

# (甲基)丙烯酸多环脂基酯单体及其聚合物

蒋 硕 健 李 明 谦

(北京大学化学系, 北京)

**摘要** 介绍部分(甲基)丙烯酸多环脂基酯及其聚合物的合成、性质与用途。

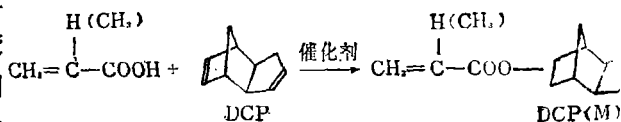
**关键词** 丙烯酸多环脂基酯、甲基丙烯酸多环脂基酯、聚合动力学、涂料、粘合剂、透明材料、共聚合

含有多环脂基的(甲基)丙烯酸酯类单体, 由于多环脂基结构上的特点, 如碳数较多、构象被固定成为刚性体、所占空间相对较小、无吸收光的基团, 显现出这类单体与聚合物具有某些特殊性质, 例如单体挥发度小、聚合速度相对较快、聚合收缩率低、聚合物 $T_g$ 高、硬度大、无色透明、熔融流动性好等, 在涂料、粘合剂与透明材料等方面具有广泛的应用前景, 因而日益为人们所重视。现结合我们的研究工作所接触到的、用途广泛的一些(甲基)丙烯酸多环脂基酯, 简介于下。

## 一、单体合成及性质

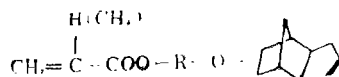
(甲基)丙烯酸酯是我们非常熟悉的一类烯类单体, 就其酯基而言, 多环脂基酯则所见不多。但在70年代后期人们对这类单体的兴趣越来越浓。我国也由于松脂等天然资源的利用而被关注。

40年代后期 Bruson<sup>[1]</sup>用(甲基)丙烯酸与石化产品双环戊二烯(Dicyclopentadiene, 简称为DCP)直接反应合成了(甲基)丙烯酸双环戊烯基酯(Dicyclopentenyl(meth)acrylate, 简称为DCP(M)A), 后来 Hitachi Chemical Co. Ltd.<sup>[2]</sup>也进行了类似的合成。

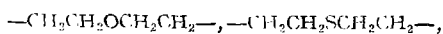
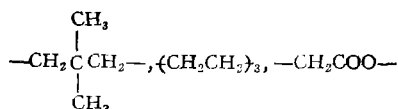
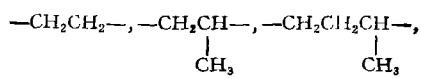


DCP(M)A具有良好的聚合性能, 其聚合物具有较高的 $T_g$ , 但这种单体有一种持久的令人不快的气味, 而且较易挥发, 使其应用受到了一定的限制。

随着光固化涂料与高固含量涂料的兴起, 人们寻找新的性能好的活性稀释剂方兴未艾。70年代后期以来人们对含有双环戊烯基酯的烯类单体进行了一系列的研究工作, 合成了一系列单体。如Emmons等合成了通式为



的系列单体<sup>[3,4]</sup>。式中R为:

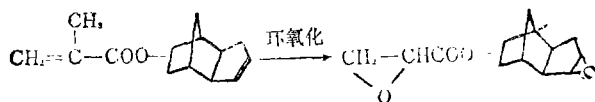


等。其中以R为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 最常见, 称此

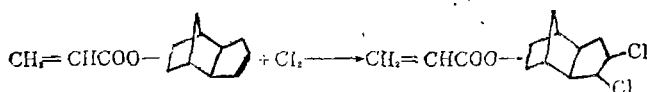
为(甲基)丙烯酸双环戊烯基氧乙基酯(Dicyclopentenylloxyethyl (meth)acrylate, 简称为 DPO(M)A)。此外还合成了富马酸二双环戊烯基氧乙基酯和马来酸二双环戊烯基氧乙基酯。这些单体挥发度低, 没有令

