

前 言

本文集是由1988年9月21~24日在北京召开的“全国丙烯酸行业第一次技术交流会”上宣读或交流的全部论文集成，共37篇。

这次会议是由化工部科技局主持、化工部丙烯酸系列产品技术开发中心主办召开的。本次会议也是“中心”于1987年8月15日成立以来所承办的首次全国性活动。

交流会邀请了从事丙烯酸系列产品研究和生产的各大院校、科研院所以及广大的企事业单位，在全体与会代表的支持下，这次会议获得了成功。本文集的出版就是成功的标志。

“中心”是根据化工部重点开发精细化工产品的重大决策，继一系列专业中心之后成立的。成立中心的目地之一，就是就本行业的科研、生产、应用和市场动态各方面所获得的成就和信息进行交流，从而达到促进本行业不断发展的目的。

出版“丙烯酸化工”就是为推动这一行业的发展为同行业开辟的一个信息交流园地。本文集就是以“丙烯酸化工”的专辑出版的。

技(学)术交流会能为同行之间进行面对面的交流提供机会，对行业的发展可能更有促进作用。

第一次交流会的成功使我们“中心”人员作为承办者而深受鼓舞。我们盼望着第二次交流会的召开，届时将会在深度、广度方面有更大的提高。

“丙烯酸化工”编辑部草创伊始，缺乏经验，凡本文集文字、内容有误之处，敬请有关专家学者不吝指正，给予更正。

朱传荣

1988年12月

目 录

1	我国丙烯酸工业的回顾与展望	朱传荣	(1)
2	用于涂料的两类新型丙烯酸酯活性稀释剂	蒋硕健 赵红蓉 李明谦 贾欣茹	(7)
3	丙烯酸酯类多段乳液共聚合的研究	佟水心 张素坤 刘 慧 程 行	(17)
4	丙烯酸系吸水树脂的研究开发与应用前景	马书斌 张淑芳 毛宝荣 梁文焕	(29)
5	丙烯酸酯类单体的基团转移聚合	徐凌云 王 磊	(37)
6	丙烯酸及其酯类在UV-光固化油墨(涂料)方面的应用	唐克光	(46)
7	碱溶性光聚合物和它的抗蚀性	许尧坤	(52)
8	聚丙烯酸酯改性剂结构与PVC加工性能的关系	陈义芳	(57)
9	核壳结构乳液颗粒形态及其乳液成膜性能的研究	龙 复 王 健 孟凡新 曹同玉 许涌琛	(63)
10	PAANa/PEG PAM/PEG水包水乳液(摘要)	金正中 胡涌东 朱 永	(68)
11	丙烯酸光固化涂料体系中如何选用光引发剂	白平均	(69)
12	丙烯酸氨基烘漆漆膜冲击强度的提高	沈安林	(74)
13	电导法应用于丙烯酸酯乳液聚合的研究	王国勤 李慕庆 单梦林 徐维俊	(80)
14	丙烯酸与异丁醇连续酯化反应精馏的研究	郑承旺 陈振新	(85)
15	涂料用聚合物乳液的物性影响因素	路敏俊	(97)
16	醇酸丙烯酸酯的合成及其光固化涂料(I)	蒋硕健 孙 京	(101)
17	丙烯酸酯类与苯乙烯多段乳液颗粒的异相结构—综述	张素坤 佟水心 刘 慧 程 行	(110)
18	异丁醇-丙烯酸二元体系汽液平衡的测定	郑承旺 陈振新	(115)
19	热固性丙烯酸粉末涂料用树脂的合成	刘亚康 赵大庆 金关泰 葛滋邦	(121)
20	相转移催化剂对甲基丙烯酸缩水甘油酯合成的影响	赵大庆 刘亚康 金关泰	(127)
21	丙烯酸乙酯的半连续聚合	许涌琛 龙 复 曹同玉 韩伟平	(134)
22	较大水溶性单体乳液聚合动力学研究	曹同玉 刘素芳 甘志华 许涌琛 龙 复	(140)
23	玻璃器皿彩色涂料	金正中 方 晓 胡涌东	(149)
24	热固性丙烯酸粉末涂料	姚碧霞	(153)
25	丙烯酸系列产品用于涂布纸胶料	张清汉 郑祖浩 徐筱姜 朱 跃	(159)
26	环氧-丙烯酸酯水乳胶的合成及其在涂料上的应用	裘冰艳 沈巧英 张珊珊 常明富 万治明	(166)
27	XH—光敏木器罩光涂料	江和喜	(171)
28	丙烯酸酯光交联剂	朱 列 张跃进 孙盘梯 刘晓亚	(174)

29	丙烯酸乳胶罩面剂.....	陆 军 (181)
30	聚丙烯酸分散剂研讨.....	沈钟吕 (186)
31	硬聚氯乙烯加工用丙烯酸酯(ACR)系列高分子添加剂的开发	黄晰华 (192)
32	建筑涂料的施工方法及施工器具.....	黄凌松 (201)
33	水性丙烯酸系胶合板封边涂料开发的技术问题.....	梁化民 (205)
34	丙烯酸酯在醇酸漆中的应用.....	马廷桂 (209)
35	丙烯酸再乳化粉末粘合剂的研究.....	王兆勤 陈宝銓 (214)
36	PC97—775胶乳作为涂料胶粘剂的应用试验	陈祖恬 汪小芹 陶剑泥 马慧荣 (218)
37	洗衣机专用丙烯酸环氧静电烘漆的研制	朱学兰 (224)

我国丙烯酸工业的回顾与展望

朱传荣

二十世纪二十年代,丙烯酸及其众多酯类发现后,人们逐渐了解到它们的聚合能力和聚合物的若干吸引人的性质,开始找到使这些性质得以发挥的用途,并摸索成功最初的有工业生产可能性的单体制备方法。以美国罗姆哈斯公司于1926年建成氯乙醇法丙烯酸及酯类小型生产装置并首先把聚丙烯酸甲酯应用于安全玻璃之生产为标志,出现了世界丙烯酸工业之萌芽。

历经近三十年的艰难探索,人们对丙烯酸系聚合物多所变化的性能有了越来越深化的认识,为发挥这种性能开拓了越来越多的用途,随着更适合扩大工业生产的新单体合成方法的成熟,世界丙烯酸工业在五十年代开始起飞。

一、我国丙烯酸工业的早期发展

1958年,在注意到丙烯酸系聚合物的潜在优势的情况下,从提高皮鞋的饰面质量水平,保障革制品出口出发,轻工业部拨出专款,委托轻工业部皮革研究所与北京油漆厂合作,开发丙烯酸及酯类单体及其聚合物的合成技术,改进轻革饰面揩光浆的质量。这是孕育我国丙烯酸工业的先声。算来,我国丙烯酸工业应当说也已有了三十年的历史。

