

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.02.006

# EVAC 树脂的醇解制备及研究<sup>\*</sup>

孙瑞朋<sup>1</sup>, 金铁玲<sup>1</sup>, 林明涛<sup>1</sup>, 陈日清<sup>1</sup>, 储富祥<sup>2</sup>, 王春鹏<sup>1,2</sup>

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 林产化学工程重点开放性实验室, 南京 210042;

2. 中国林业科学研究院林业新技术实验室, 北京 100091)

**摘要:**以碱为催化剂, 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)共聚物为原料, 在一定温度下, 通过醇解反应制备出乙烯-乙醇共聚合物(EVOH), 并利用红外、核磁、差示扫描量热仪和熔体速率测定仪对 EVOH 树脂分子结构和其物理化学性能进行了研究。结果表明, EVAC 和 EVOH 的分子结构发生了明显的变化; 随着醇解反应时间的增加, EVOH 树脂的玻璃化转变温度( $T_g$ ), 结晶温度( $T_c$ )和熔点( $T_m$ )逐渐升高; 随着乙烯浓度的增加, EVOH 树脂的  $T_g$ ,  $T_c$  和  $T_m$  逐渐降低, 但是 EVOH 树脂的熔体流动速率逐渐升高。

**关键词:** 浓度; NaOH-甲醇溶液; 乙烯-乙醇共聚合物

**中图分类号:** TQ316.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)02-0022-03

## Synthesis and Research of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer

Sun Ruipeng<sup>1</sup>, Jin Tieling<sup>1</sup>, Lin Mingtao<sup>1</sup>, Chen Riqing<sup>1</sup>, Chu Fuxiang<sup>2</sup>, Wang Chunpeng<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, Nanjing 210042, China;

2. New Technology Laboratory of Forestry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

**Abstract:** With alkali as catalyst and ethylene-vinyl acetate(EVAC) as raw material, the ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) resin was prepared by alcoholysis under certain temperature. The FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC and MFR were applied to analyze the molecular structure, physical and chemical properties of the resin. The FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR results showed that the molecular structure of EVOH was different from that of EVAC. The  $T_g$ ,  $T_c$  and  $T_m$  increased gradually with the increase of the alcoholysis reaction time; the  $T_g$ ,  $T_c$  and  $T_m$  decreased with the increase of the ethylene molar content of the EVAC resin, but the MFR of the EVOH resin increased.

**Keywords:** molar percentage; NaOH-methanol solution; ethylene-vinyl alcohol

我国是发展中的农业大国, 人口众多, 产出的高质量农副产品出口都需要高档包装, 但我国目前市场用到的软塑包装材料主要是聚合物薄膜(如 PE、PP 等), 由于这种薄膜存在易透气等缺点, 致使产品易于氧化变质, 使保质期降低, 给我国造成巨大损失并影响我国的信誉。乙烯-乙醇共聚合物(EVOH)树脂除具有极好的加工性、透明性、伸缩性和耐候性能外, 还有气体阻隔性优良、结晶性好、环保无毒的性质, 国外已逐步将其用于农副产品的包装, 全球对 EVOH 树脂的需求量以每年 10%~15% 速度递增<sup>[1]</sup>。近年来对 EVOH 树脂的研究, 越来越引起国家的高度重视和国内科研人员的兴趣。

为扩大 EVOH 树脂的用途<sup>[2]</sup>, 目前国内对 EVOH 树脂的研究重点主要集中在加工、改性方面。很少对 EVOH 树脂本身结构及乙烯含量对其性能方面的影响进行系统细致的研究, 限制了国内

对 EVOH 树脂在工业应用领域的大规模开发和利用。笔者从醇解反应过程对 EVAC 和 EVOH 树脂分子结构的影响、不同反应时间以及不同乙烯浓度对 EVOH 树脂的物理化学性能的影响等几个方面进行了系统研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

EVAC 树脂: 不同乙烯浓度, 自制;  
甲醇溶液: 南京化学试剂有限公司;  
NaOH: 南京化学试剂有限公司;  
乙酸: 上海凌峰化学试剂有限公司;  
乙酸铜: 上海凌峰化学试剂有限公司;

