

功能性丙烯酸樹脂

〔日〕大森英三 著

化学工业出版社

功能性丙烯酸树脂

[日]大森英三 著

张育川 朱传槩 译
余尚先 周明义

化学工业出版社

(京)新登字039号

著者 大森英三

機能性アクリル系樹脂

株式会社テクノシステム1986年11月

功能性丙烯酸树脂

张育川 朱传黎 译
余尚先 周明义

责任编辑: 顾南君

封面设计: 韩国兴

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里3号)
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订
新华书店北京发行所经销

开本787×1092¹/₃₂印张20字数450千字

1993年12月第1版 1993年12月北京第1次印刷

印数 1—3600

ISBN 7-5025-1148-2/IQ·670

定价 23.00 元

内 容 提 要

本书为日本大森英三博士所著，初版于1985年问世，经修订于1986年再版。

全书共分40章，前18章着重对丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸酯的制备、性能、聚合、贮存和使用作了较为详细地叙述。19章至40章分别介绍了它们在涂料、纤维加工、纸加工、皮革加工、粘合剂、建筑、电子、印刷和医药工业方面的应用。内容全面、系统，原理阐述严谨，广泛收集了现代的各类文献，反映了较多的新成就和新观点，是当今世界上在这一领域内容最完整、最系统的一部著作。

本书适合于从事有机合成、涂料及高分子材料的科研、生产人员参考，也可供上述专业的大专院校师生参考。

作者序

由丙烯的空气氧化制造丙烯酸的方法渐渐步入成熟期，现在年产已超过10万吨。另一方面，甲基丙烯酸也从用丙酮合氯化氢的老方法中摆脱出来，改变为由异丁烯气相氧化的新制法。

目前聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯以及聚乙酸乙烯等树脂被人冷眼相待，唯独丙烯酸系树脂保持着持续发展的势头。

作者在昭和48年（1973年）写了《丙烯酸及其聚合物（I）》，在1975年又写了《丙烯酸酯及其聚合物（I）》。当时由高分子学会的权威亦即我的恩师写了以下的推荐语：“用塑料能作什么新的东西？能干多少新的事？！与此同时我也在想，如果不懂丙烯酸系还能谈什么、干什么呢”。这话真是讲得妙极了。12年后的今天，比当时看得更清楚，丙烯酸树脂果然可被大书特书起来。

丙烯酸系树脂的发展到了这种程度，以至人们不得不说“不懂丙烯酸系还能跟上时代的前进步伐吗？！”

无论什么事，要想干得出色，首先必须牢固地掌握其基本的东西。依靠基本，方可开拓应用之道。作者注意到这一点，所以将丙烯酸系树脂的基本物理性质、聚合性能、共聚性能、交联性能、操作试验方法等作了详细叙述。

还有在丙烯酸钠的基本物性——高分子电解质理论中，尽量避免使用难懂的数学公式，作了通俗易懂的说明。近来，在纸尿裤、生理卫生带等用途方面堪称市场兴旺的高吸水性树脂的

吸水能力对尿或血液来说降低至水的1/10左右，基于高分子电解质理论深入浅出地说明了其理由。

本书将应用范围极为广泛的丙烯酸系树脂分为有关40项，按照作者一贯的思想，本书的内容是按体系就位。对初学者来说易于理解，对熟练者也作了深入分析说明。进而对易于混淆的丙烯酸系和甲基丙烯酸系树脂的不同点举实例作了详细说明。

围绕丙烯酸树脂的背景技术并就技术用语作了慎重的解释说明。

希望诸位爱读。

大森英三 于1985年5月1日

发 刊 词

作者在专心致力于精细化学而获得发展的日本化药公司工作30多年，投身从事新产品开发，我们可举出他的种种业绩。现在他仍在光化学等领域的第一线，作为一个开发者无愧地发挥着他开发“第一流产品”的才干。

本书着眼于以往发行业所未曾看到的新观点，将丙烯酸系的全部内容无所遗漏地加以汇集，是所谓丙烯酸系树脂的决定版本。加上本书只由同一作者尽心竭力编写，没有内容重复、遗漏等弊病，作者一贯思想^①得以贯通，可谓是集基础和应用大成的编著。

由于作者以极慎重的态度，仔细地写出目录和总索引，对读者检索、阅读自己所需内容十分简便。专业用语总是作贴切的解释，围绕丙烯酸系树脂的背景技术也都放开视野加以说明。所有这些集中到一个方面，都让我们确信这是作者40多年长时间在广阔的领域内亲身经验所带来的成就。

