

One-Step Synthesis of Polyvinylamine by Using Pd-Catalyst

Xuemei Zhou¹, Yumei Kang², Yisi Feng^{2*}

¹School of Medical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei

²School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei

Email: *fengyisi2008@126.com

Received: Nov. 5th, 2013; revised: Dec. 1st, 2013; accepted: Dec. 9th, 2013

Copyright © 2013 Xuemei Zhou et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. In accordance of the Creative Commons Attribution License all Copyrights © 2013 are reserved for Hans and the owner of the intellectual property Xuemei Zhou et al. All Copyright © 2013 are guarded by law and by Hans as a guardian.

Abstract: Polyvinylamine (PVAm) is a kind of attractive multi-purpose polymer with amino groups which provide a series of exceptional potential reactivities. In this work, metallic compound Pd(OAc)₂ catalyzed the synthesis of polyvinylamine by one-step method, with PVC as raw material and NH₃ as aminating agent. Structure of the target product PVAm·HCl was characterized by FT-IR and NMR and amination degree of polyvinylamine was determined by electroconductivity titration. The yield and amination degree of the product over Pd(OAc)₂ reached 46.5% and 78.5%, respectively, at 40°C, 4.5 h.

Keywords: Polyvinylamine; PVC; Amination; Pd-Catalytic

金属 Pd 催化一步法合成聚乙烯胺

周雪梅¹, 康玉梅², 冯乙巳^{2*}

¹合肥工业大学, 医学工程学院, 合肥

²合肥工业大学, 化学工程学院, 合肥

Email: *fengyisi2008@126.com

收稿日期: 2013 年 11 月 5 日; 修回日期: 2013 年 12 月 1 日; 录用日期: 2013 年 12 月 9 日

摘要: 聚乙烯胺(简称 PVAm)是含有胺基的多功能聚合物, 其功能胺基使得聚乙烯胺能进行一系列的氨基特征反应。在本论文研究中, 以金属化合物 Pd(OAc)₂ 作为催化剂催化聚氯乙烯(PVC)在氨气条件下一步法胺化生成聚乙烯胺; 生成的产物聚乙烯胺通过红外和核磁共振法来进行结构检测, 并用电导滴定法来测定聚乙烯胺的胺化度。试验结果表明, 在 40°C 温度时, 聚氯乙烯与氨气可在 Pd(OAc)₂ 催化下反应 4.5 h 即可得到 46.5% 的产率和 78.5% 的胺化度。

关键词: 聚乙烯胺; 聚氯乙烯; 胺化; 钯催化

1. 引言

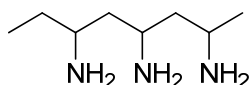
聚乙烯胺(PVAm)是一种含有氨基侧链的链状水溶性高分子材料^[1], 其功能氨基活性较高, 可使 PVAm 与醛类、酸酐类、羧酸类、卤代烃、酰卤、苯磺酰氯等进行氨基的特征反应, 还可与金属离子络合^[2,3]。聚

*通讯作者。

乙烯胺及基衍生物可应用于现代分离技术、医药、催化、污水处理、造纸及表面改性等各个领域^[4-10]。过去十年中, 在高科技领域, 如现代分离技术、微量分析、催化和生物学中的应用受到化学家和材料科学家的高度重视^[11-15]。另外在生物活性分子、聚合物水溶性染料、模仿天然酶、高分子表面活性剂等方面也

得到应用^[14-18]。

聚乙烯胺的结构式为:



PVAm 在空气中不稳定, 故其使用与储存过程中一般以盐酸盐形式存在。尽管 PVAm 的结构比较简单, 但其合成难度却较大。最早关于 PVAm 的合成文献出现在 20 世纪 40 年代^[19], Kodak 等人在酸性条件下水解 N-乙基邻苯二甲酰胺制备出了 PVAm 的盐酸盐。由于乙烯胺的活性较高, 十分不稳定, 因此通过乙烯胺单体聚合来制备聚乙烯胺不易进行。目前关于 PVAm 的合成方法主要有四种: 一是利用聚丙烯酰胺 (PAM) 的 Hofmann 降解反应^[20-22]; 二是利用聚(N-乙烯基)酰胺^[23-25], 主要是聚(N-乙烯基)甲酰胺 (poly(N-vinyl)-formamide) 或聚(N-乙烯基)乙酰胺 (poly(N-vinyl)-acetamide) 的水解反应; 三是聚 N-乙基氨基甲酸酯水解法^[26]; 四是聚氯乙烯 (PVC) 硝化胺化法^[27,28]。聚丙烯酰胺通过 Hofmann 降解反应合成聚乙烯胺的研究最早出现于 20 世纪 40 年代^[29]。该方法合成过程比较简单、反应条件容易控制, 且原料简单易得。但反应中需要消耗大量的碱和有机溶剂, 对环境的污染较为严重。且所得产品的胺化度不高, 适用于对聚乙烯胺的纯度要求不高时进行制备。乙烯胺聚合可得到胺化度较高且相对分子质量分布窄的产品, 但原料的稀少和难以制备的价格限制了此法的规模化和广泛使用。PVC 硝化法^[28]制备聚乙烯胺是在 THF/DMSO 或 DMF/DMSO 溶液中, $-NO_2$ 与取代 PVC 中的氯进行硝化反应, 中间体在 Pd/C 催化下被水合肼还原最终得到聚氯乙烯产物。该反应过程较为复杂、反应条件苛刻且对环境污染较大, 目标产物不易生成。

聚乙烯胺在食品、化工、医药等方面均有十分重要且广泛的用途, 目前国内对于聚乙烯胺的需求仍是处于供不应求状态, 但它的应用支受到其合成困难的限制, 从上述可知, 现如今关于 PVAm 的合成存在成本较高、合成工艺复杂、产率低、副产物多, 且产物不纯等一系列缺点。鉴于这些原因, 我们提出一种新的合成 PVAm 的方法, 该方法利用金属钯作催化剂催化聚氯乙烯 (PVC) 进行亲核取代, 从而生成 PVAm。此方法原料廉价易得, 反应条件温和, 合成步骤简单,

减少了副产物的产生, 提纯工艺较简单, 产品质量高。所使用的有机溶剂可经回收后重复循环利用, 环境污染小, 且催化剂也可处理后回收利用。该法为 PVAm 的合成提供了一条简单可行的路线。

2. 实验部分

2.1. 实验原料及仪器

所使用的试剂均是分析纯产品且未经任何纯化处理。聚氯乙烯 (PVC, Aladdin, K-value 59-55); 氨气 (南京特种气体厂有限公司); 氯化钯 (Aladdin); 醋酸钯 (Aladdin); 铜粉、氯化铜、氯化亚铜、溴化亚铜、碳酸铜均购自国药集团化学试剂有限公司; 四氢呋喃 (天津星马克股份有限公司); 盐酸 (上海贸易化工有限公司)。

实验仪器: Bruker Vector22 型傅立叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; Bruker-400 核磁共振波谱仪, Bruker 公司; Element Analyzer 3000, Euro Vector S.P.A. 公司; DDS-12A 电导率仪, 上海今迈仪器仪表有限公司。

2.2. 聚乙烯胺的合成

将 0.5 g 原料 PVC 搅拌下溶于 50 mL 溶剂, 待 PVC 完全溶解后转入双口瓶中, 称取 5% 的催化剂加入其中, 一端通入氨气, 另一端冷凝处理并连接氨的尾气吸收装置。反应液 40°C 恒温下搅拌, 持续通入氨气, 保持氨气流速为 15 mL/min, 反应 4.5 h 后结束; 滴加 6 mol/L 的盐酸溶液调节反应液 pH 值至 2; 搅拌 1 h, 将反应液倾入 2 倍体积的水中, 搅拌 2 h, 有固体物质析出; 过滤, 将滤液旋干, 得到 PVAm·HCl 与 NH_4Cl 的混合物。混合物溶于少量水中, 倾入 30 mL THF 中进行重结晶, 析出白色物质 (为 NH_4Cl), 过滤, 将滤液旋干, 在 40°C 下真空干燥, 重复重结晶两次, 最终得到棕黄色固体 (此时 PVAm 以盐酸盐形式存在)。

2.3. 产物的分析与表征

2.3.1. 胺化度测定

通过测定氯离子含量来确定产品的胺化度。采用电导滴定法^[30]来检测, 为了避免原料聚氯乙烯上没有氯原子被取代的干扰, 保证结果的准确性, 我们在较低温度下进行胺化度测定。

聚乙烯胺胺化度的计算公式如下:

$$C \cdot \frac{V}{1000} = \frac{m \cdot x\%}{79.5 \times x\% + 62.5 \times (1 - x\%)}$$

$$x\% = \frac{62.5CV}{1000m - 17CV} \times 100\%$$

其中, X: 胺化度; C: 硝酸银的摩尔浓度(mol/L); V: 硝酸银消耗的体积(mL); m: 样品质量(g); 79.5、62.5: 聚乙烯胺和聚氯乙烯的摩尔质量(g/mol)

