



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101928362 A

(43) 申请公布日 2010.12.29

(21) 申请号 200910157132.4

C08F 216/06(2006.01)

(22) 申请日 2009.12.22

(71) 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市浙大路 38 号

(72) 发明人 吕秀阳 刘体锋 张建飞

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公司 33200

代理人 张法高

(51) Int. Cl.

C08F 210/02(2006.01)

C08F 218/08(2006.01)

C08F 8/12(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

近临界水中聚乙烯醋酸乙烯酯无催化水解制备聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种近临界水中聚乙烯醋酸乙烯酯无催化水解制备聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物的方法。方法的步骤如下:1) 在高压反应釜中加入去离子水和聚乙烯醋酸乙烯酯,去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 1:1~40:1,开搅拌,常压下升温至沸腾,打开排气阀 2~5 分钟;2) 升温至 200~290℃,水解 0.5~20 小时;3) 水解产物冷却、卸压,经过滤、去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物。本发明在水解过程中不需加入任何催化剂,解决了酸、碱催化水解对环境造成的污染难题,反应过程简单,水解度可控、过程绿色。水解产物可用作涂料、食品药物包装、与其它树脂共混改性等。

1. 一种近临界水中聚乙烯醋酸乙烯酯无催化水解制备聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物的方法,其特征在于,方法的步骤如下:

1) 在高压反应釜中加入去离子水和聚乙烯醋酸乙烯酯,去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 1 : 1 ~ 40 : 1,开搅拌,常压下升温至沸腾,打开排气阀 2 ~ 5 分钟;

2) 升温至 200 ~ 290℃,水解 0.5 ~ 20 小时;

3) 水解产物冷却、卸压,经过滤后得固体产物;

4) 固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物。

2. 根据权利要求 1 所述的一种近临界水中聚乙烯醋酸乙烯酯无催化水解制备聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物的方法,其特征在于步骤 1) 中去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 3 : 1 ~ 20 : 1。

3. 根据权利要求 1 所述的一种近临界水中聚乙烯醋酸乙烯酯无催化水解制备聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物的方法,其特征在于步骤 2) 中的水解温度为 230 ~ 270℃。

近临界水中聚乙烯醋酸乙烯酯无催化水解制备聚乙烯 - 醋酸 乙烯酯 - 乙烯醇三元共聚物的方法

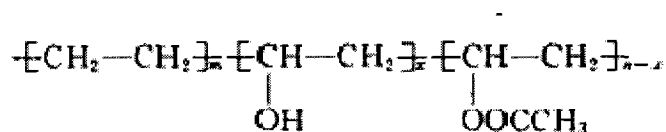
技术领域

[0001] 本发明涉及是一种近临界水中聚乙烯醋酸乙烯酯无催化水解制备聚乙烯 - 醋酸乙烯酯 - 乙烯醇三元共聚物的方法。

背景技术

[0002] 聚乙烯 - 醋酸乙烯酯 - 乙烯醇共聚物 [P(E-VA-VOH)] 是由聚乙烯醋酸乙烯酯 (EVA) 水解得到的一种高度结晶热塑性树脂, 化学结构式为

[0003]



[0004] 其中 m , x , $n-x$ 为的聚合度。由于在 EVA 分子链上引入具有强极性、高反应活性的羟基, 使其在性能得到了较大的改善 (如高的阻隔性能、对极性材料的亲合性等), 并扩充了应用范围。一方面, 通过水解可制备一系列不同乙烯、乙烯醇及醋酸乙烯含量及其序列分布的产物, 基团组分不同, 制备的 P(E-VA-VOH) 产品性能也不同, 可应用在不同的领域, 目前已在热熔胶、食品、药物等包装材料中得到了应用; 另一方面可与多种官能团进行反应, 例如与氢丙啶及异氰酸酯类物质共聚, 或以聚异氰酸酯及不饱和酸接枝改性, 可得到具有较好耐碱性、耐候性及耐热性的涂料等, 总而言之, P(E-VA-VOH) 已在实际生产和生活中得到了广泛应用。但现有的 EVA 水解工艺都是在酸催化或碱催化条件下进行, 通常以氢氧化钠作为催化剂, 甲醇作为溶剂, 在苯或其它溶胀剂存在条件下水解。该水解反应存在以下不足: 一方面水解产物的水解程度无法控制, 只能深度水解, 即直接水解成聚乙烯 - 乙烯醇共聚物; 另一方面水解速度慢, 同时也存在溶剂回收能耗大、碱中和污染严重等问题。

