

乙烯-丙烯酸乙酯共聚物的水解反应及产物表征

薛惠芸, 郑 津, 林德洵, 林彩凤, 陆 嘉, 杨 慧, 王相鹏, 邹友思*

(厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 研究了乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)的高分子化学反应.在强碱条件下水解 EEA,得到具有两亲性质的乙烯-丙烯酸乙酯-丙烯酸(E-EA-AA)三元共聚物.研究了不同反应温度、反应时间、NaOH 和丙烯酸乙酯(EA)单元摩尔比、甲苯和乙醇添加量等条件下 EEA 的水解度,对水解产物进行了傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和核磁共振(NMR)表征.通过 FT-IR 和 NMR 测试,建立了 EEA 中 EA 含量的 FT-IR 标准工作曲线,可进行快速定量测试.对不同水解度的 EEA 水解产物进行了与水的接触角测试,以及作为热熔胶使用时对聚乙烯(PE)材料的黏结强度测试.结果表明:随着水解度增大,羧基含量增加,与水的接触角减小,亲水性增加;当水解产物 EA 和丙烯酸(AA)质量分数分别在 22.6% 和 4.6% 左右时,对 PE 的黏结强度最高.

关键词: 乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA);碱性;水解;三元共聚物;接触角

中图分类号: O 631

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2016)03-0316-07

乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)对极性材料和非极性材料都有很好的黏结性^[1-3],是目前市场上少数可用于黏结难黏材料聚乙烯(PE)的高分子树脂.目前,市场上常见的 EEA 中丙烯酸乙酯(EA)质量分数一般在 15%~30%之间. EEA 的聚合是在 98~205 MPa, 100~350 °C 下以自由基共聚的方式进行的^[4-5]. EA 的竞聚率很大,即使在转化率很低的情况下,产物 EEA 中 EA 的含量也比单体混合物中的比例高很多.如用产率高的管式反应器,无法维持一定温度、压力和单体浓度,得到的是含量不均匀的 EEA 混合物.聚合产物中 EA 的含量无法准确控制,而在实际应用中对于各单体含量又有较严格的要求,如:作为 PE 用热熔胶基料时,要求 EA 质量分数在 25%左右,而用于食品包装时 EA 质量分数不能超过 8%.目前的解决方法是将 EA 质量分数为 15%~30%的 EEA 和 PE 共混,但均匀性差,易发生相分离,无法适应日益增长的对不同 EA 质量分数的 EEA 的需要.

本文采用高分子化学反应的方法,在强碱条件下对 EEA 进行水解,得到了具有两亲性质的乙烯-丙烯酸乙酯-丙烯酸(E-EA-AA)三元共聚物.研究了反应温度、反应时间、NaOH 和 EA 单元摩尔比、甲苯和乙醇

添加量等因素对 EEA 水解的影响,可根据不同的需要控制反应程度,得到不同水解度的反应产物.反应产物因羧基官能团的存在成为离子聚合物,提高了内聚强度,易产生分子间交联,使其具有介于弹性体和聚丙烯之间的韧性、弹性和柔软性,明显提高了作为胶黏剂时对 PE 材料的黏结强度;极性羧基的存在还有利于改善对金属箔、玻璃、铝及其他金属的黏结性能.这种两亲性高分子在水处理^[6]、药物传输^[7]、水性涂料等许多领域均具有潜在的应用价值.利用高分子化学反应从 EEA 制备 E-EA-AA 三元共聚物,以适应市场的需求,迄今未见报道.

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

EEA709, 熔融指数(MI)为 200 g/10 min, 杜邦公司; EEA4107、EEA22534、陶氏 EEA103 等其他 EEA 树脂, 市售; 乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)5980I, 丙烯酸(AA)质量分数 20.5%, 陶氏化学公司; 低密度聚乙烯(LDPE), 杜邦公司; NaOH, 分析纯, 国药集团化学试

收稿日期: 2015-05-28 录用日期: 2015-07-02

* 通信作者: yszou@xmu.edu.cn

引文格式: 薛惠芸, 郑津, 林德洵, 等. 乙烯-丙烯酸乙酯共聚物的水解反应及产物表征[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2016, 55(3): 316-322.