2.3.2. 产物的结构表征

FT-IR 测定将纯化干燥的样品制成 KBr 压片。¹H-NMR 采用重水作溶剂。

3. 实验结果及讨论

3.1. 产物的条件优化

3.1.1. 溶剂的选择

原料聚氯乙烯易溶于酮类、酯类、氯代烃类溶剂,不溶于水、乙醇等。本文中选用 1,2-二氯乙烷、氯仿、THF、DMF 作试验溶剂,均右溶解聚氯乙烯。其中 1,2-二氯乙烷、氯仿溶解性较好,但是它们作溶剂时,氮源不仅可以取代聚氯乙烯上的氯原子,当溶剂中含有氯时,氮源更容易率先与溶剂发生取代反应,故而氯代烃溶剂不适合;以 DMF 作溶剂时可以尝试较高温反应,但除去较为困难;THF 是种碱性溶剂对此亲核取代反应有利,在反应中后处理方便易除去,可重复利用。故在反应中选择 THF 作为反应溶剂。

3.1.2. 催化剂的影响

催化剂是该反应中的核心部分。试验中选用过渡金属催化剂如 Cu 盐类或 Pd 盐类催化剂,如下表中所示,在 THF 作溶剂 80 °C 下反应 4.5 h 条件下研究了不同催化剂对聚氯乙烯胺化反应的催化活性,催化剂的使用量一般是底物摩尔的量的 5%~10%。

从表 1 可知,对比 Pd 催化剂和 Cu 催化剂的催化活性可知, Cu 催化剂对聚氯乙烯的胺化反应活性较低,而 Pd 催化剂的活性相对较高;Pd 催化剂中 Pd(OAc)₂ 比 PdCl₂ 催化活性稍好,故在该反应体系中,我们选择 Pd(OAc)₂ 作反应的活性催化剂。

3.1.3. 反应温度的影响

由于原料 PVC 是一种高分子材料,超过 120 °C 时会发生分解,在 Pd(OAc)₂ 作催化剂、THF 作溶剂、

反应时间为 4.5 h 时,试验温度段的选择如下表 2。

从表中可知,当反应温度为 40 °C 时,反应产率最高。说明温度较低时有利于反应的进行,但温度过低时,原料聚氯乙烯分子链不能有效伸展,反而不利于其与 NH₃ 结合发生亲核取代,故而合适的反应温度为 40 °C。

3.1.4. 反应时间的影响

使用 THF 为溶剂,醋酸钯作催化剂,在室温 40 °C 下,考察 1 h、3 h、5 h、7 h 几种不同的时间对反应产率的影响,见下表 3 所示。

从表 3 中可以看出,随着反应的进行,聚氯乙烯逐渐转化为聚乙烯胺,并随时间的延长产率增加;当反应 5 h 左右,产率开始达到平衡状态,此时产率不再随时间的延长而增加。进一步延长反应时间至 7 h,其产率反而有所下降,将其重复操作,产率结果不稳定,其原因还需更深入的探讨与研究。

3.2. 产物的结构分析

将试验所得产物进行结构表征。通过红外光谱图

Table 1. Screening of catalysts
表 1. 催化剂的筛选

序号	1	2	3	4	5	6	7
催化剂	Cu	CuCl	CuBr	CuCl ₂	CuCO ₃	Pd(OAc) ₂	PdCl ₂
产率%	2.70%	3.40%	1.50%	2.40%	--	11.40%	10.10%

Table 2. Effect of reaction temperature
表 2. 反应温度的影响

序号	催化剂	反应温度 (°C)	产率 (%)
1	Pd(OAc) ₂	25 °C	20.7%
2	Pd(OAc) ₂	40 °C	46.5%
3	Pd(OAc) ₂	60 °C	16.7%
4	Pd(OAc) ₂	80 °C	13.4%
5	Pd(OAc) ₂	100 °C	12.3%

Table 3. Effect of reaction time
表 3. 反应时间的影响

序号	催化剂	反应时间 (h)	产率 (%)
1	Pd(OAc) ₂	1 h	8.5%
2	Pd(OAc) ₂	3 h	23.7%
3	Pd(OAc) ₂	5 h	40.3%
4	Pd(OAc) ₂	7 h	38.1%

