



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

聚烯烃功能化及改性

Functionalization and Modification of Polyolefins

—— 科学与技术

Science and Technology

胡友良 乔金梁 吕立新 主编



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

聚烯烃功能化及改性 ——科学与技术

胡友良 乔金梁 吕立新 主编



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

聚烯烃功能化及改性——科学与技术/胡友良, 乔金梁,
吕立新主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 12
ISBN 7-5025-8094-8

I. 聚… II. ①胡…②乔…③吕… III. 聚烯烃-
化工产品-技术 IV. TQ325.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 154903 号

聚烯烃功能化及改性

——科学与技术

胡友良 乔金梁 吕立新 主编

责任编辑: 白艳云 杜春阳

文字编辑: 王 琪

责任校对: 陈 静

封面设计: 潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 33¼ 字数 856 千字

2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8094-8

定 价: 80.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

聚烯烃具有性能价格比高、力学性能好和热性能稳定等优点，广泛应用于工农业、医疗卫生和日常生活等各个领域，是最量大面广的高分子材料。但是，由于聚烯烃结构中缺乏功能基团，限制了其最终的应用范围。如何改进聚烯烃的性能，提高其与其他材料的相容性和黏合力，长期以来一直是科学家为之努力的研究方向之一。

早期的聚烯烃改性工作是在已合成的聚烯烃树脂基础上进行的，通过化学和物理方法在树脂上引入功能基团，实现聚烯烃的改性，即所谓的后功能化改性。近年来，人们开始利用新型的烯烃聚合催化剂，通过烯烃与极性单体直接共聚合或形成“反应性聚烯烃中间体”的方法，在烯烃聚合过程中实现聚烯烃的改性，即所谓的前功能化改性。本书写作的目的就是汇总这两类聚烯烃功能化改性的各种方法，从反应原理、方法实施和应用举例三个层次来论述各种方法的特点，以适应科研、教学和生产企业等各类人员的不同需求。

本书的主编和主要作者多年来承担了聚烯烃研究开发领域的多项国家科学研究和技术攻关项目，因此本书的编著可视作是他们研究开发工作的延伸。本书论及的内容除了来自他们掌握的国内外大量文献之外，很多是作者自己的研究成果和心得体会。本书既汇集了新型催化剂催化烯烃共聚合和功能化反应的最新研究成果，又列举了用化学、物理方法实施聚烯烃改性的多种成功范例，真正做到了理论与实践相结合。我们希望本书的出版对科学技术的创新及国民经济的发展都有促进作用。

本书的内容涉及广泛，包括高分子化学、物理及加工等多个方面，由胡友良、乔金梁、吕立新三位负责主编，并邀请了国内外这个领域中的多位专家，组成了一个编写小组。参加编写的人员（顺序按完成章节的先后）如下：胡友良（第1章），李悦生（第2章），董金勇（第3章、第4章），殷敬华、姚占海（第5章），高建明（第6章），施德安、殷敬华（第7章），魏京华、吕立新（第8章），金滢（第9章），阳明书（第10章），张晓红、乔金梁（第11章），张师军（第12章），唐赛珍、陶欣、魏京华（第13章），何继敏（第14章）。

为了保持本书在风格上的一致，由写作小组多次讨论编写提纲，并在初稿完成后，由主编统稿并多次校阅后才定稿。尽管如此，由于我们的水平和能力有限，书中的疏漏和不妥之处仍然难免，欢迎读者批评指正，以便此书有机会再版时可以进一步修订。

胡友良

2005年2月于北京

目 录

第1章 绪论	1	3.1.2 含硼烷的烯烃单体的设计与合成	32
1.1 烯烃聚合催化剂	1	3.1.3 含硼烷单体的聚合性质	32
1.2 聚烯烃的前功能化改性	2	3.1.4 烯烃与含硼烷单体的共聚合	34
1.2.1 直接共聚合方法	2	3.1.5 含硼烷基团的聚烯烃和间规聚苯 乙烯的功能化改性	38
1.2.2 反应性基团功能化方法	3	3.2 烯烃与对甲基苯乙烯的共聚合	42
1.2.3 聚烯烃嵌段共聚物	3	3.2.1 烯烃与对甲基苯乙烯的共聚合	43
1.3 聚烯烃的后功能化改性	4	3.2.2 含对甲基苯乙烯单元的聚烯烃的 功能化改性	49
1.3.1 聚烯烃的反应性挤出接枝	4	3.3 烯烃与双烯烃的共聚合	50
1.3.2 聚烯烃的支化与交联	5	3.3.1 双烯烃单体	50
1.3.3 聚烯烃的共混和增韧	5	3.3.2 烯烃与双烯烃的共聚合及功能化 改性	51
1.3.4 聚烯烃的填充及增强	6	3.4 烯烃与含其他反应性基团单体的共聚 合及功能化改性	54
1.3.5 改性助剂和环境友好技术	6	3.5 烯烃与含反应性基团单体的共聚合 及功能化改性的发展前景	54
1.4 国内外聚烯烃改性研究开发工作的最新 进展	6	参考文献	55
参考文献	7	第4章 烯烃接枝和嵌段共聚合	57
第2章 烯烃与极性单体的共聚合	9	4.1 接枝共聚合	57
2.1 自由基共聚	9	4.1.1 活性接枝共聚合	58
2.2 茂金属催化烯烃与极性单体的共聚合	11	4.1.2 大分子单体共聚合反应	61
2.2.1 阳离子型茂金属催化乙烯与 (甲基)丙烯酸酯的共聚合	11	4.1.3 大分子偶联反应	61
2.2.2 阳离子型茂金属催化烯烃与位阻 胺功能化 α -烯烃的共聚合	13	4.2 嵌段共聚合	61
2.2.3 大位阻型茂金属催化乙烯与 α -烯 烃- ω -醇等功能单体的共聚合	16	4.2.1 烯烃配位活性聚合	61
2.3 后过渡金属催化乙烯与极性单体的共 聚合	19	4.2.2 从烯烃配位聚合向活性阴离子 聚合或活性自由基聚合的转化	62
2.3.1 阳离子镍、钯催化剂催化乙烯与 极性单体的共聚合	20	4.3 烯烃接枝与嵌段共聚合的研究展望	67
2.3.2 中性镍催化乙烯与极性单体的共 聚合	24	参考文献	68
2.4 稀土催化剂催化烯烃与极性单体的共 聚合	26	第5章 聚烯烃材料的反应挤出 接枝改性	70
2.5 结论与展望	28	5.1 原理和反应机理	70
参考文献	28	5.2 催化体系和引发剂	72
第3章 烯烃与含反应性基团单体的 配位共聚合	31	5.2.1 有机过氧化物	72
3.1 烯烃与含硼烷单体的共聚合	31	5.2.2 大分子自由基	72
3.1.1 硼烷作为反应性基团的理论探讨 与实验验证	31	5.2.3 Lewis 酸	74
		5.2.4 其他	75
		5.3 反应挤出接枝单体	75
		5.3.1 乙烯基硅烷	75

