

乙烯-乙烯醇共聚物 (EVOH) 的辐射效应研究

柳美华^{1,2} 邓鹏飏¹ 孙国恩² 张万喜² 孙家珍¹ 董丽松¹

¹ (中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

² (吉林大学材料科学与工程学院 长春 130025)

摘要 用凝胶抽提、凝胶渗透色谱以及傅立叶变换红外光谱等方法研究了两种乙烯-乙烯醇共聚物 (Ethylene-vinyl alcohol copolymers, EVOH) 本体和 E151/甘油体系的室温辐射效应。在氮气保护下, 试样在⁶⁰Co 源中的吸收剂量最高达到 1800kGy。结果显示, EVOH 在室温下是一种十分难交联的聚合物。E151 本体 (乙烯醇摩尔分数 56%) 在吸收剂量达到 800kGy 时出现痕量凝胶, 当吸收剂量增至 1200kGy 时, 体系凝胶含量也只有 5.9%。而 F101 本体 (乙烯醇摩尔分数 68%) 在 1800kGy 才出现痕量凝胶。造成这两种 EVOH 的凝胶化剂量不同的原因是乙烯醇基含量不同。EVOH 在辐照过程会产生共轭双键, 其含量在辐照初期随吸收剂量的增加而增大, 达到最大值后随吸收剂量的增加而减少。双键的存在促使 EVOH 产生了交联。加入增塑剂甘油后, 体系在 800kGy 以前与本体一样无凝胶, 而在 800kGy 之后凝胶含量随着吸收剂量的增大而增大, 且比本体 E151 的凝胶含量值大。

关键词 乙烯-乙烯醇共聚物, 辐射效应, 凝胶渗透色谱, 傅立叶变换红外光谱

中图分类号 O644, O631

乙烯-乙烯醇共聚物 (Ethylene-vinyl alcohol copolymers, EVOH) 与聚二氯乙烯和聚酰胺并称为世界上三大阻隔树脂。其共聚比例通常为 20%—40% 的乙烯, 60%—80% 的乙烯醇, 因此融合了聚乙烯醇的阻气性和聚乙烯的可加工性的特点。20 世纪 50 年代, 美国杜邦公司首次通过共聚、醇解反应得到了 EVOH。1972 年, 可乐丽公司则最早实现了 EVOH 树脂的工业化生产。EVOH 树脂具有出色的阻气性, 是聚乙烯的 1 万倍; EVOH 具有优良的耐油和耐有机溶剂性, 这使得 EVOH 还可用来包装油类食品、农用化学品及有机溶剂等; EVOH 的抗静电性能, 又可作为电子产品包装等; 同时它也能够再生, 不含氯和二噁英, 是绿色环保产品。目前, 全世界 EVOH 的需求量正以每年约 10% 的速度增长, 是现在增长最快的功能性树脂之一。

从文献[1]—[3]看, 关于 EVOH 辐射效应的研究集中在多层共挤薄膜辐解产物分析上, 而对其本体辐射效应还几乎没有开展。从结构上看, 构成 EVOH 的两种链段 (乙烯基链段和乙烯醇基链段), 在常温下的辐照效应完全相反, 其中, 乙烯醇基链

段是辐射裂解型 (干态聚乙烯醇在常温下辐射裂解), 而乙烯基链段是辐射交联型。所以由于两种辐射效应的竞争, 不同结构的 EVOH 表现出的辐射效应必然不同。因此, 研究不同乙烯基含量的 EVOH 的辐射效应, 不仅有利于从理论上理解包含两性结构聚合物的辐射效应, 而且对于通过辐射交联改性提高 EVOH 性能也有十分重要的作用。本工作的研究目的即通过各种条件的变换, 考察室温下 EVOH 的辐照效应及其规律。

1 实验材料和方法

1.1 材料

日本可乐丽公司的 E151 型树脂 (乙烯醇摩尔分数 56%) 及 F101 型树脂 (乙烯醇摩尔分数 68%)。北京化工厂的甘油 (化学纯)、二甲基甲酰胺 (Dimethyl formamide, DMF)、二甲基乙酰胺 (Dimethyl acetamide, DMAc), 所有样品均是直接使用没有再次纯化。

长春市科技基金 (05GG57) 资助

第一作者: 柳美华, 女, 1982 年 9 月出生, 2004 年毕业于吉林大学, 高分子专业, 现为吉林大学材料学院与长春应用化学研究所联合培养硕士生, 材料学专业

