

## 基于松香基的交联单体及甲基丙烯酸 甲酯共聚物的制备与性能研究



LIN Ming-tao

林明涛<sup>1</sup>, 储富祥<sup>1\*</sup>, 马丽<sup>1,2</sup>, 刘美虹<sup>1</sup>, 蒋秋娜<sup>1,2</sup>,  
周道兵<sup>1</sup>, 王基夫<sup>1</sup>, 王春鹏<sup>1</sup>

(1. 中国林业科学研究院 林产化学工业研究所; 国家林业局 林产化学工程重点开放性实验室,  
江苏 南京 210042; 2. 南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037)

**摘 要:** 通过松香与丙烯酸的 Diels-Alder 加成反应制备了丙烯酸松香(AR),再对其进行酰氯化和酯化反应成功制备了丙烯酸松香(丙烯酸-2-羟基乙基酯)酯(ARA),采用气-质联用分析技术分析了上述物质的组成与含量。通过细乳液聚合方式制备了 ARA 与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的共聚物,采用凝胶渗透色谱、差示扫描量热、热重分析、溶剂抽提等手段考察了共聚物的物理性能并将其与 MMA 的均聚物和共聚物的性能进行了对比。实验结果表明:ARA 主要由海松酸、脱氢枞酸、枞酸和丙烯海松酸的二种异构体的丙烯酸-2-羟基乙基酯的酯化产物组成,ARA 是一种良好的交联剂,可与大多数乙烯基单体共聚合,其与 MMA 的共聚物的耐溶剂性和耐热性均得到了较大幅度的提高。ARA 与 MMA 共聚合物不溶于丙酮,在丙酮中抽提流失率为 7.5%,热失重(TG)曲线整体向高温方向偏移。

**关键词:** 丙烯酸松香;丙烯酸-2-羟基乙基酯;细乳液聚合

中图分类号:TQ433.436;TQ 351.471

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2007)05-0025-06

## Study on Preparation and Properties of Copolymer from Rosin-based Crosslinking Monomer and Methyl Methacrylate

LIN Ming-tao<sup>1</sup>, CHU Fu-xiang<sup>1</sup>, MA Li<sup>1,2</sup>, LIU Mei-hong<sup>1</sup>, Jiang Qiu-na<sup>1,2</sup>,  
ZHOU Dao-bing<sup>1</sup>, WANG Ji-fu<sup>1</sup>, WANG Chun-peng<sup>1</sup>

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA,  
Nanjing 210042, China; 2. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** Acrylic rosin acid (2-hydroxyethyl acrylate) ester (ARA) was synthesized by acyl chlorination and esterification of acrylic rosin acid, which was prepared by Diels-Alder addition of rosin with acrylic acid. The composition and contents of the ester were analyzed by GC-MS. Then the copolymer of ARA and methyl methacrylate (MMA) was made by miniemulsion polymerization. Physical properties of the copolymer were characterized by means of GPC, DSC, TGA and solvent extraction. Meanwhile the comparison of properties had been done among the copolymer, MMA homopolymer and MMA copolymer. It was found that ARA was composed of esterification products of (2-HEA)-ester with pimaric acid, dehydroabietic acid, abietic acid and two isomers of acrylpimaric acid. ARA is a good crosslinking agent which can copolymerize with most vinyl monomers. The properties of solvent-resistance and heat resistance of the copolymer were improved considerably by the use of ARA. The copolymer of ARA and MMA is insoluble in acetone whose loss rate is 7.5% during acetone extraction. The TG curves is moved as a whole along the direction of high temperature.