5.3.2 马来酸酐及其类似物	76	6.4.2 聚丙烯的交联	133
5.3.3 丙烯酸及其酯类衍生物	76	参考文献	140
5.3.4 苯乙烯及其类似物	77	第7章 聚烯烃共混改性	142
5.3.5 其他	77	7.1 理论基础	142
5.4 反应挤出接枝设备	78	7.1.1 聚合物共混物的制备原理	142
5.4.1 密炼机	78	7.1.2 聚合物共混体系的相容性及其 增容作用	143
5.4.2 单螺杆挤出机	79	7.1.3 聚合物共混物制备方法	147
5.4.3 双螺杆挤出机	81	7.2 反应共混法制备含聚烯烃的共混物	147
5.4.4 挤出机的长径比和自由体积	84	7.2.1 反应共混设备	148
5.4.5 反应挤出过程的传热和传质	86	7.2.2 反应共混过程中的化学反应	148
5.5 影响反应挤出过程的因素	87	7.2.3 反应型聚烯烃的制备——聚烯 烃的功能化	149
5.5.1 温度	87	7.3 反应共混体系的相界面及其对体系 形态结构的影响	149
5.5.2 物料黏度	88	7.3.1 非反应增容共混体系的界面 行为及增容机理	149
5.5.3 反应体系非均匀性	88	7.3.2 反应增容共混体系中的界面 反应动力学	151
5.5.4 物料停留时间	89	7.3.3 界面反应程度与聚合物体系 形态之间的关系	155
5.6 几类通用聚合物的反应挤出接枝改性	90	7.3.4 共混体系的相界面表征	159
5.6.1 聚乙烯的反应挤出接枝改性	90	7.4 反应器共混	161
5.6.2 聚丙烯的反应挤出接枝改性	91	7.5 重要的含聚烯烃的反应共混体系	164
5.6.3 含苯乙烯的聚合物的接枝改性	94	7.5.1 含 PE 的聚合物共混物	164
5.6.4 其他	95	7.5.2 含 PP 的聚合物共混物	165
5.7 反应挤出接枝改性技术的发展前景	96	7.6 反应共混技术的发展前景	166
参考文献	96	参考文献	167
第6章 聚烯烃支化和交联改性	101	第8章 聚烯烃增韧改性	173
6.1 聚烯烃的支化	101	8.1 聚烯烃的共混增韧技术	173
6.1.1 长支链结构的类型	101	8.1.1 塑料增韧 PP 体系	173
6.1.2 支化实施方法	102	8.1.2 橡胶或热塑性弹性体增韧	175
6.1.3 长支链的引入对聚烯烃流变 性能的影响	103	8.1.3 PP/弹性体/塑料三元共混体系	183
6.1.4 长支链的表征	104	8.1.4 无机刚性粒子增韧 PP	185
6.2 聚烯烃的交联	106	8.1.5 PP/弹性体/无机粒子三元复合 体系	186
6.2.1 交联反应定义及交联实施方法	106	8.1.6 成核剂的影响	187
6.2.2 聚合物辐射化学的几个基本概念	107	8.2 聚烯烃增韧机理	188
6.2.3 Charlesby 方程	108	8.2.1 高分子材料增韧的一般概念	188
6.2.4 辐射交联的影响因素	109	8.2.2 高分子材料增韧机理的发展	189
6.2.5 交联对聚烯烃性能的影响	111	8.2.3 近十年来聚烯烃增韧机理研究 进展	193
6.2.6 聚烯烃交联的表征	111	8.3 抗冲击聚丙烯(反应器共混型 增韧聚丙烯)	199
6.3 聚乙烯的交联	112	8.3.1 工业生产方法	200
6.3.1 过氧化物交联	113		
6.3.2 硅烷交联	114		
6.3.3 辐射交联	119		
6.3.4 紫外线交联	125		
6.3.5 其他交联方法	125		
6.3.6 结束语	126		
6.4 聚丙烯的支化与交联	126		
6.4.1 聚丙烯的支化	126		

8.3.2 树脂表征、结构和性能	201	参考文献	269
8.3.3 Basell公司的 Catalloy 和 Spherizone 工艺和产品	204	第 11 章 聚烯烃热塑性弹性体	271
参考文献	207	11.1 聚烯烃热塑性弹性体的制备	271
第 9 章 聚烯烃填充及增强改性	211	11.1.1 机械共混方法	272
9.1 填充改性	211	11.1.2 动态硫化方法	273
9.1.1 填充材料的分类及其品种	212	11.1.3 废胶回收料	277
9.1.2 填充材料的处理技术	219	11.1.4 超细全硫化粉末橡胶和聚 烯烃共混方法	279
9.1.3 填充聚烯烃的改性技术	226	11.2 影响热塑性弹性体性能的主要因素	282
9.1.4 填充聚烯烃复合材料应用领域	229	11.2.1 聚烯烃塑料连续相特征的影响	282
9.1.5 填充聚烯烃复合材料最新进展及 发展趋势	230	11.2.2 橡塑并用比例	283
9.2 增强改性	234	11.2.3 橡胶相的交联程度	284
9.2.1 增强材料分类及其品种	234	11.2.4 橡胶相的粒径	285
9.2.2 增强材料处理技术	239	11.2.5 不同硫化体系对热塑性弹性 体力学性能的影响	285
9.2.3 增强聚烯烃改性技术	241	11.2.6 软化剂(增塑剂)的使用	287
9.2.4 增强聚烯烃复合材料应用领域	242	11.2.7 填料的影响	287
参考文献	243	11.2.8 相容性	288
第 10 章 聚烯烃/层状硅酸盐纳米 复合材料	245	11.2.9 TPV 的流变性能及其加工	289
10.1 层状硅酸盐的化学结构和特征	246	11.3 聚烯烃热塑性弹性体的种类	291
10.2 聚烯烃/层状硅酸盐纳米复合材 料的制备	249	11.3.1 聚丙烯全硫化热塑性弹性体	291
10.2.1 聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合 材料的理论研究	249	11.3.2 聚乙烯全硫化热塑性弹性体	299
10.2.2 聚合物溶液插层	250	11.4 聚烯烃热塑性弹性体的应用	301
10.2.3 单体原位聚合	251	11.4.1 汽车	302
10.2.4 熔融插层复合	252	11.4.2 建筑	302
10.3 聚烯烃/黏土纳米复合材料的微观 结构与表征手段	255	11.4.3 电子产品	303
10.3.1 聚烯烃/黏土纳米复合材料的 表征手段	255	11.4.4 把手	303
10.3.2 聚烯烃/黏土纳米复合材料的 微观结构	257	11.4.5 医疗卫生领域	303
10.4 聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料 的性能	258	11.5 共混型聚烯烃热塑性弹性体的 进展和发展趋势	304
10.4.1 力学性能	258	11.5.1 技术进展	304
10.4.2 流变学特性	260	11.5.2 产品动向	305
10.4.3 阻隔性能	261	11.6 采用聚合合成方法制备的聚烯烃 热塑性弹性体	306
10.4.4 聚烯烃/层状硅酸盐纳米复合 材料的阻燃特性及环境稳定性	263	11.6.1 聚烯烃弹性体	306
10.4.5 聚烯烃/层状硅酸盐纳米复合 材料的其他特性	267	11.6.2 用聚合方法制备聚烯烃热塑性 弹性体最近进展	316
10.5 聚烯烃/层状硅酸盐纳米复合材料 的应用展望	267	参考文献	331
		第 12 章 聚烯烃助剂改性	335
		12.1 抗氧剂	335
		12.1.1 抗氧剂的作用机理	336
		12.1.2 抗氧剂的分类及作用	336
		12.1.3 选择抗氧剂的要求	341
		12.1.4 聚烯烃热氧化性能的测试	342
		12.2 光稳定剂	343

