



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103937003 B

(45)授权公告日 2016.09.14

| | |
|-----------------------------------|------------------------------|
| (21)申请号 201410186879.3 | <i>C08F 222/06</i> (2006.01) |
| (22)申请日 2014.05.05 | <i>C08F 212/08</i> (2006.01) |
| (65)同一申请的已公布的文献号 | <i>C08F 220/32</i> (2006.01) |
| 申请公布号 CN 103937003 A | <i>C08F 220/06</i> (2006.01) |
| (43)申请公布日 2014.07.23 | <i>C08G 73/00</i> (2006.01) |
| (73)专利权人 上海富元塑胶科技有限公司 | <i>C08L 23/12</i> (2006.01) |
| 地址 201600 上海市松江区玉秀路82号 | <i>C08L 87/00</i> (2006.01) |
| (72)发明人 李书召 郑安呐 管涌 危大福 胡福增 王书忠 | (56)对比文件 |
| (74)专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225 | GB 824,168 A,1959.11.25, |
| 代理人 杨元焱 | CN 101812160 A,2010.08.25, |
| | CN 101210061 A,2008.07.02, |
| | CN 102757565 A,2012.10.31, |
| | 审查员 张佩 |
| (51)Int.Cl. | |
| <i>C08G 81/02</i> (2006.01) | |
| <i>C08F 255/02</i> (2006.01) | |

权利要求书4页 说明书9页

(54)发明名称

多功能化乙烯基聚合物的制备方法及其应用

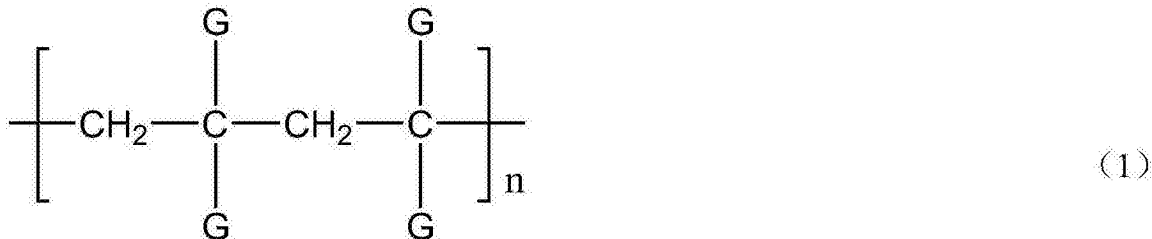
(57)摘要


一种多功能化乙烯基聚合物的制备方法,包括以下两个步骤:A、在引发剂的作用下,使含有多种官能团的烯类单体在第二烯烃单体的协同作用下与乙烯基聚合物进行接枝反应,制备官能化乙烯基聚合物;B、将共缩聚物与官能化乙烯基聚合物进行反应,制备多功能化的乙烯基聚合物。采用本发明的制备方法既可以大大提高共缩聚物与乙烯基聚合物的接枝效率,又可以通过调整共缩聚物的结构,使制备的多功能化乙烯基聚合物不仅与被改性基体树脂亲合,而且同时具备抗静电效果、抗有害微生物效果和良好生物相容性。可用作抗静电剂母粒、抗有害微生物母粒、相容剂母粒,或用作合成纤维提供染色的改性剂母粒。

1. 一种多功能化乙烯基聚合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

A、制备官能化乙烯基聚合物:

在引发剂的作用下,使含有多种官能团的烯类单体在第二烯烃单体的协同作用下与具有式(1)所示结构的乙烯基聚合物进行接枝反应,制备分子链上带有官能团的官能化乙烯基聚合物;

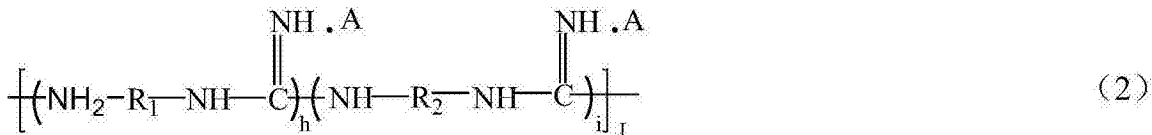


式(1)中,G为—COOH、—COO(CH₂)₀₋₁₀—CH₃、、—CN、—OOCCH₃、—Cl、—CH₃或—H中的一种或几种的组合物;

n为150-1200的自然数;

B、制备多功能化乙烯基聚合物:

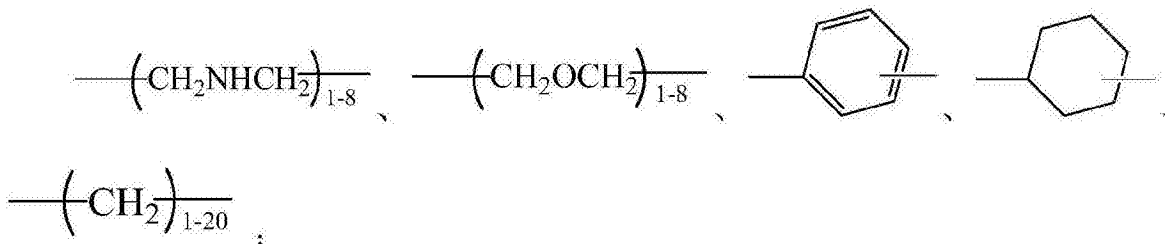
将式(2)所示结构的共缩聚物与步骤A所制备的官能化乙烯基聚合物进行化学反应,制备功能化乙烯基聚合物;



