

· 研究简报 ·

聚乙烯醇与顺丁烯二酸酐酯化反应的研究

叶丽梅 庄祥英 李曼孚

(高分子研究所)

摘 要

本文研究了聚合度为 1700 ± 5 , 水解度为88%的聚乙烯醇与顺丁烯二酸酐在二甲基甲酰胺中进行的均相酯化反应, 测定了不同反应时间及不同原料摩尔比对酯化度的影响。结果表明该酯化反应属于二级反应, 并得出了动力学方程式。

关键词 聚乙烯醇, 顺丁烯二酸酐, 酯化反应, 动力学

聚乙烯醇(PVA)是一种成膜性优良、价廉、可溶于水的高聚物。在其分子中引进适当的双键, 使其具有反应性又仍能保持其水溶性, 可作为水溶性的感光材料。在PVA分子中引进极性基团(-COOH)和双键, 可提高其水溶性并使其具有感光性。关于PVA与MA的酯化反应, 未见有动力学的报道^[1~3]。本文研究了PVA与MA的均相酯化反应动力学, 得出了反应动力学方程式。

1 实验部分

1.1 原料 PVA, 工业级, 聚合度为 1700 ± 5 , 水解度88%, 北京化工二厂生产。MA, 工业级。二甲基甲酰胺(DMF), CP级。对苯二酚(HQ), AR级。

1.2 PVA与顺酐的酯化反应 反应在装有电动搅拌器、温度计、回流冷凝管的500ml三颈瓶中进行。物料配比如表1。先将PVA投入三颈瓶中, 加入200ml DMF, 搅拌并升温至 $130 \sim 140^\circ\text{C}$ 。待PVA完全溶解后降温至 100°C 。然后滴加预先用50ml DMF溶解的

表1 PVA与顺酐酯化反应各物料用量

Tab.1 The materials in the esterification of PVA with maleic anhydride

PVA与MA 摩尔比	1:1.5	1:1.3	1:1.0	1:0.9	1:0.86	1:0.8	1:0.61	1:0.5
PVA(g)	22	22	22	22	22	22	22	22
MA(g)	73.5	63.7	49.0	44.1	42.5	39.2	30.0	24.5
HQ(mg)	400	355	265	225	210	200	157	120
DMF(ml)	250	250	250	250	250	250	250	250

本文1989年7月27日收到

HQ, 2 min内滴完。维持反应温度为 $100 \pm 2^\circ\text{C}$ 。反应到一定时间时趁热出料, 抽沪, 再将反应液倒入搅拌着的约130ml的丙酮或丙酮-水中沉淀(酯化度大时用丙酮-水作沉淀剂)。倾去溶液, 产物用沉淀剂洗2~3次, 最后用沉淀剂浸泡过夜后抽滤, 产物最后真空干燥。

1.3 产物酯化度($E\%$)的测定 准确称取经干燥的产物1.0g, 加30ml 1:1乙醇-水溶解, 用0.1mol/L KOH-(乙醇-水)溶液滴定至经点。 E 值按下式计算:

$$E = 49.6NV/1000W$$

式中: N = KOH摩尔浓度, V = 滴定所消耗的KOH溶液体积(ml), 49.6 = PVA链节平均分子量, W = 样品重量(g)。

2 结果与讨论

2.1 酯化度 E 与反应时间 t 及原料摩尔比的关系 结果如图1、2。从图1可见, E 值在反应初期增加较快, 随着反应时间 t 增加, E 值增加变慢, 最后趋于一定值。这是由于反应初期原料的浓度较大, 反应较快, 随着 t 延长, 原料被消耗, 浓度减少, 产物浓度增加, 所以反应变慢。此外, 当PVA分子中接上一定数量的MA分子后, 空间阻碍增大, 影响酯化反应的进行, 故 E 最后趋于一定值。从图2可看出, 在相同反应时间内, E 值随MA比例的增加而增大, 并在一定量的范围内几乎成线性关系, 但当MA超过一定量后为非线性关系, 曲线有向下弯的趋势。这是由于MA浓度增加, 利于酯化反应的进行, 但当MA超过一定量后, 每个MA分子与PVA的相互作用的机率不相同, E 值增加变慢。这些均符合一般的反应规律。