Citation: XUE H Y, ZHENG J, LIN D X, et al. Hydrolysis reaction of ethylene-ethyl acrylate copolymer and characterization of the hydrolysis product[J]. Journal of Xiamen University(Natural Science), 2016, 55(3): 316-322. (in Chinese)



剂有限公司; 甲苯、盐酸, 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 乙醇, 95% 工业酒精, 厦门市绿茵试剂玻仪有限公司; 甲醇, 分析纯, 汕头市达濠精细化学品有限公司; 蒸馏水, 自制; PE 薄膜, 0.3 mm 厚, 市售。

傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 仪, Nicolet iS10, 美国 Nicolet 公司; 核磁共振 (NMR) 波谱仪, Bruker Avance 400 MHz, 瑞士 Bruker 公司; 精密电子天平, BS200S, 德国 Sartorius 公司; 真空干燥箱, DZF-6020, 上海精宏实验设备有限公司; 精密增力电动搅拌器, JJ-1, 常州国华电器有限公司; 智能恒温电热套, DRT-SX, 郑州长城科工贸有限公司; 蒸汽电熨斗, FI-9301, 浙江飞科集团有限公司; 视频光学接触角测量仪, FM40Mk2 EasyDrop, 德国 KRÜSS GmbH 公司; SKN 万能试验机, AGS-X, 岛津仪器 (苏州) 有限公司。

1.2 EEA709 的水解

在装有搅拌器和冷凝管的三颈瓶中加入甲苯、EEA709, 搅拌加热溶解, 滴加 NaOH 乙醇溶液; 维持反应温度, 反应至设定时间, 滴加盐酸至体系 pH ≈ 3, 甲醇沉淀, 抽滤; 再用蒸馏水洗涤数遍, 抽滤; 最后将所得产物在真空烘箱中烘干。

1.3 测试与表征

FT-IR 表征: 将真空烘干后的树脂进行衰减全反射 (ATR) 测试。

NMR 表征: 以 CDCl_3 为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标, 进行 ^1H -NMR 测试。

EA 含量 FT-IR 标准工作曲线的建立: 从不同的 EEA 树脂中取样, 溶于 CDCl_3 中进行 ^1H -NMR 测试, 根据 ^1H -NMR 测试结果进行 EEA 中 EA 含量计算; 再将测试后的溶液在红外烘箱中烘干, 将烘干后的树脂进行 FT-IR 测试; 利用谱图上官能团吸光度比值与 EA 含量的关系建立 EEA 中 EA 含量的 FT-IR 标准工作曲线。

聚合物 pH 值的测定: 用玻璃棒蘸取少量溶解树脂于 pH 试纸上, 与比色卡进行对照。

接触角测量: 将树脂放置于载玻片上, 烘箱中加热, 待其自动流延至表面光滑平整后, 冷却至室温; 用视频光学接触角测量仪在室温下进行树脂与蒸馏水的静态接触角测量, 水滴体积为 3 μL ; 在 60 s 后进行接触角测量, 每个样读取 10 个数据, 去掉最高值和最低值后取平均值作为最后结果。

剥离强度测试: 将基体树脂与甲苯置于三颈瓶中, 加热回流, 配成固含量 (即基体树脂质量分数) 为

15% 的胶液; 剪取长 200 mm, 宽 (25.0 ± 0.5) mm, 厚度 0.3 mm 的 PE 薄膜, 在其涂胶区域涂上配制好的热熔胶, 风干待用; 将蒸汽电熨斗加热至最高温 (约 180 $^{\circ}\text{C}$), 在平面上对涂胶后的两 PE 膜进行加热压合; 放置 24 h 后, 在万能试验机上进行 T 型剥离, 方法参照 GB/T 2791—1995^[8], 每个批号 5 个试样。

2 结果与讨论

2.1 EA 含量 FT-IR 标准工作曲线的建立

EEA 中 EA 含量的测定是检验反应程度的主要手段。用 ^1H -NMR 法可测得每一样品的 EA 含量, 但其测试成本高, 实际应用中受到诸多限制。利用该法测出 EEA 中 EA 的准确含量, 建立 FT-IR 标准工作曲线, 在生产实际中有重要价值。