本书对从事研究的人员、生产第一线工作者、经营者、规划及开发者来说，想必都是一部极好的入门指导书著。

株式会社テクノシステム出版事业部

^① 作者一贯思想是重视基础、强调应用双兼顾。

译者序

有的科学家写过这样的文章：化学——直接造福人类的科学。如果要向20世纪化学这一学科领域中造福人类更为突出的是什么？高分子。

20世纪末期高分子的发展动向是功能化、精细化，所以出现了各种各样的功能高分子。在各种高分子的功能化中，“功能性丙烯酸系树脂”可谓是发展最快、应用成效最为卓越的一类。正如作者在序言中所述：不懂丙烯酸系树脂就不能跟上新时代。

世界著名的丙烯酸系树脂专家大森英三博士曾编著丙烯酸酯及其聚合物由原东方化工厂总工程师朱传燊同志译出并由化工出版社于1985年出版，深受读者欢迎。作者抓住丙烯酸系树脂的近期发展趋势，广泛收集近期文献资料和工业化实用成果，紧扣“功能性丙烯酸系树脂”这一题目，博览群书，广阅专利文献，普查国内外实用技术，结合自己40多年实践经验，以认真的、科学的态度，竭尽全力，全面系统地写成“功能性丙烯酸系树脂”这部新著，与原著形成姊妹篇。可以讲本书从基础到应用，集当今世界这一领域的大成，是世界上目前内容最完整最系统的一部著作。具有很大的阅读、参考价值。

目前我国有关功能性丙烯酸系树脂的研究与生产形势很好。建筑与家具涂料用、油墨与浆料用、粘结剂与粘合剂用、紫外线硬化与电子工业用、高吸水性树脂与高分子电解质用、医药与牙科材料用、纤维纸张加工用、信息记录材料用、混凝

土用、絮凝剂用、酶固定用以及其他高分子改性用等功能性丙烯酸系树脂的研究、生产及应用开发都在积极进行，很希望有这样一本参考书，这是我们组织力量翻译本书的主要目的。

本书可作为高等院校师生、科研单位研究人员、生产第一线科技人员以及经营开发人员的参考书。特别是对从事高分子材料科研开发的人员，应该人手必备。本书第1、4、11、14、17、18、20、21、28、29、30章由朱传槩同志翻译，第32章至第40章由余尚先同志翻译，第2、3、8、9、10、12、13、15、16、19章由张育川同志翻译，第5、6、7、22至27章以及第31章由周明义同志翻译。全书分别由余尚先、张育川两同志校对。

由于译者水平、时间所限，错误不妥之处在所难免，敬希读者批评指正。

本书在出版过程中，得到北京东方化工厂和化学工业出版社的多方支持，在此表示诚挚谢意。

余尚先 1989.10.1.

目 录

1 丙烯酸、丙烯酸酯的概况	1
1.1 历史	1
1.2 丙烯气相氧化法	4
1.3 丙烯酸酯的生产能力	5
1.4 丙烯酸酯需求比例之变迁	5
参考文献	6
2 甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯的制法	7
2.1 甲基丙烯酸甲酯的制法	7
2.2 各公司甲基丙烯酸甲酯的生产能力	12
参考文献	12
3 丙烯酸的性能	13
3.1 物理性质 (和甲基丙烯酸的比较)	13
3.1.1 比重和粘度	14
3.1.2 沸点和蒸气压	14
3.1.3 红外和紫外吸收光谱	14
3.1.4 丙烯酸和水的双组分体系的凝固点	16
3.1.5 在各种溶剂中的溶解性	16
3.1.6 毒性	16
3.2 化学性质	17
3.2.1 稳定性	17
3.2.2 腐蚀性	17
3.2.3 处置和贮存方法	17
3.2.4 阻聚剂的去除	18
3.3 化学反应性能	19

3.4	成盐性	22
3.5	分析方法	23
3.5.1	中和滴定法	23
3.5.2	总不饱和度的测定	24
	参考文献	26
4	丙烯酸的聚合	27
4.1	概述	27
4.2	端聚合	28
4.3	阻聚剂	28
4.4	水溶液聚合	29
4.4.1	聚合条件	29
4.4.2	低聚合度聚丙烯酸	32
4.4.3	静置水溶液聚合	34
4.4.4	连续式静置水溶液聚合	35
4.5	逆相悬浮聚合	35
4.6	共聚合性	37
4.6.1	共聚合反应速度常数比	38
4.7	乙烯和丙烯酸的共聚	38
4.7.1	概述	38
4.7.2	共聚物的物理性质	39
4.7.3	共聚物的特征和用途	40
4.7.4	共聚物的制法	41
4.7.5	共聚物乳液	41
	参考文献	41
5	聚丙烯酸及其钠盐	43
5.1	概述	43
5.2	聚合物的物理性质	43
5.2.1	稳定性	44
5.2.2	成膜性	45
5.2.3	吸湿性、保水性	45

