



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109369440 A

(43)申请公布日 2019. 02. 22

(21)申请号 201811493979.5

C08L 27/06(2006.01)

(22)申请日 2018.12.07

C08K 5/20(2006.01)

(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 孙佳莹 康洁 李苗
牛红梅 陈创前 朱雪丹 章结兵
李锦 汪晓芹

(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.

C07C 231/02(2006.01)

C07C 231/12(2006.01)

C07C 233/38(2006.01)

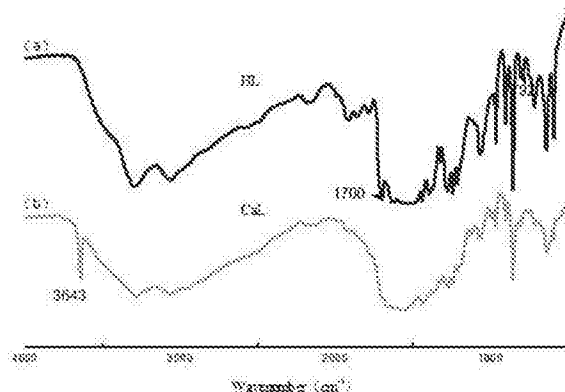
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

乙基双马来酰胺酸及其配合物的制备方法、
修复降解PVC的方法及应用

(57)摘要

本发明涉及乙基双马来酰胺酸及其配合物的制备方法、修复降解PVC的方法及应用,其中乙基双马来酰胺酸的制备过程包括以下步骤1)称取一定量的马来酸酐溶于乙腈中,得到溶液I;2)称取一定量的乙二胺溶于乙腈中,得到溶液II,马来酸酐和乙二胺的物质的量比为(1-3):1;3)将溶液II逐滴加到不断搅拌的溶液I中,充分反应,反应结束后抽滤,洗涤,抽滤得到的产物干燥至恒重,得乙基双马来酰胺酸。本发明解决了降解、老化PVC缺少修复方法的技术问题,本发明为废旧PVC产品的修复提供有效的途径。



1. 一种乙基双马来酰胺酸的制备方法,其特征在于包括以下步骤:
 - 1) 称取一定量的马来酸酐溶于乙腈中,得到溶液I;
 - 2) 称取一定量的乙二胺溶于乙腈中,得到溶液II,马来酸酐和乙二胺的物质的量比为(1-3):1;
 - 3) 将溶液II逐滴加到不断搅拌的溶液I中,充分反应,反应结束后抽滤,洗涤,抽滤得到的产物干燥至恒重,得乙基双马来酰胺酸。
2. 根据权利要求1所述的乙基双马来酰胺酸的制备方法,其特征在于:步骤2)中马来酸酐和乙二胺的物质的量比为2:1。
3. 一种利用乙基双马来酰胺酸修复降解PVC的方法,其特征在于:
 - 1) 向已经降解的PVC加入修复剂乙基双马来酰胺酸;其中乙基双马来酰胺酸占降解PVC质量的2%-10%;
 - 2) 混炼,得到修复的PVC。
4. 根据权利要求3所述的乙基双马来酰胺酸修复降解PVC的方法,其特征在于:步骤2)具体为设置双辊混炼机温度130℃-135℃,混炼时间10min-15min。
5. 根据权利要求3所述的乙基双马来酰胺酸修复降解PVC的方法,其特征在于:修复剂乙基双马来酰胺酸是降解PVC质量的百分之四。
6. 乙基双马来酰胺酸修复降解PVC的应用。
7. 一种乙基双马来酰胺酸钙的制备方法,其特征在于包括以下步骤:
 - 1) 制备乙基双马来酰胺酸:
 - 1.1) 称取一定量的马来酸酐溶于乙腈中,得到溶液I;
 - 1.2) 称取乙二胺溶于乙腈中,得到溶液II;马来酸酐和乙二胺以物质的量比为2:1;
 - 1.3) 将溶液I逐滴加到不断搅拌的溶液II中,充分反应,反应结束后抽滤,洗涤,抽滤得到的产物干燥至恒重,得乙基双马来酰胺酸(H₂L);
 - 2) 制备乙基双马来酰胺酸钙:
按乙基双马来酰胺酸和Ca(OH)₂的物质的量比为1:1称取一定量的Ca(OH)₂,混合研磨至少30分钟,得到乙基双马来酰胺酸钙。
8. 一种利用乙基双马来酰胺酸钙修复降解PVC的方法,其特征在于包括以下步骤:
 - 1) 向已经降解的PVC加入修复剂乙基双马来酰胺酸钙;其中乙基双马来酰胺酸钙占降解PVC质量的2%-10%;
 - 2) 混炼,得到修复的PVC,设置双辊混炼机温度130℃-135℃,混炼时间10min-15min。
9. 根据权利要求8所述的利用乙基双马来酰胺酸钙修复降解PVC的方法,其特征在于:修复剂乙基双马来酰胺酸钙是降解PVC质量的百分之四。
10. 乙基双马来酰胺酸钙修复降解PVC的应用。

