

聚乙烯吡咯烷酮的制备研究*

黎四芳 石称华* 林海青

(厦门大学化学工程系 厦门 361005)

摘要 研究了以过氧化氢—氨体系引发乙烯基吡咯烷酮水溶液的聚合过程,确定了聚乙烯吡咯烷酮的制备工艺条件。

关键词 乙烯基吡咯烷酮 聚乙烯吡咯烷酮 聚合

Study on the Preparation of Polyvinylpyrrolidone

Li Sifang Shi Chenghua Lin Haiqing

(Dept. of Chem. Eng., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract By using $H_2O_2-NH_3$ as initiator, polymerization of vinylpyrrolidone in aqueous solution was studied. The production processes of PVP K-30 and PVP K-60 are established.

Key words vinylpyrrolidone polyvinylpyrrolidone polymerization

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种广泛应用于医药卫生、日用化工和食品等工业领域的高分子精细化工产品^[1,2]。目前世界上生产的厂家主要为德国 BASF 公司和美国 ISP 公司,并已形成了从均聚物到共聚物、从工业级到医药级和食品级的系列产品。国内 PVP 的研究起步较晚,迄今 PVP 产品主要依赖进口。对 PVP 的综述和介绍的文献较多,但关于 PVP 的合成的研究国内尚未见文献报道。本文采用过氧化氢—氨体系引发 N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)水溶液以聚合生成 PVP,研究引发剂浓度和单体浓度等因素对聚合反应产物的影响,从而确定合成 PVP 的工艺条件。通过监测聚合过程中反应体系粘度的变化对聚合过程进行了研究。

1 NVP 的聚合反应

自由基聚合常用的引发剂有过氧化氢、

烷基过氧化物和 AIBN 等。对于 NVP 的水溶液聚合,采用过氧化氢作引发剂具有重要的工业意义^[3]。聚合反应机理如下:

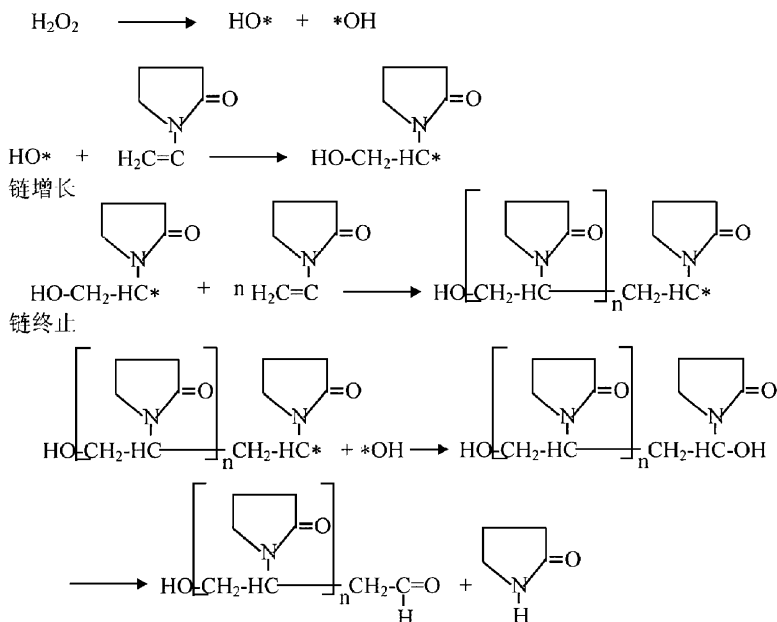
引发阶段过氧化氢均裂成羟基游离基,它将单体分子活化成新的自由基,链终止时另一个羟基游离基成为端基。但多数情况下继续反应分裂出吡咯烷酮,产生第二种端基—醛基,故聚合得到的水溶液中含有少量的吡咯烷酮。加入氨可以起到活化和缓冲 pH 的作用。

2 实验

实验装置为一置于超级恒温槽的带有搅拌、温度计和简易粘度计的直三口烧瓶,并连通氮气源。在反应过程中,可随时监测反应体系的粘度变化,直至体系粘度不再增加时反应完全而停止实验,所需反应时间一般为 1.5 ~ 4.5 h。实验所用化学试剂为乙烯基吡咯烷

* 福建省科委资助项目,项目编号:96-Z-126

© * 现在上海化工研究院工作



酮,德国进口,纯度> 98%;过氧化氢,分析纯;氨水,分析纯。

PVP 的分子量一般用 Fikentscher 法的 K 值来表示。取真空干燥的产品配制每 100 mL 中含 1 g PVP 的水溶液,混合均匀后保持 1 h,在恒温水浴温度 25 ± 0.2 下测定该水溶液对水的相对粘度 η_{rel} , 然后根据 Fikentscher 方程计算 K 值。 K 值是产品性质的决定因素。