图 1(A) 为 EEA709 的 ^1H -NMR 谱图, 谱峰 a, b, c, d, e, f, g 的归属如图所示: $\delta = 4.09$ 处的高峰为 EEA 中 EA 单元上与酯基相连碳上的氢 (H_f) 的特征峰, $\delta = 2.30$ 处的高峰为 EA 单元上与羰基相连碳上的氢 (H_e) 的特征峰, 而由于化学环境的影响, 亚甲基上的氢 ($\text{H}_b, \text{H}_c, \text{H}_d$) 的特征峰分布在 $\delta = 1.10 \sim 1.62$

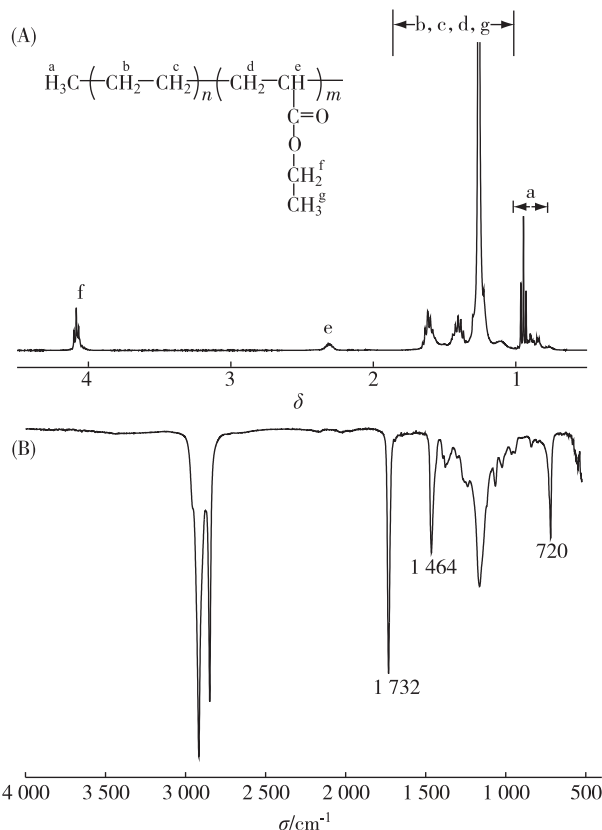


图1 EEA709 的 ^1H -NMR 谱图(A)和 FT-IR 谱图(B)
Fig. 1 ^1H -NMR spectra (A) and FT-IR spectra (B) of EEA709

之间,EA 单元中甲基上的氢(H_g)的特征峰值则在 $\delta=1.26$ 处,而 $\delta=1.00$ 以下的谱峰则为乙烯链节末端甲基上氢(H_a)的特征峰.根据峰面积比可求得乙烯单元与 EA 单元的数量比,从而得到 EA 单元的摩尔分数 x (EA)及质量分数 w (EA),计算公式如下:

$$x(\text{EA}) = \frac{I_f/2}{I_f/2 + (I_{b,c,d,g} - I_f \times 5/2)/4} \times 100\%,$$
$$w(\text{EA}) = \frac{I_f/2 \times M_{\text{EA}}}{I_f/2 \times M_{\text{EA}} + (I_{b,c,d,g} - I_f \times 5/2) \times M_{\text{E}}/4} \times 100\%.$$

其中: I_f 为 H_f 的峰面积, $I_{b,c,d,g}$ 为 H_b 、 H_c 、 H_d 、 H_g 的峰面积总和, M_{EA} 为 EA 单元的相对分子质量, M_{E} 为乙烯单元的相对分子质量.

图 1(B)为 EEA709 的 FT-IR 谱图,1 732 cm^{-1} 是 EEA 中 EA 单元上 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,1 464 cm^{-1} 是亚甲基上 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动峰,720 cm^{-1} 则是 4 个及以上亚甲基连成直链的特征峰.1 732 cm^{-1} 处的峰作为确定 EA 单元含量的特征吸收峰,而 720 cm^{-1} 处的峰作为确定乙烯单元含量的特征吸收峰.10 个不同 EEA 样品的相关 NMR 峰面积及 EA 单元含量计算结果及 FT-IR 中 1 732 与 720 cm^{-1} 处峰吸光度比值 ($A_{1\,732}/A_{720}$)见表 1.由此可得到 $A_{1\,732}/A_{720}-x(\text{EA})$ 的 FT-IR 工作曲线,如图 2 所示.

