



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107936294 A

(43)申请公布日 2018.04.20

(21)申请号 201711180828.X

C08K 3/22(2006.01)

(22)申请日 2017.11.23

C08L 27/06(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 吴勇鑫 梁耀东 李苗  
康洁 李锦 牛红梅 汪晓芹  
闫兰英 陈创前 章结兵 朱雪丹  
曹兴龙 王晓玢

(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.

C08K 9/10(2006.01)

C08K 9/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页 附图11页

(54)发明名称

一种N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物

(57)摘要

本发明涉及一种N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物,其中复合物的制备方法为:N-十六烷基马来酰胺酸湿法修饰水镁石,得到N-十六烷基马来酰胺酸-水镁石复合物,后引入La<sup>3+</sup>离子进行配位沉积反应,得到N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物。本发明为了解决现有的水滑石类PVC热稳定剂生产过程中消耗大量的碱类,影响环境的技术问题。本发明以N-十六烷基马来酰胺酸为修饰剂成功实现了水镁石表面亲水性向疏水性的转变,成功制备HL-水镁石复合物。后引入镧离子,得到粒径更小,分布更均匀的HL-La(III)-水镁石复合物。

1. N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物的制备方法,其特征在于:N-十六烷基马来酰胺酸湿法修饰水镁石,得到N-十六烷基马来酰胺酸-水镁石复合物,后引入 $\text{La}^{3+}$ 离子进行配位沉积反应,得到N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物。

2. 根据权利要求1所述的N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物的制备方法,其特征在于具体包括以下步骤:

1) 制备N-十六烷基马来酰胺酸;

2) 制备N-十六烷基马来酰胺酸-水镁石复合物:

2.1) 取一定量的水镁石,取一定量的N-十六烷基马来酰胺酸,其中N-十六烷基马来酰胺酸的质量为水镁石质量的1%-6%;

2.2) 将N-十六烷基马来酰胺酸加热溶于乙醇中,得到N-十六烷基马来酰胺酸的乙醇溶液;将水镁石加入水中并通过震荡分散形成浆液;

2.3) 将N-十六烷基马来酰胺酸的乙醇溶液加入到水镁石浆液中,加热到 $40^{\circ}\text{C}$ - $90^{\circ}\text{C}$ ,并搅拌反应5min-120min,后抽滤,干燥,制成粉末得到N-十六烷基马来酰胺酸-水镁石复合物;

3) 制备N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物:

按照N-十六烷基马来酰胺酸和镧离子以(1-3):1的摩尔比,将N-十六烷基马来酰胺酸-水镁石复合物加入到硝酸镧水溶液中,加热搅拌反应,后抽滤、干燥,研成粉末即得到N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物。

3. 根据权利要求1所述的N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物的制备方法,其特征在于:制备N-十六烷基马来酰胺酸具体为:

各自称取化学计量比的十六胺和马来酸酐分别溶于乙酸乙酯中,常温下,将十六胺的乙酸乙酯溶液逐滴加入到马来酸酐溶液中,机械搅拌反应,后抽滤、真空干燥,研成粉末即为N-十六烷基马来酰胺酸。

4. 根据权利要求1所述的N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物的制备方法,其特征在于:

步骤2)中N-十六烷基马来酰胺酸的质量为水镁石质量的4%;

加热到 $70^{\circ}\text{C}$ - $80^{\circ}\text{C}$ ,并搅拌反应30min。

5. 根据权利要求4所述的N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物的制备方法,其特征在于:

步骤3中)N-十六烷基马来酰胺酸和镧离子的摩尔比以2:1。

6. 权利要求1-4之任一制备方法所得到的N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物作为PVC热稳定剂的应用。

7. N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物作为PVC热稳定剂的应用,其中N-十六烷基马来酰胺酸的质量是水镁石质量的4%,N-十六烷基马来酰胺酸与镧离子的物质的量之比为2:1。

8. N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物,其特征在于:由内到外依次包括内核、内层及外层,所述内核为水镁石,所述内层为镧离子,所述外层为N-十六烷基马来酰胺酸;

其中N-十六烷基马来酰胺酸湿法修饰水镁石,N-十六烷基马来酰胺酸的质量是水镁石

质量的1%-6%，N-十六烷基马来酰胺酸与镧离子的物质的量之比为(1-3):1。

9. 根据权利要求8所述的N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物,其特征在于:N-十六烷基马来酰胺酸的质量是水镁石质量的4%,N-十六烷基马来酰胺酸与镧离子的无质量之比为2:1。

10. 一种PVC制品,其特征包括以下组份:

基体树脂 PVC      100 份

润滑剂              0.5 份

增塑剂              10 份

稳定剂              5~25 份

其中稳定剂为通过权利要求1-4之任一方法制备得到,稳定剂为权利要求8或9所述的N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物。

## 一种N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物

### 技术领域

[0001] 本发明属于多元复合物领域,具体涉及一种一种N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物、及其应用与制备。

### 背景技术

[0002] PVC树脂具有众多优良的力学性能并且应用广泛,而热稳定剂在PVC 的加工助剂中扮演重要的角色,PVC材料的发展伴随着热稳定剂的发展,所以开发一种具有无毒、高效、低成本的热稳定剂具有较高的应用价值。早期的铅盐类因为毒性被市场淘汰,目前市面上主要以金属皂类热稳定剂为主,有机锡因为异味大成本高受到一定的限制,而目前新型热稳定剂主要以稀土类及水滑石类为主,水滑石对PVC的热稳定性作用明显,静态热稳定时间可达1小时多,但大部分水滑石以人工制备为主,生产过程消耗大量碱液,对环境保护有一定的影响。而自然界中水镁石的结构与水滑石类似,都属于一种层状氢氧化物,并且水镁石中 $Mg(OH)_2$ 含量高,能够大量吸收HCl 气体,其独特的层状结构所可以阻隔空气扩散和热量传递,应该对PVC具有良好热稳定作用。但水镁石应用于PVC热稳定剂的研究报道较少;稀土类热稳定剂因为能够配位PVC中的活性氯有着较好的抗初期着色能力,但目前稀土价格较为昂贵。所以从低成本、高效热稳定剂的理念出发,将水镁石作为主体稳定剂,稀土化合物为副稳定剂,将两者有效结合,得到新型复合热稳定剂,具有重要的理论意义和应用价值。

### 发明内容

[0003] 为了解决现有的水滑石类PVC热稳定剂生产过程中消耗大量的碱类,影响环境的技术问题,本发明的目的之一提供一种N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物,本发明的目的之二提供一种N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物的制备方法,本发明的目的之三提供N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物作为PVC热稳定剂的应用,本发明的目的之四提供一种PVC制品。

[0004] 本发明的技术解决方案:

[0005] N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物的制备方法,其特殊之处在于:

[0006] N-十六烷基马来酰胺酸湿法修饰水镁石,得到N-十六烷基马来酰胺酸-水镁石复合物,后引入 $La^{3+}$ 离子进行配位沉积反应,得到N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物。

[0007] 制备N-十六烷基马来酰胺酸其特征在于具体包括以下步骤:

[0008] 1) 制备N-十六烷基马来酰胺酸;

[0009] 2) 制备N-十六烷基马来酰胺酸-水镁石复合物:

[0010] 2.1) 取一定量的水镁石,取一定量的N-十六烷基马来酰胺酸,其中N-十六烷基马来酰胺酸的质量为水镁石质量的1%-6%;

[0011] 2.2) 将N-十六烷基马来酰胺酸加热溶于乙醇中,得到N-十六烷基马来酰胺酸的

乙醇溶液;将水镁石加入水中并通过震荡分散形成浆液;

[0012] 2.3) 将N-十六烷基马来酰胺酸的乙醇溶液加入到水镁石浆液中,加热到40℃-90℃,并搅拌反应5min-120min,后抽滤,干燥,制成粉末得到N-十六烷基马来酰胺酸-水镁石复合物;

[0013] 3) 制备N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物:

[0014] 按照N-十六烷基马来酰胺酸和镧离子以(1-3):1的摩尔比,将N-十六烷基马来酰胺酸-水镁石复合物加入到硝酸镧水溶液中,加热搅拌反应,后抽滤、干燥,研成粉末即得到N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物。

[0015] 制备N-十六烷基马来酰胺酸具体为:

[0016] 各自称取化学计量比的十六胺和马来酸酐分别溶于乙酸乙酯中,常温下,将十六胺的乙酸乙酯溶液逐滴加入到马来酸酐溶液中,机械搅拌反应,后抽滤、真空干燥,研成粉末即为N-十六烷基马来酰胺酸。

[0017] 步骤2)中N-十六烷基马来酰胺酸的质量为水镁石质量的4%;

[0018] 加热到70℃-80℃,并搅拌反应30min。

[0019] 步骤3中)N-十六烷基马来酰胺酸和镧离子的摩尔比以2:1。

[0020] N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物作为PVC热稳定剂的应用。

[0021] N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物作为PVC热稳定剂的应用,其中N-十六烷基马来酰胺酸的质量是水镁石质量的4%,N-十六烷基马来酰胺酸与镧离子的物质的量之比为2:1。