式(2)中,A为HCl、HBr、HNO₃、H₂CO₃或H₃PO₄中的一种;

h与i为0-8的自然数,但h与i不能同时为0,J为1-8的自然数;

R₁与R₂为下述官能团中的一种或两种以上复合组成,但是R₁与R₂不为同一结构;



所述含多种官能团的烯类单体选自丙烯酸、马来酸酐、甲基丙烯酸、富马酸、衣康酸、十一碳烯酸或甲基丙烯酸缩水甘油酯,以及丙烯酸、甲基丙烯酸分别与甲苯二异氰酸酯、六亚甲撑二异氰酸酯或4,4'二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的不饱和异氰酸酯单体中的一种或几种。

2. 如权利要求1所述的多功能化乙烯基聚合物的制备方法,其特征在于,步骤A中所涉及的原料及重量份配比如下:

| | |
|--------------|--------------|
| 乙烯基聚合物 | 100 份； |
| 含有多种官能团的烯类单体 | 0~30 份； |
| 第二烯烃单体 | 0~30 份； |
| 引发剂 | 0.02~10.0 份； |

步骤B中所涉及的原料及重量份配比如下：

| | |
|-----------|----------|
| 官能化乙烯基聚合物 | 100份； |
| 共缩聚物 | 0.1~50份； |
| 抗氧化剂 | 0~10份。 |

3. 如权利要求1所述的多功能化乙烯基聚合物的制备方法，其特征在于，步骤A中所述的接枝反应包括溶液接枝反应、熔融接枝反应或固相接枝反应；

溶液接枝反应是：将除引发剂外的各种物料加入到甲苯、二甲苯、十氢萘、石油醚、三氯苯以及氯仿中的一种或多种复配的溶剂中，在搅拌的同时逐步升温至 60-130℃，形成聚烯烃含量为5%-75%的均匀溶液；鼓氮气排除氧气后，分2-5次逐步加入引发剂，维持温度反应0.1-4小时；反应结束后，将反应溶液降温，固体析出，经过滤、干燥后得到官能化乙烯基聚合物；

熔融接枝反应是：将各种物料在高速混合机充分混合后加入到哈克、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、密炼机、班伯里混合机或开炼机中，于50℃-350℃下进行熔融接枝反应，反应时间为1min-30min；将产物冷却、切粒，制得官能化乙烯基聚合物；

固相接枝反应是：首先将除乙烯基聚合物外的物料溶解于溶剂中，然后与粉末状乙烯基聚合物充分混合均匀，在搅拌反应釜中在惰性气体的保护下，边搅拌边升温，反应温度低于乙烯基聚合物的熔点，反应1-8小时后，结束反应，制得官能化乙烯基聚合物。

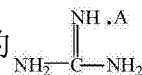
4. 如权利要求1所述的多功能化乙烯基聚合物的制备方法，其特征在于，步骤B中所述的制备多功能化乙烯基聚合物采用溶液反应或熔融反应；

溶液反应是：将步骤A制备的官能化乙烯基聚合物和抗氧化剂加入到二甲苯、甲苯、十氢萘、石油醚、三氯苯或氯仿中的一种或多种的复配溶剂中，在搅拌的同时逐步升温至60-130℃，形成5%-75%的均匀液体，鼓氮气排除氧气后，一次性加入共缩聚物，维持温度反应0.1~4小时，反应结束后，将反应溶液降温，固体析出，经过滤、干燥后即得到多功能化乙烯基聚合物；

熔融反应是：将步骤A制备的官能化乙烯基聚合物、抗氧化剂和共缩聚物在高混机中混合均匀，然后加入到哈克、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、密炼机、班伯里混合机或开炼机中，于50℃-350℃下进行熔融反应，反应时间为1min-30min，将产物冷却、切粒，即制得多功能化乙烯基聚合物。

5. 如权利要求1所述的多功能化乙烯基聚合物的制备方法，其特征在于，如式(2)所示结构的共缩聚物按以下方法制备：

将两种类型的双端胺基 $\text{NH}_2\text{-R}_1\text{-NH}_2$ 与 $\text{NH}_2\text{-R}_2\text{-NH}_2$ 二元胺与式(2)中定义了A的



胍盐，按总胺基与胍基的摩尔比为0.5-2.0的比例混合，加入反应器中，加热至90-150℃，

反应0.5—8小时,再升温至160—250℃,反应1—10小时,得到两种类型的多元胺与胍盐的共缩聚物。

6.如权利要求1所述的多功能化乙烯基聚合物的制备方法,其特征在于,所述乙烯基聚合物选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯均聚物或共聚物;或者乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚丙烯腈、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯至癸酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸癸酯或聚氯乙烯的均聚物、共聚物以及它们的共混物。

7.如权利要求2所述的多功能化乙烯基聚合物的制备方法,其特征在于,所述第二烯烃单体选自苯乙烯、二乙烯基苯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸丁酯中的一种或几种;