六十年代,以上海皮革化工厂的建立为分水岭,开始了单体和聚合物乳液合成和应用的实践阶段。距世界丙烯酸工业起飞不过十年光景。

这三十年正是世界丙烯酸工业兴旺发达的三十年。

1952年,美国罗姆哈斯公司乙炔羰基合成丙烯酸及酯类大型生产装置投产。

1956年,西德BASF公司乙炔羰基合成装置投产。

同年,日本东亚合成以引进美国罗姆哈斯技术建成的丙烯酸酯类装置投产。

这样,在1960年,世界丙烯酸系单体的生产能力达到了20万吨/年以上。随着生产规模的加大,成本降低,价格下跌,应用得到促进。

但实际上,单体生产能力的这种扩充也是以聚合物众多用途得到开发为契因的。

聚丙烯酸甲酯用于安全玻璃生产并不成功。在这个领域,聚丙烯酸甲酯很快就为聚甲基丙烯酸甲酯——有机玻璃所取代。

丙烯酸系聚合物应用的真正突破在于皮革,这与我国的情况巧合。当时的罗姆哈斯公司实际上是一间皮革化工厂。

罗姆哈斯公司迅即把聚合物应用扩展到了织物整理领域并获成功。

丙烯酸系聚合物在轻革饰面、织物整理方面的成功对壮大当时的丙烯酸工业只有局部意义。

使罗姆哈斯决心兴建大型单体生产装置的决定性因素是丙烯酸系聚合物被成功地引进了涂料工业。

二次大战后，丁苯乳胶、聚醋酸乙烯乳液相继被成功地用为内用平光墙漆的粘结剂。从此诞生了一个新漆种——乳胶漆。但是，是丙烯酸乳胶漆的出现才使整个建筑涂料领域发生了革命性变革。乳胶漆从此成为一个在建筑领域无所不在的品种。

六十年代，PPG公司发明热固性丙烯酸，热固性丙烯酸被引入汽车漆，这是对涂料工业的又一震撼。

在向涂料、纺织领域开拓所获成就的启示下，丙烯酸系聚合物的应用迅速铺开，影响日趋扩大。在这种情势下，单体合成技术的进步进程加快，导致了丙烯酸二次氧化丙烯酸系单体生产方法的开发、成熟和普及。八十年代，丙烯酸系单体工业已经是一个生产规模近百万吨/年的不算很小的行业。其对整个聚合物发展的影响更不是这区区数字所能表达的。

1958~1978这二十年，在我国化学工业各个领域内的不少部门，许多同志对丙烯酸化学的进展保持着关注，不断地进行着探索，进行着开创性的工作。

继上海皮化厂之后，在国内陆续出现了若干个以丙烯酸水解法为基础的小型丙烯酸系单体生产装置。以此为基础的这些工厂还兼产着为皮革或其它工业应用的丙烯酸系聚合物。他们的成就是有限的。但恰是这有限的成就支撑着丙烯酸行业(如果可以称之为行业的话)二十年的艰难进展。

上海造漆厂开发了丙烯酸羟基酯的合成方法，持续多年地进行了小规模工业生产；开发了热固性丙烯酸树脂的合成技术；以国产丙烯酸轿车漆为上海牌轿车配了套。这样一种成套的开发，完成于六十年代，这是十分难能可贵的。

江苏、天津、上海、河北、辽宁等地开发了经纱上浆剂，涂料印花粘合剂，静电植绒粘合剂等品种，在七十年代就把丙烯酸系聚合物的应用引进了纺织工业。经纱上浆剂以外，水溶树脂的研制也获得进展，研究成果在水处理、分散、增稠、絮凝等领域有所应用。

我国涂料工业的许多工厂和研究所在此期间也研制成功了多种丙烯酸系涂料。部分有所推广应用。

最值得一提的是兰化公司在多年小试的基础上兴建的一套500吨/年丙烯氧化法丙烯酸合成装置。这套装置的建设和运行为我国发展丙烯酸工业积累了经验，培养了人材，还为烯烃氧化催化剂的研制开发打下了坚实的基础。

在二十年的漫长岁月中，默默地为丙烯酸工业进行了耕耘、做出了贡献、值得后人想念的绝不止于上述。

正是在他们披荆斩棘，艰难求索的基础上，形成了一种概念，那就是，没有强有力的丙烯酸原料工业，没有丙烯酸单体的优质、廉价、多品种，就难以有一个强有力的丙烯酸系聚合物工业。这种概念的重复、积累和深化造成了一种势头，一种愿望，那就是，我国应当有自己的丙烯酸工业的原料基地！

这个愿望，在对丙烯酸工业来说是难忘的1978年，变成现实。

二、丙烯酸工业的腾飞

1978年，为满足二十年形成的愿望，为平衡燕化裂解装置所产丙烯，也为了进一步发展

化纤工业，国家决定，引进较大型的先进的丙烯酸和酯类合成装置。从丙烯酸工业产品成系列、品种众多、更新换代频繁、服务面广的特点出发，国家决策，以引进的装置为基础，配建聚合物生产装置，兴建北京东方化工厂。

历经八年奋战，克服艰难曲折，北京东方化工厂终于在古运河畔的一片荒滩上建成。1986年底，经国家验收，我国有了第一个丙烯酸工业的生产基地。

1978年的改革号角唤起的工农业发展和建设的高潮为丙烯酸工业的飞跃提供了广阔的市场。1984年大量优质廉价的单体适时投入市场迎合了这种需求。在这种情势下，丙烯酸工业腾飞了。

数以百计的大专院校、科研机构、工厂企业投入了丙烯酸系列产品的开发洪流。

以它们的成果武装，为数达三百家以上的，不同规模的聚合物工厂出现在祖国大地上。丙烯酸系列产品在众多领域绽出了鲜艳的花朵。

以丙烯酸系聚合物乳液为基础的各种应用遍及衣、食、住、行、用的所有领域。

建筑物外墙的涂料装修，代替了传统的干沾石、水涮石；

建筑物的新型密封剂，代替了传统的植物油、沥清密封材料；

建筑物的饰面材料粘贴不必再靠水泥砂浆；

电冰箱、洗衣机披着丙烯酸新装进入千家万户。

织物植绒产品、涂层产品、贴背产品，以沙发、窗帘、地毯等不同形式登堂入室；

新印花布得到了姑娘的喜爱，为我们赚取着外汇；

无纺布、喷胶棉支撑着服装工业，也投入了工业应用；

在涂布纸生产中，丙烯酸系乳液成为丁苯乳胶以外的又一选择；

压敏胶制品——胶带，自贴商标作为一种崭新的包装材料迅速普及；

皮革饰面继续是丙烯酸系聚合物乳液的主要应用市场；

水溶性树脂在纺织、造纸、涂料、冶金、采油、绿化、园艺、卫生材料、水处理和水治理的应用中迅速普及。

丙烯酸工业在十年间成长为一个单体生产能力达4万吨/年，聚合物生产能力接近10万吨/年的规模不小，效益颇丰，影响甚大的新兴行业！影响所及，在我国持续着一个高潮迭起的丙烯酸热。

