

N-乙烯基丁内酰胺及其聚合物

李 忠 福

(成 都 工 学 院)

近年来对于在 N、O、S 原子上具有乙烯基的化合物十分重视,在 N-乙烯基化合物中,对于 N-乙烯基丁内酰胺更有特殊的兴趣。它的聚合物——聚 N-乙烯基丁内酰胺 (Поливинилпирролидон, ПВП) 具有非常好的亲水性,在水和有机溶剂中的溶解度比其他水溶性的聚合物都大,而且抗酸、抗热和对于盐的作用的稳定性都很大。ПВП 是在医药工业中广泛应用的第一个聚合物,根据不同的分子量它可以用来延长药物的效应、除去动物器官中的毒素和作为血浆代用品^[1-4]。

输血是一种非常重要的现代医疗方法。当受到外伤,有发生休克的危险而必须恢复血压和心脏的活动时就要采用输血的方法。医院中进行外科手术或受到外伤而必须输血的次数是非常之多的,但是能够用于转输的血液的贮量是很有限的;而且输血前还必须检查血型是否适合。

在很多情况下不必输入全血,只需输入血浆也可以得到很好的效果;而且血浆便于保存,在使用前也不必检查血型。但是,要制备血浆还是得从健康的人身上抽出大量的血液。因此用人工的方法合成血浆的代用品是一件非常重要的工作。

第一次世界大战时对于失血过多的伤员采用输入生理食盐水和葡萄糖溶液的办法,但是这种溶液不能使血压维持较长的时间。很快发现:为了恢复血压可以在生理食盐水中加入高

分子量的亲水性物质,使其具有一定的胶体渗透压和接近人类血浆的粘度。

1919 年 Bayliss 建议在生理食盐水中加入 6% 的阿刺伯树胶;这种溶液可以满足上述要求,但是树胶的成分是不一定的,而且长期存留于人体内会堆积起来。

对于血浆代用品的重要要求之一,就是分子量的大小要一定,使其不致很快地渗透过血管,但也不致堆积在器官中。

对于右旋酞酐 (dextran) 和白明胶作为血浆代用品的试验指出^[5]:右旋酞酐能引起中毒现象;白明胶很难作到产品的标准一致,并且必须检查血型以便决定能否混合。

优良的血浆代用品应该满足下列要求^[3,4]:良好的亲水性、适当的分子量以便得到合适的胶体渗透压和粘度、能够很容易地消毒、不破坏新陈代谢、对人体组织不引起变态现象、易于保存等。

经过长期临床试验,证明聚乙烯基丁内酰胺是很好的血浆代用品,它能满足上列全部要求。

ΠΒΠ 是 1939—1941 年间,德国化学家 Walter Reppe 在研究乙炔在高压下的催化反应时合成的。根据 ΠΒΠ 的物理和化学性质,Reppe 建议用它来代替血浆。对 ΠΒΠ 的生理作用和毒性经过详细的研究以后,1943 年它就以“Periston”的名称运用于医院中。在第二次世界大战时,Periston 拯救了数以千计的伤员的生命。

此后,在其他国家也有了相似的医药制剂: Plasdon 和 PVP-Macrose (美)、Plasmosan (英)、Subtosan (法)等。

除了分子量为 30000—40000 的作为血浆代用品以外,分子量 10000—20000 的 ΠΒΠ 很容易从生物的器官中排泄出来,因此可以作血液及器官组织的清洗剂^[2]。

在生物器官中的某些物质,它们本身既不能被肝排泄出来,也不能被肾排泄出来;但是它们可以和 ΠΒΠ 生成能溶于水的、不大稳定的络合物。这样,ΠΒΠ 就可以把它们从血液循环系统和组织中除去。例如 ΠΒΠ 可以通过肾脏把白喉、猩红热、破伤风的病毒排出体外,由于 ΠΒΠ 的亲水性很强,因而可以用来医治水肿病^[4,1]。

分子量 50000—60000 的 ΠΒΠ 可以延长药物的效应^[1,2,4]。使药物在人体内效应延长的机理还未完全清楚,可能是 ΠΒΠ 与某些药剂生成络合物,这种络合物在人体器官中比单独的药物保留的时间要长些^[22]。ΠΒΠ 与激素、抗生素、生物硷以及麻醉剂混合后也得到同样的效果。例如万应硷(Pantocain),由于加入 ΠΒΠ,其效应延长一倍。

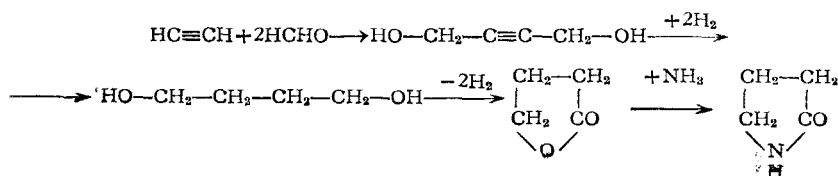
N-乙基基丁内酰胺的合成

在文献中关于合成 N-乙基基丁内酰胺(ΒΠ)的方法已有很多报导。虽然方法各异,但是可以归纳为丁内酰胺的直接乙基化和间接乙基化两种。

丁内酰胺的合成一般都是用丁内酯与氨作用,或丁二酰亚胺还原。

W. Reppe 用乙炔与甲醛作原料合成丁内酯,然后与氨作用得到丁内酰胺,再经直接乙基化而成 ΒΠ 是目前工业上合成的方法。

丁内酰胺的合成 甲醛与乙炔经下列反应生成丁内酰胺^[1,3,6]:

