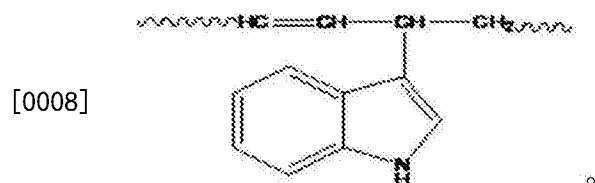
[0004] 众所周知,人们采用了多种途径和方法对PVC制品进行改性,主要包含了物理改性和化学改性两大类。改进PVC的热稳定性,也可以采取这两种方法,其一、通过添加热稳定剂的方法;其二、通过改进聚合方法,在聚合时除去不稳定结构或通过化学改性,使PVC分子结构稳定化等等。本发明通过吡啶与PVC之间的Friedel-Crafts反应修复PVC的不稳定结构,实现结构稳定化,以改善PVC的性能。

发明内容

[0005] 为了改善PVC的性能,本发明的目的之一提供一种PVC的功能化母粒,本发明的目的之二提供一种PVC功能化母粒的制备方法,本发明的目的之三提供一种PVC-吡啶接枝共混制品。

[0006] 本发明的技术解决方案:

[0007] PVC的功能化母粒,所述母粒的结构为:



[0009] 一种PVC的功能化母粒的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

[0010] 1) 按一定比例将PVC、吡啶和催化剂溶于有机溶剂中,搅拌使其混合均匀,得到溶液1;

[0011] 2) 对溶液1进行加热,反应;

[0012] 3) 反应结束后,对反应溶液进行分离纯化处理,得到PVC的功能化母粒。

[0013] 进一步的,PVC与吡啶的质量比为 $(1-5):1$ 。

- [0014] 进一步的,催化剂的用量为PVC质量的1%-11%。
- [0015] 进一步的,步骤2)中采用油浴或微波加热。
- [0016] 进一步的,步骤2)中的反应温度为40-120℃,反应时间为5min-25min。
- [0017] 进一步的,所述有机溶剂为四氢呋喃、环己酮或邻二氯苯,所述催化剂为AlCl₃、FeCl₃或ZnCl₂。
- [0018] 进一步的,有机溶剂选用环己酮,PVC与吡啶的质量比为2:1,催化剂AlCl₃的用量为PVC质量的3%,采用400W微波辐照,80℃反应10min。

[0019] PVC-吡啶接枝共混物,包括以下质量分数的组分:

PVC	100
-----	-----

邻苯二甲酸二辛酯	10
----------	----

二月桂酸二丁基锡	3
----------	---

吡啶	5-25
----	------

AlCl ₃	0-12。
-------------------	-------

[0021] 进一步的优化PVC-吡啶接枝共混物,包括以下质量分数的组分:

PVC	100
-----	-----

邻苯二甲酸二辛酯	10
----------	----

二月桂酸二丁基锡	3
----------	---

吡啶	15
----	----

AlCl ₃	6。
-------------------	----

[0023] 本发明所具有的有益效果:

[0024] 1、本发明针对PVC大分子链中存在的叔基氯、烯丙基氯等缺陷,采用化学接枝反应,将具有芳香性的吡啶小分子通过Friedel-Crafts烷基化反应制备出具有良好的氧化还原和荧光性功能及较好热稳定性的吡啶改性聚氯乙烯(PVC/吡啶)材料,实现了用芳环替代活性氯而实现PVC的稳定化、功能化目标。

[0025] 2、本发明通过PVC和吡啶的溶液反应,将吡啶成功接枝到PVC大分子链上,制得接枝共聚物吡啶-g-PVC。通过实验分析发现吡啶接枝PVC可以显著提高PVC的热稳定性,刚果红变色时间可达1005S。

[0026] 3、本发明通过熔融共混的方法制备PVC/吡啶的接枝共混物,PVC与吡啶的接枝共混可同时提高PVC的拉伸强度和断裂伸长率。当吡啶含量为15%时,共混物的拉伸强度从纯PVC的25.25MPa提高到41.2MPa,断裂伸长率从PVC的17.5%也提高到47.5%;AlCl₃催化可显著提高共混物力学性能,当吡啶含量为15%,AlCl₃含量6%时共混物力学性能达到最优,拉伸强度58.74MPa,断裂伸长率47.78%。

附图说明

- [0027] 图1为PVC/吡啶的红外光谱图；
[0028] 图2为PVC/吡啶核磁光谱图；
[0029] 图3为吡啶和PVC/吡啶的紫外可见吸收光谱图；
[0030] 图4为PVC的TG-DTG曲线；
[0031] 图5为接枝产物PVC-g-吡啶的TG-DTG曲线；
[0032] 图6吡啶的循环伏安曲线；
[0033] 图7为PVC/吡啶的循环伏安图；
[0034] 图8为实施例27-32产品的拉伸强度对比图；
[0035] 图9为实施例27-32产品的断裂伸长率对比图；
[0036] 图10为实施例27、33-37AlCl₃产品的拉伸强度的对比图；
[0037] 图11为实施例27、33-37AlCl₃产品的断裂伸长率的对比图；
[0038] 图12为实施例28、38和39共混物的TG曲线图；
[0039] 图13为实施例28、38和39共混物的DTG曲线图。