PVP 中残留单体含量的测定按照美国药典第 21 版规定的方法^[4]。取 10 g PVP 溶于 80 mL 蒸馏水中,加入 1 g 醋酸钠。用 0.1 M 的碘滴定至溶液不再褪色,再另加入 3 mL 0.1 M 的碘,保持 10 min,然后用 0.1 M 的硫代硫酸钠滴定过量的碘,当接近终点时,加入 3 mL 淀粉指示剂,继续滴定至溶液颜色消失,同时与空白实验对照。

3 结果与讨论

3.1 聚合反应过程中体系粘度和温度的变化

聚合反应过程中体系粘度以简易粘度计的流出时间来表示,如图 1 所示。NVP 水溶液在引发下的聚合反应存在一个诱导期,在诱导期内,反应体系粘度不变。诱导期结束

后,反应体系粘度迅速上升,经过一定时间后,粘度的变化渐趋平缓,及至稳定不变。由于聚合生成的 PVP 的浓度与反应体系的粘度直接有关,图 1 即反映了 PVP 浓度与反应时间的关系。

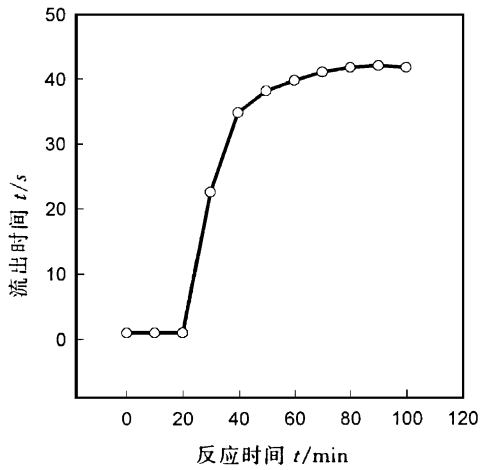


图 1 流出时间随反应时间的变化

T = 325 K, pH = 8.5, NVP 33.33%, H₂O₂ 1.67%

图 2 绘出了反应体系温度随反应时间变化的关系。在诱导期内,温度不变。诱导期结束后,温度迅速上升并达到最高点,然后逐步回落到预定的反应温度。当预定的反应温度较高时,溶液易着色,反之则反应很慢,因此

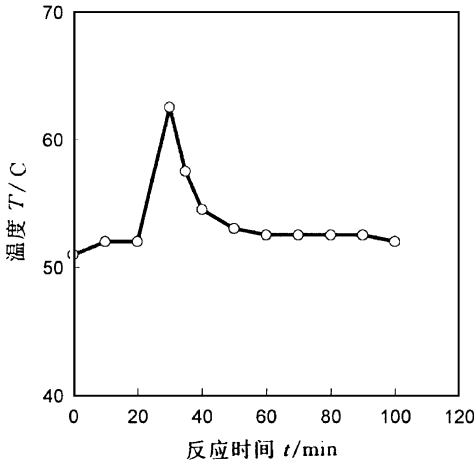


图 2 体系温度随反应时间的变化

$T = 325 \text{ K}, \text{pH} = 8.5, \text{NVP} 33.33\%, \text{H}_2\text{O}_2 1.67\%$

将反应温度预定为 325 K。

3.2 通氮驱氧对聚合过程和结果的影响

为考察有无氮气保护对聚合过程和结果的影响,进行了对比实验,结果见表 1。可见,在氮气保护下反应的诱导期明显缩短,而且聚合得到的产品 PVP 的 K 值有较大幅度的增加。

表 1 有无氮气保护对聚合反应的影响

氮气保护	诱导期/h	PVP 的 K 值
有	0.25	26.76
无	1.5	14.31

3.3 NVP 浓度对 PVP 的 K 值的影响

聚合时单体 NVP 的浓度对聚合产物 PVP 的 K 值的影响如图 3 所示。可见,当 NVP 浓度较低($C_{\text{NVP}} < 30\%$)时,随着 NVP 浓度变化, K 值变化较大;而当 NVP 浓度较高($C_{\text{NVP}} > 30\%$)时,随着 NVP 浓度变化, K 值变化甚微。

3.4 过氧化氢浓度对 PVP 的 K 值的影响

引发剂过氧化氢的浓度对 PVP 的 K 值的影响如图 4 所示。在过氧化氢浓度较低时,PVP 的 K 值随着过氧化氢浓度的增大而减小,但是当过氧化氢浓度较高时,PVP 的 K 值随着过氧化氢浓度的增大而增大。在过氧化氢浓度大约为 1.1% 附近,有一 K 值的最小值。可见,过氧化氢浓度是影响 PVP 的 K

