

聚乙烯胺的合成与应用

胡志勇 张淑芬 杨锦宗

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连 116012)

摘要: 聚乙烯胺是一种氨基直接连接在碳氢骨架上的具有多种用途的高分子材料, 尤为重要的是由于氨基的活性较高, 为功能性高分子材料的制备提供了便利条件。介绍了聚乙烯胺的两类制备方法, 即聚丙烯酰胺的 Hofmann 降级反应和聚(N-酰基)乙烯胺的水解。综述了聚乙烯胺在现代分离技术、生物医学、催化以及造纸、表面改性、污水处理等领域的应用。指出由 N-乙烯基甲/乙酰胺经聚合、水解制备聚乙烯胺是制备高纯度聚乙烯胺的比较现实的方法, 对于那些对纯度要求并不很高的应用领域, 聚丙烯酰胺的 Hofmann 降级反应则是一种经济可行的办法; 对于前者应着重提高裂解催化剂的催化活性, 对于后者则应注重具体生产工艺的改进, 其中更为重要的是后处理工艺的改进。

关键词: 聚乙烯胺; 合成; 应用

中图分类号: TQ325

文献标识码: A

Synthesis and application of polyvinylamine

HU Zhi-yong, ZHANG Shu-fen, YANG Jin-zong

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Polyvinylamine (PVAm) is a kind of attractive multi-purpose polymer with amino groups direct along its hydrocarbon main chain. It has an exceptional potential reactivity because of the presence of primary amino groups. The two kinds of methods to prepare polyvinylamine, i. e. Hofmann degradation of polyacrylamide and hydrolysis of poly(N-vinylformamide) and/or poly(N-vinylacetamide), are recommended as two feasible processes. Its application in various fields such as modern separation technology, biomedicine, catalysis, papermaking, surface modification and treatment of wastewater is reviewed. It is pointed out that the hydrolysis of poly(N-vinylformamide) and/or poly(N-vinylacetamide) is a practical method to prepare polyvinylamine with high purity, while to those fields where polyvinylamine with high purity is not needed, Hofmann degradation of polyacrylamide is an economical and feasible method. It is important for the former method to enhance the reactivity of catalyst during pyrolysis and for Hofmann degradation of polyacrylamide it is stressed to improve the industrial arts, especially the after treatment techniques.

Key words: polyvinylamine; synthesis; application

聚乙烯胺(简称 PVAm)是一种氨基直接连接在碳氢骨架上的高分子材料。它不仅具有重要的理论研究价值, 而且具有重要的实际使用价值。由于氨基具有较高的反应活性, 因此它的应用领域变得非常广泛。尤其是近 10 多年来, 聚乙烯胺在一些高新技术领域的应用受到人们的极大重视。

1 聚乙烯胺的合成

由于乙烯胺非常不稳定, 因此不能通过乙烯胺单体的聚合反应来制备聚乙烯胺。到目前为止, 聚

乙烯胺的制备方法主要分两类: 一是聚丙烯酰胺的 Hofmann 降级反应, 二是聚(N-酰基)乙烯胺的水解。

1.1 聚丙烯酰胺的 Hofmann 降级反应

尽管 20 世纪 40 年代已有人利用这一方法制备聚乙烯胺, 但是由于反应转化率很低, 没有工业化生产的意义。70 年代中后期, Tanaka^[1,2]用聚丙烯酰胺和大量氢氧化钠在低温条件下制得了胺化度为 96% 的聚乙烯胺。1993 年, Achari 等人^[3]对聚丙烯酰胺的 Hofmann 降级重排反应进行了深入研究, 指出在反应过程中虽然存在酰胺水解、成环、断链等副

反应,但当聚合物的分子质量不太大、次氯酸钠与酰胺基团的摩尔比不大于1时,这些副反应都可以得到有效遏制。从反应条件与成本来看,这一方法具有工业化生产的实际意义,但仍需要进一步的研究与探讨。

1.2 聚(N-酰基)乙烯胺的水解

1947年 D. D. Reynolds 等人^[4]用乙醇胺、乙酸酐、邻苯二甲酸酐和水合肼为原料,通过 Gabriel 合成法制备了聚乙烯胺。但这一方法存在反应条件苛刻、反应转化率低等缺点。1959年, Hart 用丙烯酰氯、叠氮化钠和叔丁醇为原料制得了 N-乙烯基甲酸叔丁酯,再经聚合、水解得到聚乙烯胺。由于在该反应过程中会生成剧毒物质——乙烯基异氰酸酯,因此必须在密闭系统中进行,同时也限制了它的大规模工业化生产。