利用这一标准工作曲线,可实现 EEA 中 EA 单元含量的 FT-IR 定量测试,快速、准确,实用效果很好.

2.2 EEA709 的水解

EEA 水解反应如下所示:

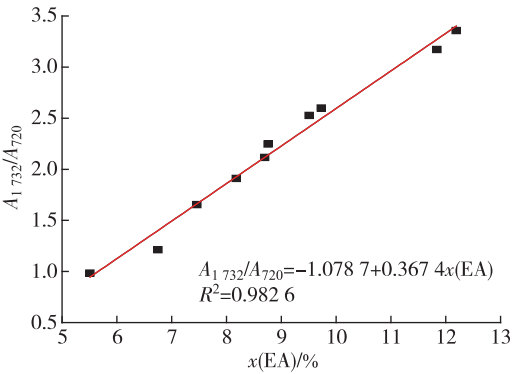
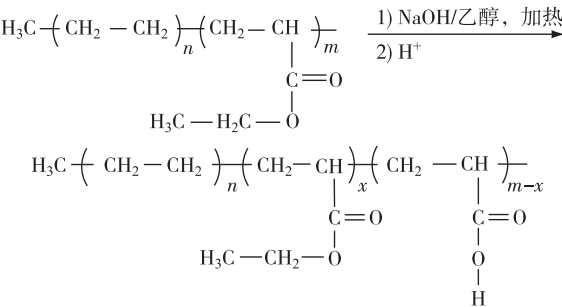


图 2 EEA 中 EA 单元含量 FT-IR 标准工作曲线
Fig. 2 The FT-IR working curve of the EA content in EEA

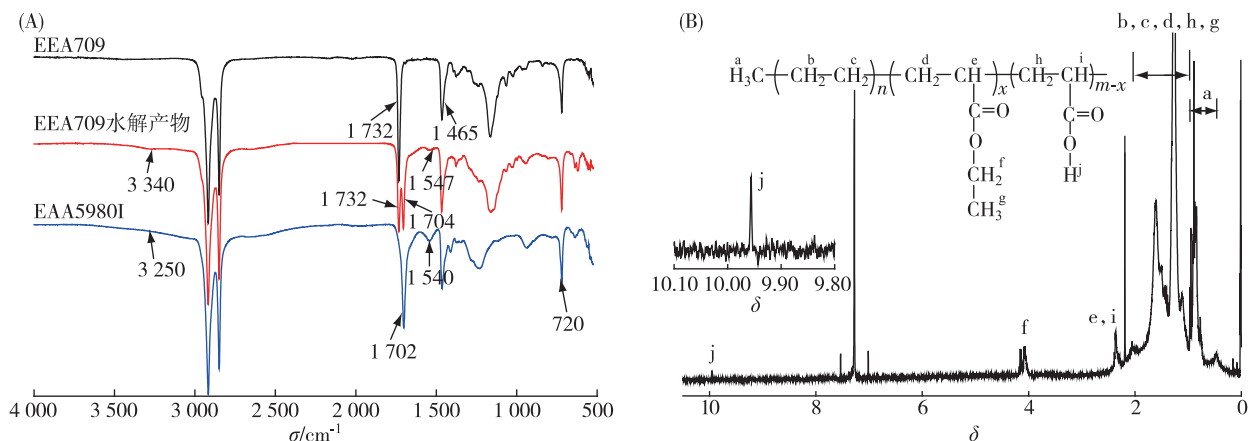


2.2.1 EEA709 水解产物的 FT-IR 和¹H-NMR 表征

如图 3(A)所示:EEA709 的水解产物在 1 732 及 720 cm^{-1} 处峰的吸收强度相对于 EEA709 有明显减弱,并且在 1 704 cm^{-1} 处出现了新峰,此为羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,说明反应过程确实发生了酯基的水解;2 500~3 200 cm^{-1} 区间宽峰的存在更进一步说明了羧基的生成;将水解产物 FT-IR 谱图同 EEA5980I 的 FT-IR 谱图对比,也可说明确实生成了

表 1 10 个不同 EEA 样品相关 NMR 峰面积及 FT-IR 吸光度比值
Tab. 1 The related NMR integrated area and FT-IR absorbance ratio of 10 different EEA samples