**Key words:** acrylic rosin acid; 2-hydroxyethyl acrylate; miniemulsion polymerization

松香是我国主要的林化产品之一,年产量约为 70 余万吨。松香分子结构的特点使它具有绝缘、黏

收稿日期:2007-01-16

基金项目:国家杰出青年科学基金资助项目(30325031)

作者简介:林明涛(1975-),男,安徽当涂人,助理研究员,博士生,从事乳液聚合研究

\* 通讯作者:储富祥,研究员,博士生导师,主要从事生物质材料、聚合物乳液胶黏剂研究。

合、乳化和增黏等优异性能。利用松香分子结构中的羧基、共轭双键等反应活性基团可通过聚合、加成等反应得到聚合松香、歧化松香、氢化松香、马来松香及各种松香酯等深加工产品,并可进一步改性合成不同性能、品种的高附加值精细化学品及高分子新材料<sup>[1-6]</sup>。乳液聚合具有其它聚合方式所不具有的环保、聚合速率较快以及乳液易于应用的特点,使它成为一种主要的高分子合成手段。本研究中松香衍生物的相对分子质量( $M_r$ )较大,在水相中的传输速率很低,常规乳液聚合很难制备出聚合过程可控与稳定的聚合物乳液。细乳液聚合是制备复合高分子材料的有效手段之一,尤其是对于难分散体系来说。细乳液聚合方式已经成功地用于制备聚丙烯酸酯-醇酸树脂、丙烯酸酯-聚氨酯,以及聚酯-丙烯酸酯等含有水溶性较低组分的复合乳液<sup>[7-11]</sup>。作者从松香出发首先合成了丙烯酸松香,再通过酰氯化反应、酯化反应制备出丙烯酸松香(丙烯酸-2-羟基乙基酯)酯,随后以其作为原料通过细乳液聚合方式成功制备了常规乳液聚合无法合成的丙烯酸松香(丙烯酸-2-羟基乙基酯)酯(ARA)-甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合物乳液,并对聚合物的物理性能进行了详细研究。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

松香(Rosin, 简称为R), 工业品; 对苯二酚、甲醇、四氢呋喃(tetrahydrofuran, 简称为THF)、甲苯, 购于南京化学试剂有限公司; 四甲基氢氧化铵水溶液(质量分数25%)、酚酞、对羟基苯甲醚, 购于上海化学试剂有限公司; 三氯化磷( $\text{PCl}_3$ ), 购于上海凌峰化学试剂有限公司; 偶氮二异丁腈(azobisisobutyronitrile, AIBN), 分析纯, 购于上海四试赫维化工有限公司; 丙烯酸(acrylic acid, AA)、丙烯酸-2-羟基乙基酯(2-hydroxyethyl acrylate, 2-HEA)、甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA)、正十六烷(hexadecane, HD)、十二烷基硫酸钠(sodium lauryl sulfate, SDS)、过硫酸铵(ammonium persulfate, APS)、二甲基丙烯酸乙二醇酯(ethylene glycol dimethacrylate, EDMA)购于ARCOS公司。上述原料均直接使用。试验所用水均为去离子水。

### 1.2 丙烯酸松香(丙烯酸-2-羟基乙基酯)酯(ARA) 交联单体的合成

**1.2.1 丙烯酸松香的合成** 将100 g松香和微量对苯二酚(阻聚剂)加入到装有搅拌器、冷凝管、温度计和氮气导管的四口烧瓶中, 通入氮气并开启搅拌, 升温并控制反应器内温度低于100℃; 待松香完全软化后升高反应器内温度至180℃并维持30 min, 使松香中的枞酸型树脂酸充分异构化, 将22 g丙烯酸滴加到反应器中, 180℃维持1 h后升温至200℃保持2 h, 反应结束前升温至230℃、加大氮气流量脱挥10 min。

**1.2.2 丙烯酸松香(丙烯酸-2-羟基乙基酯)酯的合成** 1) 丙烯酸松香的酰氯化反应: 将60 g丙烯酸松香溶于120 g苯中, 加入两口烧瓶; 再将一定比例的 $\text{PCl}_3$ 溶于苯中, 用滴液漏斗滴入上述烧瓶中; 50℃恒温油浴加热, 磁力搅拌。反应3 h, 过滤去除反应生成的亚磷酸待用。2) 丙烯酸松香酰氯的酯化反应: 将丙烯酸松香酰氯加入到三口烧瓶中, 滴加适量的2-HEA与吡啶, 50℃恒温油浴加热, 氮气保护下磁力搅拌, 反应3 h。静置后滤去吡啶盐酸盐沉淀, 在滤液中加入微量对羟基苯甲醚, 50℃真空旋转蒸发去除苯及吡啶后得丙烯酸松香(丙烯酸-2-羟基乙基酯)酯。