人不快的气味。

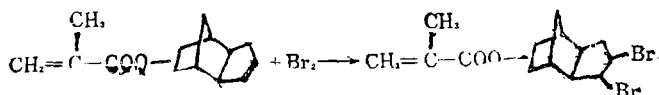
与此同时还有不少学者对双环戊烯基上的双键进行了进一步反应的研究。如Zeinalov将甲基丙烯酸双环戊烯基酯上的两个双键进行了环氧化, 得到一个双环氧化合物<sup>[5]</sup>。



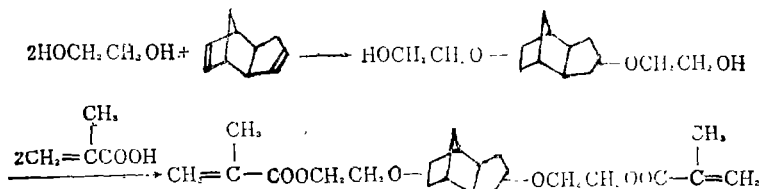
Friedli用氯化的方法将丙烯酸双环戊烯基酯转变成有水果香的氯化丙烯酸双环戊烯基酯<sup>[6]</sup>。



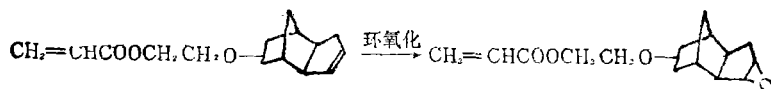
日本合成橡胶有限公司随后也进行了与Friedli相似的工作。将甲基丙烯酸双环戊烯基酯溴化, 得到溴化甲基丙烯酸双环戊烯基酯<sup>[7]</sup>。



Aritomi M.合成了双(甲基)丙烯酸双环戊二基二(氧乙基)双酯<sup>[8]</sup>。



日本学者岡本等人将DPOA酯基上双键环氧化, 获得一个分子中含有两个不同性质的活性基团的化合物<sup>[9]</sup>。

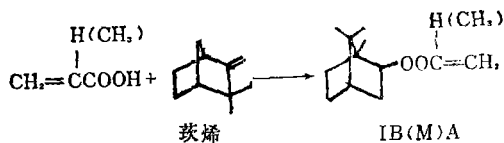


这类单体的特点是透明、无毒、无臭味(除DCP(M)A外)、挥发性低、聚合收缩率(10%以内)等<sup>[10]</sup>。从它们的结构看, 既有可聚合的(甲基)丙烯酸酯的双键, 又有一个在氧与金属催干剂存在下可起自由基

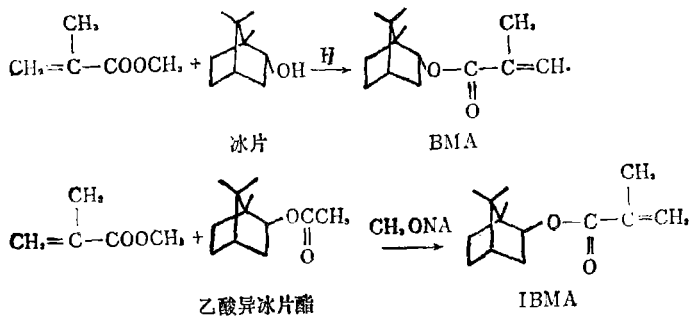
产生源的烯丙基。因此它们不仅可以在自由基引发剂或光引发剂存在下光照聚合得到线型聚合物, 还可在金属催干剂与氧存在下进一步聚合形成不溶的交联聚合物。所以它们是光固化涂料和高固含量涂料的理想活性稀

释剂。

从天然产物中转化而制得的多环脂基酯是80年代开始引人瞩目的烯类单体之一。60年代初, Newman、Bortnick等人, 由莜烯(从 $\alpha$ -蒎烯转化而来,  $\alpha$ -蒎烯是松节油的主要成分)和(甲基)丙烯酸直接反应, 得到了(甲基)丙烯酸异冰片酯<sup>[11]</sup> (Isobornyl<sup>1</sup>(meth)acrylate, 简称为 IB(M)A)。

