



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03141829.5

[45] 授权公告日 2008年7月9日

[11] 授权公告号 CN 100400559C

[22] 申请日 2003.7.24 [21] 申请号 03141829.5

[73] 专利权人 华东理工大学

地址 200237 上海市梅陇路 130 号

[72] 发明人 董擎之 施英德 徐志瑜

[56] 参考文献

CN1337424A 2002.2.27

EP1101779A1 2001.5.23

KR2002049852A 2002.6.26

CN1157015A 1997.8.13

Dyeing polypropylene fibers by means of copolymer additives. Hong, Sung Il, Kim, Sung Tae, Lee, Taek Seung. J. Soc. Dyers Colour, No. 110. 1994

聚丙烯纤维着色技术进展. 刘俊龙, 张淑芬, 杨锦宗. 化工进展, 第3期. 2000

审查员 谢志赞

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 罗大忱

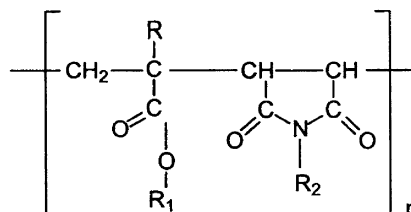
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

含烯丙基长链酯与顺丁烯二酸酐单体的含氮聚合物及制法

[57] 摘要

本发明涉及一种含烯丙基长链酯与顺丁烯二酸酐单体的含氮聚合物及其制备方法。聚合物的制备方法包括如下步骤：(1)以顺丁烯二酸酐与含乙烯基的单体为共聚单体，进行共聚，获得共聚物；(2)然后将共聚物与有机胺在溶剂中进行胺化或酰亚胺化，即获得本发明的含氮共聚物。本发明的聚合物可作为功能化改性助剂与聚丙烯共混、纺丝，以改善聚丙烯纤维的酸性可染性。本发明的聚合物既具有较高的极性基团含量，又与聚丙烯有较好的相容性，所以兼具酸性可染及相容剂的双重功能，省却了一般共混改性纤维所必需的相容剂，采用简单的二元共混，制备方法简单，便于工业化生产。本发明的含氮共聚物的结构片段如下。



1.含氮聚合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 以顺丁烯二酸酐与含乙烯基的单体为共聚单体，在引发剂的存在和氮气的保护下，进行共聚，获得共聚物；

聚合温度为 40℃~80℃，时间为 3~8h，

所说的含乙烯基的单体为 C₁₂~C₂₀ 的甲基丙烯酸酯；

(2) 然后将共聚物与有机胺在溶剂中进行胺化或酰亚胺化，使共聚物中的酸酐酰胺化或酰亚胺化和脱水，即获得含氮共聚物；

反应温度为 40℃~80℃，时间为 3~8h；

顺丁烯二酸酐与含乙烯基的单体摩尔比为 1：0.4~1：0.8；

共聚物与有机胺摩尔比为 1：5~1：20。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，引发剂为偶氮二异丁腈。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所说的含乙烯基的单体为甲基丙烯酸碳十四酯。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所说的有机胺包括苯胺、3-二甲基氨基-1-丙胺或正十八胺中的一种及其混合物。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所说的有机胺为 3-二甲基氨基-1-丙胺与正十八胺的混合物。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所说的溶剂选自甲苯、N,N 二甲基甲酰胺、或二者的混合物。

含烯丙基长链酯与顺丁烯二酸酐单体的含氮聚合物及制法

技术领域

本发明涉及一种含烯丙基长链酯与顺丁烯二酸酐单体的含氮聚合物及其制备方法，特别涉及一种用于改善聚丙烯纤维可染性能的聚合物。

背景技术

聚丙烯纤维的酸性可染改性是至今仍未完全解决的一个难题，为此，众多的科技人员做了大量的研究工作。改进聚丙烯纤维染色性能的各种方法中，共混法是实现工业应用最为可行的方法，也是相关研究较多的方向。选择何种共聚物与聚丙烯共混，决定了共混改性纤维可以被哪一类染料染色以及纤维的性能，也可以用作相容剂使聚丙烯与另一种极性更强的聚合物共混。