### 1.3 共聚物乳液的制备

**1.3.1 单体细乳液的制备** 先将SDS溶解于195 g去离子水中; 定量的ARA或者EDMA与HD一起溶解于MMA单体中, 取40 g上述MMA单体溶液待用; 把单体溶液加到乳化剂溶液中, 搅拌30 min(1000 r/min)形成单体预乳液。上述预乳液在新芝98-3D超声波细胞粉碎机下超声波处理100 s(冰浴冷却以带走超声波处理过程中产生的热量, 超声波频率: 20~25 kHz, 仪器输出功率225 W), 超声波处理所得即为单体细乳液No. 1~3, 实验配方见表1。

**1.3.2 聚合** 单体细乳液投入装有冷凝器、温度计、搅拌器的500 mL的四口反应器中。搅拌、通氮气15 min并升温至预定的聚合温度(70℃)后加入APS水溶液(APS溶解于5 g去离子水中), 反应计时开始。

表1 聚合实验配方

Table 1 Recipe for polymerization

实验系列 series No.	SDS/g	H <sub>2</sub> O/g	<i>m</i> (MMA): <i>m</i> (ARA): <i>m</i> (EDMA)	HD/g	APS/g
1	0.4	200	40:0:0	0.8	0.25
2	0.4	200	36.36:3.64:0	0.8	0.25
3	0.4	200	38.66:0:1.34	0.8	0.25

## 1.4 交联单体和聚合物乳液的表征

**1.4.1 气相色谱-质谱联用分析** 分析所用仪器色谱部分为 Agilent 6890N Network GC System Technologies型气相色谱仪,质谱部分为 Agilent 5973 型质谱仪,色谱柱采用 Agilent HP-5 型毛细管柱,气化室温度 280 °C,MS 接口温度 280 °C,EI 离子源,EI 电离电压 70 eV,离子源温度 230 °C,四级杆温度 150 °C,载气为氦气,流速为 1 mL/min。对于松香或者丙烯酸松香样品而言首先将其溶解于甲醇中并用四甲基氢氧化铵甲酯化,每次进样量为 0.2 μL。采用程序升温法进行组分的分离:200 °C 保持 2 min 后升温至 250 °C,升温速率 5 °C/min,在 250 °C 保持 10 min 后降温,测试结束。对于 ARA 试样而言则溶解于丙酮中,每次进样量为 1 μL,采用程序升温法进行组分的分离:80 °C 稳定 2 min 后以 20 °C/min 的速率升温至 280 °C,在 280 °C 稳定 40 min 后降温,测试结束。

**1.4.2 单体转化率的测定** 采用重量法测定。

**1.4.3 粒子粒径的测定** 单体液滴或聚合物粒子的大小由动态光散射法测定。所使用仪器是 Malvern 仪器公司的 Malvern 2000 粒度测定仪。测试温度是 25 °C,在每次测试前用去离子水稀释样品至合适浓度后进行测量。平均粒子大小由软件自动计算生成。

**1.4.4 乳液表面张力的测定** 采用白金板法在上海衡平仪器仪表厂 BZY-1 型表面张力测定仪上测定。

**1.4.5 相对分子质量( $M_r$ )的测定** 聚合物样品用 THF 溶解后,采用 Waters1515 型凝胶渗透色谱仪测定聚合物的保留时间,检测仪器为 2414 型折光指数测定仪,流动相为 THF,HR3、HR4 和 HR4E 三根 Styragel 色谱柱串联,流速为 1 mL/min,采用单分散聚苯乙烯作为标样来计算聚合物的  $M_r$  及其分布。

**1.4.6 溶剂抽提流失率的测定** 在索氏抽提器中对聚合物粉末进行抽提分析,溶剂为 THF 或者丙酮,抽提时间为 6 h,每小时抽提 6 次。每次分析 3 个平行样。

**1.4.7 差示扫描量热分析** 用 Perkin Elmer Thermal Analysis 测定聚合物样品的玻璃化温度( $T_g$ ),升温范围 50 ~ 180 °C,升温速率 20 °C/min,氮气氛下测试。

**1.4.8 热失重分析** 用 Perkin Elmer Thermal Analysis 测定聚合物样品的热失重曲线,升温范围 25 ~ 700 °C,升温速率 20 °C/min,氮气氛下测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 松香及丙烯酸松香的 GC-MS 谱图分析