样品	$I_{b,c,d,g}$	I_f	$x(\text{EA})/\%$	$A_{1\,732}$	A_{720}	$A_{1\,732}/A_{720}$
1	36.80	1.00	5.51	0.122	0.124	0.984
2	27.30	1.00	7.46	0.263	0.159	1.654
3	24.95	1.00	8.18	0.254	0.133	1.910
4	23.50	1.00	8.70	0.203	0.096	2.115
5	23.33	1.00	8.76	0.180	0.080	2.247
6	21.06	1.00	9.73	0.213	0.082	2.598
7	16.91	1.00	12.19	0.239	0.071	3.357
8	17.39	1.00	11.84	0.234	0.074	3.171
9	30.11	1.00	6.75	0.080	0.066	1.213
10	21.53	1.00	9.51	0.205	0.069	2.526

图3 EEA709、EEA709 水解产物和 EAA5980I 的 FT-IR 谱图(A)及 EEA709 水解产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(B)Fig. 3 FT-IR spectra of EEA709, hydrolysis product of EEA709 and EAA5980I(A), and $^1\text{H-NMR}$ spectra of hydrolysis product of EEA709 (B)

羧基基团, 得到 E-EA-AA 三元共聚物. 图 3(B) 为 EEA709 水解产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 各谱峰归属如图中所示, I_f 与 $I_{b,c,d,g}$ 的比值同 EEA709 的测试结果相比明显减小, 而且在 $\delta = 9.98$ 处出现了新峰, 为羧基上氢质子的特征谱峰, 进一步证明了 E-EA-AA 三元共聚物的生成.

由于 EEA 在水解过程中主链结构并不会被破坏, 因此水解得到的 E-EA-AA 三元共聚物仍可通过 FT-IR 测定得到 A_{1732}/A_{720} , 再根据前面所制 EA 含量 FT-IR 标准工作曲线得到 EA 的摩尔分数, 再通过式(1)计算可得到反应后的水解度(h)

$$h = \frac{[x(\text{EA})_{\text{反应前}} - x(\text{EA})_{\text{反应后}}] / x(\text{EA})_{\text{反应前}} \times 100\%}{(1)}$$

2.2.2 反应条件对 EEA709 水解度的影响

为了研究各因素对 EEA709 水解度的影响, 设定反应温度 60 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 2 h, 甲苯 25 mL, 乙醇 35 mL, EEA709 添加量 8 g, NaOH 和 EA 单元摩尔比 2.21. 在此基础上(即维持其他参数不变的条件下), 分别调整反应时间、反应温度、NaOH 和 EA 单元摩尔比以及甲苯和乙醇体积比, 得 EEA709 水解度与各参数的关系曲线, 如图 4 所示.

图 4(A) 显示了反应时间对 EEA709 水解度的影响. 可以看出: 随着反应时间的增加, 水解度增大; 当反应时间达到 4 h 后, 继续延长反应时间, 水解度并无太大变化. 这是由于随着反应的进行, 体系中 NaOH 浓度减少, 并且可反应的酯基基团含量也减少, 因此速度减小.

图 4(B) 为反应温度对 EEA709 水解度的影响. 实验结果表明: 当温度低于 40 $^{\circ}\text{C}$ 时, 反应无法进行; 升

温至 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 反应即可发生, 但在 2 h 反应时间内反应程度仍然非常低; 随着反应温度的增大, 水解度增大; 但温度高于 80 $^{\circ}\text{C}$ 后, 受体系内乙醇沸点(78.3 $^{\circ}\text{C}$) 的影响, 水解度不再变化.

图 4(C) 为 NaOH 和 EA 单元摩尔比对 EEA709 水解度的影响. 可以看出, 在体系中 EEA709 浓度一定时, NaOH 和 EA 单元摩尔比对水解度有较大影响. NaOH 除了在水解过程中起催化作用, 还参与皂化反应. 当体系中 NaOH 和 EA 单元摩尔比小于 3.31 时, 随着该比值的增大, 反应速度增大, 水解度增大; 当 NaOH 和 EA 单元摩尔比高于 3.31 后, 水解度基本不再变化.

