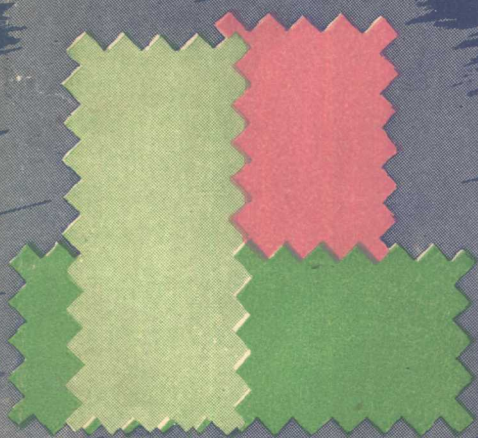


聚乙烯醇及其衍生物

第 二 册



中国工业出版社

聚乙烯醇及其衍生物

第 二 册

[苏 联] C·H·烏沙科夫 著

沈阳新生企业公司 译

陈 演 汉 校

中 国 工 业 出 版 社

本书根据苏联版“聚乙烯醇及其衍生物”第一卷而译出的。该书分两册出版，本书为第二册。内容包括聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛、乙醇及其衍生物的共聚物等的制备、反应机理和分析方法等。

聚乙烯醇及其衍生物可用作塑料、合成纤维、涂料、薄膜和胶合剂等，并可供建筑工业等部门应用。

本书供从事聚乙烯醇及其衍生物的科学研究人员、工程技术人员以及高等院校高分子专业的师生阅读。

本书由沈阳新生企业公司翻译，并经陈演汉同志校订。

С. Н. Ушаков

ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ И

ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

ТОМ I

ИЗДАТЕЛЬСТВО АН СССР (МОСКВА, 1960)

* * *

聚乙烯醇及其衍生物

第二册

沈阳新生企业公司 译

陈演汉 校

*

化学工业部图书编辑室编辑（北京安定门外和平北路四号楼）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路10号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张 $13\frac{1}{8}$ ·字数348,000

1965年3月北京第一版·1965年3月北京第一次印刷

印数0001—3,360·定价（科六）2.00元

*

统一书号：15165·3278（化工-298）

目 录

第三章 聚乙烯醇	1
概 述	1
碱法水解	2
酸法水解	10
裂解性催化剂的应用	13
聚乙酸乙烯酯的水解动力学	14
其它聚乙烯酯的水解	18
聚乙烯醇的工业制法	21
聚乙烯醇及其衍生物的老化和稳定化	24
聚乙烯醇的化学结构	35
聚乙烯醇的物理结构	62
聚乙烯醇的分析	74
聚乙烯醇的化学性质	75
使聚乙烯醇具有不溶性的方法	132
第四章 聚乙烯醇缩醛	143
缩醛化反应的特性	143
聚乙烯醇缩醛的一般合成法	145
形成聚乙烯醇缩醛的动力学	146
聚乙烯醇缩醛的各种合成方法	149
制备聚乙烯醇缩醛的典型实例	150
用聚乙酸乙烯酯制备聚乙烯醇缩醛	150
由聚乙烯醇制备聚乙烯醇缩醛	173
采用在同一容器中連續进行聚乙酸乙烯酯水解和聚乙烯醇缩醛 化的方法制备聚乙烯醇缩醛	196
以单体乙烯酯为原料的聚乙烯醇缩醛的合成	198
由聚乙烯酯和聚乙烯醇两者的混合物或共聚物制备聚乙烯醇 缩醛	200

IV

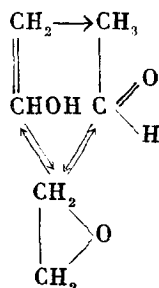
单体縮醛与聚乙烯酯的縮合	201
聚乙烯醇与其它醛进行縮合反应制成的縮醛	215
聚乙烯醇与酮类的縮合反应	229
聚乙烯醇混合縮醛	231
縮醛的热裂解	236
聚乙烯醇縮醛的工业制法	245
工业聚乙烯醇縮醛的分析	252
以聚甲酸乙烯酯为原料合成聚乙烯醇縮醛	255
乙烯醚与聚乙烯醇相互作用的反应	259
第五章 乙烯醇及其衍生物的共聚物	260
游离基共聚理論在乙烯酯聚合中的应用	260
阿尔弗雷-普賴斯 $Q-e$ 理論	274
乙烯酯的共聚	276
乙酸乙烯酯及其他乙烯酯跟各种不飽和单体共聚的实例	280
乙烯酯的多組份共聚物	356
含乙烯醇的共聚物	359
接枝与嵌段共聚物	365
以乙烯酯为原料制成的体型(“交联”)共聚物	388

