

## 实验 19 聚醋酸乙烯酯的醇解反应

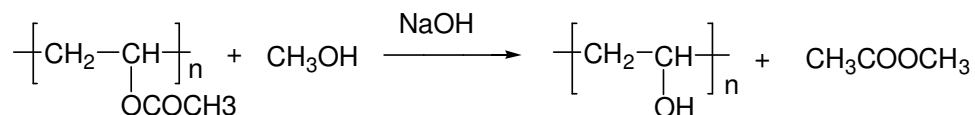
### 一、目的要求

- 1、 通过实验掌握聚乙烯醇制备的一般方法和高分子反应的基本原理。
- 2、 了解聚醋酸乙烯酯醇解反应的特点，影响醇解程度的因素。

### 二、基本原理

由于“乙烯醇”极不稳定，极易异构化而生成乙醛或环氧乙烷，所以聚乙烯醇不能由“乙烯醇”来聚合制备，通常都是通过将聚醋酸乙烯酯（PVAc）醇解（或水解）后得到聚乙烯醇（PVA）。由于聚合物的分子量很高而且具有多分散性、结构的多层次变化以及聚合物的凝聚态结构及溶液行为与小分子的差异很大，使聚合物的化学反应具有本身的特征，一般来说，聚合物中官能团的活性较低，化学反应不完全，官能团全部转化不完全，主副产物又无法分离，因此常用基团的转化程度来表示反应进行的深度。

PVAc 的醇解可以在酸性或碱性条件下进行，酸性醇解时，由于痕量级的酸很难从 PVA 中除去，而残留的酸可加速 PVA 的脱水作用，使产物变黄或不溶于水，目前工业上都采用碱性醇解法。本实验用甲醇为醇解剂，NaOH 为催化剂，醇解反应式如下：



从反应式也可以看出，醇解反应实际上是甲醇和高分子 PVAc 之间的酯交换反应。这种使聚合物结构发生变化的化学反应在分子化学中称高分子化学反应。

影响反应的主要因素有：

- 3、 聚合物浓度 其它条件不变，随聚合物浓度提高，醇解度下降。但浓度太低，溶剂损失和回收工作量太大，一般为 22%。
- 4、 NaOH 用量 加大用量对醇解速度、醇解率影响不大，但会增加体系中醋酸钠含量，影响反应质量。一般 NaOH/PVAc=0.12（摩尔比）。
- 3、 反应温度 提高温度会加快醇解速度，但副反应也相应提高。工业上一般在 45-48℃。
- 4、 相变 由于 PVAc 可溶于甲醇而 PVA 不溶于甲醇，因此在反应过程中会发生相变。在实验室中醇解进行好坏的关键在于体系中刚出现胶冻时，必须用强烈搅拌将其打碎，才能保证醇解较完全地进行。

### 三、主要试剂和仪器

#### 1、 主要试剂

名称	试剂	规格
聚合物	PVAc	工业品
醇解剂	NaOH	CP
溶剂	甲醇	CP

#### 2、 主要仪器

250ml 三口瓶一个、表面皿一个、回流冷凝管一个、布氏漏斗一个、100℃温度计一支、加热装置、移液管一支、搅拌器一套。

### 四、实验步骤

- 1、 按图 2-2（见实验 2）装好仪器。

2、在三口瓶中加入 90ml 甲醇，在搅拌下缓慢加入剪碎的 PVAc15 克，加热回流并搅拌使之溶解。将溶液冷却至 30℃，加入 3ml 5% 的 NaOH 甲醇溶液，控制反应温度在 45℃ 进行醇解。

当醇解度达 60% 左右时，大分子从溶解状态变为不溶解状态，出现胶团。因此醇解过程中要注意观察，当体系中出现胶冻时要立即强烈搅拌将其打碎，否则会因胶体内部包住的 PVAc 无法醇解而导致实验失败。

3、出现胶冻后再继续搅拌 0.5h，打碎胶冻，再加入 4.5ml 的 NaOH 甲醇溶液，反应温度仍控制在 45℃，反应 0.5h。然后升温至 65℃，继续反应 1h。

4、冷却，将反应液倒出，用布氏漏斗抽滤，用 10ml 甲醇洗涤三次。将所得 PVA 置于 50-60℃ 的真空烘箱中干燥。

## 五、拓展实验

### 醇解度的测定

准确称取聚乙烯醇样品 1g，加入 100ml 蒸馏水，加热回流至全部溶解。冷却后加入酚酞指示剂。用 0.01mol/L 氢氧化钠水溶液 25ml，在水浴上回流 1h，冷却，用 0.5mol/L 盐酸滴定至无色。同时做一空白试验。

$$\text{乙酰氧基含量 \%} = \frac{(V_2 - V_1)N}{W} \times 0.059 \times 100\%$$

式中，N 为盐酸标准溶液的体积摩尔浓度；V<sub>2</sub> 为空白消耗的盐酸，ml；V<sub>1</sub> 为样品消耗的盐酸，ml；W 为样品的质量；0.059 为换算因子。

## 六、结果与讨论

2、为避免醇解过程中出现胶冻甚至产物结块，催化剂的加入方式采用分批加入，也可采用滴加方式。

3、由于甲醇有毒性，可以用乙醇代替，但是使用乙醇产品的颜色会变黄，而且转化率较使用甲醇时低一些。

4、从反应机理、工艺控制等方面分析、比较 PVAc 和 VAc 醇解反应的相同与不同之处。

5、影响醇解度的因素有哪些，实验中要控制那些条件才能获得较高的醇解度？

## 七、背景知识

1、工业生产的聚乙烯醇，根据用途和性能要求，而有不同水解度和不同聚合度的商品。大致可分为高水解度（水解度 98%-99%）、中等水解度（87%-89%）和低水解度（79%-83%）三类商品，平均聚合度则主要分为 500-600、1400-1800、2400-2500 等几档。中国生产的商品 1799、1788 牌号聚乙烯醇，代表聚合度为 1700；水解度分别为 99% 和 88%

2、我国聚乙烯醇最主要的用途是用来生产维尼纶纤维。其次用作纺织浆料、粘合剂、涂料、分散剂等。

由于聚乙烯醇具有优良的粘接性、柔韧性、成膜性以及良好的机械强度，所以适于用作纺织用浆料。而且改变其水解度可以改变其亲水或憎水性能，从而即可得到适用于聚酯等憎水性的纤维，又可得到适用于亲水性强的棉纤维的聚乙烯醇。水解度低的聚乙烯醇适用于聚

酯纤维的上浆用，而水解度高的则适用于棉纤维上浆用。聚乙烯醇还用于造纸工业。