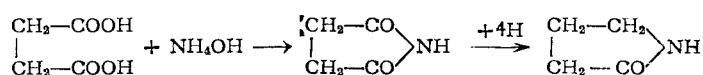


用乙炔铜作催化剂,在 90—100°C 和 5—10 大气压下使乙炔与甲醛作用而得到丁炔二醇。催化剂乙炔铜用硅石作载体,加入铋化合物来减慢乙炔聚合生成庫卜林(Cuprene)的速度^[6]。用 30—35% 的甲醛与乙炔在反应釜中作用后蒸去未作用的甲醛和丙炔醇,得到 35% 的丁炔二醇溶液,产率达 96% 以上^[1,3]。这个溶液用 Cu-Ni 催化剂进行氢化,生成丁二醇,反应温度 70—140°C,压力 200—300 大气压。

丁二醇的脱氢反应非常有趣;在 200°C 时經铜催化剂(硅石作载体)的作用,脱氢为 γ -丁内酯,并且反应几乎是定量进行的^[3]。

丁内酯与液氨在高压釜中反应 8 小时,温度 230°C,压力 40 大气压(間歇操作法)或 80—90 大气压(連續法),生成丁内酰胺的产率达到 95—100%。

如果用丁二酸来合成丁内酰胺,就可以不必使用高压设备。



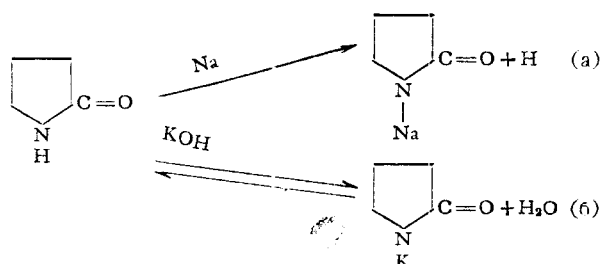
丁二酸与氨水(28%)作用,在 275—289°C,蒸出丁二酰亚胺,产率 83%^[7]。丁二酰亚胺在 50% H_2SO_4 中用电极还原(鉛作电极)的方法很容易生成丁内酰胺。反应完成后用水稀释反应混合物,然后加入 BaCO_3 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 以除去硫酸,滤去 BaSO_4 沉淀后,滤液在减压下蒸去水,再蒸出丁内酰胺,产率 60%^[8]。

丁内酰胺为无色液体,熔点 22—24°C,沸点 120—124°C/10.5—11mm。

直接乙烯基化 用乙炔来使丁内酰胺乙烯基化时,水起着最大的负作用,因此反应物和容器都必须绝对干燥。

催化剂是丁内酰胺的钾或钠盐;应该在乙烯基化之前作好这种催化剂,直接使用 KOH 的效果很不好^[9,10]。

将 KOH 与丁内酰胺混合,蒸出 1/3 的丁内酰胺后(丁内酰胺带走生成的水)即得钾盐^[9,11]。也可以将丁内酰胺和粉状 KOH 溶于甲苯中,然后在油浴上加热(110—160°C)使水和甲苯的恒沸混合物慢慢蒸出^[9]。还可以用丁内酰胺和金属钠来作成催化剂:把钠分散在二甲苯中,加入干燥的对二氧陆圆,然后滴加丁内酰胺,反应在数分钟内即可完成^[9]。



М. Ф. Шостаковский 对于用不同方法制得的催化剂进行了研究^[9],结果如下(表 1)。

直接用 KOH 作催化剂不能使乙烯基化反应顺利进行的原因,很明显是由于 KOH 与丁内酰胺相互作用时放出的水;水的存在一方面促使丁内酰胺钾分解(б式),一方面直接阻碍乙烯基化反应的进行。因此,不能将 KOH 和被乙烯基化的化合物同时放入高压釜中。必须先作好催化剂,赶走水分后才能加到反应混合物中去。

乙烯基化时可以用对二氧陆圆^[9]、甲苯^[9,12]、苯、四氢呋喃、甲基环己烷^[12]等作溶剂,其中以对二氧陆圆及甲苯的效果最好。

也可以不使用溶剂,在 140—160°C,20—25 大气压和催化剂的作用下,使乙炔与丁内酰胺

反应, 为了安全起见用 1/3 的氮稀释乙炔^[3].

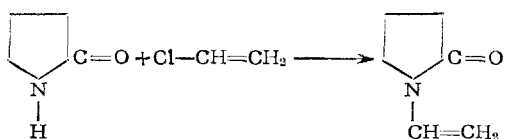
乙烯基化反应也可以这样进行^[9]: 在 2.5 升的高压釜中加入 22 克催化剂、80 克丁内酰胺和 100 毫升干燥的对二氯陆圆, 然后在 17—18 大气压下通入 17—18 升乙炔 (约理论值的 3 倍), 在 150—160°C 加热 10 小时, 反应产物用干燥的乙醚 (1 升) 萃取, 蒸去溶剂后再减压蒸出 ВП.