[0005] 近临界水通常是指温度在 $200^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 之间的压缩液态水。水在这一区域拥有以下三个重要特性:

[0006] 1) 自身具有酸催化与碱催化的功能: 在饱和蒸气压下, 近临界水的电离常数在 275°C 附近有一极大值约为 $10^{-11} (\text{mol} \cdot \text{kg})^2$, 其值是常温常压水的 1000 倍, 且电离常数随压力的增加而增大, 近临界水中的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 已接近弱酸或弱碱, 自身具有酸催化与碱催化的功能, 因此可使某些酸碱催化反应不必加入酸碱催化剂, 从而避免酸碱的中和、盐的处理等工序;

[0007] 2) 同时溶解有机物和无机物: 在饱和蒸气压下, 20°C 水的介电常数为 80.1, 而 275°C 时只有 23.5。尽管近临界水的介电常数仍较大, 可溶解甚至电离盐, 但已足够小以溶解有机物, 加上近临界水的密度大 (275°C 饱和蒸气压下水的密度为 $0.76 \text{g} \cdot \text{cm}^3$, 近临界水的介电常数、密度与丙酮相近), 因此近临界水具有非常好的溶解性能, 具有能同时溶解有机物和无机物的特性。这使许多近临界水介质中的合成反应能在均相中进行, 从而消除传质阻力, 提高反应速度, 同时反应后只需简单降温就可实现蜡水分离, 水相可循环使用;

[0008] 3) 物性可调性:近临界水的介电常数、离子积常数、密度、粘度、扩散系数、溶解度等物理化学性质随温度、压力在较宽的范围内连续可调,即近临界水的物性具有可调节性,因此作为反应介质,近临界水在不同的状态具有不同的溶剂性质和反应性能。

[0009] 近临界水中反应的应用研究包括有机合成反应、废弃物处理、无机材料合成、煤液化以及生物质资源化等,正是由于人们对这三个特性认识的深入,使近临界水的应用领域不断得到扩大。

[0010] 本发明将近临界水介质应用于聚合物改性领域,利用近临界水的特性,实现 EVA 的无催化水解制备一系列不同乙烯、乙烯醇及醋酸乙烯含量及其序列分布的聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物。由于在水解过程中不需加入任何催化剂,从而解决了酸、碱催化水解的污染难题,水解程度可控、过程简单、绿色,水解产物可应用在热熔胶、食品包装、药物包装等领域,并可与多种功能团进行反应改性,提高了材料的应用范围。

发明内容

[0011] 本发明的目的是提供近临界水中聚乙烯醋酸乙烯酯无催化水解制备聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物的方法。

[0012] 方法的步骤如下:

[0013] 1) 在高压反应釜中加入去离子水和聚乙烯醋酸乙烯酯,去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 1 : 1 ~ 40 : 1,开搅拌,常压下升温至沸腾,打开排气阀 2 ~ 5 分钟;

[0014] 2) 升温至 200 ~ 290℃,水解 0.5 ~ 20 小时;

[0015] 3) 水解产物冷却、卸压,经过滤后得固体产物;

[0016] 4) 固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物。

[0017] 本发明步骤 1) 中“常压下升温至沸腾,打开排气阀 2 ~ 5min”的目的是利用水蒸气带走釜内的氧气,避免由于氧气的存在加速聚合物降解;反应釜内搅拌的转速为 200 转/min。

[0018] 本发明步骤 1) 中所述的去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比优选为 3 : 1 ~ 20 : 1;步骤 2) 水解温度优选为 230 ~ 270℃。