12.2.1	光老化及其成因	343	13.2.3	聚烯烃的无机粉体材料填充 改性	399
12.2.2	光稳定剂的分类及作用机理	345	13.2.4	添加适当助剂进行改性后在光、 热、化学等作用下的降解	401
12.2.3	聚烯烃常用的光稳定剂及应 用实例	347	13.2.5	聚烯烃塑料废弃物回收再生 利用中的改性问题	415
12.3	成核剂	351	13.3	聚烯烃塑料生物降解性及评价方法	420
12.3.1	成核剂的作用原理	351	13.3.1	聚烯烃塑料的生物降解性	420
12.3.2	成核剂分类	352	13.3.2	聚烯烃降解性能的试验评价 方法和相关标准	422
12.3.3	成核剂的成核作用表征	353	13.4	改性聚烯烃降解塑料在保护环境及 实施可持续发展战略中的作用	426
12.3.4	成核剂在聚丙烯中的应用	355	13.4.1	保护环境及可持续发展已成为 21世纪关注焦点和紧迫任务	426
12.4	阻燃剂	356	13.4.2	改性聚烯烃降解塑料在保护 环境及实施可持续发展战略 中的作用	427
12.4.1	阻燃剂的作用机理	356	参考文献		429
12.4.2	阻燃剂的分类及典型品种	358	第14章 聚烯烃改性的配混设备		433
12.4.3	阻燃剂的应用	362	14.1	高分子混合与混炼原理	433
12.5	抗静电剂	364	14.1.1	混合与混炼的概念	433
12.5.1	抗静电剂的作用机理	365	14.1.2	混合中的扩散作用	434
12.5.2	抗静电剂的分类及典型品种	366	14.1.3	混炼过程的基本要素	435
12.5.3	抗静电剂的应用	372	14.1.4	非分散混合与分散混合过程	437
12.6	抗菌剂	375	14.2	预混合设备	442
12.6.1	抗菌剂的作用机理	375	14.2.1	Z形捏合机	442
12.6.2	抗菌剂的分类及典型品种	376	14.2.2	高速混合机	442
12.6.3	抗菌剂在塑料中的应用	378	14.3	间歇式混炼设备	444
12.7	其他助剂	379	14.3.1	开炼机	444
12.7.1	金属钝化剂	379	14.3.2	密炼机	445
12.7.2	润滑剂	381	14.4	连续混炼设备	446
12.7.3	脱模剂	383	14.4.1	单螺杆挤出机	446
12.7.4	开口剂	384	14.4.2	双螺杆挤出机	448
12.7.5	发泡剂	386	14.4.3	三螺杆挤出机	467
参考文献		387	14.4.4	行星螺杆挤出机	470
第13章 环境友好的聚烯烃改性 技术		389	14.4.5	往复式单螺杆混炼挤出机	476
13.1	塑料废弃物与环境保护(塑料与 环境)	389	14.4.6	双转子连续混炼机	487
13.1.1	世界各国城市固体废弃物现状	389	14.4.7	盘式混炼挤出机	495
13.1.2	塑料发展面临环境问题的挑战	390	14.4.8	电磁动态混炼挤出机	503
13.1.3	聚烯烃塑料废弃物引发的环境 问题	390	14.5	混炼设备结构及工艺对改性产品 性能的影响	509
13.1.4	“环境协调塑料”术语定义和 评价方法	391	14.5.1	设备结构对产品性能的影响	509
13.2	以环境保护为目的对聚烯烃进行 改性的措施和途径	392	14.5.2	混炼工艺对产品性能的影响	515
13.2.1	聚烯烃与淀粉等天然可降解的 高分子化合物进行共混	393	参考文献		520
13.2.2	聚烯烃与完全可生物降解塑料 进行共混	396			

第 1 章 绪 论

1.1 烯烃聚合催化剂

聚烯烃材料,包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚 1-丁烯、聚 4-甲基-1-戊烯、二元乙丙橡胶(EPR)、二烯型三元乙丙橡胶(EPDM)等,具有性能价格比高,力学性能好,热性能稳定,结晶性调变范围大、加工性能优良、安全稳定性好、可循环再利用等特点,广泛应用于工农业、医疗卫生、科学研究、军事和日常生活等各个领域^[1]。2003 年全世界聚烯烃的产量已超过 1 亿吨,其中聚乙烯的产量达到 6700 万吨,聚丙烯的产量达到 4300 万吨^[2]。用来生产聚烯烃材料的单体价格低廉,使用的催化剂活性非常高,使得聚烯烃成为低成本、高性能聚合物。大部分聚烯烃材料可以通过挤出、注模、压模、注射吹塑等方法,加工成不同形状和尺寸的膜、板、管和纤维等制品。