松香与丙烯酸松香均是由多种树脂酸或树脂酸与丙烯酸的加成产物组成的混合物,图 1 显示出了松香和丙烯酸松香的组成变化。各流出峰的归属与相对含量列于表 2。从表 2 可看出,反应过程中长叶烯、海松酸、异海松酸和脱氢枞酸的含量基本没有发生变化,而长叶松酸、枞酸和新枞酸的含量降低。气相色谱实验显示加成产物丙烯海松酸有二个流出峰,它们的质谱图是完全相同的,且它们的相对含量比值约为 20:80,这与前线轨道理论对于非对称 Diels-Alder 加成反应

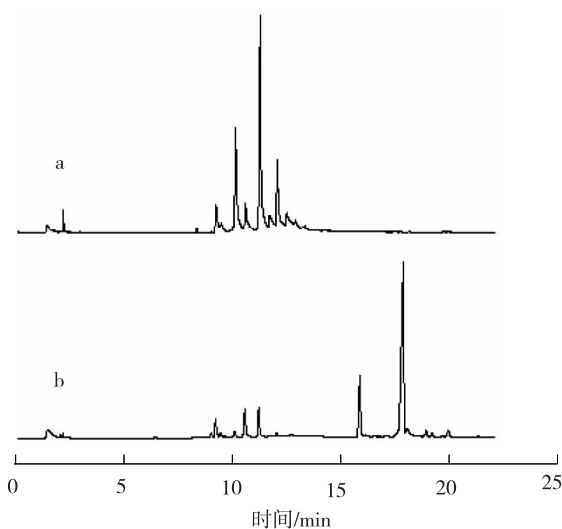


图1 松香(a)与丙烯酸松香(b)的气相色谱分析图谱  
Fig.1 GC spectra of rosin(a) and acrylic acid rosin (b)