70年代以后,在聚(N-酰基)乙烯胺的水解制备聚乙烯胺的方法中,人们把 N-乙烯基甲/乙酰胺的制备作为重点来研究。Sommerville^[5]提出用乙缩醛与乙酰胺为原料首先合成 N-(1-甲氧基乙基)乙酰胺,然后在碱性条件下水解得到 N-乙烯基乙酰胺。在反应过程中需要使用大过量的乙缩醛,从而给分离过程带来许多困难,因此该方法不太适用于工业化生产。

1976年 Daniel J. Dawson 等人^[6]以乙醛和乙酰胺为原料,在催化剂作用下先制得亚乙烯基双乙酰胺,然后经高温裂解制得 N-乙烯基乙酰胺。由于亚乙烯基双乙酰胺裂解后会生成等摩尔的 N-乙烯基乙酰胺和乙酰胺,而它们的沸点又很接近,溶解性也很相似,因此很难将其分离。

Mitsuru Akashi 等人^[7]提出由乙酰胺、乙醛及醇在酸催化下生成 N-(α -羟乙基)乙酰胺,而后脱水得到 N-乙烯基甲酰胺。这一方法虽然解决了中间体的分离问题,但仍然存在反应条件较为苛刻以及收率较低等问题。

Listemann^[8]用乙酸乙烯酯和甲酰胺在催化剂 $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 和脂肪醇的作用下制得了 N-乙烯基甲酰胺。该方法虽然提高了乙酸乙烯酯的转化率,但是生成 N-乙烯基甲酰胺产物的反应选择性较差。

Ofting 等人^[9]提出由二乙烯醚与甲酰胺合成 N-(1-烷氧基乙基)甲酰胺,而后脱去一分子醇得到 N-乙烯基甲酰胺。由于原料二乙烯醚价格昂贵限制了该方法的应用。

Fritz 等人^[10]提出用 1-腈乙基甲酰胺制备 N-乙烯基甲酰胺,但该过程会释放有害气体氰化氢,因而

也不适于大规模生产。

2 聚乙烯胺的应用

聚乙烯胺的生产规模还很有限,最早生产聚乙烯胺原料——N-乙烯基乙酰胺的厂家是日本昭和电工公司,它于 1998 年开始工业化生产。但对聚乙烯胺的应用研究却由来已久,最初主要是在造纸、水处理、油田、金属离子络合等领域中的应用,近十几年来聚乙烯胺在高新技术中的应用也越来越受到重视,值得一提的是由于氨基的活性较高,可以发生许多化学反应,为功能性高分子材料的制备提供了一个非常便捷的途径。

2.1 在现代分离技术中的应用

Krasemann 等人^[11]利用聚乙烯胺和聚乙烯硫酸钾通过 layer-by-layer 方法制得了 60 层的复合膜。在全蒸发条件下对乙醇/水混合液进行了分离,结果表明这种复合膜对乙醇/水的分离因子可以达到 700,对纯水的通透量可达 $3.6 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,同时具有很高的稳定性。

王志等人^[12]将聚乙烯胺膜覆盖于聚砜基膜上制成了一种复合膜。这种膜在 2 MPa 压力下对二氧化碳的吸着量可达 $80 \text{ mmol}/\text{m}^2$,具有很高的吸附选择性,另外具有复合效果好、膜表面光滑均匀、耐压性好、寿命长等优点。

Crini 等人^[13]用两种不同的方法制得了高效液相色谱用的固定相,第一种方法是将 β -环糊精在碱性条件下接枝到聚乙烯胺上得到聚合物 PVA β CD,然后在真空条件下将硅胶 Si-100 浸泡在 10% 的 PVA β CD 水溶液中,充分洗涤之后,60℃ 下真空干燥 20 h 得到固相载体 SiPVA β CD;第二种方法是首先将 β 环糊精用甲苯磺酰氯进行改性得到 β CDOTS,然后在真空条件下将硅胶 Si-100 浸泡在 10% 的 PVA 水溶液中,60℃ 下真空干燥 20 h 得到改性硅胶 SiPVA,最后于 60℃ 下将 SiPVA 在 β CDOTS 的甲醇/二甲基乙酰胺溶液中浸泡 24 h,充分洗涤之后,60℃ 下真空干燥 20 h 得到固相载体 SiPVA β CD。这种高效液相色谱的固定相不仅可以用于二取代苯的分离,如硝基苯酚、硝基苯甲酸、甲基苯酚等,而且可以用于其他化合物的分离,如咖啡因、茶碱等。它的稳定性非常好,在不同酸碱条件和洗脱条件下可以使用几个月。这不仅是由于聚乙烯胺与硅胶之间的结合牢固所致,而且也是由于聚乙烯胺在硅胶表面形成了一种稳定的网状膜的缘故。