聚烯烃工业起源于 20 世纪 30 年代初,在高温高压反应条件下进行自由基聚合,制备低密度聚乙烯(LDPE)。由该方法生产的聚乙烯支链长短不均匀,影响聚合物的链折叠,所以密度相对较低,结晶度和熔点较低^[3]。半个多世纪以来,聚烯烃工业的迅速发展得益于 Ziegler 和 Natta 两位伟大的科学家发现了烯烃聚合催化剂。20 世纪 50 年代初期,德国 Max Plank 研究所的 Karl Ziegler 教授^[4]发现过渡金属催化剂,开辟了聚烯烃工业的新纪元。1953 年, Ziegler 首次使用二乙酰丙酮基锆/ AlEt_3 作为催化剂进行乙烯聚合,制备了高分子量的线型聚乙烯,随后改良为 $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_3$ 催化体系。此类过渡金属配位聚合在常温低压条件下进行,生成的聚乙烯产品为线型分子结构,支化度很低,具有密度高、结晶度高、熔点高等特性^[5]。1954 年, Montecatini 公司的顾问 Giulio Natta 教授基于 Ziegler 聚合的基础上提出了烯烃立体定向聚合,制备了全同或间同立构规整聚合物^[6]。自 Ziegler 和 Natta 教授的发现以后,美国、英国、日本、意大利和德国许多研究机构纷纷效仿,进行了大量的学术研究和工业生产探索,促进了 Ziegler-Natta 催化剂的发展,并实现了工业化生产^[7]。20 世纪 70 年代末, Kaminsky 和 Sinn^[8,9]发现了以茂金属/甲基铝氧烷(MAO)为主的新型烯烃聚合催化剂,制备出具有高分子量的聚烯烃。这种催化剂与传统的 Ziegler-Natta 催化剂相比具有更高的活性,并且为单活性中心均相催化剂,可以制备结构可控的新型聚合物,也有助于研究聚合机理。

单活性中心催化剂在 20 世纪 90 年代已经发展到后过渡金属领域,形成后过渡金属催化剂,其特点是主催化剂易于合成,性能稳定、价格便宜。后过渡金属催化剂除了催化活性高,助催化剂甲基铝氧烷的用量少,聚合物的分子量和支化度可以调控等特点外,其最大的优点是催化剂亲氧性弱,可以实现烯烃与极性单体的共聚,直接生产出性能优异的功能化聚烯烃材料^[10]。1998 年 Brookhart^[11]和 Gibson^[12]分别报道了铁、钴的多胺类化合物在甲基铝氧烷(MAO)存在下具有催化烯烃聚合的能力,这是烯烃聚合催化剂发展历史上的一个新的里程碑。

近年来,随着单活性中心茂金属和后过渡金属催化剂的发展,有机金属催化剂和聚合物科学领域的研究大大促进了新型聚合技术的商业化探索 and 开发。以催化剂和聚合反应为基础研究的文章和专利的大量发表表明了其在工业界和学术领域的重要性。利用设计、合成的各

种新型烯烃聚合催化剂，通过烯烃的共聚合反应，在非极性的聚烯烃中引入极性功能基团，提高聚烯烃树脂的极性、印染性及与其他材料（比如金属、陶瓷、功能聚合物等）的相容性，将成为聚烯烃改性的最直接、最简单的方法之一。因此，烯烃聚合催化剂的发展，不仅促进了整个聚烯烃工业的进步，它同样也是聚烯烃改性的关键技术。

1.2 聚烯烃的前功能化改性

聚烯烃结构中缺乏功能基团，限制了其最终的应用。如何提高聚烯烃与其他材料的相容性和黏合力，长期以来一直是科学家为之努力的研究方向之一。早在 20 世纪 50 年代，Natta 等就已经意识到在聚烯烃中引入功能基团的重要性^[13]。他们的早期工作曾报道过用过渡金属催化剂合成一些含有杂原子的聚合物，但是许多研究结果并不令人满意。迄今为止，大部分功能化聚烯烃产品在分子量和性能方面都会有不同程度的下降。

总体而言，聚烯烃功能化改性有三种方法^[14]（图 1-1）。其中第一种、第二种为前功能化改性方法，第三种为后功能化改性方法。

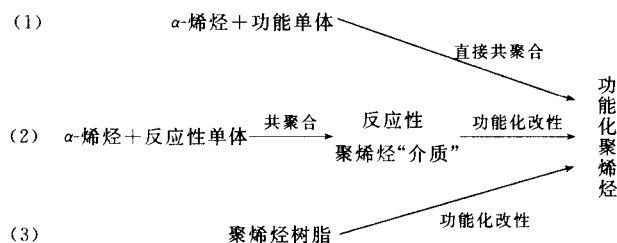


图 1-1 聚烯烃功能化的方法

直接共聚合方法是指烯烃与功能单体发生直接共聚合反应；反应性基团功能化方法是指在聚合物中引入反应性共聚单体，然后再有效地、有选择性地、有选择地将反应性基团转变为功能基团；后功能化方法是指在合成的聚烯烃树脂基础上通过化学或物理方法引入功能性基团，实现聚烯烃改性。

1.2.1 直接共聚合方法

Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂是制备聚烯烃最有效的催化剂；如果烯烃与功能单体的共聚合反应能像相应的均聚反应一样有效，直接共聚合方法结果就会比较理想（一步反应到位）。但实际上因为催化剂中毒和一些副反应的发生使得直接共聚合方法往往难以实现。因为催化剂中的 Lewis 酸组分（Ti、Zr、Hf、V 和 Al）更倾向于与功能单体中 N、O 和卤族元素上的非键接电子对结合，而不与单体双键上的电子配位，催化剂和功能基团间形成了稳定的化合物，导致聚合活性中心中毒而失活，不能引发聚合^[15]。另外，极性功能单体在非极性聚合溶液体系中的溶解性也很差，不溶的功能单体自身聚集，形成相分离体系或导致溶液黏度的增加，二者都会限制单体的扩散，降低催化效率和聚合物分子量。解决此类问题的方法有以下三种：

- ① 使用含中性或酸性杂原子的功能单体；
- ② 保护比较活泼的功能基团以避免催化剂中毒；
- ③ 应用亲氧性弱对杂原子比较稳定的催化剂。

方法一通常采用中性硅原子^[16,17]和酸性硼原子^[18,19]作功能单体。总体来讲，硼单体基

团显示了更好的稳定性以及在过渡金属催化聚合反应体系中更高的溶解性。在共聚合体系中硼单体的反应性类似一般的高级烯烃，比如 1-癸烯。另外，聚合物中的硼基团可以有效地转变成多种功能基团，从而制备很多新型功能化聚烯烃。