[0019] 本发明在水解过程中不需加入任何催化剂,利用近临界水的自身酸碱催化特性与能溶解有机物的特性使聚乙烯醋酸乙烯酯在近临界水中水解生成一系列不同乙烯、乙烯醇及醋酸乙烯含量及其序列分布的聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物,解决了酸、碱催化水解对环境造成的污染难题,反应过程简单,水解度可控、速度快,实现了聚乙烯醋酸乙烯酯水解过程的绿色化。水解产物可用作涂料、食品药物包装等,并可与其它树脂共混改性。

附图说明

[0020] 图 1EVA 及其水解产物红外光谱图;

[0021] 图 2 近临界水中聚乙烯醋酸乙烯酯无催化水解制备聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物的工艺流程图。

具体实施方式

[0022] 本发明中,采用的 EVA(VA 含量分别为 18%、33%、42%、62%、86%) 原料,购自美国杜邦公司,重均分子量 M_w 分别为:7.5 万,8.4 万,10.6 万,11.2 万和 14.6 万。

[0023] 分析方法如下:

[0024] 用 Flash EA-1112 元素分析仪(意大利)测定 EVA 原料组成;依据文献[梁秀丽,王爱萍,刘立君,尤瑜升,孙红彦. 乙烯/乙酸乙烯酯共聚物中乙酸乙烯酯含量测定方法探讨,化学分析计量,2001,10(3):23-24] 方法,测定水解产物中醋酸乙烯酯含量;乙烯醇含量即为参加水解的醋酸乙烯酯量,由醋酸乙烯酯总量与测定水解产物中醋酸乙烯酯含量之差获得;用 Nicolet 550 傅立叶变换红外光谱仪(美国)进行红外表征。用 WATERS-515 凝胶色谱仪(美国)进行 EVA 及水解产物分子量及分布宽度的测定。

[0025] 图 1 为 EVA(VA 摩尔含量为 42%) 及其水解产物红外吸收光谱图,其中反应温度为 250°C、EVA 与去离子水的配比为 1:20, a、b、c、d 分别为未水解及水解时间为 1 小时、2 小时和 4 小时红外光谱图,图中 1731cm^{-1} 和 1240cm^{-1} 处为酯基的特征吸收峰,在 3385cm^{-1} 处出现明显的羟基吸收峰,随着水解进行酯基吸收峰强度逐渐减弱,相反,羟基吸收峰强度逐渐增强。这说明在近临界水中 EVA 在无催化条件下发生了水解改性,在侧链上产生游离的羟基,生成了水解产物 P(E-VA-VOH)。

[0026] 表 1 为反应条件对水解产物乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物重均分子量及其分布的影响,其中 EVA(VA 含量为 33%) 与去离子水的配比为 1:10。从表 1 中可以看出,随着水解反应进行,重均分子量并未产生较大减少,同时分子量分布宽度在 3.1 左右,说明在所选温度范围内,并未发生聚合物降解。然而,随着水解程度的增加重均分子量反而增大,可能的原因,通过水解产生了新的化学键 -OH,聚合物发生了化学交联,在相同水解时间内温度越高产生羟基化学键数量越多,交联现象越明显。

[0027] 表 1 反应条件对 EVA(VA 含量为 33%) 水解产物乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物重均分子量及其分布的影响

[0028]

产物	水解时间/h	水解温度/°C	水解度%	M_w	P_d
1	4	210°C	4.5	8.9×10^4	3.1
2	4	250°C	34.2	9.1×10^4	3.1
3	4	290°C	86.6	12.2×10^4	3.1

[0029] 注:原料 EVA(VA 含量为 33%) 的 M_w 为 8.4×10^4 , P_d 为 3.1。

[0030] 实施例 1

[0031] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-18%) 7.5g,去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 40:1。开搅拌,常压下升温至沸腾,打开排气阀 2 分钟,利用水蒸气排除釜内的空气;关闭排气阀,继续升温至 200°C 水解 20h;水解产物冷却、卸压,经过滤后得固体产物;固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 5.8g,经分析,醋酸乙烯酯含量为 9.6%,乙烯醇含量为 8.4%,重均分子量为 8.2×10^4 ,分布宽度为 3.1。