表 1 催化剂的制法对 ВП 产率的影响

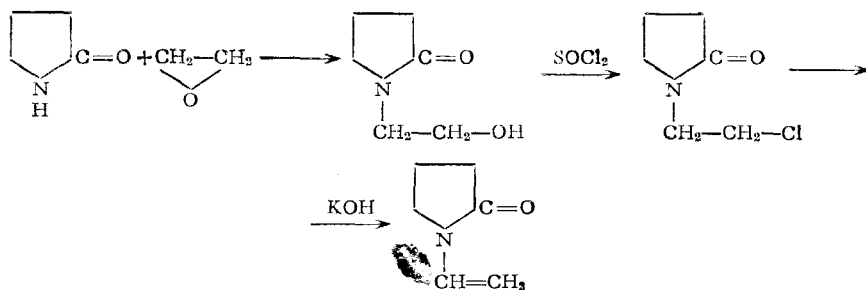
催 化 剂		产 率 (%)
Na 与丁内酰胺作用制得		60
KOH 与丁内酰胺作用	用丁内酰胺来除去水	52
	用甲苯来除去水	33

另据报导^[12], 用甲苯作溶剂, 在 200°C 及 30 大气压下进行乙烯基化时产率可达 95%.

用乙炔使丁内酰胺乙烯基化是目前普遍采用的方法. 但是, 据报导也可以用氯乙烯与丁内酰胺作用生成 ВП^[13]:



间接乙烯基化 由于 ВП 在医药和工业中的运用日益广泛, 因此找出更多的合成 ВП 的方法就具有重大的意义. М. Ф. Шостаковский 等在这一方面作了很多工作. 他们利用环氧乙烷与丁内酰胺缩合, 制得了 *N*-(β-羟乙基)丁内酰胺. 产物与 SOCl_2 作用再脱去 HCl 就得到 ВП^[14].

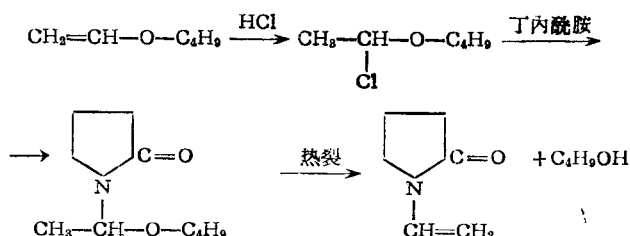


用两克分子环氧乙烷与一克分子丁内酰胺的比例, 在高压釜中将反应物加热至 200—210°C 10 小时 (最初压力增至 20 大气压, 然后很快降至 3—5 大气压) 即得 *N*-(β-羟乙基)丁内酰胺, 产率 24.5%.

N-(β-羟乙基)丁内酰胺溶于苯中, 冷至 15°C 以下后加入 SOCl_2 (保持温度 15°C 以下), 静置过夜, 蒸去溶剂后再蒸出 *N*-(β-氯乙基)丁内酰胺, 产率~90%.

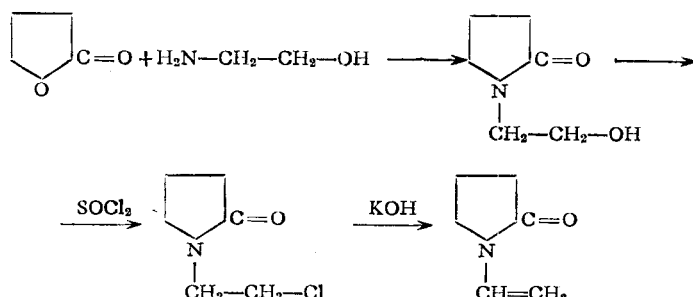
N-(β-氯乙基)丁内酰胺与 KOH 在苯溶液中沸腾 6 小时^[14,16]后即可得 ВП.

他们还发现: *N*-(α-烷氧基乙基)内酰胺热裂时生成 *N*-乙烯基内酰胺. 利用这一性质, Шостаковский 合成了 ВП^[15]:

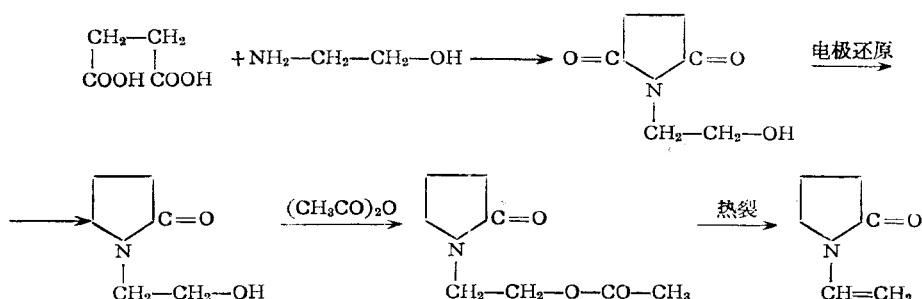


氯乙基丁醚与丁内酰胺作用生成 *N*-(α -丁氧基乙基) 丁内酰胺的产率为 41%；裂化生成 BII 的产率约 40%。

B. Puetzcer 等用下述方法合成了 BII，据称总产率为 49%^[16]：



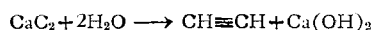
我们曾利用丁二酸与氨基乙醇作原料，按下述反应得到了 BII，总产率约 35%^[17]：