图 4(D) 则反映了反应体系中甲苯和乙醇体积比对 EEA709 水解程度的影响情况. 可以看出: 在总体积保持 60 mL 不变时, 随着甲苯体积的增加, 水解度增大; 在甲苯体积为 45 mL 时, 水解度达到最大值. 在反应体系中, 甲苯作为 EEA709 的良溶剂, 起溶解分散作用, 在甲苯体积低于 45 mL 时, 随着乙醇量的增加, EEA709 部分析出, 体系为非均相体系, EEA709 的分子链不够舒展, 不利于水解反应的进行; 而随着甲苯体积增加, 乙醇体积减少, 体系逐步向均相体系发展, EEA709 的溶解度增大, 反应速度提高, 水解度增大. 而当甲苯体积超过 45 mL 后, 尽管体系更为均相, 但由于乙醇含量的减少, NaOH 缺少质子性溶剂使其电离, 导致水解度明显减小.

2.3 EEA709 水解产物的接触角测量

材料与水的接触角能在一定程度上说明其亲水亲油性^[9], 通常接触角越小, 其亲水性越好. 从表 2 中可以看出: 纯 LDPE 与水的接触角达到 104.3 $^{\circ}$, 表

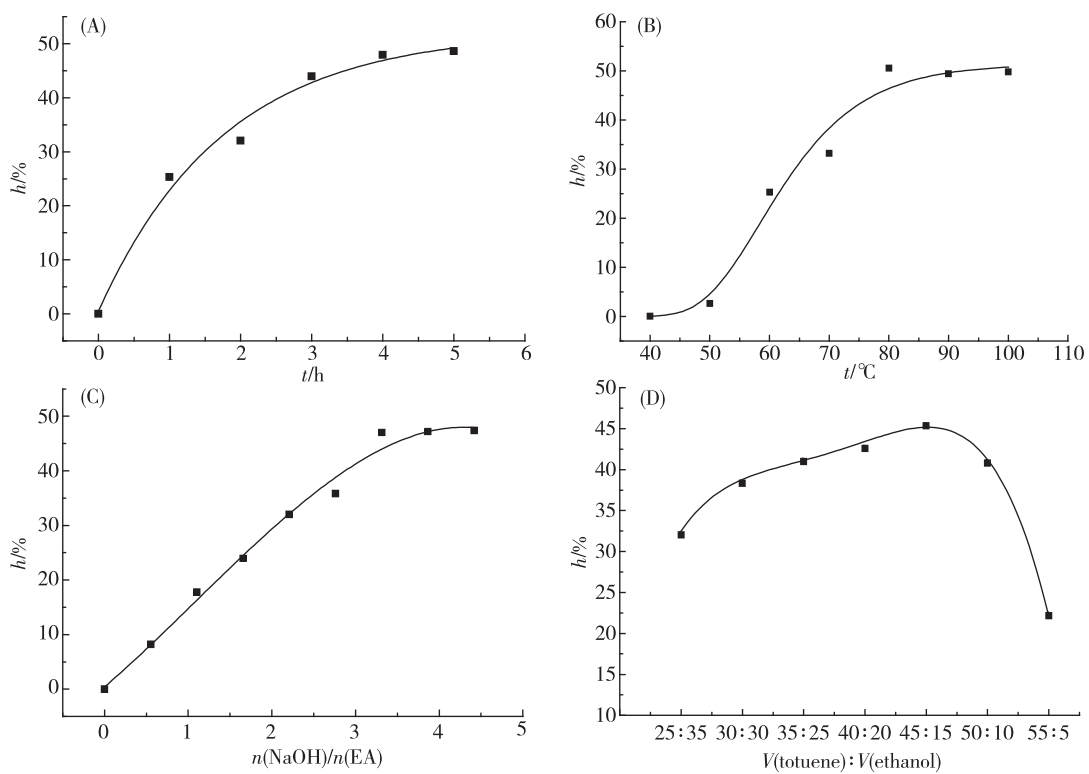


图 4 EEA709 水解度与反应时间(A)、反应温度(B)、NaOH 和 EA 单元摩尔比(C)、甲苯和乙醇体积比(D)的关系曲线
Fig. 4 Curves of the degree of hydrolysis of EEA709 with reaction time(A), reaction temperature(B), the molar ratio of NaOH and EA unit(C), and the relative volumn of toluene and ethanol(D)

