

醋酸乙烯及其聚合改性材料的开发应用

朱明霞¹ 周新军² 徐冬华¹

1. 江苏索普化工股份有限公司 江苏镇江 212006

2. 江苏索普(集团)有限公司 江苏镇江 212006

摘要: 醋酸乙烯是一种重要的工业生产高分子材料化工原料,被广泛用于生产聚乙烯醇、涂料、浆料、粘合剂、维纶、薄膜、乙烯基共聚树脂、缩醛树脂等系列工业产品。醋酸乙烯通过自聚合、共聚改性和熔融共混聚合,制得的树脂、乳液及复合材料等,在工业、建筑、农业、公用事业等领域应用广泛。近些年来,随着能源产业转型的加速,光伏行业快速发展,环保要求不断提升,开发和应用高品质、低成本的醋酸乙烯及其聚合改性产品具有重要的现实意义。本文综述了近年来醋酸乙烯的应用及其聚合、改性和熔融共聚复合材料的制备及其应用的最新研究进展。

关键词: 醋酸乙烯;聚醋酸乙烯酯;共聚改性;乙烯-醋酸乙烯酯;乳液;树脂

醋酸乙烯(vinyl acetate, VAc)又名乙酸乙烯,是重要的工业原料。VAc被广泛用于生产聚乙烯醇(PVA)、涂料、浆料、粘合剂、维纶、薄膜、乙烯基共聚树脂、缩醛树脂等系列化工和化纤产品,VAc的合成路线主要有乙炔法和乙烯法。乙炔法又分为电石乙炔法和天然气乙炔法,乙烯法又分为石油乙烯法、甲醇乙烯法和酒精乙烯法。乙烯法生产VAc品质高,效益较乙炔法更有经济优势。VAc可通过自聚合制得聚醋酸乙烯酯(Poly vinylacetate, PVAc),也可与其他单体、聚合物和改性体共聚改性,获得具有特定功能的聚合物材料。如PVA、醋酸乙烯-乙烯共聚乳液(VAE, EVA)、马来酸酐-醋酸乙烯酯交替共聚物P(MAH-VAc)、氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚糊树脂、聚醋酸乙烯酯-苯乙烯(PVAc-PS)乳液等。PVAc是综合性能优良的通用树脂,产量大,可涂制薄膜、配制乳液等,广泛用于工业、建筑、农业、公用事业等领域。本文综述了VAc的聚合改性,详述了VAc及PVAc的共聚改性的具体应用。

一、醋酸乙烯的聚合改性

采用半连续乳液聚合法制备低黏度、高固含量PVAc胶黏剂。聚醋酸乙烯酯(PVAc)固化速度快、初粘性好,可用作人造板的胶黏剂或增稠剂。

采用种子乳液聚合工艺^[1],制取共聚聚合乳液。在水中加热溶解PVAc和脂肪醇聚氧乙烯醚,加入少量主单体VAc为种子单体,过硫酸铵(APS)引发,80℃下缓慢滴加VAc和改性单体新癸酸乙烯酯(VV10),适当增加VV10单体量,共聚物链结构中的支化相应增加,玻璃化转变温度适度降低,胶膜的接触角增大,提高了聚合

物的拒水性。热溶解混合制得共聚改性乳液。聚乙烯醇和水,搅拌加入十二烷基硫酸钠,降温至70℃后,加入过硫酸钾溶液,滴加丙烯酸丁酯(BA)单体和VAc混合液,升温搅拌,制得共聚改性乳液。

制取改性VAE乳液^[2]。水中80℃溶解PVA,50℃时加入乳化剂X-100、酒石酸、硫酸亚铁,再加入少量混合单体VAc和AA为初始单体,升温至62℃,乙烯升压至3.8 MPa,加入初始混合引发剂双氧水/酒石酸,保温保压下连续单体VAc、AA和N-异丁氧基甲基丙烯酸胺混合加料,并滴加剩余引发剂,反应体系压力降到1.5 MPa以下时,制得改性VAE乳液。

二、应用

(一) 醋酸乙烯酯的应用

混合VAc、AA和异丁基乙烯基醚(IBVE),碱性溶液中,KPS引发聚合成无皂乳液。NaAA对乳液的稳定性、粒径大小影响较大。调整VAc/IBVE的比例和玻璃化转变温度,制备出具有明显的核壳结构的无皂乳液P(IBVE/NaAA/VAc)。