J.Akrman 及其同事在酸性可染聚丙烯纤维的研究中作了很多探索工作，他们所用的共混添加物是顺丁烯二酸酐-苯乙烯的共聚物的衍生物（用3-二甲基氨基丙胺、十八胺及3-吗啉基丙胺对顺丁烯二酸酐酰亚胺化），共混后熔融纺丝得到了酸性可染聚丙烯纤维，取得了较好的效果。

文献“Dyeing polypropylene fibers by means of copolymer additives”（J.S.D.C., 1994, 110: 19-23）披露了三种共聚物，是由甲基丙烯酸十八烷基酯分别与（a）顺丁烯二酸酐；（b）N取代（（二甲基氨基）丙基）丙烯酰胺；（c）马来酸酐肼三种物质共聚，用这三种共聚物单独或混合与聚丙烯共混并熔融纺丝，他们得到了酸性染料可染，阳离子染料可染，分散染料可染的纤维，以及三种染料都可染的纤维，且染色效果良好。

文献（高桥哲也，近田淳雄，清水义雄. 纤维会学志. 1994, 50（7）:

248-255) 用顺丁烯二酸酐改性聚丙烯(顺丁烯二酸酐含量 0.3% wt), 并将所得产物用作聚丙烯与聚酰胺共混的相容剂, 得到加工性良好的共混改性纤维。此纤维可以用酸性染料染色。

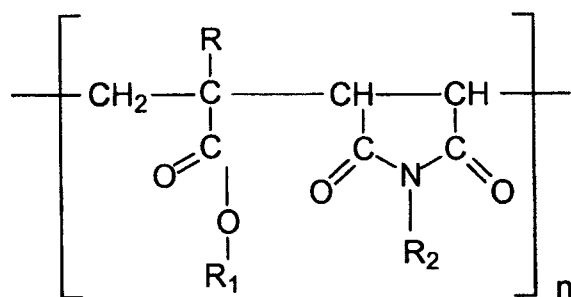
文献(许赤峰, 郑利民. 酸性可染丙纶的研究. 纺织高校基础科学学报. 1999, 12(1): 32-35。许赤峰, 郑利民. 酸性可染丙纶染色工艺的探讨. 中国纺织大学学报. 1998, 24(5): 104-106) 合成了二乙烯三胺、己二酸和尼龙 66 盐的共聚物, 并用此共聚物与聚丙烯共混并熔融纺丝得到共混改性可染纤维。所得改性纤维用酸性蓝 BGA、酸性大红 G、柴林湖蓝 5GM 及卡普纶红 BS 染色效果良好, 并发现改性纤维更适宜用弱酸性染料染色。

虽然世界各地的纤维制造商和研究单位对酸性染料可染的聚丙烯纤维进行了大量的研究, 但酸性染料可染的聚丙烯纤维却仍未在纺织行业普遍应用, 其主要原因是工艺路线复杂, 相容性差以及原料价格较高等, 因此进一步研究开发酸性染料可染的聚丙烯纤维将具有重大的社会和经济意义。

发明内容

本发明需要解决的技术问题是公开一种含烯丙基长链酯与顺丁烯二酸酐单体的含氮聚合物及其制备方法, 以满足有关部门的需要。

本发明的含氮共聚物的分子量为 $M_w=9 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$, 结构片段如下:

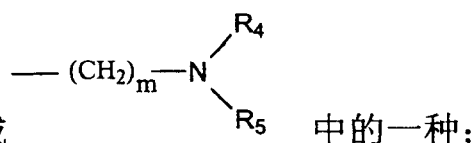


其中:

R 代表氢原子或甲基；

R₁ 代表 C₁₂~C₂₀ 脂肪族烷基；

R₂ 代表脂肪族烷基、芳烃或



R₄, R₅ 代表烷基, m=3~5。

优选的 R₂ 为 C₁₆~C₂₀ 的脂肪族烷基、苯, 优选的 R₄, R₅ 为甲基或乙基。

本发明的聚合物可通过红外光谱进行鉴别, 分析测试前, 产物用甲苯再次溶解并用甲醇沉淀, 然后在真空烘箱中干燥至恒重, 除去其中的胺、溶剂和催化剂, 以消除它们对分析测试的影响。共聚物酰亚胺化后所得产物的红外谱图共同的特征是共聚物原来在 1782.8cm⁻¹ 和 1854.4cm⁻¹ 处出现的酸酐羰基特征峰消失, 而在 1700cm⁻¹ 附近出现环亚胺的羰基特征峰, 而且没有出现酰胺谱带。