<sup>\*</sup> 国家 863 计划资助(2007AA100704)、林业行业专项(201104004)、浙江省省院合作项目(2009SY01)

联系人: 储富祥, 研究员, 博士生导师, 主要从事乳液聚合、胶粘剂及生物质材料的研究工作

收稿日期: 2011-12-03

## 1.2 设备、仪器

圆底烧瓶:2000 mL,南京玻璃仪器有限公司;  
真空烘箱:DZF-6050 型,上海精宏设备有限公司;

司;

红外光谱分析仪:iS10 型,美国尼高丽公司;

高分辨核磁共振谱仪:Bruker Avance 500 型,瑞士 Bruker 公司;

熔体流动速率(MFR)仪:MY-8100-MI 型,东莞铭禹电子科技有限公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪:DSC100 型,美国 TA 公司。

## 1.3 EVOH 树脂的制备

将不同乙烯浓度的 EVAC 溶解于甲醇溶液中,配制成 20% 的 EVAC-甲醇溶液 100 份投入到装有搅拌器、冷凝器、温度计的圆底反应瓶中。搅拌,待块状颗粒消失后,升高温度,当温度达到 50~65℃ 时,将 90 份 NaOH-甲醇溶液用滴液漏斗缓慢滴加到圆底烧瓶中,同时开动真空蒸馏,控制 NaOH-甲醇溶液的滴加速度与甲醇的馏出速率,保持在 2~3 滴/s,反应过程中及时补加甲醇溶液,维持反应时间至少 4 h。反应结束后,用乙酸中和体系内剩余的碱,调节 pH 值到 7,并加入 2000 mL 蒸馏水冲洗,过滤、洗涤、出料,最后放入真空干燥箱内干燥,制备出 EVOH 树脂。

## 1.4 结构表征及性能测试

$^1\text{H-NMR}$ :用氘带 DMSO 为溶剂,质子共振频率为 500.13 MHz;

DSC 测试:氮气氛, -40℃ 平衡、以 20℃/min 的速率升温至 160℃ 并在 160℃ 恒温 5 min;

MFR:按照 GB/T 3682-2000 测定。

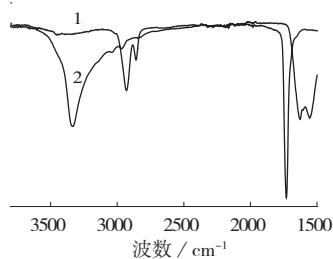
## 2 结果与讨论

### 2.1 EVAC 和 EVOH 化学结构分析

(1)用 FTIR 表征 EVAC 和 EVOH 的化学结构

将未醇解的 EVAC 树脂样品和醇解后的 EVOH 树脂样品进行 FTIR 测试,结果如图 1 所示。

由图 1 可得, EVAC 树脂在 1735  $\text{cm}^{-1}$  处是酯羰基的伸缩振动特征峰;醇解后的 EVOH 树脂在 3300  $\text{cm}^{-1}$  处有较大的羟基伸缩振动峰,在 1580  $\text{cm}^{-1}$  处有羟基面内变形振动峰;这说明醇解反应过程中,在 NaOH 催化下, EVAC 与甲醇反应的过程,是分子结构中羧酸基团逐渐被羟基进行取代<sup>[3-4]</sup>的过程。



1—EVAC 树脂; 2—EVOH 树脂

图 1 EVAC 和 EVOH 树脂的 FTIR 图谱

(2)用  $^1\text{H-NMR}$  表征 EVAC 和 EVOH 的化学结构

将 EVAC 和 EVOH 样品溶解于二甲基亚砷溶剂中,配制成 3% 的溶液,实验方法为单脉冲,弛豫延迟时间 5 s,累加次数为 8 次,测得 EVAC 和 EVOH 的  $^1\text{H-NMR}$  图谱,如图 2 所示。