三、丙烯酸热

人们常说，国家决定引进丙烯酸和酯类装置，兴建北京东方化工厂，引起了丙烯酸热潮。但是，这只是问题的一面。没有十一届三中全会以来的重点转移，没有调节重轻比例，总之，没有改革大势，就不会有百业兴旺的十年。这百业兴旺为丙烯酸系聚合物提供了广阔的市场。这是问题的另一面。可以概括地说：前有原料，后有市场，两头带中间。

三百家大大小小的聚合物工厂、车间就是在以十数计的高速涂布纸生产线的引进；
面积以数亿 m^2 /年计的建筑工程；

为数达三百家的无纺布、喷胶棉生产线；

约三十家地毯生产线；

二、三十条压敏胶制品生产线；

五十条左右静电植绒生产线；

70~100条涂层织物生产线；等等，等等在短期内建成投产的刺激下涌现出来的。

我国涂料总产至今不过80万吨/年。但在丙烯酸热的刺激下，已建成或即将建成的丙烯酸系涂料生产能力已达20万吨/年左右，仅为满足这一项能力(如能发挥)，年需丙烯酸系单体即达二万吨以上。

骤然涌现的丙烯酸系聚合物巨大生产能力对单体出现了一种需求饥渴。单体形成了历久不衰的热销局面。

这种局面必然引起投资欲望。于是，又一个引进装置决策上马。第三、四、五个投资项目跃跃欲试。丙烯酸热又上一层楼。

四、丙烯酸热引起的思考

(1) 千万不要忘了市场

丙烯酸系单体热销，北京东方化工厂生产效益不错。人们对此有种种评价。如说，东化科研的推广应用工作作得好。不错，东化比较清醒地、及时地组织了这方面的工作。当然，工作远非理想。全国成百家大专院校、科研院所也适时地、主动地开展了这方面的工作，硕果累累。但是，如果没有在改革形势下涌现的那成百上千条线，没有这庞大的市场，本事再大，成果再多，大概也只能是一纸成果而已。那样，也就不会有什么单体的热销局面，1978年对单体市场的忧虑不是没有来由的。

美国罗姆哈斯公司在1949年就开发成功了乙炔羰基合成丙烯酸新制法，并证明以之为基础可建成有相当规模的装置足以经济地取代1926年以来投产的氯乙醇法小装置，但是，他们对单体市场没有把握，迟迟没有投资。一直到他们开发成功了涂料用乳液并有信心借之开发出巨大的市场时才下决心在1952年建成这个新装置。他们的逻辑是，单体的市场是聚合物生产，聚合物生产是为了某一最终用途。只有最终用途这个市场是有把握的，为单体投资才是有把握的。这一点对我们不无启示。

回想当年，我们已经下了上大单体装置的决心，但对隔着一层的这个市场决非昭昭然，成百上千条这个线，那个线的出现，从大政策看属于必然，对于我们纯属偶然，至少是时间上的偶然。许多人说想不到东化效益如此之好，这个想不到就充分说明了这个偶然性。

那么，今天这个市场，这个成百上千条线的形势如何呢？对新上多少单体、多少聚合物生产能力，很有必要从这里分析起。

首先，根据中央的紧缩决策，短期内不会再涌现成百上千条新线。

其次，应当承认这些“老”线上得太快了。以无纺布为例，1983年以前还没有象样的生产线，到1986年，就有了近300条生产线。重复引进，盲目性很大。众多的生产线它们自己就有个严重的市场问题。

设想，一条涂层织物线能力1000万 m^2 /年，一百条，10亿 m^2 /年能力，都想生产遮光阻燃窗帘布，谁用？能盖多少旅游饭店？有多少老百姓用得起！

再设想，50条静电植绒线(三十余条密集在闽南粤北一个狭小地区内)年产2.5亿 m^2 低档沙发包面绒布(他们大都没有生产高档植绒产品的技术和设备)。我们用得了这么多沙发吗？

又如，我们国家远没有到家家户户年年房屋刷漆见新的程度，一年十万八万吨乳胶漆卖

给谁，配套原料(如钛白)哪里来？

这些以及其他，都是丙烯酸系聚合物的市场。据测算，全国无纺布线生产能力发挥不足10% 涂层生产线大部份趴窝。这些现象不可能一时解决。因此，对聚合物，进而对单体的需求势必要缓和下来。不正确估计这个形势，盲目投资上单体，实在是十分危险的。

我们应当干什么呢？应当全力帮助我们的各大用户开拓他们的市场，他们吃饱了，我们也有饭吃。他们没有能力自己开拓市场吗？对许多乡镇企业来说，确实如此。对许多大企业，他们有有能力的一面，即在专业方面有足够的能力；也有没有能力的一面，即他们多数对高分子知之不多不深。当然，我们也有不懂他们的专业的一面。如能结合，就会创出业绩。

西德BASF公司的聚合物研究设施内有各种各样的后加工试生产线。以造纸为例，为了研究涂布纸粘结剂，他们自己打浆，自己抄纸，自己制涂料，自己涂布，自己印刷，最后，从印刷上机性能和印刷品质量来判断涂布纸粘合剂的质量，这些就成为他们为用户服务，开拓市场的本钱。这种作法，很值得我们效法。

坚持这样干，这成百上千条线就会逐渐吃饱。对聚合物、单体的需求才会逐渐增加。

那么，丙烯酸系列产品近期需不需要投资，合理规模应当如何呢？这不是一篇短文所能回答的问题。

但个人意见，八五期间不存在投资建设第三套单体的必要性。1985年以前，日本形成了约13万吨/年的单体生产能力，但年度产量在以十年计的长周期内只能达到10万吨/年内外的规模，这就是市场的制约。可为殷鉴！以本世纪为期 三百家聚合物工厂为数是太多了，规模太小了，技术也太弱了。

(2) 在市场分析中摆正丙烯酸系列产品的地位

讨论丙烯酸系聚合物的市场，务必不能有唯我主义。要想到左邻右舍。

丙烯酸系聚合物应用领域广泛，这是事实，但几乎在每一个应用领域内都有竞争者。例如：

内用建筑漆：面临醋酸乙烯均/共聚物的严重挑战；

造纸领域：丁苯乳胶的威胁；

建筑密封剂：有机硅、聚氨酯、聚硫、丁基橡胶等的存在；等等。

在多数情况下，丙烯酸系聚合物的优势在于性能，而劣势在于价格。

对性能优势必须经过长周期应用才能体现的用途而言，丙烯酸系聚合物往往处于市场竞争中的劣势地位。

当然，有时也有相反的情形。例如，丙烯酸系乳液型建筑密封剂就是价格低廉的中低档品种，在价格上对以上提到的几种建筑密封剂占据优势，聚丙烯酸酯橡胶也远比有机硅橡胶便宜，且性能不差。

在相邻工业也在急剧发展的情况下，摆正位置，对竞争问题做充分估计尤其重要。例如：我国乳液聚合物总产在1982年时，仅3万吨/年左右，且90%以上为醋均乳液，六年之后的今天，形势大变。仅北京一地已拥有醋均(1.5万吨/年)，醋丙(0.75万吨/年)、EVA(1.5万吨/年)、丙烯酸系(2.6万吨/年)共5万余吨的生产能力。竞争形势十分严峻。

