

聚乙烯吡咯烷酮的 合成与应用

崔英德 易国斌 廖列文 编著

科学出版社

2001

内 容 简 介

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是重要的水溶性高分子精细化学品,由于它具有优异的溶解性、成膜性、分散稳定性、生理相容性等优点,已被广泛地应用于医药卫生、日用化工、办公用品、纺织印染工业等重要领域。

本书以作者多年来在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)领域的研究成果为基础,系统地介绍PVP及其单体N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)的性质、合成方法和相关的催化体系,NVP聚合反应,PVP的应用研究及PVP的生产和市场概况等。

本书可供化工领域科研、生产及产品开发技术人员参考,也可作为高等院校相关专业师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

聚乙烯吡咯烷酮的合成与应用/崔英德,易国斌,廖列文编著.
—北京:科学出版社,2001

ISBN 7-03-008585-X

I. 聚… II. ①崔…②易…③廖… III. ①聚乙烯吡咯烷酮-合成②聚乙烯吡咯烷酮-应用 IV. O632.19

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 62699 号

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年2月第一版 开本:850×1168 1/32

2001年2月第一次印刷 印张:8 5/8

印数:1—2 800 字数:225 000

定价: 25.00 元

前 言

聚乙烯吡咯烷酮,简称 PVP,是一种十分重要的水溶性高分子聚合物,它不仅具有优异的溶解性、化学稳定性、成膜性、生理惰性、黏接能力和保护胶作用,而且还可与许多无机、有机、高分子化合物结合而形成多种具有独特功能的、其他化合物不可比拟的新型精细化学品.因此 PVP 自 1938 年德国乙炔化学家 Reppe 发明以来,越来越受到全世界商业界、产业界和科技界的高度重视和青睐,使它不仅在医药、化妆品、食品、酿造、涂料、黏接、印染等行业得到广泛的应用,而且在光固树脂、光导纤维、激光视盘、减阻材料等高科技领域也得到广泛的应用.

本书的作者自 20 世纪 80 年代以来,就结合我国的实际情况,广泛地开展了 PVP 的合成与应用的研究工作,先后承担了“500 吨 PVP 生产新工艺”(国家级火炬计划项目)、“顺酐一步法合成 PVP 单体的催化体系研究”(国家自然科学基金项目)、“顺酐一步法催化合成 PVP 单体的研究”(广东省自然科学基金项目)等多项课题,研究出以 γ -丁内酯为原料合成 PVP 的新工艺,并已应用于生产.本书以作者多年的研究成果为基础,并参考大量的国内外研究资料写成.书中较详细、系统地介绍了 PVP 的性质、测试手段、合成方法、应用领域等方面的内容.本书的出版希望能够对有关科研、生产工作人员起到抛砖引玉的作用.但是,由于作者的水平有限,加上研究仍然不够深入,书中的缺点和错误肯定难免,敬请读者批评指正.

本书的作者分别为:崔英德(第一、三章)、易国斌(第二、六章)、郭建维(第四章)、黎新明、崔英德、尹国强(第五章)、廖列文、崔亦华(第七章)、易国斌、康正、邓志城(第八章).本书在选题研究

及编写过程中都得到黄仲涛教授的热情指导和审阅,在此深表谢意.

作 者

2000 年 4 月

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1.1 PVP 及其主要应用领域	(1)
§ 1.2 PVP 及其单体 NVP 的研究进展	(3)
第二章 PVP 的性能	(7)
§ 2.1 NVP 的性能	(7)
§ 2.1.1 NVP 的物理性质	(7)
§ 2.1.2 NVP 的化学性质	(7)
§ 2.2 PVP 的性能	(11)
§ 2.2.1 PVP 的物理性质	(11)
§ 2.2.2 PVP 的化学性质	(35)
参考文献	(41)
第三章 PVP 单体的合成	(42)
§ 3.1 乙炔法	(42)
§ 3.1.1 方法原理	(42)
§ 3.1.2 乙炔的醛加成	(43)
§ 3.1.3 催化加氢	(49)
§ 3.1.4 催化脱氢	(50)
§ 3.1.5 氨解	(52)
§ 3.1.6 炔加成	(56)
§ 3.1.7 小结	(59)
§ 3.2 吡咯烷酮法	(60)
§ 3.2.1 合成原理	(60)
§ 3.2.2 羧酸乙烯酯-吡咯烷酮法	(61)
§ 3.2.3 乙烯基醚-吡咯烷酮法	(63)
§ 3.2.4 环氧乙烷-吡咯烷酮法	(63)
§ 3.2.5 小结	(64)
§ 3.3 γ -丁内酯直接脱水法	(64)

§ 3.3.1	方法原理	(65)
§ 3.3.2	胺解	(65)
§ 3.3.3	催化脱水	(72)
§ 3.3.4	小结	(77)
§ 3.4	γ -丁内酯间接脱水法	(78)
§ 3.4.1	卤代法	(78)
§ 3.4.2	乙酐法	(84)
§ 3.5	其他合成方法	(84)
§ 3.5.1	顺酐法	(85)
§ 3.5.2	琥珀酸法	(85)
§ 3.5.3	一步法	(85)
	参考文献	(87)
第四章	NVP 合成的催化体系	(89)
§ 4.1	Reppe 法概述	(89)
§ 4.2	吡咯烷酮法及其催化体系	(91)
§ 4.2.1	2-吡咯烷酮的制备及其催化体系	(91)
§ 4.2.2	2-吡咯烷酮乙烯化方法及其催化体系	(96)
§ 4.3	γ -丁内酯法及其催化体系	(105)
§ 4.3.1	羟乙基吡咯烷酮卤代、脱卤法	(107)
§ 4.3.2	羟乙基吡咯烷酮直接脱水法及其催化剂	(111)
	参考文献	(118)
第五章	NVP 的聚合	(119)
§ 5.1	概述	(119)
§ 5.2	均聚	(119)
§ 5.2.1	本体聚合	(120)
§ 5.2.2	溶液聚合	(121)
§ 5.2.3	悬浮聚合	(133)
§ 5.2.4	NVP 的聚合实例	(133)
§ 5.3	共聚	(135)
§ 5.3.1	共聚研究的意义	(135)

§ 5.3.2	共聚的单体	(136)
§ 5.3.3	共聚方法	(139)
§ 5.3.4	几种 NVP 共聚物的合成与应用实例	(140)
§ 5.4	交联聚合	(147)
§ 5.4.1	NVP 的交联聚合物——PVPP	(148)
§ 5.4.2	交联聚合方法	(150)
§ 5.4.3	交联聚合实例	(151)
	参考文献	(154)
第六章	PVP 的应用	(156)
§ 6.1	PVP 在医药卫生中的应用	(156)
§ 6.1.1	PVP 作为药物辅料的应用	(158)
§ 6.1.2	PVP 在杀菌消毒剂中的应用	(161)
§ 6.2	PVP 在日用化工中的应用	(170)
§ 6.2.1	PVP 在化妆品中的应用	(170)
§ 6.2.2	PVP 在洗涤用品中的应用	(173)
§ 6.3	PVP 在饮料及食品中的应用	(174)
§ 6.3.1	PVP 在酿酒中的应用	(174)
§ 6.3.2	PVP 在非酒类饮料中的应用	(177)
§ 6.4	PVP 在办公用品中的应用	(182)
§ 6.4.1	PVP 在墨水、油墨中的应用	(183)
§ 6.4.2	PVP 在纸张及其他办公用品中的应用	(186)
§ 6.5	PVP 在涂料、颜料中的应用	(187)
§ 6.5.1	PVP 在有机颜料中的应用	(187)
§ 6.5.2	PVP 在涂料涂层中的应用	(189)
§ 6.6	PVP 在印染工业中的应用	(190)
§ 6.7	PVP 在化学反应及分析化学中的应用	(192)
§ 6.7.1	PVP 在聚合反应中的应用	(192)
§ 6.7.2	PVP 在分析化学及催化剂中的应用	(193)
§ 6.8	PVP 在材料中的应用	(194)
§ 6.9	PVP 在其他方面的应用	(195)

参考文献.....	(195)
第七章 PVP 产品分析测试	(197)
§ 7.1 PVP 的质量指标	(197)
§ 7.2 PVP 产品的分析	(199)
§ 7.2.1 PVP 的鉴别试验	(199)
§ 7.2.2 <i>K</i> 值(分子量)的测定	(199)
§ 7.2.3 pH 值的测定	(201)
§ 7.2.4 水分的测定	(203)
§ 7.2.5 残留 NVP 的测定	(207)
§ 7.2.6 灼灼残渣的测定	(209)
§ 7.2.7 重金属的检查	(210)
§ 7.2.8 醛类的测定	(211)
§ 7.2.9 含氮量的测定	(212)
§ 7.3 PVP 合成过程及 NVP 共聚反应中 NVP 的测 定.....	(213)
§ 7.4 PVP 应用过程的有关分析	(215)
§ 7.4.1 PVP-I 的分析	(215)
§ 7.4.2 PVPP 处理饮料中多酚类物质的测定	(217)
参考文献.....	(218)
第八章 PVP 的生产工艺简介	(219)
§ 8.1 PVP 生产的主要原料	(219)
§ 8.1.1 乙炔	(219)
§ 8.1.2 顺丁烯二酸酐	(223)
§ 8.1.3 1,4-丁二醇	(231)
§ 8.1.4 γ -丁内酯	(237)
§ 8.1.5 乙醇胺	(242)
§ 8.2 PVP 的主要生产工艺简介	(244)
§ 8.2.1 乙炔法生产工艺	(244)
§ 8.2.2 γ -丁内酯法生产工艺	(256)
§ 8.3 PVP 产品的市场概况	(262)