的预测,即对位取代的化合物(加成物 2)在反应产物中占有优势相符合。

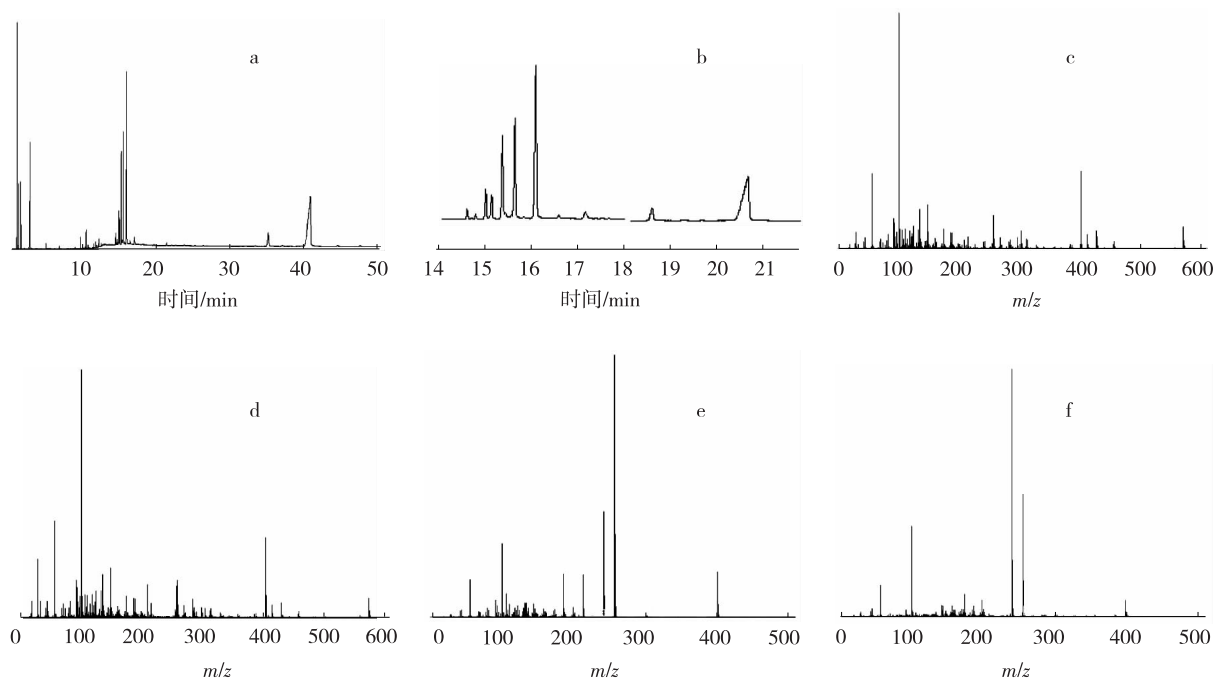
表 2 气相色谱实验中各流出峰的归属与相对含量

Table 2 Assignment of GC peaks and their relative contents

编号 No.	保留时间/min retention time	峰归属 peak assignment	$R_0$	$R_{100}$
1	2.17	长叶烯 longifolene	1.93193	0.555742
2	9.18	海松酸 pimaric acid	6.365428	5.0332
3	9.41	异海松酸 isopimaric acid	2.831527	0.906878
4	10.07	长叶松酸 palustric acid	23.45499	2.01825
5	10.52	脱氢枞酸 dehydroabietic acid	6.92957	7.354751
6	11.20	枞酸 abietic acid	44.04492	6.378466
7	11.98	新枞酸 neoabietic acid	14.44164	0
8	15.74	加成物 1 product 1		15.96602
9	17.71	加成物 2 product 2		61.78669

## 2.2 丙烯酸松香(丙烯酸-2-羟基乙基酯)酯(ARA)的组分分析

从 2.1 节可知,丙烯酸松香主要由海松酸、异海松酸、长叶松酸、脱氢枞酸、枞酸、新枞酸以及丙烯酸海松酸 2 种异构体组成。其中含量较多的是海松酸、脱氢枞酸、枞酸以及丙烯酸海松酸的 2 种异构体。丙烯酸松香与丙烯酸-2-羟基乙基酯的反应产物的气-质联用分析的谱图示于图 2。图 2 中列出了 5 种主要产物的分子裂解图,经分析辨明是枞酸(16.082 min)、脱氢枞酸(15.633 min)、丙烯酸海松酸加成物 2(40.911 min)和丙烯酸海松酸加成物 1(35.229 min)相应的丙烯酸-2-羟基乙基酯衍生物。



a. ARA 气相色谱图 GC spectrum of ARA; b. ARA 气相色谱图局部放大图 partial enlargement of GC spectrum of ARA;  
c. 图 a 中 40.911 min 质谱图 MS spectrum of peak in Fig. a at 40.911 min; d. 图 a 中 35.229 min 质谱图 MS spectrum of peak in Fig. a at 35.229 min;  
e. 图 b 中 16.082 min 质谱图 MS spectrum of peak in Fig. b at 16.082 min; f. 图 b 中 15.633 min 质谱图 MS spectrum of peak in Fig. b at 15.633 min

图 2 ARA 的气质联用分析结果

Fig. 2 Results of GC-MS analysis of ARA

## 2.3 细乳液共聚合过程及聚合物乳液性能的研究

在 MMA 的细乳液聚合过程中,对于乳液粒子的大小和单体的转化率随时间变化的规律前文<sup>[12]</sup>已经作了较详细的研究。对于 No. 1 系列实验,也有类似的变化规律。

表3列出了共聚物乳液的性能指标。由表中数据分析得知,单体溶液的黏度对于液滴的大小影响很大,而乳化剂用量对它的影响较小。当仅仅使用MMA或者MMA与EDMA时,体系的黏度较小,经超声波分散可以把它分散成120 nm左右的单体液滴而稳定存在于水相中,而当使用MMA与ARA时,由于ARA常温下是黏稠的流体,故相比于前二者,体系的黏度较大,在相同输入功率及时间的条件下,单体溶液只能被分散成220 nm左右的单体液滴而稳定存在于水相中。