分析(如图 1)可知,原料聚氯乙烯 PVC 在 1250 cm^{-1} 处有明显的-CHCl 中的 C-H 弯曲振动吸收峰。产物的红外吸收谱图中相应位置特征峰消失,而在 3398 和 3205 cm^{-1} 处出现伯胺的 N-H 伸缩振动吸收峰;同时,在 1638 cm^{-1} 、 1395 cm^{-1} 、 1102 cm^{-1} 处分别出现 N-H 弯曲振动峰、C-H 弯曲振动、C-N 伸缩振动,谱图出峰与聚乙烯胺理论出峰位置基本相符,且与文献报道的结果^[27]相一致。

从其核磁图谱中可以看出,目标产物的纯度不是很高,这是由于产物 PVAm·HCl 和氯化胺均有良好的水溶性,其分离效果有待提高。在 $\delta 4.3\sim 4.5\text{ ppm}$ 之间出现七重峰,说明该物质中存在 C-N 键,即有胺化产物得到;而 $\delta 4.5\sim 4.6\text{ ppm}$ 之间的六重峰表明存在 -CH₂-; $\delta 0.9\text{ ppm}$ 对应 -CH₂- 化学位移峰而 $\delta 1.5\text{ ppm}$ 对应 -CH₃。该结果与图 1 中 FT-IR 结果基本一致,说明得到产物确实为聚乙烯胺(图 2)。

3.3. 产物的胺化度测定

将所得产物利用电导滴定法进行胺化度测定。取上述表征产品作胺化度测定并对结果进行分析,如下表 4 中所示。所记录的滴定用的 AgNO₃ 体积与电导率的关系如图 3 所示。

将消耗的 AgNO₃ 体积与电导率的关系制成曲线图,得到拐点时消耗的 AgNO₃ 体积约为 8.3 mL,通过胺化度公式计算得到胺化度为 78.5%。

4. 结论

(1) 聚氯乙烯在 Pd(OAc)₂ 催化下与氨气发生亲核

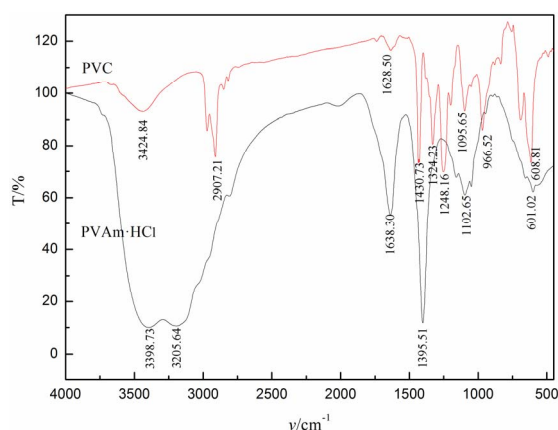


Figure 1. FT-IR of PVC and PVAm·HCl
图 1. PVC 和 PVAm·HCl 的 FT-IR 图谱

取代反应,以 THF 作溶剂于 40°C 下反应 4.5 h,即可得到最佳产率即 46.5%,此时产物聚乙烯胺的胺化度为 78.5%。产物结构经 FT-IR 和 ¹H-NMR 检测并确认。

(2) 将聚氯乙烯直接胺化生成聚乙烯胺是一种全新的合成方法,该方法反应原理简单,原料简单易得,实际操作方便,副产物少,环境污染小,且所得 PVAm 产率和胺化度相对较高。

(3) 这种方法也存在一些缺点。首先,此法合成

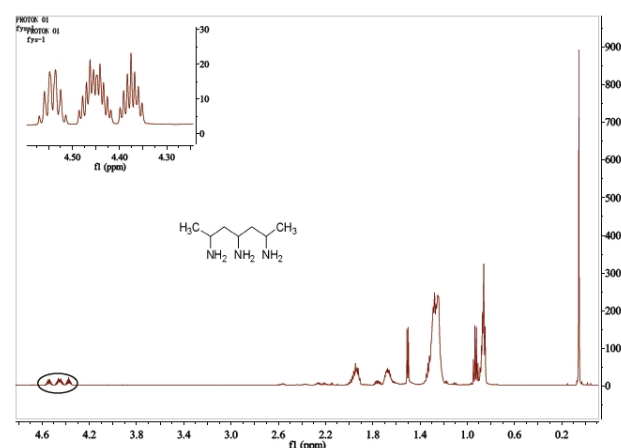


Figure 2. ¹H NMR of PVAm·HCl
图 2. PVAm·HCl 的 ¹H-NMR 图谱

Table 4. Relationship between the conductivity and consumed-volume of AgNO₃
表 4. 消耗的 AgNO₃ 体积与电导率的关系