参考文献.....	(263)
附录.....	(264)
附录 I PVP 相对黏度 η 与 K 值的关系	(264)
附录 II PVP 与一些化合物的相容性	(267)

第一章 绪 论

§ 1.1 PVP 及其主要应用领域

聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, 简称 PVP)是具有优异性能、用途广泛的一类非离子型水溶性高分子精细化学品。它是由 *N*-乙烯基吡咯烷酮(*N*-vinylpyrrolidone, 简称 NVP)在一定的条件下聚合而成的,是 *N*-乙烯基酰胺类官能团聚合物中具有特色、被研究得较深入和较广泛的精细化学品品种。自 1938 年德国乙炔化学家 Reppe 首次公开用乙炔为原料合成 NVP 及其聚合物 PVP 的方法至今,有关 PVP 的研究已有 60 余年的历史。到目前为止, PVP 已发展成为均聚物、共聚物、交联聚合物三大类,近年来,离子型的 PVP 也得到了相应的发展并越来越受到人们的重视。PVP 商品也发展到工业级、医药级、食品级三种规格,数十个品种和成百上千个牌号。PVP 由于其优异的性能而被广泛地应用于工农业生产 and 人民生活以及相关的科研部门。现在,有关 PVP 及其单体 NVP 的研究和应用的文献以每年几百篇的速度在进一步发展。

PVP 是在二战期间作为人造血浆增溶剂而被研究发明的,随即,人们发现 PVP 及其单体 NVP 尤其是 PVP 不仅具有优异的溶解性、化学稳定性、成膜性、低毒性、生理惰性、黏接能力与保护胶作用,还可与许多无机、有机化合物结合,因而,PVP 面世至今,逐渐被广泛地用于医药、化妆品、食品、酿造、涂料、黏接剂、印染助剂、分离膜、感光材料等领域。如在医药工业中,PVP 与 I_2 结合形成的 PVP-I 是优良的杀菌消毒剂,具有与 I_2 -酒精溶液同等的杀菌消毒能力而又不会对皮肤产生刺激性,也不会对生物体产生毒性。另外,PVP 也被广泛用作药物崩解剂、黏合剂,还可用于脱盐膜和

人工肾透析隔膜;在食品、饮料工业中,添加不溶性的交联 PVP 于啤酒、茶饮料中,可去除啤酒及茶饮料中存在的多酚及过量的单宁,而自身又不残留在其中,起到稳定色泽、保证啤酒及茶饮料风味品质较长时间不变及去除涩味的作用,是优良的饮料澄清剂和稳定剂;在日用化工中更是用途广泛,尤其是在化妆品中,如用于喷发胶中的 PVP,具有优良的固发、增加光泽、保湿的功能,且不吸收灰尘;在涂料工业中,利用 PVP 优异的成膜性,用 PVP 作为包覆剂生产的油漆,成膜透明而不影响本色,低分子量的 PVP 可使墨水、油墨具有良好的分散稳定性,赋予其不易褪色的性能;在 高分子聚合反应中,PVP 可作为增稠剂,用于高分子乳液聚合、悬浮聚合等反应过程,起到改善树脂性能的作用等.PVP 的一些产品牌号及其应用领域如表 1.1 所示.

表 1.1 PVP 的牌号及其应用领域

品种(规格)	商品牌号		结构类型	适用领域和作用
	BASF 公司	ISP 公司		
PVP-K ₁₅ PVP-K ₃₀ PVP-K ₉₀	Luviskol Kolidone	PVP Plasdone	NVP 均聚物	化妆品增稠剂、润滑剂、黏合剂,医药分散剂、黏合剂
PVPV-A ₃₇ PVPV-A ₅₅ PVPV-A ₆₄ PVPV-A ₇₃	Luviskol-VA	PVP/VA/S	NVP 和乙酸乙烯酯共聚物	化妆品成膜剂,纸张胶黏剂,油墨增稠剂或胶体保护剂,表面涂料黏合剂
PVPQ	Luviquat-PQ11	Gafquat	NVP 和季铵盐类共聚物	化妆品成膜剂、调理剂
PVPP	Divergen	Polyclar AT	NVP 交联聚合物	啤酒及饮料稳定剂
PVP-I			NVP 和碘络合物	医用或工业用杀菌消毒剂

随着科学技术的发展,PVP 的应用领域越来越广泛,已在光固树脂、光导纤维、激光视盘、减阻材料等高科技领域得到应用.其他方面,如建材、冶金、炼钢、电镀等领域的应用研究也已开展,可

以说,PVP已渗透到国民经济及人们生活的各个领域.

§ 1.2 PVP 及其单体 NVP 的研究进展

PVP 及其单体 NVP 最早是由 BASF 公司 J. Walter. Reppe 以乙炔为主要原料合成的,该法称为 Reppe 法,又叫乙炔法.20 世纪 50 年代,美国的 ISP 公司(当时的 GAF 公司)与德国的 BASF 公司相继以乙炔法为基础建立了 NVP 生产线,进而生产出了各种牌号的 PVP 产品,迄今为止,这两家公司仍然是全世界生产 PVP 产品的主要厂家.

乙炔法以乙炔、甲醛、氢气等为起始原料,经历催化醛加成、催化加氢、催化脱氢成环、氨化、炔加成等五步合成单体 NVP,然后在一定条件下聚合可得到不同分子量的 PVP,NVP 与其他单体(如乙酸乙烯酯、丙烯酰胺等)共聚得到共聚 PVP,或加入特定的具有双官能团的交联剂(如 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺等)进行交联聚合反应得到交联 PVP.乙炔法由于所使用的主要原料乙炔对操作条件要求严格,工艺过程需要在高压、高温的条件下进行,对设备要求高、工艺流程长、设备投资庞大,只适用于大型生产而不适合兴建中、小型生产厂家,所以到目前为止只有德国的 BASF 和美国的 ISP 公司使用该工艺生产 NVP 及 PVP 产品.

γ -丁内酯为原料合成 NVP 及 PVP 的研究开始于 20 世纪 40 年代,因为是以 γ -丁内酯为主要的起始原料,所以称为 γ -丁内酯法. γ -丁内酯法根据脱水方式的不同又分为直接脱水法和间接脱水法两种方法,直接脱水法分两步进行,第一步为 γ -丁内酯与乙醇胺进行胺解反应生成 α -羟乙基吡咯烷酮(α -NHP),第二步为 α -NHP 在脱水催化剂的存在下进行分子内脱水反应,脱去一分子水得到单体 NVP.在这一方法的研究报道中,大多数是关于 α -NHP 脱水反应的脱水催化剂的,反映了脱水催化剂在这一方法中的重要性.从有关直接脱水法研究工作的报道来看, α -NHP 的催化脱水反应相对来说需要较苛刻的条件,产物的收率往往较低,而且难

以得到满足工业化生产要求的脱水催化剂,所以就产生了间接脱水法.间接脱水法反应历程主要分三步进行:第一步与直接脱水法的第一步相同,为 γ -丁内酯与乙醇胺进行胺解反应得到 α -NHP;第二步是 α -NHP的卤代反应,即用一种卤代剂把 α -NHP分子内的羟基转化为卤素,进而使 α -NHP转变成卤乙基吡咯烷酮(NXP),如氯乙基吡咯烷酮(NCIP);第三步为卤乙基吡咯烷酮在一定条件下脱卤生成NVP.这一方法与直接脱水法相比反应条件较为温和,但同时也有其不足之处,就是反应步骤相对较多,工艺流程较长,使用的原料较多,副产物也较多,后处理工序烦琐,会造成环境污染.就工业化而言, γ -丁内酯法总的来说都存在原料价格比较昂贵、生产成本较高的问题.但是,与乙炔法比较, γ -丁内酯法具有工艺流程短、设备投资小、建厂周期短、操作条件温和等优点,比较适合NVP的中、小型生产厂家.由此可见,不论是乙炔法还是 γ -丁内酯法都存在自身的不足,所以目前仍然有大批科技工作者投身于NVP及其聚合物PVP的研究与生产工作中.

NVP的合成方法除主要的乙炔法和 γ -丁内酯法外,还有其他合成方法,如以吡咯烷酮和乙烯在钯催化剂的作用下反应直接生成NVP的吡咯烷酮法等,所有这些合成方法都将在后面的有关章节中作专门的介绍和论述.

至于NVP的聚合研究,由于其聚合物具有的优异性能,而且相关的应用领域多是与聚合物直接相关的,所以NVP的聚合更是受到广大科技工作者的关注.NVP的聚合反应适用于几乎所有的聚合方式,从聚合反应的原料看,它不仅能自身发生均聚反应得到均聚PVP,还可与大多数含有不饱和官能团的单体共聚生成共聚PVP(PVPP),也可以与含有双官能团的交联剂通过交联聚合得到交联PVP(CPVP),习惯上,由NVP聚合而成的聚合物统称为聚乙烯吡咯烷酮,简称PVP.从聚合反应体系来看,从本体聚合、溶液聚合到乳液聚合、悬浮聚合等聚合方式根据对聚合物的要求都可用于NVP的聚合.根据引发手段NVP的聚合又可分为自由基聚合、离子引发聚合、光引发聚合等.正是由于NVP聚合方

式的多样性,决定了 PVP 产品的多样性,使得生产满足各种用途的 PVP 产品成为可能.每年仅 NVP 的聚合及其相关的应用研究的研究论文及申请的专利就达两百篇以上.