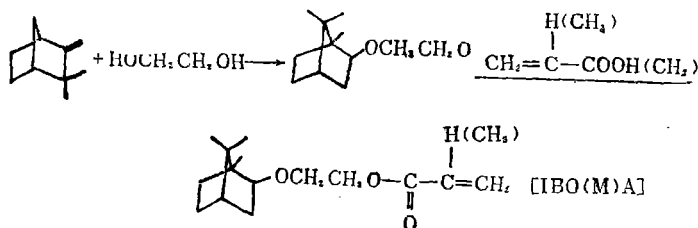


随后井本等人用醇解和酯交换的方法分别制取了甲基丙烯酸冰片酯 (Bornyl methacrylate, 简称为 BMA) 和 IBMA<sup>[12]</sup>。



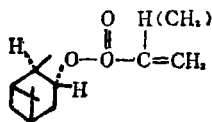
我们直接用莜烯与(甲基)丙烯酸反应合成了(甲基)丙烯酸异冰片酯, 并改进了催化剂与反应条件, 使这一路线更具有工业生产的前景。

近来日本学者岡本等人合成了(甲基)丙烯酸异冰片氧乙基酯<sup>[13]</sup> (Isobornyloxyethyl (meth) acrylate, 简称 IBO(M)A)。

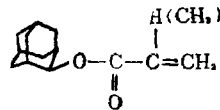


IBO(M)A、IB(M)A、BMA 等的物理性质与 DPO(M)A 相似<sup>[10]</sup>, 具有无色透明、无毒、无臭、挥发度低、聚合收缩率低(9%以下)、其聚合物硬度大、折光指数较高等特点, 在光固化涂料和透明材料等方面深受重视。

在考虑共聚物的性能时, 作为一个疏水性单体, 还常选用(甲基)丙烯酸异蒎基酯 (Isopinocampheyl (meth) acrylate) 和(甲基)丙烯酸金刚烷基酯 (Adamantyl (meth) acrylate) 或其它不饱和酸的相应酯<sup>[14]</sup>。



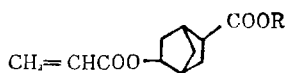
(甲基)丙烯酸异蒎基酯



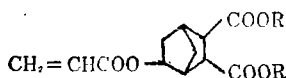
(甲基)丙烯酸金刚烷基酯

最近我们通过环戊二烯与不饱和酸酯进行 Diels-Alder 反应得到双环[2,2,1]-2-庚烯的衍生物, 然后与丙烯酸加成得到一系列

一与二烷氧甲酰基取代的双环[2,2,1]庚基丙烯酸酯。



丙烯酸-2-烷氧甲酰基-5-双环[2,2,1]庚基酯



丙烯酸-2,3-二烷氧甲酰基-5-双环[2,2,1]庚基酯

上述多环脂基酯近年来甚受瞩目,这是因为多环脂基是一分子量较高的烷基,不带吸光的基团,由于构型被固定而成为刚性基团,并且所占空间相对较小,因此这些多环脂基(甲基)丙烯酸酯挥发度高,聚合时收缩率小,聚合物无色透明,玻璃化转变温度 $T_g$ 高,硬度大,熔融流动性好,耐水性好。通过适当选择多环脂基与羧基间链段的长短及亲水基团的多少,可以改变聚合物的刚性与 $T_g$ ,以及疏水性。它们可与多种烯类单体共聚<sup>[4,12,14]</sup>。因此近年来对它们的聚合与共聚的研究与日俱增。