乙基双马来酰胺酸及其配合物的制备方法、修复降解PVC的方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及PVC修复领域,具体涉及一种乙基双马来酰胺酸及其配合物的制备方法、修复降解PVC的方法及应用。

背景技术

[0002] 聚氯乙烯(PVC),以强度高、耐腐蚀和透明性好等诸多优点成为应用广泛的材料。然而在加工过程中的热降解,在使用过程中不可避免地会受到机械应力、压力、受热、化学反应、电磁辐射等影响,使得聚氯乙烯(PVC)材料产生局部损伤和微裂纹,这些微裂纹又会引发宏观裂纹而发生断裂,影响PVC材料的正常使用。

[0003] 现有技术对PVC进行稳定化改性。Zhu D Y等将基于“巯基-烯”和“巯基-环氧”反应的亲核巯基点击化学反应成功引入具有自愈能力的市售PVC,与其他外援型自愈热塑性塑料相比,愈合过程在空气中室温下进行,并且花费更少的时间来达到最大的愈合效果。

[0004] PVC的发展历程已有数百年,但对发生降解PVC的修复确鲜有文章报道。

[0005] 聚合物复合材料自愈合效果的评价可用自修复效率(η)表示,按照公式(1)计算,即修复后试样的力学性能与原始试样的力学性能之比:

$$[0006] \quad \eta = \frac{p^{Healed}}{p^{Virgin}} \times 100\% \quad (1)。$$

发明内容

[0007] 为了解决降解、老化PVC缺少修复方法的技术问题,本发明目的之一是提供一种使热降解的PVC得到修复的修复剂,本发明的目的之二是提供一种修复方法,本发明利用合成的乙基双马来酰胺酸(H₂L)及其配合物(CaL)对降解PVC进行修复,效果明显。

[0008] 本发明的技术解决方案:

[0009] 本发明提供一种乙基双马来酰胺酸的制备方法,其特殊之处在于包括以下步骤:

[0010] 1) 称取一定量的马来酸酐溶于乙腈中,得到溶液I;

[0011] 2) 称取一定量的乙二胺溶于乙腈中,得到溶液II,马来酸酐和乙二胺的物质的量比为(1-3):1;

[0012] 3) 将溶液II逐滴加到不断搅拌的溶液I中,充分反应,反应结束后抽滤,洗涤,抽滤得到的产物干燥至恒重,得乙基双马来酰胺酸。

[0013] 进一步的:步骤2)中马来酸酐和乙二胺的物质的量比为2:1。

[0014] 本发明提供一种利用乙基双马来酰胺酸修复降解PVC的方法,其特殊之处在于:

[0015] 1) 向已经降解的PVC加入修复剂乙基双马来酰胺酸;其中乙基双马来酰胺酸占降解PVC质量的2%-10%;

