[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F 20/56

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016971.6

[43] 公开日 2005 年 12 月 21 日

[11] 公开号 CN 1709924A

[22] 申请日 2005.7.14

[21] 申请号 200510016971.6

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 王丕新 张文德 徐 昆 岳玉梅 陈 强

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书 3 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 一种水溶性高分子材料的制备方法

[57] 摘要

本发明属于阳离子型水溶性高分子材料的制备技术领域。本发明的一种水溶性高分子材料，是采用阳离子型高分子交联剂与非离子型和/或阳离子型单体反应合成的高分子量阳离子型高分子聚合物，它主要包括①阳离子聚合物交联剂的制备②水溶性高分子材料的制备。制备的产品可应用于造纸、印刷等领域。

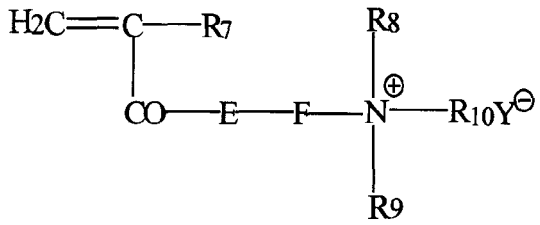
ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

1、一种水溶性高分子材料的制备方法，它的制备步骤和条件包括：

②水溶性高分子材料的制备：就是以步骤①制备的以化学通式 1 表示的阳离子型聚合物交联剂与甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺和化学通式 2 表示的水溶性单体构成的单体体系共聚合，制备一种水溶性高分子材料；

所说的化学通式 2 为：



其中 R_7=H, CH_3，R_8，R_9=碳数 1-3 的烷基或烷氧基，R_{10}=H 或碳数 1-3 的烷基，烷氧基或苄基，E=O 或 NH，F=碳数 1-3 的烷基或烷氧基，Y=负抗衡离子；

一般的自由基聚合使用的制备方法都适用于本发明：浓度在 5-30%时用水溶液聚合法；浓度在 20-70%时可用分散聚合或反相乳液聚合的方法；

使用的引发剂是水溶性高分子聚合适用的引发剂，如偶氮类、氧化还原类；偶氮类引发剂的使用量是单体总量的 0.001-1%，氧化还原类的引发剂使用量是单体总量的 0.001-1%；聚合是在惰性气体保护下进行的，反应温度 15-95℃；

制备时的配比：由 0.01-20 摩尔%化学通式 1 构成的交联剂与 0-50 摩尔%的甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺及 50-99.99 摩尔%化学式 2 构成的单体体系共聚合制备水溶性高分子材料；

其特征在于，本发明还包括步骤①的阳离子型聚合物交联剂的制备：

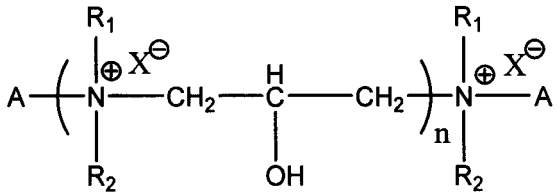
用化学通式 1 表示的阳离子型聚合物交联剂是由环氧卤丙烷与氨、有机伯胺、有机仲胺和有机叔胺等烷基胺构成；环氧卤丙烷是指环氧氯丙烷、环氧溴丙烷和环氧碘丙烷，可以使用其中的一种也可以两种以上组合使用；有机伯胺是指甲胺、乙胺、正丙胺、异丙胺；有机仲胺指二甲胺、二乙胺、二丙胺、甲乙胺、甲丙胺、二苯胺以及其相互间的组合；含有机叔胺的酰基单体，如 N,N-

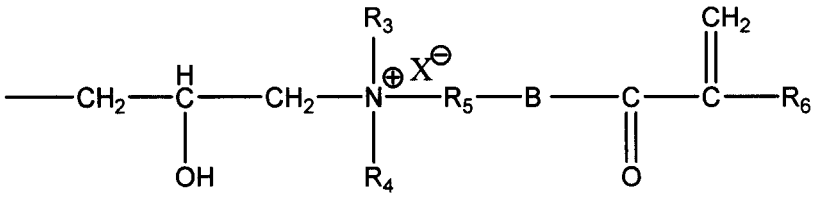
二甲胺基丙基甲基丙烯酰胺，N,N-二甲胺基丙基丙烯酰胺，N,N-二乙胺基丙基甲基丙烯酰胺，N,N-二乙胺基丙基丙烯酰胺，N,N-二甲胺基丁基甲基丙烯酰胺，N,N-二甲胺基甲基丙烯酰胺，N,N-甲乙胺基丙基丙烯酰胺，N,N-二甲胺基甲基丙烯酸丙胺酯，N,N-二甲胺基丙烯酸丙胺酯，N,N-二甲胺基甲基丙烯酸甲胺酯；

