



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109762164 B

(45) 授权公告日 2021.04.13

(21) 申请号 201811588183.8

(22) 申请日 2018.12.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109762164 A

(43) 申请公布日 2019.05.17

(73) 专利权人 西安近代化学研究所
地址 710065 陕西省西安市雁塔区丈八东路168号

(72) 发明人 吕剑 梅苏宁 杨建明 袁俊
李亚妮 余秦伟 赵锋伟 王为强
惠丰 张前

(74) 专利代理机构 中国兵器工业集团公司专利
中心 11011
代理人 徐茂梁

(51) Int.Cl.

C08G 73/02 (2006.01)

C08K 5/18 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

C08K 5/3415 (2006.01)

审查员 李细珍

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

乙烯亚胺组合物和使用该组合物制备聚乙烯亚胺的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种乙烯亚胺组合物,其以乙烯亚胺为主要成分,还包含碱性抗氧化剂和碱性乙醛捕捉剂,上述碱性抗氧化剂的含量相对于乙烯亚胺为1~100ppm,碱性乙醛捕捉剂的含量相对于乙烯亚胺为10~500ppm。使用该乙烯亚胺组合物制备的聚乙烯亚胺,分子量分布窄(重均分子量M_w和数均分子量M_n之比为1.2~2.5),而且即使在含氧气氛下存储,也能避免发生着色和表面形成凝胶状覆膜等产品质量下降的情况。

1. 一种乙烯亚胺组合物, 其特征在于该组合物为液态, 是通过向乙烯亚胺中添加1~100ppm碱性抗氧化剂和10~500ppm碱性乙醛捕捉剂的方法制备的;

所述的碱性抗氧化剂为二苄胺或N,N'-二仲丁基对苯二胺;

所述的碱性乙醛捕捉剂为单乙醇胺或邻苯二甲酰亚胺。

2. 一种使用如权利要求1所述乙烯亚胺组合物制备聚乙烯亚胺的方法, 其特征在于在常压下, 通过向80℃的质量浓度为5~15%的盐酸中缓慢滴加权利要求1所述的乙烯亚胺组合物, 盐酸用量为乙烯亚胺质量的5%~10%, 并继续保温搅拌1~3h, 使其发生聚合反应的方式制备的。

乙烯亚胺组合物和使用该组合物制备聚乙烯亚胺的方法

技术领域

[0001] 本发明属于精细化工领域,涉及一种乙烯亚胺组合物,和使用该组合物制备聚乙烯亚胺的方法。

背景技术

[0002] 乙烯亚胺是具有三元氮杂环结构的活性物,聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI)是以乙烯亚胺为单体,在酸性催化剂、聚合物添加剂存在条件下,经开环聚合制得的一种典型的水溶性阳离子聚合物。PEI分子链上含有大量的伯胺、仲胺和叔胺基团,这三种胺基团之比为1:2:1,并且每个都可以质子化,这使得其完全质子化时电荷密度高达23.3mmol/g,是目前已知的具有最高电荷密度的阳离子聚合物,广泛应用于造纸、纤维、涂料、油墨、粘合剂、水处理、新材料、气体净化、生物医学和金属表面处理等领域。

[0003] 以单乙醇胺为原料,通过气相分子内脱水反应制备乙烯亚胺的方法是众所周知的,专利US4966980、CN88103932.2、CN03124030.5和CN201310698874.4等对其制备方法和分离工艺等进行了详细报道。在制备乙烯亚胺的过程中,原料单乙醇胺脱氨生成乙醛是主要的副反应,生产的乙醛倾向于与原材料单乙醇胺和目标产物乙烯亚胺形成不稳定的亚胺类加合物。单乙醇胺脱水制备乙烯亚胺会生成大量的水,这些水与上述加合物作用,使乙醛以单体的形成存在于反应生成物中,并且在进行精馏分离时,作为低沸点副产物与乙烯亚胺一同被蒸出,从而在无水条件下重新与乙烯亚胺形成亚胺类加合物。将含有亚胺类加合物的乙烯亚胺用于聚合反应制备PEI,所得产品的质量较差,分子量分布宽,而且即使在低温阴暗场所下存储,也会发生着色和表面形成凝胶状覆膜等产品质量下降的情况。