反向电渗流毛细管电泳技术是一种对毛细管壁

进行改性以提高毛细管电泳分离效果的技术。由于聚乙烯胺在硅表面具有强吸附性,而且氨基的活性较高,因此 Chiari 等人^[14]首先将聚乙烯胺吸附在毛细管壁上,再用交联剂进行交联后利用季铵化丙烯酰胺进行封端得到表面阳离子化改性的毛细管。这种表面改性的毛细管对许多有机酸,如柠檬酸、苯甲酸、苯二甲酸、甲基苯甲酸等,具有良好的分离效果,而且稳定性好,易于再生。

1984 年 Terabe 等人将十二烷基硫酸钠用于色谱分离技术,提出了胶束动电色谱概念。这一技术可以用于中性物质的分离。但是由于十二烷基硫酸钠缓冲系统的选择性差,因而限制了它的使用。S. Kolb 等人^[15]改用高分子染料 Poly R-478(染料母体接枝于聚乙烯胺骨架上)作为载体,大大提高了缓冲系统的选择性,尤其是对芳香化合物的分离效果得到很大程度的改善。

2.2 在催化领域中的应用

Prabhakaran 等人^[16]将 KMnO_4 固载在具有一定交联度的聚乙烯胺上用于醇的催化氧化,结果表明这种催化剂克服了原有的同类催化剂反应时间长、催化效率低的缺点,使反应时间由原来的 24 h 以上缩短到现在的 10 h 左右,而且对于一些较难氧化的醇也具有明显的催化作用。实验还表明聚乙烯胺的交联度对催化效率也具有较大影响,聚乙烯胺的交联度过低或过高都降低了催化剂的活性。

核糖核酸酶人工合成中的一个关键技术就是选择对核糖核酸中磷酸二酯键的水解具有高效催化活性的催化剂。有结果表明多胺化合物,如乙二胺、1,3-丙二胺对低聚腺苷酸的水解反应具有较好的催化作用。Shiiba 等人^[17]用聚乙烯胺作催化剂研究了低聚腺苷酸的水解反应,结果表明聚乙烯胺的催化活性要远远高于 1,3-丙二胺。他们认为聚乙烯胺中存在的大量邻近氨基是使聚乙烯胺具有很高催化活性的原因之一,同时由于聚乙烯胺的电荷密度较高,对低聚腺苷酸水解反应的过渡态具有稳定作用也是一个主要原因。

Bernard Martel 等人^[18]将环糊精接枝到聚乙烯胺上得到模拟酶催化剂,并用于乙酸对硝基苯酚酯的水解。结果发现无论是单独使用环糊精还是将环糊精与聚乙烯胺混合后用于水解反应,它们的催化活性都远远低于将环糊精接枝到聚乙烯胺上得到的模拟酶催化剂的催化活性,而且通过反应动力学研究发现它们之间的催化机理有着很大的区别。这表明聚乙烯胺不仅仅是催化剂载体,而且它与环糊精

之间存在着协同催化效应。

2.3 在生物医学领域的应用

低聚糖类表面活性剂不仅可以替代许多现存的合成类表面活性剂,而且具有可生物降解性,在生物医学领域有着许多独特的应用。Yongxing Qin 等人^[19]将葡萄糖单元与中长链烷基接枝到聚乙烯胺侧链上形成梳状高分子表面活性剂。结果表明,这种表面活性剂在空气/水界面与固液界面都显示出明显的表面活性,更为重要的是可以通过调节葡萄糖单元与烷基单元的比例来灵活地调节它的各种性能,如亲水亲油平衡。

众多的研究结果表明阳离子聚合物与 DNA 的络合物在基因传递过程中有着广泛的应用。M. A. Wolfert 等人^[20]研究了几种阳离子聚合物的结构特征(侧链长度、电荷类型、相对分子质量、电荷分布)对 DNA 络合物性质的影响,结果表明侧链基团较小的伯胺聚合物,如聚乙烯胺,可以与 DNA 络合物形成稳定的络合结构。