制备阳离子聚合物交联剂，其加料顺序为：将环氧卤丙烷加入反应器中，滴加氨、伯胺或仲胺，二者反应后加入含有叔胺基团的乙烯类单体进行反应；也可以向加有环氧卤丙烷的反应器中滴加氨、伯胺或仲胺以及含有叔胺基团的乙烯类单体进行反应，但要避免使用相反的加料步骤。因为氨、伯胺、仲胺与乙烯类单体容易发生迈克尔加成反应，所以先将氨、伯胺、仲胺滴入环氧卤丙烷的方法可以得到末端含有卤素的阳离子型产物，这样比较容易与含有叔胺基团的乙烯类单体进行反应。

所说的化学通式 1 表示的阳离子聚合物交联剂的末端至少含有两个乙烯基基团，除此之外的末端可以是伯、仲、叔基胺，卤素、缩水甘油基；

化学通式 1 为：



A: 

其中 R_1，R_2，R_3，R_4，R_5=氢、碳数 1-3 的烷基或苄基，，R_6=氢或甲基，n=0-50，B=O 或 NH，X=卤素；

所说的化学通式 1 表示的阳离子聚合物交联剂，氨、伯胺、仲胺与环氧卤丙烷的比例，一般在 0.15-1.20 摩尔范围内；含有叔胺基团的乙烯类单体与环氧卤丙烷的比例要求在 0.15-0.24 摩尔范围内；

反应温度，一般在 10-90℃；

反应时间一般在 1-24 小时以内。

2，按权利要求 1 所说的一种水溶性高分子材料的制备方法，其特征在于，所说的步骤①中的化学通式 1 的 B 为-NH-构成阳离子型聚合物交联剂。

3，按权利要求 1 或 2 任意一个权利要求所说的一种水溶性高分子材料的制备方法，其特征在于，所说的步骤①中的反应温度为 20-60℃。

4，按 1 至 3 任意一个权利要求所说的一种水溶性高分子材料的制备方法，其特征在于，所说的步骤①中，当氨、伯胺、仲胺的比例在 0.15-1.0 摩尔范围内时，可加入氢氧化钠碱性催化剂。

5，按权利要求 1 至 4 任意一个权利要求所说的一种水溶性高分子材料的制备方法，其特征在于，所说的步骤①中，使用丙烯酰胺类中的 N,N-二甲胺基丙基丙烯酰胺。

6，按权利要求 1 至 4 任意一个权利要求所说的一种水溶性高分子材料的制备方法，其特征在于，所说的步骤②中在惰性气体保护下进行的聚合反应温度为 20-75℃。

一种水溶性高分子材料的制备方法

技术领域

本发明是属于水溶性高分子的制备技术领域。

背景技术

丙烯酰胺类水溶性高分子被广泛的应用于造纸行业，作为纸张增强剂，丙烯酰胺类高分子的分子量对纸张强度有很大的影响，一般分子量越大其增强的效果越好。作为纸浆前处理剂的聚丙烯酰胺类聚合物的分子量要比缩合型阳离子聚合物高。但是，添加分子量超过一定值的聚丙烯酰胺又会使纸浆絮凝，破坏纸张的匀度，降低纸张的强度。

高分子量而且絮凝性小的纸张增强剂的制备方法一般采用添加交联剂的方法。常用的交联剂为亚甲基N,N-二丙烯酰胺、三烯丙基胺或烯丙基化纤维素。但是，由于亚甲基N,N-二丙烯酰胺结构中两个双键之间的距离较短，空阻效应较大，影响了交联点的均一性。日本专利（特开平 10-218797）中提出了一种通过调整聚合物单体的比例改进交联均一度的方法，但是没有从根本上解决由于交联剂分子量小影响聚合物分子量的问题。另外，三烯丙基胺或烯丙基化纤维素的反应活性较低，影响了共聚合的反应程度。

