

丙烯酸酯 及其聚合物

〔日〕 大森英三 著

化学工业出版社

丙烯酸酯及其聚合物

〔日〕大森英三著

朱传燊 译

姚凌岷 校

化学工业出版社

内 容 提 要

本书译自アクリル酸とそのポリマー〔Ⅱ〕一书。

前9章着重阐述各种丙烯酸酯类，特别是单官能酯和多官能酯类的制备方法、物化性质、聚合和共聚（主要是乳液和溶液聚合）方法，以及酯类聚合物在各个领域中的应用。10至31章为按品种分别介绍各种丙烯酸酯类聚合物产品特性，制备和配方，成本构成和应用领域，特别着重介绍在涂料配制和纤维加工中的应用。

本书对我国普及酸型和酯型丙烯酸类均聚物和共聚物在国民经济各个领域中的应用方面有一定的参考价值。可供从事有机合成、油漆、涂料、纤维加工及其它高分子材料方面的工程技术人员、设计研究人员和教师们的参考，亦可供上述专业的大学高年级学生参考。

アクリル酸エステルとそのポリマー〔Ⅰ〕

——主として工業的用途について——

日本化薬（株）工学博士 大森英三著

株式

昭晃堂 1975年

会社

丙烯酸酯及其聚合物

朱传棠 译

姚凌岷 校

责任编辑：龚浏澄

封面设计：季玉芳

*

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₃₂印张14³/₄字数323千字印数1—4,890

1985年3月北京第1版1985年3月北京第1次印刷

统一书号15063·3636定价1.90元

自 序

从1973年底到1974年初，由于石油短缺使社会情况为之骚然，通货膨胀袭击日本，引起物价飞涨。

好容易才由于采用丙烯氧化法这一新的制造方法而走上正轨的丙烯酸酯，其价格却同预期相反，也只是一个劲儿地猛涨。这样的趋势会持续到何时，尚难以预料。

但是，仅就丙烯酸酯行业来讲，配备的新型制造设备，拥有远远超过国内需求的生产能力。因此，在市场的供应的价格上，得以低于甲基丙烯酸甲酯。若丙烯酸酯设备能进一步满负荷开车，那么可以预料其价格就会反而沿下降的道路发展。

如果能这样，那就必须开拓新的需求领域，进一步有效地利用这一有用的单体。

从无公害的观点出发，作为一种无毒性的丙烯酸酯聚合物，也必须进一步加以有效地利用。

著者着手编写本书，是在1969年。

从那时起，经过了五年。

以专利为中心，搜集了国内外的文献，著者才痛感到丙烯酸酯类聚合物的确是能够广泛应用于许多方面的。

正如井本先生在第1册的推荐辞中所讲的“如果认为‘塑料无非就是要开拓的新东西!!’的话，那就是不了解丙烯酸类，究竟能有何用”。

然而，与成型加工用的聚乙烯，聚氯乙烯、聚苯乙烯等通用树脂相比，丙烯酸酯的利用程度，在数量上还是很少

的。

正因为如此，所以今后的发展大有希望。

我们要注意开发这种无限蕴藏的宝库，即使数量很少，也要使这一有用的聚合物多为社会作贡献。

1974年7月21日 于出梅时节

大森英三

目 录

1. 丙烯酸酯	1
1.1 历史	1
1.2 丙烯酸酯的物理性质	4
1.3 贮存及运输处置方法	21
1.4 丙烯酸酯的分析方法	31
1.5 丙烯酸甲酯与醋酸乙烯的比较	34
参考文献	36
2. 丙烯酸酯的反应	37
2.1 概论	37
2.2 与二烯的反应 (Diels-Alder反应)	37
2.3 与含活泼氢化合物的反应	39
2.4 与乙炔的反应	72
2.5 与丁二烯的加成	72
2.6 向烯烃双键上加成	73
2.7 与卤素的加成	73
2.8 α -氯代丙烯酸酯的合成	74
2.9 与次卤酸的反应	76
2.10 与醋酸汞的反应	76
2.11 与次氯酸叔丁酯的反应	77
2.12 利用高锰酸盐进行氧化	77
2.13 羰基合成反应	78
2.14 与丁醛反应	82
2.15 与甲基己基酮的反应	82
2.16 从丙烯酸酯合成芳香族酯	82
2.17 3-丁烯-1,2,3-三羧酸酯的制造	83