具体实施方式

[0040] 实施例1：

[0041] 将100gPVC、50g吡啶、7g无水氯化铝溶于四氢呋喃溶剂当中，不停搅拌使其均匀混合。然后将反应物置于微波反应器中，在400W微波辐照，反应温度为65℃，反应15min。待反应结束后进行纯化处理，得到PVC-g-吡啶接枝物，经测量接枝率达1.93%。对产物进行刚果红试验，表明热稳定时间为360s。

[0042] 实施例2：

[0043] 将100gPVC、50g吡啶、7g无水氯化铝溶于四氢呋喃溶剂当中，不停搅拌使其均匀混合。采用油浴对反应堆进行加热，反应温度为65℃，反应15min。待反应结束后进行纯化处理，得到PVC-g-吡啶接枝物，经测量接枝率达0.83%。对产物进行刚果红试验，表明热稳定时间为300s。

[0044] 实施例3：

[0045] 将100gPVC、50g吡啶、7g无水氯化铝溶于邻二氯苯溶剂当中，不停搅拌使其均匀混合。然后将反应物置于微波反应器中，在400W微波辐照，反应温度为65℃，反应15min。待反应结束后进行纯化处理，得到PVC-g-吡啶接枝物，经测量接枝率达0.88%。对产物进行刚果红试验，表明热稳定时间为247s。

[0046] 实施例4：

[0047] 将100gPVC、50g吡啶、7g无水氯化铝溶于环己酮溶剂当中，不停搅拌使其均匀混合。然后将反应物置于微波反应器中，在400W微波辐照，反应温度为65℃，反应15min。待反应结束后进行纯化处理，得到PVC-g-吡啶接枝物，经测量接枝率达2.94%。对产物进行刚果红试验，表明热稳定时间为510s。

[0048] 实施例5-9：

[0049] 按照实施例4的步骤，加入100gPVC、50g吡啶、7g无水氯化铝溶于环己酮溶剂当中，不停搅拌使其均匀混合。然后将反应物置于微波反应器中，在400W微波辐照，采用不同的反应的温度，反应15min，待反应结束后进行纯化处理，得到多个PVC-g-吡啶接枝物。分别测量

各个PVC-g-吡啶接枝物的接枝率,热稳定时间。反应温度、接枝率和热稳定时间如表1所示。

[0050] 实施例10:

[0051] 将100gPVC、50g吡啶、7g FeCl_3 溶于环己酮溶剂当中,不停搅拌使其均匀混合。然后将反应物置于微波反应器中,在400W微波辐照,反应温度为80℃,反应15min。待反应结束后进行纯化处理,得到PVC-g-吡啶接枝物,经测量接枝率达2.41%。对产物进行刚果红试验,表明热稳定时间为510s。

[0052] 表1为实施例5-9的反应温度 and 对应产物测试结果列表

[0053]

实施例	温度/℃	热稳定时间/s	接枝率/%
5	40	400	1.37
6	60	474	1.03
7	80	620	2.66
8	100	510	1.96
9	120	450	1.83

[0054] 实施例11:

[0055] 将100gPVC、50g吡啶、7g ZnCl_2 溶于环己酮溶剂当中,不停搅拌使其均匀混合。然后将反应物置于微波反应器中,在400W微波辐照,反应温度为80℃,反应15min。待反应结束后进行纯化处理,得到PVC-g-吡啶接枝物,经测量接枝率达1.15%。对产物进行刚果红试验,表明热稳定时间为410s。

[0056] 实施例12:

[0057] 将100gPVC、50g吡啶、7g AlCl_3 溶于环己酮溶剂当中,不停搅拌使其均匀混合。然后将反应物置于微波反应器中,在400W微波辐照,反应温度为80℃,反应15min。待反应结束后进行纯化处理,得到PVC-g-吡啶接枝物,经测量接枝率达2.66%。对产物进行刚果红试验,表明热稳定时间为620s。

[0058] 实施例13-18:

[0059] 将100gPVC、50g吡啶、不同质量的 AlCl_3 溶于环己酮溶剂当中,不停搅拌使其均匀混合。然后将反应物置于微波反应器中,在400W微波辐照,反应温度为80℃,反应15min。待反应结束后进行纯化处理,得到多个PVC-g-吡啶接枝物。分别测量各个PVC-g-吡啶接枝物的接枝率,热稳定时间。 AlCl_3 的添加量、接枝率和热稳定时间如表2所示。

[0060] 表2为实施例13-18的 AlCl_3 添加量和对应产物测试结果列表

[0061]

实施例	AlCl_3 含量/g	热稳定时间/s	接枝率/%
13	1	270	1.31
14	3	702	3.01
15	5	470	2.12
16	7	620	2.66
17	9	254	0.76
18	11	270	0.43

[0062] 实施例19-22:

[0063] 将100gPVC、50g吡啶、3gAlCl₃溶于环己酮溶剂当中,不停搅拌使其均匀混合。然后将反应物置于微波反应器中,在400W微波辐照,在80℃下,反应不同时间。待反应结束后进行纯化处理,得到多个PVC-g-吡啶接枝物。分别测量各个PVC-g-吡啶接枝物的接枝率,热稳定时间。反应时间、接枝率和热稳定时间如表3所示。

[0064] 表3反应时间和对应产物测试结果列表

[0065]