采用乳液聚合法,混合软单体BA、丙烯酸-2-乙基己酯,硬单体VAc、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和单体丙烯酸羟乙酯、AA,加入到APS和乳化剂OP-10的水溶液中,共聚制备包装保护膜用丙烯酸酯压敏胶。控制组分比例,丙烯酸酯转化率可达99.20%,180°剥离强度达到1.5 N·cm⁻¹以上,提高了压敏胶的玻璃化温度。

用专用级和纺织级聚丙烯腈(PAN)原丝制备预氧丝,添加VAc,与PAN原丝温和环化反应。增加VAc比例,降低了预氧丝的环化程度。VAc的摩尔分数为2.4%

的预氧丝环氧指数达到0.64, 断裂强度和断裂伸长率均有所增加。

向乳化剂OP-10、OS和十二烷基硫酸钠(SLS)的混合水溶液中滴加VAc、BA、AA混合液, 形成预乳液(PE)。用水溶解OP-10、 Na_2HPO_4 、PVA、PE、N-甲基苯胺(38%), 滴入PE和十二烷基硫酸钠, 得到共聚乳液。加入经尿素水溶液预处理的豆粕, 得到交联改性的豆粕胶黏剂。

混合AA、甲基丙烯酸(MAA)、VAc和水, 为A液; 混合还原剂E51、巯基乙醇(ME)和水, 为B液。等质量混合异戊烯醇聚氧乙烯醚(TPEG-1200)和水, 水浴50℃促进溶解, 加入双氧水反应后, 滴加A液和B液, 滴完保温反应。用水调节固含量至50%, 制得降黏性能良好的减水剂JN-1。

热水溶解PVA, 80℃时搅拌加入乳化剂OP-10、SDS和部分VAc, 滴加 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 搅拌混合, 再加入剩余的VAc。反应后, 加入邻苯二甲酸二丁酯, 80℃下保温反应。冷却后, 用碱液调节体系的pH值, 制得改性聚合物乳液PVEA-1。将PVEA-1掺和到水泥、粉煤灰、砂和PVA纤维等材料中, 制备出特种水泥基化学复合材料^[3]。PVEA-1加量为8%时, 复合材料的综合性能较好, 韧性和抗渗能力满足矿井防治水施工中的性能要求。

冰水浴中用碱液缓慢中和AA。研磨粉碎菌糠, 水中加热活化, 加入中和的AA、引发剂, 缓慢加入VAc, 搅拌加入N,N-亚甲基双丙烯酰胺。制得保水材料。

以VAc、叔碳酸乙酯聚合而成的乳液为成膜基体, 添加可膨胀石墨(EG)和水性阻燃剂, 制备水性膨胀型钢结构防火涂料。

(二) 聚醋酸乙烯酯的应用

将PVAc用乳化剂水热乳化完全, 65℃下与正丁醛保温混合, 常温下稀盐酸催化缩合, 45℃保温反应, 制取粉末状聚乙烯醇缩丁醛(PVB)。PVB具有高透明性、柔软性、挠曲性、强耐碱性、耐油性和低温耐冲击性, 但其缩醛度有待提高。

混合复合乳化剂PCA507/PCA078、 NaHCO_3 和水, 60℃下搅拌预乳化, 搅拌加入VAc、APS和水, 65℃制得核种子乳液。将其升温至80℃, 依次连续滴加剩余的VAc单体、APS水溶液、接枝单体、苯乙烯单体, 85℃再滴加双戊烯活性单体, 制得双键功能化PVAc基核壳乳胶^[4]。用乳化剂OP-10均质乳化多活性单体(TMPTA)水溶液, 60℃下, 滴加到乳胶中, 形成PVAc基光固化复合乳液。添加混合光引发剂1173, 注模, UV固化。制得

的乳胶棉涂覆在木器表面, 获得硬度、附着力、光泽和粗糙度上乘的木器漆膜。

(三) 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的应用

1. 封装材料

白色EVA可用作光伏电池封装材料。依次将规制的光伏玻璃、EVA、电池片、EVA、背板顺序叠放整齐, 按照层压参数, 对EVA产品真空高温层压, 室温冷却后, 以金属胶带封住层压件四周。将金属胶带封边的层压件湿热老化和辐照老化100 h~1000 h。湿热、辐照对EVA结构稳定性均有明显影响, 老化过程对促进EVA分解叠加效应明显, 老化越长, 影响越明显。

