

[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1085568A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 92111424.9

[51]Int.Cl⁵

C08F 20/06

[43]公开日 1994年4月20日

[22]申请日 92.10.14

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022吉林省长春市斯大林大街109号

[72]发明人 许观藩 方天如 高林 那玉贤

袁令玮 郑贻基 王文仁

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

C08F 2/16

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 低分子量水溶性聚合物的制备

[57]摘要

本发明提供了一种含有过硫酸盐、亚硫酸氢盐和亚铁盐的三元氧化还原引发体系, 可用来制备低分子量聚丙烯酸钠及其它低分子量水溶性聚合物或共聚物。在溶剂水中单体浓度为 1.0—50% (重量) 时, 所得水溶性聚合物的粘均分子量可控制在 1×10^3 — 2×10^4 范围内, 转化率达 95% 以上。产品可直接用作工业水系统的防垢、除垢剂, 也可用作金属材料的淬火剂、造纸工业中颜料的分散剂等。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1、一种低分子量水溶性聚合物的制备方法，是用水溶性单体均聚和共聚，也包括不溶于水的单体作为共组分的聚合，本发明的特征在于，采用普通的无机化合物即亚硫酸氢盐，包括铵盐、钾盐、钠盐水溶液，亚铁盐，包括硫酸盐，硝酸盐、氯化物，溴化物的混合溶液及过硫酸盐，包括钾盐、铵盐、钠盐水溶液三元氧化还原引发体系，各成分分配比如下：

1) 单体在溶液中的总浓度（以重量计）为1.0~50%，

2) 引发体系三种组分的用量（以摩尔比计）为：

亚硫酸氢盐对过硫酸盐为0.1 - 5.0

亚铁盐对过硫酸盐为0.0002 - 0.075

过硫酸盐相对于单体为0.001 - 0.015。

说 明 书

低分子量水溶性聚合物的制备

本发明属于低分子量水溶性聚合物的制备方法。

水溶性低分子量聚合物已被用来作为工业水系统的防垢、除垢剂，金属材料的淬火剂及造纸工业中颜料的分散剂等，受到重视。目前用来制备低分子量聚丙烯酸的方法，主要为下面几种。其一，使用疏基化合物作为链转移剂，这一方法在早期较普遍使用，但由于产品有恶臭，目前已很少使用；其二，在水—异丙醇混合溶剂中聚合（美国专利4301266, 1981, BASF A. -G. Muenster, A. and Rohmann, M.）在压力下于120—200℃聚合，用 H_2O_2 作引发剂。这一方法需要进行繁琐的除去异丙醇的后处理过程；其三，用金属盐（如 Cu^{2+} ）— H_2O_2 作为引发体系（美国专利4314044, 1982, Rohm and Haas Co., Hughes, K. A., Kine, B. B. and Swift, G.）：在90—100℃采用连续加料方法，在装有金属盐和叔胺水溶液的反应器中，分别加入单体和 H_2O_2 的水溶液，直至反应完成。此法的缺点是所含金属离子易造成环境污染；其四，使用某些水溶性偶氮化合物作引发剂（日本专利64 38403, 1989, 花王株式会社, 近藤昭裕, 五十岚正, 津岛力雄）：将单体、亚硫酸（氢）钠和偶氮化合物水溶液的PH值调节到5.1后，于50℃进行聚合，这一方法需要制备特定的偶氮化合物。

本发明的目的是用普通的无机化合物，即过硫酸包括K, NH_4 , Na等水溶性盐，亚硫酸氢盐包括K, NH_4 , Na等水溶性盐和亚铁盐包括硫酸盐、硝酸盐、氯化物等水溶性盐三元氧化还原引发体系，制备低分子量水溶性聚合物，可避免上述各种问题，而且原料易得价廉，对设备无特殊要求，操作简单易行，无污染。

本发明先配制单体水溶液,在含有丙烯酸等酸性单体时,先用NaOH水溶液或 Na_2CO_3 粉末慢慢中和,聚合温度予热至50-95℃时,依次加入亚硫酸氢盐,如铵盐,钾盐,钠盐和亚铁盐,如硫酸盐,硝酸盐、氯化物、溴化物的混合溶液及过硫酸盐如钾盐、铵盐钠盐水溶液,然后聚合。单体在溶液中的总浓度(以重量计)为1.0-50%引发体系三种组分的用量(以摩尔比)为:过硫酸盐相对于单体为0.001~0.015,亚硫酸氢盐对过硫酸盐为0.1~5.0,亚铁盐对过硫酸盐为0.0002~0.075。

本发明适用于水溶性单体的聚合,用以制备低分子量水溶性均聚物和共聚物,特别适用于含丙烯酸钠的均聚物和共聚物的制备。也适用于以水溶性单体为主要组分,不溶于水的单体作共组分,所得共聚物为水溶性聚合物的聚合体系,特别适用于含有醋酸乙烯酯和丙烯酸酯类的聚合体系。

本发明得到的低分子量水溶性聚合物的特性粘数为8-40ml/g。

本发明具有下列优点:

- 1、在进行聚合反应时,不必除去聚合体系中的氧。
- 2、作为溶剂的水,可用蒸馏水,自来水和井水等。
- 3、引发体系无毒害,无污染问题。
- 4、可方便地控制产品的分子量。
- 5、产品为一种水溶液,特别适用于水系统处理。

本发明提供实施例如下:

实施例1:在三颈瓶中加入0.56摩尔丙烯酸,用85.2ml H_2O 溶解,在搅拌情况下渐渐加入当量的 Na_2CO_3 中和之。在85℃水浴中,予热5min后,加入现场配制的含有0.0048摩尔 NH_4HSO_3 和0.00013摩尔 FeCl_2 的水溶液10ml和含有0.0044摩尔 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的水溶液20ml,聚合3h,产

物的特性粘数 (25℃用1mol/L NaCl水溶液测定,下同) 为31.8ml/g, $M_r = 4.80 \times 10^3$ 。

实施例2: 在三颈瓶中加入0.66摩尔丙烯酸, 用126.4ml H_2O 溶解, 用100ml NaOH水溶液中和之。在85℃予热5min后, 加入含有0.0038摩尔 $KHSO_3$ 和0.00011摩尔 $Fe(NO_3)_2$ 的水溶液30ml和0.0037摩尔 $K_2S_2O_8$ 的水溶液50ml, 聚合3h, 产物特性粘数为11.4ml/g, $M_v = 1.53 \times 10^3$ 。

实施例3: 在三颈瓶中加入0.28摩尔丙烯酸, 用133ml H_2O 溶解, 用100ml NaOH水溶液中和后, 加入0.12摩尔醋酸乙烯酯和0.14摩尔丙烯酰胺, 然后与实施例2同样引发聚合。产物特性粘数为16.3ml/g。

实施例4: 首先分别配制下列溶液, 溶液A: 270.8摩尔丙烯酸溶于65L H_2O 中, 用65L NaOH水溶液中和后, 加入91.5摩尔丙烯酰胺, 搅拌均匀。溶液B: 2.5摩尔 $NaHSO_3$ 溶于10L H_2O 中。溶液C: 0.070摩尔 $FeSO_4$ 溶于16L H_2O 中。溶液D: 2.4摩尔 $K_2S_2O_8$ 溶于34.5L H_2O 中, 然后, 在予热后反应釜中加入溶液A的1/5, 加热到82℃后依次加入各溶液的1/5: B, C, D之后, 每隔10min, 每次依次加入各溶液剩余量的1/10: A, B, C, D。待全部加完后, 聚合3h, 产物特性粘数为: 18.3ml/g。