2.18 在活性染料中的应用	84
参考文献	86
3. 各种丙烯酸酯	90
3.1 丙烯酸正丁基酯	90
3.2 丙烯酸异丙酯	90
3.3 丙烯酸异丁酯	92
3.4 丙烯酸叔丁酯	93
3.5 丙烯酸环己酯	94
3.6 丙烯酸 β -羟乙酯	95
3.7 丙烯酸 β -羟丙酯	98
3.8 丙烯酸缩水甘油酯	101
3.9 二丙烯酸乙二醇酯	102
3.10 丙烯酸氨基烷基酯	103
3.11 丙烯酸2-氰基乙酯	106
3.12 丙烯酸 β -乙氧基乙酯 (溶纤剂丙烯酸酯)	106
3.13 丙烯酸烯丙酯	107
3.14 丙烯酸烷氧基羰基酯	107
3.15 丙烯酸苯甲酯	110
3.16 3-丙烯酰氧基-2-羟丙基三甲基氯化铵	112
3.17 磺基丙烯酸酯	113
3.18 丙烯酸五氯苯酯	114
3.19 异氰酸酯加成物	115
3.20 含磷丙烯酸酯	115
3.21 含磷卤丙烯酸酯	119
3.22 含溴丙烯酸酯	120
3.23 丙烯酸 β -氯乙酯	120
3.24 丙烯酸氟烷基酯	121
3.25 丙烯酸苯酰烷基酯	123
3.26 丙烯酸四氢呋喃酯	124

3.27 三丙烯酸三羟甲基丙烷酯	125
3.28 三丙烯酸季戊四醇酯	125
3.29 二丙烯酸1,4-丁二醇酯	125
3.30 二丙烯酸1,6-己二醇酯	126
参考文献	126
4. 丙烯酸酯的聚合	130
4.1 概论	130
4.2 热聚合	130
4.3 光聚合	130
4.4 辐射聚合	131
4.5 阴离子聚合 (结晶性聚合物)	133
4.6 游离基型聚合	134
4.7 低聚合反应	138
参考文献	141
5. 丙烯酸酯聚合物化学	143
5.1 概论	143
5.2 特性	143
5.3 聚合度	151
5.4 反应性	152
参考文献	154
6. 丙烯酸酯的共聚	155
6.1 概论	155
6.2 共沸共聚物 (azeotropic copolymer)	157
6.2 与丙烯腈的共聚	158
6.4 与苯乙烯的共聚	161
6.5 与醋酸乙烯的共聚	163
6.6 与偏二氯乙烯的共聚	166
6.7 与氯乙烯的共聚	168
6.8 与丁二烯的共聚	170

6.9 与乙烯的共聚	170
〔附〕乙烯与丙烯酸酯的共聚树脂	171
6.10 与乙烯基醚的共聚	174
〔附〕丙烯酸乙酯与2-氯乙基乙烯基醚的共聚	176
6.11 与N-羟甲基丙烯酰胺的共聚	176
6.12 与丙烯醛的共聚	176
参考文献	177
7. 丙烯酸甲酯作为丙烯腈纤维改性剂的应用	178
7.1 丙烯腈纤维	178
7.2 改性剂	179
7.3 新的改性	182
〔附〕新弹性纤维	183
参考文献	183
8. 乳液聚合	184
8.1 概论	184
8.2 聚合操作	187
参考文献	196
9. 丙烯酸酯的溶液聚合	198
9.1 概论	198
9.2 聚合操作	200
参考文献	201
10. 丙烯酸类溶液型涂料	202
10.1 涂料概论	202
10.2 构成单体	204
10.3 常温干燥型	206
〔附〕防流挂剂	219
10.4 热固化剂	220
〔附〕环氧丙烯酸酯树脂	268
参考文献	269

11. 丙烯酸类水溶性干涂料	270
11.1 概论	270
11.2 特性	271
11.3 在铝品涂装方面的应用 电沉降法	272
11.4 制法	274
参考文献	277
12. 丙烯酸类乳液涂料	278
12.1 概论	278
12.2 用途	285
12.3 涂装成本	295
12.4 非水乳液	296
参考文献	300
13. 丙烯酸类水溶液	301
参考文献	307
14. 丙烯酸类涂料淘汰醇酸类涂料的可能性	308
14.1 醇酸改性丙烯酸树脂	313
参考文献	317
15. 丙烯酸类乳液在纤维加工中的应用 (总论)	318
15.1 概论	318
15.2 热固型	322
15.3 反应型	328
15.4 自交联型	332
15.5 交联聚合物的物理性能	333
参考文献	339
16. 丙烯酸类乳液在纤维加工中的应用 (各论)	340
16.1 织物的树脂加工改进手感	340
16.2 织物贴合用粘结剂	342
16.3 颜料印染用粘结剂	348
16.4 静电植绒用粘结剂	352