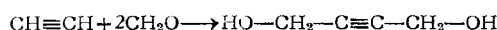
上述间接乙烯基化法和使用乙炔的直接乙烯基化法比较，反应步骤均嫌太多，产率不高。

目前在工业生产上主要是按照 W. Reppe 的方法用碳化钙、甲醛和氨为原料，经乙炔化、加氢、脱氢、氨化、乙烯基化而制得 *N*-乙烯基丁内酰胺，然后在水溶液中聚合。例如 GAF (General Aniline and Film Corp.) 公司就是按照下列步骤来进行生产的^[6]：

(A) 发生乙炔

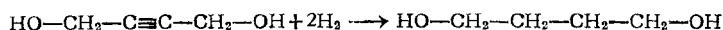


(B) 乙炔化



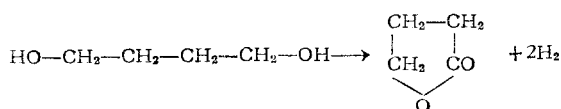
用乙炔铜(含铈化合物)作催化剂，在 10 atm. 压力下进行反应。反应混合物蒸去甲醛及丙炔醇后得到 35% 的丁炔二醇水溶液，然后再加氢。

(C) 加氢



用 Cu-Ni-Mn 催化剂，在 300 atm. 压力下加氢。丁二醇在高度真空下(约 1mm)进行精馏，然后在高温下脱氢。

(D) 脫氫



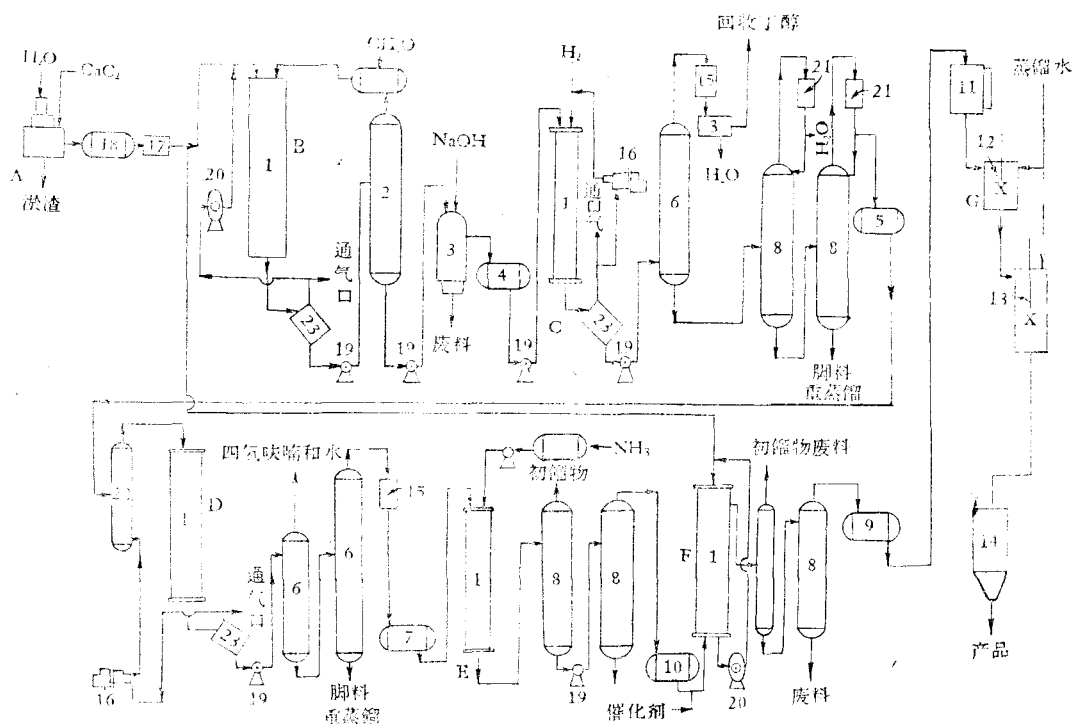
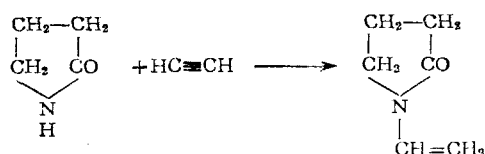
用銅催化劑(硅石作載體),反應溫度 200° 。

(E) 氨化



在 高 溫、高 壓 下 生 成 的 丁 內 酰 胺 經 減 壓 蒸 餾 後 在 $140-160^\circ\text{C}$ 、 $20-25 \text{ atm}$ 。用 乙 炔 進 行 乙 烯 基 化。

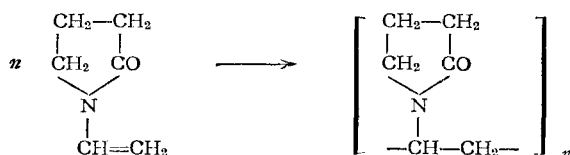
(F) 乙 烯 基 化



GAF 公司 生產流程圖^[6]