所述聚合物的分子量及分子量分布可通过凝胶渗透色谱 (GPC) 方法进行测定。

上述的聚合物的制备方法包括如下步骤:

(1) 以顺丁烯二酸酐与含乙烯基的单体为共聚单体, 在引发剂的存在和氮气的保护下, 在溶剂中进行共聚, 获得共聚物;

所说的引发剂为常规的偶氮类引发剂, 优选偶氮二异丁腈, 引发剂用量为总单体摩尔数的 0.05%~0.5%;

聚合温度为 40℃~80℃, 时间为 3h~8h, 顺丁烯二酸酐与含乙烯基的单体摩尔比为 1: 0.4~1: 0.8; 溶剂优选甲苯;

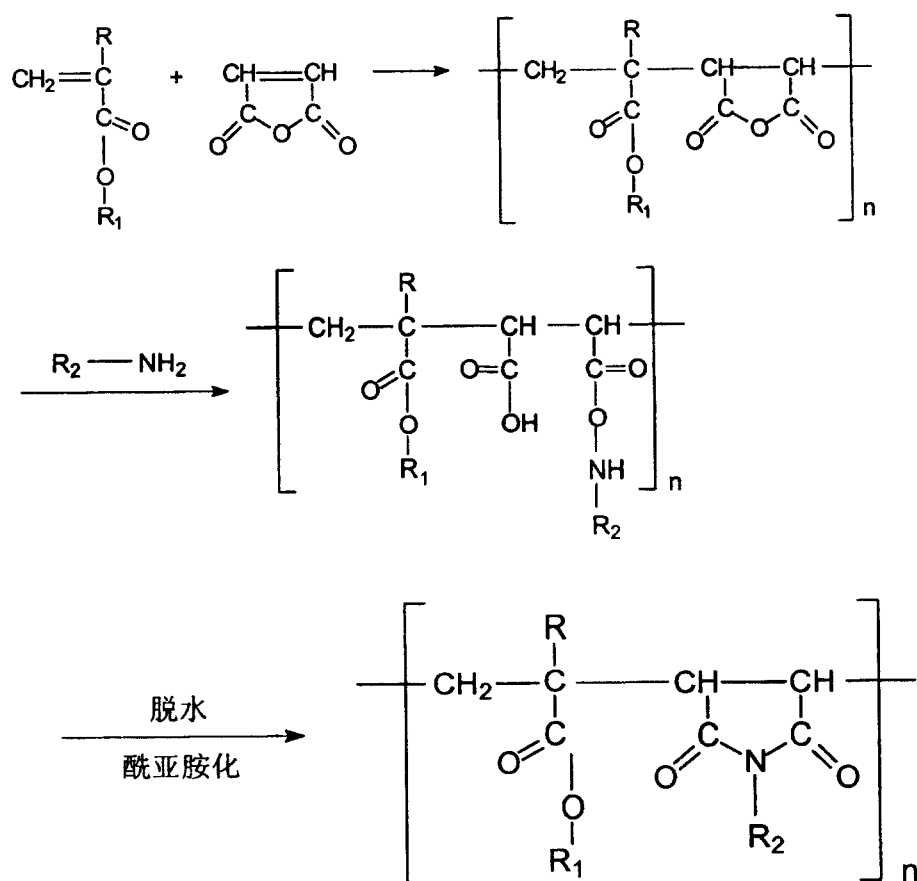
所说的含乙烯基的单体为 C₁₂~C₂₀ 的甲基丙烯酸酯, 优选甲基丙烯酸碳十四酯。