[0032] 实施例 2

[0033] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-33%) 10g,去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 30:1。开搅拌,常压下升温至沸腾,打开排气阀 3 分

钟,利用水蒸气排除釜内的空气;关闭排气阀,继续升温至 220℃水解 20h;水解产物冷却、卸压,经过滤后得固体产物;固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 7.58g,经分析,醋酸乙烯酯含量为 8.2%,乙烯醇含量为 24.8%,重均分子量为 12.2×10^4 ,分布宽度为 3.1。

[0034] 实施例 3

[0035] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-42%) 15g,去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 20 : 1。开搅拌,常压下升温至沸腾,打开排气阀 4 分钟,利用水蒸气排除釜内的空气;关闭排气阀,继续升温至 240℃水解 10h;水解产物冷却、卸压,经过滤后得固体产物;固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 11.48g,经分析,醋酸乙烯酯含量为 14.9%,乙烯醇含量为 27.1%,重均分子量为 16.5×10^4 ,分布宽度为 3.1。

[0036] 实施例 4

[0037] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-62%) 20g,去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 15 : 1。开搅拌,常压下升温至沸腾,打开排气阀 5 分钟,利用水蒸气排除釜内的空气;关闭排气阀,继续升温至 250℃水解 8h;水解产物冷却、卸压,经过滤后得固体产物;固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 14.43g,经分析,醋酸乙烯酯含量为 24.6%,乙烯醇含量为 37.4%,重均分子量为 17.6×10^4 ,分布宽度为 3.2。

[0038] 实施例 5

[0039] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-86%) 30g,去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 10 : 1。开搅拌,常压下升温至沸腾,打开排气阀 2 分钟,利用水蒸气排除釜内的空气;关闭排气阀,继续升温至 260℃水解 6h;水解产物冷却、卸压,经过滤后得固体产物;固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 19.29g,经分析,醋酸乙烯酯含量为 14.1%,乙烯醇含量为 71.9%,重均分子量为 21.2×10^4 ,分布宽度为 3.1。

[0040] 实施例 6

[0041] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-18%) 60g,去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 5 : 1。开搅拌,常压下升温至沸腾,打开排气阀 2 分钟,利用水蒸气排除釜内的空气;关闭排气阀,继续升温至 280℃水解 4h;水解产物冷却、卸压,经过滤后得固体产物;固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 53.92g,经分析,醋酸乙烯酯含量为 8.2%,乙烯醇含量为 9.8%,重均分子量为 18.2×10^4 ,分布宽度为 2.9。

[0042] 实施例 7

[0043] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-33%) 100g,去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 3 : 1。开搅拌,常压下升温至沸腾,打开排气阀 4 分钟,利用水蒸气排除釜内的空气;关闭排气阀,继续升温至 290℃水解 0.5h;水解产物冷却、卸压,经过滤后得固体产物;固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 86.54g,经分析,醋酸乙烯酯含量为 28.5%,乙烯醇含量为 4.5%,重均分子量为 10.1×10^4 ,分布宽度为 3.2。

[0044] 实施例 8

[0045] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-42%)300g, 去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 1 : 1。开搅拌, 常压下升温至沸腾, 打开排气阀 5 分钟, 利用水蒸气排除釜内的空气; 关闭排气阀, 继续升温至 200℃水解 15h; 水解产物冷却、卸压, 经过滤后得固体产物; 固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 252.28g, 经分析, 醋酸乙烯酯含量为 37.1%, 乙烯醇含量为 4.9%, 重均分子量为 11.2×10^4 , 分布宽度为 3.4。