目前在临床上主要是通过利用离子交换树脂吸附或螯合胆汁酸来治疗胆固醇偏高症。但这些树脂的口感很差,因此 Mandeville III 等人^[21]利用聚乙烯胺与其他高分子的共聚材料来替代离子交换树脂,不仅可以有效地吸附胆汁酸,而且大大改善了这种药物的口感。除此之外,聚乙烯胺在生物医学领域还可以用于实验设备与仪器的表面处理来防止细菌的滋生^[22],也可以用于核酸的杂交实验以及寡糖的固定化研究^[23]。

2.4 在其他领域中的应用

Mitsuru Akashi 等人^[24]首先利用 N-乙烯基乙酰胺与 N,N'-次甲基双(丙烯酰胺)在引发剂的作用下制得了透明水凝胶,然后用稀盐酸进行部分水解得到阳离子型水凝胶。这种水凝胶不仅吸水量大,而且具有热敏性。

Fusako Seto 等人^[25]利用电晕放电技术将 N-乙烯基乙酰胺接枝到聚乙烯薄膜表面,然后水解得到聚乙烯胺改性聚乙烯薄膜,利用 X 射线光电子能谱测得聚乙烯胺在聚乙烯薄膜表面的接枝量为 $15.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。改性的聚乙烯薄膜的静态接触角由原来的 83.0° 下降到 59.2° ,吸湿量可达 $7.75 \mu\text{g}/\mu\text{g}$,同时大大提高了聚乙烯薄膜的抗静电能力。

聚乙烯胺在造纸工业中除了用于提高填料存留率、增强纸张的干湿强度外,还可用于改善中性条件下松香的施胶度^[26]。根据 Wu Zonghua 等人^[27]的研究结果可以发现,线型多胺聚合物对中性条件下的

松香施胶度具有很大的提高,而且侧链基团越短,松香的施胶效果也越好。这一结果充分表明聚乙烯胺在松香的中性施胶中有着不可替代的作用。

与其他高分子材料相比,聚乙烯胺在污水处理^[28]中用作离子凝结剂具有一定的优越性。聚乙烯胺在石油开采中可以用于压裂液^[29]中,也可以作为挖掘泥水助剂的主要原料,可满足开采过程中增稠、分散、耐热、耐盐水和机械稳定性等要求^[30]。

3 国内研究状况

除王志等人利用聚乙烯胺制备用于气体分离的复合膜外,国内曾有人利用聚丙烯酰胺的 Hofmann 降级反应制得了聚乙烯胺并用于造纸与氨基酸的分离。但是这些工作也仅仅限于理论研究,尚未见有工业化生产与应用的报道。本课题组利用聚丙烯酰胺的 Hofmann 降级反应制备了部分胺化的聚乙烯胺,并将其用于新型染料的合成中,它不仅可以提高染料的固色率,减少染色污水对环境的污染,而且具有较好的染色牢度。目前这一方面的研究工作正在进一步进行中。

4 展望

综上所述,聚乙烯胺是一种具有广泛用途的反应性高分子材料。目前,在世界范围内也属于一种刚刚兴起的新型材料。但由于生产工艺成本较高,从而使得它的价格居高不下,这大大限制了它在实际生产中的应用,尤其是在传统工业领域的应用。通过对几条反应路线的比较可以发现,通过 N-乙烯基甲/乙酰胺聚合、水解制备聚乙烯胺是一种比较现实的制备高纯度聚乙烯胺的方法。而对于那些对纯度要求并不很高的应用领域,如造纸、污水处理、油田开采等,聚丙烯酰胺的 Hofmann 降级反应则是一种经济可行的办法。对于前者应着重提高裂解催化剂催化活性,而对于后者则应注重具体生产工艺的改进,其中更为重要的是后处理工艺的改进。