方法二通过立体效应^[20]和电子效应^[21]可以对羟基（—OH）、羧基（—COOH）和氨基（—NH₂）等最为有效的功能基团产生基团保护作用，以减小催化剂的中毒。当然，这种基团保护作用也存在弊端。在电子保护方面，受保护的功能基团形成酸碱化合物，降低了形成的聚合物的溶解性，从而降低聚合物的分子量以及聚合物产量；另一方面，立体保护和聚合后的解保护反应造价较高，并且对环境有负面影响，降低了大量工业化生产的可能性。

方法三应用弱亲氧性的后过渡金属催化剂，如 Fe、Ni、Co 和 Pd 化合物可以制备烯烃与丙烯酸的共聚物^[22,23]，但催化剂活性和聚合产物分子量都比较低，说明杂原子中的孤对电子与金属之间存在反应，仍然与烯烃插入反应存在竞争^[24]。

1.2.2 反应性基团功能化方法

反应性基团功能化方法分为两个步骤。第一步为反应性共聚单体直接与烯烃共聚合，得到含反应性基团的聚合物。这不会影响催化剂的活性，在现行的工业合成过程中完全可以实现。第二步是将含反应性基团的聚合物作为功能化反应的中间介质，在熔融或溶液状态中有选择性地反应性基团转变为所需的功能基团（图 1-2）。

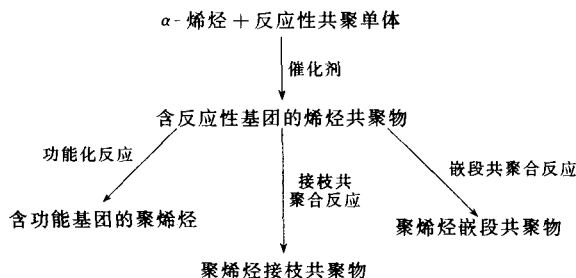


图 1-2 反应性基团功能化方法

通过反应性基团方法生成功能化聚烯烃或功能化聚烯烃的共聚物，关键在于设计的反应性共聚单体要满足以下条件^[15]：

- ① 反应性共聚单体不与催化剂发生化学和物理反应，并且易溶于聚合体系的烃类溶剂中；
- ② 反应性共聚单体与烯烃有很好的共聚反应性；
- ③ 在进一步的功能化反应中，聚合物中的反应性基团必须能够有选择地反应，在比较温和的实验条件下转变为极性功能基团。

随着茂金属催化技术的扩展，符合要求的反应性单体的种类也不断增多，包括硼单体^[25,26]、对甲基苯乙烯^[27]和对苯二烯^[28]，都能很好地与烯烃单体共聚，分子量及其组成分布都很窄的烯烃共聚物。反应性基团均匀分布在聚烯烃主链上，而且能够有效地、有选择性地发生进一步的功能化或接枝反应^[29,30]。

1.2.3 聚烯烃嵌段共聚物

在末端含反应性基团的聚烯烃基础上还可以制备功能化聚烯烃嵌段共聚物。早在 20 世纪 70 年代，Doi^[31]等就报道了均相 Ziegler-Natta 过渡金属催化剂活性配位聚合制备功能化聚烯烃。比如 $V(acac)_3/Al(C_2H_5)_2Cl$ 在非常低的温度（ $<60^\circ C$ ）条件下聚合，得到含末端

活性中心的聚丙烯和间规聚苯乙烯，分子量分布很窄，并且分子量随时间增加而增大。一些新型过渡金属催化剂（Sm、Co、Ni 等）也可在较高温度下进行烯烃活性聚合^[32]，制备各种末端功能基团聚烯烃。另外，加入链转移剂，用 Zielger-Natta 催化剂或茂金属催化剂进行烯烃聚合时可原位生成末端含反应性基团的聚烯烃，进而功能化制备末端功能化聚烯烃。可以作为链转移剂的有烷基锌^[33]、烷基铝^[34]、有机硅氢化合物^[35]和有机硼氢化合物^[36]。Soga^[37]等研究了一系列烷基锌化合物作为链转移剂进行丙烯聚合，由于异相 TiCl_3 催化体系含有多种活性中心，形成的聚合物侧链和主链末端都有锌化物。Marks 等^[35]以硅氢化合物作为链转移剂，用钨系茂金属催化聚合制备了含硅末端的聚乙烯及其共聚物，包括乙烯-1-辛烯、乙烯-苯乙烯等共聚物。这种方法也适用于第四族茂金属催化剂，共聚单体范围较广，包括乙烯、丙烯、1-辛烯和苯乙烯^[38]。Chung^[36]等利用有机硼氢化合物作为链转移剂，并比较了与硅氢链转移剂的不同之处。另外，他们发现，生成的聚烯烃的硼末端基团既可以转化成各类极性功能基团，也可以进一步引发阴离子聚合或自由基聚合，制备含功能聚合物的聚烯烃嵌段共聚物。总之，制备末端功能基团的聚烯烃，无论对科学研究还是工业应用都具有重大的意义。

目前在商品流通领域和加工行业中统称的“嵌段共聚物丙烯”实际是一种典型的反应共混物。由于其含有一定量的弹性成分，具有较高的冲击性能，因而称为抗冲击聚丙烯，本书有专门章节介绍其生产方法和结构表征及性能。

1.3 聚烯烃的后功能化改性

上述前功能化方法是通过烯烃单体与极性单体直接共聚合，或与反应性单体共聚合，实现聚烯烃的功能化，从而达到聚烯烃改性的目的。后功能化改性与此明显不同，它的基础是已经生成了的聚烯烃树脂，再通过化学或物理的方法，实现聚烯烃改性的目的。化学改性方法包括反应性挤出接枝、化学交联及反应共混等，物理改性方法包括辐照、共混、和增韧、填充和增强、熔融插层复合和加入改性助剂等。