实施例	时间/min	热稳定时间/s	接枝率/%
19	5	300	1.18
20	10	1005	3.22
21	20	392	1.45
22	25	306	1.37

[0066] 将实施例20的反应接枝产物PVC-g-吡啶于80℃真空干燥24h后与光谱纯的溴化钾均匀混合、压片。分别在美国Perkin Elmer公司的GXIV 5.0.1型傅立叶变换红外光谱仪400~4000cm⁻¹波数范围,室温22℃,扫描30次,结果如图1所示。

[0067] 图1给出了PVC/吡啶的红外光谱图。通过红外光谱分析,可以看出在1618cm⁻¹为吡啶环上C-C收缩振动,755cm⁻¹为吡啶环上C-H面外收缩振动,3406cm⁻¹为吡啶环上N-H收缩振动,1250cm⁻¹为PVC大分子链上CH₂收缩振动,2960cm⁻¹为PVC大分子链上CH₃收缩振动。故说明吡啶环已成功接枝到PVC大分子链上。

[0068] 将实施例20的产物PVC-g-吡啶接枝物,以氯仿和甲醇为混合溶剂于德国布鲁克公司生产的AVANCEIII-400HZ型核磁共振仪进行测试,结果如图2所示。

[0069] 图2为PVC/吡啶的核磁共振氢谱,由于PVC/吡啶为大分子物质,且反应的接枝率较低,所以通过核磁寻找特征峰侧面说明接枝的成功。图中几个大的特征峰为所选试剂的特征峰。当δ为0.8~1.7时,为PVC的分子链上的甲基,亚甲基特征峰,当δ为7.0~8.0时为吡啶环上的特征峰。所以证明了吡啶环成功接枝到PVC大分子链上。

[0070] 图4为PVC的热重分析曲线,图5为实施例20的产物PVC-g-吡啶的接枝物的热重分析曲线。

[0071] 图4表明,纯PVC失重质量为5%时的温度为268.5℃,最大失重速率的温度为287.77℃。图5表明,PVC/吡啶失重质量为5%时的温度为279.68℃,最大失重速率温度为315.96℃,与纯PVC相比较,PVC-g-吡啶失重质量为5%时温度提高了11.1℃,最大失重速率温度提高了27.19℃,说明通过接枝吡啶基团提高了PVC的热稳定性。

[0072] 实施例23-26:

[0073] 将100gPVC、不同质量的吡啶、3gAlCl₃溶于环己酮溶剂当中,不停搅拌使其均匀混合。然后将反应物置于微波反应器中,在400W微波辐照,在80℃下,反应不同时间。待反应结束后进行纯化处理,得到多个PVC-g-吡啶接枝物。分别测量各个PVC-g-吡啶接枝物的接枝率,热稳定时间。吡啶的添加量、接枝率和热稳定时间如表4所示。

[0074] 表4吡啶的添加量和对应产物测试结果列表

[0075]

实施例	吡啶/g	热稳定时间/s	接枝率/%
23	100	896	2.99

24	33.3	1140	3.01
25	25	1080	2.87
26	20	1147	1.98

[0076] 将吡啶与实施例23的产物PVC-g-吡啶接枝物分别溶于四氢呋喃中,以四氢呋喃为参比,石英比色皿,200~600nm测定紫外吸收,溶液浓度约为0.02mol/L,结果如图3所示。

[0077] 图3是吡啶与接枝物的紫外-可见光谱,可见,吡啶在300~600nm波长范围内主要有两条紫外吸收带,在266nm和290nm取得最大吸收,而接枝物在300~600nm处也有两条吸收带,在279nm和287nm处取得最大吸收,接枝物PVCg-吡啶的紫外吸收峰相较于吡啶发生了红移,而且强度明显增大。证明吡啶基团成功接枝到PVC的骨架上。

[0078] 图6和图7分别是纯吡啶和实施例26的接枝产物PVC-g-吡啶的循环伏安法扫描结果,从图中可以看出,接枝物与纯吡啶相比,材料的氧化及还原峰电流均比纯样品大,峰形较尖锐。PVC-g-吡啶在-0.2~0.8V范围内呈现出了闭合可逆的伏安曲线,并可看出明显的氧化还原峰,而PVC中由于没有可以氧化还原的基团,所以也不会存在氧化还原峰电流信号,这也可以说明吡啶成功的接枝到了PVC的骨架上,同时也说明接枝物具有氧化还原性。

[0079] 实施例27:

[0080] 将100gPVC、15g吡啶、6g无水氯化铝、10gDOP、3g有机锡稳定剂,混合均匀,放入80℃的烘箱中干燥12h。应用无锡市中凯橡塑机械有限公司生产的XK-160型开放式炼胶机上,升温到140℃时,调节两辊间距至最小,将混合均匀的物料倒在两辊之间,进行混炼至样品表面光滑且均匀,取出样片,放入标准热压模具,在QLB-25D/Q型平板硫化机上热压10min,得PVC/吡啶共混物制品。模压温度:160℃,压力:10MPa。

[0081] 实施例28-32:

[0082]

实施例	PVC/g	氯化铝/g	邻苯二甲酸二辛酯/g	有机锡/g	吡啶/g
28	100	6	10	3	0
29	100	6	10	3	5
30	100	6	10	3	10
31	100	6	10	3	20
32	100	6	10	3	25

