

# 丙烯酸酯 及其聚合物—I

〔日〕 大森英三 著

325.7

化学工业出版社

# 丙烯酸酯及其聚合物—I

(日) 大森英三 著

朱传荣 译

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 (I)**”一书。在论述丙烯酸、丙烯酸酯的制法基础上,对丙烯酸的性能、丙烯酸的聚合、丙烯酸与乙烯的共聚进行了较详细的阐述。同时,着重介绍聚丙烯酸及其钠盐、用羧基改性的聚丙烯酸酯及其共聚物的性能和应用。

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领域中的应用方面有一定的参考价值。可供从事有机合成、涂料、纤维加工及其他高分子材料方面的工程技术人员、设计研究人员和教师们参考,亦可供上述专业的大学高年级学生参考。

日本化学(株)工学博士 大森英三 著  
**アクリル酸とそのポリマー (I)**

——主として工業的用途 について——

株式 昭晃堂 1973年12月30日  
会社

**丙烯酸酯及其聚合物 (I)**

朱传策 译

责任编辑: 龚浏澄

封面设计: 许立

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 × 1092<sup>1</sup>/<sub>32</sub> 印张 4 7/8 字数 10.9 千字 印数 1—5,520

1987年9月北京第1版 1987年9月北京第1次印刷

统一书号 15063·3958 定价 1.05 元

## 推 荐 辞

兹值大森英三博士大著《丙烯酸酯及其聚合物—〔I〕、丙烯酸酯及其聚合物—〔II〕——关于其主要工业用途》一书即将出版之际，承嘱作推荐辞，至感荣幸。

在今日之日本，塑料年产量已达六百万吨。在热塑性树脂范围内，其代表品种有聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、有机玻璃、聚丙烯等。这些如此大量地生产的所谓通用树脂自非在小范围内应用之细物，但是，如果说“什么是塑料？”要历数的恐怕就是工业材料、管材、薄膜、片材、成型材料等等。同样推理可及于丙烯酸及其酯类。它是合成橡胶的原料，是合成纤维的第二组份，是新型的粘合剂，作为水溶性聚合物，对其新用途可以有所期待，进而可用于纤维加工、皮革加工、可用于水泥和密封剂的改性，更是污水净化剂，种种片材的表面处理剂，作为电解质材料，在迄今不为人所知的用途中又可能被派上用场。它谈不上是什么重大的通用材料，但在你想不到的地方却能够应急，成为必不可少的，却说不定就是我们的丙烯酸乃至其酯。换句话说，如果连聚乙烯和聚氯乙烯都不知道，又有谁知道这些呢！但是，在考虑塑料新发展的同时而又了解丙烯酸系化合物，那又能有什么作为呢！

随着从丙烯出发完美制造方法的确立，从价格因素看，丙烯酸系也大有希望。

大森博士的著作在此时问世真正是恰逢其时。博士是这个领域的专家，是笃学的人士。如本书标题所表达，他不单纯是

一位从事研究工作的人士，对于实践方面也是通达的，具有化学工业为社会的一员的认识，是一位有着深厚基础知识的应用化学人材，由他来处置丙烯酸及其酯这样一个丰富多彩的课题，相信在世界上是最佳选择了。由大森博士撰写的这本书其本身就是对这一点的最好说明。

本书问世，书库内又添一册佳书，欣喜之至。祝愿以本书为基础，能够哺育出新的为人类服务的化学和工业。

井本 稔 1973年10月

## 自 序

作为丙烯酸的新制法，以丙烯酸为原料的气相氧化法已见端倪。

正如丙烯腈、氯乙烯、醋酸乙烯所走过的道路一样，以乙炔等为原料的旧合成方法时代正在消逝。

丙烯腈、氯乙烯、醋酸乙烯以合成方法的改变为契机，实现了大飞跃，与之相同，丙烯酸亦将迎来新的局面。

合成方法的改变带来了装置的大型化，大型化的结果是大量产品拥入市场。不扩大其用途是无论如何不行了的了。

藉此时机，试图就丙烯酸及其聚合物这一领域，广泛搜集国内外文献，以其丰富多彩的用途为核心，用 I、II 两卷的篇幅加以阐述。

从丙烯酸出发，以甲基、乙基、丁基、2-乙基己酯为四大支柱，可制造各种各样的衍生物。对其制法、性能、用途，尽可能详细地给予了解。但是，考虑到它们的用途是如此之广泛，也许想要详尽的志向连一半也不能实现，尚乞读者诸公鉴谅。