1.3.1 聚烯烃的反应性挤出接枝

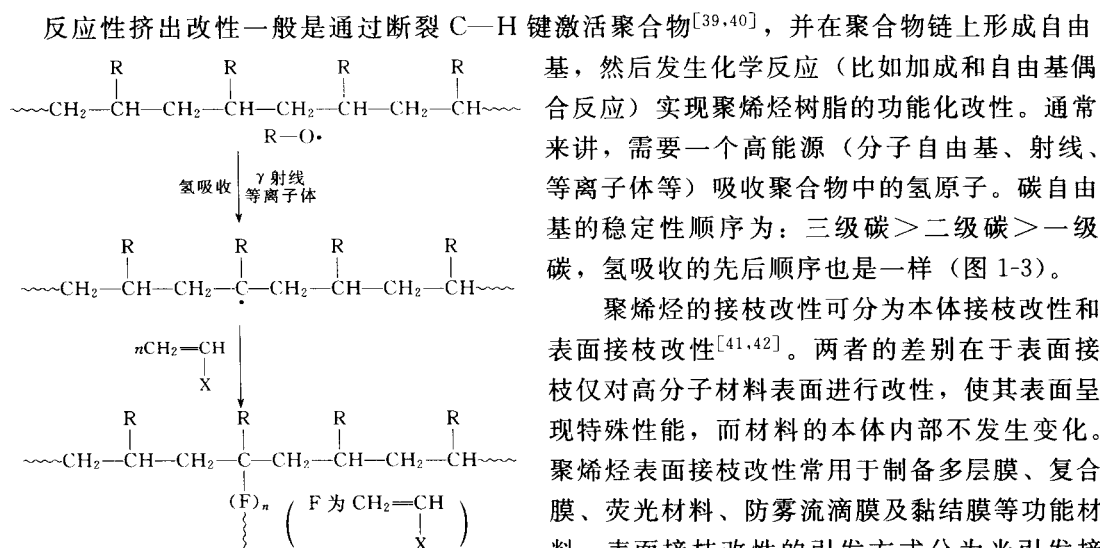


图 1-3 后功能化改性聚烯烃

枝、电晕放电引发接枝等。接枝单体可分为气态和液态。聚烯烃辐照接枝功能单体时,有反应活性的单体可以以单体和均聚物的形式接枝到聚烯烃分子链上;没有反应活性的单体多以单个的形式接枝到聚烯烃分子链上。

聚烯烃的本体接枝改性有溶液法、熔融法、悬浮法和固相等,相比各种方法的特点,熔融法具有反应时间短,接枝效率高,设备操作简单,及易于连续生产等优点,因此该方法是对现有聚合物进行化学改性的主要手段之一。所谓熔融法是将聚烯烃与接枝单体和各种助剂加入挤出机或密炼机中,在一定条件下进行熔融接枝反应。用反应挤出接枝的方法,将含有羧基、羟基、环氧、酸酐、异氰酸酯等功能基团的单体接枝到聚烯烃主链上,实现聚烯烃改性的目的。国内外近20年来对此方法研究很多,本书在下面的章节中也将专门论述。

1.3.2 聚烯烃的支化与交联

聚烯烃大分子上支链的存在对聚合物性能的影响取决于支链的数量和长度^[43]。碳原子数少于40的短支链的引入干扰了聚合物结晶的形成,使大分子链的规整度、分子间堆砌度、玻璃化温度、结晶度和密度降低,但对熔体流变性能影响不大。支链长度增加到一定程度,自身就可以结晶,所以长支链对物理力学性能影响不大,而强烈影响其流变性能。由于短支链的引入主要依靠共聚方法,而且已成为生产聚烯烃中经常采用的一种手段,因此,目前在聚烯烃改性技术中的所谓“支化”,主要指如何在大分子中引入长支链。长支链的引入对聚烯烃流变性能的影响主要体现在:①使零剪切黏度明显升高;②使黏流活化能增加;③使低剪切速率下的储存模量和损耗模量增加;④使拉伸黏度和熔体拉伸强度增大。

聚烯烃的交联是分子主链间发生化学键合,使原来的线型结构转变成三维网状结构^[44]。交联反应通常通过有机过氧化物或辐射作用引发,因此聚烯烃的交联方式可以分为化学交联和辐射交联。两者引起交联反应的初级自由基来源不同,但交联过程类似。化学交联是在化学助剂的作用下使聚烯烃产生大分子自由基,进而交联。化学交联中最常用的方法有过氧化物法和硅烷接枝交联法。辐射交联使聚烯烃接受电离辐射能量,使主链线型分子之间发生化学反应而交联。电离辐射包括电子辐射、 γ 射线、 α 射线、X射线和紫外线等。聚烯烃交联后分子量增大,分子结构由线型转变为网状。这种分子量与分子结构的变化导致了聚烯烃物理力学性能的明显变化,如耐热性明显提高,高温尺寸稳定性好,强度、刚度、耐磨性、耐蠕变性等物理力学性能和耐化学介质性提高。聚烯烃交联后性能得到极大改善,应用范围十分广泛。可用于制备管材、电线电缆绝缘材料、热收缩材料和发泡材料等。

1.3.3 聚烯烃的共混和增韧

聚烯烃树脂的改性也可以通过共混实现^[45,46]。聚烯烃共混物是指不同的聚烯烃或聚烯烃与其他聚合物的混合物。在聚烯烃共混物中,聚烯烃贡献的是高的熔体强度、弹性、黏度及剪切的敏感性,低的极性、介电常数和介电损耗,以及疏水性等。加入的热塑性弹性体可以改变聚烯烃的韧性和加工性;聚苯乙烯可以改进聚烯烃的加工性;PET可以改进聚烯烃的可纺性;EVOH、PVC、PA等可以改进聚烯烃的阻隔性;PA和PC可以改进聚烯烃的渗透性和吸水性。聚烯烃共混研究主要侧重于聚烯烃熔融共混过程中的相态和界面的演化以及形态结构的控制等问题。由于绝大部分的聚合物,尤其是性能互补的聚合物在热力学上是不相容的,加入相应的增容剂是解决这一问题的很好方法。通过化学反应制备的带有功能基团的聚烯烃接枝或嵌段共聚物就是很好的增容剂,此内容在本书有关的章节中都有论述。鉴于预先制备某些接枝或嵌段共聚物(如PE和PA6体系)的难度颇大,而反应共混体系的

增容剂可在共混过程中原位形成,因此,反应共混法是一个很好的选择,本书有专门章节讨论反应共混法制备聚烯烃共混物的科学与技术问题。

通过机械共混制备兼具塑料和橡胶特性的聚烯烃热塑性弹性体,本书也有专门章节予以介绍,内容包括简单的物理共混型、动态硫化型以及近年来新出现的交联超细粉橡胶共混型。

1.3.4 聚烯烃的填充及增强

制备聚烯烃复合材料是聚烯烃改性的一种十分有效且简便、适用的重要方法之一。聚烯烃树脂密度低、易加工、可填充性能好,加上价格低廉,是制备高性能复合材料用的一种良好的基体树脂。通过加入粒状或纤维状的填料,可分别生成改性聚烯烃的填充材料和增强材料。这些填料以纳米尺寸分散在聚烯烃基体中,就形成聚烯烃纳米复合材料^[47,48]。