V _{AgNO₃} /mL	0	2	4	6	7	9	11	12	14
电导率/ $\times 10^3$	0.928	0.887	0.843	0.809	0.785	0.821	1.019	1.127	1.335

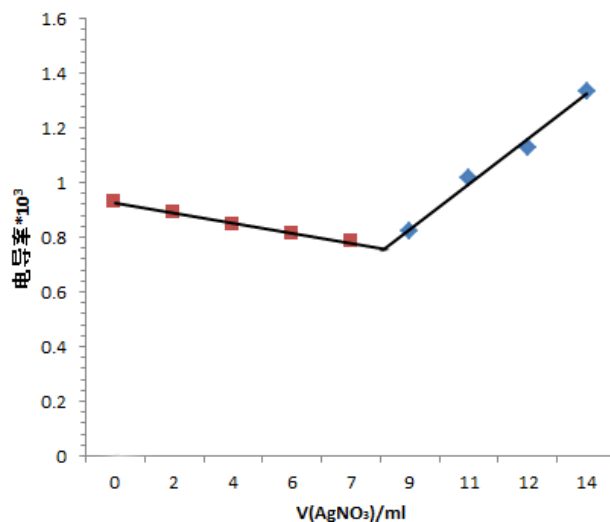


Figure 3. Conductivity curve
图 3. 电导率曲线图

聚乙烯胺的产率不高,这是聚氯乙烯的亲核反应不易进行和产物分离时损失较大造成的。由于产物聚乙烯胺盐酸盐和副产物氯化铵均是水溶性的,很难完全分离,在实验中采用甲醇多次重结晶法除去副产物,这会使得产物的损失较高。此外,由该方法得到的产物产率不稳定,可重复性不是很好,使得其条件优化无法正常进行。因而亟需对此合成路线的反应条件进行进一步探讨和完善,使其不仅具备理论研究意义,也能拥有实际的应用价值。

5. 致谢

感谢国家自然科学基金核壳结构 M1-M2@rmSiO₂ 纳米材料可控合成及其催化甘油氢解反应(NO. 21371044)所给予的财政支持。感谢导师冯乙巳教授对我们工作的支持和建议。

参考文献 (References)