[0083] 对实施例27-32的样品进行力学性能测试:温度22℃、相对湿度50%。参照国家标准GB/T 1040-2006在HT-8335型万能材料试验机上进行实验。试验速度为100mm/min,标距为25mm。力学性能测试主要包括了拉伸强度测试和断裂伸长率测试。结果如图8、图9所示。

[0084] 图8表明,PVC质量不变,随着吡啶含量的增加,共混物的拉伸强度呈现先增强后降低的趋势,当吡啶含量为15%时,共混物的拉伸强度达到最大值41.2MPa,相比较于不含吡啶的试样的拉伸强度为25.25MPa,有了很大的提高。

[0085] 图9表明,随着吡啶含量的增加,共混物的断裂伸长率呈现先增大的趋势,当吡啶含量为15%时,共混物的断裂伸长率达到最大值47.5%,而不含吡啶试样的断裂伸长率仅为17.5%,且随着吡啶含量的继续增加,断裂伸长率增长相对缓慢。

[0086] 实施例28-32:

[0087]

实施例	PVC/g	氯化铝/g	邻苯二甲酸二辛酯/g	有机锡/g	吡啶/g
33	100	0	10	3	0
34	100	3	10	3	5
35	100	6	10	3	10
36	100	9	10	3	20
37	100	12	10	3	25

[0088] 对实施例27, 33-37的样品进行力学性能测试: 温度22℃、相对湿度50%。参照国家标准GB/T 1040-2006在HT-8335型万能材料试验机上进行实验。试验速度为100mm/min, 标距为25mm。力学性能测试主要包括了拉伸强度测试和断裂伸长率测试。结果如图10、图11所示。

[0089] 图10表明, 不同AlCl₃含量对材料拉伸强度的影响, 由图中可以看出, 随着催化剂的含量增加, 接枝共混体系的拉伸强度呈现出先增大后减小的趋势, 当加入催化剂含量为6%时, 拉伸强度达到最大, 为58.74MPa, 比不加AlCl₃的拉伸强度41.67MPa要增加很多, 说明加入适量的催化剂有助于接枝反应的产生。但当催化剂AlCl₃的用量超过6%时, 体系的拉伸强度开始下降, 当加入9%时, 产物已经变黑, 进一步说明过多的AlCl₃会引起PVC大分子链的断裂, 尽管体系中有接枝物存在, 但是分子断裂起主导作用, 导致体系的拉伸强度下降。

[0090] 图11表明, 接枝共混物的断裂伸长率变化规律与拉伸强度变化大致相同。都是随着AlCl₃含量的增加, 呈现先增加后降低的趋势。且均比不加催化剂要高, 当AlCl₃含量增加至6%时, 接枝共混物的断裂伸长率达到最大值47.78%。比未加AlCl₃体系的16.8%要提高很多, 但当AlCl₃含量超过6%时, 共混物的断裂伸长率迅速下降。

[0091] 实施例38、39:

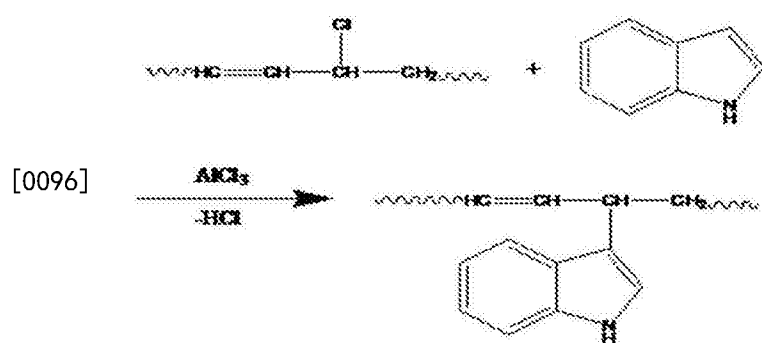
[0092]

实施例	PVC/g	氯化铝/g	邻苯二甲酸二辛酯/g	有机锡/g	吡啶/g
38	100	0	10	3	15
39	100	3	10	3	15

[0093] 分别实施例27、38、39的产品行热重分析测试, 所得曲线如图12、图13所示。

[0094] 图12以及图13表明, 热稳定性均高于纯PVC, 且当AlCl₃含量为6g时, 共混物的起始失重温度194.88℃高于不含AlCl₃的温度142.63℃, 提高了52.25℃。热解失重的微分曲线(DTG)呈现出两个峰, 大约在250~350℃出现第一个峰, 在400~500℃出现了第二个峰, 加催化剂共混物的起始失重温度和最大失重速率的温度均大于未加催化剂的试样, 进一步说明接枝共混后试样的热稳定性有所提高。