[0046] 实施例 9

[0047] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-62%)7.5g, 去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 40 : 1。开搅拌, 常压下升温至沸腾, 打开排气阀 2 分钟, 利用水蒸气排除釜内的空气; 关闭排气阀, 继续升温至 210℃水解 12h; 水解产物冷却、卸压, 经过滤后得固体产物; 固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 4.49g, 经分析, 醋酸乙烯酯含量为 45.2%, 乙烯醇含量为 16.8%, 重均分子量为 11.4×10^4 , 分布宽度为 3.1。

[0048] 实施例 10

[0049] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-86%)15g, 去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 20 : 1。开搅拌, 常压下升温至沸腾, 打开排气阀 3 分钟, 利用水蒸气排除釜内的空气; 关闭排气阀, 继续升温至 220℃水解 10h; 水解产物冷却、卸压, 经过滤后得固体产物; 固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 8.95g, 经分析, 醋酸乙烯酯含量为 52.1%, 乙烯醇含量为 33.9%, 重均分子量为 23.8×10^4 , 分布宽度为 3。

[0050] 实施例 11

[0051] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-18%)15g, 去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 20 : 1。开搅拌, 常压下升温至沸腾, 打开排气阀 4 分钟, 利用水蒸气排除釜内的空气; 关闭排气阀, 继续升温至 230℃水解 8h; 水解产物冷却、卸压, 经过滤后得固体产物; 固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 12.71g, 经分析, 醋酸乙烯酯含量为 9.2%, 乙烯醇含量为 8.8%, 重均分子量为 12.6×10^4 , 分布宽度为 3.1。

[0052] 实施例 12

[0053] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-33%)20g, 去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 15 : 1。开搅拌, 常压下升温至沸腾, 打开排气阀 5 分钟, 利用水蒸气排除釜内的空气; 关闭排气阀, 继续升温至 240℃水解 8h; 水解产物冷却、卸压, 经过滤后得固体产物; 固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 16.27g, 经分析, 醋酸乙烯酯含量为 15.2%, 乙烯醇含量为 17.8%, 重均分子量为 16.5×10^4 , 分布宽度为 2.9。

[0054] 实施例 13

[0055] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-42%)30g, 去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 10 : 1。开搅拌, 常压下升温至沸腾, 打开排气阀 2 分钟, 利用水蒸气排除釜内的空气; 关闭排气阀, 继续升温至 250℃水解 4h; 水解产物冷却、卸压,

经过滤后得固体产物；固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 24.06g,经分析,醋酸乙烯酯含量为 26.2%,乙烯醇含量为 15.8%,重均分子量为 16.4×10^4 ,分布宽度为 3.1。

[0056] 实施例 14

[0057] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-62%)60g,去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 5 : 1。开搅拌,常压下降温至沸腾,打开排气阀 5 分钟,利用水蒸气排除釜内的空气;关闭排气阀,继续升温至 260℃水解 3h;水解产物冷却、卸压,经过滤后得固体产物;固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 43.99g,经分析,醋酸乙烯酯含量为 25.2%,乙烯醇含量为 36.8%,重均分子量为 17.2×10^4 ,分布宽度为 3.2。

[0058] 实施例 15

[0059] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-86%)100g,去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 3 : 1。开搅拌,常压下降温至沸腾,打开排气阀 4 分钟,利用水蒸气排除釜内的空气;关闭排气阀,继续升温至 270℃水解 6h;水解产物冷却、卸压,经过滤后得固体产物;固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 65.02g,经分析,醋酸乙烯酯含量为 10.2%,乙烯醇含量为 75.8%,重均分子量为 25.8×10^4 ,分布宽度为 3.1。

[0060] 实施例 16

[0061] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-18%)300g,去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 1 : 1。开搅拌,常压下降温至沸腾,打开排气阀 5 分钟,利用水蒸气排除釜内的空气;关闭排气阀,继续升温至 280℃水解 6h;水解产物冷却、卸压,经过滤后得固体产物;固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 274.81g,经分析,醋酸乙烯酯含量为 3.4%,乙烯醇含量为 14.6%,重均分子量为 22.2×10^4 ,分布宽度为 3.1。