表3 聚合物乳液的性能指标

Table 3 Properties of polymer latexes

实验系列 series No.	液滴 droplet		粒径 particle		体转化率/% monomer conversion	在 THF 中的溶解性 solubility in THF	表面张力/( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) surface tension
	尺寸/nm size	多分散指数 polydispersity	尺寸/nm size	多分散指数 polydispersity			
1	115	0.264	106	0.254	100	溶解 soluble	52.1
2	210	0.247	195	0.225	99.39	不溶解 insoluble	49.9
3	117	0.268	106	0.251	98.26	不溶解 insoluble	51.9

聚合MMA(PMMA)粒子相对于单体液滴的粒径有所减小的原因在于当单体转化为聚合物后,二者的密度有显著的区别( $\rho_{\text{MMA}} 0.93 \text{ g/mL}$ ,  $\rho_{\text{PMMA}} 1.18 \text{ g/mL}$ ),若单体完全转化为聚合物,聚合物粒子的粒径将是初始粒径的0.924倍。表3中的数据说明单体液滴一对一的转化成聚合物粒子,每一个单体液滴相当于一个纳米级的反应器,避免了粒子之间的物质传递可能会带来的体系不稳定现象。

实验No.1系列中,单体的转化率均达到94%以上。ARA和EDMA作为双官能团单体在MMA自由基聚合过程中的应用,将使PMMA分子链之间产生交联,导致PMMA不能溶解于THF等有机溶剂中。

乳化剂在细乳液聚合中主要分布于水相中或者吸附在粒子表面起到稳定粒子的作用。对于MMA这类水溶性较强的单体来说,单体细乳液的表面张力不能准确测定,因为水相中的MMA会对测定带来不利影响。聚合物乳液表面张力与水相中的乳化剂浓度直接相关,而水相中的乳化剂浓度又与乳化剂的总量以及所有粒子的表面积有关。在乳化剂用量相同时,聚合物粒子粒径越大,所有粒子的总比表面积越小,表面吸附的乳化剂分子也越少,水相中的乳化剂浓度越高,表面张力越小。

## 2.4 共聚物物理性能的分析

有关上述聚合物的 $M_r$ 、溶剂抽提流失率和 $T_g$ 的数据列于表4。

表4 聚合物的物理性能

Table 4 Physical properties of polymer

实验系列 series No.	数均相对分子质量 $M_n$	重均相对分子质量 $M_w$	多分散指数 polydispersity	丙酮抽提率/% extraction rate of acetone	玻璃化温度/ $^{\circ}\text{C}$ $T_g$	热焓差/( $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) $\Delta C_p$
1	$3.95 \times 10^5$	$6.98 \times 10^5$	1.77	100	110.2	0.141
2				7.5	109.3	0.204
3				20.3	111.7	0.177

采用APS制备的No.1的PMMA,大分子链之间没有交联,经丙酮抽提后,流失率为100%。而添加了ARA或EDMA的PMMA,大分子链之间通过共价键互相联结, $M_r$ 无穷大,GPC方法无法测定交联聚合物的 $M_r$ 。No.2的PMMA经溶剂抽提后流失率很小,抽提后的溶剂无色澄清透明;而No.3的PMMA流失率为20.3%,但是后者抽提后的溶剂混浊,与前二组PMMA抽提溶剂截然不同。这说明使用EDMA生成的聚合物交联不充分,交联不充分的组分经溶剂抽提后流失。

有关聚合物热重分析的结果列于表5,表中数据显示含有ARA的PMMA聚合物的最大失重速率温度相对于其它2种聚合物分别提高了13和18 $^{\circ}\text{C}$ 。对图3的分