第三章 聚乙烯醇

概 述

聚乙烯醇是一种聚合物，但它不能由相应的单体——乙烯醇 CH_2CHOH 聚合而成。游离态的乙烯醇是不存在的。在19世紀，曾有很多科学家認為，可以制得游离态的乙烯醇。例如，伯尔捷洛就曾認為，乙炔与硫酸相互作用时，能生成乙烯基硫酸，再經蒸餾分解，便会生成乙烯醇。还有人認為，使乙醛聚合也可生成具有聚乙烯醇结构的聚合物。但是，这些意見显然都是不正确的。

有专利（英国专利434580）指出，在低溫下，用碱或酸使单体乙烯酯（如乙酸乙烯酯）水解，然后用乙醚提取并进行减压分餾，便能分离出单体乙烯醇。根据該专利提出的数据，制成的乙烯醇实际上已經不含乙醛。不过这些数据是不可靠的。所有可以預期生成单体乙烯醇的反应，如水与乙炔的加合，一氯乙烯的水解，氯乙醇与 NaOH 的反应，生成的都不是乙烯醇，而是乙醛或环氧乙烷。乙醛和乙烯醇有酮式和烯醇式，其中酮式（乙醛）較為稳定：



由于羟基氢原子的活动性及其由氧向碳的迁移作用〔A. II. 艾

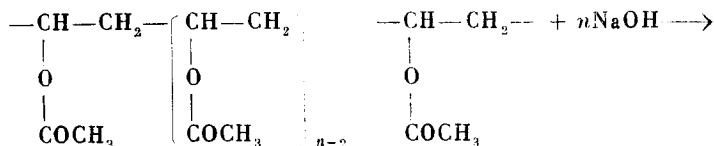
里捷科夫 (Эльтеков) 定律, 1877 年], 很容易发生上式重排。如所周知, 烯醇式经过乙酰化后, 是以稳定的乙酸乙烯酯形态存在的。以羟基取代聚乙酸乙烯酯中的乙酰基, 或使其它乙烯酯聚合物作相应转化时, 可生成稳定的聚乙烯醇化合物。聚乙酸乙烯酯很难用水直接水解。

聚乙烯醇最初是由赫尔曼和海涅尔在 1924 年用苛性钾使聚乙酸乙烯酯在醇中水解而得 (德国专利 516996; 美国专利 1672156)。其法举例如下: 把 80 克粉末状聚乙酸乙烯酯在室温下加到由 45 克 KOH 溶于 500 克乙醇而成的溶液内。一小时后, 析出固态的聚乙烯醇, 其组成为 $(\text{CH}_2=\text{CHOH})_n$ 。这时, 聚乙酸乙烯酯实际已被完全水解。赫尔曼及其合作者 (美国专利 2109883; 2513488) 还指出, 使用无水乙醇时, 聚乙酸乙烯酯的实际醇解速度最快, 这时加用少量碱便足够了。有水份存在时, 会降低反应速率, 并生成粘性的不易滤出的产物。后来, 又有许多科学家研究了由聚乙酸乙烯酯或其它聚乙烯酯制取聚乙烯醇的方法。除了苛性碱 (KOH, NaOH) 的碱法水解外, 还有人使用氨、各种酸、裂解催化剂进行水解。

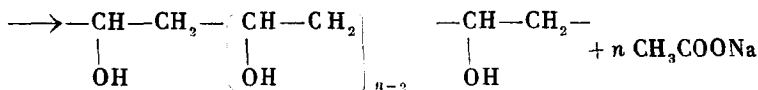
碱法水解^①

用氢氧化钾和氢氧化钠的醇溶液进行水解时, 有两种方法:

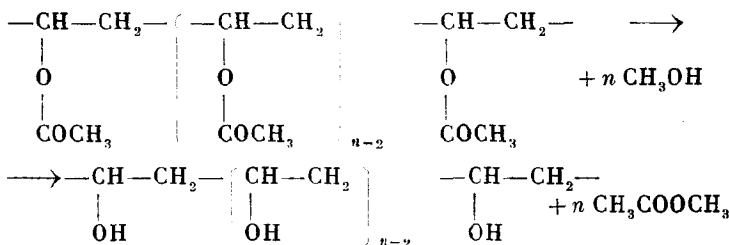
(1) 使用理论量或过量的 KOH 和 NaOH; (2) 使用少量的碱, 以催化聚乙烯酯与其它的醇之间的再酯化反应。实验判明, 用 NaOH 的甲醇溶液使聚乙酸乙烯酯水解时, 不管碱的浓度如何, 反应都不按下列式进行:



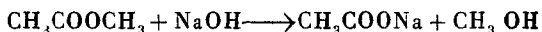
① 在不同的反应条件下用聚乙酸乙烯酯制取聚乙烯醇时, 使用的有碱解法、水解法或醇解法。所有这些方法在文献中, 常以“碱解” (омыление) 一词来表示。



而是分成两个阶段。在第一阶段，按下式发生再酯化：



再酯化进行得极为迅速。第二阶段是：



这个阶段进行得较慢^①。

例如，使用施塔亭格、弗雷及施塔尔克^②的方法，便很容易实现聚乙酸乙烯酯的碱解反应。论文作者指出，他们所使用的聚乙酸乙烯酯，在密封烧瓶内在水的作用下于180°加热是完全稳定的。经过20小时加热后，只放出少量乙酸，而且几乎没有一点进入溶液中。用碱的醇溶液便很容易实现水解反应。例如，把43克聚乙酸乙烯酯溶于500毫升甲醇中，然后加入由13克钠溶于200毫升CH₃OH制成的甲酸钠冷溶液。把混合物在室温下短时间静置后，便由最初的透明溶液中沉淀出几乎是白色的纤维状聚乙烯醇。在水浴上加热两小时后，反应即可达到终点。滤出沉淀的聚乙烯醇（及乙醇钠），溶解于水，渗析三日以除去低分子杂质。然后把渗析出来的液体在50°进行减压蒸发，直到取得粘稠的聚乙烯醇溶液。加入酒精使之沉淀，迅速过滤。在过滤器上用醇醚混合物洗涤。精制时，把聚乙烯醇重新溶于水，用酒精使之沉淀，在高度真空中干燥。此外，论文作者还提出了如下的建议，先进行再酯化，并生成乙酸甲酯，再进行水解。施塔亭格和施瓦尔巴

① Skrabal, Z. Phys. Chem., 185, 389 (1939).

② Staudinger, Frey, Stark, Ber., 60, 1782 (1927).

赫^①在其最近的著作中，引述了与上述制法相近的操作记录：把10克聚乙酸乙烯酯溶于200—600克酒精（视聚合物的溶解度而定）中。然后在搅拌下添加NaOH在96%酒精中的溶液，用量略高于理论的需要量。溶液最初呈浅红色，有乙酸酯的气味。静置5分钟后，析出聚乙烯醇。静置24小时后（或加热2小时后），用吸滤法滤出所得的聚乙烯醇，再使之溶于水中。为了脱去剩余的乙酰基，在水溶液中加入50毫升浓氢氧化钾，将溶液静置24小时。然后用渗析法脱去溶液中的钾碱，蒸发至聚乙烯醇开始沉出，然后将溶液注于乙醇中进行最后沉淀。在醇的水溶液中加入醚，便可把低分子聚乙烯醇完全沉淀出来。

根据德国专利450286，聚乙酸乙烯酯的水解方法如下：在含有60克KOH的500克乙醇的溶液内，在不断搅拌的条件下，于20°加添80克粉末状聚乙酸乙烯酯。最初，产物成透明状玻璃体，不溶于水，在20°搅拌1小时后，变成无臭无味的黄色粉末，然后用吸滤法滤出。制得的产物可完全溶于水，其组成为聚乙烯醇。聚乙酸乙烯酯的碱法水解不仅可在酒精溶液中进行，在二氧陆圆中亦能迅速而顺利地进行。聚乙酸乙烯酯在酒精介质中水解时，水解产物成沉淀析出，其中约60%乙酰基为羟基所取代。继续加热时，水解即成为非均相反应，直至取得几乎完全水解的产物。