[0095] 吡啶环取代PVC骨架上的活性氯主要有烯丙基氯和叔基氯, 对吡啶-g-PVC的合成设计路线如下, 也就可以得到吡啶-g-PVC接枝物的结构。



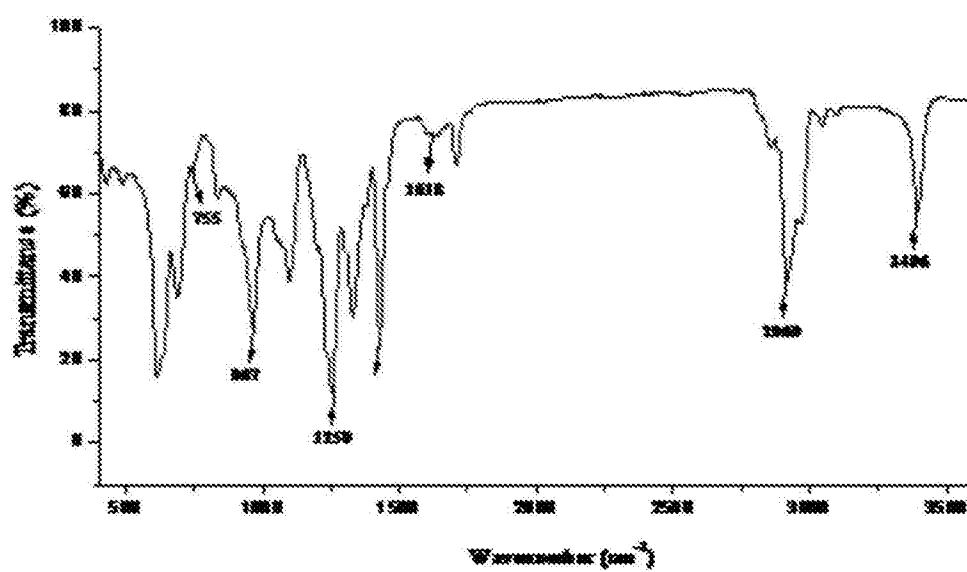


图1

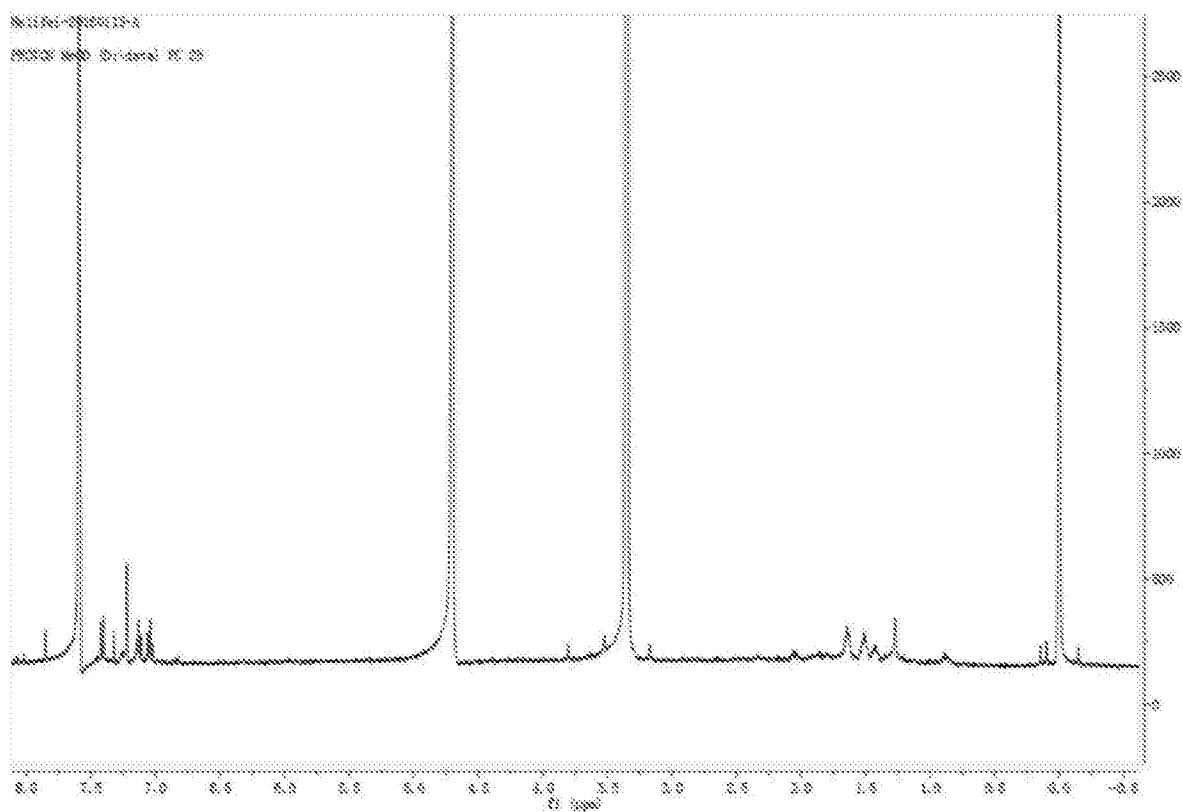


图2