目前，化学工业面临着一大危机。以无公害化为标志。不得不试图从旧方法、旧设备的桎梏中解脱出来。

与丙烯酸一样，甲基丙烯酸也正在向着采用异丁烯为原料的新制造方法过渡。

发展的结果，装置越来越大型化，中间体的价格将会降低，供应量将随之增大。现在面临的是原料难于得到，制品不能普及的问题，这只不过是暂时的现象。

整个工业已经在无公害化的轨道上前进，以此为开端，日本经济正面临着一个高速发展的时代。

撰写本书得到了本公司日本化药（株）董事，高崎研究所所长小野信次郎博士的理解和同意。

此外，笔者从高分子化学权威本稔先生处得到允许，使用其珍贵的稿件，深致谢意。

大森英三 1973年10月8日

# 目 录

<b>1. 丙烯酸、丙烯酸酯的制法</b> .....	1
1.1 概论 .....	1
1.2 工业制法 .....	3
1.3 丙烯醛液相氧化制丙烯酸法 .....	13
1.4 丙烯酸精制法 .....	13
1.5 酯化法 .....	18
参考文献 .....	31
<b>2. 丙烯酸的性能</b> .....	34
2.1 物理性质 .....	34
2.2 化学性质 .....	39
2.3 化学反应性 .....	41
2.4 成盐性 .....	50
2.5 分析方法 .....	51
参考文献 .....	54
<b>3. 丙烯酸的聚合</b> .....	54
3.1 概论 .....	54
3.2 端聚合 .....	55
3.3 阻聚剂 .....	56
3.4 引发剂 .....	57
3.5 水溶液聚合 .....	57
3.6 喷雾干燥聚合和连续聚合 .....	65
3.7 逆相乳液聚合 .....	65
3.8 共聚 .....	66
参考文献 .....	70
<b>4. 聚丙烯酸及其钠盐</b> .....	72
4.1 概论 .....	72
4.2 聚合物的物理性质 .....	72
4.3 高分子电解质 .....	73
(附) 关于阳离子交换树脂 .....	86



4.4	两性高分子电解质	87
4.5	反应性	89
4.6	絮凝性、分散性	98
4.7	作为食品添加剂的应用	121
4.8	在冰衣加工中的应用	124
4.9	作为猪胃溃疡预防剂的应用	126
4.10	作为粘结剂的应用	127
4.11	用作干燥剂	128
	参考文献	129
<b>5.</b>	<b>丙烯酸与乙烯的共聚</b>	<b>133</b>
5.1	可乳化低分子量聚乙烯	134
5.2	离子键聚合物	135
	〔附〕玻璃、离子键聚合物、胶泥	137
	参考文献	138
<b>6.</b>	<b>羧基改性</b>	<b>139</b>
6.1	概论	139
6.2	羧基在粒子内的分布	139
6.3	机械稳定性	140
6.4	典型实例	141
	〔附〕尼龙的改性	144
	参考文献	145