(2) 然后将共聚物与有机胺在溶剂中进行胺化或酰亚胺化, 使共聚

物中的酸酐酰胺化或酰亚胺化和脱水，即获得本发明的含氮共聚物。

反应温度为 40℃~80℃，时间为 3h~8h，共聚物与有机胺摩尔比为 1:5~1:20；

所说的有机胺优选苯胺、3-二甲基氨基-1-丙胺或正十八胺中的一种及其混合物，选择 3-二甲基氨基-1-丙胺是为了在共聚物中引入更多的含氮基团，将 3-二甲基氨基-1-丙胺和正十八胺混合使用，可以在引入较多的含氮基团的同时也引入长的脂肪族侧链。所说的溶剂包括甲苯、N,N 二甲基甲酰胺或两者的混合物；反应通式为：



将聚合物中的顺丁烯二酸酐酰亚胺化的目的是希望减少聚合物中的酸性基团，提高酸性染料的上染率，改善纺丝加工性能。

选择甲基丙烯酸长链酯是希望较长的脂肪族侧链可以改善共聚物与聚丙烯的相容性。

本发明的共聚物可作为功能化改性助剂与聚丙烯共混、纺丝，以改善

聚丙烯纤维的酸性可染性。

本发明的聚合物既具有较高的极性基团含量，又与聚丙烯有较好的相容性，所以兼具酸性可染及相容剂的双重功能，省却了一般共混改性纤维所必需的相容剂，采用简单的二元共混，制备方法简单，便于工业化生产。

附图说明

图 1 为顺丁烯二酸酐与甲基丙烯酸碳十四酯共聚物的红外光谱。

图 2 为实施例 1 的含氮共聚物红外光谱。

图 3 为实施例 2 的含氮共聚物红外光谱。

图 4 为实施例 3 的含氮共聚物红外光谱。

具体实施方式

实施例 1

取 70 克顺丁烯二酸酐，30 克甲基丙烯酸碳十四酯，0.1 克偶氮二异丁腈，置于反应器中，在氮气保护下，搅拌升温至 60℃，反应 4 小时，获得共聚物，其红外图谱见图 1。

图 1 中共聚产物的红外谱图在 1782.8cm^{-1} 和 1854.4cm^{-1} 处出现强的特征峰，这应归分别属于酸酐的羰基 (C=O) 的对称和不对称伸缩振动峰，而且处于低频的 1782.8cm^{-1} 的谱带比高频的 1854.4cm^{-1} 谱带强，符合五元环状酸酐的羰基特征，说明共聚产物中有环状酸酐存在。酸酐的两个羰基特征峰波数相差约 80cm^{-1} ，符合饱和环状酸酐的特征，而且位于低波数的 1782.8cm^{-1} 的峰没有分裂，这两点可以说明此时的酸酐已经不是不饱和顺丁烯二酸酐单体。谱图中在 1726cm^{-1} 的另一个羰基伸缩振动峰应归属于甲基丙烯酸碳十四烷酯的酯羰基。产物的红外谱图中在 1640cm^{-1} 附近没有出现的碳碳双键 (C=C) 特征峰，说明产物中没有未反应的单体，在 2924.0cm^{-1} 以及 2853.5cm^{-1} 处出现是亚甲基的伸缩振动特征峰， 1467cm^{-1} 出现的是亚甲基弯曲振动特征峰。另外谱图在 3400cm^{-1} 附近没有出现 O

—H 伸缩振动峰，这可以说明产物中的甲基丙烯酸碳十四烷酯也没有水解形成羟基。

将 60 克上述共聚物置入 250ml 甲苯与 N, N 二甲基甲酰胺的混合溶剂（体积比 1: 1,）中，投入共聚物，将 5g 的苯胺置于恒压滴液漏斗中。开始升温至 60℃，开启搅拌使聚合物溶解，待聚合物溶解完全后缓慢滴加胺（约 2h）反应，滴完后继续反应约 30 min。然后升温至溶液沸腾，进行亚胺化和脱水反应。观察水分器中收集的水，保持反应液体沸腾直至水分器中观察不到有水分分离出来为止。然后将反应体系冷却至室温，反应产物用甲醇沉淀出来，并真空干燥。即获得本发明的含氮共聚物，产物是乳白色具有一定韧性的固体。

