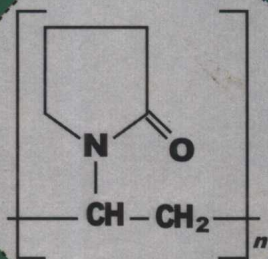


聚乙烯吡咯烷酮 的合成与应用

崔英德
易国斌 编著
廖列文



科学出版社

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 出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码:100717

源海印刷厂 印刷

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 3/4

印数:1—2 800

字数:225 000

定价:22.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈杨中〉)

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 乙酰法	(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 K 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 炽灼残渣的测定	(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	Luvisquat-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钨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

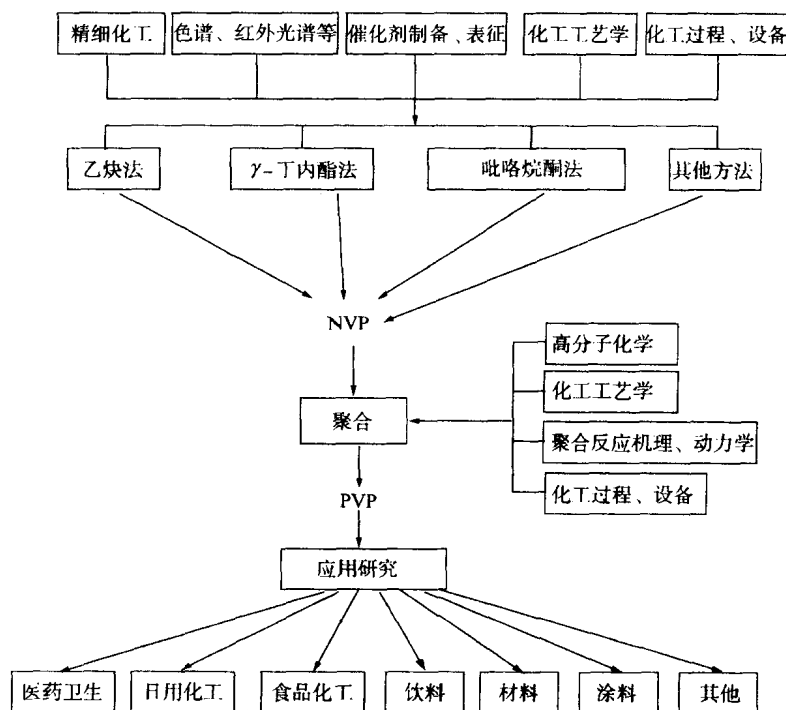


图 1.1

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 and 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*-乙烯基吡咯烷酮(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