[0016] 2) 混炼,得到修复的PVC。

[0017] 进一步的,步骤2)具体为设置双辊混炼机温度130℃-135℃,混炼时间10min-

15min。前辊筒温度要高于后辊,防止沾辊。

[0018] 进一步的,修复剂乙基双马来酰胺酸是降解PVC质量的百分之四。

[0019] 本发明提供一种乙基双马来酰胺酸修复降解PVC的应用

[0020] 本发明提供一种乙基双马来酰胺酸钙的制备方法,其特殊之处在于包括以下步骤:

[0021] 1) 制备乙基双马来酰胺酸:

[0022] 1.1) 称取一定量的马来酸酐溶于乙腈中,得到溶液I;

[0023] 1.2) 称取乙二胺溶于乙腈中,得到溶液II;马来酸酐和乙二胺以物质的量比为2:1;

[0024] 1.3) 将溶液I逐滴加到不断搅拌的溶液II中,充分反应,反应结束后抽滤,洗涤,抽滤得到的产物干燥至恒重,得乙基双马来酰胺酸(H_2L);

[0025] 2) 制备乙基双马来酰胺酸钙:

[0026] 按乙基双马来酰胺酸和 $Ca(OH)_2$ 的物质的量比为1:1称取一定量的 $Ca(OH)_2$,混合研磨至少30分钟,得到乙基双马来酰胺酸钙。

[0027] 本发明提供一种利用乙基双马来酰胺酸钙修复降解PVC的方法,其特殊之处在于包括以下步骤:

[0028] 1) 向已经降解的PVC加入修复剂乙基双马来酰胺酸钙;其中乙基双马来酰胺酸钙占降解PVC质量的2%-10%;

[0029] 2) 混炼,得到修复的PVC,设置双辊混炼机温度 $130^{\circ}C-135^{\circ}C$,混炼时间10min-15min。

[0030] 进一步的,修复剂乙基双马来酰胺酸钙是降解PVC质量的百分之四。

[0031] 本发明提供一种乙基双马来酰胺酸钙修复降解PVC的应用。

[0032] 本发明所具有的有益效果:

[0033] 1、本发明以溶剂法和固相共研磨成功合成了乙基双马来酰胺酸(H_2L)及其配合物(CaL),合成过程简单,不需要调价催化剂,对环境绿色友好。

[0034] 2、本发明分别将 H_2L 及其配合物(CaL)与降解PVC发生Diels-Alder反应实现对降解PVC力学性能的修复,该反应不需要添加催化剂,反应条件温和,当 H_2L 质量分数为4%时,拉伸强度和断裂伸长修复率分别达到了109.8%和150.3%,修复效果明显。

[0035] 3、乙基双马来酰胺酸对降解PVC进行修复,其修复机理利用Diels-Alder反应来实现,该反应的实质是双烯体与亲双烯体反应生成环己烯,利用点击化学的方法使PVC热降解产生的共轭双烯与合成 H_2L 中的亲双烯体发生D-A反应实现修复。

[0036] 4、本发明为废旧PVC产品的修复提供有效的途径。

附图说明

[0037] 图1实施例1和实施例2的傅立叶变换红外光谱图;

[0038] 图2为降解PVC和经 H_2L 修复后的PVC的红外光谱图。

具体实施方式

[0039] 实施例1:称取9g马来酸酐溶于乙腈,得到溶液I;再以马来酸酐和乙二胺以物质的

量比为2:1的比例,称取乙二胺溶于乙腈中,得到溶液II;将溶液II逐滴加到不断搅拌的溶液I中,充分反应,反应结束后抽滤,去离子水洗涤3次,抽滤得到的产物干燥至恒重,得乙基双马来酰胺酸(H₂L)。

[0040] 通过元素分析仪对实施例1产物中C、H、N元素的含量进行测定,结果如表1所示。合成的乙基双马来酰胺酸为白色粉末,难溶于乙醇、丙酮等溶剂,易溶于N,N-二甲基甲酰胺,分子式C₁₀H₁₂O₆N₂,相对分子质量为256.22,熔点为194±1℃。

[0041] 表1实施例1产物的元素含量表

	Elements	C	H	N	O
[0042]	Theoretical value(%)	46.88	4.72	10.93	37.47
	Actual value(%)	47.20	4.55	10.94	37.31