我国是从 20 世纪 80 年代开始 NVP 及其聚合物 PVP 的合成及应用研究工作的,迄今不到 20 年的时间,与美国、德国等已有 50~60 年研究历史的发达国家相比,固然还有一定的差距,目前我国所需的 PVP 产品也主要依靠进口.但就是在这短短的不到 20 年的时间里,我国 NVP 及 PVP 合成及应用研究方面已取得可喜的成就:浙江省化工研究院是国内较早的 PVP 研究单位,通过几年的努力,于 20 世纪 80 年代后期开发出 γ -丁内酯法生产 NVP 的工艺路线,并与河南省博爱精细化工厂合作兴建了一套年产 50

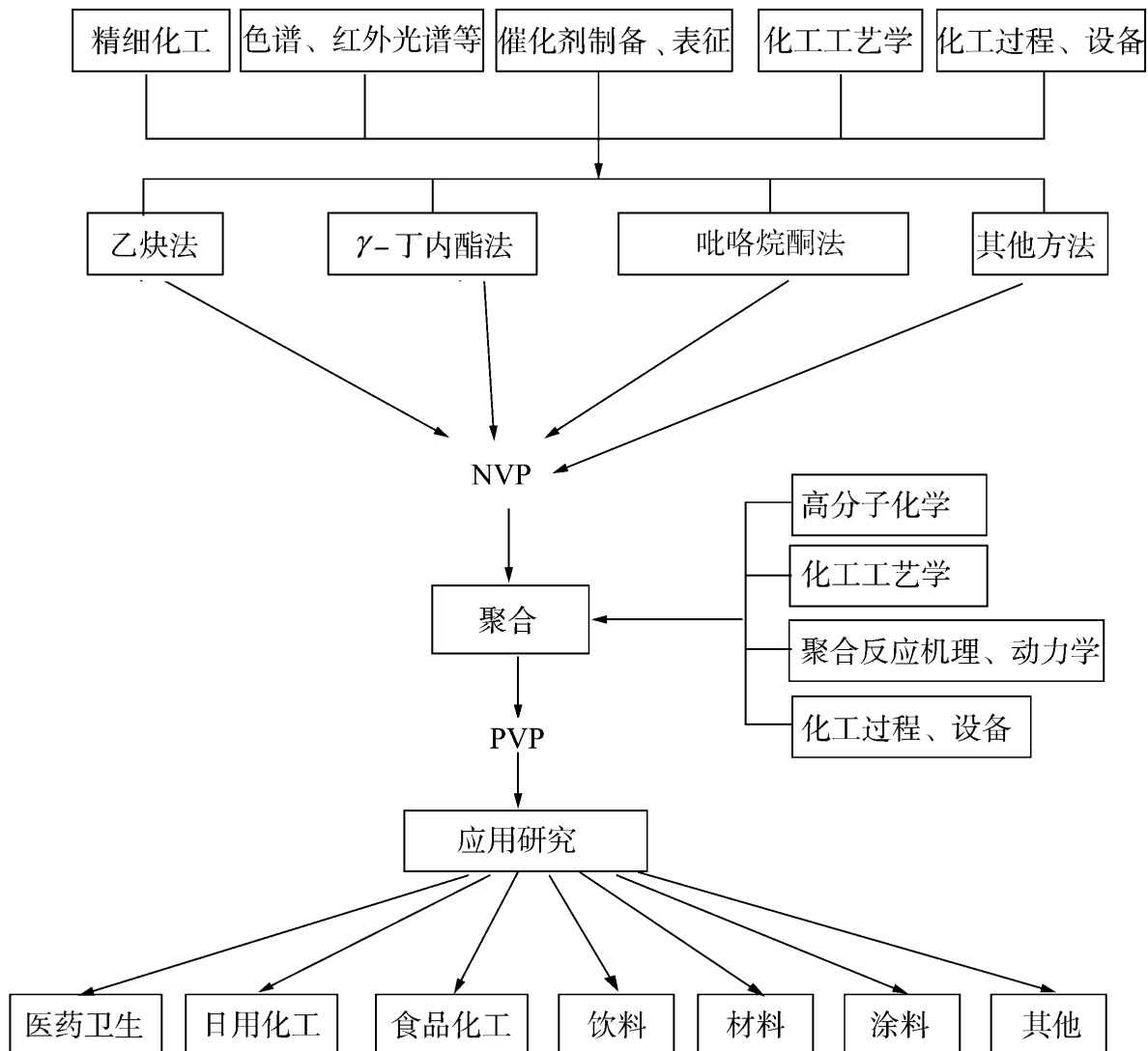


图 1.1

吨 NVP 的中试装置.广东工业大学在 1996 年与广东省罗定市农药厂合作开发兴建了一套年产 500 吨 PVP 的生产装置,并被列入 1997 年度国家级火炬计划,拟进行扩建.其他还有清华大学、复旦大学等单位和科研、生产部门投身于该领域的研究和开发工作,并取得了可喜的成果.随着科学技术的日新月异,PVP 及其单体 NVP 的研究和开发工作具有重大的意义和更为广阔的应用前景.

经过几十年的发展,PVP 已不仅仅是作为一类精细化学品而存在,PVP 及其单体 NVP 的研究和开发工作涉及到多门学科、多个领域的知识,已形成自己相对独立的知识体系,有关 PVP 及其单体 NVP 研究和开发工作的知识体系和相关行业可用图 1.1 表示.

第二章 PVP 的性能

§ 2.1 NVP 的性能

§ 2.1.1 NVP 的物理性质

NVP 是 *N*-乙基吡咯烷酮(vinylpyrrolidone)的简称,是合成 PVP 的单体.NVP 常温下是一种无色或者淡黄色、略有气味的透明液体,易溶于水,其主要的物理性质如下:

相对密度:1.04(25℃时);

熔点:13.5℃;

沸点:148℃(13332.24Pa),58~65℃(13.3~26.64Pa);

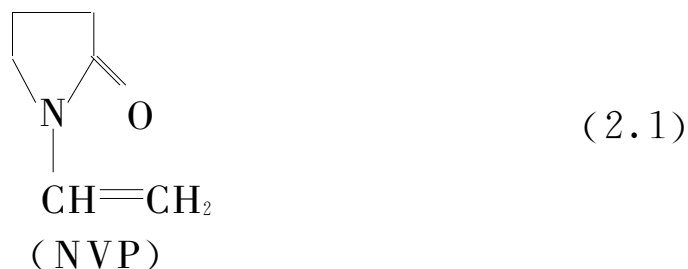
闪点:98.33℃;

折光率: $n_d^{20} = 1.5120$.

NVP 除易溶于水外,还易溶于许多有机溶剂,如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、三氯甲烷、甘油、四氢呋喃、乙酸乙烯酯等,还能溶于甲苯等芳香类溶剂,所以 NVP 具有优良的溶液特性,这也为 NVP 溶液聚合的溶剂提供了较大的选择范围.

§ 2.1.2 NVP 的化学性质

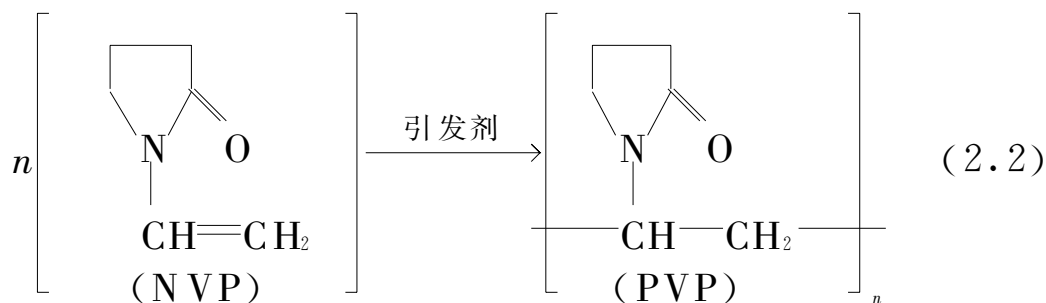
NVP 的分子是一个含有 N 原子的五元环,属于内酰胺类化合物,在 N 原子上连有一个乙烯基,这是 NVP 分子重要的基团,由于 N 原子上的这个基团使 NVP 的聚合和应用提供了比较特殊的性质.NVP 分子式为 C_6H_9NO ,结构式为



NVP 这种特殊的分子结构赋予了它一些特殊的化学性质,其中最重要的就是易聚合性和易水解性,现分述如下.

1. 易聚合性

NVP 在适当的引发剂作用下,或者光照下即可发生聚合反应得到聚乙烯吡咯烷酮,反应式为:



即使在没有引发剂的情况下,NVP 放置的时间过长或者在运输过程中由于震动也可能发生不同程度的自聚合而影响其质量,所以在市售的商品 NVP 中一般都加有阻聚剂,而在进行聚合反应前需要去除其中的阻聚剂.处理方法有两种:一是采用减压蒸馏的方法得到纯净的 NVP;二是加入活性炭,利用其吸附作用除去阻聚剂,然后过滤得到纯净的 NVP.