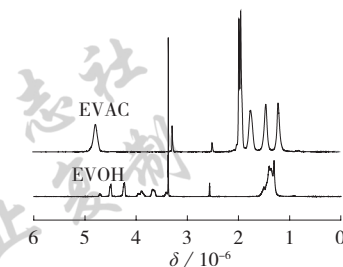


图 2 EVOH 和 EVAC 的  $^1\text{H-NMR}$  图谱

EVAC 中有乙酸极性基团,在  $\delta = (1.0 \sim 1.8) \times 10^{-6}$  处,分子结构亚甲基峰分裂明显,化学位移向低磁场移动;而 EVOH 分子结构单元中只有极性较弱的羟基基团,亚甲基峰在  $(1.0 \sim 1.5) \times 10^{-6}$  处,峰比较集中,化学位移相对处于高磁场。EVAC 和 EVOH 中的亚甲基信号与多个峰相对应,说明存在不同的序列结构<sup>[5]</sup>。

### 2.2 反应时间对热性能的影响

为研究醇解反应时间对树脂物理性能的影响,对 EVAC 进行醇解并分别在不同醇解反应时间时取样,并用 DSC 对所取样品进行玻璃化转变温度 ( $T_g$ ),结晶温度 ( $T_c$ ) 和熔点 ( $T_m$ ) 测试。在反应时间 100 min 之前,每隔 20 min 取一次样品;之后在 120 min 和 240 min 处各取一次样品。结果见图 3。

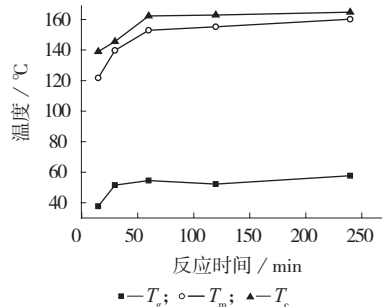


图 3 醇解反应时间对  $T_g$ ,  $T_m$  和  $T_c$  的影响

由图3可见,随着反应时间的延长, $T_g$ 、 $T_m$ 和 $T_c$ 逐渐增大。在15~70 min, $T_g$ 、 $T_m$ 和 $T_c$ 增长幅度最大;70 min以后, $T_g$ 、 $T_m$ 和 $T_c$ 增加平缓。这是由于在反应开始阶段,EVAC的醇解反应剧烈,生成EVOH,使得 $T_g$ 、 $T_m$ 和 $T_c$ 增加速率较快;随着反应的进行,EVAC的浓度降低,反应速率降低,使 $T_g$ 、 $T_m$ 和 $T_c$ 增加缓慢。醇解时间对EVOH树脂的 $T_g$ 、 $T_m$ 和 $T_c$ 影响的研究结果在实际生产过程中可用来控制醇解反应时间,制备不同EVOH树脂产品。

### 2.3 不同乙烯浓度对EVOH树脂的热性能的影响

笔者分别用25%、30%、35%、40%乙烯浓度的EVAC进行醇解制备EVOH树脂,并采用DSC测试其 $T_g$ 、 $T_m$ 和 $T_c$ ,进一步探讨乙烯含量对 $T_g$ 、 $T_m$ 和 $T_c$ 的影响,结果如图4所示。

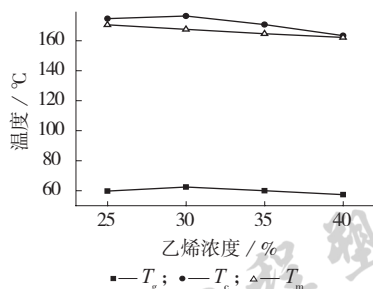


图4 不同乙烯浓度对EVOH树脂 $T_g$ 、 $T_m$ 和 $T_c$ 的影响

由图4可见,随着乙烯浓度的升高,EVOH树脂的 $T_g$ 、 $T_c$ 和 $T_m$ 呈现逐渐降低的趋势。其原因是随着树脂中乙烯浓度的升高,分子结构中规整的乙烯基单元所占比例越来越高,不规整的乙酸乙烯基单元所占比例越来越低,使树脂的 $T_g$ 、 $T_c$ 和 $T_m$ 呈现一种逐渐降低的趋势。