发明内容

[0004] 为了克服背景技术中存在的不足,解决聚乙烯亚胺制备过程中着色和表面形成凝胶状覆膜等产品质量下降的问题,本发明提供了一种乙烯亚胺组合物,使用该乙烯亚胺组合物制备的聚乙烯亚胺,分子量分布窄(重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n 之比为1.2~2.5),而且即使在含氧气氛下存储,也能避免发生着色和表面形成凝胶状覆膜等品质恶化的情况。

[0005] 为了实现上述目的,本发明提供了一种乙烯亚胺组合物,该组合物为液态,是通过向乙烯亚胺中添加1~100ppm碱性抗氧化剂和10~500ppm碱性乙醛捕捉剂的方法制备的。

[0006] 上述碱性抗氧化剂为含有胺基的抗氧化剂,优选二苯基胺类化合物或苯二胺类化合物。

[0007] 上述二苯基胺类化合物优选二苄胺,苯二胺类化合物优选N,N'-二仲丁基对苯二胺。

[0008] 上述碱性乙醛捕捉剂为有机胺类化合物,优选醇胺类化合物或酰亚胺类化合物。

[0009] 上述醇胺类化合物优选单乙醇胺,酰亚胺类化合物优选邻苯二甲酰亚胺。

[0010] 本发明聚乙烯亚胺的制备方法为:在常压下,向80℃的质量浓度为5~15%的盐酸

中缓慢滴加上述乙烯亚胺组合物,盐酸用量为乙烯亚胺质量的5%~10%,并继续保温搅拌1~3h,使其发生聚合反应。

[0011] 本发明有益效果:

[0012] 与现有技术相比,使用本发明的乙烯亚胺组合物,通过聚合反应制备的聚乙烯亚胺,其重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n 之比仅为1.2~2.5,分子量分布窄。而且,因为聚合产品中含有少量抗氧化剂,其即使在室温和含氧气氛下存储6个月,也能避免发生着色和表面生成薄膜等品质恶化的情况,产品质量高。

具体实施方式

[0013] 以下通过实施例对本发明作进一步说明,但本发明不受下列实施例的限制。

[0014] 以单乙醇胺为原料,采用专利CN201310698874.4的方法,通过气相分子内脱水反应制备乙烯亚胺,精馏产品以气相色谱法(GC)测定其纯度。聚乙烯亚胺采用专利CN201480044867.5的方法制备,凝胶渗透色谱法(GPC)测定分子量,铂钴比色法(GB/T605-2006)测定其色度。

[0015] 气相色谱法(GC)测定乙烯亚胺纯度的条件:氢火焰离子检测器(FID),安捷伦DB-35(30m*0.32mm*1.5 μ m)色谱柱,色谱条件为柱温90 $^{\circ}$ C,恒温2min后以30 $^{\circ}$ C/min的速率升温至150 $^{\circ}$ C,保持2min,进样口和检测器温度均为270 $^{\circ}$ C,分流比为40:1,进样量0.2 μ L,面积归一化法定量。

[0016] 凝胶渗透色谱法(GPC)测定聚乙烯亚胺分子量的条件:Ultrahydrogel 250(300mm*7.8mm)色谱柱,2414型示差折光检测器,流动相为醋酸-醋酸钠缓冲液(0.2mol/L醋酸-0.1mol/L醋酸钠),检测器和柱温均为40 $^{\circ}$ C,流速1mL/min,进样量20 μ L,样品以流动相稀释。

[0017] 比较例

[0018] 将乙烯亚胺直接应用于聚合反应:在带有温度计、冷凝管和磁力搅拌的250mL三口瓶中加入6.2g水,加热升温至80 $^{\circ}$ C,加入37%浓盐酸2.5g,保持温度在80 $^{\circ}$ C,缓慢滴加124g乙烯亚胺,3h内滴完,保温继续搅拌反应1h,减压脱出溶剂既得聚乙烯亚胺106g。采用GPC测定其分子量, $M_n=20065$, $M_w/M_n=3.9$ 。采用铂钴比色法测定其色度为15Pt-Co Colour。