采用层状硅酸盐并使用插层复合方法形成的聚烯烃纳米复合材料具有许多优点。无机纳米粒子是片层结构并且是原位形成的,无机纳米相分散更均匀,材料的有机/无机部分具有强界面结合,所以材料具有更高的热变形温度、强度和刚度,高的热阻隔性能和低的气/液透过性。另外,它比常规填充复合物的质量轻得多,成本也较低廉。因此,这种新型的聚烯烃纳米复合材料具有崭新的应用前景。

1.3.5 改性助剂和环境友好技术

聚烯烃作为一类产量和消费量最大的合成树脂,它的应用范围不断扩展,年增长速度远超过传统材料,使用的助剂也日益丰富。这些助剂包括抗氧剂、光稳定剂、阻燃剂、成核剂、抗静电剂、抗菌剂、交联剂、相容剂、发泡剂和金属钝化剂等^[49],它们分别起到稳定作用和改善加工性能、物理性能、制品表面及光学性能等作用,本书有关章节将分别介绍此类聚烯烃助剂的作用机理及应用实例。

塑料的发展,的确给人类带来了文明,但在其发展中也遇到一些有待解决的难题,首先是塑料应用中的环境问题。随着资源、能源的日趋紧张,环境污染的日益加重,如何有效、合理利用资源,节约能源,加强城市固体废弃物的处理和回收利用已成为全球关注的热点^[50],从源头抓起,减少垃圾产生量以及资源的再利用是重要策略。目前,全球聚烯烃树脂的生产仍以较快速度发展,如果解决不好环保问题,它对环境的负面影响也随之加重。如何使聚烯烃发展与环境保护和谐并进已引起全球的关注,并成为热点问题之一,因此本书辟有专门章节论述环境友好的聚烯烃改性技术。

在上述的聚烯烃后功能化改性中,一个重要而必不可少的环节就是将它们混合在一起,即聚烯烃的共混、填充、增强等改性过程是通过配混设备来完成的,所以本书的最后一章在阐述高分子混合与混炼原理的基础上,将介绍常用或新型的预混合设备和间歇及连续混炼设备的结构、工作原理及操作性能等,并探讨设备结构和混炼工艺对改性产品性能及混炼质量的影响。

1.4 国内外聚烯烃改性研究开发工作的最新进展

功能化聚烯烃将在聚合物终端应用领域占据越来越重要的地位。新型催化剂及助催化剂的研究开发是功能化聚烯烃的设计与合成的关键,它拓宽了功能化聚烯烃的制备方法^[51]。最近,利用化学方法合成功能化聚烯烃的研究主要集中在烯烃与极性单体及反应性基团的共

聚合上, 包括含极性链段的聚烯烃接枝和嵌段共聚物的制备和应用^[52~56]。目前, 聚烯烃的共混或复合仍然是最简单实用的改性方法^[57]。另外, 加入一定配方的改性剂可以实现聚烯烃有选择性地氧化, 得到的聚烯烃没有发生交联和降解反应^[58]。总之, 随着聚烯烃功能化及改性的科学与技术研究不断深入, 聚烯烃的性能将会越来越好, 这将大大扩展聚烯烃的应用领域。

参考文献

- 1 Vasile C, Seymour R B. *Handbook of Polyolefins*. Marcel Dekker, 1993
- 2 Galli P, Vacellio G. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 396
- 3 Aggarwal S L, Sweeting O J. *Chem Rev*, 1957, 57: 665
- 4 Ziegler K, Holzkamp E, Martin H, Breil H. *Angew Chem*, 1955, 67: 541
- 5 Beam R J. *Handbook of Plastic Materials and Technology*. Rubin II ed. John Wiley, 1990
- 6 Natta G. *J Polym Sci*, 1955, 16: 143
- 7 Ballard D G H. *Adv Catal*, 1973, 23: 27
- 8 Andresen A, Cordes H G, Herwig J, Kaminsky W, Merk R, Mottweiler R, Pein J, Sinn H, Vollmer H J. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1976, 15: 630
- 9 Sinn H, Kaminsky W. *Adv Organomet Chem*, 1980, 18: 99
- 10 Haggin J. *Polymer Catalyst System DuPont Eyes New Polyolefins Business Chem Eng News*, 1996, 76 (4) (Feb 5): 6~7
- 11 Small B L, Brookhart M, Bernett A M A. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 4049
- 12 Britovsek G J P, Gibson V C, Kimberley B S, et al. *Chem Commun*, 1998, (7): 849~850
- 13 Natta G, Mazzanti G, Longi P, Bernardini F. *J Polym Sci*, 1958, 31: 181
- 14 Chung T C. *Functionalization of Polyolefins*. London: Academic Press, 2002
- 15 Purgett M D, Vogl O. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1988, 26: 677
- 16 Natta G, Mazzanti G, Longi P, Bernardini F. *Chimica Industria*, 1958, 40: 813
- 17 Cardonaro A, Greco A, Bassi I W. *Eur Polym J*, 1968, 4: 445
- 18 Chung T C. US 4734472. 1989
- 19 Ramakrishnan S, Berluche E, Chung T C. *Macromolecules*, 1990, 23: 378
- 20 Stehling U M, Stein K M, Kesti M R, Waymouth R M. *Macromolecules*, 1998, 31: 2019
- 21 Marques M M, Correia S G, Ascenso J R, Ribeiro A F G, Dias A R, Foster P, Rausch M D, Chien J C W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 2457
- 22 Francis F C, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 1137
- 23 Mecking S, Johnson L K, Wang L, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 888
- 24 Correia S G, Marques M M, Ascenso J R, Ribeiro A F G, Gomes P T, Dias A R, Blais M, Rausch M D, Chien J C W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 2471
- 25 Chung T C. US 4812529. 1989
- 26 Chung T C. *Polym Mater Encyclopm*, 1996, 4: 2681
- 27 Chung T C. *J Elastom Plast*, 1999, 31: 298
- 28 Chung T C, Dong J Y. US 6096849. 2000
- 29 Chung T C. *Metallocene-Based Polyolefins*. Kaminsky W ed. Vol 2. New York: John Wiley, 1999. 293
- 30 Lu H L, Chung T C. *Functional Polymers*. Pail O, Schulz D N, Novak B M eds. ACS Book, 1998. 163, 704
- 31 Doi Y, Ueki S, Soga K. *Macromolecules*, 1979, 12: 814
- 32 Brookhart M, DeSimone J M, Grant B E, Tanner M J. *Macromolecules*, 1995, 28: 5378
- 33 Shiono T, Soga K. *Macromolecules*, 1992, 25: 3356
- 34 Doi Y, Hizal G, Soga K. *Macromol Chem*, 1987, 188: 1273
- 35 Koo K, Fu P F, Marks T J. *Macromolecules*, 1999, 32: 981