5.3	高分子电解质	46
5.3.1	概述	46
5.3.2	粘度	48
5.3.3	因稀释引起的粘度变化	49
5.3.4	因中和引起的粘度变化	50
5.3.5	因添加中性盐引起的粘度变化	51
5.3.6	在海水中的粘度变化	51
5.3.7	分子量的测定	52
5.3.8	胶体滴定	54
5.4	两性高分子电解质	56
5.4.1	由聚丙烯酸钠引起的蛋白质凝聚	57
5.4.2	由合成制得的两性高分子电解质	58
5.5	化学反应性	60
5.5.1	成盐性、形成络合物性	60
5.5.2	增粘性	64
5.5.3	保护胶体性	64
5.5.4	和尼龙的反应	65
5.6	凝聚性、分散性	66
5.6.1	凝聚性	68
5.6.2	分散性	72
5.7	粘接性	75
5.8	保水性——高吸水性树脂	82
5.9	食品添加剂	88
5.9.1	用途	88
5.9.2	食品添加剂卫生标准公约	89
	参考文献	91
6	金属离子交联树脂	94
6.1	金属离子交联树脂	94
6.1.1	结构和物性	94
6.1.2	性能和用途	95

6.2	金属离子交联聚合物牙托粉	96
6.2.1	聚羧酸盐牙托粉	96
6.2.2	玻璃体离子交联聚合物牙托粉	97
	参考文献	98
7	羧基改性	99
7.1	概述	99
7.2	在粒子内部羧基的分布	99
7.3	乳液稳定性	100
7.4	机械稳定性	100
7.5	交联性	101
7.6	粘接性	101
7.7	物理性能的提高	101
7.8	羧基改性乳胶	101
	参考文献	103
8	丙烯酸酯的性能	105
	[附] 甲基丙烯酸酯的性能	105
8.1	物理性质	105
8.1.1	丙烯酸酯的蒸气压	105
8.1.2	丙烯酸甲酯-水·气液平衡	105
8.1.3	丙烯酸乙酯-水·气液平衡	105
8.1.4	丙烯酸正丁酯-水·气液平衡	106
8.1.5	丙烯酸甲酯-甲醇-水的相互溶解度	106
8.1.6	丙烯酸乙酯-乙醇-水的相互溶解度	107
8.1.7	丙烯酸乙酯-水的相互溶解度	108
8.1.8	丙烯酸正丁酯-丁醇-水的相互溶解度	108
8.1.9	丙烯酸酯的粘度和温度的关系	108
8.1.10	丙烯酸酯的比重和温度的关系	109
8.1.11	丙烯酸酯以及甲基丙烯酸甲酯的红外吸收 光谱图	109
8.1.12	各种丙烯酸酯的物理性质	111

8.1.13	各种甲基丙烯酸酯的物理性质	114
8.1.14	丙烯酸甲酯的共沸混合常数表	115
8.1.15	丙烯酸丁酯和丙烯酸乙酯的共沸混合常数表	115
9	丙烯酸酯的反应	118
9.1	概述	118
9.2	和双烯烃的反应 (Diels-Alder反应)	118
9.3	与含活泼氢化合物的反应	120
9.4	和乙炔的反应	149
9.5	与丁二烯加成	149
9.6	与烯烃双键的加成	149
9.7	和卤素的加成	150
9.8	α -氯代丙烯酸酯的合成	150
9.9	和次卤酸的反应	152
9.10	和乙酸汞的反应	152
9.11	和次氯酸特丁酯的反应	153
9.12	高锰酸盐的氧化作用	153
9.13	氧化反应	154
9.14	和丁醛的反应	158
9.15	和甲基己基酮的反应	158
9.16	由丙烯酸酯合成芳香族酯	158
9.17	3-丁烯-1,2,3-三羧酸酯的制备	158
9.18	在活性染料方面的应用	159
9.18.1	β -取代丙酰胺衍生物	159
9.18.2	丙烯酰胺衍生物	161
	参考文献	162
10	甲基丙烯酸酯的反应	166
10.1	和双烯烃的反应 (Diels-Alder反应)	166
10.2	和活泼氢化合物的反应	167
10.3	二聚反应	177
	参考文献	177