[0043] 实施例2:称取9g马来酸酐溶于乙腈,得到溶液I;再以马来酸酐和乙二胺以物质的量比为2:1的比例,称取乙二胺溶于乙腈中,得到溶液II;适宜温度下,将溶液II逐滴加到不断搅拌的溶液I中,充分反应,反应结束后抽滤,去离子水洗涤3次,抽滤得到的产物干燥至恒重,得乙基双马来酰胺酸(H₂L)。

[0044] 按照乙基双马来酰胺酸和Ca(OH)₂的物质的量比为1:1,称取Ca(OH)₂和乙基双马来酰胺酸,混合研磨30min,得到乙基双马来酰胺酸钙(CaL)。

[0045] 实施例1、2的产品分别制成KBr压片,在4000cm⁻¹~400cm⁻¹的范围内,应用美国Nicolet公司170SXFT-IR型傅立叶变换红外光谱仪测定。结果如图1所示。

[0046] 实施例3:称取50g在200℃恒温油浴下降解90min的PVC,然后加入2g实施例1制备的乙基双马来酰胺酸,将充分搅拌均匀的PVC样品放入双辊混炼机混炼成型,设置前辊筒温度为135℃,后辊筒的温度为132℃,注前辊筒温度要高于后辊,防止沾辊,辊距设定从1开始奇数增加到5,混炼时间15min。

[0047] 将降解后的PVC和实施例3的产品分别制成KBr压片,在4000cm⁻¹~400cm⁻¹的范围内,应用美国Nicolet公司170SXFT-IR型傅立叶变换红外光谱仪测定,结果如图2所示。

[0048] 由图谱图2可以看出2976cm⁻¹、2903cm⁻¹为PVC降解过后脂肪基团的-CH₂对称伸缩振动吸收峰和反对称伸缩振动吸收峰。谱图(a)中1640cm⁻¹处出现了降解产生的共轭C=C双键的伸缩振动峰,以及一些杂乱的芳烃吸收峰。谱图(b)中,降解PVC经H₂L修复后,可以看到1700cm⁻¹出现了H₂L的C=O伸缩振动峰,1567cm⁻¹和1494cm⁻¹分别出现了H₂L的C-N键和N-H键的特征吸收峰在1776cm⁻¹处出现Diels-Alder反应产物的特征吸收峰,表明Diels-Alder键被成功引入到降解PVC链中,这与Scheme 1的反应机理是一致的。

[0049] 实施例4:称取50g在200℃恒温油浴下降解90min的PVC,然后加入2g实施例2制备的乙基双马来酰胺酸钙,将充分搅拌均匀的PVC样品放入双辊混炼机混炼成型,设置前辊筒温度为135℃,后辊筒的温度为132℃,注前辊筒温度要高于后辊,防止沾辊,辊距设定从1开始奇数增加到5,混炼时间15min。

[0050] 对比试验:

[0051] 将纯的PVC、降解90min的PVC、实施例3修复的PVC、实施例4修复的PVC进行测试,室温27℃,相对湿度为38%RH的条件下,按照ASTMD3039/D3039-00混炼成型,室温下放置24h后进行拉伸性能测试,拉伸速度为20mm/min,力学性能测试每组至少测定五根样条,以保证

准确性,同时取测试结果的平均值作为材料的实际性能。实验结果如表2所示:

[0052] 表2为四种材料力学性能测试结果列表

Samples (Include DOP)	Pure PVC	Pyrolysis PVC	Pyrolysis PVC+H ₂ L	Pyrolysis PVC+CaL
Tensile strength, f /MPa	23.54	25.58	25.52	23.12
Elongation at break, E %	73.88	67.17	72.54	69.34
Healing efficiency of f /%	~	~	108.4	98.2
Healing efficiency of E /%	~	~	98.2	93.8

[0054] 实施例5-8

[0055] 称取50g在200℃恒温油浴下降解90min的PVC,然后分别加入质量分数为2%、6%、8%、10%实施例1制备的乙基双马来酰胺酸混炼成型,混炼参数与实施例3相同。