2. 易水解性

NVP 的另一个重要的化学性质是在酸性或盐类存在的条件下很容易发生水解反应,生成吡咯烷酮和乙醛.J.Ferguson 等人^[1]对 NVP 在酸和盐存在下的水解进行了比较全面的研究,得到了 NVP 水解速率与时间的关系曲线(见图 2.1,图 2.2).

通过进一步研究,得到丙烯酸或 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 存在下 NVP 的水解机理如图 2.3 所示.由图可见,NVP 分子内的乙烯基电荷不平衡,即双键相连的两个碳原子上电荷密度不一样.这种电荷不平衡为 NVP 的水解提供了可能性,当在酸性或有碱金属离子存在时,NVP 分子内就发生异构化,形成一系列过渡态,最终生成吡咯烷酮与乙醛,这是 NVP 水解的第一步.NVP 水解的第二步为第一步生成的吡咯烷酮与 NVP 分子进行加成反应,然后在水的参与下进一步分解为吡咯烷酮和乙醛.从 NVP 水解机理来看,NVP 能否

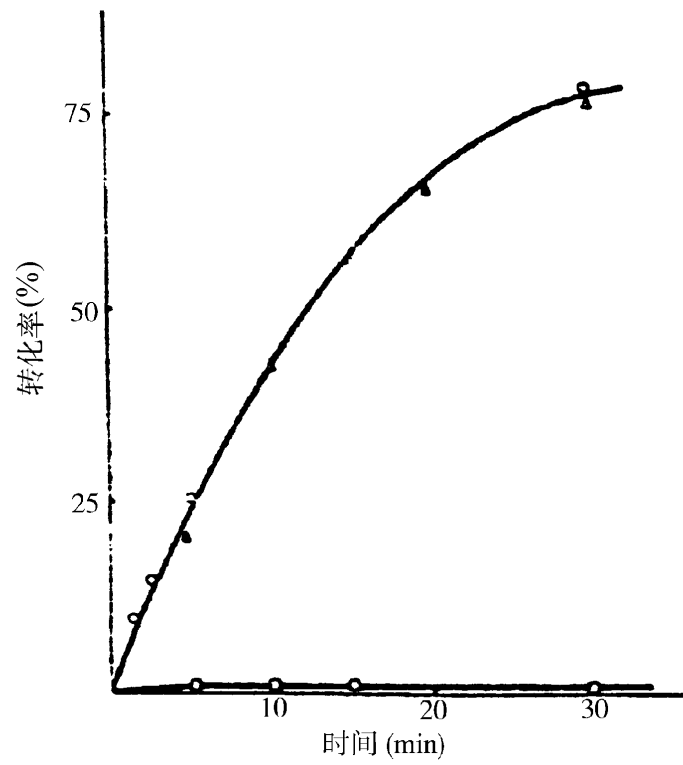


图 2.1 丙烯酸存在下 NVP 水解速率-时间曲线
 $[NVP]=2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T=74^\circ\text{C}$;
 $[\text{丙烯酸}]=2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

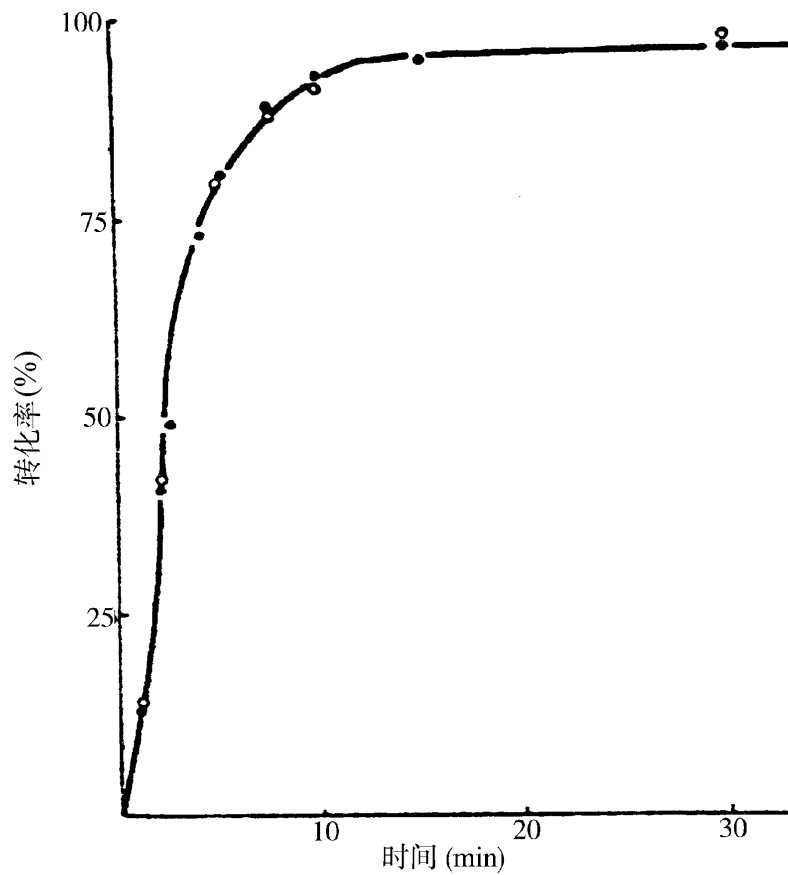


图 2.2 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 存在下 NVP 的水解速率-时间曲线
 $[NVP]=2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T=74^\circ\text{C}$;
 $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]=0.74 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

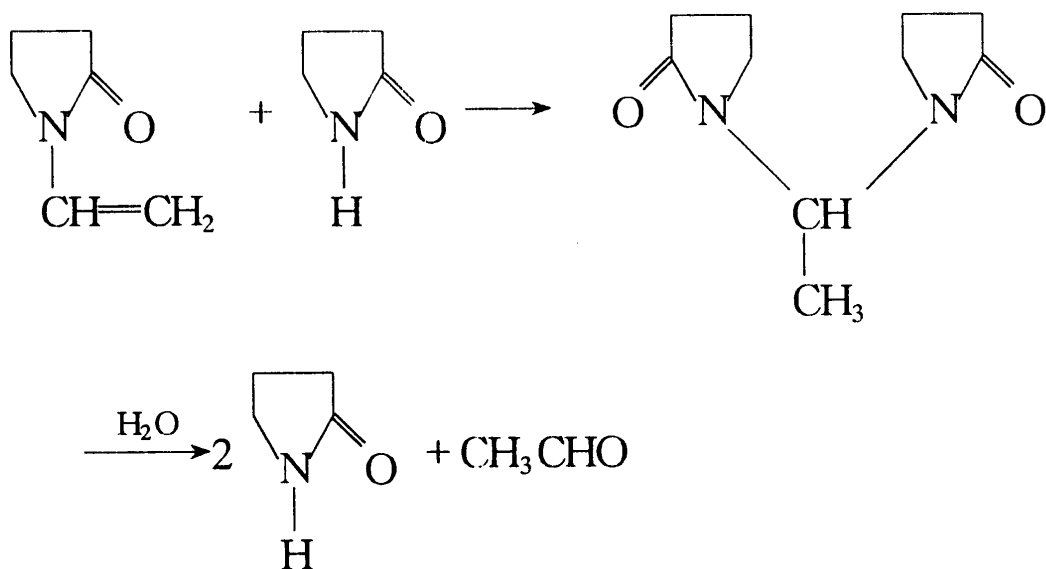
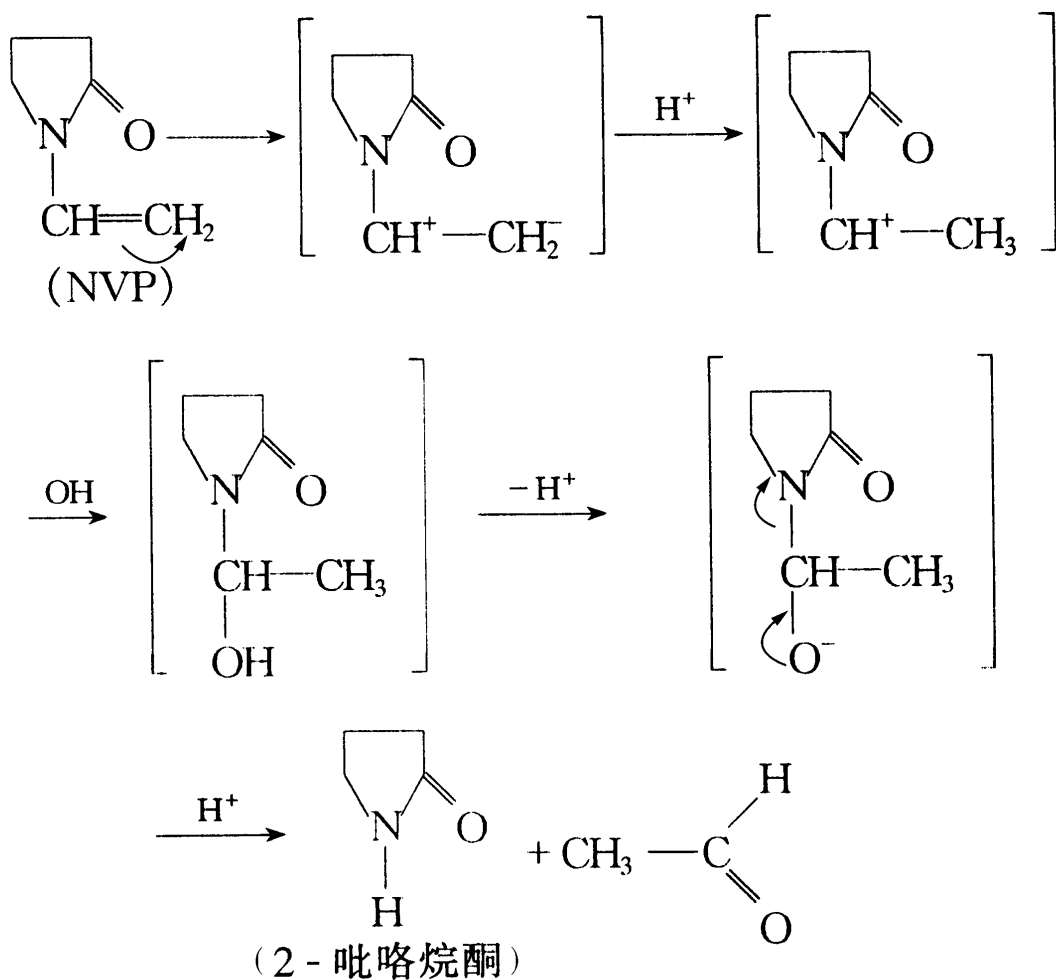