通讯联系人: 孙家珍

收稿日期: 初稿 2006-06-29, 修回 2006-09-28

1.2 试样的制备及凝胶含量测定

用 Xss-300 转矩流变仪（上海科创橡塑机械设备有限公司）200℃按重量：体积比方式制备 EVOH E151/甘油共混体系，共混时间 5min。然后使用 25 吨平板硫化机在 150—210℃之间压制不同比例共混样品，压制好的样品放入充加氮气的密封塑料袋中，放入 $2.8\times10^{15}\text{Bq }^{60}\text{Co}$ 源中辐照。

将辐照后的试样剪成小于 1mm 的碎块，先用滤纸包覆后，然后用镍网包覆置于索氏抽提器中，用 DMAc 回流抽提 48h，其中在抽提 24h 后更换一次溶剂。抽提后的试样用乙醇洗净后，置与 100℃真空烘箱中烘干 24h。

计算凝胶含量公式为：

$$\text{凝胶含量}(\%) = W_2 / W_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中， W_1 为抽提前试样重量； W_2 为抽提后试样重量。

1.3 凝胶渗透色谱（Gel permeation chromatography, GPC）

以 DMF 为溶剂，配制浓度为 0.3%的 EVOH 溶液，利用美国 WATERS 公司 410 型凝胶渗透色谱仪，采用 WAT044 220 HT6E 柱，在柱温 35℃流速为 1mL/min 条件下，对各试样进行测试。样品每次加入量为 20μL。

1.4 傅立叶变换红外光谱（Gel permeation chromatography, FTIR）

辐照后的试样经液氮冷冻碾碎成粉末后，与 KBr 混合压制成薄片，用透射模式测定样品的红外谱。仪器工作条件为：分辨率 4cm^{-1} 。扫描次数 32 次，扫描范围：4000—400 cm^{-1} 。

2 结果和讨论

2.1 本体 EVOH 辐射效应

从分子结构上看，EVOH 既包含可辐射交联的

乙烯基链段（E）又包含辐射裂解的乙烯醇基链段（V）。因此，从理论上说，当 V 含量超过 50%时，干态 EVOH 本体材料的辐射效应以裂解为主，这一结论得到了 GPC 结果的证实（见表 1 和表 2）。表 1 和表 2 分别是本体 E151 和 F101 经不同吸收剂量辐照后的 GPC 测试结果，可看出随吸收剂量的增加，两种结构的 EVOH 的分子量均下降。当吸收剂量达到 600kGy 时 E151 本体的重均分子量降低了 27%，而 F101 下降了 38.5%。这表明当 EVOH 分子链中乙烯醇基摩尔分数大于 56%且吸收剂量小于 600kGy 时，EVOH 以辐射降解为主，且降解程度随乙烯醇含量的增加而增加。但与纯乙烯醇相比（100kGy 时即降低 25%）^[4]，E151 与 F101 的分子量降低速度都要低的多，这明显是由于 EVOH 分子链中含有辐射交联的乙烯基链段产生的。特别是当吸收剂量继续增加时，辐射交联链节的存在对 EVOH 辐射效应的影响就会更加明显，凝胶测试的结果表明 EVOH 已初步具有了交联趋势（见表 3）。

Table 1 Changes in molecular weight (M_n and M_w) and molecular weight distribution (n) of E151 after irradiation of different doses

Dose/kGy	0	100	200	400	600
$M_n \times 10^{-5}$	1.14	1.12	1.07	0.96	0.85
$M_w \times 10^{-5}$	1.97	1.94	1.80	1.60	1.43
n	1.74	1.73	1.68	1.67	1.67

Table 2 Changes in molecular weight (M_n and M_w) and molecular weight distribution (n) of F101 after irradiation of different doses

Dose/kGy	0	100	200	400	600
$M_n \times 10^{-5}$	1.17	1.09	1.07	1.06	0.86
$M_w \times 10^{-5}$	1.87	1.75	1.66	1.56	1.15
n	1.60	1.61	1.56	1.47	1.34

Table 3 Changes in gel content of E151 and F101 at different doses

Dose / kGy	0	100	200	600	800	1200	1800
E151	0	0	0	0	Trace gel	5.9%	-
F101	0	0	0	0	0	0	Trace gel

由表 3 可以看出，当吸收剂量小于 800kGy 时，本体 E151 没有凝胶；当吸收剂量为 800kGy 时，体

系有痕量凝胶存在，此后随吸收剂量的增加凝胶含量值增加。而对 F101 而言，在 1800kGy 时才出现

痕量凝胶。E151 和 F101 凝胶化剂量的不同是由于两者的乙烯醇基含量不同造成的。

以上结果表明, 辐射响应行为不同的分子链节在辐照过程中保持了原有的响应特性, 当交联链节含量增加时, 共聚物的辐射交联趋势增加; 而当裂解链节含量增加时, 共聚物的辐射裂解趋势增加。两种链节并存于共聚物中相互竞争, 使得在辐照时可交联链节的辐射交联行为因裂解链节的存在而受到阻碍, 反之亦然。因此, 从宏观上看, 无论是 E151 还是 F101 都表现出“某种”耐辐照特性, 是一种难以辐照交联的高分子材料。