该含氮共聚物的数均分子量为 5.4 万，热分解温度为 366℃，其红外图谱见图 2。共聚物酰亚胺化后所得产物的红外图谱的特征是共聚物原来在 1782.8cm^{-1} 和 1854.4cm^{-1} 处出现的酸酐羰基特征峰消失，而在 1715cm^{-1} 附近出现环亚胺的羰基特征峰，而且没有出现酰胺谱带

实施例 2

采用实施例 1 相同的方法，以 4.5 克 3-二甲基氨基-1-丙胺代替苯胺，该含氮共聚物的数均分子量为 5.2 万，热分解温度为 358℃，其红外图谱上有 1715cm^{-1} 环亚胺的羰基特征峰的特征峰，见图 3。

实施例 3

取 60 克顺丁烯二酸酐，40 克甲基丙烯酸碳十二酯，0.12 克偶氮二异丁腈，置于反应器中，在氮气保护下，搅拌升温至 80℃，反应 3 小时，获得共聚物；

将 50 克上述共聚物，3 克 3-二甲基氨基-1-丙胺，3 克正十八胺溶解于 250ml N,N 二甲基甲酰胺中，在 80℃ 的温度下反应 3 小时，进行亚胺化和脱水，即获得本发明的含氮共聚物。

该含氮共聚物的数均分子量为 5.5 万，热分解温度为 358℃，其红外图谱上有 1715cm^{-1} 环亚胺的羰基特征峰的特征峰，见图 4。

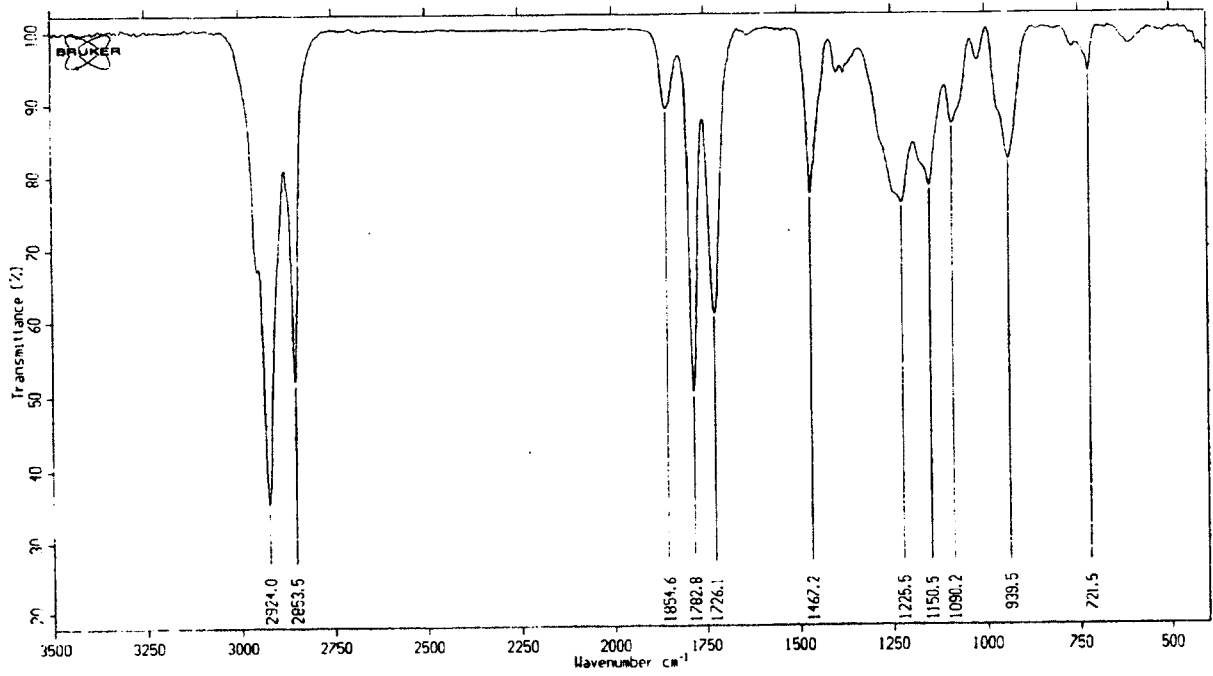


图 1

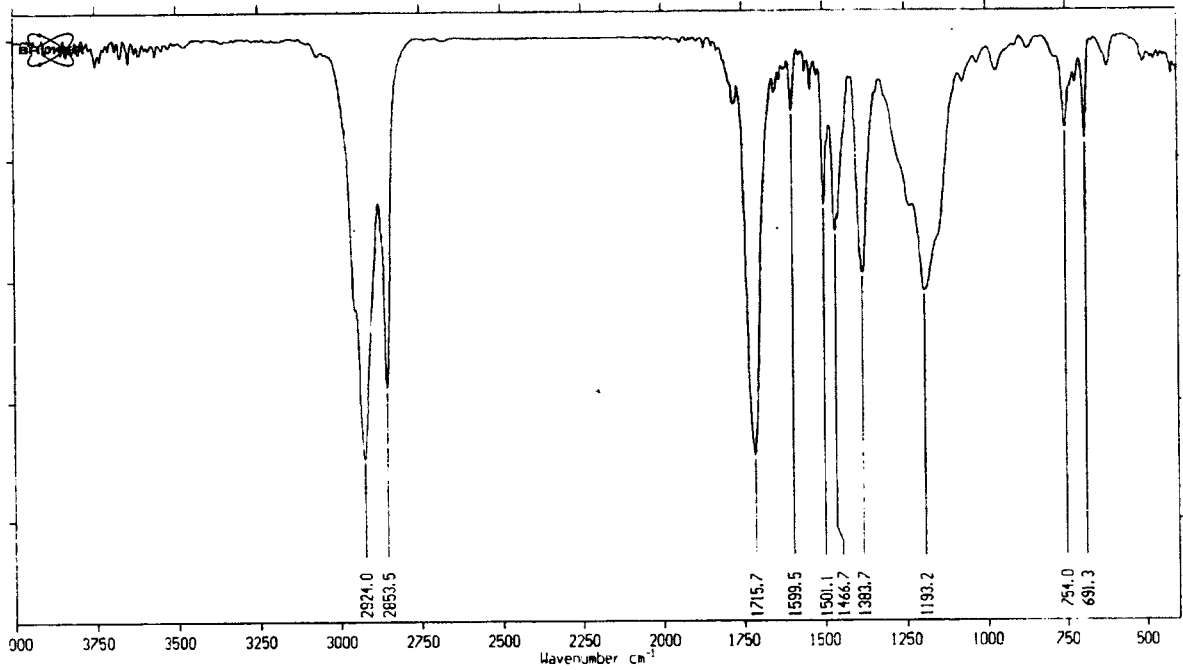


图 2

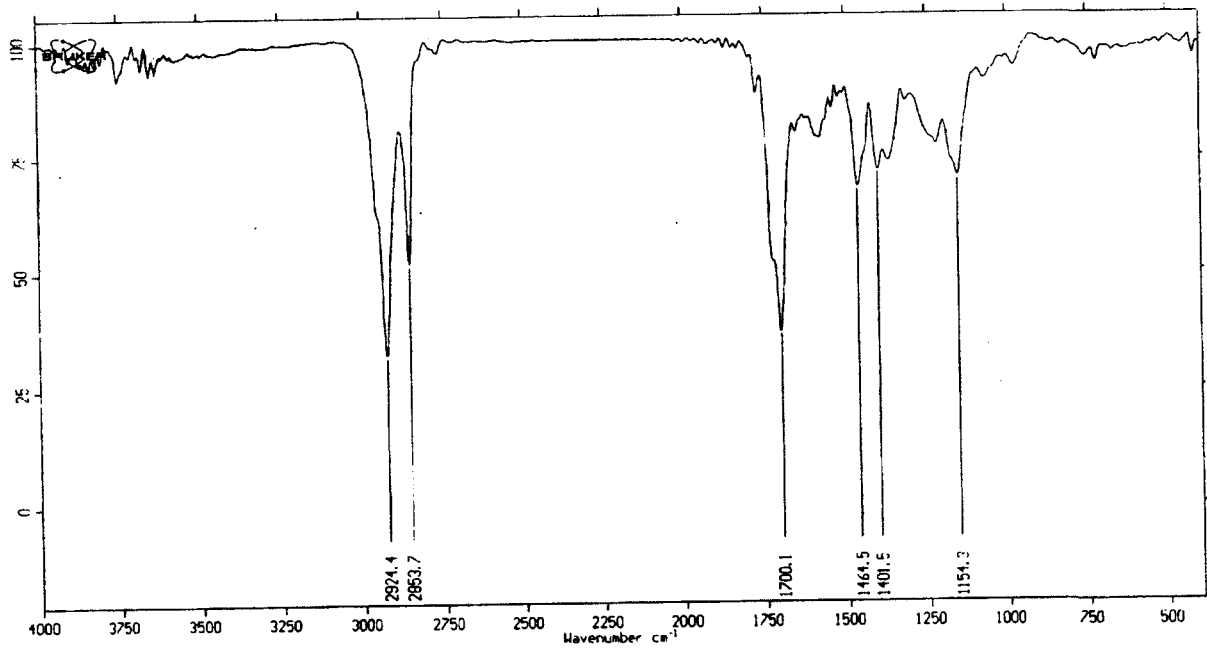


图 3

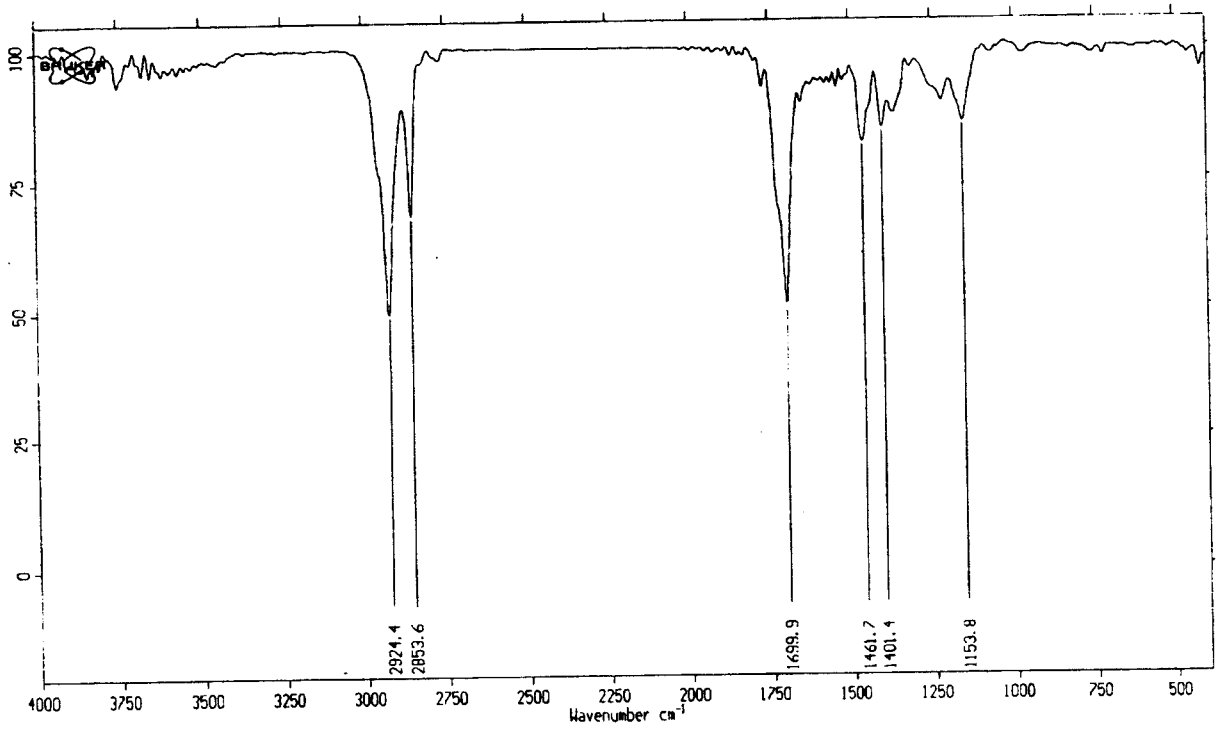


图 4