[0022] N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物,由内到外依次包括内核、内层及外层,所述内核为水镁石,所述内层为镧离子,所述外层为N-十六烷基马来酰胺酸;

[0023] 其中N-十六烷基马来酰胺酸湿法修饰水镁石,N-十六烷基马来酰胺酸的质量是水镁石质量的1%-6%,N-十六烷基马来酰胺酸与镧离子的物质的量之比为(1-3):1。

[0024] N-十六烷基马来酰胺酸的质量是水镁石质量的4%,N-十六烷基马来酰胺酸与镧离子的无质量之比为2:1。

[0025] 一种PVC制品,其特征在于:包括以下组份:

基体树脂 PVC 100 份

[0026]

润滑剂 0.5 份

增塑剂 10 份

[0027]

稳定剂 5~25 份

[0028] 其中稳定剂为通过权利要求1-4之任一方法制备得到,稳定剂为权利要求8或9所述的N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物。

[0029] 本发明所具有的优点:

[0030] 1、本发明以N-十六烷基马来酰胺酸为修饰剂成功实现了水镁石表面亲水性向疏水性的转变,成功制备HL-水镁石复合物。后引入镧离子,成功实现La<sup>3+</sup>离子以配位的方式与软团聚颗粒Mg(OH)<sub>2</sub>的反应,剥离大颗粒团聚体,产生新的极性表面,使La<sup>3+</sup>离子与HL协同反应,阻止了再次团聚。得到粒径更小,分布更均匀的HL-La(III)-水镁石复合物。

[0031] 2、本发明制备的HL-水镁石复合物和HL-La(III)-水镁石复合物可以实现PVC复合材料力学性能的提高,在优化条件下,拉伸强度可以达到 39.7MPa,断裂伸长率可以达到44.3%。

[0032] 3、本发明提供了一种无机粉体修饰方法,以N-十六烷基马来酰胺酸为 包覆修饰剂、La<sup>3+</sup>离子二次剥离修饰,制得具有表面疏水、粒径大小分布均匀的HL-水镁石和HL-La(III)-水镁石复合物粉体,从而增强与PVC的相容性。

[0033] 4、本发明制备的HL-水镁石和HL-La(III)-水镁石复合物粉体对PVC有良好的热稳定作用,同时能够提高材料的力学性能。

[0034] 5、本发明制备的HL-La(III)-水镁石复合物为一种球体结构,粒径均匀,由内到外依次包括内核、内层及外层,内核为水镁石,内层为镧离子,外层为N-十六烷基马来酰胺酸;首先将N-十六烷基马来酰胺酸湿法修饰水镁石,降低水镁石的表面能,防止其团聚,通过引入La<sup>3+</sup>离子,一方面在表面的弱极性位附着一层镧化合物,同时部分La<sup>3+</sup>离子能够与表面的酰胺酸配位,将酰胺酸“锚”在水镁石表面,增强酰胺酸的稳定性和水镁石的界面结合力,同时La<sup>3+</sup>离子的引入能够从层间薄弱区域,与层间OH配位,刻蚀水镁石,使得团聚在大颗粒表面的小颗粒物质分离,解聚、剥层水镁石,产生新的表面会与体系中的酰胺酸继续反应,使得水镁石的平均粒径变小,同时粒径分布更加均匀。这对水镁石在PVC共混材料中的均匀分布,对材料的增强增韧起到积极作用。

## 附图说明

[0035] 图1为本发明HL-La(III)-水镁石复合物的制备工艺流程图;

[0036] 图2为水镁石及修饰水镁石XRD图;

[0037] 图3为修饰水镁石添加镧前后的红外光谱图;

[0038] 图4为水镁石粒径分布图;

[0039] 图5为酰胺酸/镧(III)/水镁石粒径分布图;

[0040] 图6为水镁石(a)(c)及HL/La(III)/水镁石(b)(d) SEM图;

[0041] 图7为HL-La(III)-水镁石的EDS图谱;

[0042] 图8为不同La<sup>3+</sup>添加量的HL-La(III)-水镁石对PVC的静态热稳定时间;

[0043] 图9为不同HL配入量制得HL-La(III)-水镁石对PVC的静态热稳定时间;

[0044] 图10为氮气气氛下不同样品的TG/DTG-DSC图;

[0045] 图11为空气气氛下不同样品的TG/DTG-DSC图;

[0046] 图12为水镁石与修饰水镁石/PVC复合材料的SEM照片;

[0047] 图13为HL-La(III)-水镁石/PVC复合材料TG-DTG-DSC图。

## 具体实施方式

[0048] 实施例1:制备N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物,按照如图1所示的流程进行:

[0049] 1) 制备N-十六烷基马来酰胺酸;

[0050] 2) 制备N-十六烷基马来酰胺酸-水镁石复合物:

[0051] 2.1) 取一定量的水镁石100g,取1g的N-十六烷基马来酰胺酸;

[0052] 2.2) 将N-十六烷基马来酰胺酸加热溶于乙醇中,得到N-十六烷基马来酰胺酸的乙醇溶液;将水镁石加入水中并通过震荡分散形成浆液;

[0053] 2.3) 将N-十六烷基马来酰胺酸的乙醇溶液加入到水镁石浆液中,加热到70℃,并搅拌反应1h,后抽滤,干燥,制成粉末得到N-十六烷基马来酰胺酸-水镁石复合物;

[0054] 3) 制备N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物:按照N-十六烷基马来酰胺酸和镧离子以2:1的摩尔比,将N-十六烷基马来酰胺酸-水镁石复合物加入到硝酸镧水溶液中,加热搅拌反应,后抽滤、干燥,研成粉末即得到N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物。

[0055] 制备得到的N-十六烷基马来酰胺酸-镧(III)-水镁石复合物的活化率达到92%。

[0056] 实施例2-14:按照步骤与实施例1的步骤相同,主要参数如表1所示。

[0057] 表1为实施例2-8的参数列表

参数 实施例	水镁石/g	N-十六烷基马来酰胺酸/g	反应温度/℃	反应时间/min	N-十六烷基马来酰胺酸和镧离子摩尔比
2	100	1	40	5	1:1
3	100	2	80	90	3:1
4	100	3	70	60	2:1
5	100	4	80	60	1:1
[0058] 6	100	4	70	60	2:1
7	100	6	90	120	3:1
8	100	5	30	87	1:1
9	100	4	70	87	3:1
10	100	4	70	60	3:1
11	100	4	70	60	1:1
12	100	5	70	60	2:1
[0059] 13	100	6	70	60	2:1
14	100	2	70	60	2:1

[0060] 对实施例6制备的复合物及水镁石进行XRD分析,如图2所示,其中HL修饰水镁石为实施例6步骤2的产物。

[0061] 由水镁石XRD谱图分析报告可以看出,原水镁石的晶型结构良好,基线平稳,没有较多的杂质峰出现,且峰型尖锐而对称,说明水镁石中Mg(OH)<sub>2</sub>结晶度很高,晶型完整,通过物象检索,并对比标准卡片#83-0114,其中2θ为18.619°、38.000°、50.820°、58.639°、62.079°、68.221°、72.059°处的峰分别归属于Mg(OH)<sub>2</sub>的(001)、(011)、(012)、(110)、(111)、(103)、(201)衍射晶面,通过对比标准卡片#35-0667,2θ为30.923°、64.439°分别归属于钙锌白云石[CaZn(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]的(104)、(208)衍射晶面,此外还检索到Cu、Al化合物等物质的衍射峰位置,但其峰高较小,峰信号偏弱,说明水镁石中Mg(OH)<sub>2</sub>的含量很高,并含有少量的Ca、Zn、Al等杂质的碳酸盐。

[0062] HL修饰后,水镁石的XRD谱图没有较大的变化,只是可以直观的看出(001)/(011)

衍射晶面的峰强比发生了明显变化,但其他峰型仍然保持尖锐且对称,说明HL的修饰过程并没有对其晶体结构产生影响,只是在其外表面发生了反应。当加入镧离子后,对应晶面间距继续缩小,并实现层状水镁石的解聚,因此其晶面垂直厚度有了略微的减小。

[0063] 对实施例6制备的复合物进行红外光谱分析,如图3所示。

[0064] 图3表明,La<sup>3+</sup>的引入,羧酸的C=O-反对称伸缩振动吸收峰从1618cm<sup>-1</sup>向1616cm<sup>-1</sup>红移了2个波数,说明C=O-以较弱的方式与La<sup>3+</sup>形成了配位,而3411cm<sup>-1</sup>的峰归属于水镁石表面的OH缔合吸收峰,1638cm<sup>-1</sup>属于酰胺中的C=O非对称伸缩振动吸收峰,说明修饰水镁石中的L-有可能与La<sup>3+</sup>形成弱的配位键,导致其向低波数移动。

[0065] 分别取适量样品水镁石以及实施例6制备的HL-La(III)-水镁石,超声作用下分散于水中,超声完毕加入样品槽中,开启循环泵进行粒径测试,测试范围为0.04~2000μm。测试结果如图4、5所示。