图 2.3 NVP 的水解机理

发生水解主要依赖于第一步一系列过渡态是否可以形成,或者说 NVP 分子内异构化反应能否发生是 NVP 是否发生水解的关键,

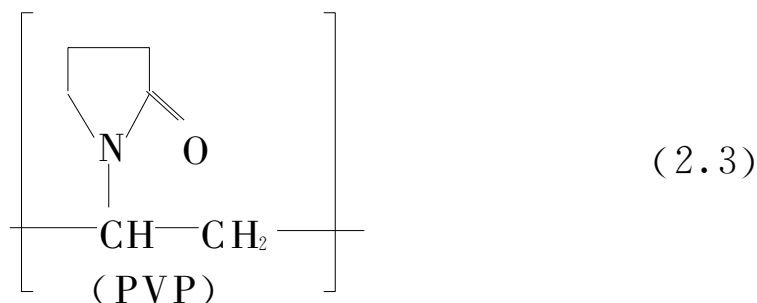
溶液中 H^+ 或者碱金属阳离子的存在正好使 NVP 的分子内异构化得以实现,所以 NVP 的水解得以进行. NVP 的水解速率主要取决于第二步,当 K^+ 存在时,会与第一步生成的吡咯烷酮反应首先生成吡咯烷酮钾盐,然后再与 NVP 进行加成反应.显然,吡咯烷酮钾盐更易与 NVP 进行加成反应,导致在 $K_2S_2O_8$ 存在时 NVP 的水解速率也应较大,从图 2.1、图 2.2 也可看出, $K_2S_2O_8$ 对 NVP 水解速率影响较大.

由于 NVP 易水解,所以在 NVP 的生产和使用中应注意两点:一是合成 NVP 时必须注意把水去除完全,保证产品中不含水分;二是在贮存、运输过程中,要使产品呈中性或弱碱性,从而防止水解与自聚合反应发生,通常的方法是加入 0.1% 的碱(如氢氧化钠、氨或低分子量的胺类).

§ 2.2 PVP 的性能

§ 2.2.1 PVP 的物理性质

由 NVP 均聚而生成的聚合物 PVP 分子式可用下式表示:



商品 PVP 是白色、乳白色或者略带黄色的固体粉末,也有以 30%~36% 水溶液出售的供不同用途的工业品. PVP 在水中的溶解过程是一个放热过程,标准溶解热为 $-4.8 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. PVP 固体的密度为 $d_4^{25} = 1.25$,折光率 $n_d^{25} = 1.53$,PVP 的堆密度与生产工艺过程有密切的关系.一般说来,对于市售的固体颗粒状 PVP,其堆密度与分子量及干燥方法、颗粒大小有关,PVP 的堆密度由以下公式计算得到:

$$d_v = \frac{M}{V_p} \quad (2.4)$$

式中： d_v 为 PVP 的堆密度(g/ml)；

M 为 PVP 的质量(g)；

V_p 为 PVP 的堆体积(ml)。

PVP 的分子量通常用 K 值表示,据德国 BASF 公司提供的数据,当 K 值小于 30 时,其堆密度为 $0.4\sim 0.6\text{g/ml}$,当 K 值为 90 时, PVP 堆密度为 $0.11\sim 0.25\text{g/ml}$.由此可见,PVP 分子量越大,堆密度越小,这是因为 PVP 分子量越大,接枝程度越高,分子链越长,分子之间堆积起来时相互之间形成的空隙就越大;反之分子量越小,PVP 分子堆积在一起时相互之间的空隙就越小,而且不同分子的原子还可填充到邻近分子内原子间的空隙,进而导致 PVP 密度增大,也就是在其他条件相同时的堆密度增大.另据美国 ISP 公司提供的资料,其 PVP- K_{30} 堆密度为 0.3g/ml 左右,与 BASF 公司的同类产品堆密度有较大差别,可见,干燥工艺不同,对 PVP 产品堆密度影响较大.另外,测定方法不同也会导致 PVP 堆密度数据的差异.不溶性或者交联 PVP 的堆密度一般在 $0.28\sim 0.38\text{g/ml}$.

颗粒大小对 PVP 堆密度有直接的影响,颗粒越大,颗粒间空隙越大,一定质量的 PVP 堆体积就越大,由式(2.4)容易看出,颗粒越大,导致 PVP 堆密度越小.

PVP 作为一种合成水溶性高分子化合物,具有水溶性高分子化合物的一般性质,如胶体保护作用、成膜性、黏接性、吸湿性、增溶性、凝聚作用以及与某些化合物的络合能力等.其中最具特色,因而受到人们重视并被广泛应用的是其优异的溶解性能、络合能力及生理相容性等.在合成高分子中,像 PVP 这样既溶于水,又溶于大部分有机溶剂,毒性很低,生理相容性好的品种迄今为止并不多见.

PVP 的优异性能使其得到越来越广泛的应用,特别是在医药、食品、化妆品这些与人们健康密切相关的领域中的应用.下面介绍一些与应用密切相关的物理性质.

1. PVP 的分子量、黏度及玻璃化温度

分子量分布特性是聚合物的一个重要性质,图 2.4 是自由基

聚合产物 PVP 的凝胶色谱图^[2]。

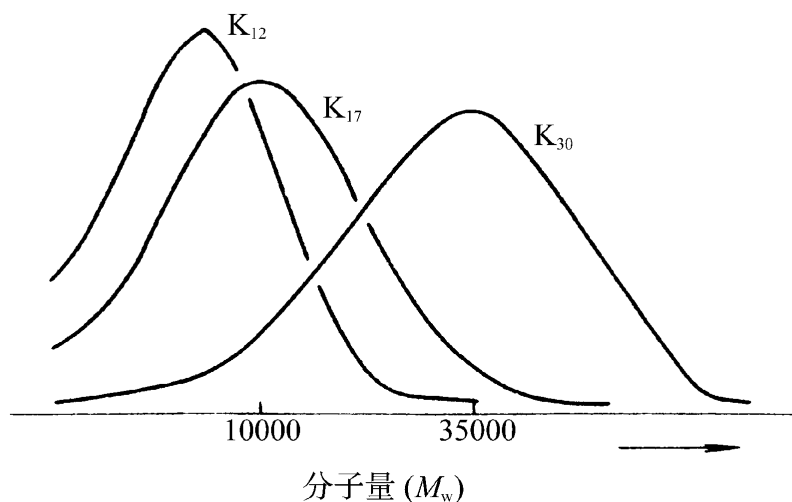


图 2.4 PVP 的凝胶色谱图

条件:水溶液 0.08ml, 三羟甲基氯化铵, pH 4.65, 流速 1ml/min, 23℃. 从图 2.4 中不难看出, 与其他所有自由基聚合的产物一样, PVP 也有一典型的 Schulz-Flory 分子量分布. 通过不同分子量的 K_{12} , K_{17} 和 K_{30} 三种 PVP 分子量分布曲线进行比较, 分子量较大的 PVP- K_{30} 分子量分布较宽, 而分子量较小的 PVP- K_{12} 分子量分布较窄. 这是因为分子量大的聚合物, 形成的分子链越长, 在分子链形成的过程中就可能在某些部位因为接枝而形成侧链, 接枝程度越高, 则分子量分布越宽. 另一方面, 在自由基聚合的链增长过程中随时都会发生链终止反应, 对于相同的聚合反应而言, 最终形成的聚合物平均分子量越大, 意味着聚合物分子量的最大值越大, 而无论聚合物平均分子量大小如何, 可以认为其分子量的最小值是相等的, 所以平均分子量越大, 不同分子量的聚合物数量越多, 也就是分子量分布越宽.