16.5 无纺布粘结剂	355
16.6 地毯粘结剂	358
16.7 释污加工用	359
16.8 羊毛防缩加工用	360
16.9 阻燃加工	360
参考文献	361
17. 丙烯酸类水溶性树脂在纤维加工中的应用	362
17.1 概论	362
17.2 增稠剂	362
17.3 经纱上浆剂	364
17.4 粘贴剂	373
17.5 印染浆料	373
参考文献	374
18. 纸加工用丙烯酸类树脂	376
18.1 涂布纸用粘结剂	376
18.2 表面涂胶	388
18.3 浸渍	388
18.4 打浆机中添加乳液	390
18.5 关于保水性	392
参考文献	394
19. 皮革整饰用丙烯酸类树脂	395
19.1 皮革的鞣制和整理过程	395
19.2 整理用粘结剂	396
19.3 应用	399
参考文献	404
20. 压敏粘合剂用丙烯酸类树脂	405
20.1 概论	405
20.2 应用	407
参考文献	410

21. 丙烯酸类弹性体	411
21.1 概论	411
21.2 丙烯酸橡胶	411
21.3 丙烯酸酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯类弹性体	421
参考文献	424
22. 丙烯酸树脂建筑密封材料	425
22.1 概论	425
22.2 特性	425
参考文献	428
23. 聚合物水泥用丙烯酸类乳液	429
23.1 概论	429
23.2 水泥固化的促进和性质的改善	430
23.3 用途	431
参考文献	432
24. 丙烯酸类乳液地板抛光剂	433
24.1 金属交联型	433
24.2 水性透明型	434
参考文献	435
25. 可剥性丙烯酸类乳液涂料	436
25.1 概论	436
25.2 应用	438
参考文献	439
26. 聚氯乙烯人造革用丙烯酸类表面处理剂	440
26.1 概论	440
26.2 氨基甲酸酯改性丙烯酸酯树脂	441
26.3 特性	442
参考文献	442
27. 静电摄影感光纸用丙烯酸类树脂	443
27.1 氧化锌的粘结剂	445

27.2 前处理用树脂	445
参考文献	446
28. 医药片剂的丙烯酸类包衣剂	447
28.1 概论	447
28.2 皮膜包衣剂	448
28.3 胃溶包衣剂	449
28.4 肠溶包衣剂	449
参考文献	450
29. 与氯乙烯树脂共混用的丙烯酸类树脂	451
30. 丙烯酸酯树脂在一般成型领域中的应用	452
参考文献	453
31. 作为润滑油添加剂的丙烯酸类树脂	454
31.1 概论	454
31.2 粘度指数改良剂	454
31.3 作为商品的粘度指数改良剂	456
31.4 降凝剂	457
参考文献	457

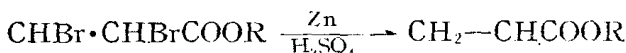
1. 丙烯酸酯

1.1 历史

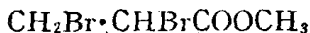
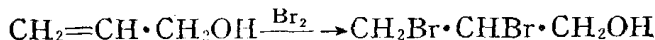
1880年, Kahlbaum第一次报道了丙烯酸甲酯的聚合现象, 同时还发现了分子态氧的阻聚现象。

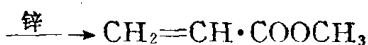
就是说, 单体置于封闭的、覆盖有空气的试管中, 放置六个月没有发生什么变化, 之后不久才变为硬质透明的固态物质⁽¹⁾。

1883年, Weger用Caspary和Tollens的方法⁽²⁾, 以硫酸和锌处理二溴丙酸酯, 合成了丙烯酸的甲、乙、丙酯, 并发现用蒸馏方法所得的部分精制单体变成了软的固态物质⁽³⁾。



德国化学家Röhm, 于1901年在他的学位论文中, 论述了使醇钠与丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯反应生成液态缩合物的化学结构, 同时, 还颇为详细地记述了生成固体聚合物的特征。其后, 他又从烯丙醇合成了丙烯酸甲酯⁽⁴⁾, 开始了半个世纪以来关于丙烯酸酯聚合物的广泛的研究。





由于这类聚合物在常温下是软的，故Röhm首先试图将它作为橡胶的代用品。1912年，他试以硫黄对聚丙烯酸酯进行硫化，并就此在美国申请了专利，同时发现了可从乳酸衍生制得丙烯酸酯⁽⁵⁾。



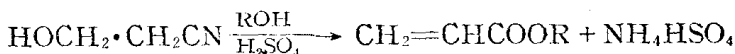
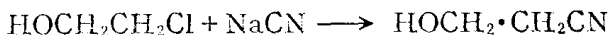
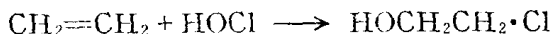
乳酸酯