聚乙酸乙烯酯除了可在酒精介质中（主要是在无水介质中）水解外，还可在聚乙酸乙烯酯水份散体中水解。在后一种情况下，用KOH和NaOH进行水解时，须制成水溶液或甲醇溶液。例如，把含有15—30重量份聚乙酸乙烯酯的水份散体冷却至5—10°，添加NaOH的甲醇溶液（理论必需量），把混合物在80—85°加热，直至生成混浊溶液，中和后过滤。加入NaCl，由滤出液中沉淀出聚乙烯醇，过滤后洗至无盐再进行干燥。用苛性碱水溶液使乙酸乙烯酯在其水份散体中水解时，按下述方式进行：把聚乙酸乙烯酯的水份散体与完全水解所必需的理论量的NaOH及KOH水溶液混

① Staudinger, Schwalbach, Ann., 488, 8 (1931),

合起来，混合物加热至近 100° ，直至完全水解。用碱的水溶液使聚乙酸乙烯酯水解，然后用 NaCl 使之沉淀，所制得的聚乙烯醇纯度极低，其中的盐类很难除去。所以，聚乙酸乙烯酯最好在水-醇介质中进行水解，介质中的水应有足够的份量，以防止生成的聚乙烯醇沉出，然后加入一定量的醇以沉淀聚乙烯醇。这样制成的聚乙烯醇，甚至在水中多次溶解并用酒精再沉淀后，由于吸附了盐，仍含有很高的水份。

此外，有的文献还介绍了聚乙酸乙烯酯的碱性乳液水解法。乳液的制法是把100克乙酸乙烯酯、800克水和0.4克过硫酸铵在 70° 加热。把此乳液注入560克含93.3克 NaOH 和25克 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的水中，静置24小时，在 $20-25^{\circ}$ 逐渐添加120克50%的 H_2SO_4 ，以中和所得的溶液，然后加入200克 Na_2SO_4 ，把混和物在 90° 加热1小时，再以冷水洗涤。制成的聚乙烯醇的水解度约为99.5%。

布列克和克罗齐尔^①介绍了以在无水甲醇介质中使用少量碱为特点的普拉依斯(Прайс)法。该法是把聚乙酸乙烯酯溶于无水甲醇中，在甲醇中加入0.2—0.4% KOH (约为理论量的2%)。在室温下静置一定时间后，聚乙烯醇成凝胶沉淀析出。由甲醇、乙酸甲酯、乙酸钾及由于缩水而析出的乙酸等所组成的液相经倾析后，便可分离出白色纤维状的聚乙烯醇。反应介质中有水存在时，会阻滞反应的进行，因为份量相当于由水所生成的乙酸的 KOH 会从反应区中析出。在无水介质中制备聚乙烯醇时，则使用碱金属醇盐来代替 NaOH 或 KOH (英国专利691825)。例如，在0.2—0.5% CH_3ONa 存在下，用4克无水甲醇处理1克聚乙酸乙烯酯。沉淀出的聚乙烯醇用过滤法分离。

水、催化剂和聚乙酸乙烯酯在溶液中的浓度控制适当时，便很容易制得预定水解度的部分水解聚乙酸乙烯酯。无论是在聚乙酸乙烯酯完全水解或部分水解时，在反应进程中，溶液的粘度均

① Blaikie, Crozier, Ind. Eng. Chem., 28, 1115 (1936) .

逐渐增大，一直达到一定的最大值。当聚乙烯醇开始沉淀时，粘度随之降低，并迅速达到相当于甲醇-乙酸甲酯混合物粘度的程度。当粘度达到最大值时，产物有生成凝胶的趋向。这时反应物料必须强烈搅拌，以防止形成大块凝块。否则这种凝胶块在以后的水解反应中便会生成密实的聚合物块。生成大块凝胶体的倾向与溶液浓度及反应温度有关。使用低浓度溶液操作并对混合物进行缓慢加热时，可以制成稀分散体状的聚乙烯醇。用甲醇催化水解法制备聚乙烯醇，较之用理论量（一般略超过理论量）苛性碱的水解法有着很大优点，因为用前法制得的聚乙烯醇中，矿物杂质要少得多，只用醇洗涤便可净化，毋须渗析和用醇或丙酮由水溶液再沉淀。