- 36 Chung T C, Xu G X, Lu Y Y, Hu Y L. *Macromolecules*, 2001, 34: 8040
- 37 Shiono T, Kurosawa H, Soga K. *Macromolecules*, 1995, 28: 437
- 38 Koo K, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 8791
- 39 Singh R. *Prog Polym Sci*, 1992, 17: 251
- 40 Jagur-Grodzinski J. *Prog Polym Sci*, 1992, 17: 361
- 41 Liu N C, Baker W E. *Adv Polym Technol*, 1992, 11: 2
- 42 Shi Dean, Yang Jinghui, Yao Zhanhai, Wang Yong, Huang Hongliang, Wu Jing, Yin Jinghua. *Polymer*, 2001, 42 (13): 5549
- 43 朱善农. 高分子的链结构. 北京: 科学出版社, 1996
- 44 哈鸿飞. 高分子辐射化学——原理与应用. 北京: 北京大学出版社, 2002
- 45 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1996
- 46 Yang J H, Shi D, Yao Z, Xin Z, Yin J. *J Appl Polym Sci*, 2002, 84: 1059~1066
- 47 Qin H L, Zhang S M, Zhao C G, Feng M, Yang M S, Shu Z J, Yang S S. *Polym Degrad Stab*, 2004, 85: 807
- 48 漆宗能, 尚文字. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 49 段予忠, 徐凌秀主编. 常用塑料原料与加工助剂. 北京: 科学技术文献出版社, 1991. 249
- 50 韩凤山, 谢培生. 聚烯烃树脂市场状况与发展建议. 合成树脂及塑料, 2003, 20 (4): 11
- 51 Naqvi M K, Choudhary M S. *J M S Rev Macromol Chem Phys*, 1996, C36 (6): 601
- 52 Yanjarappa M J, Sivaram S. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 1347
- 53 Paavola S, Uotila R, Lofgren B, Seppala J V. *Reactive and Functional Polymers*, 2004, 61 (1): 53
- 54 Chien J C W, Fernandes S, Correia S G, Rausch M D, Dickson L C, Marques M M. *Polymer International*, 2002, 51 (8): 729
- 55 Cao C G, Dong J Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 429
- 56 Lu Y Y, Hu Y L, Chung T C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40 (20): 3416
- 57 Cazacu G, Mihaies M, Pascu M C, Profire L, Kowarskik A L, Vasile C. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, 289 (10): 880
- 58 Boen N K, Hillmyer M A. *Macromolecules*, 2003, 36 (19): 7027

第2章 烯烃与极性单体的共聚合

聚烯烃是非极性高分子材料，这一特点限制了它在某些方面的应用。在聚烯烃大分子中引入极性基团或分子链段可有效地改善其物理化学性能，如赋予其亲水性，可染性、可着色性、可印刷性，与极性聚合物的相容性，增大制品的表面张力和对极性物质的黏着力（可喷涂性）等，提高其附加值，拓宽应用范围。乙烯和某些极性单体（如丙烯酸酯、乙酸乙烯酯）可在高压下进行自由基共聚合，但聚合反应条件苛刻，设备的一次性投资大，产物的结构较复杂，性能不稳定。人们一直希望能用工业上广泛应用的配位聚合技术实现烯烃与极性单体的可控共聚合，以期获得性能优异的新型功能化聚烯烃材料，但由于极性单体中的功能基团能与活性中心离子配位，使催化剂失活，因而烯烃与极性单体的配位共聚合是一件较为困难的事情，必须采用特殊的方法与手段。通过化学家们的不懈努力，近年来取得了较大进展：用单组分阳离子型茂金属催化剂可实现烯烃与 ω -极性基取代的 α -烯烃的无规共聚合；用稀土配合物作催化剂，可实现乙烯与甲基丙烯酸酯或 ϵ -己内酯的嵌段共聚合；利用后过渡金属可实现烯烃与丙烯酸酯等常用极性单体的无规共聚合。本章将对乙烯与极性单体的高温高压自由基共聚合、茂金属催化乙烯与功能化 α -烯烃的配位共聚合、稀土配位催化烯烃与极性单体的嵌段共聚合、后过渡金属催化乙烯与极性单体共聚合四方面进行介绍和讨论，希望能引起同行们的注意，推动学术研究和工业开发。

2.1 自由基共聚

由于自由基的稳定性较差，在通常条件下，乙烯和 α -烯烃很难进行链式自由基聚合反应。1933年，英国帝国化学公司（ICI）意外发现，在200MPa和170℃的极端条件下，在氧的作用下，发生自由基聚合生成聚乙烯。后来，荷兰科学家Michiels发明了300MPa的压缩机，使乙烯高压自由基聚合技术于1939年实现了工业化。通常是在150~300MPa和150~330℃的高温高压条件下，以氧为引发剂，经自由基聚合，得到不规则支化的低密度聚乙烯（LDPE），俗称高压聚乙烯^[1]。

在乙烯高压自由基聚合的条件下，可进行乙烯与乙酸乙烯酯的高压自由基共聚合，所得乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）的应用极为广泛。在高温高压条件下，乙烯与乙酸乙烯酯的竞聚率都接近1，其共聚合反应属于理想共聚，EVA是无规共聚物，链结构组成比较均匀^[2]。除具有与高压聚乙烯LDPE相近的性能外，高分子量EVA还具有突出的透明性、韧性和耐低温性能。Equistar是生产EVA的专业公司，商品名为Ultrathene® EVA，吹塑料的乙酸乙烯酯（VAc）含量为9%；挤塑EVA涂料共有5个牌号，VAc含量为9%~18%；膜用EVA树脂也有5个牌号，VAc含量为9%~18%，主要用于食品和药品的包装；转动成型EVA粉料的EVA含量为9%。

除本体聚合外，乙烯与VAc也可以进行溶液聚合和乳液聚合。低压溶液共聚合只能得到相对分子质量为1000~3000的低聚物，主要用作原油和柴油的降凝剂^[3,4]。EVA分子中的聚乙烯链段具有内增塑作用，导致其玻璃化转变温度（ T_g ）较低，有利于乙烯与VAc的乳液聚合。工业上利用高压乳液自由基聚合制备高分子量EVA乳液已有近40年的历史，其产品广泛应用于涂料、黏合剂、弹性体、纺织助剂等^[5~8]。