## 二、聚合及用途

60年代初,井本等人进行了BMA和IBMA的自由基聚合反应动力学研究<sup>[12]</sup>,得到聚合动力学方程 $R_p = k[AIBN]^{0.5}[M]^{1.1}$ (式中M代表BMA和IBMA)与聚合表观活化能(BMA的 $E_a$ 为79.97kJ/mol,IBMA的 $E_a$ 为79.55kJ/mol)。说明BMA和IBMA虽然有一较大的多环脂基,但它仍然可以进行典型的自由基聚合,而且聚合活化能还较MMA低一些(MMA的 $E_a$ 为83.32kJ/mol),即BMA和IBMA的聚合活性比MMA还稍大些。我们用不同方法也进行了IBMA和IBA的聚合动力学研究<sup>[15,16]</sup>,也得到与之相似的结果,例如IBA的 $R_p = k[BPO]^{0.5}[IBA]^{1.0}$ , $E_a$ 为84.28kJ/mol。这些反映了多环脂基由于构象被固定,相对所占空间不大,因而对聚合的空间位阻影响不明显。井本等还进行了聚BMA与聚IBMA的乙酸水解和碱性水解的研究<sup>[12]</sup>,发现二者均有较好的耐碱性水解作用,基本保持不变。在乙酸

水解中发现PIBMA几乎全部被乙酸水解,而PBMA则基本没有被乙酸水解。这一差别正好是多环脂内型侧基(PBMA)和外型侧基(PIBMA)在聚合物性能上的表现。他们还研究了BMA和IBMA( $M_1$ )与苯乙烯St( $M_2$ )的共聚,得到 $r_1$ 、 $r_2$ 分别为0.44与0.49和0.32与0.70<sup>[12]</sup>。我们研究了IBA( $M_1$ )与St( $M_2$ )的共聚<sup>[17]</sup>,测得 $r_1$ 和 $r_2$ 分别为0.35和0.54。还研究了共聚物的组成与力学性能、光学性能的关系。随着St含量的增加,共聚物的折光指数增加,透光率下降。当St在共聚物中含量在45~50%时,共聚物呈显出较好的硬度、较高的压缩与拉伸强度。IBMA的均聚物 $T_g$ 150~170℃, $n_D^{25}$ 1.505,特别是其 $T_g$ 值,是聚甲基丙烯酸酯类中罕见的<sup>[13]</sup>。尽管 $T_g$ 高,它的熔融流动性仍然较好,可作为聚合物流动剂来使用。如在MMA与丙烯酸乙酯共聚的粉末涂料中添加少量IBMA与MMA的共聚物,则有利于涂料溶化时的流平而形成均匀光滑的漆膜<sup>[18]</sup>。IB(M)A与适当单体配合进行共聚所得共聚物可用于油墨<sup>[19,20]</sup>、涂料<sup>[21,22]</sup>、粘合剂<sup>[23]</sup>、缓慢药物释放的胶带<sup>[24]</sup>、塑料镜片与接触眼镜等<sup>[1,17,25,26]</sup>。我们研究了IBA涂层在空气中的紫外光固化<sup>[27]</sup>,得到固化时间与光引发剂中二苯酮、三级胺的浓度分别呈反比的关系,显示该光聚合为单基终止。光固化涂料是新发展的—种涂料,具有污染少、固化快、不需高温等特点,IB(M)A是较理想的光固化涂料的活性稀释剂<sup>[28]</sup>,可用于木材、金属、玻璃、塑料,也可用来作为光固化的油墨和压敏胶带等<sup>[10]</sup>。

(甲基)丙烯酸双环戊烯基氧乙基酯本

身可用于聚合物水泥<sup>[29]</sup>;与其它单体共聚可得到弹性体和透明材料<sup>[30,31]</sup>。DPO(M)A还可用于水乳胶漆以降低乳液中聚合物的成膜温度,并起氧化粘接剂的作用。也可作为增进含有干性或半干性油的醇酸或聚氨酯漆膜的硬度改进剂<sup>[32]</sup>。DPO(M)A类及 DCP(M)A还用于厌氧胶和其它粘合剂<sup>[33]</sup>。溴化DC-PMA的聚合收缩率低(8.7%),均聚可得低吸湿(0.22%)与低散射的透明材料,其折光指数为 $n_D^{25}1.5510$ ,用于光学材料<sup>[34]</sup>。DPO(M)A像IB(M)A一样,是较好的光固化涂料的活性稀释剂。DPO(M)A还可将广泛应用的溶剂型含干性油的涂料,以其取代大部分溶剂,改造成高固含量的涂料,它不需要紫外光固化,仅需加催干剂即可在空气中自干形成光亮的漆膜,而且对环境的污染大大减少<sup>[35]</sup>。