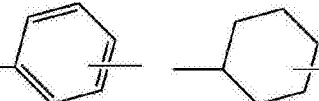
所述引发剂选自2,5-二甲基-2,5-双(叔丁过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁过氧基)己炔-3、过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、过氧化十二酰、二叔丁基过氧异丙基苯、过氧化醋酸叔丁酯、过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-双(过氧化苯甲酰)己烷、叔丁基异丙基苯过氧化物、过氧化2,4-二氯苯甲酰、过氧化对氯苯甲酰、过氧化月桂酸叔丁酯、过氧化丁二酸、过氧化环己酮、1,1-双(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4-双(过氧化叔丁基)戊酸正丁酯、叔丁基过氧化氢或叔丁基过氧化苯甲酸酯中的一种或几种;

所述抗氧剂选自2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基- α -二甲氨基-对甲酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二(十八酯)、硫代二丙酸二(十四酯)、抗氧剂1010、抗氧剂CA、抗氧剂B215或抗氧剂B225中的一种或几种。

8.如权利要求1所述的多功能化乙烯基聚合物的制备方法,其特征在于,通过对 R_1 与 R_2

的调配,当 R_1 与 R_2 为 $\text{---}(\text{CH}_2\text{NHCH}_2)_{1-8}$ 或 $\text{---}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_{1-8}$ 时,得到亲水性乙烯基

聚合物,具有抗静电性、酸性染料的上染性并与天然纤维、木材、纸张、无机填料有良好的亲

和性;当 R_1 与 R_2 为  或者为 $\text{---}(\text{CH}_2)_{1-20}$ 所示的亚甲撑结构且

亚甲撑数大于8时,得到疏水性乙烯基聚合物,产品与油墨、聚烯烃树脂以及橡胶有良好的亲和性,并具有抗有害微生物性能。

9.权利要求1所述方法制备的多功能化乙烯基聚合物的应用,其特征在于,通过对 R_1 和

R_2 的调配,当 R_1 为 $\text{---}(\text{CH}_2)_{1-20}$ 所示的亚甲撑结构且亚甲撑数大于8, R_2 为 $\text{---}(\text{CH}_2)_{1-20}$

所示的亚甲撑结构且亚甲撑数小于8,或为 $\text{---}(\text{CH}_2\text{NHCH}_2)_{1-8}$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_{1-8}$

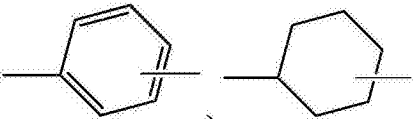
时,并且式(2)所示结构的共缩聚物的含量大于5%时,制备的多功能化乙烯基聚合物可作为相容剂,以母粒的形式添加到相应的聚合物中,提高天然纤维、木材、无机填料等极性材料与聚合物基体的相容性,提高复合材料的力学性能。

10.权利要求1所述方法制备的多功能化乙烯基聚合物的应用,其特征在于,通过对 R_1 与

R₂的调配,当R₁与R₂为 $\text{---}(\text{CH}_2\text{NHCH}_2)_{1-8}$ 或 $\text{---}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_{1-8}$ 时,并且式(2)所示结构的共缩聚物的含量大于5%时,制备的多功能化乙烯基聚合物用作功能化助剂,以母粒的形式添加到相应的聚合物中,提高聚合物基体材料的染色性、润滑性、光泽性和抗静电性。

11. 权利要求1所述方法制备的多功能化乙烯基聚合物的应用,其特征在于,通过对R₁与R₂的调配,当R₁为 $\text{---}(\text{CH}_2)_{1-20}$ 所示的亚甲撑结构且亚甲撑数小于8,或为

$\text{---}(\text{CH}_2\text{NHCH}_2)_{1-8}$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_{1-8}$ 时,R₂为 $\text{---}(\text{CH}_2)_{1-20}$ 所示的亚甲撑结

构且亚甲撑数大于8,或为时,并且式(2)所示结构的共缩聚

物的含量大于5%时,制备的多功能化乙烯基聚合物既具有抗有害微生物性能,又具有安全性,可以作为抗有害微生物母料添加到相应的聚合物中,使聚合物材料具有抗有害微生物的性能。

多功能化乙烯基聚合物的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及化工产品,尤其涉及一种多功能化乙烯基聚合物的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 在工业生产中传统使用的抗静电剂一般是用小分子的表面活性剂,表面活性剂是分子结构中同时含有亲水性和亲油性两种基团的两亲化合物,一般通过共混的方式添加到聚合物中,通过迁移的方式富集在聚合物的表面上,从而起到消除静电荷,或减少表面摩擦,使之不产生过多的静电荷,以达到抗静电目的。如CN100410306C公开了一种由特定有机磺酸酯阴离子和有机磷阳离子形成的磺酸酯磷盐为实质成分,并且以总计为0.1~300ppm的浓度含有碱金属离子和/或碱土金属离子的物质作为合成高分子材料用抗静电剂。这种抗静电剂可以不损坏合成高分子材料本来的色相和透明性,并赋予该合成高分子材料以优异抗静电性。然而这种小分子的抗静电剂其耐久性较差,抗静电成分在使用过程中易因水洗摩擦而脱落,因此是一种暂时性的抗静电处理技术。并且这类的小分子抗静电剂热稳定性较差,对聚合物基体的物理性能损害较大,特别是由于容易流失,在与皮肤接触后会对人体造成损害。