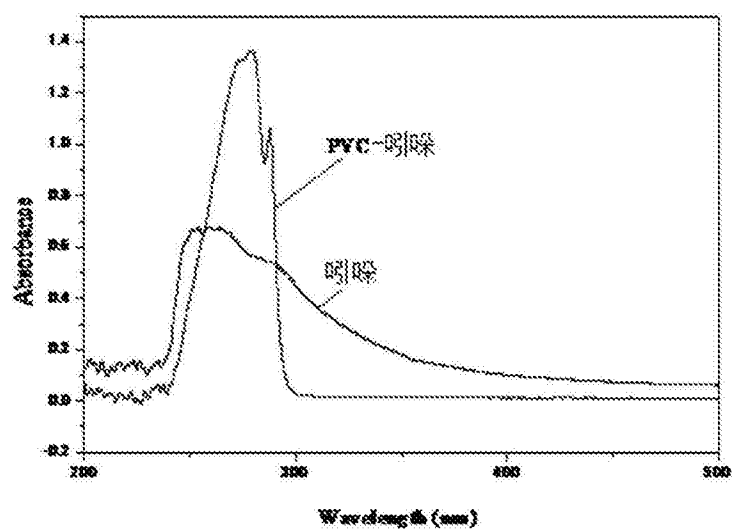


图3

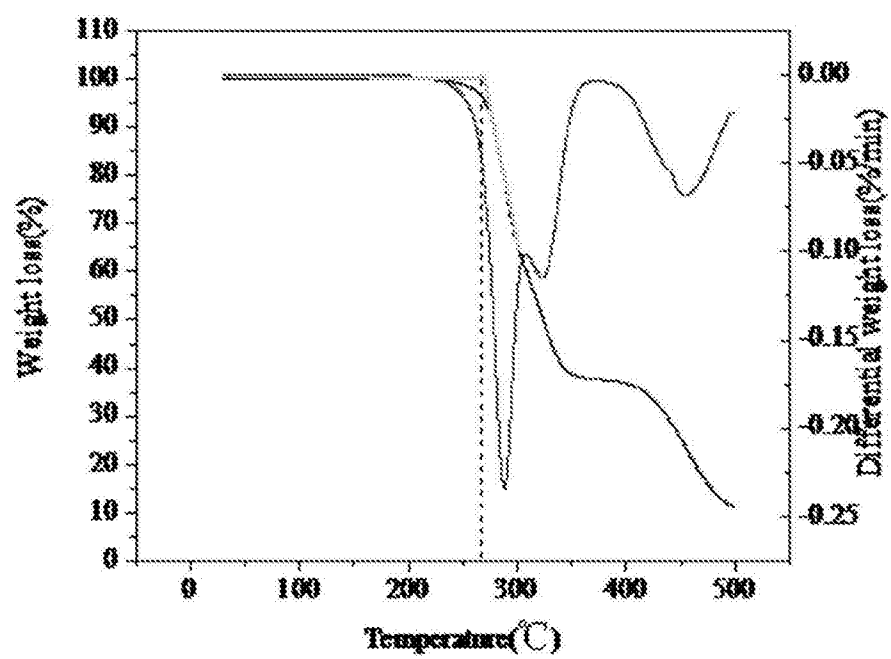


图4

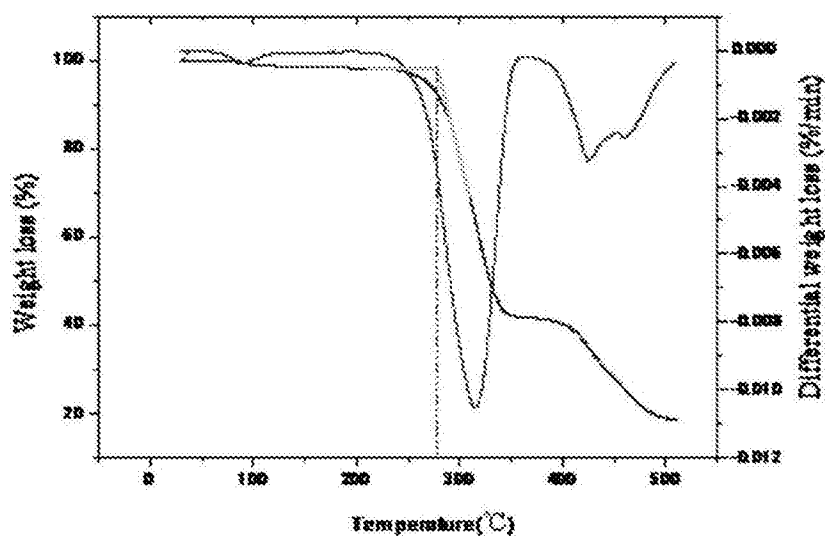


图5

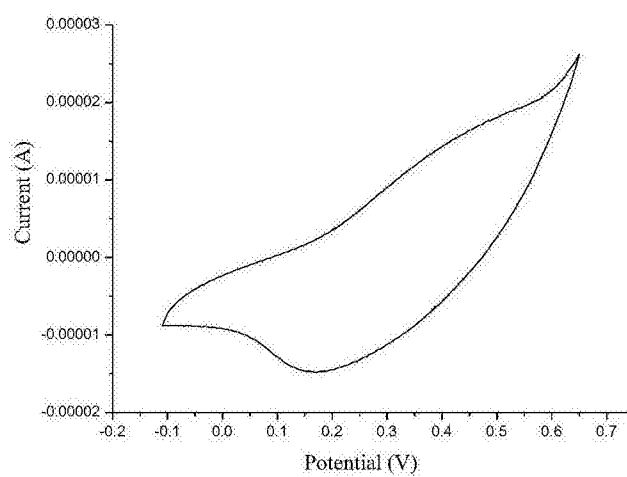