在无水醇介质中，特别是按普拉依斯法水解时，需要使用大量的甲醇作为聚乙酸乙烯酯的溶剂和洗涤所制得的聚乙烯醇。不过，在加入乙酸甲酯时，用专门的冷却混合器混合聚乙酸乙烯酯与少量甲醇（用量不足以溶解聚乙酸乙烯酯），便可大大减少醇的消耗量（美国专利2227997）。例如，在水冷却混合器中，混合2100克聚乙酸乙烯酯（低粘度的）与760克无水甲醇、120克乙酸甲酯和6.3克金属Na（或相应数量的甲酸钠）的混合物。反应在搅拌下进行数小时，然后馏出乙酸甲酯，制得白色松散粉末状聚乙烯醇。用醇解法在甲醇-乙酸甲酯混合物中制取聚乙烯醇时，生成的凝胶比单用甲醇时少，产物也容易滤出（美国专利2266996）。例如，在安有搅拌器的容器内，装入600克聚乙酸乙烯酯（高粘度的）、470克无水甲醇及1830克乙酸甲酯。混合物加热至聚乙酸乙烯酯溶解，然后把溶液冷却至 20° ，添加由18克NaOH溶于200克甲醇中所成的溶液。搅拌 $3\frac{3}{4}$ 小时后，聚乙烯醇成白色粉末沉出，很容易过滤。

最近出现的一些在醇介质中的碱水解法，并无任何新的原则变动，只是确定了反应过程的细节。例如，在 50° 把10公斤聚乙酸乙烯酯溶于38升甲醇（96%）中，冷却至 2° ，在 0° 与由0.58公

斤NaOH溶于97%甲醇所成的溶液混合，攪拌6分鐘。把溶液注于鋁板上，于50°加热1—2分鐘。这时，聚乙烯醇形成带状（寬1米，厚約1毫米），用甲醇洗滌后进行干燥。有文献指出（英国专利691825），可以使用碱金属的醇盐，溶于含有1—4碳原子的无水醇介质中，其浓度 $\geq 0.1\%$ ，水解温度为混合物的沸点。催化剂的浓度高于最低点时，可以防止生成凝胶，所得水解产物的水解度为99%或超过99%。

高粘度聚乙烯醇（4%的水溶液在20°的粘度 > 140 厘泊）的制法，是使聚乙酸乙烯酯在过氧化二油酸基（ $\leq 0.8\%$ ）存在下进行水解（悬浮聚合法、乳液聚合法或本体聚合法）。例如，在250克乙酸乙烯酯中，溶解4.8克过氧化二油酸基。回流煮沸30体积份混合物，在4小时内逐渐加入剩余的溶液。在70—80°加热12小时后，聚合停止，减压餾出少量未反应的乙酸乙烯酯。把60份聚合物（ $K=63$ ）溶于400克甲醇中，在45分鐘內，把溶液加入225克甲醇和4.5克20%的NaOH甲醇溶液的沸騰混合物中。混合物煮沸15小时，滤出沉淀的聚乙烯醇（35克），用甲醇洗滌后，进行减压干燥。这样制得的聚乙烯醇易溶于溫水， $K=76$ 。其4%水溶液在20°的粘度为580厘泊。

有的文献提出（美国专利2643994），聚乙酸乙烯酯及其它聚乙烯酯的連續碱醇解法按下列方式进行：把聚乙酸乙烯酯溶于甲醇或甲醇与乙酸甲酯的混合物中，再往混合物中加入含有16克/升NaOH的NaOH甲醇溶液。溶液用量按NaOH占聚乙酸乙烯酯重量0.5—4.5%計算。混合物在混合器中攪拌2分鐘，然后注于运输带上，在开始縮水以前应在带上保持18—20分鐘。此后将产物粉碎，移入另一运输器，在这里保持14—180分鐘，此后，用稀乙酸处理，使之中和，洗滌后进行干燥。聚乙烯醇連續制法的另一方案（美国专利2642419），是把聚乙酸乙烯酯的无水醇溶液与NaOH、KOH或LiOH的无水溶液同时加入混合器中，經過仔細攪拌后，把液体物料傾注于运动带上，使之形成凝胶。在縮水开始以前，經過相当两倍于胶凝所需的时间后，把凝胶从运输带上倒