表 2 相关树脂的接触角测量结果

Tab. 2 Contact angle measurement results of related resins

树脂	$h/\%$	$w(\text{EA})/\%$	$w(\text{AA})/\%$	接触角/ $^\circ$
LDPE				104.3 ± 2.6
EEA709	0	28.4	0	93.6 ± 1.8
EEA709 水解产物	25.3	21.7	5.3	90.0 ± 2.3
EEA709 水解产物	32.0	19.8	6.7	90.5 ± 1.7
EEA709 水解产物	33.2	19.5	7.0	89.9 ± 1.5
EEA709 水解产物	38.3	18.1	8.1	88.4 ± 0.7
EEA709 水解产物	40.8	17.4	8.6	89.1 ± 2.4
EEA709 水解产物	44.0	16.5	9.3	88.0 ± 2.9
EEA709 水解产物	47.9	15.4	10.2	87.2 ± 1.9
EEA709 水解产物	47.6	15.2	10.3	87.2 ± 2.0
EEA709 水解产物	50.6	14.6	10.8	87.3 ± 1.1
EAA5980I		0	20.5	83.0 ± 2.1

现出高度疏水性质;而 EEA709 与水的接触角则为 93.6°,这是由于 EEA 中存在酯基极性基团,使其亲水性增加;而 EAA5980I 与水的接触角则更小(83.0°),这是由于其分子中存在羧基亲水基团;随着 EEA709

水解度的增大,所得产物 E-EA-AA 三元共聚物中 AA 单元含量增加,即分子中亲水的羧基基团含量增加,接触角减小.

接触角的改变还说明材料的表面张力(表面能)

发生了变化,这又和材料的黏结性能息息相关^[10-11],研究表明,当胶黏剂的表面张力比被黏物的表面张力高时,无法很好地浸润被黏物表面,而且当溶解度参数相差太大,聚合物间微观相容性下降,也难以产生相互扩散作用,这些都将导致胶黏剂的黏结性能下降,容易脱落^[12].羧基极性基团的引入使 EEA709 水解产物成为离子聚合物,易于产生分子间交联,提高了内聚强度,在一定程度上可提高其黏结性能.但如水解度过大,产生的三元共聚物和 PE 材料的溶解度参数相差较大,亦不利于胶黏剂浸润被黏材料 PE 的表面,反而使黏结强度下降.化学改性的目的是在一定程度上提高热熔胶材料内聚力,同时保持其对 PE 的浸润性且不造成和 PE 的溶解度参数相差过大,从而提高对 PE 的黏结性能.因此我们进一步做了黏结剥离测试,以期找出适宜 PE 黏结的水解产物.

2.4 不同水解度的 EEA709 树脂对 PE 的黏结测试

极性单元的含量对于基体树脂作为热熔胶使用时的黏结性能具有显著的影响^[3].表 3 列出了不同 EA 单元含量的 E-EA-AA 三元共聚物的各单元含量情况及其各自对 PE 膜的黏结剥离测试结果.从测试结果可以看出三元共聚物中单元组成对树脂作为 PE 材料用热熔胶的影响:当 EEA709 水解使得产物 E-EA-AA 三元共聚物中 EA 质量分数低于 21.7%时,黏结强度均不高;而当 EEA709 部分水解使得 EA 质量分数在 22.6%~27.7%时,对 PE 的黏结强度相对较高;通过高分子化学反应得到 EA 质量分数为 22.6%,AA 质量分数为 4.6%的 E-EA-AA 三元共聚树脂对 PE 材料的黏结强度最高.

表 3 对 PE 的黏结测试结果
Tab. 3 Results of adhesion test to PE

w(EA)/%	w(AA)/%	h/°	拉力/N
0	20.5		2.658
14.6	10.8	50.6	2.933
16.5	9.3	43.9	3.987
18.1	8.0	38.3	4.028
19.8	6.7	32.0	8.674
21.7	5.3	25.3	9.197
22.6	4.6	22.2	11.739
27.7	0.5	2.6	11.573
28.3	0	0	7.436