图6

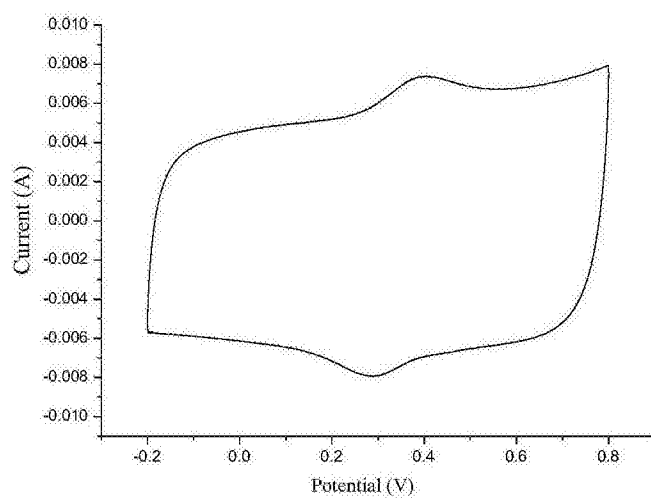


图7

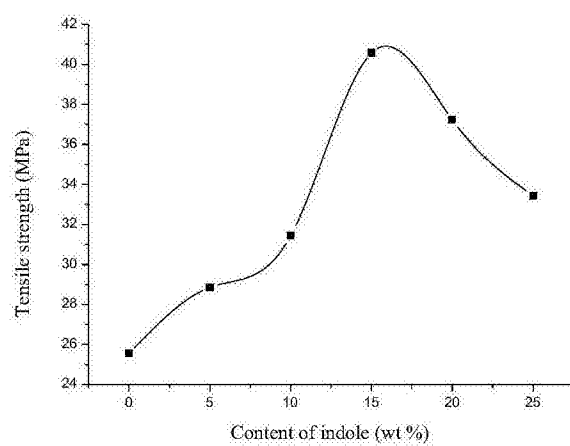


图8

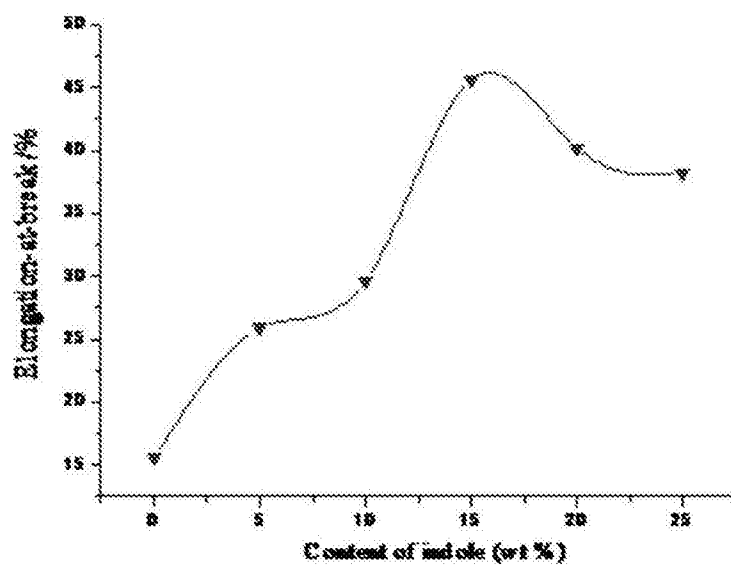


图9