[0019] 将上述聚乙烯亚胺置于透明玻璃单口瓶中,密封于室温下放置6个月后,表面形成明显的凝胶状覆膜,采用GPC测定其分子量, $M_n=29934$, $M_w/M_n=7.2$ 。采用铂钴比色法测定其色度为56Pt-Co Colour。

[0020] 实施例1

[0021] 将含有50ppm二苄胺的乙烯亚胺组合物应用于聚合反应:在带有温度计、冷凝管和磁力搅拌的250mL三口瓶中加入6.2g水,加热升温至80 $^{\circ}$ C,加入37%浓盐酸2.5g,保持温度在80 $^{\circ}$ C,缓慢滴加124g上述乙烯亚胺组合物,3h内滴完,保温继续搅拌反应1h,减压脱出溶剂既得聚乙烯亚胺109g。采用GPC测定其分子量, $M_n=20108$, $M_w/M_n=3.4$ 。采用铂钴比色法测定其色度为18Pt-Co Colour。

[0022] 将上述聚乙烯亚胺置于透明玻璃单口瓶中,密封于室温下放置6个月后,表面形成明显的凝胶状覆膜,采用GPC测定其分子量, $M_n=26675$, $M_w/M_n=6.7$ 。采用铂钴比色法测定其色度为46Pt-Co Colour。

[0023] 实施例2

[0024] 将含有300ppm单乙醇胺的乙烯亚胺组合物应用于聚合反应:在带有温度计、冷凝管和磁力搅拌的250mL三口瓶中加入6.2g水,加热升温至80℃,加入37%浓盐酸2.5g,保持温度在80℃,缓慢滴加124g上述乙烯亚胺组合物,3h内滴完,保温继续搅拌反应1h,减压脱出溶剂既得聚乙烯亚胺113g。采用GPC测定其分子量, $M_n=20044$, $M_w/M_n=3.2$ 。采用铂钴比色法测定其色度为17Pt-Co Colour。

[0025] 将上述聚乙烯亚胺置于透明玻璃单口瓶中,密封于室温下放置6个月后,表面形成少量的凝胶状覆膜,采用GPC测定其分子量, $M_n=23785$, $M_w/M_n=4.8$ 。采用铂钴比色法测定其色度为43Pt-Co Colour。

[0026] 实施例3

[0027] 将含有1ppm二苄胺和500ppm单乙醇胺的乙烯亚胺组合物应用于聚合反应:在带有温度计、冷凝管和磁力搅拌的250mL三口瓶中加入6.2g水,加热升温至80℃,加入37%浓盐酸2.5g,保持温度在80℃,缓慢滴加124g上述乙烯亚胺组合物,3h内滴完,保温继续搅拌反应1h,减压脱出溶剂既得聚乙烯亚胺112g。采用GPC测定其分子量, $M_n=20206$, $M_w/M_n=2.5$ 。采用铂钴比色法测定其色度为16Pt-Co Colour。

[0028] 将上述聚乙烯亚胺置于透明玻璃单口瓶中,密封于室温下放置6个月后,表面未见凝胶状覆膜,采用GPC测定其分子量, $M_n=20394$, $M_w/M_n=3.1$ 。采用铂钴比色法测定其色度为25Pt-Co Colour。

[0029] 实施例4

[0030] 将含有80ppm二苄胺和200ppm邻苯二甲酰亚胺的乙烯亚胺组合物应用于聚合反应:在带有温度计、冷凝管和磁力搅拌的250mL三口瓶中加入6.2g水,加热升温至80℃,加入37%浓盐酸2.5g,保持温度在80℃,缓慢滴加124g上述乙烯亚胺组合物,3h内滴完,保温继续搅拌反应1h,减压脱出溶剂既得聚乙烯亚胺115g。采用GPC测定其分子量, $M_n=20037$, $M_w/M_n=2.0$ 。采用铂钴比色法测定其色度为15Pt-Co Colour。