[0066] 图4表明,层状水镁石粉体粒径大小分布不均,平均粒径约为3μm左右,90%的颗粒直径约在10μm以下,说明原水镁石表面极性很高,颗粒的团聚现象严重。

[0067] 图5表明,引入La<sup>3+</sup>后,其修饰水镁石的粒径有了较大的变化,平均粒径达到了1.868μm左右,且大直径的颗粒明显减少,90%颗粒直径在5.343μm以下。La<sup>3+</sup>离子的引入可以深入到层间,破坏层间OH间的微弱氢键,产生新的活性表面,也可以替换边界Mg<sup>3+</sup>离子,从外表面到内表面刻蚀水镁石,已到达水镁石颗粒的分离,且产生的新的表面又继续能与体系中多余的HL继续发生配位反应,改变其表面性质,阻止其发生软团聚,从而颗粒的平均尺寸有了明显的下降。

[0068] 在扫描电子显微镜(SEM)下观察,水镁石和实施例6制备的复合物HL-La(III)-水镁石的样品,结果如图6所示。

[0069] 由图6可以看出,原水镁石粒径大小分布不均,颗粒团聚现象严重,出现了大颗粒棒状的团聚体,高倍率下可以观察到水镁石有明显的层状纹络,团聚体表面附着大量小颗粒的水镁石。说明水镁石表面性质极强。

[0070] HL-La(III)-水镁石颗粒整体尺寸变小,大颗粒团聚体明显减少,且部分水镁石表面附着的微小颗粒明显增多。颗粒出现了凹陷、褶皱的轮廓,变得不光滑。同时颗粒仍然保持着明显的界面,且片层结构更加清晰,薄片层颗粒有所增加。说明镧离子的引入一定程度的剥离了大片层的水镁石,使得颗粒的尺寸更加细小、粒径分布更加均匀。

[0071] 对实施例6制备的复合物进行EDS能谱分析,结果如表2所示,能谱图如图7所示。

[0072] 表2 HL-La(III)-水镁石元素含量表

元素	CK	NK	OK	MgK	CaK	CuK	SiK	LaL	总量
[0073] 质量分数/%	2.95	2.36	60.02	31.22	1.17	0.75	0.62	0.90	100.0
原子分数/%	4.46	3.06	67.96	23.27	0.53	0.21	0.40	0.12	100.0

[0074] 通过对比引入La<sup>3+</sup>离子之后修饰水镁石元素分析可以看出,引入La<sup>3+</sup>离子之后体系C、N元素的含量同时降低,说明引入La<sup>3+</sup>离子之后水镁石表面的直链烷基酰胺酸含量降低。

[0075] 实施例15

[0076] 将水镁石、HL-水镁石作为对照组、将实施例6、10、11所制备的HL-La (III)-水镁石分别与PVC共混后,参照国标GB2917-2002进行刚果红试验。具体操作为称取1.5g混合均匀的被测样品,倒入试管中,在样品表面3~5cm 处固定刚果红试纸,放入180℃油浴锅中,记录试纸开始变蓝的时间即为 PVC热稳定时间,结果如图8所示。从图8可以得出,得出实施例8所制 备的HL-La (III)-水镁石对PVC的热稳定性最好。

[0077] 单纯以N-十六烷基马来酰胺酸(HL) 修饰水镁石,减弱了水镁石对PVC 的热稳定作用,尤其是当HL-水镁石添加量超过3%后,其热稳定时间不再 随添加量的增大而延长。当引入La<sup>3+</sup>离子后,热稳定时间在HL-La (III)-水镁 石添加量3%前,没有明显的变化,而添加量到4%以后,对PVC的热稳定 时间延长。对比不同La<sup>3+</sup>离子与HL配比可以发现,物质的量比HL/La=2 时其效果最好。

[0078] 实施例16

[0079] 将水镁石、实施例1、4、6、12-14所制备的HL-La (III)-水镁石分别与 PVC共混后,参照国标GB2917-2002进行刚果红试验。具体操作为称取1.5g 混合均匀的被测样品,倒入试管中,在样品表面3~5cm处固定刚果红试纸, 放入180℃油浴锅中,记录试纸开始变蓝的时间即为PVC热稳定时间,结 果如图9所示。

[0080] 由图9可以看出,原水镁石和修饰水镁石对PVC的静态热稳定时间差 异不大,都随着添加量的增多而逐渐延长,HL的添加量为4%都能达到25min 左右,说明其对PVC的热稳定作用良好。La<sup>3+</sup>离子的引入可以有效的弥补 因为包覆水镁石而导致的吸收HCl的能力减弱,从而使得其前期热稳定性 增强。

[0081] 实施例17

[0082] 将PVC与水镁石、实施例6的HL-La (III)-水镁石以4%质量分数搅拌 混合均匀,测试记录TG、DTG和DSC曲线,分别在N<sub>2</sub>气氛和空气气氛下, 10℃/min从室温升至800℃。图10为N<sub>2</sub>气氛下,其中图10a为PVC;图 10b为水镁石/PVC;图10c为酰胺酸-水镁石/PVC;图10d为酰胺酸-镧(III)- 水镁石/PVC。PVC在N<sub>2</sub>环境下降解存在两个剧烈失重阶段。

[0083] 总体来看,酰胺酸-镧(III)-水镁石/PVC的加入能够有效的提高PVC在 N<sub>2</sub>环境下的初始分解温度,对PVC的热稳定性能有所提高。

[0084] 图11为空气气氛下,其中图11a为PVC;图11b为水镁石/PVC;图11c 为酰胺酸-水镁石/PVC;图11d为酰胺酸-镧(III)-水镁石/PVC。由此可以得出 在空气气氛下,酰胺酸-镧(III)-水镁石能够有效提高PVC的初始降解温度, 增强其热稳定性,提高PVC5%失重温度。

[0085] 实施例18-23

[0086] PVC复合材料的制备:

[0087] (1) 配方

实施例	基体树脂	稳定剂	增塑剂	润滑剂	
	PVC/g		DOP/g	硬脂酸/g	
[0088]	18	100	0	10	0.5
	19	100	5	10	0.5
	20	100	10	10	0.5
	21	100	15	10	0.5
	22	100	20	10	0.5
	23	100	25	10	0.5

[0089] (2) 按照配方定量称取PVC、稳定剂、硬脂酸助剂,加入到行星式球磨机,400r/min转速下,运行1h,使物料充分混合,再置于60℃烘箱干燥12h。

[0090] (3) 加入DOP搅拌均匀,将双滚混炼机温度升至120℃,混炼5min左右,放入标准热压模具,在平板硫化机硫化10min。硫化机层板温度为160℃。热压完毕,用标准磨具刀切成哑铃型样品,冷却备用。

[0091] 实施例24

[0092] 实施例20的其他条件保持不变,稳定剂分别选择:水镁石和实施例6制备的HL-La-水镁石,得到两种不同的PVC复合材料。分别将两种PVC复合材料置于液氮淬断,取淬断面进行喷金处理,采用美国FEI公司的Quanta 600FEG型号扫描电镜观察材料的断面形貌,如图12所示,其中图12a为水镁石/PVC;图12b为HL-水镁石/PVC;图12cd为HL-La(III)-水镁石/PVC。

[0093] 由图12可以看出,水镁石直接加入到PVC材料中,其断面形貌凹凸不平,出现许多褶皱的纹络,水镁石颗粒分散不均匀,且出现了明显的裂缝区域,还存在水镁石裸露在表面的颗粒。HL-La(III)-水镁石在PVC基体中的分散性较高,其断面更加平整。

[0094] 实施例25

[0095] 实施例20中,稳定剂选择HL-La-水镁石,得到复合材料后,对复合材料热降解分析,结果如图13所示。

[0096] 图13表明,HL-La(III)-水镁石/PVC复合材料的热重曲线没有较大的变化,说明在混炼过程中,镧配合物优先起到吸收HCl与配位活性氯等稳定作用,并且加工完后,复合材料具有一定的热稳定性能,这对材料的耐候性有一定的提高。

[0097] 反应机理

[0098] 水镁石因为表面能大,作为高聚物添加助剂使用时容易发生团聚现象,使得颗粒的粒径尺寸增大,且分布不均,在与高聚物复合时,其分散不均的体系会产生较多的缺陷结构进而导致其力学性能下降。N-十六烷基马来酰胺酸作为一种阴离子表面活性剂,亲水基团能够与水镁石表面发生酸碱反应,而长碳链基团朝外,使得水镁石的表面能降低,表面性质变为疏水性,水镁石颗粒之间的相互作用减弱,有效的防止团聚现象。

[0099] 稀土元素由于外电子层结构的特殊性,其化合物具有多种奇特的性能,因而在高分子材料合成、加工及功能化方面均具有独特而显著的特性。稀土离子作为一种硬酸,其外电子层有大量的空轨道,易与属于硬碱的配位原子F、O、N等配位,且La(OH)<sub>3</sub>的K<sub>sp</sub>常数比Mg(OH)<sub>2</sub>小得多,所以利用稀土离子的这种特性去渗入水镁石层间,破坏层间氢键作用