- [1] Gao, B.J., Lu, J.H., Zhuang, R.B., et al. (2009) Preparation of poly(vinyl amine)-grafted crosslinked poly(vinylalcohol) microspheres. *Journal of Applied Polymer Science*, **114**, 3487-3494.
- [2] Prabhakaran, P.V., Venkatachalam, S., Ninan, K.N. (1999) Permanganate ion supported over crosslinked polyvinylamine as an oxidising agent for alcohols. *European Polymer Journal*, **35**, 1743-1746.
- [3] Lu, J.M., Zhang, Z.Q., Xia, X.W., et al. (2004) Catalytic function of cross-linked polyvinylamine-Cu(II) complexes for polymerization of methyl methacrylate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **207**, 205-214.
- [4] 陈夫山, 郭振, 王立军, 等 (2007) 聚乙烯胺的制备及其作为造纸增强剂的研究. *中国造纸*, **4**, 27-30.
- [5] Lai, T.W. and Vijayendran Bheema, R. (1988) Acidized fracturing fluids containing high molecular weight poly(vinylamines) for enhanced oil recovery. European Patent No. 295614.
- [6] 林穗云 (2008) FHSN-1 复合絮凝剂处理炼油污水混凝效果综合评价. *应用化工*, **2**, 220-223.
- [7] Qiu, Y.X., Zhang, T.H., Ruegsegger, M., et al. (1998) Novel nonionic oligosaccharide surfactant polymers derived from poly(vinylamine) with pendant dextran and hexanoyl groups. *Macromolecules*, **31**, 165-171.
- [8] Shiiba, T., Akashi, M. and Komiyama, M. (1992) Prompt hydrolysis of oligo(adenylic acid) by poly(vinylamine). *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, **13**, 217-219.
- [9] Hagg, M.-B., Kim, T.-J. and Deng, L.Y. (2008) Membrane. U.S. Patent No. 20080078290.
- [10] 王春智, 武兰芳, 高玉杰, 译 (2006) 一种改善纸张湿强度的新方法. *国际造纸*, **6**, 36.
- [11] Liu, X.G., Chen, Q., Xu, K., et al. (2009) Preparation of polyacrylamide aqueous dispersions using poly(sodiumacrylic acid) as stabilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, **113**, 2693-2701.
- [12] 胡源, 张葵, 徐加艳, 等 (2003) 聚丙烯酰胺/氧化石墨纳米复合材料的研究. *材料科学与工艺*, **11**, 337-339.
- [13] Hu, Z.Y., Zhang, S.F. and Yang, J.Z. (2003) Some properties of aqueous-solutions of poly(vinylaminechloride). *Journal of Applied Polymer Science*, **89**, 3889-3893.
- [14] Li, W.Y. and Li, P. (2007) Synthesis of well-defined amphiphilic core-shell particles containing amine-richshells. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, **28**, 2267-2271.
- [15] Yamamoto, K., Serizawa, T. and Muraoka, Y. (2000) Synthesis and functionalities of poly(N-vinylalkylamide). XII. synthesis and thermosensitive property of poly(vinylamine) copolymer prepared from poly(N-vinylformamide-co-N-vinylisobutyramide). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **38**, 3674-3681.
- [16] Hou, X., Huang, D.G. and Chen, X.M. (2007) Synthesis and properties of porous polyvinylamine microspheres from acrylonitrile. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **46**, 1674-1682.
- [17] Suwa, K., Wada, Y. and Kikunaga, Y. (1997) Synthesis and functionalities of poly(N-vinylalkylamide) .IV. Synthesis and free radical polymerization of N-vinylisobutyramide and thermosensitive properties of the polymer. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **35**, 1763-1768.
- [18] Suwa, K., Morishita, K. and Kishida, A. (1997) Synthesis and functionalities of poly(N-Vinylalkylamide) .V. Control of a lower critical solution temperature of poly (N-Vinylalkylamide). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **35**, 3087-3094.
- [19] Shi, L.J. and Berkland, C. (2007) Acid-labile polyvinylamine micro- and nanogel capsules. *Macromolecules*, **40**, 4635-4643.
- [20] Achari, A.E., Coqueret, X., Lablache-Combiere, A., et al. (1993) Preparation of polyvinylamine from polyacrylamide A reinvestigation of the Hofmann reaction. *Die Makromolekulare Chemie*, **194**, 1879-1891.
- [21] 袁直, 杨德富, 申丽华, 等 (1996) 大孔聚丙烯酰胺树脂的 Hofmann 降解反应(1). *科学通报*, **21**, 1957-1959.
- [22] 胡志勇 (2002) 可交联高分子染料的合成与染色性能研究. 大连理工大学, 大连.
- [23] Nilz, C., Winter, M., Kroner, M. (2000) Preparation of aqueous solutions of polymers containing vinylamine units, which solutions have a long shelf life, and their use. U.S. Patent No. 611 4435.
- [24] Kazuya, Y., Yachiyo, I. and Emi, N. (2003) Synthesis and functionalities of poly(N-vinylalkylamide). XIV. Polyvinylamine produced by hydrolysis of poly(N-vinylformamide) and its functionalization. *Journal of Applied Polymer Science*, **89**, 1277-1283.
- [25] Pinschmidt Jr., R.K., Wasowski, L.A., Orphanides, G.G., et al. (1996) Amine functional polymers based on N-ethenylformamide. *Process in Organic Coating*, **27**, 209-218.
- [26] Xie, C.X., Feng, Y.J., Cao, W.P., et al. (2009) Novel biodegradable flocculating agents prepared by grafting polyacrylamide to konjac. *Journal of Applied Polymer Science*, **111**, 2527-2536.
- [27] Bicak, N., Sherrington, D.C., Bulbul, H. (2001) Vinylamine polymer via chemical modification of PVC. *European Polymer Journal*, **37**, 801-805.
- [28] Hou, X., Gao, B., Zhang, Z.G., et al. (2007) Monodisperse micron-sized polyacrylamide particles synthesized by dispersion polymerization. *Chinese Journal of Polymer Science*, **25**, 277-283.
- [29] 胡志勇, 张淑芬, 杨锦宗 (2002) 聚乙烯胺的合成与应用. *现代化工*, **10**, 14-17.
- [30] 胡志勇, 张淑芬, 杨锦宗, 等 (2002) 聚乙烯胺 Hofmann 降解法合成及其热稳定性研究. *大连理工大学学报*, **6**, 659-662.