丙烯酸酯

由于未能开发出具备大生产条件的工业制法，因而丙烯酸酯的初期工业应用显然是困难的。

因此，从1912年起，就开始了丙烯酸酯工业制法的研究。此后，研究工作由于第一次大战而中断。但是，Röhm继续对聚丙烯酸酯进行研究，在1915年，他发现可将其用在色漆和喷漆方面以代替干性油，并取得了专利。

战后，Röhm所在的研究所重新开始了制造丙烯酸酯的研究。由于大战中进行化学战争所积累的经验，芥子气大量生产技术的急剧发展，从而能够合成出许多脂肪族碳氢化合物。后来，作为这些脂肪族碳氢化合物原料的乙烯，其重要性为人们所认识，开展了用乙烯作原料合成丙烯酸酯的研究工作。即以乙烯与次氯酸反应得氯乙醇，使氯乙醇与氰化钠反应合成氯乙醇，再从后者很容易地制取丙烯酸酯。



1927年，Röhm的研究所完成了对此法的研究。Röhm and Haas公司在Darmstadt首次以Acryloid和Plexigum

的商标开始生产聚丙烯酸甲酯。前者可用作表面处理剂和挥发性漆的添加剂，后者可用作安全玻璃的内层材料。

1931年Röhm and Haas公司为了以氯乙醇和氰化钠制造甲酯、乙酯，在Bristol的中间工厂建设了试验装置。

如前所述，Röhm虽然在丙烯酸酯聚合方面遇到许多困难。但是，在室温下有柔软性的弹性体这样一种材料有很大的吸引力。后来，他还是为此开拓了许多用途，并取得了许多德国专利权⁽⁶⁾。

但是，Röhm与他的合作者们未能从丙烯酸酯系列的单体出发制成任何硬质的、像玻璃一样的塑料。而英国帝国化学公司(I. C. I.)的Hill却用甲基丙烯酸甲酯的聚合物研制成了坚硬而具有光学透明性的塑料，从而可能用以代替普通玻璃作为飞机的挡风玻璃。

Röhm and Haas公司在制备上述安全玻璃的透明橡胶状内层材料时，开发了一种新的聚合方法，即以丙烯酸酯置于两块玻璃之间，加热使之聚合。

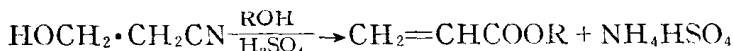
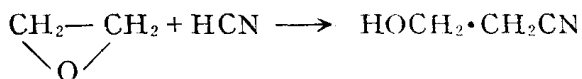
当把这一方法移植于甲基丙烯酸甲酯的聚合时，一旦聚合終了，取下两块玻璃板，便自然地形成了硬质有机玻璃板材。

用于甲基丙烯酸甲酯的板状成型聚合法也适用于苯乙烯的聚合，但比苯乙烯的聚合速度要快，所得板材也比聚苯乙烯更透明、更稳定、更坚韧。

如此所得的甲基丙烯酸甲酯聚合物，为无色透明，有优良耐气候性的有机玻璃，直到第二次世界大战，还被广泛用于飞机的风档和机头的制造。

第二次世界大战后，为降低丙烯酸酯之成本，对其制备工艺进行了改良。由于实现了从天然气、氨气和空气出发的

催化法制造氰氢酸，就不再使用氯乙醇法，而代之以环氧乙烷与氰氢酸反应制备氰乙醇的方法。现在，美国联合碳化物公司就是以此法来制备丙烯酸酯的。



然而，伴随着Reppe反应的流行，也可以从乙炔、一氧化碳和乙醇出发来制备丙烯酸酯。其后，Reppe法又得到种种改进。现在，经改进的Reppe法在全世界应用最多，产量最大。最近，已实现用丙烯直接氧化制成丙烯酸，这使得丙烯酸酯的价格更加便宜。从而使丙烯酸酯和甲基丙烯酸甲酯都有可能成为涂料、纤维处理剂的原料，并将会取得很大的发展。

1.2 丙烯酸酯的物理性质

- 1.2.1 丙烯酸酯的蒸气压(见图1.1)
- 1.2.2 丙烯酸甲酯-水的气液平衡(见图1.2)
- 1.2.3 丙烯酸乙酯-水的气液平衡(见图1.3)
- 1.2.4 丙烯酸正丁酯-水的气液平衡(见图1.4)
- 1.2.5 丙烯酸甲酯-甲醇-水的相互溶解度(见图1.5)
- 1.2.6 丙烯酸乙酯-乙醇-水的相互溶解度(见图1.6)
- 1.2.7 丙烯酸乙酯-水的相互溶解度(见图1.7~1.8)
- 1.2.8 丙烯酸正丁酯-正丁醇-水的相互溶解度(见图1.9)
- 1.2.9 丙烯酸酯的粘度和温度的关系(见图1.10)
- 1.2.10 丙烯酸酯的比重和温度的关系(见图1.11)