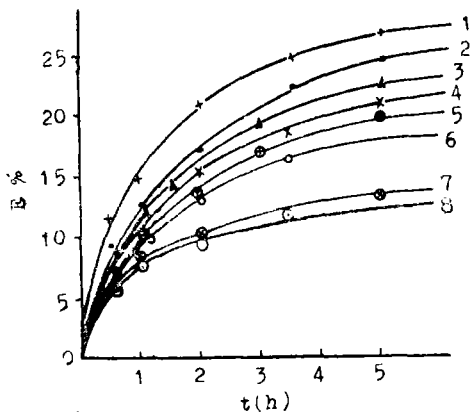


图1 反应时间 t 对 E 的影响

Fig.1 The effect of time on E
Molar ratios of PVA with maleic anhydride: 1)1:1.5; 2)1:1.3; 3)1:1; 4)1:0.9; 5)1:0.86; 6)1:0.8; 7)1:0.61; 8)1:0.5

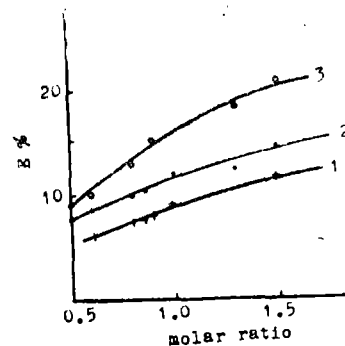


图2 原料摩尔比对 E 的影响

Fig.2 The effect of molar ratio on E
1) 0.5h; 2) 1.0h; 3) 2.0h

2.2 反应结果的动力学处理 按二级反应动力学处理的结果如图3所示。不同原料配比的动力学曲线均有良好的直线关系, 说明PVA与MA的酯化反应属于二级反应, 从各直

线的斜率 K 和由此求得的速率常数 k 列于表2,可见PVA与MA的摩尔比在0.50~1.50范围内的 k 值基本一致,平均值为 $0.183\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。因此,PVA与MA在 100°C 的酯化反应的动力学方程式可写为

$$V_p = 0.183(a-x)(b-x)$$

或

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = 0.183t$$

式中 V_p = 反应速度, a = PVA的起始量(mol), b = MA的起始量(mol), x = 反应时间 t 时生成酯化产物的量(mol), 也即为MA的消耗量。

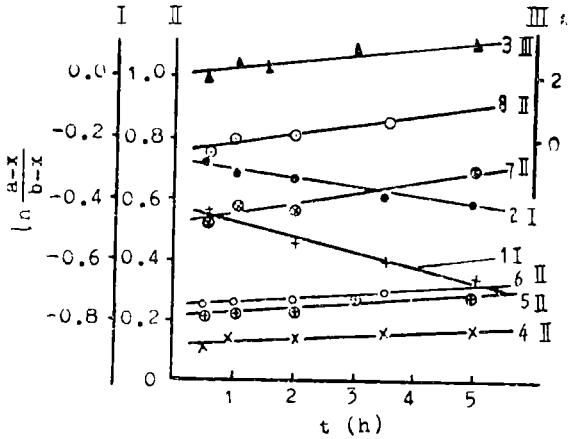


图3 $\ln \frac{a-x}{b-x}$ 与 t 的关系(a 、 b 和 x 的意义见内文)

Fig.3 Relationship between $\ln \frac{a-x}{b-x}$ and time*

表2 不同原料摩尔的 K 、 k 值

Tab.2 K and k values for different molar ratios of materials

PVA与MA 摩尔比	1:1.5	1:1.3	1:1.0	1:0.9	1:0.86	1:0.8	1:0.61	1:0.5
$K \cdot 10^2$	4.51	2.75	—	0.90	1.05	6.50	3.53	4.41
$k(\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	0.181	0.183	0.186	0.180	0.187	0.185	0.181	0.176

参 考 文 献

- [1] 日特公昭, 79~118, 490
- [2] 日特公昭, 50~27, 872
- [3] Arranz F et al., *Rev. Plást. Mod.*, 38(1979), 27, 59~65

A Study on the Kinetics of Esterification of PVA with Maleic Anhydride

Ye Limei** Zhuang Xiangying Li Mansu

Abstract

The esterification of polyvinyl alcohol (with polymerization degree of 1700 ± 5 and hydrolyzation degree of 88%) with maleic anhydride in DMF has been studied. The effects of reaction time and molar ratio of materials on the degree of esterification have been measured. The results show that the esterification is a second-order reaction. The kinetic equation of the esterification is given.

Keywords polyvinyl alcohol, maleic anhydride, esterification, kinetics

* Molar ratios of PVA to MA: 1)1:1.5; 2)1:1.3; 3)1:1; 4)1:0.9; 5)1:0.86; 6)1:0.8; 7)1:0.61; 8)1:0.5

** Institute of Polymer Science