力,产生新表面,再与体系酰胺酸反应,阻止其团聚,从而有效的剥离大团聚体颗粒,可使颗粒尺寸进一步细小化,均匀化。

[0100] 首先将N-十六烷基马来酰胺酸湿法修饰水镁石,降低水镁石的表面能,防止其团聚,通过引入 $\text{La}^{3+}$ 离子,一方面在表面的弱极性位附着一层镧化合物,同时部分 $\text{La}^{3+}$ 离子能够与表面的酰胺酸配位,将酰胺酸“锚”在水镁石表面,增强酰胺酸的稳定性和水镁石的界面结合力,同时 $\text{La}^{3+}$ 离子的引入能够从层间薄弱区域,与层间OH配位,刻蚀水镁石,使得团聚在大颗粒表面的小颗粒物质分离,解聚、剥层水镁石,产生新的表面会与体系中的酰胺酸继续反应,使得水镁石的平均粒径变小,同时粒径分布更加均匀。这对水镁石在PVC共混材料中的均匀分布,对材料的增强增韧起到积极作用。

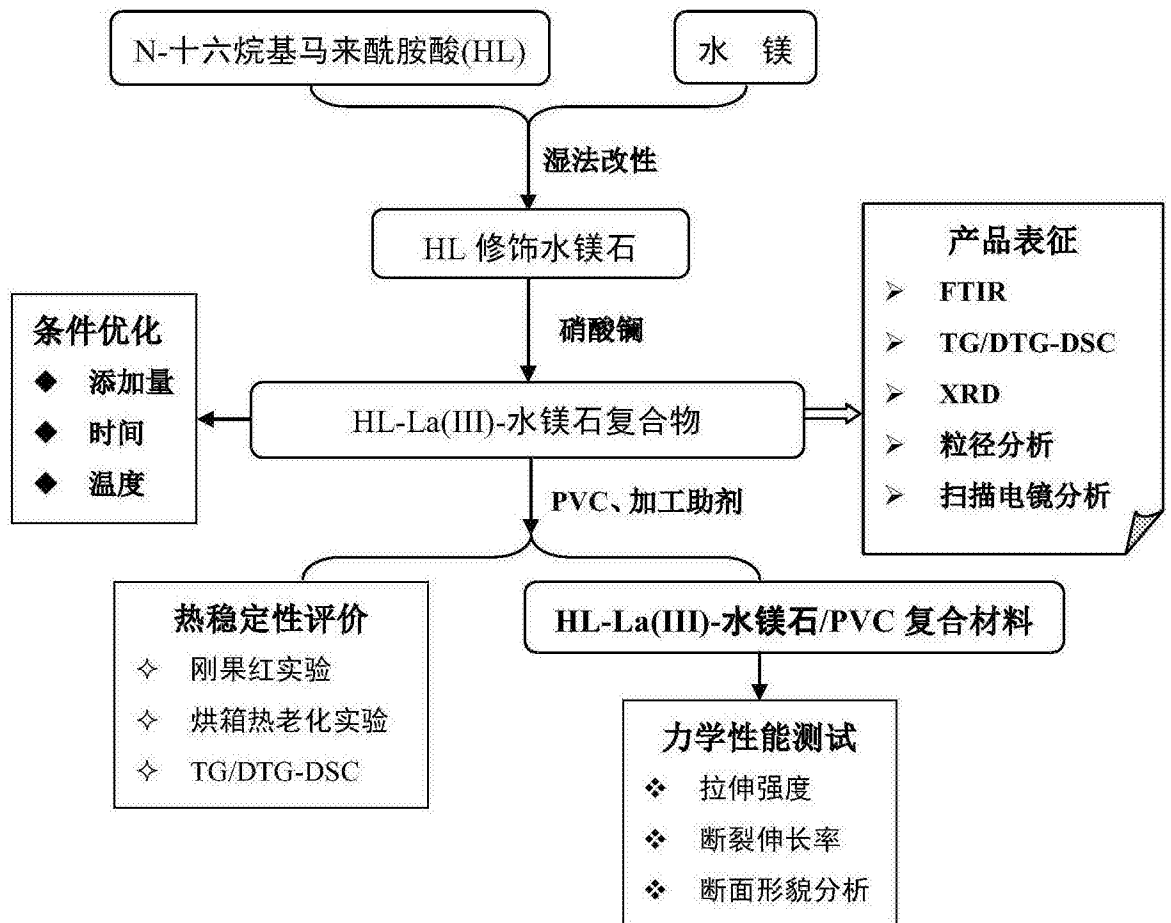


图1

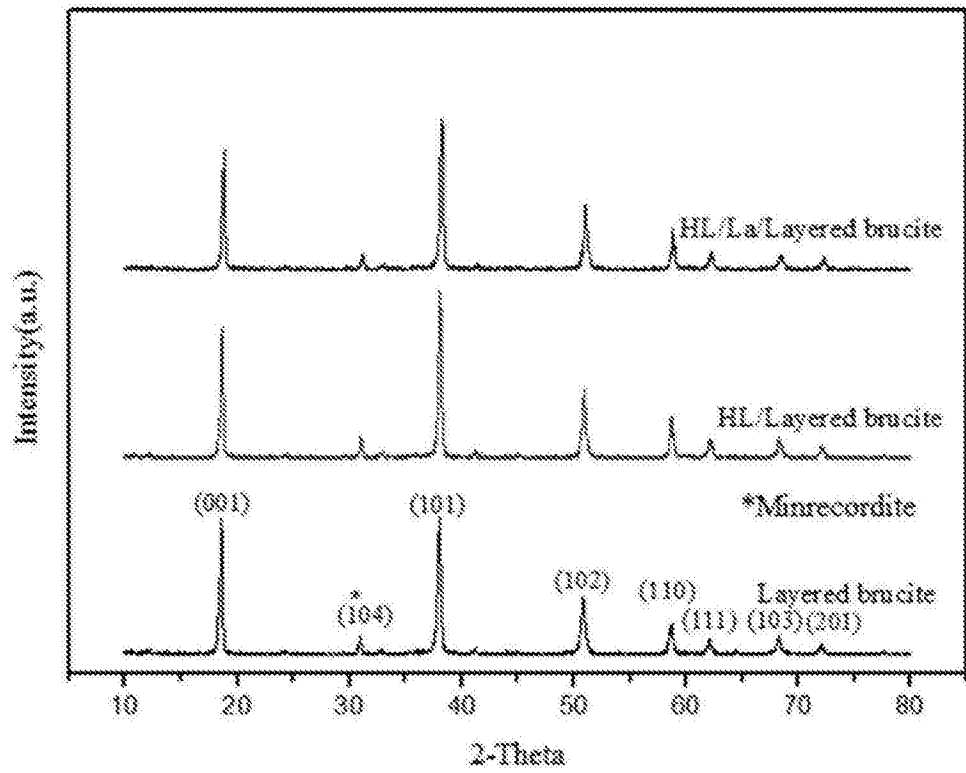


图2

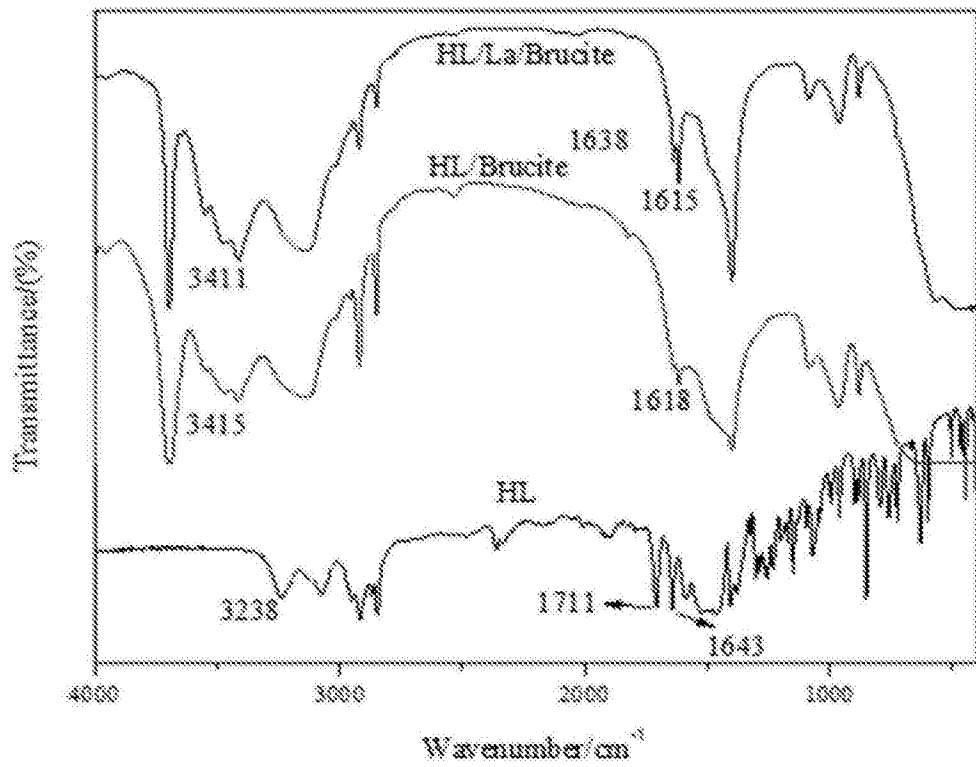


图3

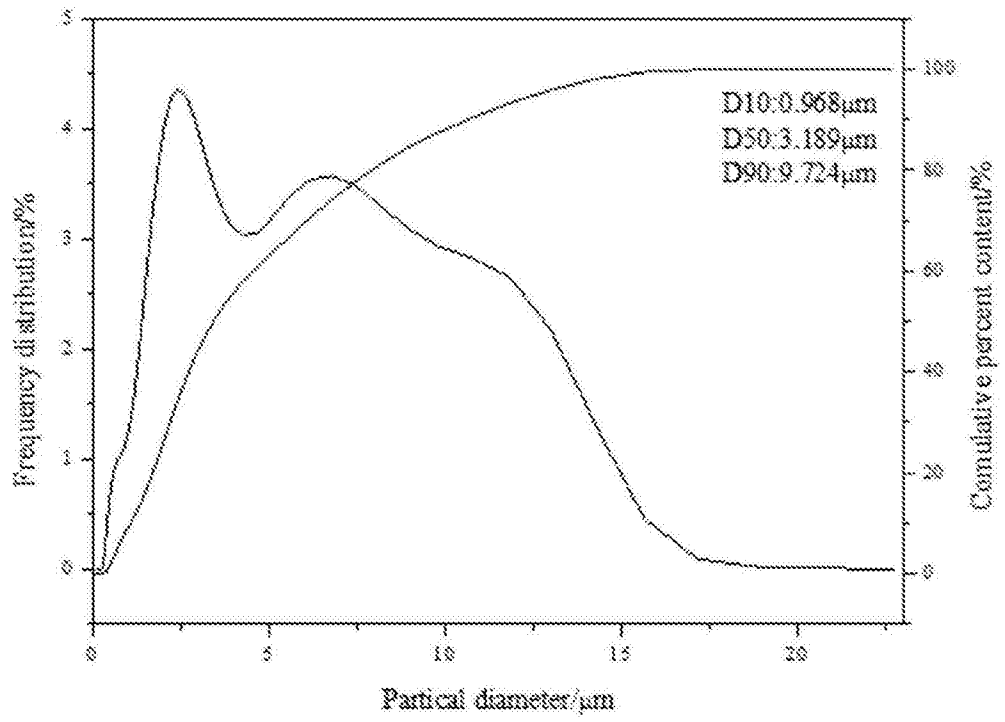