入粉碎机磨成碎粉后，縮水 1 小时以上，再用溫度低于凝胶最低溶点的水洗滌。

聚乙烯醇的連續碱醇解法也可以分几个阶段进行（加拿大专利 505220）。第一阶段，用溶剂制备聚乙酸乙烯酯溶液（其粘度在反应溫度下应低于 80 厘泊）。溶剂在与副反应产物（乙酸甲酯）混合后应不能再溶解固体醇解产物。第二阶段，使聚乙酸乙烯酯的溶液在混合区内与碱催化剂在低級脂族醇（主要为甲醇）中的溶液連續混合。制成的混合物連續送入反应区，混合物在此于恒溫下不用攪拌，直至形成凝胶并縮去水份为止。达到所需的醇解度后，将反应产物由反应区排出，最后产物用不能溶解它的酸化液体处理，以便中和催化剂。除使用苛性碱外，还可以使用作用較弱的催化剂——碳酸胍及其它有机碱（美国专利 2431388；2464290），还可以使用氨。

聚乙酸乙烯酯的氨法水解 用氨使聚乙酸乙烯酯水解，具有巨大的实际意义，因为用氨很容易制得不含矿物杂质的（无灰份的）聚乙烯醇。不过，聚乙酸乙烯酯在氨的水溶液中极难水解。因此，氨法水解最初只用于較易水解的聚乙烯酯，特別是一氯乙酸乙烯酯或二氯乙酸乙烯酯，以及聚溴乙酸乙烯酯、聚氯丙酸乙烯酯等。这类反应的进行方式如下：把 1 份細粉碎的聚氯乙酸乙烯酯与 5 份約 26% 的氨水溶液攪拌混合，在室溫下放置数日，不时振搖。再把混合物加热片刻，水解便告完成。易揮发的氨被水所吸收。制成的聚乙烯醇溶液含有銨盐杂质。在攪拌下把溶液滴入約 20 份 96% 乙醇中，便可除去杂质。这样沉出的聚乙烯醇用傾析法（酒精）洗滌后，再在过滤器上洗滌，直至洗滌用的酒精中加氯不起反应为止。最后用乙醚洗滌，在微溫下干燥。結果聚乙烯醇的产率几乎达到理論量。产物为白色非晶态粉末，不含灰份。

用气体 NH_3 使聚三氯乙酸乙烯酯水解时，生成高度規則的聚乙烯醇，其双折射表現的极为强烈^①。

① Haas, Emerson, Schuler, J. Polymer Sci., 22, 291 (1956) .

氨也可以用来使聚甲酸乙烯酯水解以制取聚乙烯醇（西德专利948087）。聚甲酸乙烯酯用液态氨、气态氨或高浓度氨溶液处理，生成的聚乙烯醇可以用加入沉淀剂的办法与甲酰胺分离开来，或用蒸馏的办法脱除副产物甲酰胺。反应可以在0—40°于甲醇中进行。例如，把60克聚甲酸乙烯酯和190克 NH_3 放在压热器中搅拌，在20°保持45分钟，冷却至沸点以下，加入110克甲醇，滤出沉淀的聚乙烯醇，用甲醇洗涤。聚合物中几乎不含酯基，可完全溶于水而生成透明的溶液。