丙酮中加热溶解EVA、过氧化二异丙苯, 熔融挤出、切粒, 趁热用二甲苯洗涤, 干燥制得乙烯-醋酸乙烯酯共聚物接枝马来酸酐(EVA-g-MAH)。混合聚烯烃弹性体(POE)、EMMA、EVA-g-MAH、交联剂、助交联剂及防老剂RD, 熔融挤出、切粒, 干燥。热压制成三相EMMA/EVA-g-MAH/POE胶膜。EMMA质量分数为20.0%时, 胶膜的拉伸强度、断裂伸长率及剥离强度均最优。高温老化剥离强度满足NB/T10200标准的要求。

在超洁净ITO玻璃基底上滴加ZnO溶液, 旋涂后120℃退火处理, 制得ZnO薄膜。将共混液P3HT:PC61BM:3% piperazine滴加到载膜的玻璃基底上, 旋涂后溶剂退火, 120℃再退火, 制得活性层薄膜^[5]。在膜表面真空蒸镀 MoO_3 和金属Al电极, 获倒置聚合物太阳能电池(OSCs)器件。将UV胶均匀涂覆在器件周围, 高功率光照器件。采用EVA膜封装, 有效阻隔水氧的侵蚀, 提升了器件在空气中的稳定性。

将R-1有机稀土配合物转光剂与EVA树脂混合均匀, 熔融螺杆挤出、造粒。转光母粒硫化热压制膜, 1 kPa下冷压制取光转换EVA胶膜。该光转换胶膜能够吸收紫外光区的光, 转化为太阳能电池响应效果更好的红光, 发光性能和透明性优异, 提高了光能的利用率和光电转换效率。膜的光稳定性较好, 延长了太阳能电池组件的使用寿命。

2. 电绝缘材料

EVA用作线缆基材, 加工流动性、化学稳定性、抗冲击性及电绝缘性良好。将海泡石(SEP)用乙烯基三乙氧基硅烷表面改性为协效剂A-SEP, 再与二乙基次磷酸铝(ADP)复配为线材阻燃改性剂。混合EVA、MPE、乙烯-辛烯共聚物(POE)、马来酸酐接枝聚乙烯基料, 140℃混炼, 加入阻燃剂后继续混炼并热压压延为板材。ADP对复合材料的阻燃改性效果较好, 但对拉伸性能及

电绝缘性能负面影响较大。ADP添加量为25%，A-SEP添加量不超过3%时，对材料的拉伸性、电绝缘性影响不大。

在EVA、硅橡胶(SR)、三元乙丙橡胶(EPDM)材料中分别掺杂炭黑材料，制备半导体屏蔽薄片材料。基料对半导体材料的电荷的消散能力，EVA和EPDM强于SR。

以聚乙烯(PE)为基材，与EVA和填料混合，加入无机混合阻燃剂，110℃下混炼，180℃、15 MPa预压排气和压制成光伏电缆绝缘料。与市售光伏电缆绝缘料相比，该绝缘料熔融指数更低，体积电阻率更高，易于加工，力学性能和绝缘性能更优。

3. 涂装及阻燃材料

以EVA为基体，熔融接枝法接枝大位阻极性单体乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷，得到高接枝率共聚物。将其复配，有效提升了EVA基热熔胶粘接极性基材的综合性能。

EVA可用作黏结剂，制备不敏感高能混合炸药。以FOX-7(1, 1-二氨基-2, 2-二硝基乙烯)作为主体炸药，代替含铝炸药(DHL)中的RDX，调节DHL的安全性和能量输出^[5]。以B代替Al作为高能燃料，EVA代替硬脂酸为黏结剂，将FOX-7、B、高氯酸铵(AP)、EVA和微晶蜡湿法球磨辅助溶剂蒸发制备出FOX-7基不敏感高能混合炸药。产品的堆积密度、撞击感度、摩擦感度、爆热、延滞期爆点均达到设定要求，真空安定性合格，热安定性好。

将聚苯胺(ANI)单体和碳化硅(SiC)加入到冰浴的稀盐酸中，搅拌均匀；缓慢滴加稀过硫酸铵溶液，搅拌反应。水洗干燥，合成出复合材料聚苯胺-碳化硅(PANI-SiC)。VAE乳液中加入混合阻燃填料聚磷酸铵，三聚氰胺和季戊四醇，搅拌制得防火涂料，涂装固化。VAE乳液涂料中搅拌添加PANI-SiC复合材料，涂装固化。10%PANI-SiC复合材料的膨胀防火涂层燃烧的背面温度为172.9℃。涂层光滑致密，膨胀层的孔隙和裂纹更少，耐火性能更优。