图4

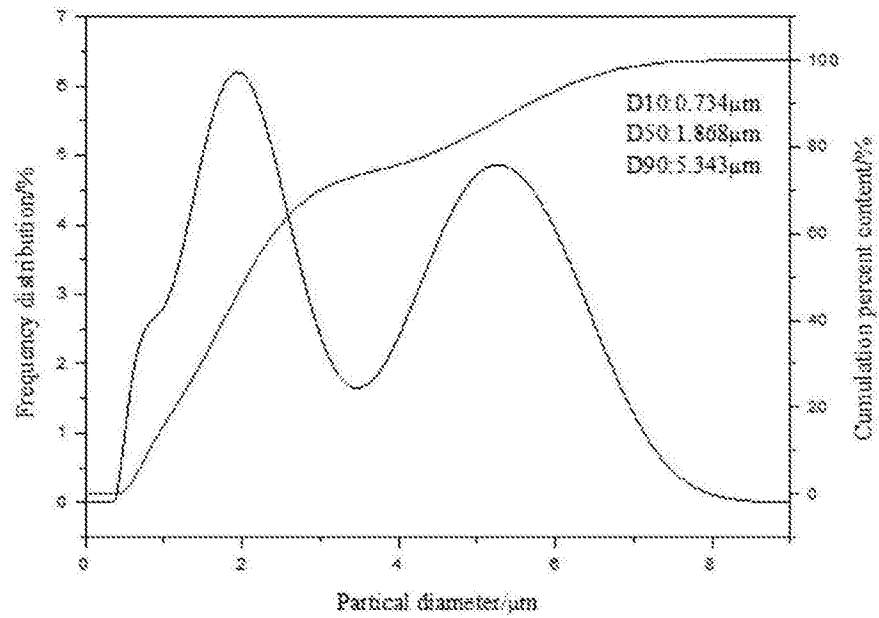


图5

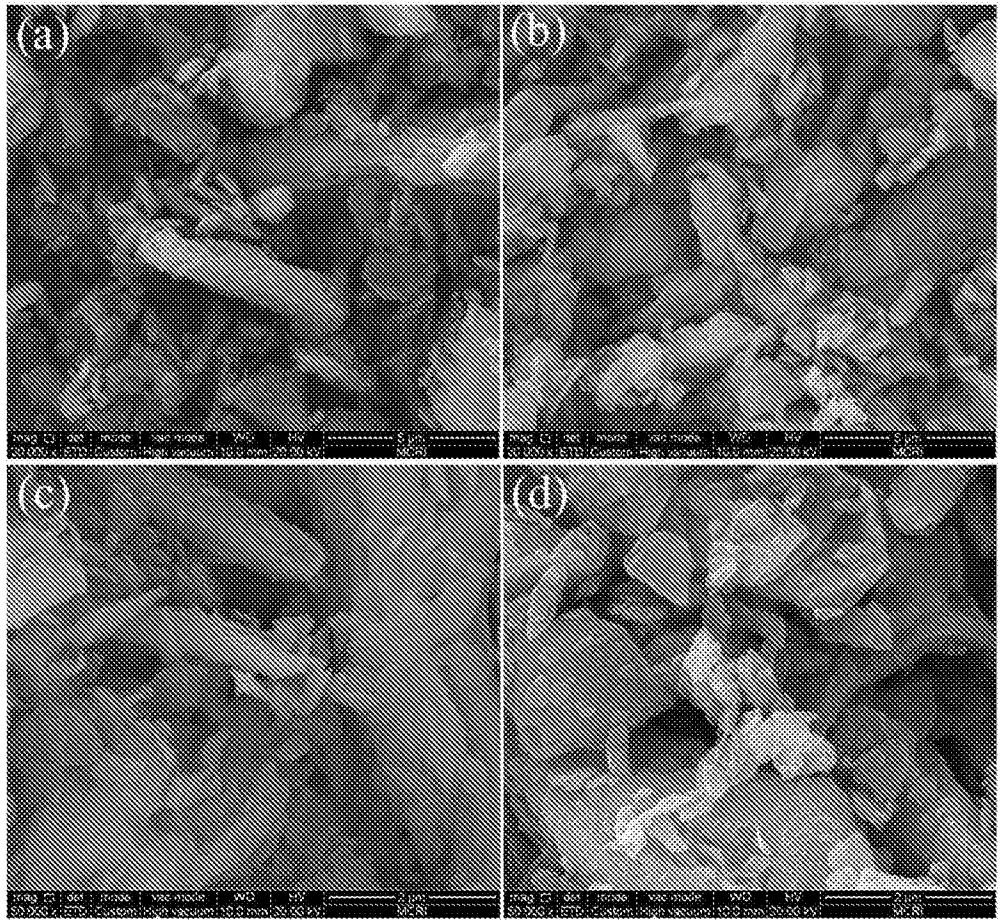


图6

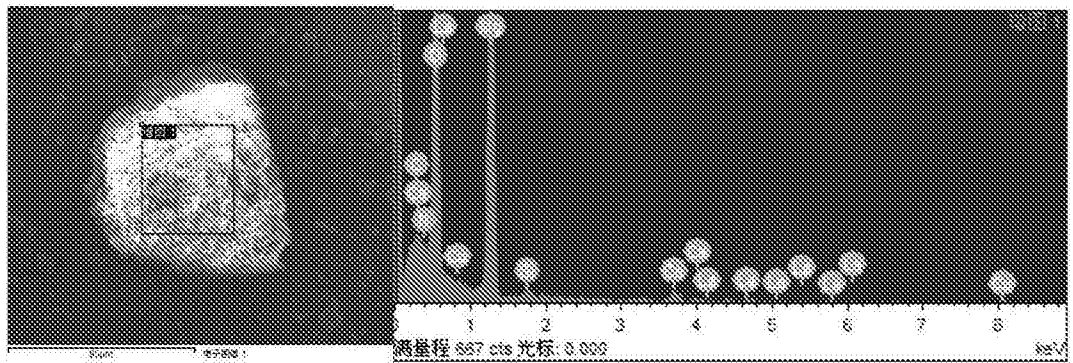


图7

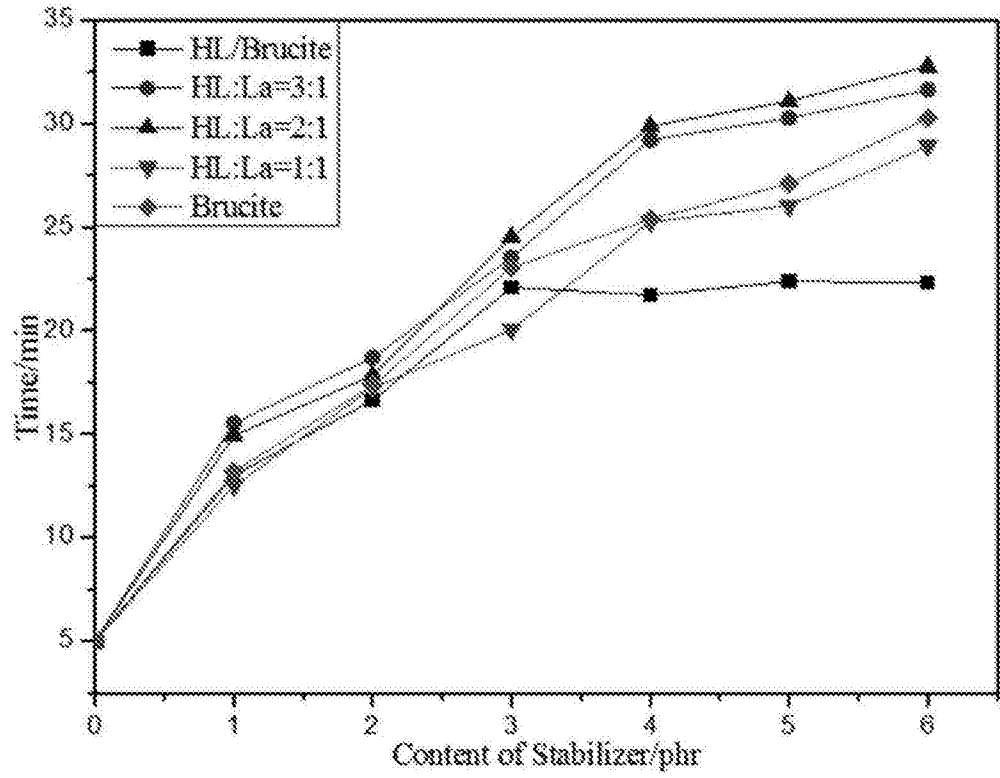


图8

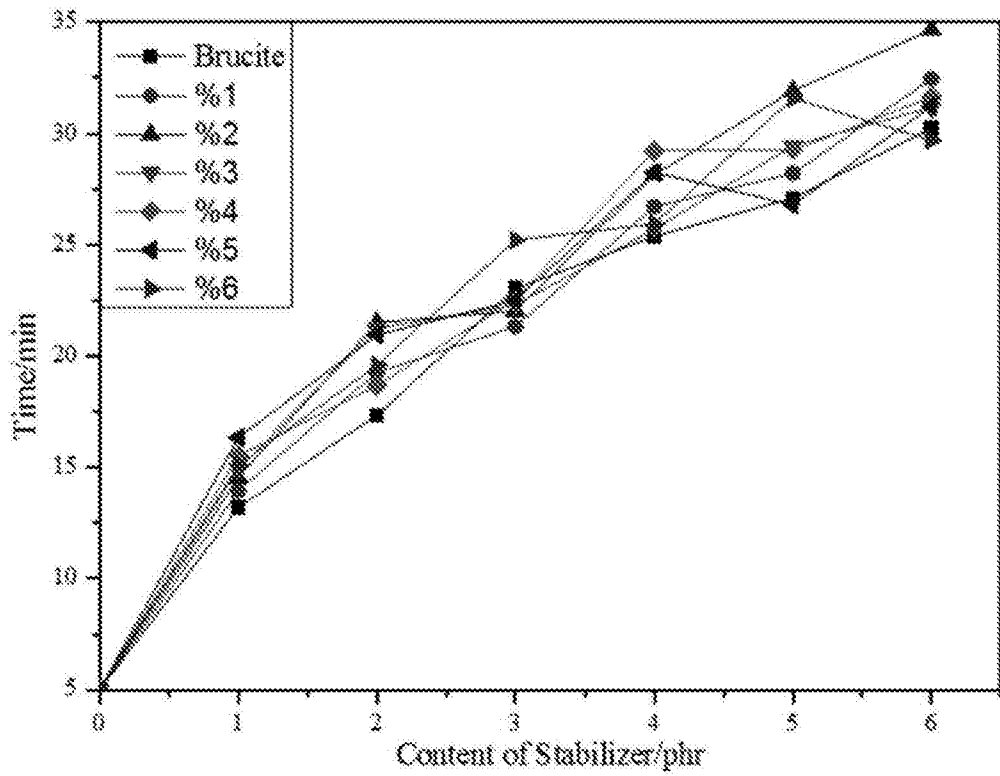
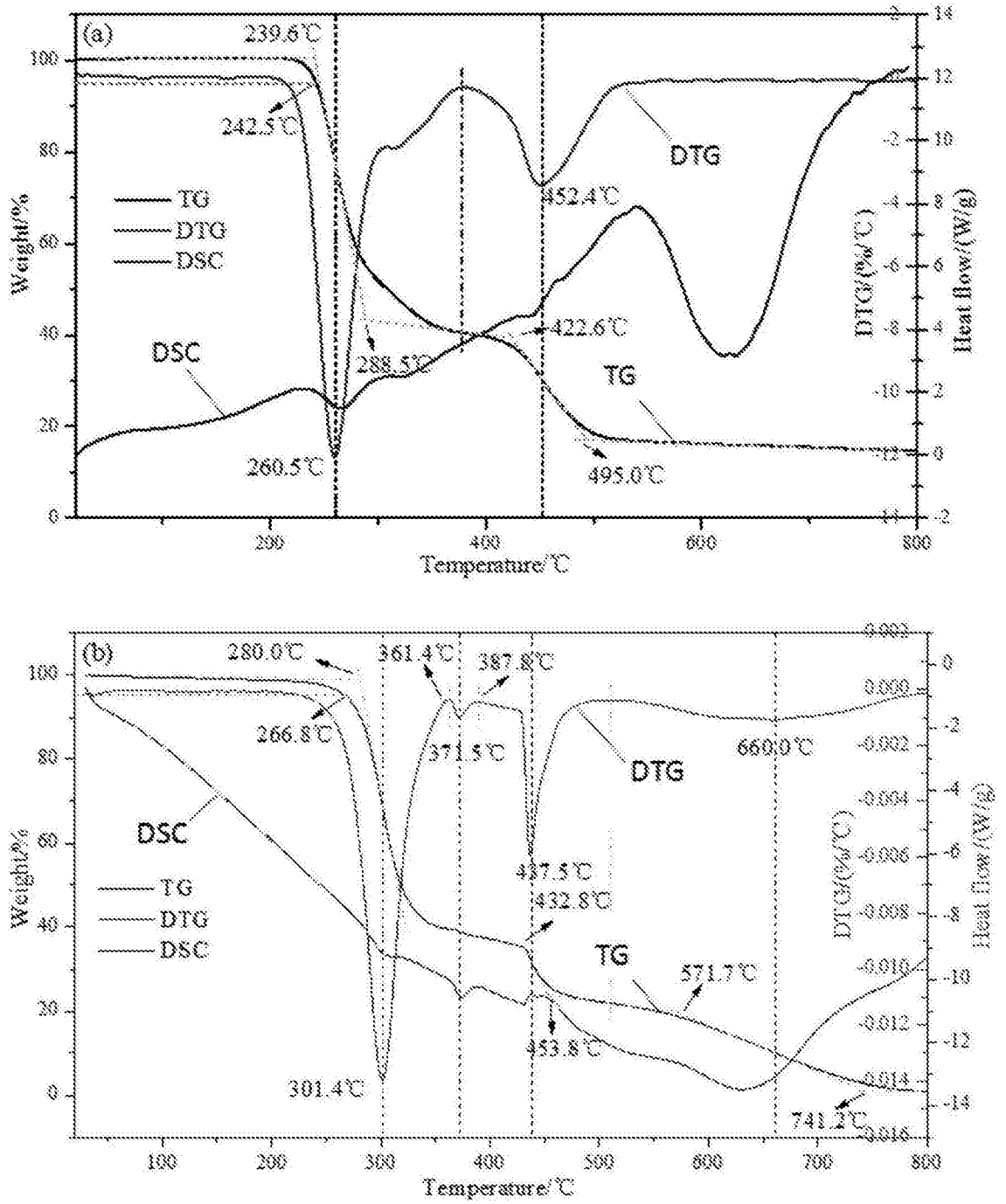