[0003] 此外,在抗菌方面,迄今为止,大多数抗菌材料的制备仍是采用在塑料基体中混合无机抗菌金属离子的方法。这些金属离子包括银、铜、锡、锌或者汞离子等。这些无机小分子抗菌剂是通过迁移作用富集在材料表面,与细菌接触后产生抗菌作用,随着抗菌剂的流失,其抗菌效果不断衰减。此外,重金属对哺乳动物体细胞具有较高的毒性因此,用这种方法制成的抗菌材料存在人体毒性和环境污染的风险,其越来越不被人们所接受,更不能用作与人体紧密接触的纺织品材料。例如,CN1552767A公开了将用铝酸酯偶联剂进行表面改性的纳米TiO₂添加到EVA中,然后进行挤出造粒制备纳米抗菌杀毒塑料。它解决了常规纳米TiO₂塑料体系存在的粉体分散均匀性差,及制品表面存在缺陷及色泽差等问题,但是抗菌效果并不突出。CN1078227C公开了将无机抗菌剂粉末直接加入到EVA和PE中,经挤出机共混制成抗菌母料。韩国专利KR9204827B报导了将季铵盐类抗菌剂加入到EVA、PU和PVC等中,制得抗菌防臭的鞋垫。

[0004] 为了解决上述问题,CN1282698C公开了通过溶液、熔融、或固相反应的方法,将一种含有双键的多元胺与胍盐聚合物接枝到聚烯烃树脂上,得到的功能化聚烯烃可以作为一种抗静电或抗菌母料添加到聚烯烃中,从而可以实现聚烯烃抗静电、抗微生物的效果。然而,随着亚甲撑数的减小,生物相容性提高,抗有害微生物的功能下降;相反随着亚甲撑数的增加,生物相容性下降,抗有害微生物的功能提高;以亚甲撑数7为界限,低于7的结构适于用作生物相容性材料,而高于7的结构适于用作抗有害微生物材料。由于CN1282698C所述多元胺与胍盐聚合物只含有一种亚甲撑结构,因此在作为一种抗菌剂使用时无法同时兼顾抗菌效果和生物相容性,也就是说,当这种多元胺与胍盐聚合物的抗菌效果提高时,会对人体伤害有较高的风险;而当对人体安全的情况下,抗菌效果又不佳。另外,这种较大分子

上所带的双键活性不高,在与聚烯烃基体进行自由基接枝反应时会导致效率低下,因此会使大部分的多元胺与胍盐聚合物不能以化学键与聚烯烃基体相联接,只是以游离的形式存在于聚烯烃基体中,当这种多元胺与胍盐聚合物析出到聚烯烃表面后,会有人体伤害的风险。

发明内容

[0005] 本发明的目的,就是为了解决上述问题,提供一种多功能化乙烯基聚合物的制备方法。

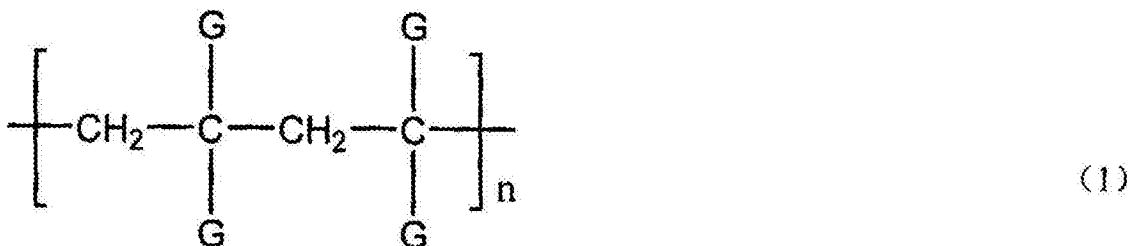
[0006] 为了达到上述目的,本发明采用了以下技术方案:


[0007] 一种多功能化乙烯基聚合物的制备方法,包括以下步骤:

[0008] A、制备官能化乙烯基聚合物:

[0009] 在引发剂的作用下,使含有多种官能团的烯类单体在第二烯烃单体的协同作用下与具有式(1)所示结构的乙烯基聚合物进行接枝反应,制备分子链上带有官能团的官能化乙烯基聚合物;

[0010]



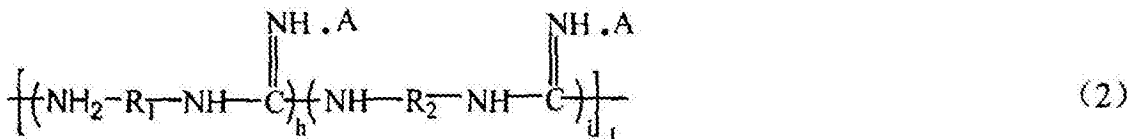
[0011] 式(1)中,G为-COOH、-COO(CH₂)₀₋₁₀-CH₃、、-CN、-OOCCH₃、-Cl、-CH₃或-H中的一种或几种的组合物;

[0012] n为150-1200的自然数;

[0013] B、制备多功能化乙烯基聚合物:

[0014] 将式(2)所示结构的共缩聚物与步骤A所制备的官能化乙烯基聚合物进行化学反应,制备功能化乙烯基聚合物;

[0015]

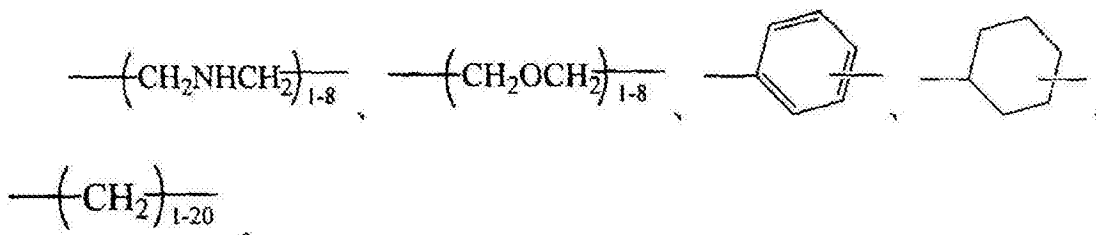


[0016] 式(2)中,A为HCl、HBr、HN03、H2C03或H3P04中的一种;