市售 PVP 按分子量大小分成若干等级, 通常用 Fikentscher 公式的 K 值表示, K 值是通过测定 PVP 水溶液的相对黏度, 然后用 Fikentscher 公式计算得到的, 是不随 PVP 浓度而改变的常数. 如果用乌式黏度计测得 PVP 水溶液的相对黏度 η , 则用 Fikentscher 公式计算 K 值如下^[3]:

$$\frac{\ln \eta}{2.303 C} = \frac{75 K_0^2}{1 + 1.5 K_0 C} + K_0 \quad (2.5)$$

或

$$K = \frac{[300 C \lg \eta + (C + 1.5 \lg \eta)^2]^{\frac{1}{2}} + 1.5 C \lg \eta - C}{0.15 C + 0.003 C^2} \quad (2.6)$$

式(2.5), (2.6)均为 Fikentscher 公式.

式中: K_0 , K 为 Fikentscher 常数; K 为 $1000 K_0$;

C 为 1L 溶液中溶解 PVP 的克数.

为了更明确地掌握 PVP 水溶液相对黏度随 K 值的变化关系, 对 PVP 水溶液相对黏度与 K 值关系作图, 得图 2.5、图 2.6.

从图 2.5, 图 2.6 可以看出, PVP 水溶液的相对黏度与 K 值的关系在较低浓度时近似呈正比关系, 即相对黏度- K 值曲线近似为一直线, 这种近似的正比关系不随 K 值的增大(分子量的增大)而改变.

但是随着浓度的增大, 直线的斜率会增加, 且偏离直线的程度增大, 这是由于水是一种典型的极性溶剂, PVP 分子的结构单元也是极性的, 它们之间存在的相互作用在 PVP 浓度增大时表现也更加明显, 从而改变了线性关系. 实际工作中, 测得 PVP 水溶液的相对黏度值, 然后由附录 I 中直接查得 K 值.

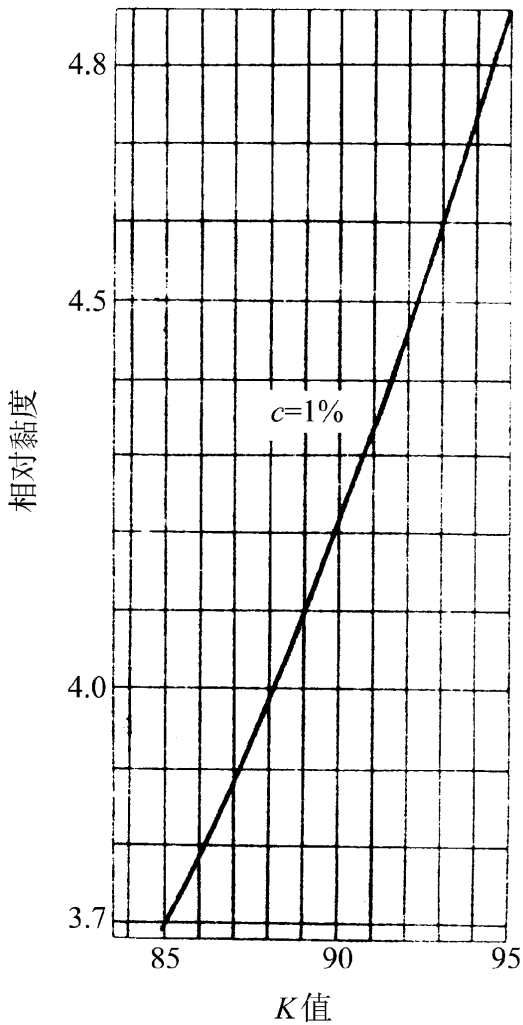


图 2.5 相对黏度与 K 值的关系 ($K_{85} \sim K_{95}$)

在式(2.5)中, 当 $C \rightarrow 0$ 时, $\frac{\ln \eta}{C} \rightarrow [\eta]$, 则式(2.5)变为下式:

$$[\eta] = 2.303(0.001 K + 0.000075 K^2) \quad (2.7)$$

$[\eta]$ 定义为 PVP 的特性黏度, 它只与分子量或 K 值有关系, 而不随 PVP 溶液的浓度而变化. 它可直接由式(2.7)近似计算得到, 也可用外

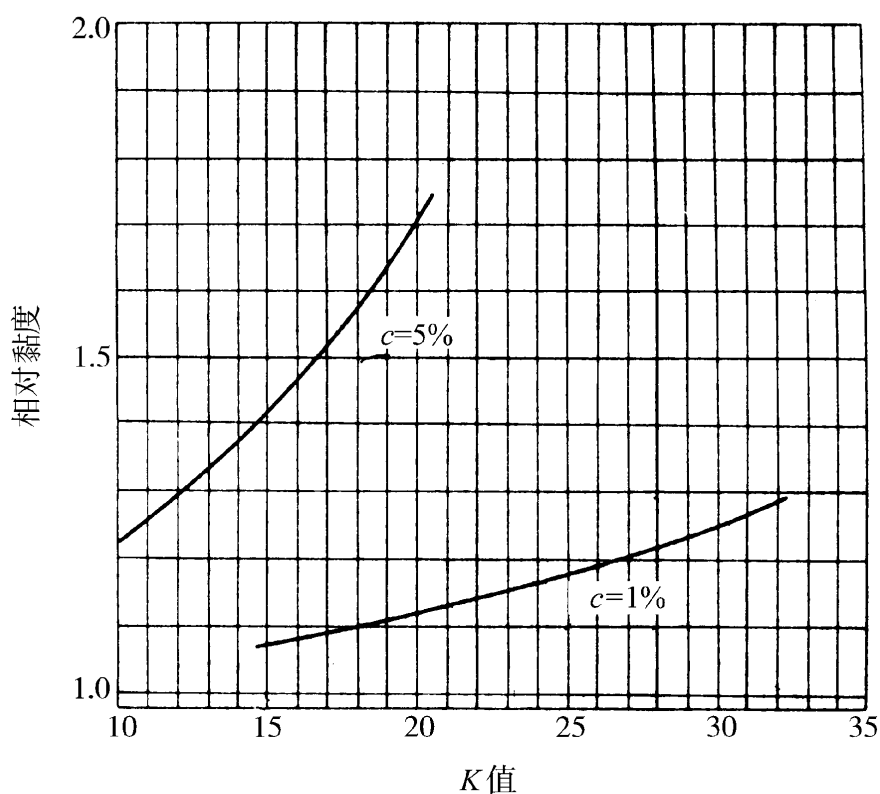


图 2.6 相对黏度与 K 值的关系 ($K_{10} \sim K_{35}$)

推法得到,即测定不同浓度下 PVP 的相对黏度,作相对黏度-浓度曲线,然后将曲线外推到 $C=0$ 时曲线上对应的相对黏度值即为 PVP 的特性黏度.特性黏度随 PVP 分子量的增大而增大, $[\eta]$ 随 PVP 分子量变化的关系如图 2.7 所示.

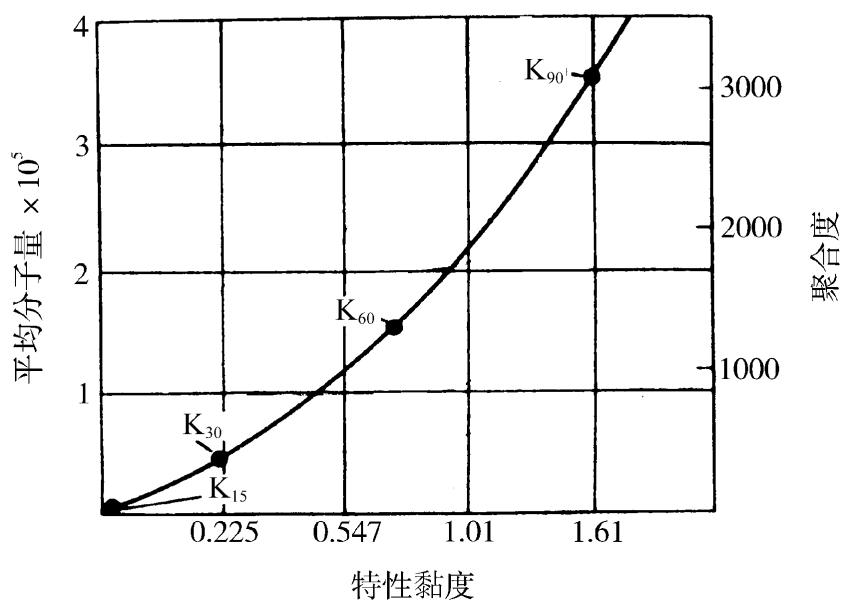


图 2.7 特性黏度与分子量或聚合度的关系

利用特性黏度 $[\eta]$ 即可按 Mark-Houwink 公式计算黏均分子量 \overline{M}_v ,即

$$\overline{M}_v = \left(\frac{[\eta]}{a} \right)^{\frac{1}{b}} \quad (2.8)$$

式中 a, b 均为常数, $a=1.4 \times 10^4$, $b=0.7$.

K 值与分子量之间并没有明显的函数关系,如图 2.8 所示.