图9



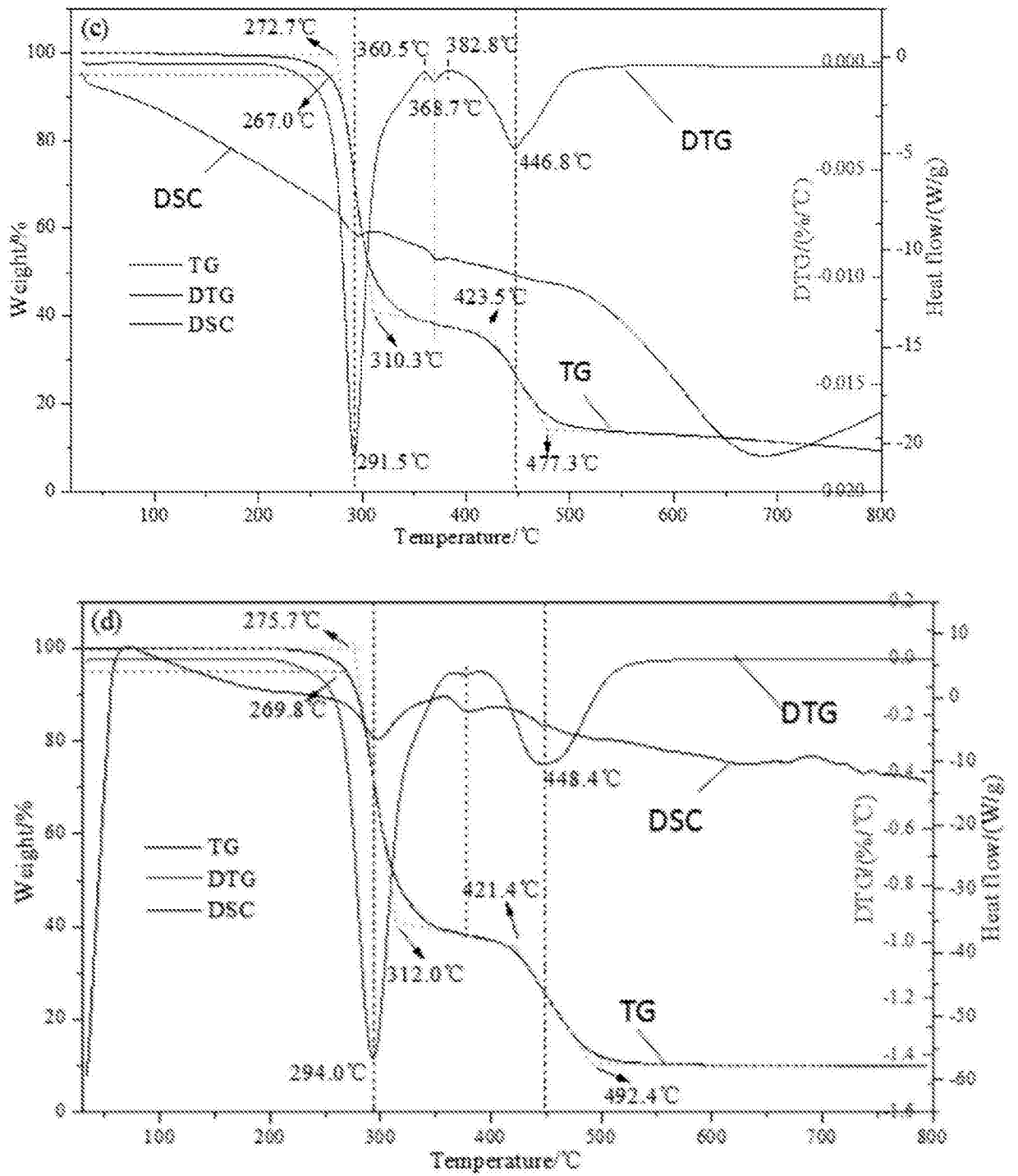
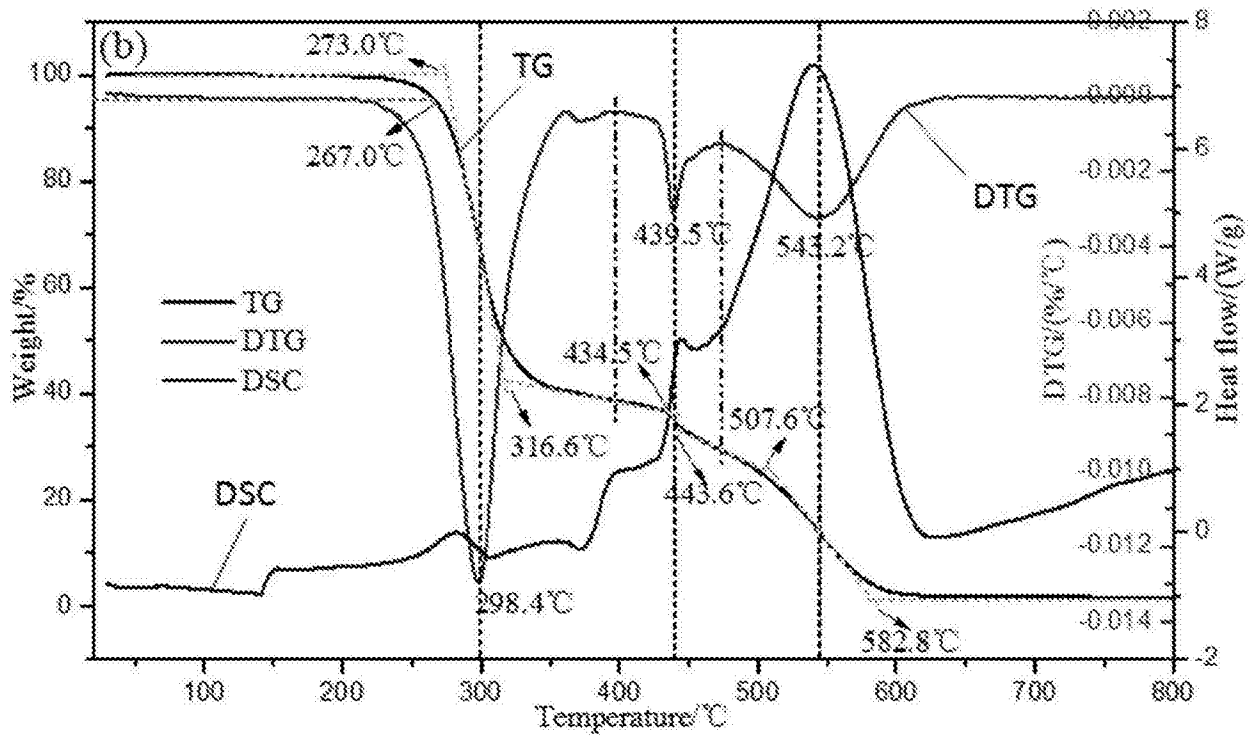
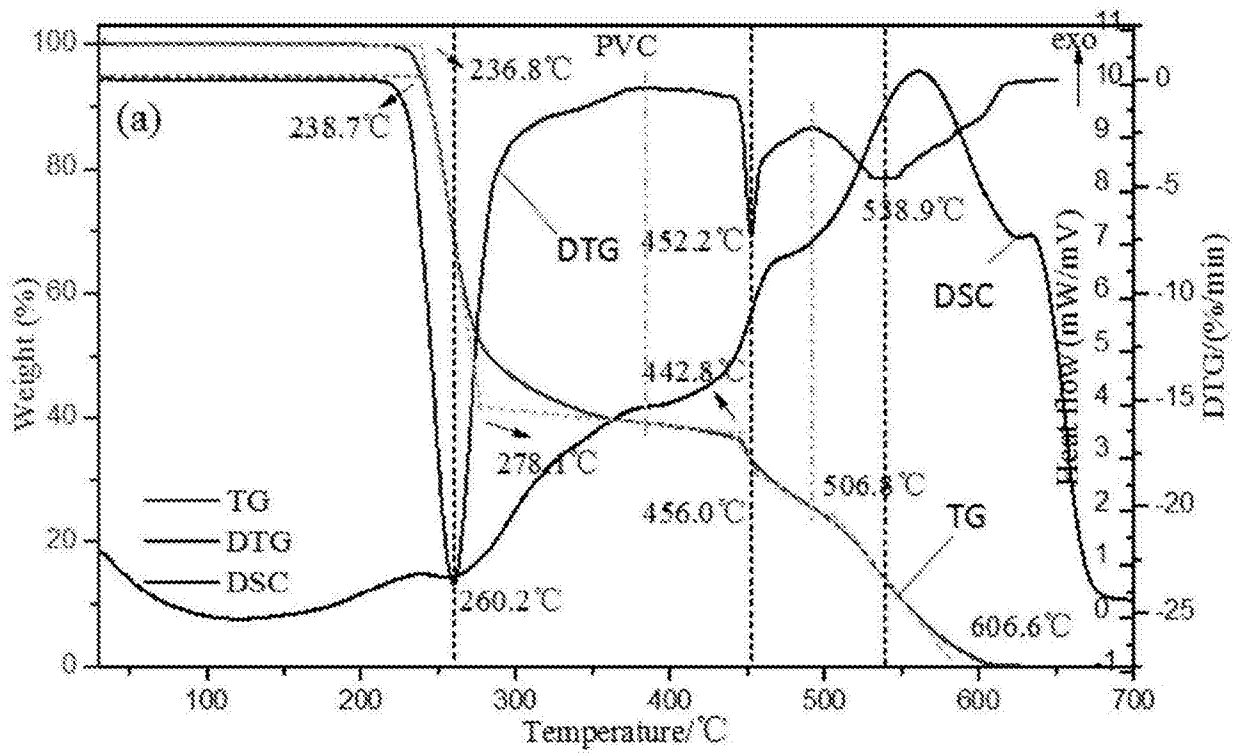