# 丙烯酸酯及其聚合物—(II)

## 目 录

1. 丙烯酸酯
2. 丙烯酸酯的反应
3. 各种丙烯酸酯
4. 丙烯酸酯的聚合
5. 丙烯酸酯聚合物化学
6. 丙烯酸酯的共聚
7. 丙烯酸甲酯作为丙烯腈纤维改性剂的应用
8. 乳液聚合
9. 丙烯酸酯的溶液聚合
10. 丙烯酸类溶液型涂料
11. 丙烯酸类水溶性烘干涂料
12. 丙烯酸类乳液涂料
13. 丙烯酸类水溶胶
14. 丙烯酸类涂料淘汰醇酸类涂料的可能性
15. 丙烯酸类乳液在纤维加工中的应用 (总论)
16. 丙烯酸类乳液在纤维加工中的应用 (各论)
17. 丙烯酸类水溶性树脂在纤维加工中的应用
18. 纸加工用丙烯酸类树脂
19. 皮革整饰用丙烯酸类树脂
20. 压敏粘合剂用丙烯酸类树脂
21. 丙烯酸类弹性体
22. 丙烯酸树脂建筑密封材料
23. 聚合物水泥用丙烯酸类乳液
24. 丙烯酸类乳液地板抛光剂
25. 可剥性丙烯酸类乳液涂料
26. 聚氯乙烯人造革用丙烯酸类表面处理剂

27. 静电摄影感光纸用丙烯酸类树脂
28. 医药片剂的丙烯酸类包衣剂
29. 与氯乙烯树脂共混用的丙烯酸类树脂
30. 丙烯酸酯树脂在一般成型领域中的应用
31. 作为润滑油添加剂的丙烯酸类树脂

# 1. 丙烯酸、丙烯酸酯的制法

## 1.1 概 论<sup>1,2</sup>

丙烯酸及丙烯酸酯的工业制法有氰乙醇法、高压Reppe法、改良Reppe法、烯酮法、丙烯腈水解法等。最近，丙烯气相氧化法引起了全世界的关注，美国联合碳化物公司率先使此法应用于工业生产，在日本则是日本触媒化学公司以一步氧化法开始了工业生产，现在则已转而采取二步氧化法。

世界各公司丙烯酸、丙烯酸酯的设备能力如表1.1所示。

美国Rohm and Haas公司使用的是改良Reppe法，其设备能力为18万吨/年，号称世界第一，联合碳化物公司新建建设了9万吨/年的丙烯氧化法设备，接下来就是Celanese公司正在建设同样规模的丙烯氧化法设备，而Rohm and Haas公司也在紧张地筹划从改良Reppe法转换到丙烯氧化法。

表 1.1 世界各公司丙烯酸、丙烯酸酯的  
生产能力(1973年)

公 司 名 称	能力,吨/年	制 造 方 法
(美国)		
Rohm and Haas	180000	改良 Reppe 法
联合碳化物	90000	丙烯氧化法
联合碳化物	(23000)	氰乙醇法
Celanese	(36000)	烯酮法(Goodrich 公司技术)
Celanese	90000	丙烯氧化法
Dow-Badische	18000	高压 Reppe 法

续表

公 司 名 称	能力,吨/年	制 造 方 法
Goodrich chem	2300	仅产丙烯酸 (丙烯腈水解) 同 上
Minesota Mining	1400	
(美国小计)	381700	
(加拿大) Chemcell	10000	烯酮法
(欧洲)		
联邦德国BASF	130000	丙烯氧化法
法Societe Ugilor	25000	丙烯腈水解法
英Lermig	25000	改良 Reppe法
意Montecatini Edison	5000	改良 Reppe法
联邦德国Röhm GmbH	2000	丙烯腈水解法
(欧洲小计)	187000	
(日本)		
东亚合成	(36000)	改良 Reppe法
东亚合成	40000	丙烯氧化法
三菱油化	20500	丙烯氧化法
旭化成	10000	丙烯腈水解法
日本触媒	35000	丙烯氧化法
大竹 (ダイセル)	3500	丙烯氧化法
日昭化药	16000	丙烯氧化法
三菱人造丝	(5000)	丙烯腈水解法
(日本小计)	125000	
资本主义世界合计	703700	

注：联邦德国Degussa公司近来扩建了丙烯氧化制丙烯醛设备开始生产丙烯酸酯。

在日本,东亚合成公司引进了美国Rohm and Haas公司的改良Reppe的技术,建设了能力为3.6万吨/年的设备,此外,三菱油化则从法国Ugine公司引进了丙烯腈水解法技术,旭化成为聚丙烯腈纤维配套,也用丙烯腈水解法生产了丙烯酸甲酯。但是,日本触媒、大竹(ダイセル)、日昭化药、三菱油化几家