(3) 值得忧虑的问题

十年来，丙烯酸系聚合物发展迅速。其发展得到多方的关注与支持，这是可喜的。但

是，三百家小企业星罗棋布，有的仅有一套500立升的搪瓷反应釜，基本上没有技术更新能力。这种状况，使人忧虑，是一个所谓低水平开发，低水平重复的十分分散的局面。

全世界约有200万吨/年丙烯酸系聚合物生产能力。美国罗姆哈斯、西德BASF两家占有过半。装备着大批单釜容量达50m³的聚合釜体系，生产着数以百计的乳液品种。每一家都有一个成千人的科技队伍，雄厚的装备，每年投入以亿计的美元从事技术开发，推动着聚合技术的巨大进步。而且，他们的活动也并非孤立的，他们和众多学府、权威科研机构保持着千丝万缕的联系。两相比较，反差巨大。我们如不能从体制上及时下手改变这种游击战略，集中使用我们的力量，赶上、超过，从何谈起呢。

经历了一场发展热潮，取得了辉煌的战果之后，出现一些问题，引起种种思考，这是正常的。相反，如不加思考，冒失向前，问题就会发展为谬误。

值得思考的问题不止上述三端。认识水平所限，问题也远没有谈透，所望者，引起深入探讨，使行业步入健康发展的康庄而已。

五、光明的未来

仅仅十年，我们有了一个以北京东方化工厂为基地，由得到众多权威学府、科研机构支持的、数以百计的聚合物生产厂组成的拥有4万吨/年的单体和10万吨/年的聚合物生产能力的丙烯酸工业；这个新兴工业已经开拓了遍及国民经济各领域的广阔市场；化工部为进一步促进行业发展指定了行业的技术开发中心。

下一个十年中，吉化公司第二套丙烯酸及酯类装置的建成将使这个新兴行业如虎添翼，实力倍增。聚合物生产技术将有大的提高，生产必将随之而发展。

在本世纪内应当为丙烯酸工业制定一个什么目标呢？

在小康水平，800美元/年的人均国民收入这一国家总体目标的制约下，这个行业是否应当是这样一个面貌。

单体生产能力拓展到10万吨/年左右(就是说，无须再兴建第三套单体装置)；相当于1985年日本水平；单体品种从目前的5个发展到20个以上，着重发展丙烯酸官能单体的生产能力；丙烯酸系聚合物品种系列开发到100个以上，并不断更新，使拥有的品种复盖所有应复盖的应用领域，为发展国民经济做最大限度的服务。聚合物总生产量达到20万吨/年左右。略多于1985年日本的水平。

采取优化、横联、集团化的措施，形成一两个有技术实力、控制较大比例、即10%以上的生产能力的企业集团；企业数目应有所下降，继续存在的企业素质和水平应有大的提高，集团的技术实力必须有充分的物质保证，以便能大大缩短目前全面存在于我们与诸如美国罗姆哈斯公司、西德BASF公司之间的差距。

无疑，这个目标可能低于时下的期待值。但是，时间可能会证明，实现这个目标有待于我们必须做出的巨大努力，实现这个目标，意味着丙烯酸的工业走向成熟。

用于涂料的两类新 型丙烯酸酯活性稀释剂

蒋硕健 赵红蓉 李明谦 贾欣茹

(北京大学化学系)

近年来在涂料工业中由于溶剂挥发对环境的污染,和固化有机涂层的热能消耗,给这一领域的工业生产造成巨大的压力^[1]。为了克服这种现象,人们极力在寻求一类活性稀释剂,它既能溶解涂料,降低粘度,起到稀释剂的作用,同时又参与固化与成膜过程,最终成为涂料的有机组成,这种稀释剂称为活性稀释剂。在使用这种活性稀释剂时,现有两种涂料诞生:^[2]

一种为光固化涂料,即以成膜预聚物、活性稀释剂与光引发剂组成,用紫外线、电子束或其它光源照射涂层进行固化。这种光固化涂料的优点是:(1)几乎全部组份都参与固化而成为涂料的有机组成,无溶剂挥发。(2)快速固化,可在零点几秒或几十秒内固化。效率高。(3)不需高温烘烤,能量消耗低。(4)无环境污染,操作环境清洁。(5)应用时占地面积小,涂饰固化完即可装箱外运。

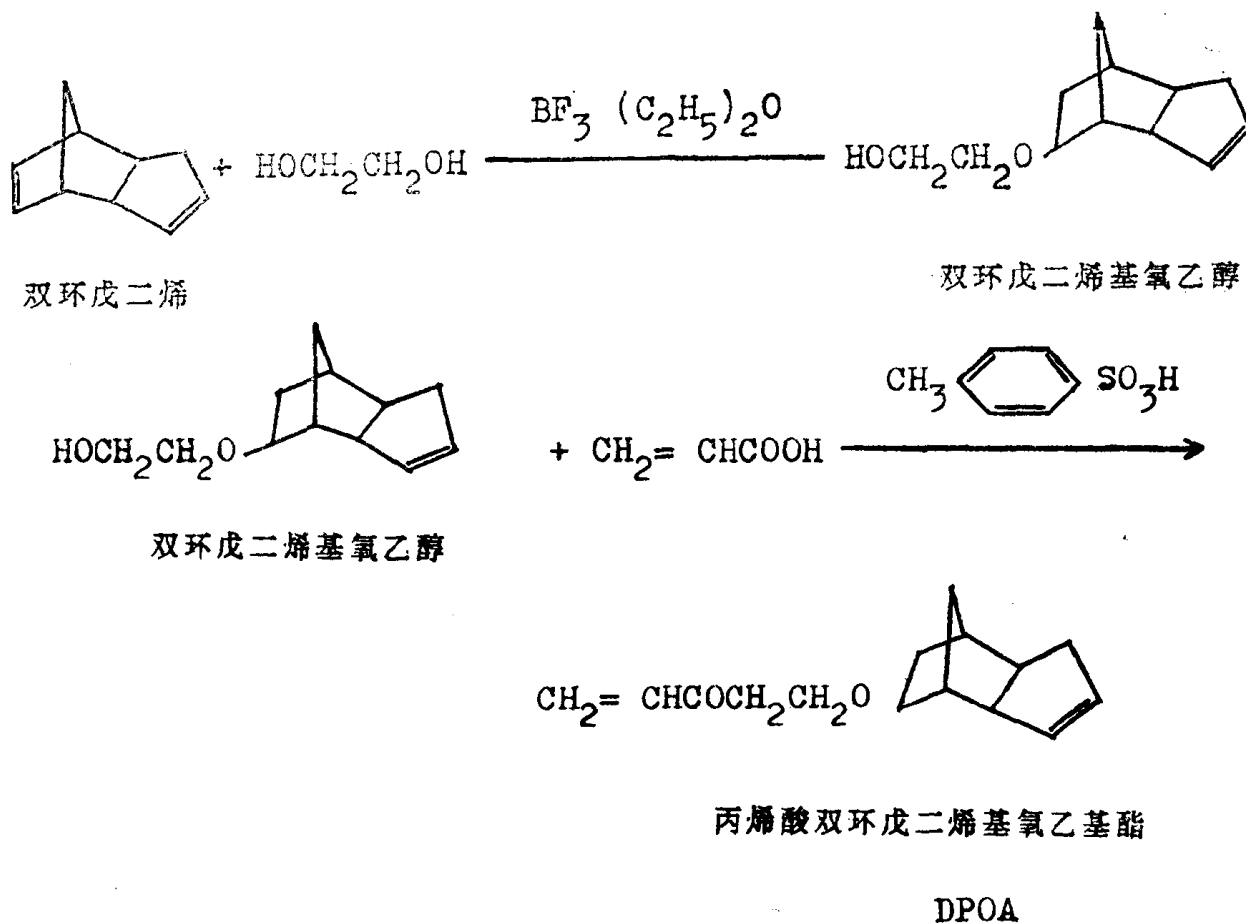
七十年代光固化涂料的活性稀释剂大多是多官能团的丙烯酸酯。尽管这类单体固化快,但由于其收缩率高,使漆膜粘附性差,同时由于交联密度高,造成漆膜过于脆。这类单体的代表是季戊四醇三丙烯酸酯,它不仅有上述缺点,而且还有毒性,造成对环境的污染^[3]。因此这一类活性稀释剂的使用受到限制,人们一直在寻求一类具有低挥发性、低毒、无臭、与各种成膜预聚物相容性好、聚合速度快、收缩率小、对漆膜物理与机械性能有改进的,而且合成简便,成本低的活性稀释剂。

