

# 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<sup>[1,2]</sup>。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、

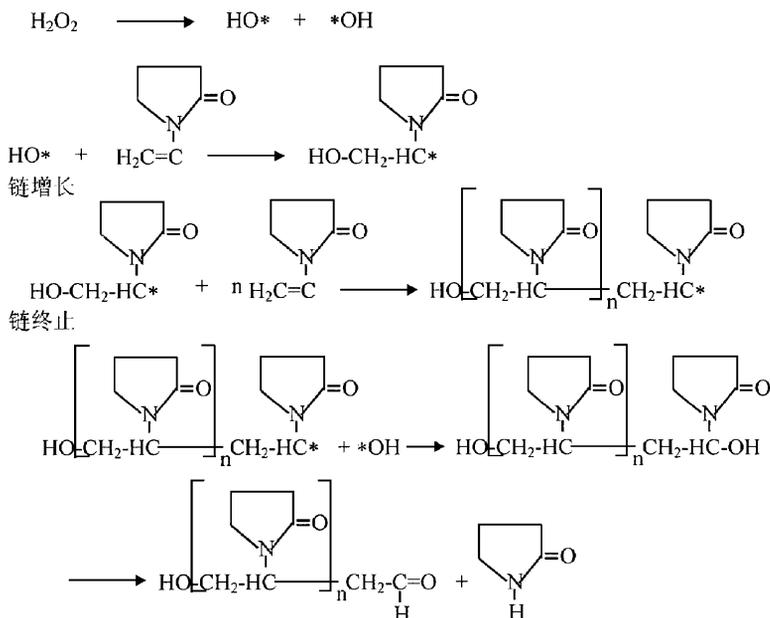
烷基过氧化物和 AIBN 等。对于 NVP 的水溶液聚合, 采用过氧化氢作引发剂具有重要的工业意义<sup>[3]</sup>。聚合反应机理如下:

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



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  $25 \pm 0.2$  下测定该水溶液对水的相对粘度  $\eta_{rel}$ , 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<sup>[4]</sup>。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。

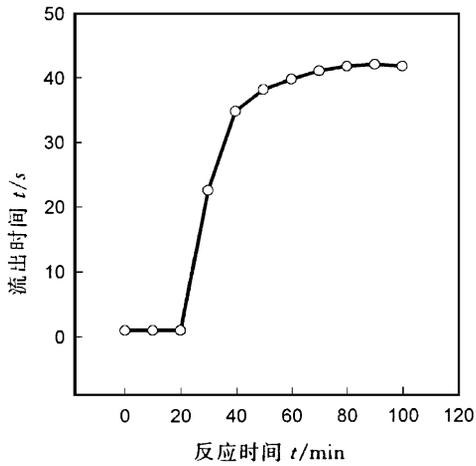


图 1 流出时间随反应时间的变化

T = 325 K, pH = 8.5, NVP 33.33%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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

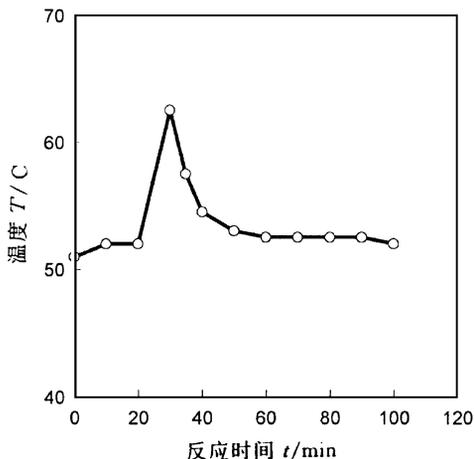


图 2 体系温度随反应时间的变化

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

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  $K$

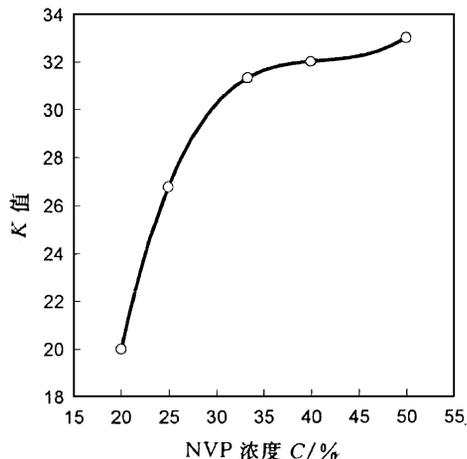


图 3 PVP 的  $K$  值与 NVP 浓度的关系

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

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。

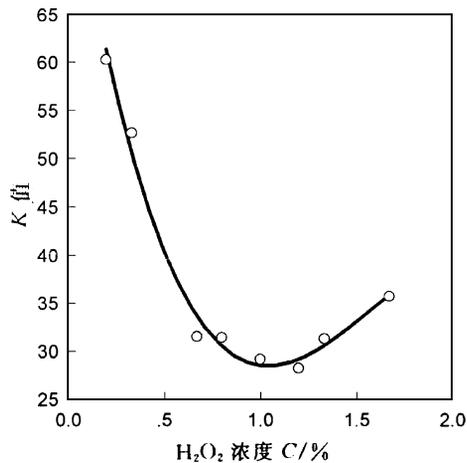


图 4 PVP 的  $K$  值与  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的关系

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

### 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  $\beta$ -羟基  $\beta$ -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**  $Cl_2 + 2NaOH \longrightarrow NaCl + NaOCl + H_2O$