公司开始以丙烯氧化法制造丙烯酸及其酯类以来，接着东亚合成与住友化学两家合起来开始以丙烯氧化法制造丙烯酸及其酯类，这一行业一时趋于活跃。

日本的生产量（1973）

70000吨/年

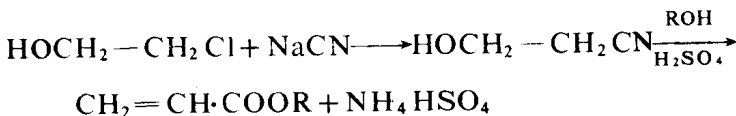
各种丙烯酸酯类的年需求量是：

甲酯	46.7%
乙酯	22.2%
丁酯	22.2%
2-乙基己酯	<u>8.9%</u>
	100.0%

## 1.2 工业制法

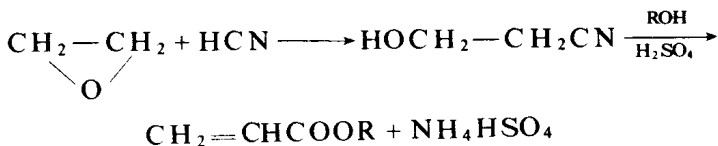
### （1）氯乙醇法

1931年, Rohm and Haas公司以氯乙醇和氰化钠为原料, 经过氰乙醇, 制造成丙烯酸甲酯和乙酯。

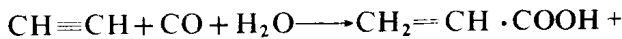


### （2）氰乙醇法

此法从氯乙醇法发展而来, 现在仅联合碳化物公司采用。

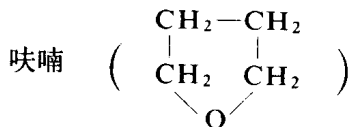


### （3）高压 Reppe 法



$$2.2 \times 10^5 \text{ J (52.5 kcal)}$$

本法以上述反应式为基础，在盐类催化剂存在下，在 9.81 MPa (100at) 压力和 225°C 下液相反应，使用溶剂为四氢呋喃



在本合成中，生产丙烯酸所用四氢呋喃的浓度为 18%。

流程图如图 1.1 所示（供酯化用的丙烯酸是以 Reppe 法制出的粗酸经蒸馏精制而得的，蒸馏时，作为釜液副产的二聚丙烯酸（即二聚体）经热分解可复得丙烯酸<sup>3)</sup>）。

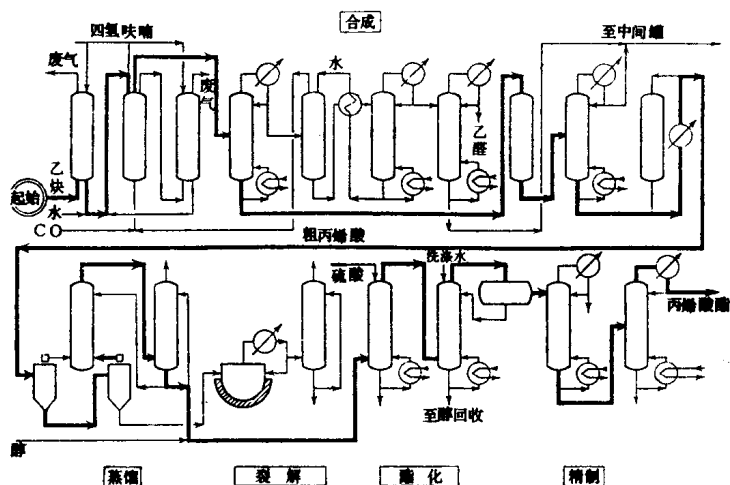
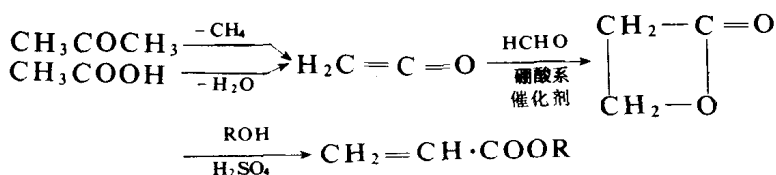