[0017] h与i为0-8的自然数,但h与i不能同时为0,J为1-8的自然数;

[0018] R1与R2为下述官能团中的一种或两种以上复合组成,但是R1与R2不为同一结构;

[0019]



[0020] 步骤A中所涉及的原料及重量份配比如下：

| | |
|---------------|-------------|
| 乙烯基聚合物 | 100份； |
| 含有多官能团的烯类单体 | 0~30份； |
| [0021] 第二烯烃单体 | 0~30份； |
| 引发剂 | 0.02~10.0份； |

[0022] 步骤B中所涉及的原料及重量份配比如下：

| | |
|------------------|----------|
| [0023] 官能化乙烯基聚合物 | 100份； |
| [0024] 共缩聚物 | 0.1~50份； |
| [0025] 抗氧化剂 | 0~10份。 |

[0026] 步骤A中所述的接枝反应包括溶液接枝反应、熔融接枝反应或固相接枝反应；

[0027] 溶液接枝反应是：将除引发剂外的各种物料加入到甲苯、二甲苯、十氢萘、石油醚、三氯苯以及氯仿中的一种或多种复配的溶剂中，在搅拌的同时逐步升温至60-130℃，形成聚烯烃含量为5%-75%的均匀溶液；鼓氮气排除氧气后，分2-5次逐步加入引发剂，维持温度反应0.1-4小时；反应结束后，将反应溶液降温，固体析出，经过滤、干燥后得到官能化乙烯基聚合物；

[0028] 熔融接枝反应是：将各种物料在高速混合机充分混合后加入到哈克、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、密炼机、班伯里混合机或开炼机中，于50℃-350℃下进行熔融接枝反应，反应时间为1min-30min；将产物冷却、切粒，制得官能化乙烯基聚合物；

[0029] 固相接枝反应是：首先将除乙烯基聚合物外的物料溶解于溶剂中，然后与粉末状乙烯基聚合物充分混合均匀，在搅拌反应釜中在惰性气体的保护下，边搅拌边升温，反应温度低于乙烯基聚合物的熔点，反应1-8小时后，结束反应，制得官能化乙烯基聚合物。

[0030] 步骤B中所述的制备功能化乙烯基聚合物采用溶液反应或熔融反应；

[0031] 溶液反应是：将步骤A制备的官能化乙烯基聚合物和抗氧化剂加入到二甲苯、甲苯、十氢萘、石油醚、三氯苯或氯仿中的一种或多种的复配溶剂中，在搅拌的同时逐步升温至60-130℃，形成5%-75%的均匀液体，鼓氮气排除氧气后，一次性加入共缩聚物，维持温度反应0.1~4小时，反应结束后，将反应溶液降温，固体析出，经过滤、干燥后即得到多功能化乙烯基聚合物；

[0032] 熔融反应是：将步骤A制备的官能化乙烯基聚合物、抗氧化剂和共缩聚物在高混机中混合均匀，然后加入到哈克、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、密炼机、班伯里混合机或开炼机中，于50℃-350℃下进行熔融反应，反应时间为1min-30min，将产物冷却、切粒，即制得多功能化乙烯基聚合物。

[0033] 如式(2)所示结构的共缩聚物按以下方法制备：

[0034] 将两种类型的双端胺基 $\text{NH}_2\text{-R}_1\text{-NH}_2$ 与 $\text{NH}_2\text{-R}_2\text{-NH}_2$ 二元胺与式(2)中定义了A的

$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$$

胍盐，按总胺基与胍基的摩尔比为0.5-2.0的比例混合，加入反应器中，加热至90-150℃，反应0.5-8小时，再升温至160-250℃，反应1-10小时，得到两种类型的多元胺与胍盐的共缩聚物。

[0035] 所述乙烯基聚合物选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊

烯或 α -烯烃的均聚物或共聚物；或者乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚丙烯腈、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸甲酯至葵酯类、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸甲酯、葵酯或聚氯乙烯的均聚物、共聚物以及它们的共混物。

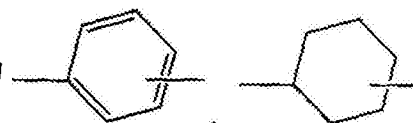
[0036] 所述含多种官能团的烯类单体选自丙烯酸、马来酸酐、甲基丙烯酸、富马酸、衣康酸、十一碳烯酸或甲基丙烯酸缩水甘油酯，以及丙烯酸、甲基丙烯酸分别与甲苯二异氰酸酯、六亚甲撑二异氰酸酯或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯反应得到的不饱和异氰酸酯单体中的一种或几种。

[0037] 所述第二烯烃单体选自苯乙烯、二乙烯基苯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸丁酯中的一种或几种。