由图4还可看出,EVOH树脂的熔点范围为160~180℃。当EVOH树脂在190℃时,已经完全熔融,在200℃下可以进行加工,并且EVOH树脂是结晶性材料<sup>[6]</sup>,加工制造方便。

### 2.4 不同乙烯浓度对EVOH树脂的MFR的影响

树脂的MFR大,有利于加工;MFR小,加工困难。不同乙烯浓度树脂的MFR如图5所示。由图5可知,随着乙烯浓度的提高,EVOH树脂的MFR基本呈线性增加。这是由于随着乙烯浓度的增加,

EVOH高分子链单元中乙烯基单元的所占比例增加,EVOH链段规整性和柔软性提高,MFR升高,加工性能提高<sup>[7]</sup>。

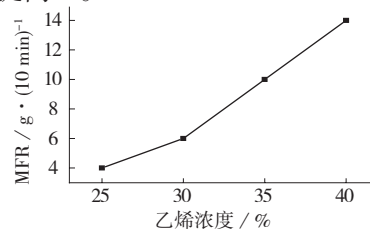


图5 不同乙烯浓度对EVOH MFR的影响

## 3 结论

(1) EVAC的醇解反应主要是EVAC中羧酸基团逐渐被羟基取代的过程,并且分子结构中具有不同的序列结构。

(2) 在反应起始阶段,反应时间对树脂的 $T_g$ 、 $T_c$ 和 $T_m$ 影响较大;随着反应的进行,树脂的 $T_g$ 、 $T_c$ 和 $T_m$ 增加幅度较小。

(3) 在一定乙烯浓度范围内,随着乙烯浓度的增加,EVOH树脂的MFR基本呈线性增加。

## 参考文献

- [1] 赵晓东,马沛岚,吴江等. 乙烯-乙烯醇共聚物性能及共混改性研究[J]. 石化技术与应用,2006,24(6): 448-450.
- [2] Kaoru Ikeda, Shinji Tai, Okayama, et al. Modified ethylene-vinyl copolymer and method for the production thereof: US, 7811646B2 [P]. 2010-10-12.
- [3] Noboru Yanagida, Okayama. Method for producing saponified ethylene-vinyl acetate copolymer: US, 6903159B2 [P]. 2005-05-07.
- [4] Naohiko Uchiumi, Kurashiki, Takashi Wakui, et al. Ethylene-vinyl alcohol based copolymer and method for production thereof: US, 7683135B2 [P]. 2010-03-23.
- [5] Hiroshi Kawai, Kurashiki, Masao Hikasa, et al. Method for producing ethylene-vinyl alcohol copolymer resin composition: US, 6743891B2 [P]. 2004-01-01.
- [6] 张秋瑾,陈群. 乙烯-乙烯醇共聚物氢键相互作用与链结构关系的变温溶液氢谱研究[J]. 高等学校化学报,2003,24(4): 728-730.
- [7] 张跃冬,金铁玲,朱永年,等. 高阻透性树脂用乙烯-乙烯醇共聚物的研制[J]. 塑料工业,1991(5): 20-21.

## 工研院发表 330° 发光角度的全塑料 LED 球泡灯

工研院电光所发表全球第一个兼具 330° 大发光角度的全塑料 LED 球泡灯,取名为“Light & Light”。该灯泡摔不破、质轻、发光效率高,且散热效果好、制程简单。

工研院电光所所长指出,相信会掀起 LED 照明应用的新革命。

Light & Light LED 球泡灯采用遍布灯泡表面的散热塑料,取代传统金属散热架构,加上特殊设计辅助,扩大散热面积,解决散热问题,也延长了灯泡寿命。研究人员以类似 LED 背光源的创意,以小晶粒开发软性多晶光源模块,具有 330° 大发光角度,只需 9.8 瓦 LED 球泡灯,就达到传统 60 瓦白炽灯效果。(工程塑料网)