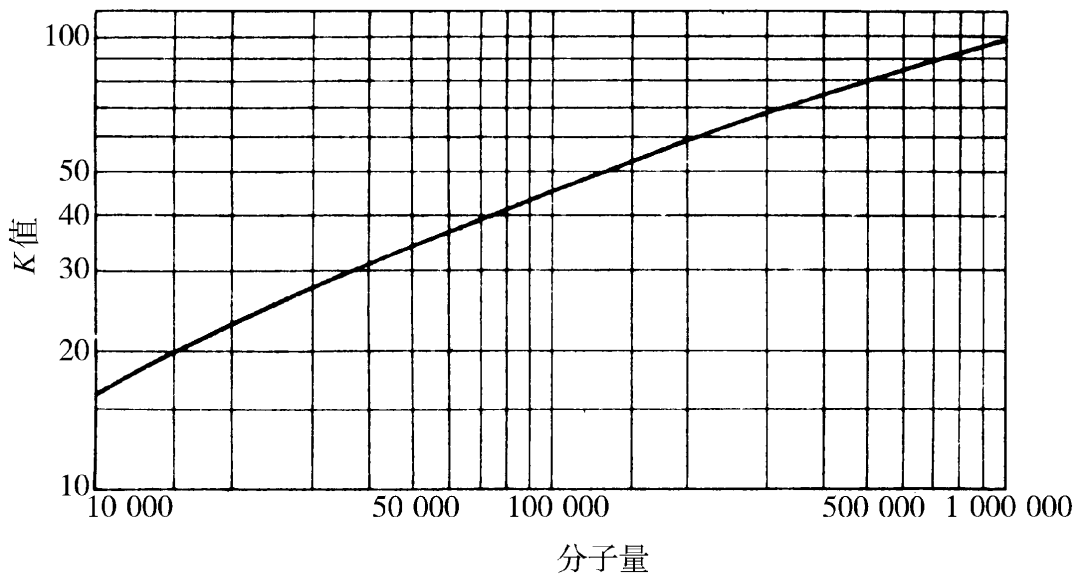


图 2.8 PVP K 值与黏均分子量之间的关系

由式(2.7),(2.8)得出下式:

$$\frac{a}{2.303} \overline{M}_v^b = 0.001 K + 0.000075 K^2 \quad (2.9)$$

由上式同样也可看出 PVP K 值与分子量并无明显的函数关系.

也可以将相对黏度与分子量直接相关联作曲线,结果见图 2.9.这样就可由测得相对黏度后,直接从曲线上查得 PVP 的分子量.

从以上的讨论可见,PVP 的 K 值、特性黏度、分子量 \overline{M}_v 有一一对应的关系.它们的对应关系见表 2.1.

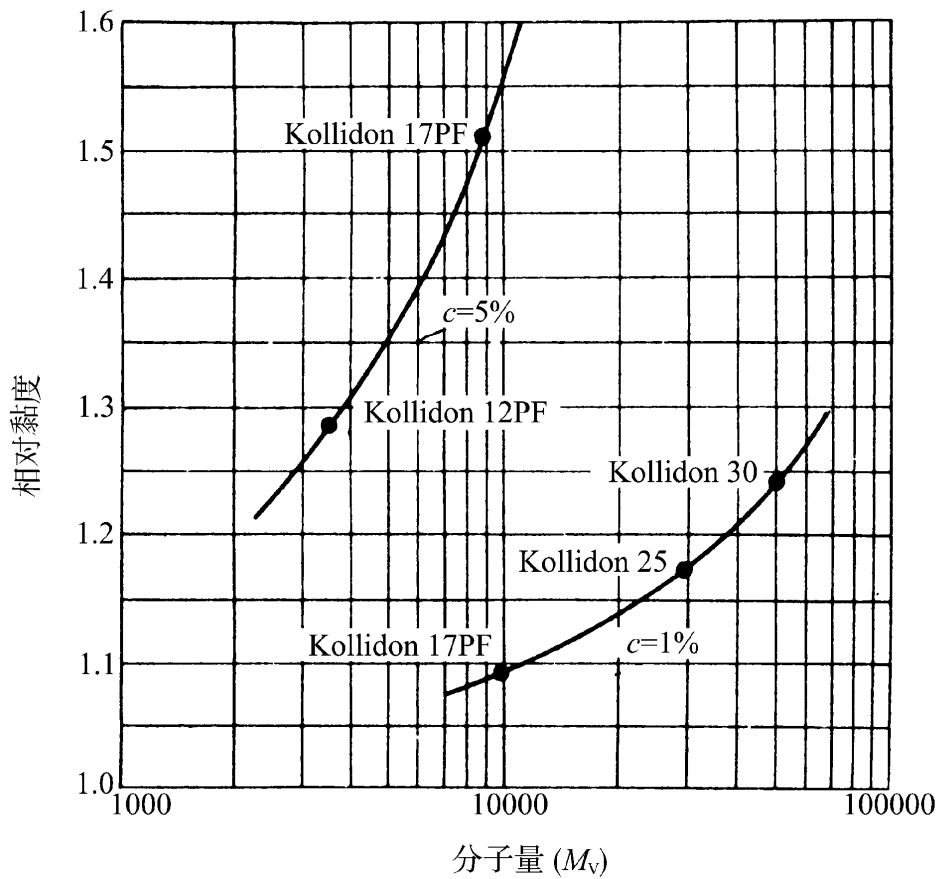


图 2.9 相对黏度与分子量的关系

表 2.1 PVP K 值与特性黏度 $[\eta]$ 和分子量 \overline{M}_v 的关系

K 值	$[\eta]$	\overline{M}_v (BASF)	K 值	$[\eta]$	\overline{M}_v (BASF)
10	0.0403	3 260	28	0.1999	32 100
12	0.0525	4 760	29	0.2120	34 900
15	0.0734	7 680	30	0.2245	37 900
17	0.0891	10 100	31	0.2373	41 000
20	0.1151	15 600	32	0.2505	44 300
25	0.1655	24 500	50	0.5469	135 000
60	0.7599	216 000	90	1.6061	630 000
80	1.2894	466 000	100	1.9572	836 000
85	1.4434	541 000			

重均分子量 \overline{M}_w 是通过测定分子重量的方法测定的, 例如用

超滤法或光衍射法;数均分子量 \overline{M}_n 是通过测定分子数量的方法,如渗透压法或端基分析法确定的.PVP 的黏均分子量、重均分子量及数均分子量与 K 值的关系见表 2.2.

表 2.2 不同 K 值 PVP 的分子量对照(市售)

牌号	黏均分子量 \overline{M}_v	重均分子量 \overline{M}_w	数均分子量 \overline{M}_n	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
PVP K12	3 500	2 500	1 300	1.9
PVP K17	10 000	9 500	2 500	3.8
PVP K30	40 000	49 000	10 000	4.9
PVP K90	700 000	1 100 000	360 000	3.1

上表中 K 值对应的黏均分子量与表 2.1 中的数据有些差距,这是因为上表中数据是用市售商品测得的,表 2.1 中数据是由实验室样品得到的.另外,聚合方法的不同乃至某一条件的细微变化、产品纯化方法、干燥工艺,分子量的测定方法和条件的不同都会导致结果的不同,上表中相对误差除最大的 PVP-K₁₂ 以外,其余相对误差都在 10% 以内.一般说来,某一标示 K 值的商品 PVP,其实际分子量大都落在其测定值两侧的某一范围内.

Sugiura 和 Fujii^[4] 通过测定 PVP-K₁₅, PVP-K₃₀, PVP-K₉₀ 三个品种在 10~100℃ 范围内的比体积,并对每个品种,将比体积对温度作图,均可得两条直线,相交于玻璃比温度,比体积与温度的关系可用下式表示:

$$V = V_0(1 + V_0 \alpha t) \quad (2.10)$$

式中: V 为任意温度时 PVP 的比体积;

V_0 为 0℃ 时 PVP 的比体积;

α 为 PVP 的热膨胀系数;

t 为温度.

Sugiura 等还测得三个牌号 PVP 的玻璃化温度(T_g)为(86 ± 1)℃,随着 PVP 中含水量的增加, T_g 急剧下降,含水 10% 时 T_g

为 64°C , 含水 20% 时下降到 20°C . Tan 等人也系统地研究了 PVP 的玻璃化温度^[5,6], 研究了水的存在对 PVP 表现玻璃化温度的影响, 得出结论: 随含水量的不同, PVP 的玻璃化温度在 $54\sim 175^{\circ}\text{C}$ 之间变化, 并推导出了 PVP 玻璃化温度的计算公式:

$$1/T_g = W_{\text{PVP}}/T_{g_{\text{PVP}}} + W_{\text{H}_2\text{O}}/T_{g_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.11)$$

式中: W_{PVP} 为体系中 PVP 的质量分数;

$W_{\text{H}_2\text{O}}$ 为体系中水的质量分数;

$T_{g_{\text{PVP}}}$ 为纯净 PVP 的玻璃化温度;

$T_{g_{\text{H}_2\text{O}}}$ 为水的玻璃化温度;

T_g 为含水 PVP 样品的玻璃化温度.

在上式中, 当所测样品中不含水分时, 所测得的玻璃化温度就是该种牌号 PVP 纯净产品的玻璃化温度.

PVP 的玻璃化温度随分子量的变化关系在实际工作中常常也是很有用的, 研究表明, PVP 的 T_g 随分子量的增加而增加, 它们之间的关系如图 2.10 所示.