参考文献

- [1] Tanaka Hiroo, Senju Ryoichi. Preparation of poly(vinylamine) by the Hofmann degradation of polyacrylamide[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1976, 49(10):2821 ~ 2823
- [2] Tanaka Hiroo. Hofmann reaction of polyacrylamide: relationship between reaction condition and degree of polymerization of polyvinylamine[J]. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1979, 17: 1239 ~ 1245
- [3] Achari A E, Coqueret X, Lablache-Combiere A, et al. Preparation of polyvinylamine from polyacrylamide: A reinvestigation of the Hofmann reaction[J]. Makromol Chem, 1993, 194: 1879 ~ 1891
- [4] Reynold D D, Kenyon W O. The preparation of polyvinylamine, polyvinylamine salts, and related nitrogenous resins[J]. J Am Chem Soc, 1947, 69: 911 ~ 915
- [5] Summerville R H. Synthesis of N-vinyl acetamide and preparation of some polymers and copolymers[J]. ACS Polym Preprints, 1983, 24: 12 ~ 13
- [6] Dawson D J, Gless R D, Wingard R E Jr. Poly(vinylamine hydrochloride). Synthesis and utilization for the preparation of water-soluble polymeric dyes[J]. J Am Chem Soc, 1976, 98(19): 5996 ~ 6000
- [7] Akashi Mitsuru, Yashima Eiji, Yamashita Takamori, et al. A novel synthetic procedure of vinylacetamide and its free radical polymerization[J]. J Polym Sci A: Polym Chem, 1990, 28: 3487 ~ 3497
- [8] Listemann M L. Process for the synthesis of amides from vinyl acetate[P]. US, 5023375. 1991-01-11
- [9] Oftring A, Hahn E, Fikentscher R. Preparation of N-(α -alkoxyethyl)formamides[P]. US, 4670591. 1987-05-20
- [10] Fritz B, Michael K, Walter G, et al. N-vinylformamide[P]. DE, 3443463. 1986-05-28
- [11] Krasemann L, Toutianoush A, Tiede B. Self-assembled polyelectrolyte multilayer membranes with highly improved pervaporation separation of ethanol/water mixtures[J]. J Membrane Sci, 2001, 181: 221 ~ 228
- [12] 王志, 吕强, 李保安, 等. 新型 CO₂ 分离膜的结构和性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(6): 5 ~ 6
- [13] Crini G, Morcellet M. HPLC of structural isomers with cyclodextrin-poly(vinylamine)-coated silica columns(3). Retention mechanism study of nitrophenol derivatives[J]. J Chromatogr Sci, 1999, 37: 121 ~ 125
- [14] Chiari M, Geriotti L, Crini G, et al. Poly(vinylamine)-coated capillaries with reversed electroosmotic flow for the separation of organic anions[J]. J Chromatogr A, 1999, 836: 81 ~ 91
- [15] Kolb S, Kutter J P, Welsch T. New selectivity in electrokinetic chromatography using a polymeric dye as novel separation carrier[J]. J Chromatogr A, 1997, 792: 151 ~ 156
- [16] Prabhakaran P V, Venkatachalam S, Ninan K N. Permanganate ion supported over crosslinked polyvinylamine as an oxidising agent for alcohols[J]. Eur Polym J, 1999, 35: 1743 ~ 1746
- [17] Shiiba Tetsuro, Akashi Mitsuru, Komiyama Makoto. Prompt hydrolysis of oligo(adenylic acid) by poly(vinylamine)[J]. Makromol Chem, Rapid Commun, 1992, 13: 217 ~ 219
- [18] Martel B, Morcellet M. Cyclodextrin-poly(vinylamine) synthesis(2). Catalytic hydrolysis of *p*-nitrophenyl acetate[J]. Eur Polym J, 1995, 31(11): 1089 ~ 1093
- [19] Qiu Yongxing, Zhang Tianhong, Ruegsegger M, et al. Novel nonionic oligosaccharide surfactant polymers derived from poly(vinylamine) with pendant dextran and hexanoyl groups[J]. Macromol, 1998, 31: 165 ~ 171
- [20] Wofert M A, Dash P R, Nazarova O, et al. Polyelectrolyte vectors for gene delivery: Influence of cationic polymer on biophysical properties of complexes formed with DNA[J]. Bioconjugate Chem, 1999, 10(6): 993 ~ 1004

越强,这种两亲的结构促使烷基壳聚糖分子之间相互聚集,形成一种壳聚糖亲水环在外,长链烷基亲油基在内的一种核壳结构,这种烷基内核的油性越强,对油性物质(扑热息痛)的吸附以及增溶能力也就越强,因此不但导致了包封率和载药量上升的趋势,也促使整个体系体外释放的突释作用减轻以及平衡浓度下降,因此就可以根据需要来控制体系扑热息痛的释放情况。