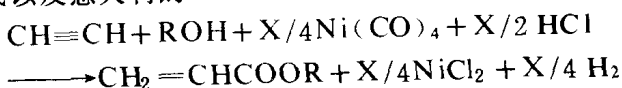
图 1.1 Reppe法丙烯酸酯制造流程  
(Dow-Badische法)

## (4) 烯酮法

此法是Goodrich化学公司开发的。1958年，Calanese公司得到许可，使之工业化。此法使烯酮与甲醛反应，得 $\beta$ -丙内酯，然后以醇类处理变成丙烯酸酯。

(5) 改良Reppe法<sup>4</sup>

以往，此法产量号称世界第一，采用的有Rohm and Haas，东亚合成以及意大利的Montecatini Edison公司等。



此法对Reppe博士发明的低压Reppe法进行了改良（化学定量地使用羰基镍作为CO的来源），以羰基镍为催化剂，而与生成的CO进行反应。

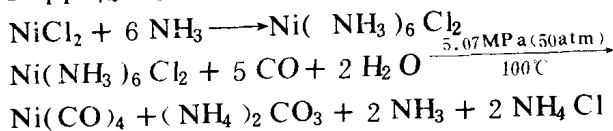
前述的反应式中， $X=1$ 为Reppe法， $X<1$ 则是改良Reppe法。

在这一情况下，反应条件因素是微妙的，要求以高度技术加以掌握，掌握得当， $X$ 可以降低到0.2的程度。

这样，有毒的羰基镍单耗减少，副产氢量降低，因副产氢带来的丙烯酸酯的形成也得到抑制。

羰基镍与CO的比例据说是0.2~0.4:0.8~0.6。

Reppe博士提出的羰基镍再生方法如下式所示：

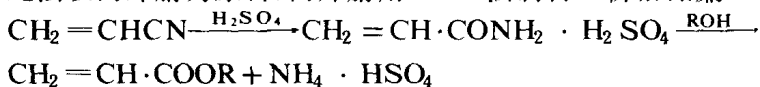




就是说，以氯化镍水溶液和氨水制备六氨镍氯水溶液，然后在加压加热下与CO反应。

#### (6) 丙烯腈水解法<sup>5)</sup>

此法以丙烯腈为原料，丙烯腈用Sohio法制得，价格低廉。

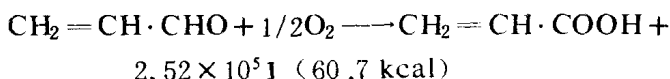
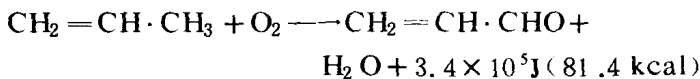


除Dow - Badische公司的方法外，以往所采用的方法大都是为制造丙烯酸低级酯（甲、乙酯）的，欲制备高级醇的酯类，则以甲酯进行酯交换。

#### (7) 丙烯直接氧化法

以丙烯经丙烯醛的阶段直接气相氧化制备丙烯酸的方法，收率是高的。

反应中，以水蒸汽为稀释剂，反应分两段进行。日本触媒公司曾以一步氧化法创业，从丙烯直接制备丙烯酸，并据此建设了工厂，最近改为两步法，其反应式如下：



丙烯转化率几乎达100%，但也生成少量醋酸及其他杂质。

使空气与水蒸汽和丙烯混合，将水蒸汽连续地供到列管固定床反应器里加热，反应在高温下进行<sup>6)</sup>。

以下为氧化反应条件。

(i) 反应温度 反应在250~500°C的温度下进行，从丙烯到丙烯醛的反应温度比从丙烯醛到丙烯酸的反应温度通常要高50~100°C，丙烯醛氧化温度为300~400°C<sup>7)</sup>。

(ii) 压力 据认为，反应压力加大也没有什么大的效果，