2.2 本体 EVOH 辐射过程中分子结构的变化

文献[5]的研究结果表明, 聚乙烯醇 (Polyvinyl alcohol, PVA) 在辐射过程中会由于脱水反应而产生共轭双键 $-(CH=CH)_n-C=O-$, 这样一种结构在 E151 和 F101 辐照过程中也同样出现了, 典型的 FTIR 谱见图 1 和图 2。图 1 和图 2 清楚表明除了在 1701cm^{-1} 处出现了羰基共轭新峰外, E151 和 F101 的 FTIR 谱峰位置在辐照前后基本相同。我们利用 1701cm^{-1} 处的峰吸收强度与 3406cm^{-1} 处的羟基峰吸收强度的比值来衡量双键含量在辐照过程中的变化, 结果见图 3。

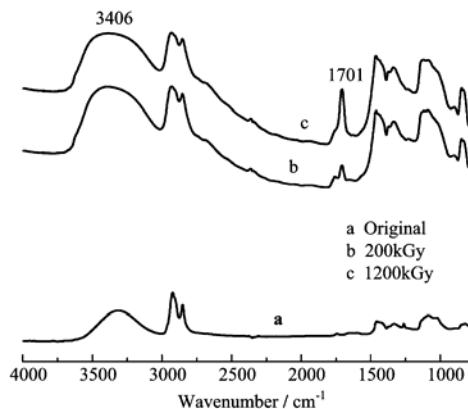


Fig.1 Absorption spectra of E151 at different absorbed doses

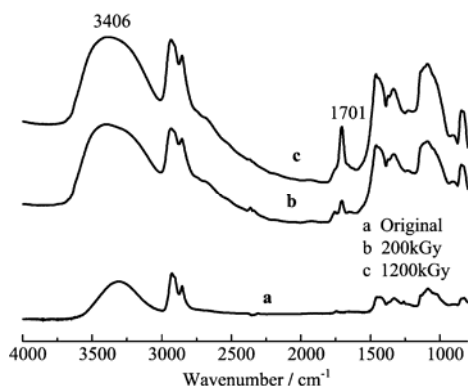


Fig.2 Absorption spectra of F101 at different absorbed doses

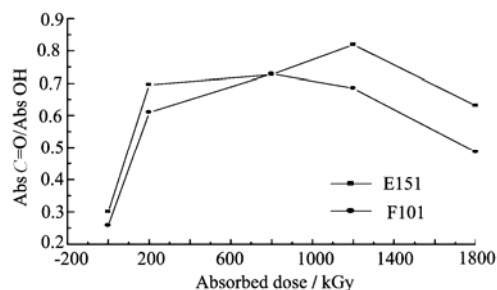


Fig.3 The ratio of C=O/OH of E151 and F101 at different absorbed dose

从图 3 可以看出, E151 和 F101 的双键含量在辐照过程中的变化具有相似性, 即均是在辐照初期随吸收剂量的增加而增大, 在达到最大值后随剂量的增加而降低。这说明这两种 EVOH 在大剂量辐照时, 双键的生成速率小于消耗速率。综合凝胶含量的变化, 我们认为图 3 变化规律是由于辐照初期 VVV 链节的大量存在使得共轭 C 容易生成, 因此 $\text{Abs C=O}/\text{Abs OH}$ 比值上升。而当吸收剂量达到一定值后, 一方面由于 C=O 的生成量减少, 另一方面由于大量共轭 C 的生成, 使得辐射交联的几率大幅增加, 从而表现出 $\text{Abs C=O}/\text{Abs OH}$ 比值下降。可能正是由于 EVOH 在辐照过程中可以产生这种共轭双键, 使得即使乙烯醇基含量达到了 68% 时, EVOH 仍可产生凝胶 (见表 3)。

2.3 增塑剂甘油对 EVOH 室温辐照效应的影响

在某些情况下, 辐射裂解型高分子材料通过外加增塑剂可以转变成辐射交联型材料 (如 PVA), 一般认为这是由于增塑剂的添加使得分子链的运动能力增大, 从而提高了自由基的复合机率的结果。Milosavljevic^[6]等发现, 当 EVOH 中含有 10% 的水时, 交联效率会被大大提高, 400kGy 时, 凝胶含量从本体的 0 增至 50% 左右, 但是水的存在却会使 EVOH 的氧气阻隔性大大降低, 这对于 EVOH 的实际使用是很不利的。因此, 我们选用了另一种在增塑剂-甘油来研究增塑剂对 EVOH 辐射效应的影响。