另一种是高固含量涂料^[1]。例如长、中或短油的醇酸树脂,一般是用有机溶剂稀释到一定粘度,在金属催干剂存在下使漆膜氧化交联与溶剂挥发固化。而高固含量涂料不是用溶剂稀释,而是用活性稀释剂稀释,在金属催干剂作用下氧化交联固化。因此与光固化涂料相似,没有大量溶剂挥发的损耗与对环境的污染,虽然固化速度较光固化缓慢,但可以在常温空气下固化,不需专门的光固化设备与电能的消耗,因此有比光固化涂料经济、方便之处。但并不是所有的烯类单体都可作为活性稀释剂,由于它比光固化涂料固化慢,更要求活性稀释剂挥发性小、毒性低、无臭,特别是空气的阻聚影响要小。

在八十年代初Rohm Haas公司^{[1][3]}等开发了两类新型的丙烯酸酯活性稀释剂:丙烯酸双环戊二烯基氧乙基酯和丙烯酸异冰片酯。我们也在这方面开展了研究,现分别介绍如下:

一、丙烯酸双环戊二烯基氧乙基酯(简称DPOA)

它是由石化工业产品双环戊二烯与乙二醇在强酸催化下加成得到双环戊二烯基氧乙醇，再与丙烯酸酯化得到丙烯酸双环戊二烯基氧乙基酯。〔4〕



它的物理性质与毒性如下表〔3〕

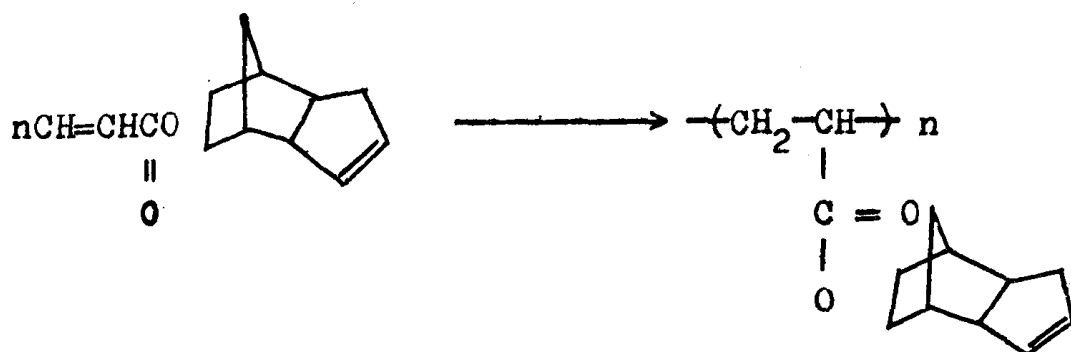
DPOA的物理性质与毒性

外观	透明无色液体
分子量	248
密度g/ml	1.085
粘度(CPS, 25℃)	19-21
表面张力(dynes/cm)	41(22.5℃)
闪点(°F)	>200
蒸汽压(mmHg, 100°F)	0.0035
沸点	120℃/0.1mmHg
气味	微, 无臭
均聚物的Tg(℃)	13

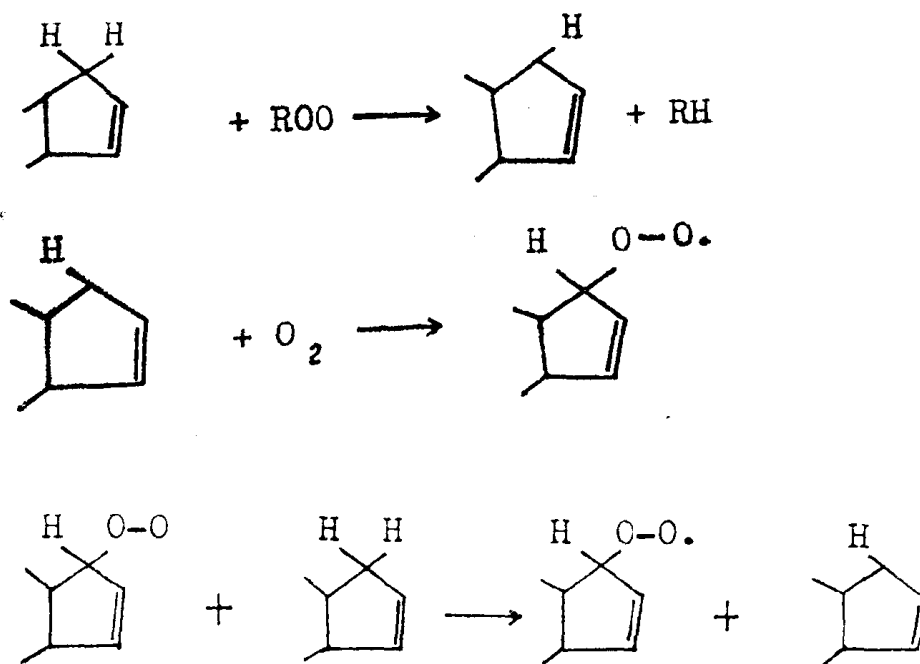
聚合收缩率(%)	10
急性口服(鼠)	$LD_{50} > 5g/Kg$
急性皮肤渗入(兔)	$LD_{50} > 5g/Kg$
急性眼刺激(兔)	很微, 可逆
皮肤过敏(兔)	4—5 Draize
急性吸入(饱和空气, 鼠)	无毒, 4 小时
Ames变异诱发因子	无
皮肤增感	无