[0056] 测试实施例5-8修复PVC的力学性能。结果如表3所示。

[0057] 表3添加增塑剂DOP的对比试验

[0058]

Samples	Pyrolysis PVC+2% H_2L	Pyrolysis PVC+4% H_2L	Pyrolysis PVC+6% H_2L	Pyrolysis PVC+8% H_2L	Pyrolysis PVC+10% H_2L
Tensile strength, f /MPa	21.98	25.52	20.1	19.72	19.16
Elongation at break, E %	60.15	72.54	63.52	67.79	66.12

[0059] 实施例4-8在混炼时,增加了增塑剂DOP。修复剂含量对于降解PVC力学性能修复效率有重要影响,表3表明在修复剂添加质量分数为4%左右时,拉伸强度和断裂伸长率的修复率达到峰值。

[0060] 实施例9:DOP作为增塑剂加入,抑制了拉伸强度和断裂伸长率变化程度,经多次实验证明并不影响反应规律的实现。为了进一步证明修复效果,不添加DOP,修复剂 H_2L 的质量分数为4%,试验结果如表4所示,纯PVC拉伸强度为44.72MPa,降解后拉伸强度变化不大,为41.8MPa;降解PVC加入质量分数4%的 H_2L 后拉伸强度达到49.1MPa,修复率为109.8%。纯PVC的断裂伸长率为29.59%,降解后由于共轭多烯的生成,塑性减小,断裂伸长率为21.21%,经 H_2L 修复后达到44.48%,修复率为150.3%,几乎是纯PVC的两倍。

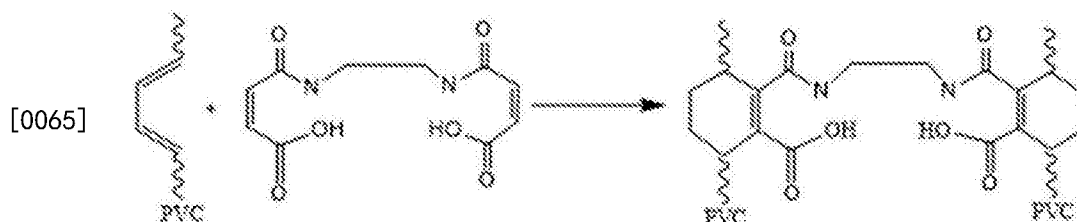
[0061] 表4未添加增塑剂DOP的对比试验

[0062]

Samples	Pure PVC	Pyrolysis PVC	Pyrolysis PVC+4 % H_2L
Tensile strength, f /MPa	44.72	41.8	49.1
Elongation at break, E %	29.59	20.21	44.48
Healing efficiency of f /%	~	~	109.8
Healing efficiency of E /%	~	~	150.3

[0063] 反应机理：

[0064] 对比降解前后的PVC样品,发现降解产生共轭双键,拉伸强度增加,脆性增加,断裂伸长率明显降低;对比H₂L修复前后的PVC样品的力学性能,表明乙基双马来酰胺酸作为修复剂可以提高PVC的热稳定性和抗初期着色性,一定程度上增强了降解PVC的拉伸强度,断裂伸长率24h后可以修复到原有水平;对比经CaL修复前后的PVC样品的力学性能,CaL对降解PVC样品力学性能也有一定的修复能力。H₂L对降解PVC的修复反应机制如下所示：



[0066] 降解PVC含有的共轭二烯烃结构与乙基双马来酰胺酸中的亲双烯体发生D-A反应,生成环状稳定结构,阻隔共轭链,提高了材料的稳定性,使PVC的力学性能得以修复。表明乙基双马来酰胺酸既可以作为PVC的热稳定剂也可以作为降解PVC的修复剂。