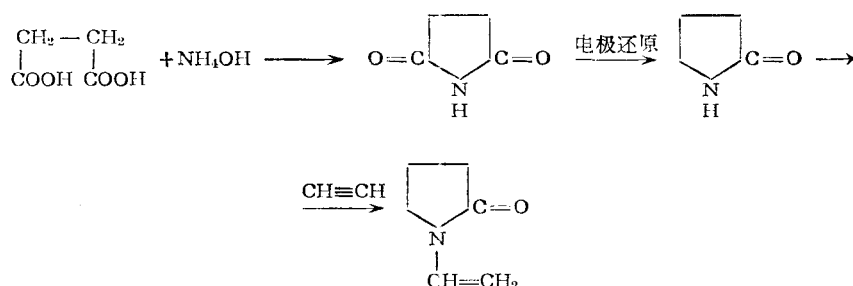
1——反應釜；2——氣提蒸餾器；3——沉降槽；4——丁炔二醇儲槽；5——丁二醇儲槽；6——蒸餾器；7——丁內酯儲槽；8——真空蒸餾器；9——单体(BI)儲槽；10——丁內酰胺儲槽；11——稱量器；12——聚合釜；13——稀釋鍋；14——噴霧干燥器；15——冷凝器；16—— H_2 再循環壓縮機；17——乙炔壓縮機；18——乙炔儲器；19——泵；20——再循環壓縮機；21——回流冷凝器；22——蒸发器；23——分离器。

(G) 聚合



单体用 H_2O_2 作引发剂在水溶液中进行聚合,得到聚乙烯基丁内酰胺。

目前工业生产所用的 Reppe 合成法,如果改用丁二酸作原料,按下述方法合成 BII,则步骤可以减少,生产设备可以大大简化:



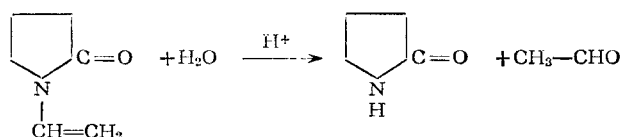
***N*-乙烯基丁内酰胺的性质** BII 是无色液体,有很强的吸湿性,能溶于水和醇、醚、丙酮等有机溶剂中。物理常数见下表(表 2):

表 2 *N*-乙烯基丁内酰胺的物理常数^[9]

沸点 $^{\circ}\text{C}$ (压力,毫米汞柱)	n_D^{20}	d_4^{20}
65—66(1—1.5)	n_D^{20} 1.5117	d_4^{20} 1.0458
71—72(2.5)		
75—76(3)	n_D^{25} 1.5120	
94—96(13—14)		

BII 具有下列定性反应:(1)使溴水很快地退色,(2)与品红亚硫酸(西符醛试剂)显淡紫色(显色慢),(3)在硷溶液中与碘作用生成碘仿。

BII 在酸性介质中很容易水解:



Шостаковский 研究在 H_2SO_4 溶液中的水解反应时发现^[18]: 水解的百分数随着酸浓度的增加、温度的升高和时间的延长而增加。在 10% 的 H_2SO_4 中,温度 40—42 $^{\circ}\text{C}$ 时,30 分钟后水解反应即可完成(100%的水解);在 10—12 $^{\circ}\text{C}$ 时,30 分钟后也有 50% 以上发生水解;在 2% 的 H_2SO_4 中,23—25 $^{\circ}\text{C}$ 时,30 分钟后水解 85%。

BII 在室温与品红亚硫酸作用能慢慢地显出淡紫色,就是由于水解后生成乙醛之故。但是与碘的硷溶液作用生成碘仿则不是由于先水解生成乙醛,然后乙醛再转变成碘仿。因为 BII 在硷溶液中很稳定,不发生水解反应,专门的实验证明:在进行碘仿反应的条件下(即室温)甚

在 H_2O_2 或偶氮二异丁腈的引发下 BII 可以进行游离基型聚合。但是用过氧化二苯甲酰作催化剂时,在 $50\text{--}60^\circ\text{C}$ BII 并不生成聚合物^[9]。

$\text{M. } \Phi. \text{ Шостаковский}$ 研究了在偶氮二异丁腈的引发下 BII 的本体聚合,发现聚合体的相对粘度与引发剂的用量成反比^[9]。聚合反应在 $79\text{--}80^\circ\text{C}$ 进行 24 小时后,将得到的聚合体溶于干燥乙醇中,然后用乙醚使其自溶液中沉淀出来。产率最高达到 56.3%。结果列于下表 3:

表 3 BII 的 聚 合
(用偶氮二异丁腈作催化剂,温度 80°C , 反应时间 24 小时)

催化剂用量 (单体的%)	产 率 (%)	分 出 的 单 体 (未聚合的%)	聚合体 3% 水溶液的 粘度(25°C)
1	56.3	31.4	2.419
0.2	45.9	40.8	2.570
0.1	48.7	41.3	3.001
0.05	46.6	45.8	3.194

$\text{M. } \Phi. \text{ Шостаковский}$ 比较了用 H_2O_2 和偶氮二异丁腈作引发剂的聚合反应以后指出^[22]: 用偶氮二异丁腈的聚合,反应温度较低,但是反应时间加长。这时生成的聚合体粘度高,不具颜色及气味。温度高于 100°C 时所得的聚合体总是有浅黄色和气味(参看表 4)。

表 4 BII 的本体聚合^[22]