将ADP和氢氧化铝(ATH)复配成复合助燃剂，以改善EVA的阻燃性能。ATH、ADP质量比为2:1和1:2时，对EVA/ATH/ADP复合材料垂直燃烧等级均达V-0级，LOI表现出显著的差异。阻燃机理分别以凝聚相、气相主导。

按相对质量比为2.5:1.5:3:1的茂金属聚乙烯(mPE):EVA:POE:马来酸酐接枝线型低密度聚乙烯(LLDPE-g-MAH)混合，添加阻燃体系磷氮阻燃剂/纳

米蒙脱土(PN/nano-OMMT)，熔融共混法制备mPE阻燃复合材料。

EVA胶膜是太阳能光伏板的重要组成部分，胶膜的受热易分散火灾危险，常采用阴离子表面活性剂对EVA胶膜润湿，以提高胶膜的阻燃效果。

4. 发泡材料

在苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯共聚物与EVA的超临界发泡工艺中，造粒时加入双叔丁基过氧异丙基苯(BIPB)，以改善后续发泡样品的耐热性，力学强度。EVA中VA含量为26%时，添加BIPB 0.39份，硫化6 min，在氮压16 MPa、110℃下保压40 min，获得硬度、弹性和柔韧性最优的发泡材料^[6]。增加泡材泡孔数量，泡孔大小均匀，提升了制品的稳定性、耐磨性和防滑性等力学性能，按配比80/20，100℃下混合EVA和低密度聚乙烯，熔融后加入硬脂酸锌、DCP、偶氮二甲酰胺(AC)和ZnO，混合压片为未发泡的片材。片材经热压发泡，制得发泡塑料材料的综合性能最好。

以弹性体乙烯-丙烯共聚物(PBE)或POE与EVA和聚丙烯(PP)共混造粒，制备PP/EVA/弹性体3层无胶复合薄膜^[7]。VAc含量为18%的EVA与薄膜黏合效果最好。复合有PBE的弹性体力学性能优于POE复合弹性体。黏合层EVA中PBE含量为30%时，PP/PP/EVA+PBE 3层共挤薄膜拉伸强度最大。PBE添加量为25%时，芯层与黏合层复合牢固不分层。

预干燥聚酰胺弹性体(TPAE)，密炼基体树脂EVA和改性树脂TPAE，同时加入发泡剂AC、抗氧剂1010、EVA-g-MAH和预混合的碳酸钙和硬脂酸锌，140℃混炼。共混物在10 MPa、120℃模压压片，用70 KGy辐照交联改性。通过240℃垂直发泡，制得EVA/TPAE复合发泡材料。

105℃下塑炼EVA，加入氧化锌、硬脂酸和抗氧剂混炼，加入交联体系1, 4-双叔丁基过氧异丙基苯和三烯丙基异三聚氰酸酯、弹性体改性剂三元乙丙橡胶和苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物混炼排胶。

5. 砂浆材料

将AC、PVA、丁苯橡胶和EVA掺和到水泥砂浆中，聚合物提高了水泥砂浆的抗压强度和剥离粘接强度。含有3% EVA的相变材料的性能最好，28 d后抗压强度提高了33%。

浇筑时向水泥砂浆中添加乳胶粉(EVA和醋酸乙烯-叔碳酸乙烯酯共聚物)。砂浆中固定减水剂添加量为水泥质量的1%，水灰比0.45。添加聚合物掺量在12.5%以内，抗折强度先升高后趋于平缓，提高了砂浆

的柔韧性和抗裂能力。胶膜与水泥水化产物形成凝胶体,提高了砂浆的粘结性能和密实度,显著改善了砂浆的干燥收缩。

在普通硅酸盐水泥基浆料中添加纳米硅溶胶、EVA和粉煤灰改性,提高浆材的注浆加固性能^[8]。复合浆材流变性略有下降,浆液稳定性、力学性能显著提升,缩短了初凝时间和终凝时间,降低了析水率,提高了结石率和单轴抗压抗拉强度。

6. 其它功能材料

聚碳酸酯(PC)与聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)的熔融沉积铸件存在变形、翘曲缺陷。共混物PC/PBAT(80/20)中添加少量的EVA,EVA与纯PC或PC/PBAT共混物的相容性较差,提高了共混物的弹性模量、断裂强度,有效降低了断裂伸长率。EVA降低了共混物载底板温度及喷头温度较低温度下打印制品的翘曲率。