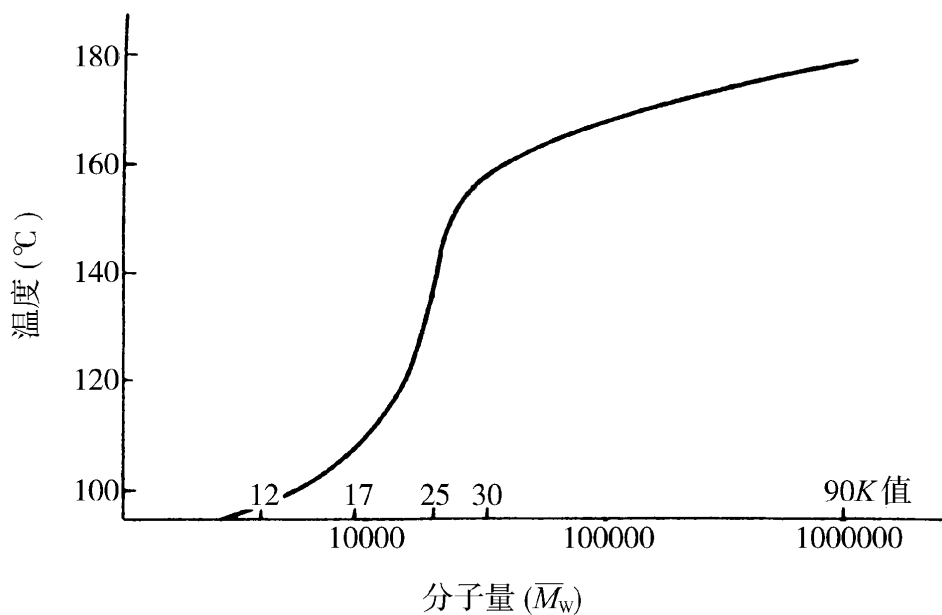


图 2.10 玻璃化温度 (T_g) 与分子量 (\overline{M}_w) 的关系

PVP 玻璃化温度的存在说明它热塑性较差,不利于热塑性加工,这是由于构成 PVP 分子链的结构单元是强极性的,PVP 分子间存在极强的偶极间吸引力,这是强吸引力使 PVP 分子聚集体表现为刚性而缺少柔性,加热的温度达不到 T_g 时,都主要表现为刚性而无法进行热塑性加工.而一旦当温度达到其 T_g ,足以克服分子间的强偶极作用力时,它又变为熔融态而表现为熔融黏性,由于 PVP 熔融黏度很高,同样难以进行热塑性加工.在需要对其进行热塑性加工的时候,只有通过共聚或添加增塑剂改性后方可进行.

2. PVP 的光谱特性

(1) 红外光谱

PVP 的红外光谱可以通过两种方法得到,一是用 KBr 压片,二是将 PVP 水溶液洒在 AgCl 圆盘上形成 PVP 薄膜,然后测定.各种方法得到的 PVP 红外光谱大同小异,只是当 PVP 含杂质太多或者含有可以与 PVP 分子发生相互作用的分子时,PVP 红外光谱可能会出现较大的偏差.另外,共聚 PVP 和交联 PVP 红外光谱,由于共聚单体的不同或者交联剂分子结构的不同而不同.均聚 PVP 的红外光谱图如图 2.11 所示.

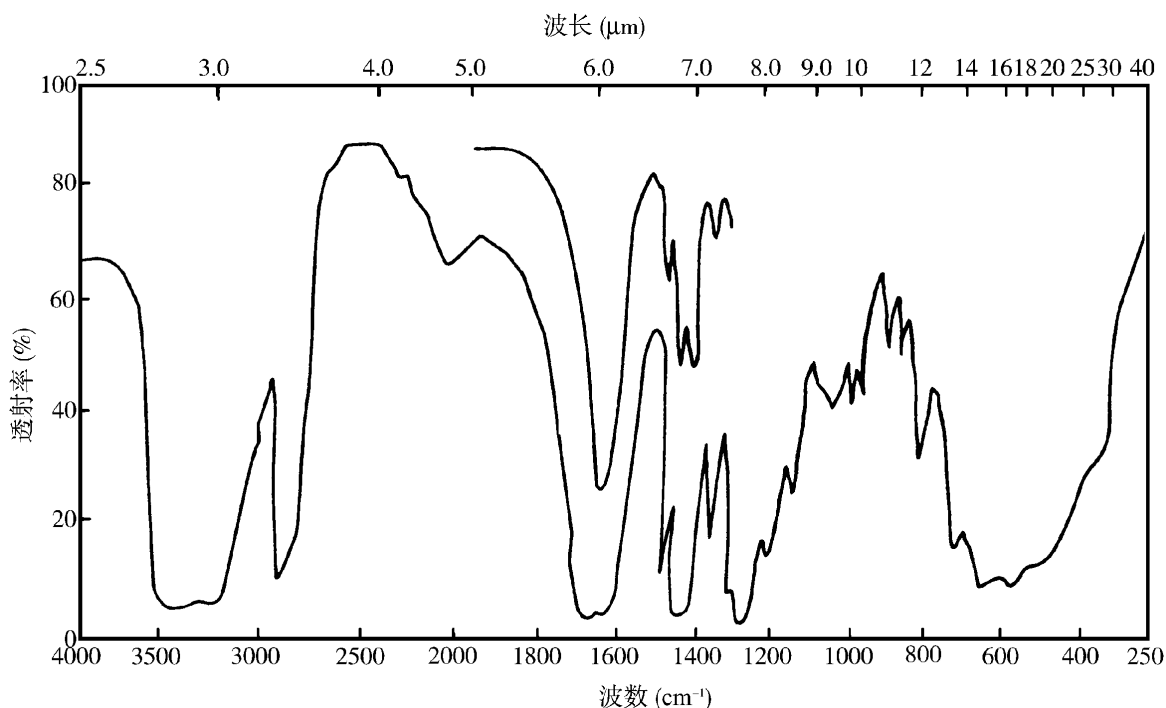


图 2.11 PVP 的红外光谱图

由谱图可见, PVP 的红外吸收峰较多, 从 500cm^{-1} 波数左右到 3500cm^{-1} 波数都有吸收峰. 其特征吸收带为 —C=O 伸缩振动跃迁产生的谱带, 这一谱带的中心位置在 $1660\sim 1680\text{cm}^{-1}$ 范围内, 根据 PVP 分子量大小等因素的变化, 这一谱带的中心位置会有不同程度的差异. 另一方面, 从 PVP 的红外谱图可以看出, —C=O 伸缩振动谱带宽度约为 $30\sim 35\text{cm}^{-1}$, 数值偏大, 说明在 —C=O 双键与酰胺键 —C—N— 之间有很强的作用力, 相互之间发生了较强的耦合作用, 在谱图上 1300cm^{-1} 左右的位置为 PVP 分子的 —C—N— 伸缩振动谱带, 由此峰可定量推算 PVP 的含量. 在 $3000\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 之间的强而且宽的吸收带被公认为 PVP 中水分的吸收峰, 这类水分是被 PVP 分子吸附的水分. 由于 PVP 单体 NVP 分子不具有吸附水分的性质, 所以其红外光谱不具有这一谱带, 利用这一点可以通过红外吸收光谱来定性或者半定量地判断 NVP 的聚合反应转化率或者区别 PVP 溶液与 NVP.

(2) 紫外光谱

PVP 的紫外光谱图如图 2.12 所示.

PVP 的紫外光谱图显示, 在 210nm 左右有最大吸收峰, 在

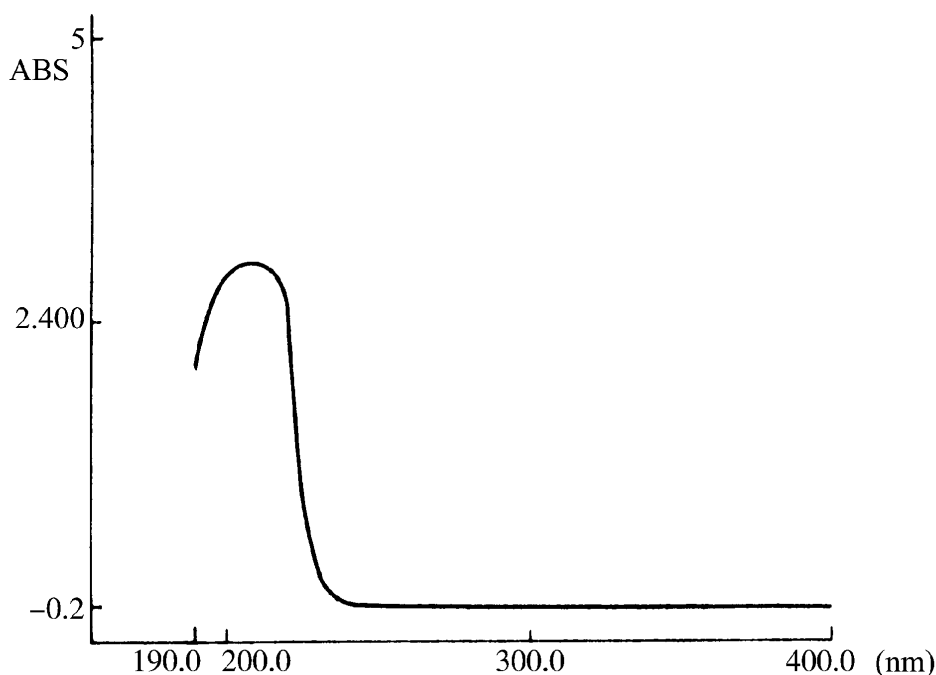


图 2.12 PVP 的紫外光谱图