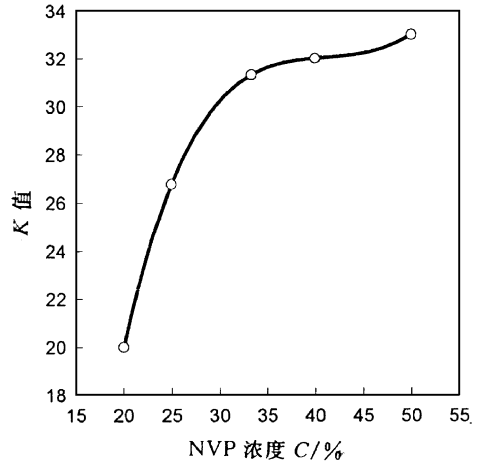


图 3 PVP 的 K 值与 NVP 浓度的关系

$T = 325 \text{ K}, \text{pH} = 9, \text{H}_2\text{O}_2 1\%$

值关键因素。对于 $C_{\text{NVP}} = 33.33\%$,控制过氧化氢浓度为 0.67% ~ 1.50% 之间,可得到 K 值范围在 27 ~ 33 之间的 PVP K-30 产品;而控制过氧化氢浓度为 0.2% ~ 0.33% 之间,可得到 K 值范围在 50 ~ 62 之间的另一种产品 PVP K-60。

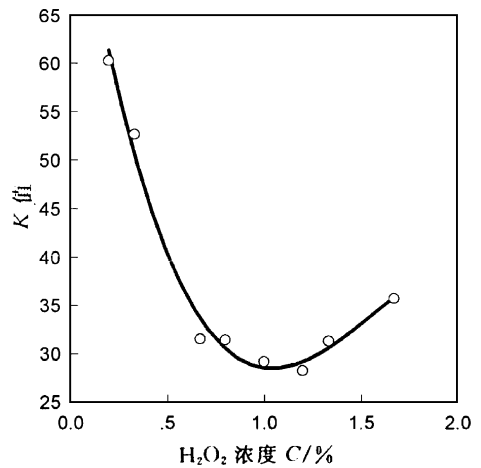


图 4 PVP 的 K 值与 H_2O_2 浓度的关系

$T = 325 \text{ K}, \text{pH} = 9, \text{NVP} 33.33\%$

3.5 PVP 产品的质量指标

根据上述研究,控制相应的条件下制得的 PVP K-30 产品和 PVP K-60 产品与国外同类产品的标准比较如表 2。由此可见,本产品符合国外工业级 PVP 产品的标准。

表 2 与国外同类产品的比较

产品	指 标			
	K 值	残留单 体/%	灰分 /%	水分 /%
PVP K-30 产品(粉末)	29.2	0.89	0.011	5.0
PVP K-60 产品(溶液)	60.3	0.84	0.015	54.7
工业级 PVP K-30	26~35	1.0	0.02	5.0
(美国 ISP 公司标准) PVP K-60	50~62	1.0	0.02	55
医药级 PVP K-30	27~32.4	0.2	0.1	5.0
(美国药典 21 版)				
试剂级 PVP K-30	27~33	0.8	0.02	5.0
(德国 BASF 公司标准)				

参 考 文 献

- 1 Haaf F, et al. Polym J, 1985; 17(1) :143
- 2 罗伯特·J·德斯奇(徐力生译),从煤和天然气制取乙炔及其衍生物,北京:化学工业出版社,1992:135
- 3 U S 4 058 655
- 4 U S XXI, 863

收稿日期: 1998-12-30

合成 HMB 工艺条件的探讨

何晓春 裴勇华 丁广安

(南通职业大学化工系 南通 226007)

摘 要 对合成 HMB 的工艺条件进行了探索和改进,大大降低了生产成本,缩短了生产周期。

关键词 HMB 合成 双丙酮醇

Investigation on the Technological Conditions in Synthesizing HMB

He Xiaochun Pei Yonghua Ding Guangan

(Chemical Engineering Department, Nantong Vocational Institute, Nantong 226007)

Abstract Paper is mainly aimed at improving the technological conditions of synthesizing HMB, which can greatly decrease the cost and shorten the productive period.

Key words HMB synthesis diacetone alcohol

HMB, 化学名称 β -羟基 β -甲基丁酸, 是 90 年代美国的专利产品, 它主要用于提高哺乳动物的免疫能力。HMB 的钙盐是一种高附加值的饲料添加剂, 其利润相当高, 因而具有广阔的市场前景。目前国际上只有泰国的一家公司生产, 1996 年 10 月份, 南通一家公司也开始投产。我们受该公司委托, 对合成 HMB 的工艺条件进行了探索和改进, 将原

工艺中 1, 4-二氧六环的用量缩减为零, 将静置时间缩减为零, 在保证产品质量和产率的前提下, 大大降低了生产成本, 缩短了生产周期。

1 实验部分

1.1 主反应方程式 $Cl_2 + 2NaOH \longrightarrow NaCl + NaOCl + H_2O$