为了解决上述问题，本发明设计并合成了一种带有乙烯基末段的阳离子型聚合物交联剂，很好地解决了传统交联剂反应活性低、交联密度不均匀的问题。

发明内容

本发明的目的就是以化学通式 1 表示的阳离子型聚合物交联剂与甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺和化学通式 2 表示的水溶性单体构成的单体混合物共聚合制备水溶性高分子材料，制备含有阳离子组分的交联型阳离子水溶性高分子材料，解决了上述技术问题。

实施本发明的技术方案如下：

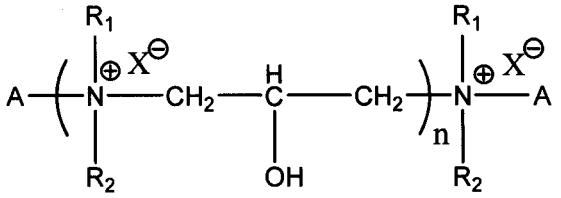
①. 阳离子型聚合物交联剂的制备。

本发明使用的化学通式 1 表示的阳离子型聚合物交联剂是由环氧卤丙烷与

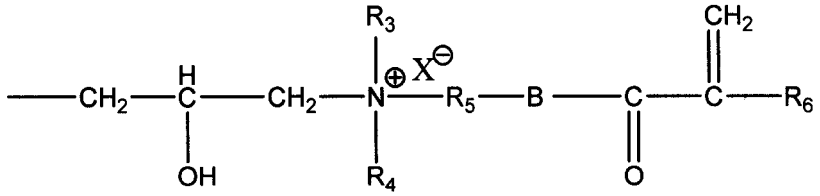
氨、有机伯胺、有机仲胺和有机叔胺等烷基胺构成。环氧卤丙烷是指环氧氯丙烷、环氧溴丙烷和环氧碘丙烷，可以使用其中的一种也可以两种以上组合使用；有机伯胺是指甲胺、乙胺、正丙胺、异丙胺；有机仲胺指二甲胺、二乙胺、二丙胺、甲乙胺、甲丙胺、二苯胺以及其相互间的组合；含有机叔胺的酰基单体，如 N,N-二甲胺基丙基甲基丙烯酰胺，N,N-二甲胺基丙基丙烯酰胺，N,N-二乙胺基丙基甲基丙烯酰胺，N,N-二乙胺基丙基丙烯酰胺，N,N-二甲胺基丁基甲基丙烯酰胺，N,N-二甲胺基甲基丙烯酰胺，N,N-甲乙胺基丙基丙烯酰胺，N,N-二甲胺基甲基丙烯酸丙胺酯，N,N-二甲胺基丙烯酸丙胺酯，N,N-二甲胺基甲基丙烯酸甲胺酯，N,N-二甲胺基甲基丙烯酸甲胺酯适用于本发明。丙烯酰胺类中 N,N-二甲胺基丙基丙烯酰胺，由于比在结构中含有酯基的耐碱性好，因此特别建议使用。

化学通式 1 表示的阳离子聚合物交联剂的末端至少含有两个乙烯基基团，除此之外的末端可以是伯、仲、叔基胺，卤素、缩水甘油基。，

化学通式 1 为：



A:



其中 R_1，R_2，R_3，R_4，R_5=氢、碳数 1-3 的烷基或苄基，，R_6=氢或甲基，n=0-50，B=O 或 NH，X=卤素；

制备阳离子聚合物交联剂，其加料顺序为：将环氧卤丙烷加入反应器中，滴加氨、伯胺或仲胺，二者反应后加入含有叔胺基团的乙烯类单体进行反应；也可以向加有环氧卤丙烷的反应器中滴加氨、伯胺或仲胺以及含有叔胺基团的乙烯类单体进行反应，但要避免使用相反的加料步骤。因为氨、伯胺、仲胺与乙烯类单体容易发生迈克尔加成反应，所以先将氨、伯胺、仲胺滴入环氧卤丙

烷的方法可以得到末端含有卤素的阳离子型产物，这样比较容易与含有叔胺基团的乙烯类单体进行反应。

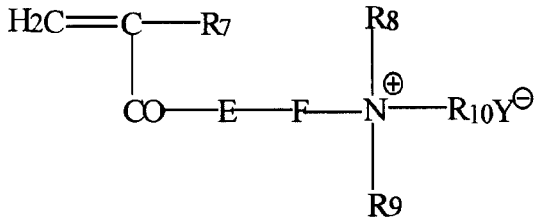
化学通式 1 表示的阳离子聚合物交联剂中，氨、伯胺、仲胺与环氧卤丙烷的摩尔比按所要的交联剂的性质、构造、分子量进行适当的调整，一般在 0.15-1.20 摩尔范围内。摩尔比在 0.15 以下容易使环氧卤丙烷残留，摩尔比在 1.20 以上时不易生成带有卤素的末端，从而不能与含有叔胺基团的乙烯类单体进行反应。