引 发 剂	引发剂用量(%)	温 度 $^\circ\text{C}$	反应时间	$\eta_{\text{相对}}^{25^\circ}$ (3% 水溶液)	产 率
偶氮二异丁腈	0.05	80	24	3.194	47
偶氮二异丁腈	1.0	80	24	2.419	56
H_2O_2	0.76 ^a	$110^{\text{б}}$ — $170^{\text{в}}$	112	1.772	62
H_2O_2	1.00 ^a	$110^{\text{б}}$ — $150^{\text{в}}$	115	1.362	57

(注: a——催化剂系以 100% H_2O_2 计算的; б——开始时的温度; в——反应时升到的最高温度。)

用 H_2O_2 引发的溶液聚合与本体聚合比较,前者具有较大的优越性^[22]: (1) 反应温度较低; (2) 聚合体的产率更高; (3) 聚合体无色、无臭; (4) 多分散性比本体聚合的小^[2] (参看表 5)。这些优点对于作为血浆代用品的 PIBI 是很重要的。因此目前都用 H_2O_2 作催化剂使 BII 在水溶液中进行聚合。用 H_2O_2 作引发剂的优点还在于它在聚合体中不引入其他杂质,容易使产品制纯。

H. Fikentscher 报导^[23]: 在水溶液中以 H_2O_2 引发进行聚合时, H_2O_2 用量愈多,则反应

表 5 BII 的溶液聚合及本体聚合^[22]
(用 H_2O_2 作催化剂)

聚 合 方 法	催化剂用量(%)	温 度	反 应 时 间	产 率	$\eta_{\text{相对}}^{25^\circ}$ (3%水溶液)
本 体	0.76	110—170	1.2	62	1.772
本 体	1.00	110—150	1.5	57	1.362
溶 液 [△]	0.23	62*	3	77	5.92
溶 液 [△]	0.30	61*	3	65	3.74
溶 液 [△]	0.31	62*	3	95	4.00**
溶 液 [△]	0.33	62*	3	84	3.76

(注: 催化剂用量系以 100% H_2O_2 计算的; *系指反应最高温度; **系 3.5% 水溶液的相对粘度; [△]用 33% 的单体水溶液。)

混合物的酸度愈变愈大;結果 BPI 水解生出乙醛,这对聚合反应与聚合体都产生不利的影响,因此必須在反应混合物中加入硷性物或緩冲剂,最常用的方法是加入氨水。

H. Fikentscher 研究了氨的用量、溶液的 pH 值、温度、 H_2O_2 的量、单体浓度对于誘导期、聚合速度和聚合体的粘度 (K 值) 的影响^[23]。 K 值 (Fikentscher 常数) 是根据粘度按照下式計算的:

$$\frac{\lg \eta_{\text{相对}}}{C} = \frac{75 k^2}{1 + 1.5 k C} + k$$

C —— PIBI 的浓度 (g/cc); η —— 1% 溶液的相对粘度。为了避免小数, K 值是根据上式計算所得的 k 值乘以 1000。

NH_3 对誘导期及聚合速度的影响比胺类 (如三乙胺) 强, 但是不同的胺或 NH_3 对 K 值无显著影响。加入 NaOH 或 Na_2CO_3 則四小时后仍无变化。

NH_3 的用量对聚合速度影响很大, 对 K 值及誘导期影响很小。結果見表 6:

表 6 NH_3 用量对 K 值、誘导期及速度的影响

(用 30% 的单体水溶液, 温度 50°C , 30% 浓度的 H_2O_2 用量为单体的 0.5%)

NH_3 (100%)的用量 (单体的%)	誘导期(分钟)	聚 合 速 度	K
0.04	180	200	63
1	5	250	53
0.40	0	500	56
1.60	0	800	62
不加	不反应	—	—

溶液的 pH 值对誘导期及速度影响大, 对 K 值无影响 (表 7):

表 7 溶液 pH 的影响

(100% NH_3 用量 0.1%, 其余条件同表 6)

开始时的 pH	誘导期(分)	聚 合 速 度	K
6	60	45	56
9	5	250	55
10	0	210	55

温度对聚合速度的影响极大; 对 K 值影响很小, 每 20°C 变动 2 左右 (表 8):

表 8 反应温度的影响

(反应条件与表 7 相同)

温 度 $^\circ\text{C}$	誘导期(分钟)	聚 合 速 度	K
30	40	100	63
50	5	250	56
70	2	530	54
90	0	1200	52

H_2O_2 的用量对 K 值有很大的影响, 用量少則 K 值大 (表 9):

表 9 H₂O₂ 的影响
(单体浓度 30%, 温度 50°C, NH₃ 0.5%)

H ₂ O ₂ (30%) 用量(单体的%)	诱 导 期	聚 合 速 度	K
2.0	0	1100	33
1.5	0	800	38
1.0	0	700	45
0.5	0	400	56
0.25	10	350	65

单体浓度在30—60%范围内聚合速度最大, K 值与单体浓度无影响(表 10):

表 10 单体浓度的影响
(H₂O₂ 用量 2%, NH₃ 0.4%, 温度 50°C)

单体浓度(%)	诱导期(分钟)	速 度	K
10	不反应	—	—
20	0	250	34
40	0	850	39
50	0	850	35
60	0	850	35
80	10	350	35

空气中的氧对聚合反应起着阻碍的作用, 如果用 N₂ 逐出反应器中的 O₂, 则聚合速度可以加大, 诱导期更加缩短.