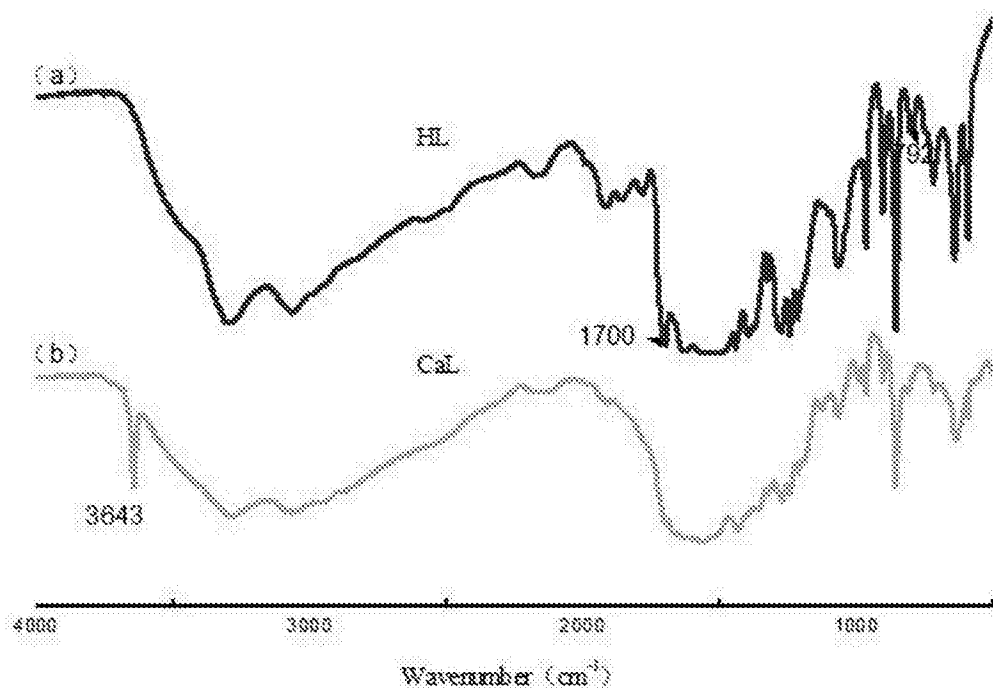


图1

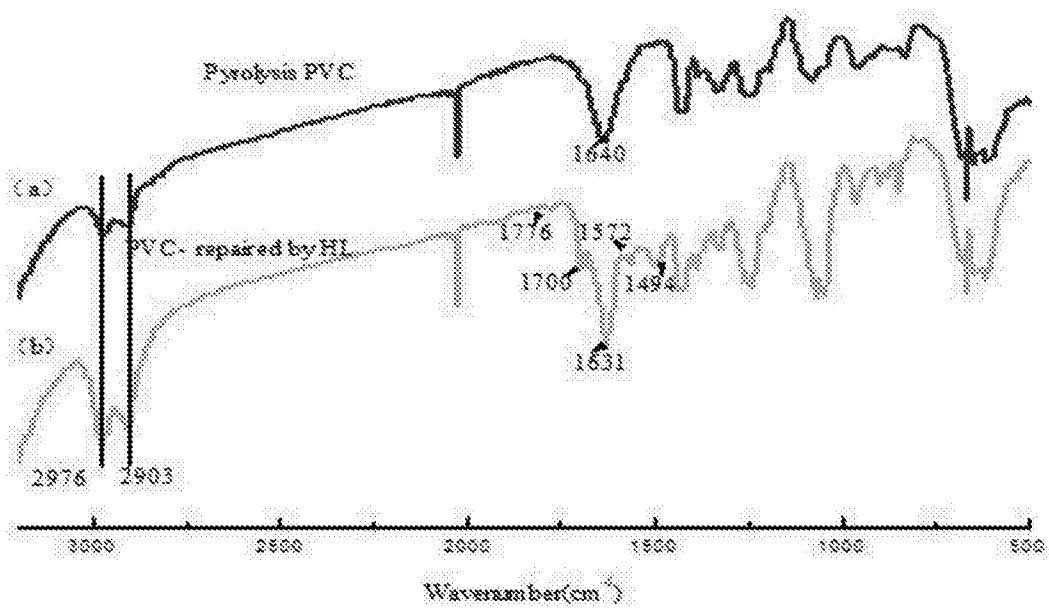


图2