图10



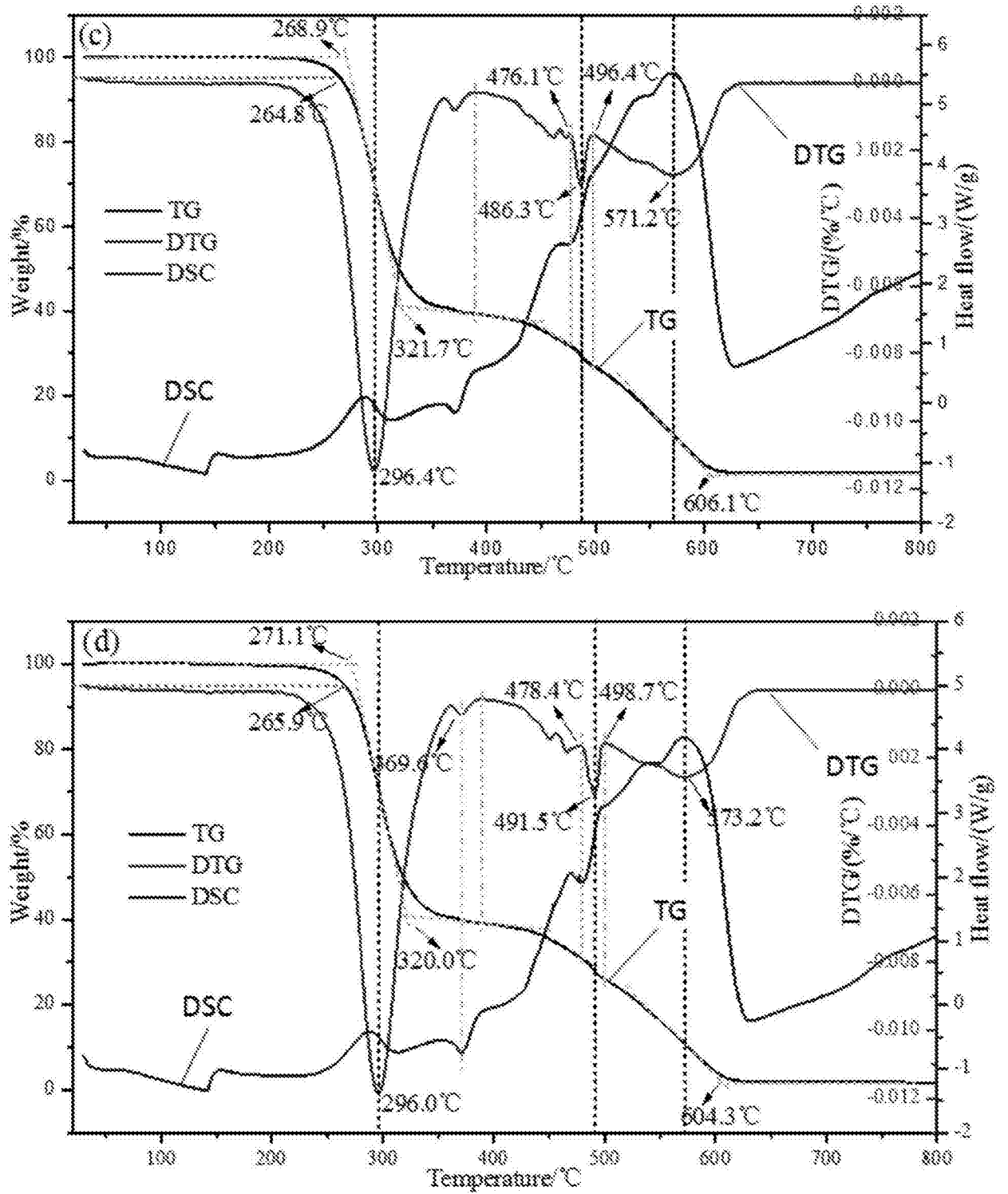


图11

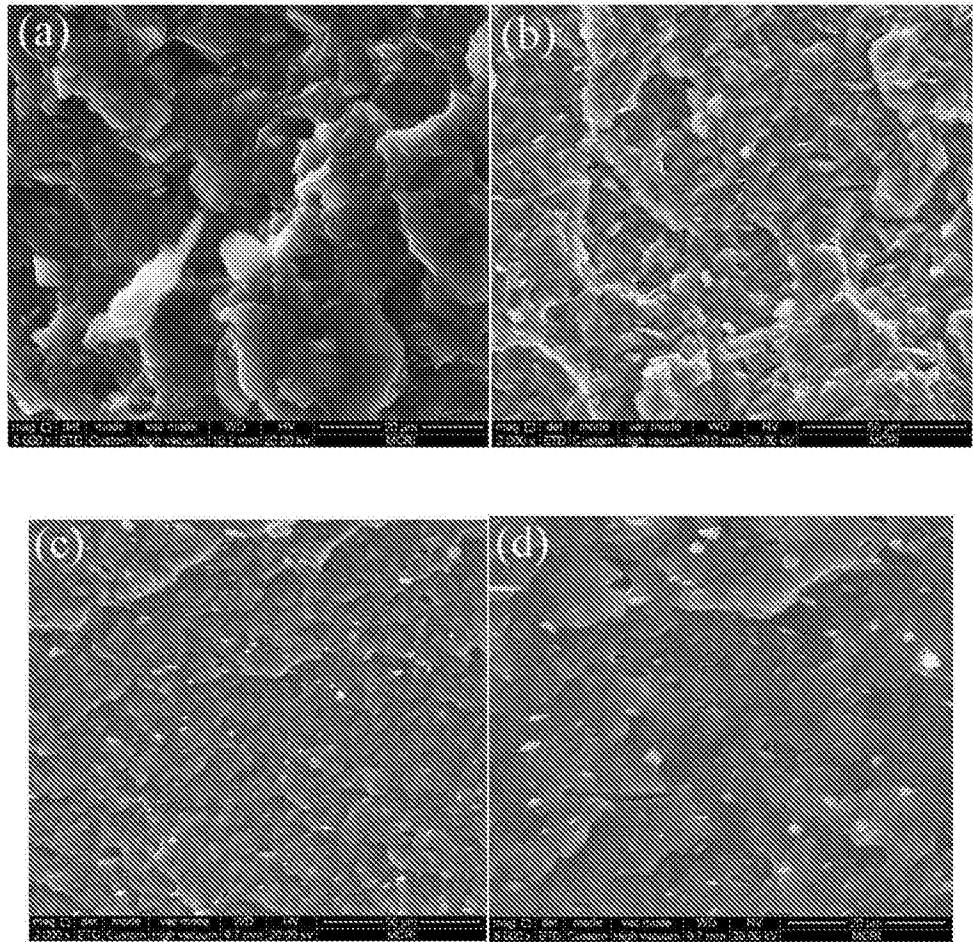


图12

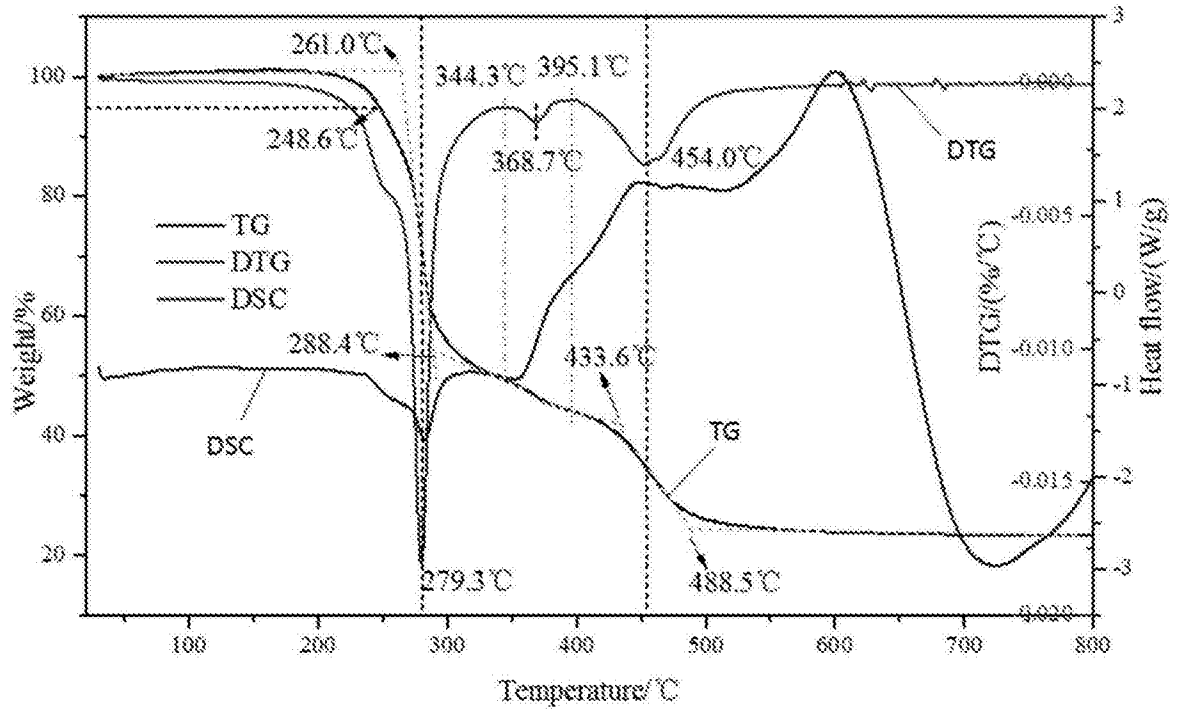


图13