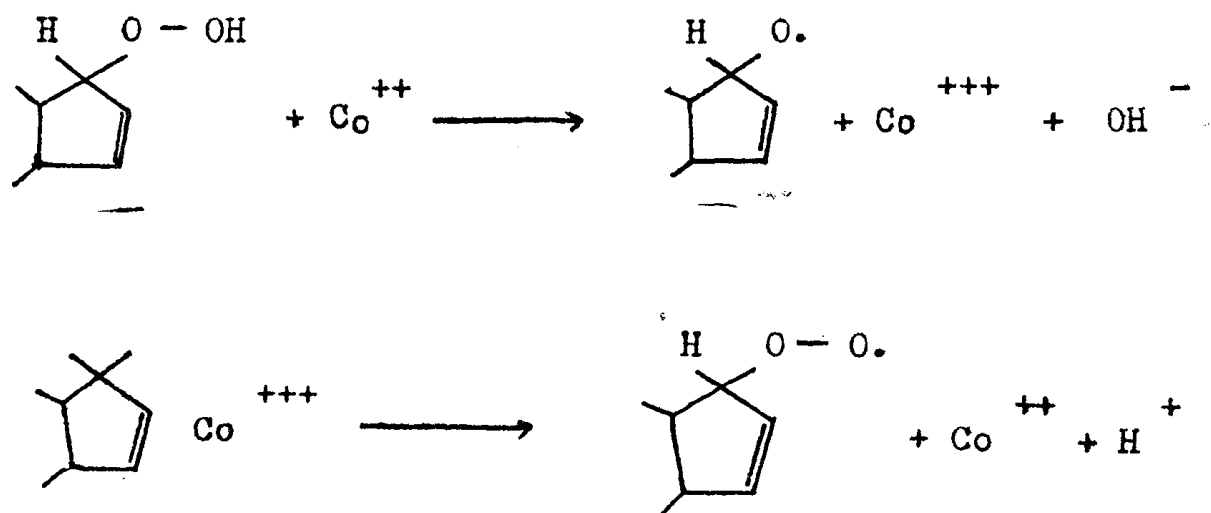
LD_{50} 是指50%的试验动物的致死量

DPOA含有一个可以聚合的丙烯酸酯的双键, 和一个在氧与金属催干剂存在下可起到自由基产生源的烯丙基。因此DPOA可以在自由基引发剂或光引发剂存在下光照聚合成线型聚合物, 也可以金属催干剂与氧存在下聚合成不溶的交联聚合物。这是由于烯丙基在氧与金属



催干剂作用下可以产生自由基, 因而引发聚合与交联的缘故。它产生自由基的机制如下:
〔1〕



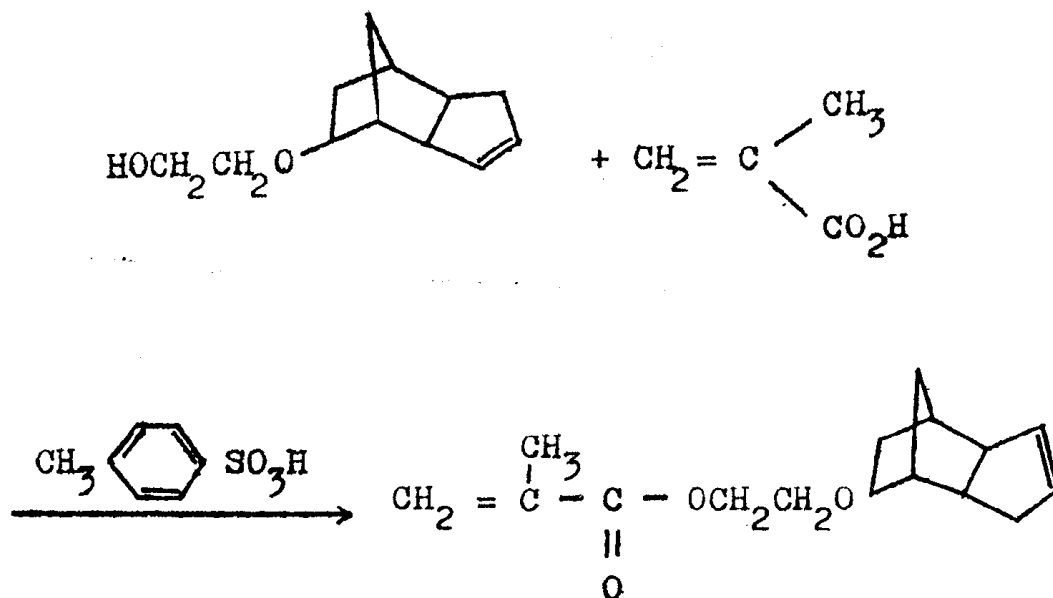


所以DPOA可以作为光固化涂料的活性稀释剂^[3]。例如以丙烯酸酯化的聚酯为成膜预聚物，二苯酮-二甲基乙醇胺为光引发剂，DPOA为活性稀释剂，在紫外光照下固化，这时主要是丙烯酸酯双键的聚合。虽然DPOA均聚物的Tg很低，但由于烯丙基可进行缓慢地氧化交联，所以放置一段时间可以使性能进一步提高。它的溶度参数为8.6，可以被许多成膜预聚物和化学试剂溶解，所以它可以配制成多种光固化涂料。由于它聚合收缩率低，可以得到较好的粘附性能，所以可以用于非多孔性底物上的涂饰。它带有十个碳的烷基，所以用它配的涂料具有良好的拒水性。由于它是一个软单体，均聚物的Tg只有10℃，所以用它配制的涂料具有较好的抗冲性能与柔韧性。而它的使用量也不宜过多，以30%左右为宜。另外它形成的漆膜有较好的光亮度。用它配制的光固化涂料可用于纸张、纺织物、无蜡地板、罐头等的涂饰，可作为罩光漆、油墨。由于它挥发性低、无毒、无臭、无刺激性，优于一般的活性稀释剂。另外它可用氢醌单甲醚与对苯二酚作为阻聚剂，有较好的储存稳定性。

DPOA还可以作为高固含量涂料的活性稀释剂^[4]。如在中、长油醇酸树脂中，用DPOA与甲苯稀释，加金属催干剂与稳定剂(甲乙酮)即可组成高固含量的醇酸树脂涂料。烯类单体作为在空气下自由基聚合固化涂料的活性稀释剂的最大问题就是氧气的阻聚影响，使漆膜不干，失去光泽。由于DPOA含有烯丙基和醇酸树脂中干性油的存在，它们可以吸收氧，同时又在金属催干剂存在下使吸收氧形成的过氧化物又可转化为自由基，可以克服氧的阻聚作用。一般需用含中、长油的醇酸树脂与DPOA才能得到合适的固化时间；对于短油醇酸树脂与DPOA的涂料，则固化时间过长，需加温才能完成固化。所得漆膜的光亮度不低于一般醇酸树脂。

除此之外，DPOA可用于聚合物水泥^[4]，即以DPOA为粘接剂，混以无机粉末与催干剂，氧化固化成聚合物水泥。可用于制造弹性体^[5]，如丙烯酸乙酯与DPOA共聚，由于DPOA引入了双键，可以进行硫化。以及用于制造透明材料^[6]等。