[0038] 所述引发剂选自2,5-二甲基-2,5-双(叔丁过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁过氧基)己炔-3、过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、过氧化十二酰、二叔丁基过氧异丙基苯、过氧化醋酸叔丁酯、过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-双(过氧化苯甲酰)己烷、叔丁基异丙基苯过氧化物、过氧化2,4-二氯苯甲酰、过氧化对氯苯甲酰、过氧化月桂酸叔丁酯、过氧化丁二酸、过氧化环己酮、1,1-双(过氧化叔丁基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4-双(过氧化叔丁基)戊酸正丁酯、叔丁基过氧化氢或叔丁基过氧化苯甲酸酯中的一种或几种。

[0039] 所述抗氧剂选自2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基- α -二甲氨基-对甲酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二(十八酯)、硫代二丙酸二(十四酯)、抗氧剂1010、抗氧剂CA、抗氧剂B215或抗氧剂B225中的一种或几种。

[0040] 通过对 R_1 与 R_2 的调配，当 R_1 与 R_2 为 $\text{---}(\text{CH}_2\text{NHCH}_2)_{1-8}$ 或 $\text{---}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_{1-8}$ 时，得到亲水性乙烯基聚合物，具有抗静电性、酸性染料的上染性并与天然纤维、木材、纸张、无机填料有良好的亲和性；

当 R_1 与 R_2 为 或者为

$\text{---}(\text{CH}_2)_{1-20}$ 所示的亚甲撑结构且亚甲撑数大于8时，得到疏水性乙烯基聚合物，产品与油墨、聚烯烃树脂以及橡胶有良好的亲和性，并具有抗有害微生物性能。


[0041] 上述多功能化乙烯基聚合物的应用，通过对 R_1 和 R_2 的调配，当 R_1 为 $\text{---}(\text{CH}_2)_{1-20}$ 所示的亚甲撑结构且亚甲撑数大于8， R_2 为 $\text{---}(\text{CH}_2)_{1-20}$ 所示的亚甲撑

结构且亚甲撑数小于8，或为 $\text{---}(\text{CH}_2\text{NHCH}_2)_{1-8}$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_{1-8}$ 时，并且式(2)

所示结构的共缩聚物的含量大于5%时，制备的多功能化乙烯基聚合物可作为相容剂，以母粒的形式添加到相应的聚合物中，提高天然纤维、木材、无机填料等极性材料与聚合物基体的相容性，提高复合材料的力学性能。

[0042] 上述多功能化乙烯基聚合物的应用，通过对 R_1 与 R_2 的调配，当 R_1 与 R_2 为

$\text{---}(\text{CH}_2\text{NHCH}_2)_{1-8}\text{---}$ 或 $\text{---}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_{1-8}\text{---}$ 时, 并且式(2)所示结构的共缩聚物的含量大于5%时, 制备的多功能化乙烯基聚合物用作功能化助剂, 以母粒的形式添加到相应的聚合物中, 提高聚合物基体材料的染色性、润滑性、光泽性和抗静电性。

[0043] 上述多功能化乙烯基聚合物的应用, 通过对R₁与R₂的调配, 当R₁为 $\text{---}(\text{CH}_2)_{1-20}\text{---}$ 所示的亚甲撑结构且亚甲撑数小于8, 或为 $\text{---}(\text{CH}_2\text{NHCH}_2)_{1-8}\text{---}$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_{1-8}\text{---}$ 时, R₂ 为 $\text{---}(\text{CH}_2)_{1-20}\text{---}$ 所示的亚甲撑结构且亚甲撑数大于8, 或为  时,

并且式(2)所示结构的共缩聚物的含量大于5%时, 制备的多功能化乙烯基聚合物既具有抗有害微生物性能, 又具有安全性, 可以作为抗有害微生物母料添加到相应的聚合物中, 使聚合物材料具有抗有害微生物的性能。

[0044] 本发明通过对R₁和R₂的调配, 可以使式(1)所示的多功能乙烯基聚合物更加有利于同天然材料及纤维亲和, 或者具备抗静电性能, 或者使式(1)所示的多功能乙烯基聚合物令天然材料及纤维获得抗有害微生物功能, 或者令聚合物材料具备抗静电性能。可见, 本发明首先采用含有官能团的烯类小分子单体与乙烯基聚合物进行接枝反应, 制得接枝效率较高的官能化乙烯基聚合物, 然后将2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物与官能化乙烯基聚合物上的官能团进行简单的化学反应, 可以大大提高所述共缩聚物与乙烯基聚合物的接枝效率。另外, 更为重要的是, 本发明采用了2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物, 在作为抗有害微生物助剂使用时, 可以通过调节选择R₁和R₂, 使产品兼具抗有害微生物效果和生物相容性、与天然材料的亲和性以及抗静电性能, 能够得到一种既有良好抗菌效果又对人体安全无害的抗有害微生物聚合物材料以及抗静电材料。

具体实施方式

[0045] 检测方法:

[0046] 抗菌性能检测: 抗菌塑料, 参照GB15979-1995

[0047] 防霉性能检测: 参照GB/T2423.16-1999

[0048] 毒理性能检测(急性经口): 参照GB15193-1994和GB/T17409-1998

[0049] 表面电阻率: 参照GB1410-89

[0050] 制备的多功能化乙烯基聚合物中2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物接枝效率的测试采用红外光谱, 测定其萃取前后的特征峰的相对强度, 根据朗伯比尔定律, 可求出接枝效率。计算公式为:

[0051] 接枝效率 = $C_2/C_1 \times 100\%$

[0052] 其中, C₂和C₁分别为萃取前后多元胺与胍盐共聚物的含量(重量百分数)。

[0053] 下面通过几个实施例对本发明作进一步说明:

[0054] 实施例1

[0055] 用1,6-己二胺、1,10-癸二胺与磷酸胍共聚制备2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物(编号A), 并采用熔融反应的方法制备多功能化聚丙烯, 然后作为母料添加到聚丙烯基体中

制成聚丙烯专用料(编号1#):

[0056] 取1,6-己二胺58.1g,1,10-癸二胺86.15g,磷酸胍108.07g,加入到500ml的三口烧瓶中,在氮气保护下,搅拌并升温至110℃,反应1小时,然后升温至185℃反应8小时,最后趁热倒出得到2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物A。

[0057] 取聚丙烯Y1600(金山石化,熔融指数16.0g/10min)10公斤,马来酸酐接枝单体0.2公斤,苯乙烯0.2公斤,过氧化二异丙苯36克,将全部物料放入高速混合机中混合2分钟,出料。将混合料加入到已经预热到170℃的双螺杆挤出机中,以50rpm的转速反应挤出。挤出产物经切粒后得到官能化聚丙烯。

[0058] 取4公斤通过上述方法制备的官能化聚丙烯,1公斤通过上述方法制备的2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物A,然后全部放入高速混合机中混合2分钟,出料。将混合料加入到已经预热到180℃的双螺杆挤出机中,以80rpm的转速反应挤出。挤出产物经切粒后得到多功能化聚丙烯。制备的多功能化聚丙烯的接枝效率列于表1中。

[0059] 取1公斤通过上述方法制备的多功能化聚丙烯,19公斤聚丙烯Y1600,全部放入高速混合机中混合2分钟,出料。将混合料加入到已经预热到180℃的双螺杆挤出机中,以80rpm的转速挤出。挤出产物经切粒后得到1#聚丙烯专用料,其各项性能列于表1中。

[0060] 实施例2

[0061] 用1,6-己二胺、乙二胺与磷酸胍共聚制备2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物(编号B),并采用熔融反应的方法制备多功能化聚丙烯,然后作为母料添加到聚丙烯基体中制成聚丙烯专用料(编号2#):

[0062] 2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物B的合成方法与实施例1相同,只是将30.06g的乙二胺替代1,10-癸二胺进行共聚反应,得到2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物B。它与通过实施例1制备的官能化聚丙烯的反应也与实施例1完全相同,制得的多功能化聚丙烯的接枝效率列于表1中。2#聚丙烯专用料的制备方法也与实施例1完全相同,其各项性能列于表1中。

[0063] 实施例3

[0064] 用1,6-己二胺、对苯二胺与磷酸胍共聚制备2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物(编号C),并采用熔融反应的方法制备多功能化聚丙烯,然后作为母料添加到聚丙烯基体中制成聚丙烯专用料(编号3#):

[0065] 2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C的合成方法与实施例1相同,只是将54.07g的对苯二胺替代1,10-癸二胺进行共聚反应,得到2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C。它与通过实施例1制备的官能化聚丙烯的反应也与实施例1完全相同,制得的多功能化聚丙烯的接枝效率列于表1中。3#聚丙烯专用料的制备方法也与实施例1完全相同,其各项性能列于表1中。

[0066] 实施例4

[0067] 用1,6-己二胺、对苯二胺与磷酸胍共聚制备2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C,并采用熔融反应的方法制备多功能化聚乙烯,然后作为母料添加到聚乙烯基体中制成聚乙烯专用料:

[0068] 取1公斤实施例1制备的2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C。官能化聚乙烯的制备方法方法与实施例1中官能化聚丙烯的制备方法完全相同,使用的聚乙烯牌号为聚乙烯2200J

(大庆石化,熔融指数6.0g/10min)。2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C与官能化聚乙烯的反应也与实施例1完全相同,制备的多功能化聚乙烯的接枝效率列于表1中。聚乙烯专用料的制备方法也与实施例1完全相同,其各项性能列于表1中。

[0069] 实施例5

[0070] 用1,6-己二胺、对苯二胺与磷酸胍共聚制备2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C,并采用熔融反应的方法制备多功能化乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA),然后作为母料添加到EVA基体中制成EVA专用料:

[0071] 取1公斤实施例1制备的2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C。官能化EVA的制备方法与实施例1中官能化聚丙烯的制备方法完全相同,使用的EVA牌号为E182L(三星道达尔)。2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C与官能化EVA的反应也与实施例1完全相同,制备的多功能化EVA的接枝效率列于表1中。EVA专用料的制备方法也与实施例1完全相同,其各项性能列于表1中。

[0072] 实施例6

[0073] 用1,6-己二胺、对苯二胺与磷酸胍共聚制备2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C,并采用熔融反应的方法制备多功能化聚丙烯,然后作为母料添加到聚丙烯基体中制成聚丙烯专用料(编号4#):

[0074] 取1公斤实施例1制备的2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C。官能化聚丙烯的制备方法与实施例1中官能化聚丙烯的制备方法完全相同,只是将马来酸酐接枝单体换成甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝单体。2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C与上述制备的官能化聚丙烯的反应也与实施例1完全相同,制备的多功能化聚丙烯的接枝效率列于表1中。4#聚丙烯专用料的制备方法也与实施例1完全相同,其各项性能列于表1中。