在上述各因素中, 对于 K 值影响最大的是引发剂 (H₂O₂) 的用量. 因此在合成一定分子量 (相当于一定粘度, 或 K 值) 的 ПВП 时, 应很好地控制这一影响因素.

М. Ф. Шостаковский 制定了作为医疗用的 ПВП 的聚合条件^[2, 22]: 溶解 40 克新蒸馏的 ВП 于 80 毫升蒸馏水中, 加热至 55°C (不断搅拌); 然后加入一定量的 30% 的 H₂O₂ 和 0.8 克 25% 的氨水. 20 分钟后, 反应物温度升高 (比浴温高 2—6°C), 反应时间 3 小时. 反应完成后, 在减压下 (20—30 毫米) 蒸去 H₂O, 然后把聚合物溶于 40 毫升乙醇中, 再用乙醚沉淀出 ПВП, 在真空烘箱内干燥至恒重.

作为血浆代用品的 ПВП 加 H₂O₂ (30% 浓度) 1.8% (0.74—0.76 克); 作为延长药物效应的 ПВП 加 H₂O₂ 0.9% (0.37—0.38 克).

单体是有毒的, 因此必须从聚合物中用乙醚萃取除去 ВП.

ПВП 最好是用辐射聚合的方法来合成^[14]; 特别是供医药用的 ПВП, 用辐射聚合的方法更为适合, 因为这种聚合方法可以在低温进行, 而且不必加入任何引发剂, 这就可能得到很纯的聚合物 (不含引发剂).

分子量的测定可以用粘度法或渗透法. 用粘度法测定分子量时按下式计算:

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

特性粘度 $[\eta]$ 是利用作图法求得的; $\alpha = 0.68^{[2, 25]}$; $K = 2.5 \times 10^{-5}[2]$.

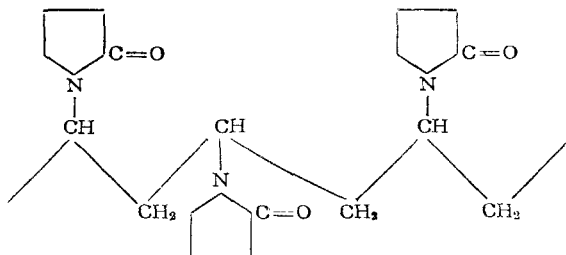
用渗透法求分子量时按下式计算:

$$M = 3.32 \times 10^5 \frac{C}{\pi}$$

C ——浓度(以克为单位);
 π ——渗透压(毫米水柱)。

ПВП 的性质和用途

聚乙烯基丁内酰胺具有綫型结构:



溶液聚合的 ПВП 为无色固体,放置在空气中吸收水分而成高粘度的溶液。軟化点高于 100℃。本体聚合的 ПВП 略带黄色。

ПВП 有很強的亲水性,水溶液呈中性,加热至 100℃ 时这一水溶液对強酸作用的稳定性也很大;与硷共沸則生沉淀。

对于各种分散物质(包括胶体) ПВП 有很強的稳定作用。

ПВП 易溶于醇、二元醇及多元醇、环己醇、甲基环己醇、酚、硝基甲烷、胺类、氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、脂肪酸、内酯等中;部分溶于丙酮、四氢萘、甲乙酮中;不溶于乙醚,己烷以及其他芳烴、脂肪烴、氯苯、四氯化碳、乙酸乙酯、松节油、环己烷等中。

作为血浆代用品的 ПВП,其物理-化学性质在各国制品中并不一致(見表 11):

表 11 作为血浆代用品的 ПВП 溶液的物理-化学性质^[2]

ПВП 的名称	分子 量	浓 度	pH	渗透压(毫米水柱)	相 对 粘 度
Periston (德)	25000	3.5	6.0	400	3.0
Macrose (美)	—	3.5	6.63—7.07	380—400(25°)	2.11—2.26(20℃)
PVP-Macrose (美)	40000	—	—	—	—
Subtosan (法)	25000	3.5	—	300	1.9—2.0(37℃)
Plasmecks (印)	50000	3.5	—	—	2.18(25℃)
Compensan (澳)	—	—	—	345	2.32(25℃)

根据苏联血液循环及輸血中央研究院的試驗,适于作血浆代用品的 ПВП 应具有相对粘度(3%的水溶液) 2.3—3.0,渗透压(3% 溶液) 230—390 毫米水柱^[2]。根据这些数据制定了聚合的方法(参看表 12)。

表 12 ВП 在水溶液中的聚合作用^[2]

(用 33% 的水溶液)

H ₂ O ₂ (30%) 用量(单体%)	浴温℃	反应物最 高温度℃	加热时间 (小 时)	相对粘度 (25℃, 3%溶液)	渗 透 压 (mm 水柱)	产 率
1.80	57—69	87	3.0	2.44	285	95
2.03	56—60	63	3.0	2.45	356	85
2.04	56—60	63	2.0	2.43	208	77

作为药物效应延长剂用的 ПВП 其相对粘度(3%水溶液)为 3.7—4.0;渗透压为 270 毫米水柱(参看表 5)。

М. Ф. Шостаковский 合成的血浆代用品及药物效应延长剂的分子量及 K 值如下表(表 13):