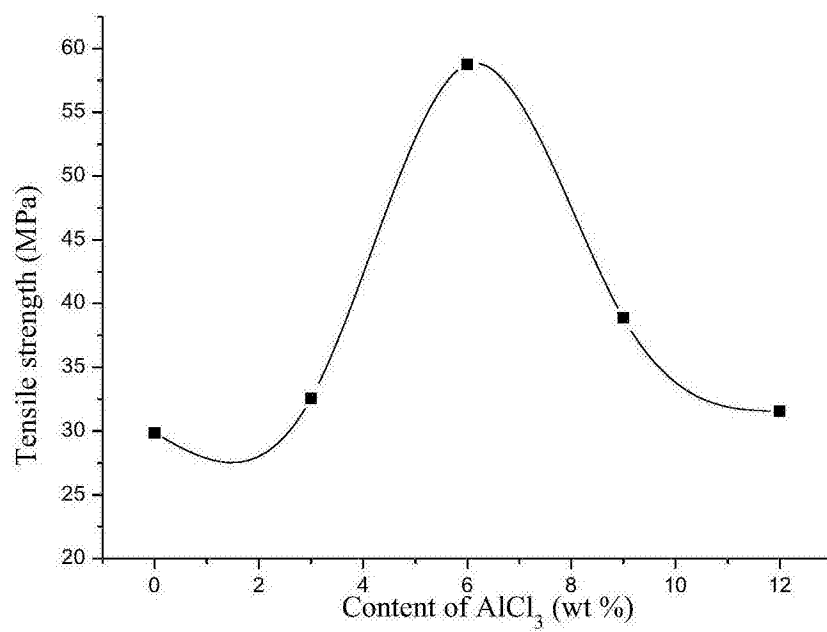


图10

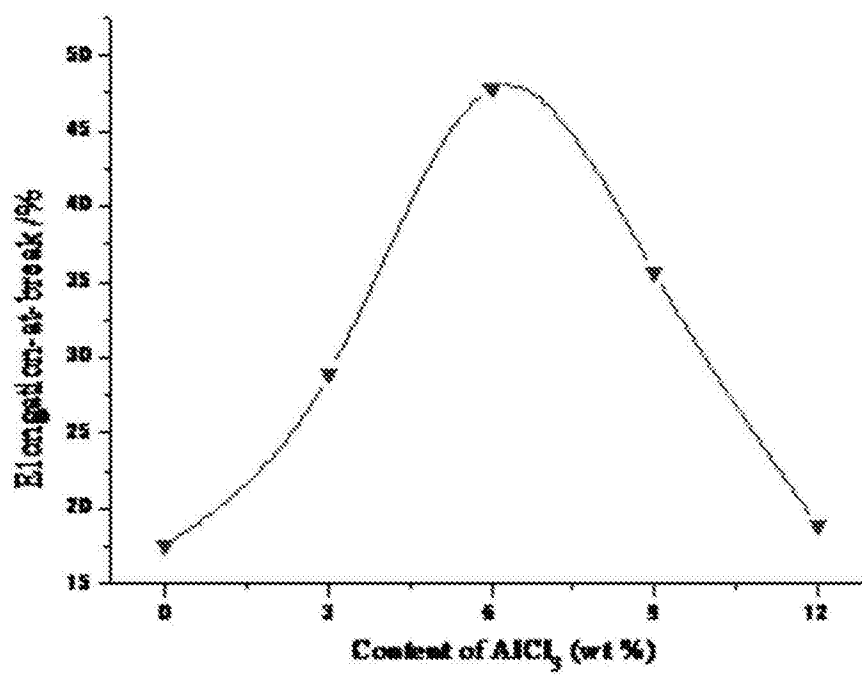


图11

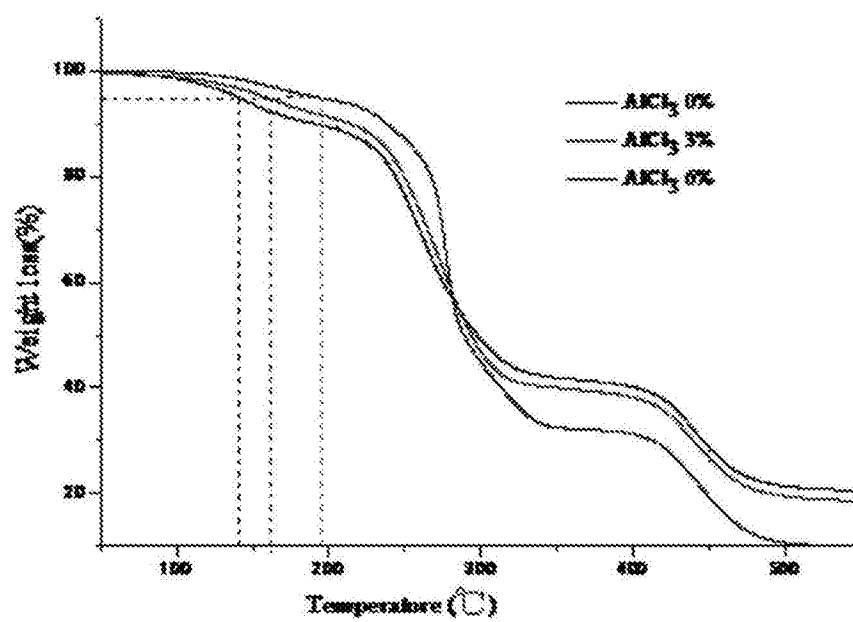


图12

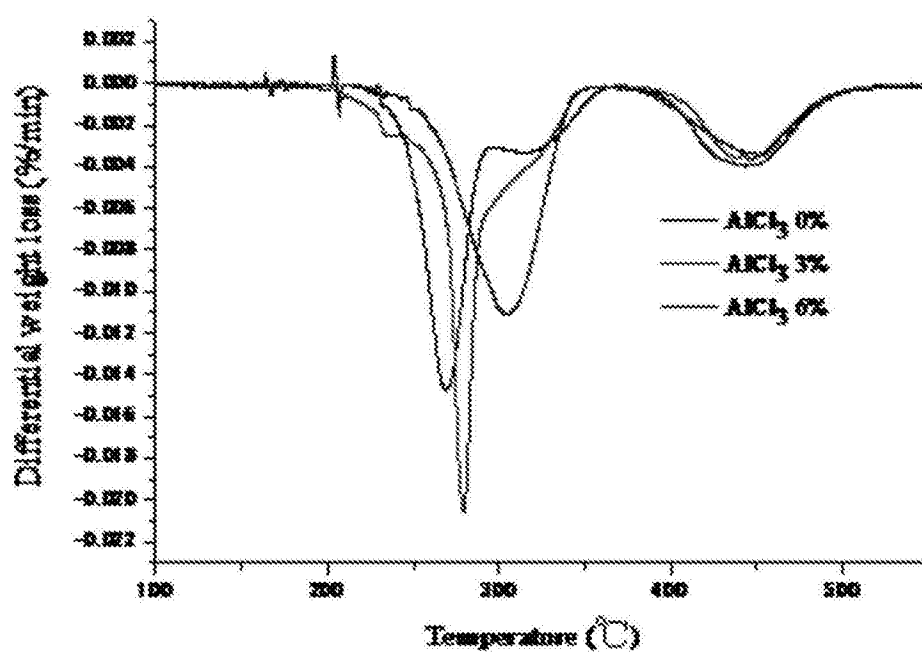


图13