表 4 是不同甘油含量 E151 体系在不同吸收剂量下的凝胶含量。由表 4 可看出, 加入增塑剂甘油后, 体系在 800kGy 以前与本体一样无凝胶, 而在 800kGy 之后凝胶含量随着吸收剂量的增大而增大。在同一剂量下体系的凝胶含量比本体 E151 高, 且随着甘油含量的增大而增大。当甘油含量为 30%、吸收剂量为 1200kGy 时, 体系凝胶含量达到最大为 26.7%, 这说明甘油有促进 EVOH 辐射交联的作用。但是与水相比, 甘油并不能同样有效提高 E151 的

交联效率,这可能是由于甘油的分子更大,从而不能有效地破坏 EVOH 分子间的氢键造成的。

Table 4 Gel content of EVOH with different percentage (w/v) of glycerin at different doses (%)

Glycerin content/kgGy	0	3	10	20	30
0	0	0	0	0	0
150	0	0	0	0	0
400	0	0	0	0	0
600	0	0	0	0	0
800	1.4	3.1	3.2	3.6	3.0
1200	5.9	7.6	19.2	12.3	26.7

3 结论

(1) 由于 EVOH 分子链中两种链段辐射效应的竞争,当可交联链节含量越大时,交联几率越高;反之当裂解链节含量越大时,裂解几率越大。当乙烯醇基含量大于 56mol% 时,EVOH 表现出“某种”耐辐照特性,是一种难以辐照交联的高分子材料。

(2)EVOH 辐照过程中会产生 $-(CH=CH)_n-C=O$ -共轭双键,其含量在辐照初期随辐射剂量的增加而

增大,在达到最大值后随剂量的增加而降低。可能正是由于这种双键的存在使得即使乙烯醇基含量达到 68mol%时,EVOH 仍可产生凝胶。

(3) 加入增塑剂甘油可以促进 EVOH 的辐射交联,但是由于甘油的分子更大,不能有效的破坏 EVOH 分子间的氢键,从而不能像水一样有效的提高 EVOH 的交联效率。

致谢 非常感谢日本可乐丽公司上海办事处周斌先生为本研究提供了试验样品。

参考文献

- 1 Riganakos K A, Koller W D, Ehlermann D A E, *et al.* Radiat Phys Chem, 1999, **54**(5): 527-540
- 2 Hama Y, Hirade T. Radiat Phys Chem, 1991, **37**(1): 59-64
- 3 Muramatsu M, Okura M, Kuboyama K, *et al.* Radiat Phys Chem, 2003, **68**(3-4): 561-564
- 4 Bray J C, Merrill E W. J Appl Sci, 1973, **17**(12): 3779-3794
- 5 Wenwei Zhao, Yukio Yamamoto, Shu Seki, *et al.* Chemistry Letters, 1997, (2): 183-184
- 6 Milosavljevic B H, Thomas J K. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, **208**: 185-190

Radiation effect of ethylene/vinyl alcohol copolymer

LIU Meihua^{1,2} DENG Pengyang¹ SUN Guoen² ZHANG Wanxi²
SUN Jiazhen¹ DONG Lisong¹

¹(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy, Changchun 130022)

²(Department of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025)

ABSTRACT The radiation effect of ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH), EVOH/glycerin blend was studied by solvent extraction, gel permeation chromatography (GPC) and Fourier transform infrared spectrum (FTIR) methods. Samples were irradiated up to 1800kGy at room temperature under N₂. The results show that degradation is the main reaction in pure EVOH. Trace gel content could be found in E151 irradiated to at least 800kGy, and only 5.9% gel content was found in the sample irradiated to 1200kGy. While trace gel content could be found in F101 irradiated to at least 1800kGy. The different gelation doses of E151 and F101 are due to different contents of vinyl alcohol units. Unsaturation structure can be found in the irradiated EVOH. The content increased at first, and then decreased, with the dose. The existence of double bond enhances the radiation efficiency of EVOH. For EVOH/glycerin blend, the gel content was than that of pure EVOH when the absorbed dose exceeds 800kGy, and the gel content increased with the absorbed dose. But it cannot enhance radiation efficiency of EVOH as water.

KEYWORDS Ethylene-vinyl alcohol copolymer, Radiation effect, Gel permeation chromatography (GPC), Fourier transform infrared spectrum (FTIR)

CLC O644, O631