含有叔胺基团的乙烯类单体与环氧卤丙烷的摩尔比要求在 0.15-0.24，超过此值产物中会有未反应的含有叔胺基团的乙烯类单体。

化学通式 1 表示的阳离子聚合物交联剂制备中，氨、伯胺、仲胺与环氧卤丙烷很容易反应得到阳离子树脂。当氨、伯胺、仲胺的比例在 0.15-1.0 时加入氢氧化钠等碱性催化剂可加速反应。依据所需的性质、结构、分子量等可适当调整反应温度，一般 10-90℃，推荐 20-60℃。低于 20℃反应速度慢，高于 60℃所得到的树脂末端的卤素发生水解，不能与含有叔胺基团的乙烯类单体反应。反应时间一般在 1-24 小时以内。

②水溶性高分子材料的制备。就是以化学通式 1 表示的阳离子型聚合物交联剂与甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺和化学通式 2 表示的水溶性单体构成的单体混合物共聚合，制备了含有阳离子组分的交联型的一种水溶性高分子材料。

化学通式 2 为：



其中 R_7=H, CH_3，R_8，R_9=碳数 1-3 的烷基或烷氧基，R_{10}=H 或碳数 1-3 的烷基，烷氧基或苄基，E=O 或 NH，F=碳数 1-3 的烷基或烷氧基，Y=负抗衡离子。

本发明的制备水溶性高分子材料的方法，一般的自由基聚合方法都适用。浓度在 5-30%时用水溶液聚合法；浓度在 20-70%时可用分散聚合或反相乳液聚合的方法。

使用的引发剂是水溶性高分子聚合适用的引发剂，如偶氮类、氧化还原类

等。一般偶氮类引发剂的使用量是单体总量的 0.001-1%，氧化还原类的引发剂是单体总量的 0.001-1%。

聚合是在惰性气体保护下进行的，反应温度 15-95℃，推荐 20-75℃。低于 20℃反应速度慢，高于 90℃反应不易控制。

本发明制备的水溶性高分子材料，是侧链上具有阳离子基团的接枝共聚物，分子量一般是 10，000-15，000，000。

本发明的水溶性高分子材料适用于各种造纸添加剂，如在作为纸张增强剂使用时换算成线型高分子时是 100，000-8，000，000 的范围内。使用方法与已有的方法相同，如在 0.5-3%的固有含量纸浆中加入纸浆固含量 0.01-2%的阳离子制剂进行抄纸。对制浆的种类没有限制，机械制浆、混合制浆、废旧纸浆均适用。特别是当化学通式 1 中 B 为-NH-基团时，抄纸时的 pH 可在中性和弱碱性之间较高的范围。

下面的一些实例将进一步描述本发明，但它不对本发明的权利构成限制。

实施例㈠. 化学通式 1 表示的阳离子聚合物交联剂的制备的实施例：

在配有温度计、搅拌杆、滴液漏斗四口烧瓶中加入环氧氯丙烷 150g，在 40-50℃下 2 小时内滴加浓度为 33%的二甲基胺水溶液 145g，滴加后在 45℃反应 1 小时；（这时，用凝胶滴定法测定结果表明二甲基胺的反应转化率为 100%；另外用胺中和滴定法测定结果表明，生成 0.67%的叔胺；用液相色谱法测定的结果表明环氧氯丙烷的转化率为 100%）；

反应后，向体系内加入 21.0g 二甲胺基丙基丙烯酰胺，于 25℃反应 15 小时，加入 36.5g 去离子水，得到 70%的淡黄色水溶性阳离子聚合物交联剂 327.9g。（用胺中和滴定法测定的结果表明，生成 8.5%的叔胺，按聚丙烯酰胺分子量换算重均分子量为 1，460，阳离子度为 6.52meq/g。）