有人还报导了在氨作用下由聚乙酸乙烯酯制取聚乙烯醇的试验。例如，在压热器中，用氨处理聚乙酸乙烯酯的甲醇溶液，先在低温下处理，而后加热6小时至100°，除去 NH_3 后，用甲醇或丙酮洗涤沉淀物。结果制得水解度约98%的聚乙烯醇。另一方法是在室温下，于密闭容器中，用氨水溶液（氨与聚乙酸乙烯酯成各种不同的比例）处理平均聚合度2450的聚乙酸乙烯酯^①。 NH_3 含量越大，制成凝胶状沉淀所必需的时间越少。所得聚乙烯醇的平均聚合度在1120—1440之间。如果反应是按一级反应进行时（就聚乙酸乙烯酯的初始浓度而言），反应活化能为7千卡/克分子。还有人指出，在 NH_3 存在下，通以电流，也可以使聚乙酸乙烯酯水解。例如（法国专利973143），在压热器中装入聚乙酸乙烯酯溶解在乙醇、乙酸乙酯及饱和氨水的混合物中所成的溶液，然后通以电流。压热器壁作为阴极，压热器中心的管子作为阳极。电压为2伏/厘米（电极之间）。阴极上可沉出聚乙烯醇薄膜。此外，有的文献提到，在用苛性碱使聚乙酸乙烯酯水解时，加入 NH_3 可以改进所得聚乙烯醇的颜色〔日本专利3491（1953）〕。例如，于过氧化二苯甲酰存在下，把100克乙酸乙烯酯在70°加热1小时，制成聚乙酸乙烯酯后，添加40克乙酸甲酯，在搅拌下将混合物加热25小时。然后，添加260克甲醇，通入2克 NH_3 ，把溶液加热30分钟至40°。在40°添加由6克 NaOH 溶于甲醇而成的溶液进行水

① Okamura, Jamashita, J.Chem. Soc., Japan. Ind. Chem. Sect., 56, 859 (1953) .

解。不加入 NH_3 时，上述反应会生成棕色产物。

酸 法 水 解

聚乙酸乙烯酯（及其它聚乙烯酯）也可以在酸的作用下进行水解。最常用的酸有硫酸、盐酸及高氯酸。这样制成的聚乙烯醇含灰量小。不过，在使用硫酸时，聚乙烯醇的某些羧基为硫酸所酯化，生成酸性硫酸酯，这是聚乙烯醇不稳定的原因所在。使用盐酸时，通常制得的是浅色聚乙烯醇。使用高氯酸进行水解时，它不与聚乙烯醇生成酯，但由于它有爆炸性，在使用中会遇到一些困难。

聚乙酸乙烯酯的酸法水解过程，通常在醇溶液中（甲醇或乙醇）进行。可以使用96%的乙醇，也可使用无水乙醇，特别是甲醇。在无水醇中的水解（醇解）有很大优点，因为可以加入少量催化剂（使用硫酸时，还可减少聚乙烯醇中的结合硫酸含量），节省醇的用量（醇可以用部份乙酸甲酯或乙酯来代替）。盖尔曼和海涅尔曾指出，加入少量的无机酸，聚乙酸乙烯酯在无水醇中醇解为聚乙烯醇的过程实际上是很快的。例如，把100克聚乙酸乙烯酯溶于900克乙醇中，在所得溶液中加入20克气态 HCl 。然后，把混合物回流煮沸2小时。聚乙烯醇成粉末状沉出（德国专利450286）。另一实例是把1.2公斤18%的聚乙酸乙烯酯无水乙醇溶液回流加热，添加45毫升含少量 HCl 的无水醇，结果制成易于滤出的聚乙烯醇沉淀。

使用硫酸时，水解操作按下列方式进行（烏沙科夫、加烏林娜、柴霍夫斯卡婭）：在以96%乙醇为溶剂的20%聚乙酸乙烯酯溶液内，加入10%（按聚乙酸乙烯酯的重量计）的硫酸，在搅拌器强烈搅拌下，加热16小时至60—65°。用醇沉出的水解产物，用乙醇洗涤，于45°进行减压干燥。为了使聚乙烯醇在硫酸存在下能够成細粉末析出，正如烏沙科夫、馬尔科夫及契里娜^①所指

① С. Ушаков, И. Марков, Е. Чилина, Журн. хим. пром., № 12, 19 (1941) .