(甲基)丙烯酸多环脂基酯的品种、合成、聚合与用途仍有待进一步研究与开发,它们是很有发展前景的一种材料。

### 参 考 文 献

- [1] Brunson, H. A., *U. S.*, 2, 414, 089, 1949.
- [2] Hitachi Chemical Co. Ltd., *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP* 58 148, 837, 1983.
- [3] Hitachi Chemical Co. Ltd., *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP* 58 83, 647, 1983.
- [4] Emmons, W. D., *U. S.*, 4, 261, 872, 1981.
- [5] Zeinalov, B. K., *Azerb. Khim. Zh.*, 1979 (5)74.
- [6] Friedli, H. R., *U. S.*, 4, 319, 009, 1982.
- [7] Friedli, H. R., *U. S.*, 4, 345, 048, 1982.
- [8] Aritomi, M., *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP* 61 287, 913, 1986.
- [9] Okamoto, Yasuhiro, *Jpn Kokai Tokkyo JP* 62 81, 378, 1987.
- [10] Bauman, B. A., Larson, D. B. and Rounds, N. A., *Mod. Paint Coat.*, 1981, 132.
- [11] Newman, M. B., *U. S.*, 3, 087, 962, 1963.
- [12] Imoto, M., *J. Polym. Sci.*, Part A, 2, 1407, 1964.
- [13] Oramoto, Y., *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP* 62 33, 135, 1987.
- [14] Chremeczek, R. C., *Eur. Pat.*, 079, 721, 1983.
- [15] 李明谦、蒋硕健等, 丙烯酸化工, 1988(1), 7.
- [16] 贾欣茹、蒋硕健等, 北京大学学报, 1988, 24(4), 454.
- [17] 李明谦、蒋硕健等, 材料科学进展, 1988, 2(2), 31.
- [18] Brendley, W. H. Jr., *U. S.*, 4, 131, 572, 1978.
- [19] Swift, G. C., *Ger. Offen.*, 2, 803, 943, 1978.
- [20] Ripley, R. H., *U. S.*, 4, 327, 011, 1982.
- [21] Mathai, John, *U. S.*, 4, 124, 551, 1978.
- [22] Kielbania, A. J., *Eur. Pat. Appl.*, EP 20, 125, 1980.
- [23] Rohm and Hass Co., *Brit.*, 1, 557, 289, 1979.
- [24] Nitto Electric Industrial Co. Ltd., *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP* 82 07, 414, 1982.
- [25] Friends, G. D., *U. S.*, 4, 254, 248, 1981.
- [26] Deichert, W. G., *Eur. Pat. Appl.*, EP 59, 528, 1982.
- [27] 蒋硕健、李娜, 高分子学术论文报告会, 预印集, 第一册, 1989, 229.
- [28] 蒋硕健、孙京, 丙烯酸行业技术交流会论文, 1988, 序号16.
- [29] Lavelle, J. A., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1986, 55, 138.
- [30] Ohara, T., *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP* 62 64, 809, 1987.
- [31] Imamura, N., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 61 98, 711, 1986.
- [32] Rohm and Hass Co., *U. S.*, 4, 097, 677, 1978.
- [33] Emmons, W. D., *Eur. Pat. Appl.*, 8, 202, 1980.
- [34] Japan Syn. Rubber Co., Ltd., *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP* 60 124, 605, 1985.
- [35] Larson, D. B. and Emmons, W. D., *J. Coating Technol.*, 1983, 55(702)49.

## (meth)Acrylic Acid Polyalicyclic Ester Monomers and Their Polymers

Jiang Shuojian and Li Mingqian

(Department of Chemistry, Peking University)

**Summary** Syntheses, properties and uses of (meth)acrylic acid polyalicyclic esters and their polymers are reviewed.

**Key words** Methacrylic acid polyalicyclic esters, Acrylic acid polyalicyclic esters, Kinetics of polymerization, Copolymerization, Coatings, Adhesives, Transparent materials