具体实施方式

以下是水溶性高分子材料的制备的实施例：

实施例 1

在配备有温度计、搅拌机的三口瓶中加入上述实施例㈠制备的 50%浓度的交联剂 17.8g、50%浓度的丙烯酰胺 95.0g 及 60%浓度的丙烯酸水溶液 6.0g，用氨水与去离子水调整 pH 值为 3.5，并使总量为 270g。在氮气保护下加入 10%

浓度的过硫酸铵 1.5g 和 10%浓度的亚硫酸氢钠 4.8g，室温 25℃静止反应 12 小时。反应后用去离子水 23.7g 调整聚合物浓度为 20%。其结果见表 1。

实施例 2

在配备有温度计、搅拌机的三口瓶中加入上述实施例㈠制备的 50%浓度的交联剂 16.8g、50%浓度的丙烯酰胺 84.0g、60%浓度的丙烯酸 5.7g 及二甲胺基甲基丙烯酸乙酯 6.2g，用盐酸调整 pH 值到 3.5，在氮气保护下加入 10%浓度的过硫酸铵 1.5g 和 10%浓度的亚硫酸氢钠 4.5g，室温 25℃静止反应 12 小时，反应后用去离子水 24g 调整聚合物浓度为 20%。结果见表 1。

实施例 3

在配备有温度计、搅拌机的三口瓶中加入上述实施例㈠制备的 50%浓度的交联剂 0.96g、80%浓度的甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵 30g、浓度 1%浓度的 2-甲基-烯丙基磺酸钠 0.48g 和 88.56g 去离子水，升温至 60℃，在氮气保护下加入 10%浓度的 V50 引发剂 0.6g，反应 4 小时后终止反应，加入去离子水 1.8g 调整聚合物浓度为 20%，其结果见表 1。

实施例 4

在配有温度计和搅拌装置的三口瓶中加入上述实施例㈠制备的 50%浓度的交联剂 5g、二甲胺基丙基丙烯酰胺 25g、1%浓度的 2-甲基-烯丙基磺酸钠 8g 和 82g 去离子水，升温至 60℃，在氮气保护下加入 10%浓度的 V50 引发剂 0.6g，反应 4 小时后终止反应，加入去离子水 6.25g 调整聚合物浓度为 20%，结果见表 1。

实施例 5

在配有温度计和搅拌装置的三口瓶中加入上述实施例㈠制备的 50%浓度的交联剂 1.32g、80%浓度的丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵 30g、1%浓度 2-甲基-烯丙基磺酸钠 0.72g 和 87.96g 去离子水，升温至 60℃，在氮气保护下加入 10%浓度的 V50 引发剂 0.6g，反应 4 小时后终止反应，加入去离子水 2.7g 调整聚合物浓度为 20%，结果见表 1。

下面介绍的是比较例：

比较例 1

在配有温度计和搅拌装置的三口瓶中加入 50%浓度的丙烯酰胺 96.2g、60%

浓度的丙烯酸5.6g及二甲胺基丙烯酸乙酯8.6g，用盐酸水溶液调整pH值到3.5，加入去离子水调整总体系重量为270g。升温至60℃，分别加入10%浓度的过硫酸铵和亚硫酸氢钠1.35g和1.35g，在氮气保护下反应12小时终止，用去离子水调整聚合物浓度到20%，结果见表1。

比较例2

在配有温度计和搅拌装置的三口瓶中加入50%浓度的丙烯酰胺96.2g、60%浓度的丙烯酸5.6g、二甲胺基丙烯酸乙酯8.6g、1%浓度亚甲基N,N-二丙烯酰胺3.0g及1%浓度2-甲基-烯丙基磺酸钠1.8g，用盐酸水溶液调整pH值到3.5，加入去离子水调整总体系重量为270g。升温至60℃，分别加入10%浓度的过硫酸铵和亚硫酸氢钠1.74g和1.74g，在氮气保护下反应12小时终止，用去离子水调整聚合物浓度到20%，结果见表1。

表1

	20%水溶液粘度(mpa.s)	重均分子量/Mw	分子量分布/Mn/Mw
实施例1	4220	594，000	13.6
实施例2	1530	369，000	13.5
实施例3	1600	195，000	12.8
实施例4	1784	195，000	15.4
实施例5	2340	107，000	10.9
比较例1	16700	326，000	2.21
比较例2	13000	428，000	2.67

20%水溶液粘度用旋转粘可见，实施例与比较例相比所制备产物的分子量分布很宽，说明新型交联剂的作用效果十分明显。