[0075] 实施例7

[0076] 用1,6-己二胺、对苯二胺与磷酸胍共聚制备2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C,并采用熔融反应的方法制备多功能化聚丙烯,然后作为母料添加到聚丙烯基体中制成聚丙烯专用料(编号5#):

[0077] 取1公斤实施例1制备的2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C。官能化聚丙烯的制备方法与实施例1中官能化聚丙烯的制备方法完全相同,只是将马来酸酐接枝单体换成丙烯酸接枝单体。2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C与上述制备的官能

[0078] 化聚丙烯的反应也与实施例1完全相同,制备的多功能化聚丙烯的接枝效率列于表1中。5#聚丙烯专用料的制备方法也与实施例1完全相同,其各项性能列于表1中。

[0079] 表1

[0080]

| 实施例 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 乙烯基聚合物 (100g) | | 聚丙烯 | 聚丙烯 | 聚丙烯 | 聚乙烯 | EVA | 聚丙烯 | 聚丙烯 |
| 2 种类 型多元 胺与胍 盐的共 缩聚物 | 磷酸胍 | 108.07 | 108.07 | 108.07 | 108.07 | 108.07 | 108.07 | 108.07 |
| | 1,6- 己 二 胺 (克) | 58.1 | 58.1 | 58.1 | 58.1 | 58.1 | 58.1 | 58.1 |
| | 1,10- 癸 二 胺 (克) | 86.15 | | | | | | |
| | 乙二胺 (克) | | 44.05 | | | | | |
| | 对苯二胺 (克) | | | 54.07 | 54.07 | 54.07 | 54.07 | 54.07 |
| 含有多 官能团 的烯类 单体 | 马来酸酐 (克) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | | |
| | 甲基丙烯酸缩 水甘油酯 (克) | | | | | | 2 | |
| | 丙烯酸 (克) | | | | | | | 2 |
| 2 种类型多元胺与胍盐的 | | 20 | 30 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |

[0081]

| | | | | | | | | |
|---------------------------------|----------------------|-------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 共缩聚物在含有功能化结构的乙烯基聚合物中的含量 (%) | | | | | | | | |
| 2 种类型多元胺与胍盐的共缩聚物在聚合物专用料中的含量 (%) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 种类型多元胺与胍盐的共缩聚物接枝效率 (%) | 98.3 | 97.2 | 97.9 | 98.9 | 98.7 | 75.7 | 96.9 | |
| 表面电阻率 (相对湿度 70%) | 5.2×10^{16} | 7.2×10^7 | 1.7×10^{18} | - | - | - | - | |
| 防霉等级 ¹ | 0 | I | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 抑菌率% (金黄色葡萄球菌) | 99.99% | 75.84% | 99.99% | 99.99% | 99.99% | 99.99% | 99.99% | 99.99% |
| 皮肤刺激实验 ² | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

[0082] 1、防霉等级:0级-在放大镜下无明显长霉;1级-霉菌生长稀少或举不胜在,在样品

表面的覆盖面积少于10%；2级-霉菌在样品表面的覆盖面积为10%-30%；3级-霉菌在样品表面的覆盖面积为30-60%；4级-霉菌在样品表面的覆盖面积大于60%。

[0083] 2、皮肤刺激分级：0-无明显红斑；1-非常轻微的红斑；2-轻微的红斑；3-中等程度的红斑；4-严重的红斑。

[0084] 从表1中的实施例1-3可以看出，2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物A、B、C与聚丙烯的接枝效率都在97%以上，说明无论使用哪种2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物，采用本发明的方法都可以提高2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物与聚丙烯树脂的接枝效率。从实施例1-3中还可以看出，由于乙二胺的亚甲撑结构数较少，因此2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物B接枝到聚丙烯基体上后表现出良好的抗静电性，表面电阻率只有 7.2×10^7 ；而由于癸二胺和对苯二胺分别含有疏水性较强的长碳链和苯环，因此2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物A和C与聚丙烯接枝后表面电阻率比2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物B大得多。然而，随着亚甲撑结构数的减少，2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物B的抗菌、防霉效果大大下降，因此实施例2的防霉等级只有I级，抑菌率只有75.84%，但是其具有良好的生物相容性，皮肤刺激试验达到0级；与之相比，2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物A和C都具有良好的抗菌、防霉效果，但是由于2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物A中的癸二胺具有较长的碳链结构，其生物相容性大大下降，皮肤刺激性试验达到3级。而含有苯环结构的2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C不但具有较好的抗菌防霉效果，而且还有良好的生物相容性。

[0085] 对比实施例1,4,5可以看出，2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C与聚丙烯、聚乙烯和EVA都有较高的接枝效率，接枝效率都在98%以上。而且其抗菌、防霉效果在每种树脂基体中都很突出，防霉等级达到0级，抑菌率都是99.99%，生物相容性也比较好。

[0086] 对比实施例1,6,7可以看出，在实施例1和实施例7中，以马来酸酐和丙烯酸为接枝单体都可以提高2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C与聚丙烯的接枝效率，也不会影响其抗菌、防霉性能；然而以甲基丙烯酸缩水甘油酯为接枝单体时，2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C的接枝效率却大大降低，其接枝效率只有75.7%。这可能是由于一部分甲基丙烯酸缩水甘油酯的酯基在胍盐的碱性环境下发生了水解反应，因此2种类型多元胺与胍盐的共缩聚物C不能接枝到聚丙烯的基体上，而导致其接枝效率大大下降。