11 各种丙烯酸酯	179
11.1 丙烯酸正烷基酯	179
11.2 丙烯酸异丙酯	179
11.3 丙烯酸异丁酯	181
11.4 丙烯酸叔丁酯	182
11.5 丙烯酸环己酯	183
11.6 丙烯酸- β -羟乙酯	184
11.6.1 乙二醇单丙烯酸酯	186
11.6.2 聚乙二醇单丙烯酸酯	186
11.7 丙烯酸- β -羟丙酯	187
11.8 丙烯酸缩水甘油酯	190
11.9 丙烯酸二烷基氨基乙酯	191
11.10 丙烯酸-2-氰基乙酯	193
11.11 丙烯酸- β -乙氧基乙酯 (溶纤剂丙烯酸酯)	194
11.12 丙烯酸烯丙酯	194
11.13 丙烯酸苯酰氧基乙酯	195
11.14 丙烯酸苄酯	195
11.15 丙烯酸苯氧基乙酯	196
11.16 丙烯酸单苯氧基乙二醇酯	196
11.17 丙烯酸-2-羟基-3-苯氧基丙酯	197
11.18 丙烯酸四氢呋喃甲醇酯	198
11.19 四氢糠醇与 ϵ -己内酯加成物的丙烯酸酯	199
11.20 丙烯酸异冰片酯	199
11.21 丙烯酸乙氧化双环戊二烯酯 (日立化成工业公司的FA-512A)	200
11.22 1,4-丁二醇二丙烯酸酯	200
11.23 1,6-己二醇二丙烯酸酯	201
11.24 新戊二醇二丙烯酸酯	201
11.25 乙二醇二丙烯酸酯	202
11.26 三乙二醇二丙烯酸酯	202

11.27	四乙二醇二丙烯酸酯 (PEG*200DA)	203
11.28	聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEG*400DA)	203
11.29	三乙二醇二丙烯酸酯.....	204
11.30	羟基皮巴咪酸新戊二醇酯二醇的二丙烯酸酯 (商品名Kayarad Manda).....	204
11.31	环缩醛二醇二丙烯酸酯 (商品名Kayarad R-604)	205
11.32	羟基皮巴咪酸新戊二醇酯和 ϵ -己内酯加成物的 二丙烯酸酯(商品名Kayarad HX-220)	206
11.33	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)	207
11.34	季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)	208
11.35	二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA).....	208
11.36	二季戊四醇与 ϵ -己内酯加成物的六丙烯酸酯 (商品名Kayarad DPCA-60)	209
11.37	丙烯酸羟乙基酯的磷酸酯.....	211
11.38	丙烯酸氟烷基酯.....	211
11.39	丙烯酸磺丙基酯.....	213
	参考文献	214
12	功能性甲基丙烯酸酯	217
12.1	甲基丙烯酸- β -羟乙酯 (HEMA)	217
12.2	甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA).....	219
12.3	甲基丙烯酸双缩水甘油酯(Bis-GMA).....	222
12.4	甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DM)	222
12.5	聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEG-DM)	225
12.6	三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTM)	226
12.7	甲基丙烯酸月桂酯(LM)	227
12.8	甲基丙烯酸十八烷基酯(SM)	230
12.9	含磷甲基丙烯酸酯	230
12.10	各种甲基丙烯酸酯的物理性质.....	234
12.11	甲基丙烯酸甲酯各种用途的使用比例.....	237

参考文献	237
13 丙烯酸酯的贮存和使用	238
13.1 桶贮存	238
13.2 槽罐贮存	238
13.3 阻聚剂	238
13.4 阻聚机理	240
13.5 阻聚剂的去除	241
13.6 爆炸极限范围	241
13.7 毒性	242
13.8 除臭	242
13.9 丙烯酸酯的分析方法	244
13.9.1 全酯含量	244
13.9.2 总不饱和度	245
13.9.3 酸含量(游离酸)	246
13.9.4 含水量	247
13.9.5 阻聚剂(对甲氧基苯酚)	247
13.9.6 乙酸酯、丙酸酯(气相色谱法)	247
13.9.7 丙烯酸甲酯中的杂质	247
13.10 丙烯酸甲酯和乙酸乙烯酯的比较	249
参考文献	249
14 丙烯酸酯的聚合	250
14.1 射线聚合	250
14.2 光聚合	250
14.3 游离基聚合(自由基聚合)	250
参考文献	254
15 甲基丙烯酸酯的聚合	255
15.1 块状聚合	255
15.2 二段聚合	257
参考文献	258
16 丙烯酸酯的聚合物化学(和甲基丙烯酸酯的比较)	259