与DPOA相近的有甲基丙烯酸双环戊二烯基氧乙基酯，简称DPOMA。它的合成方法与DPOA相似，只是将丙烯酸改为甲基丙烯酸^{[4][7]}。它的性质^[7]与DPOA相似，而且聚合收缩率更低，只有8.7%，均聚物Tg较高，为40—50℃。

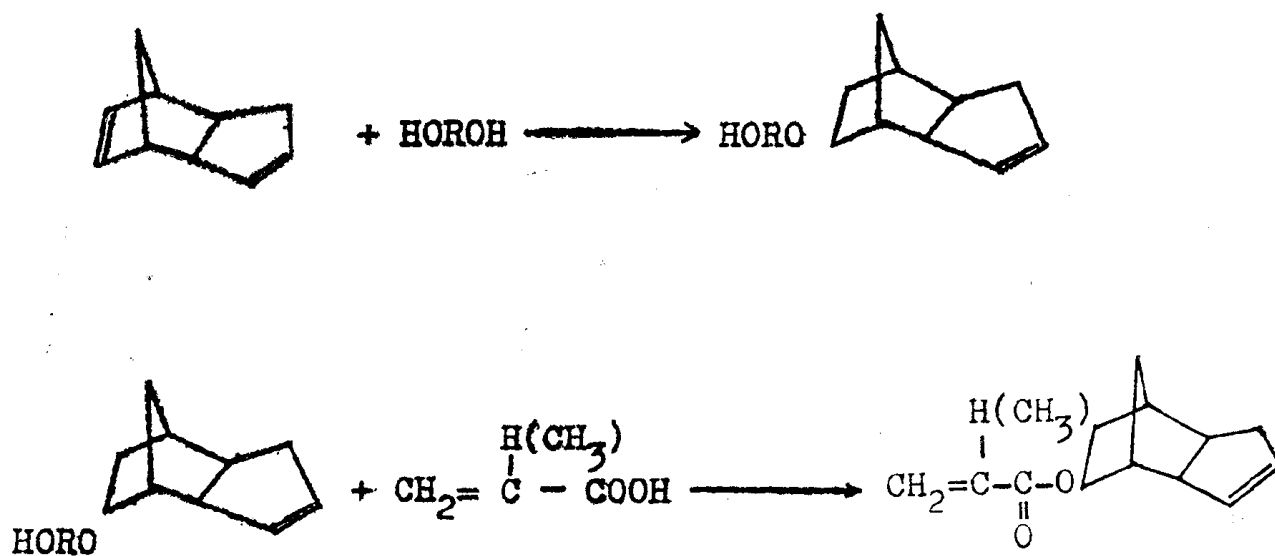


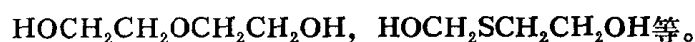
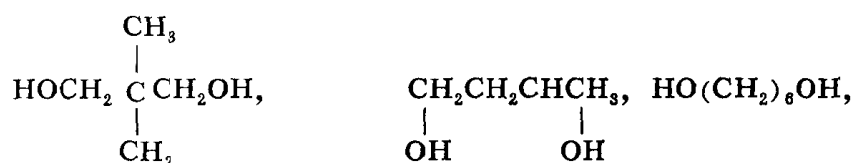
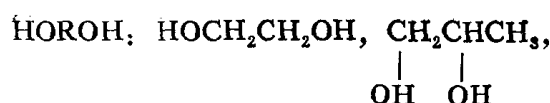
甲基丙烯酸双环戊二烯氧乙基酯

DPOM A

DPOMA也同样可作为光固化涂料与高固含量涂料的活性稀释剂，也可用于聚合物水泥〔4, 7, 8〕弹性体与透明材料合成的原料〔6〕。

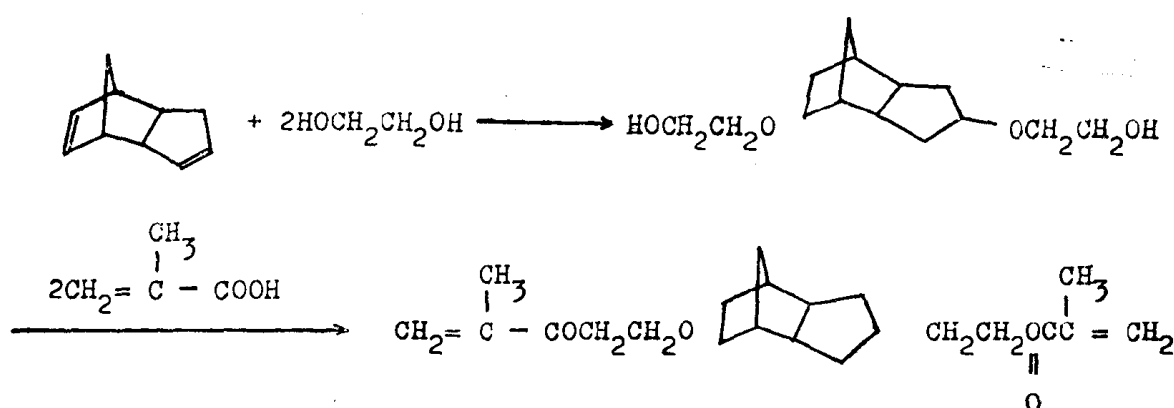
DPOA与DPOMA中的氧乙基也可用其它的氧烷基取代，得到不同的丙烯酸酯与甲基丙烯