3 结 论

- 1) 采用高分子化学反应的方法,在强碱条件下对 EEA709 进行水解,得到具有两亲性质的 E-EA-AA 三元共聚物.根据不同的需要控制反应时间、温度、NaOH 添加量,甲苯和乙醇体积比,能得到不同 EA 及 AA 含量的 E-EA-AA 三元共聚物.
- 2) 通过 NMR 和 FT-IR 测试方法,建立了 EEA 中 EA 含量的标准工作曲线,对工业上测试 EEA 中 EA 含量具有重要应用价值.
- 3) 不同 EA 和 AA 含量的 E-EA-AA 三元共聚物与水的接触角及对 PE 的黏结强度存在较大差异:随着 EA 含量的减少,AA 含量的增加,与水的接触角减小,亲水性提高;当 EA 质量分数为 23%左右,AA 质量分数在 4.6%左右时,对 PE 材料的黏结强度最大.

参考文献:

[1] 张春梅,张易,袁朴春.EEA 热熔胶的研究[J].化学与粘合,2001(2):56-58.

[2] 石军,李建颖.热熔胶黏剂实用手册[M].北京:化学工业出版社,2004:22-25.

[3] 向明,蓝方,陈宁.热熔胶黏剂[M].北京:化学工业出版社,2002:7-11,100-102.

[4] ANDREAS D, DIETER L, ROGER K. Process for the manufacture of copolymers of ethylene and acrylic acid or mixtures of acrylic acid or mixtures of acrylic acid and acrylic acid esters; EP, 0573868A1 [P]. 1993-12-15 [2015-05-23].

[5] 王昶昊,施云海,王以元.乙烯-丙烯酸酯共聚物的合成方法研究进展[J].化学世界,2012(增刊 1):4-5.

[6] LIU K, WEI J F, ZHOU X Y, et al. Construction of amphiphilic segments on polypropylene nonwoven surface and its application in removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) from aqueous solution [J]. Applied Surface Science, 2015, 337: 178-187.

[7] HUA L L, LI Y, WANG Q, et al. Fabrication of amphiphilic hot-melt pressure sensitive adhesives for transdermal drug delivery [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2012, 26(8/9): 1109-1122.

[8] 上海橡胶制品研究所. 胶粘剂 T 剥离强度试验方法挠性材料对挠性材料: GB/T 2791—1995 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.

[9] RAJASEKHAR T, TRINADH M, BABU P V, et al. Oil-water emulsion separation using ultrafiltration membranes based on novel blends of poly(vinylidene fluo-

- ride) and amphiphilic tri-block copolymer containing carboxylic acid functional group[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 481: 82-93.
- [10] 顾继友. 胶接理论与胶接基础[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 65-81.
- [11] 潘慧铭, 黄素娟. 表面、界面的作用与粘接机理(一)[J]. 粘接, 2003, 24(2): 40-45.
- [12] 吴一伟. 聚烯烃材料的粘接与界面化学[J]. 化学与粘合, 1984(2): 16-21, 59.

Hydrolysis Reaction of Ethylene-ethyl Acrylate Copolymer and Characterization of the Hydrolysis Product

XUE Huiyun, ZHENG Jin, LIN Dexun, LIN Caifeng, LU Jia,
YANG Hui, WANG Xiangpeng, ZOU Yousi*
(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In this paper, macromolecule chemical reaction of ethylene-ethyl acrylate copolymer (EEA) was studied. Ethylene-ethyl acrylate copolymers were hydrolyzed in strong alkaline conditions to ethylene-ethyl acrylate-acrylate acid (E-EA-AA) terpolymers, which are amphiphilic. The effects of different reaction temperature, reaction time, molar ratio of sodium hydroxide (NaOH) and ethyl acrylate (EA) unit, the amount of toluene and ethanol on the hydrolysis degree of EEA were studied. And the hydrolysis product was characterized using Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer and nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometer. The FT-IR standard working curve of the composition of EA in EEA was established through FT-IR and NMR measurements, which can be used for quick and quantitative tests. Contact angle with water and the adhesive strength to polyethylene (PE) of the hydrolysis product were measured. The results showed that with the increasing degree of hydrolysis, carboxyl content increased, and contact angle with water decreased, which indicated improved wettability of the resin surface. When the mass fraction of EA and acrylate acid (AA) were around 22.6% and 4.6% respectively, the hydrolysis product had the highest adhesive strength to PE.

Key words: ethylene-ethyl acrylate copolymer (EEA); alkaline; hydrolysis; terpolymer; contact angle