表 13 ПВП 的分子量(医药用)^[2]

用 途	分 子 量		M_w/M_n	K
	M_w	M_n		
血浆代用品	40,460	36,021	1.12	39
药物效应延长剂	52,730	43,513	1.21	48

英国的 Plasmosan 的典型组成为每 100 毫升溶液中含^[3]:

ПВП 3.5 克; Na^+ 361 毫克; K^+ 22 毫克; Ca^{++} 9 毫克; Cl^- 582 毫克; HCO_3^- 17 毫克; CO_2 (溶解) 75 毫克。

苏联 “Гемовинил” (ПВП₁) 的水溶液,作血浆代用品)的指标如表 14 所示:

表 14

浓 度 (%)	pH	相对粘度(25°C)	渗透压 (mm 水柱)
3.5	6.0	2.52	362
3.5	6.2	2.57	342

ПВП 的去毒作用是由于它能很快地与身体内的毒素结合起来一同排出体外,为了这一目的而使用的 ПВП 分子量较低。

除了医药用途之外,ПВП 在工业上也有很广泛的用途。

在纺织工业中,ПВП 用来吸附甕染料、硫化染料和直接染料,也用作修饰剂(单独使用或与常用的修饰剂联合使用)。

洗涤纺织品时也使用 ПВП,在常用的洗涤剂中加入 ПВП 就可以增强洗涤能力,特别对于由耐纶、奥纶(орлон)及涤纶(дакрон)作成的纺织品最为有效。

为了改进合成纤维的染色能力,在熔化的聚合体中加入 ПВП,然后再用多元酸来处理;或者用 ВП 与合成纤维的单体共聚合,作成纤维状聚合体;也可以使 ВП 与纤维素聚合体接枝。

在造纸工业中 ПВП 用作涂料的分散剂,可使纸的外形得到改进。

玻璃丝和玻璃织物用 ПВП 修饰以后可以改进制品的机械性能。

ПВП 还用来制备粘合剂,特别是与脲甲醛作成的粘合剂混合使用。在制备树脂、染料、涂料时,ПВП 用来作分散剂。

ПВП 还用于饮料及化妆品工业中。在制备各种化装用的油膏、雪花膏、香水(使香气保留更长的时间)、唇膏时,使用 ПВП 是很有成效的。在洗髮水中也加入 ПВП,它可以用一层薄膜将头髮包起来,使其平滑、柔软。

ВП 很容易与各种单体共聚合。某些共聚体完全溶于水;不溶于水的共聚体可以作合成纤维。

参 考 文 献

- [1] Ferraris, E., *Materie. Plast.*, **25**, No. 3, 208—215 (1959).
- [2] М. Ф. Шостаковский, *Изв. АН СССР, ОХН*, 896 (1959).
- [3] P. Bazzarin, *Materie Plast.*, **20**, No. 10, 770—777 (1954).
- [4] W. Reppe, *Ang. Chem.*, **65**, No. 23, 577 (1953); *Химия ацетилена*, изд. иностр. литературы, 373 (1954).
- [5] *Chem. Eng. News*, **30**, No. 21, 2187 (1952).
- [6] *Chem. Eng.*, **58**, No. 3, 186—8; No. 6, 179—9 (1951).
- [7] *Org. Syn. Coll. Vol. II*, 562 (1955).
- [8] *Tafel und Stern, Ber.*, **33**, 2226 (1900).
- [9] М. Ф. Шостаковский, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1457 (1957).
- [10] *Org. Chem. Vol. IX*, 1092 (1953); *U. S. P.* 2, 231, 887.
- [11] *Ind. Eng. Chem.*, **40**, No. 7, 1174 (1948).
- [12] *J. Chem. Soc. Japan Indust. Chem. Soc.*, **57**, No. 6, 450—451 (1954); *C. A.*, **49**, No. 22, 15860 (1955); *РЖХИМ*, **19**, 61774 (1956).
- [13] *Span.* 203,923, June 17 (1952); *C. A.* 379 (1955).
- [14] М. Ф. Шостаковский, *Изв. АН СССР, ОХН*, 111 (1958).
- [15] М. Ф. Шостаковский, *同上*, 516 (1959).
- [16] B. Puetzeer, *J. Am. Chem. Soc.* 4959 (1952).
- [17] 李忠福, *高分子通訊*, **3**, 368 (1959).
- [18] М. Ф. Шостаковский, *Изв. АН СССР, ОХН*, 659 (1954).
- [19] М. Ф. Шостаковский, *同上*, 615 (1956).
- [20] J. W. Breitenbach, *J. Polymer Sci.*, **23**, No. 104, 949 (1957).
- [21] C. E. Schildknecht, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, No. 12, 2891 (1949).
- [22] М. Ф. Шостаковский, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1406 (1959).
- [23] H. Fikentscher and Herrle, *Modern Plastics*, **23**, No. 3, 157 (1945).
- [24] Ballantine, D. S. *Report B. N. L.*, **294** (T—50), 1954; **317** (T—53), 1954; *Химия и Технология полимеров*, № 1, 5, 118 (1958).
- [25] H. P. Frank, G. B. Levy, *J. Polymer Sci.*, No. 4, 371 (1953).