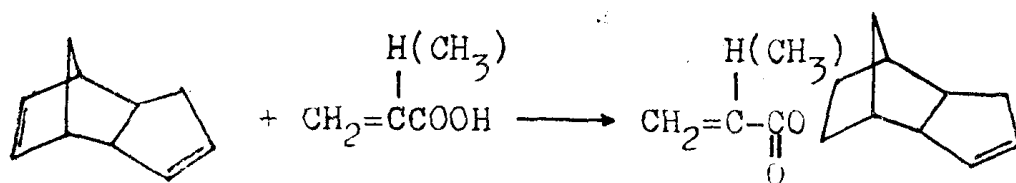


酸酯〔4〕。它们也可作为光固化涂料与高固含量涂料的活性稀释剂〔4〕。

双环戊二烯也可与两分子二醇反应，再与两分子(甲基)丙烯酸酯化，可以得到双(甲基)丙烯酸酯〔9〕可用来作为光学透明材料〔9〕。



丙烯酸与甲基丙烯酸双环戊二烯基酯简称为DCOA与DCPMA，是由丙烯酸或甲基丙烯酸直接与双环戊二烯反应制得的〔10〕〔11〕。

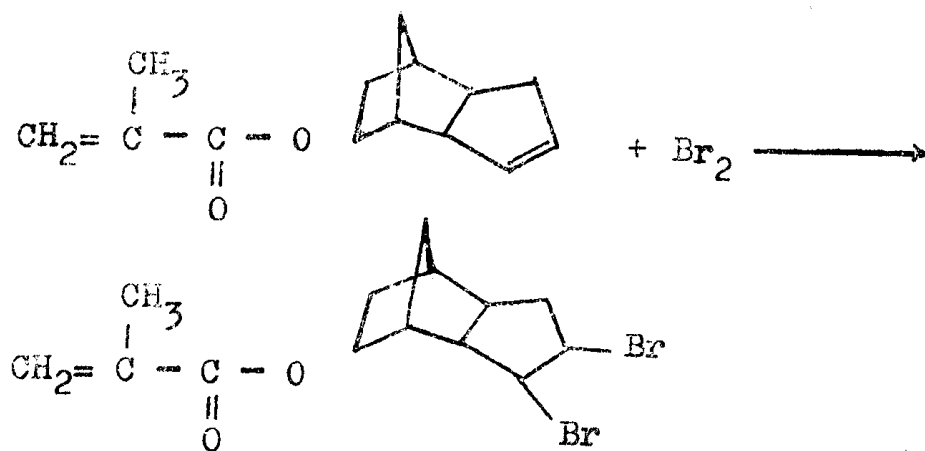


(甲基)丙烯酸双环戊二烯基酯

DCP(M)A

它与DPO(M)A相似，同样具有(甲基)丙烯酸酯的双键和烯丙基，所以同样可作为光固化涂料与高固含量涂料的活性稀释剂。但是DCP(M)A具有持久的、令人不快的气味，而且易挥发〔7〕，所以它们不是理想的活性稀释剂。它们可以用水乳漆中作为氧化粘接剂来降低乳液中聚合物的成膜温度；还可用来作为增加含有干性或半干性油的醇酸或聚氨酯漆膜硬度的改进剂〔4〕，以及用于弹性体〔5〕的合成等。

DCPMA可与溴加成得溴化DCPMA。



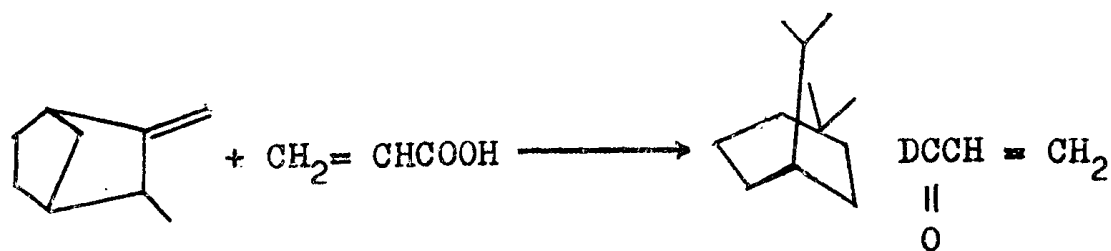
溴化

DCPMA

它均聚可以得到高折光指数 $n_D^{25} 1.5510$ ，低收缩8.7%，低吸湿0.22%与低光散射的透明聚合物，可用于光学材料^[12]。

二、丙烯酸异冰片基酯(简称IBA)

它是以松节油转化得到的蒎烯，与丙烯酸加成反应得到。^[13]



蒎烯

丙烯酸异冰片基酯

IBA

它的物理性质与毒性如下：

IBA的物理性质与毒性^[3]

外观	透明无色液体
分子量	208
密度(g/ml)	0.985
粘度(CPS, 25°C)	7.5
表面张力(dyn/cm)	30 (20°C)
闪点(°F)	>200
沸点(°C)	64.5 104-6
气味	微，无臭

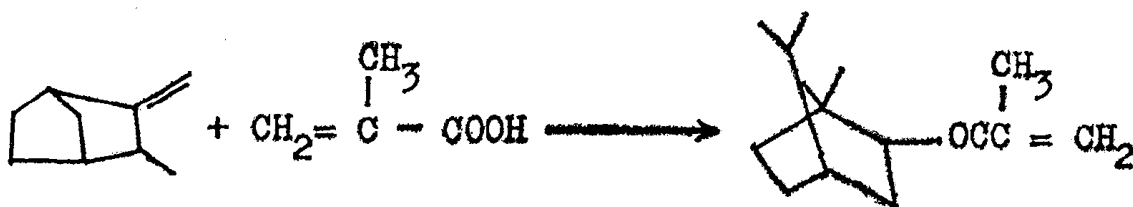
折光指数 n_D^{25}	1.474
均聚物的 $T_g(^{\circ}C)$	90-100
聚合收缩率(%)	8.2
均聚物的折光指数	1.50
急性口服(鼠)	$LD_{50} > 2.3-4.0g/kg$
急性皮肤渗入(兔)	$LD_{50} > 5.0g/kg$
急性眼刺激(兔)	微, 可逆
皮肤过敏(兔)	2 Draize
急性吸入(饱和空气, 鼠)	小或无影响
Ames变异诱发因子	无
皮肤增感	无

它和DPOA相似, 挥发度低、无臭、无毒、聚合收缩率低, 有很好的粘接性能, 但是它不含烯丙基, 不能进行吸氧与氧化交联, 因此不能作为高固含量涂料的活性稀释剂。可是它的均聚物 T_g 高, 和聚甲基丙烯酸甲酯相当, 是丙烯酸酯中少有的硬单体, 因此作为光固化涂料的活性稀释剂时可以不加交联剂, 就可以得到适当硬度的漆膜, 并且具有相当的韧性。它与许多化学物质相容性好, 表面张力低, 有较好的流平性, 漆膜的光亮度好。它聚合后不存在碳碳双键, 所以耐老性能好。因此用它稀释的光固化涂料用来作为罩面漆, 用于木制品, 金属(罐头、膜等)、玻璃、软硬塑料的涂饰。

IBA还可用于制造油墨^[14]、涂料^[15]、粘合剂^[20]缓慢药物释放的胶带^[24]等。IBA的均聚物无色、透明、可见光的透光性好, 而且较聚甲基丙烯酸甲酯的折光指数高, 但较脆, 所以常与其它单体共聚^[26]用于塑料镜片与接触眼镜^{[21][22]}。

甲基丙烯酸异冰片酯(简称IBMA)

它也是由茨烯与甲基丙烯酸合成的。



甲基丙烯酸异冰片酯

IBMA

它的性质与IBA相似, 沸点 $bp_{113-120^{\circ}C}$ 、折光指数 n_D^{25} 1.4765、均聚物的 T_g 150—170 $^{\circ}C$ 、均聚物折光指数 n_D^{25} 1.505均较高, 特别是均聚物的 T_g 是聚甲基丙烯酸酯中少有的^[27]。它同样是无毒无臭的, 可用于光固化涂料的活性稀释剂、油墨^[16]、涂料^[18]、粘合剂^[50]、光学透明材料。特别应指出, 它的聚合物熔融流动性较高, 可作为流动剂, 添加于聚合物中以利于加工; 利用该性质于粉末涂料, 如在甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸乙酯共聚的粉末涂料中添加少量IBMA与MMA的共聚物有利于涂料熔化时熔触流平形成均匀的漆