[0062] 实施例 17

[0063] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-33%)300g,去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 1 : 1。开搅拌,常压下降温至沸腾,打开排气阀 5 分钟,利用水蒸气排除釜内的空气;关闭排气阀,继续升温至 290℃水解 2h;水解产物冷却、卸压,经过滤后得固体产物;固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 258.23g,经分析,醋酸乙烯酯含量为 15.6%,乙烯醇含量为 17.4%,重均分子量为 18.2×10^4 ,分布宽度为 3。

[0064] 实施例 18

[0065] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-42%)15g,去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 20 : 1。开搅拌,常压下降温至沸腾,打开排气阀 2 分钟,利用水蒸气排除釜内的空气;关闭排气阀,继续升温至 260℃水解 12h;水解产物冷却、卸压,经过滤后得固体产物;固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 10.38g,经分析,醋酸乙烯酯含量为 4.8%,乙烯醇含量为 37.2%,重均分子量为 23.2×10^4 ,分布宽度为 3。

[0066] 实施例 19

[0067] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-62%) 15g, 去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 20 : 1。开搅拌, 常压下升温至沸腾, 打开排气阀 2 分钟, 利用水蒸气排除釜内的空气; 关闭排气阀, 继续升温至 250℃ 水解 42h; 水解产物冷却、卸压, 经过滤后得固体产物; 固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 13.13g, 经分析, 醋酸乙烯酯含量为 26.6%, 乙烯醇含量为 35.4%, 重均分子量为 15.2×10^4 , 分布宽度为 3.1。

[0068] 实施例 20

[0069] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-86%) 30g, 去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 10 : 1。开搅拌, 常压下升温至沸腾, 打开排气阀 4 分钟, 利用水蒸气排除釜内的空气; 关闭排气阀, 继续升温至 240℃ 水解 15h; 水解产物冷却、卸压, 经过滤后得固体产物; 固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 18.19g, 经分析, 醋酸乙烯酯含量为 8.6%, 乙烯醇含量为 77.4%, 重均分子量为 26.4×10^4 , 分布宽度为 3.4。

[0070] 实施例 21

[0071] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-18%) 42.86g, 去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 7 : 1。开搅拌, 常压下升温至沸腾, 打开排气阀 5 分钟, 利用水蒸气排除釜内的空气; 关闭排气阀, 继续升温至 230℃ 水解 20h; 水解产物冷却、卸压, 经过滤后得固体产物; 固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 37.72g, 经分析, 醋酸乙烯酯含量为 2.3%, 乙烯醇含量为 15.7%, 重均分子量为 18.4×10^4 , 分布宽度为 3.1。

[0072] 实施例 22

[0073] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-33%) 75g, 去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 4 : 1。开搅拌, 常压下升温至沸腾, 打开排气阀 2 分钟, 利用水蒸气排除釜内的空气; 关闭排气阀, 继续升温至 220℃ 水解 15h; 水解产物冷却、卸压, 经过滤后得固体产物; 固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 61.58g, 经分析, 醋酸乙烯酯含量为 12.2%, 乙烯醇含量为 20.8%, 重均分子量为 23.1×10^4 , 分布宽度为 3.1。

[0074] 实施例 23

[0075] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-42%) 15g, 去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 20 : 1。开搅拌, 常压下升温至沸腾, 打开排气阀 3 分钟, 利用水蒸气排除釜内的空气; 关闭排气阀, 继续升温至 210℃ 水解 2h; 水解产物冷却、卸压, 经过滤后得固体产物; 固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 11.38g, 经分析, 醋酸乙烯酯含量为 40.7%, 乙烯醇含量为 1.3%, 重均分子量为 9.6×10^4 , 分布宽度为 3.1。

[0076] 实施例 24

[0077] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA(VA-62%) 20g, 去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 15 : 1。开搅拌, 常压下升温至沸腾, 打开排气阀 4 分钟, 利用水蒸气排除釜内的空气; 关闭排气阀, 继续升温至 290℃ 水解 4h; 水解产物冷却、卸压, 经过滤后得固体产物; 固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙

烯醇三元共聚物 15.13g, 经分析, 醋酸乙烯酯含量为 9.66%, 乙烯醇含量为 52.34%, 重均分子量为 24.4×10^4 , 分布宽度为 3.1。

[0078] 实施例 25

[0079] 在 500mL 间歇式高压反应釜中加入 300g 去离子水和 EVA (VA-86%) 30g, 去离子水与聚乙烯醋酸乙烯酯的质量比为 10 : 1。开搅拌, 常压下升温至沸腾, 打开排气阀 5 分钟, 利用水蒸气排除釜内的空气; 关闭排气阀, 继续升温至 280℃ 水解 1h; 水解产物冷却、卸压, 经过滤后得固体产物; 固体产物经去离子水冲洗、真空干燥后得到聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇三元共聚物 19.19g, 经分析, 醋酸乙烯酯含量为 64.4%, 乙烯醇含量为 21.6%, 重均分子量为 12.6×10^4 , 分布宽度为 3.1。

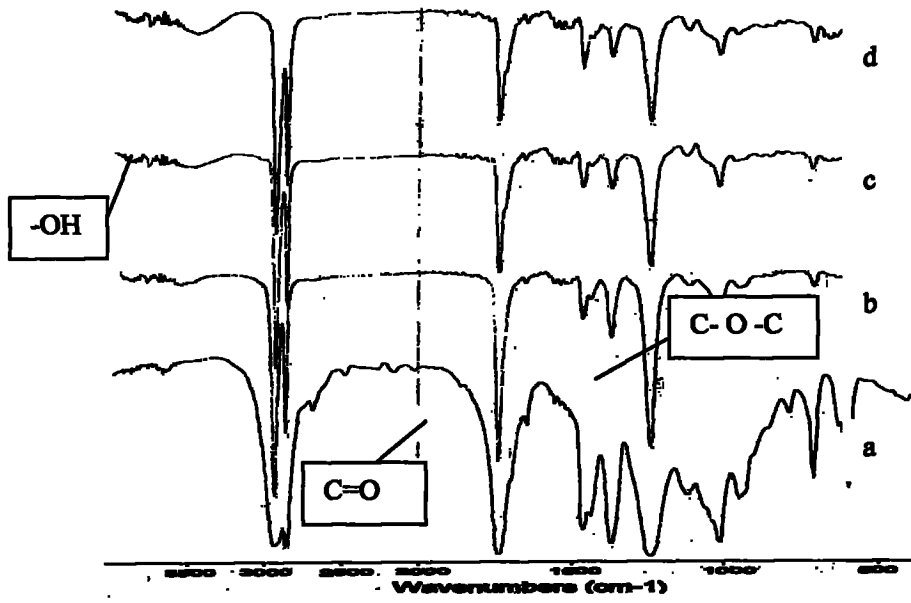


图 1

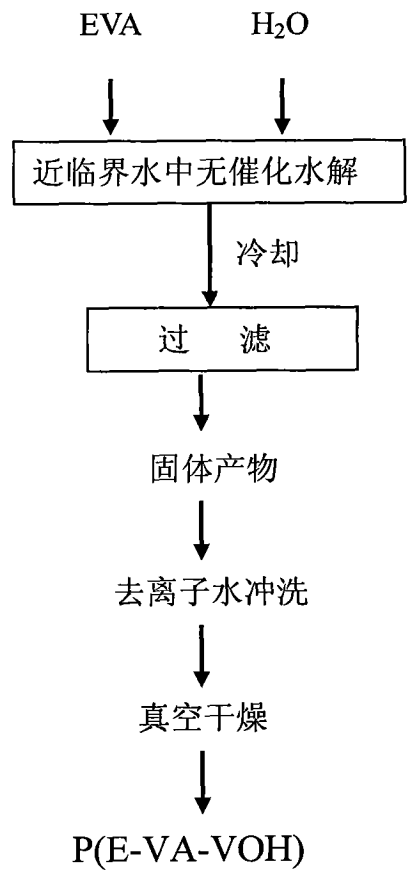


图 2