出的，必須使聚乙酸乙烯酯在乙醇中的浓度不要太大，反应物料的温度不可太高，反应不可中断。否則，反应物料便会轉变成凝胶状态，聚乙烯醇的析出便会遇到很大困难。使粘度为2.4厘泊的聚乙酸乙烯酯水解时，使用40%的聚乙酸乙烯酯的乙醇溶液；其它粘度的聚乙酸乙烯酯，則使用15—25%的乙醇溶液。在所做的实驗中，反应温度均保持在60—65°。使粘度为2.4厘泊的聚乙酸乙烯酯水解时，聚乙烯醇經5小时析出；在其它粘度下，須經8—10小时。茲将制取聚乙烯醇的一些实驗条件及結果列于表87。

聚乙酸乙烯酯在硫酸存在下的水解

表 87

聚乙酸乙烯酯 粘度(克分子 苯溶液),厘泊	聚乙酸乙烯酯 在乙醇中的浓 度, %	硫酸用量, %, 按总物料量計算	水 解 延 續 時間, 小时	聚乙烯醇中的乙 酰基含量, %
2.44	40	4	5	4.0
2.44	40	4	5	4.3
2.44	40	5	10	2.0
2.44	40	5	10	2.5
6.98	25	5	10	1.4
16.00	15	10	10	0.34
16.00	25	10	8	0.77
16.00	25	5	8	3.97

从表87的数据中可以看出，聚乙酸乙烯酯的水解程度决定于硫酸的浓度和反应的时间。

烏沙科夫、馬涅維奇及克魯齊科^①曾經使用12%的聚乙酸乙烯酯醇溶液(粘度为16厘泊)进行水解。催化剂是比重1.84的4%硫酸。反应是在带有攪拌器、溫度計及装料孔的500毫升三口烧瓶中进行的。反应温度在前三小时为60—70°，以后为60°左右。聚乙烯醇經5小时后析出。为了达到更高的水解度，沉淀物析出后使反应再繼續进行15小时。制成的白色細粉末状聚乙烯醇用无水乙醇洗滌至中性，然后，先放在空气中而后放在干燥箱中于70—75°烘至恒重。

① С. Ушаков, Д. Маневич, В. Крутько, Сб. трудов по синтетическим смолам и пластмассам, госхимиздат, стр. 12 (1947).

使用无水乙醇或甲醇时，只加用少量硫酸，仅为溶解的聚乙酸乙烯酯重量的 5—1%，就可以使水解顺利地完成。例如（美国专利 2109883），把 1 公斤聚乙酸乙烯酯（中等粘度）在无水醇中的 20% 溶液与 10 克浓 H_2SO_4 加热至沸。1 小时后，定量地生成聚乙烯醇，它成为白色细粉析出。

硫酸的用量，可以降低到乙酸乙烯酯重量的 1% 或 1% 以下。这样，聚乙烯醇的含硫量也能够相应的自 0.1% 左右降至 0.01% 左右。

另一方面，有的人建议（美国专利 2513488），在水解用的甲醇中加水。例如，在无机或有机磺酸存在下，把聚乙酸乙烯酯与含 1—6% 水的甲醇共热至 60—70°，便可制成高级聚乙烯醇。

为了减少醇的消耗量，也象碱法水解一样，在酸存在下，也可以用少量的、不足以溶解聚乙酸乙烯酯的醇来处理聚乙酸乙烯酯。

要制得高纯度的聚乙烯醇（美国专利 2642420），可以使用适当的催化剂，使溶于 CH_3OH 中的聚乙酸乙烯酯水解，至生成不溶于水的聚乙烯醇凝胶，然后在不高于 50° 的温度下用水洗涤凝胶，脱去副反应产物及残余的催化剂。

在水介质中，不加有机溶剂也可进行水解。按照法国专利 951160，把“珠状”聚合法制得的粒状聚乙酸乙烯酯（9 公斤）与 25% 浓度的 HCl 溶液（10.8 公斤）搅拌 15—20 分钟，再把混合物静置 1—3 小时。然后，在搅拌的条件下加水五次，前三次每次 3 公斤，后两次每次 5 公斤。生成的聚乙烯醇析出后用醇洗涤。也可使用细分散的聚乙酸乙烯酯（加拿大专利 501622），使之与水混合，不必使用有机溶剂，用浓度为 20—25% 的小份 HCl 水溶液处理混合物。无水 HCl 的用量为所用酯的重量的 10—30%。搅拌混合物至生成均匀的粘溶液，然后，分数次加入少量的水，搅拌至完成水解，生成均匀的溶液。反应终了时，混合物用水稀释至聚乙烯醇浓度为 5—10%，这时酸的相应浓度为 3—10% 左右。制成的溶液用渗析法净化，或加入醇或丙酮以析出聚乙