[0031] 将上述聚乙烯亚胺置于透明玻璃单口瓶中,密封于室温下放置6个月后,表面未见凝胶状覆膜,采用GPC测定其分子量, $M_n=20237$, $M_w/M_n=2.6$ 。采用铂钴比色法测定其色度为23Pt-Co Colour。

[0032] 实施例5

[0033] 将含有30ppm N,N'-二仲丁基对苯二胺和350ppm单乙醇胺的乙烯亚胺组合物应用于聚合反应:在带有温度计、冷凝管和磁力搅拌的250mL三口瓶中加入6.2g水,加热升温至80℃,加入37%浓盐酸2.5g,保持温度在80℃,缓慢滴加124g上述乙烯亚胺组合物,3h内滴完,保温继续搅拌反应1h,减压脱出溶剂既得聚乙烯亚胺117g。采用GPC测定其分子量, $M_n=20015$, $M_w/M_n=1.2$ 。采用铂钴比色法测定其色度为18Pt-Co Colour。

[0034] 将上述聚乙烯亚胺置于透明玻璃单口瓶中,密封于室温下放置6个月后,表面未见凝胶状覆膜,采用GPC测定其分子量, $M_n=20119$, $M_w/M_n=2.1$ 。采用铂钴比色法测定其色度为21Pt-Co Colour。

[0035] 实施例6

[0036] 将含有100ppm N,N'-二仲丁基对苯二胺和10ppm邻苯二甲酰亚胺的乙烯亚胺组合物应用于聚合反应:在带有温度计、冷凝管和磁力搅拌的250mL三口瓶中加入6.2g水,加热

升温至80℃,加入37%浓盐酸2.5g,保持温度在80℃,缓慢滴加124g上述乙烯亚胺组合物,3h内滴完,保温继续搅拌反应1h,减压脱出溶剂既得聚乙烯亚胺115g。采用GPC测定其分子量, $M_n=20163$, $M_w/M_n=1.9$ 。采用铂钴比色法测定其色度为20Pt-Co Colour。

[0037] 将上述聚乙烯亚胺置于透明玻璃单口瓶中,密封于室温下放置6个月后,表面未见凝胶状覆膜,采用GPC测定其分子量, $M_n=200242$, $M_w/M_n=2.7$ 。采用铂钴比色法测定其色度为26Pt-Co Colour。

[0038] 将比较例和实施例的结果汇总于表-1。

[0039] 表-1比较例和实施例聚合反应结果汇总

[0040]

乙烯亚胺组合物	初始 PEI 的	放置 6 个月后	初始 PEI 铂	放置 6 个月后
	Mw/Mn	PEI 的 Mw/Mn	钴色度	PEI 铂钴色度
乙烯亚胺	3.9	7.2	15	56
50 ppm 二苄胺+乙烯亚胺	3.4	6.7	18	46
300 ppm 单乙醇胺+乙烯亚胺	3.2	4.8	17	43
1 ppm 二苄胺+500 ppm 单乙醇胺+乙烯亚胺	2.5	3.1	16	25
[0041] 80 ppm 二苄胺+200 ppm 邻苯二甲酰亚胺+乙烯亚胺	2.0	2.6	15	23
30 ppm N,N'-二仲丁基对苯二胺+350 ppm 单乙醇胺+乙烯亚胺	1.2	2.1	18	21
100 ppm N,N'-二仲丁基对苯二胺+10 ppm 邻苯二甲酰亚胺+乙烯亚胺	1.9	2.7	20	26

[0042] 由实验数据可以看出,直接使用乙烯亚胺单体制备的聚乙烯亚胺分子量分布宽,其 M_w/M_n 为3.9,室温密封放置6个月后,聚合物产品进一步聚合,分子量明显增大, M_w/M_n 变为7.2,铂钴色度由15变为56,产品表面形成了明显的凝胶状覆膜。而使用本发明的乙烯亚胺组合物制备的聚乙烯亚胺,分子量分布窄,其 M_w/M_n 为1.2~2.5,所得聚合物产品室温密封放置6个月后, M_w/M_n 仍不超过3.1,铂钴色度略有增加,产品表面也未见形成凝胶状覆膜,产品质量高。