混炼丁腈橡胶(NBR)、过氧化二异丙苯(DCP)、TAIC和防老剂D,EVA在辊筒中165℃塑化后与NBR母炼胶混合动态硫化,制备EVA/NBR热塑性硫化胶(TPV)^[9]。EVA/NBRTPV具有压缩Mullins效应,增大EVA/NBR共混比及压缩应变,TPV压缩Mullins行为趋于显著。

将EVA薄膜与胶合板热压复合,室温下与聚氨酯(PU)皮革冷压复合,制得的皮革饰面胶合板。通过物理刻划预处理,可有效提高了饰面板的胶合性能。

搅拌混合纳米TiO₂和2%TMC-201含量的丙酮溶液,超声处理,干燥制得取改性纳米TiO₂。在溶剂中溶解聚乳酸(PLA)和EVA,加入改性纳米TiO₂,水浴搅拌。制得PLA/EVA/TiO₂共混膜。

将干燥的PP颗粒与EVA、玻璃纤维预混,添加甲基纤维素(MC)混合,180℃混炼、模压,再冷压,制得MC填充的复合材料(PP/EVA/GF/MC)。MC质量分数为2%时,有效改善了PP/EVA/GF的浮纤现象,降低了材料的黏度,提升了流动性。

二甲苯中热溶解EVA,加入疏水SiO₂纳米粒子形成EVA/SiO₂复合分散液^[10]。将其刮涂于洁净玻璃板上,然后浸渍于无水乙醇中,取出薄膜并干燥,得到EVA/SiO₂复合超疏水辐射降温薄膜。该复合薄膜具有多孔结构,提供了太阳光波段的高反射率,Si—O键的声子极化共振效应提供了在大气透明窗口的强发射率。在气流环境中强日光照射,EVA/SiO₂薄膜比周围环境平均温度低7℃~12℃。EVA/SiO₂薄膜超疏水自清洁特性,维持稳定

的辐射降温性能。

结束语

醋酸乙烯的生产工艺,主要分为乙炔气相法和乙烯气相法。基于成本和技术成熟度,固定床电石乙炔气相法成为我国生产醋酸乙烯的良好技术路线。VAc具有良好的透明性和弹性,PVAc是综合性能优良的通用树脂,随着VAc制备技术的成熟,通过共聚改性和复合掺杂获得功能强化的乳液、薄膜等制品。产品功能应用日趋广泛,生产走向规模化,市场应用广阔。目前,VAc、PVAc及其改性复合材料的研究已向纵深发展,开发应用更多类型节能环保型耐用专用系列功能产品,成为VAc应用开发的努力方向。

参考文献

- [1]梁雅勤,陈学刚.醋酸乙烯酯与新癸酸乙烯酯的共聚及性能研究[J].山东化工,2024,53(1):45-47.
- [2]曹勇.低吸水率VAE乳液的研制[J].维纶通讯,2023,43(4):52-55.
- [3]梁伟锋,张弼强,陈汉章.适合矿井防治水的水泥基化学复合材料研究[J].化学工程师,2024,(6):100-104.
- [4]聂金秋,李欢欢,范晓慧,等.聚醋酸乙烯酯基光固化核壳乳液的合成及其在水性木器涂料中的应用[J].涂料工业,2024,54(6):22-28.
- [5]田鑫,王保国,王碧源,等.FOX-7基混合炸药的制备及性能研究[J].爆破器材,2024,53(3):26-30.
- [6]王超,王伟雯,郑峥巍,等.EVA/SEBS共混材料超临界发泡工艺及性能[J].塑料工业,2023,51(3):178-183,189.
- [7]苏羽航,周宇鸿,林渊智,等.弹性体对PP/EVA无胶复合膜性能影响研究[J].中国塑料,2024,38(6):44-50.
- [8]沈玉旭,柴肇云,孙浩程,等.纳米硅溶胶-EVA-粉煤灰水泥基复合浆材配比正交优化及其物性的影响[J].煤炭学报,2024,49(6):2643-2659.
- [9]张卫然,李东辉,褚建强,等.EVA/NBRTPV压缩Mullins效应的研究[J].特种橡胶制品,2024,45(1):36-41.
- [10]王慧迪,薛朝华,马超群,等.乙烯醋酸乙烯酯/二氧化硅超疏水辐射降温薄膜的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2023,39(9):121-134.