3 结论

(1)以氢氧化钾为催化剂,异丙醇为反应介质,卤代烷与壳聚糖发生反应的主要反应基团是氨基。

(2)长链烷基壳聚糖在水溶液中可自动形成粒径为 100 nm 左右的纳米微球。

(3)在取代度接近的情况下,取代基越长,所形成的纳米微球对扑热息痛的亲和作用越强,扑热息痛体外释放的突释作用越弱,体外累积释放平衡浓度越低。

参考文献

- [1] Calvo P, Remuñan-López C, Vila-Jato J L, et al. Chitosan and chitosan/propylene oxide block copolymer nanoparticles as novel carriers for proteins and vaccines[J]. *Pharmaceutical Research*, 1997, 14(10): 1431 ~ 1436
- [2] Soppimath K S, Aminabhavi T M, Kulkarni A R, et al. Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices[J]. *Journal of Controlled Release*, 2001, 70(1/2): 1 ~ 20
- [3] Erbacher P, Zou Shaomin, Bettinger T, et al. Chitosan-based vector/DNA complexes for gene delivery; biophysical characteristics and transfection ability[J]. *Pharmaceutical Research*, 1998, 15(9): 1332 ~ 1339
- [4] Calvo P, Remuñan-López C, Vila-Jato J L, et al. Novel hydrophilic chitosan-polyethylene oxide nanoparticles as protein carriers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 63: 125 ~ 132
- [5] 赵锦花. 新型药物载体-PEG 修饰聚氧基丙烯酸酯纳米微球的制备及性能研究[D]. 天津: 天津大学化工学院, 2001
- [6] 中华人民共和国药典(二部)[S]. 北京: 人民卫生出版社, 1995
- [7] 董炎明, 王勉, 吴玉松, 等. 壳聚糖衍生物的红外光谱分析[J]. *纤维素科学与技术*, 2001, 9(2): 42 ~ 56
- [8] 王爱勤, 俞贤达. 烷基化壳聚糖衍生物的制备与性能研究[J]. *功能高分子学报*, 1998, 11(1): 83 ~ 86
- [9] polyvinylamine onto polyethylene film by corona discharge-induced grafting[J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, 72: 1583 ~ 1587
- [10] Mandeville W H III, Holmes-Farley S R. Process for removing bile salts from a patient and alkylated compositions therefore[P]. US, 6225355. 2001-05-01
- [11] Domb A J. Biocompatible polymeric coating[P]. EP, 0914835. 1999-05-12
- [12] Van Ness J, Tabone J C, Pethell C E. Solid supports for nucleic acid hybridization assays and methods for covalently immobilizing oligonucleotides[P]. EP, 0455905. 1990-09-04
- [13] Akashi Mitsuru, Nakano Shirou, Kishida Akio. Synthesis of poly(N-vinylisobutyramide) from poly(N-vinylacetamide) and its thermosensitive property[J]. *J Polym Sci, A: Polym Chem*, 1996, 34: 301 ~ 303
- [14] Seto Fusako, Muraoka Yoichiro, Akagi Takami, et al. Surface grafting of polyvinylamine onto polyethylene film by corona discharge-induced grafting[J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, 72: 1583 ~ 1587
- [15] Lorencak P, Hughes D. Tailor-made chemistry at shotton paper[J]. *Pap Technol*, 2000, 41(8): 34 ~ 38
- [16] Wu Zonghua, Chen Shaoping. Functions of polyamines in resin sizing under neutral papermaking condition[J]. *Chin J Polym Sci*, 2001, 19(2): 217 ~ 221
- [17] Dubin P L. High molecular weight polyvinylamine hydrochloride as flocculant[P]. US, 4217214. 1980-08-12
- [18] Lai Tawang, Villayendran B R. Acidized fracturing fluids containing high molecular weight poly(vinylamine) for enhanced oil recovery[P]. EP, 0295614. 1988-06-13
- [19] 林莉. N-乙炔基乙酰胺[J]. *精细与专用化学品*, 1999(2): 20 ~ 21

(上接第 17 页)

《现代化工》网站介绍

《现代化工》网站网址为: <http://www.xdhg.com.cn>、<http://xdhg.periodicals.net.cn> 和 <http://xdhg.chinajournal.net.cn>, 欢迎广大读者访问。从网上, 您可以查到近年《现代化工》文章目录, 了解对稿件的要求及投稿注意事项, 也可以在网上了解我们的广告联系办法、期刊订阅方法, 以及近期授权的中国化工专利公告。另外, 如果您对我刊有什么建议和意见, 也可以在网上留言。