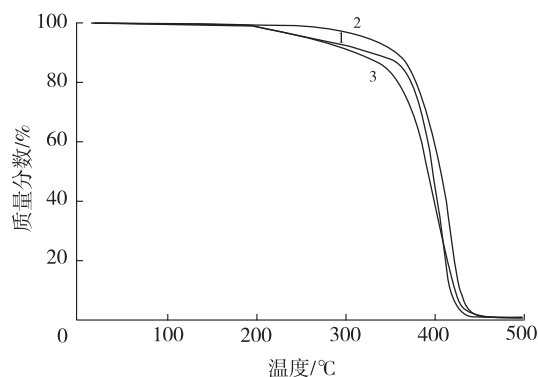


图3 实验系列1、2和3共聚物的热失重曲线

Fig. 3 TG curves of polymer on serial experiments 1, 2 and 3

析得知,含有 ARA 的 PMMA 的热失重曲线向高温方向整体偏移。

表5 聚合物不同温度下的热失重数据

Table 5 TG data of polymer at different temperatures

实验系列 series No.	结晶峰值温度/℃ $T_p$	质量分数 mass fraction/%				
		250 ℃	300 ℃	350 ℃	400 ℃	450 ℃
1	405.8	95.42	92.57	87.77	45.38	0.87
2	418.2	98.81	96.86	91.4	58.32	1.12
3	400.1	95.49	90.82	83.11	39.19	1.17

### 3 结论

**3.1** 松香与丙烯酸的 Diels-Alder 加成反应中,长叶烯、海松酸、异海松酸、脱氢枞酸不参与加成反应,而长叶松酸、枞酸、新枞酸在热的作用下异构化为左旋海松酸后与丙烯酸发生加成反应,加成产物丙烯酸海松酸有 2 种构造异构体,其中对位取代产物占 80%,间位取代产物占 20%。

**3.2** 丙烯酸松香经酰氯化制得丙烯酸松香酰氯,再与丙烯酸-2-羟基乙基酯酯化后即可得到丙烯酸松香(丙烯酸-2-羟基乙基酯)酯(ARA),它主要由海松酸、脱氢枞酸、枞酸和丙烯酸海松酸 2 种加成物相应的丙烯酸-2-羟基乙基酯衍生物组成。

**3.3** ARA 具有良好的共聚性能,能与大多数乙烯基单体共聚或者均聚。

**3.4** ARA 作为交联剂使用,提高了聚甲基丙烯酸甲酯的耐溶剂性与耐热性。

#### 参考文献:

- [1] 宋湛谦. 松香的精细化工利用(I)——松香的组成与性质[J]. 林产化工通讯,2002,36(4):29-33.
- [2] 宋湛谦. 中国松脂特征与松属分类[M]. 北京:中国林业出版社,1998.
- [3] 李永红. 松香化学及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [4] 商士斌,谢晖,黄焕,等. 松香和桐油改性氨基聚酯树脂烘漆性能研究[J]. 林产化学与工业,2001,21(2):1-4.
- [5] SANCHEZ-ADSUAR M S, PAPON E, VILLENAVE J J. Properties of thermoplastic polyurethane elastomers chemically modified by rosin[J]. Journal of Applied Polymer Science,2001,82:3402-3408.
- [6] JIN J F, CHEN Y L, WANG D L. Structure and physical properties of rigid polyurethane foam prepared with rosin-based polyol[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84:198-604.
- [7] GOOCH J W, DONG H, SCHORK F J. Waterborne oil-modified polyurethane coatings via hybrid miniemulsion polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science,2000,76:105-114.
- [8] LIN M T, CHU F X, GUYOT A. Silicone-polyacrylate composite latex particles: Particles formation and film properties[J]. Polymer, 2005, 46(4):1331-1337.
- [9] TSAVALAS J G, GOOCH J W, SCHORK F J. Water-based crosslinkable coatings via miniemulsion polymerization of acrylic monomers in the presence of unsaturated polyester resin[J]. Journal of Applied Polymer Science,2000,75:916-927.
- [10] WANG C P, CHU F X, GRAILLAT C, et al. Hybrid polymer latexes acrylics-polyurethane: Properties of hybrid latexes versus blends[J]. Polymer,2005,46(4):1113-1124.
- [11] WANG S T, SCHORK F J, POEHLEIN G W, et al. Emulsion and miniemulsion copolymerization of acrylic monomers in the presence of alkyd resin[J]. Journal of Applied Polymer Science,1996,60:2069-2076.
- [12] 林明涛,王基夫,储富祥,等. 细乳液聚合制备松香/丙烯酸酯复合高分子新材料的研究[J]. 林业科学,2006,42(10):95-100.