



“十二五”国家重点图书

合成树脂及应用丛书

# 丙烯酸树脂 及其应用

■ 厉蕾 颜悦 主编



化学工业出版社



“十二五”国家重点图书  
合成树脂及应用丛书

# 丙烯酸树脂 及其应用

■ 厉 蕤 颜 悅 主编



化学工业出版社

·北京·

## Preface 序



合成树脂作为塑料、合成纤维、涂料、胶黏剂等行业的基础原料，不仅在建筑业、农业、制造业（汽车、铁路、船舶）、包装业有广泛应用，在国防建设、尖端技术、电子信息等领域也有很大需求，已成为继金属、木材、水泥之后的第四大类材料。2010年我国合成树脂产量达4361万吨，产量以每年两位数的速度增长，消费量也逐年提高，我国已成为仅次于美国的世界第二大合成树脂消费国。

近年来，我国合成树脂在产品质量、生产技术和装备、科研开发等方面均取得了长足的进步，在某些领域已达到或接近世界先进水平，但整体水平与发达国家相比尚存在明显差距。随着生产技术和加工应用技术的发展，合成树脂生产行业和塑料加工行业的研发人员、管理人员、技术工人都迫切希望提高自己的专业技术水平，掌握先进技术的发展现状及趋势，对高质量的合成树脂及应用方面的丛书有迫切需求。

化学工业出版社急行业之所需，组织编写《合成树脂及应用丛书》（共17个分册），开创性地打破合成树脂生产行业和加工应用行业之间的藩篱，架起了一座横跨合成树脂研究开发、生产制备、加工应用等领域的沟通桥梁。使得合成树脂上游（研发、生产、销售）人员了解下游（加工应用）的需求，下游人员了解生产过程对加工应用的影响，从而达到互相沟通，进一步提高合成树脂及加工应用产业的生产和技术水平。

该套丛书反映了我国“十五”、“十一五”期间合成树脂生产及加工应用方面的研发进展，包括“973”、“863”、“自然科学基金”等国家级课题的相关研究成果和各大公司、科研机构攻关项目的相关研究成果，突出了产、研、销、用一体化的理念。丛书涵盖了树脂产品的发展趋势及其合成新工艺、树脂牌号、加工性能、测试表征等技术，内容全面、实用。丛书的出版为提高从业人员的业务水准和提升行业竞争力做出贡献。

该套丛书的策划得到了国内生产树脂的三大集团公司（中国石化、中国石油、中国化工集团），以及管理树脂加工应用的中国塑料加工工业协会的支持。聘请国内 20 多家科研院所、高等院校和生产企业的骨干技术专家、教授组成了强大的编写队伍。各分册的稿件都经丛书编委会和编著者认真的讨论，反复修改和审查，有力地保证了该套图书内容的实用性、先进性，相信丛书的出版一定会赢得行业读者的喜爱，并对行业的结构调整、产业升级与持续发展起到重要的指导作用。

袁晴宇

2011 年 8 月



## Foreword 前言

丙烯酸树脂是全球应用最为广泛的树脂之一，因其原料和制备方法的不同，可以合成出成千上万种性能迥异、用途不同的产品。采用丙烯酸树脂合成的胶黏剂、涂料、胶膜、弹性体、医用材料、透明材料、感光材料、吸水性材料、建筑材料等被广泛应用于工业、农业、机械、航空航天、汽车、电子和电气、建筑、医药、日常生活等各个领域，是国民经济和国防建设不可或缺的重要材料。

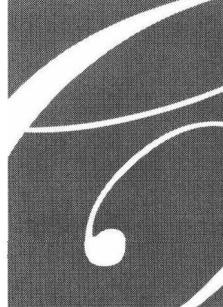
进入 21 世纪，丙烯酸树脂的生产技术水平和加工应用水平同其他合成树脂一样得到快速发展，本书按照产、销、研、用一体化的理念，主要介绍了以丙烯酸及其酯为单体合成的丙烯酸类树脂的上中下游产品的特性、品种、合成、制造加工、发展历程及趋势、产品质量检测及应用技术，同时介绍了丙烯酸树脂的新产品、新工艺，以达到促进合成树脂产业链间新知识、新业务沟通传递的目的。

本书对丙烯酸树脂制造的胶黏剂、涂料、透明材料、弹性体、医用材料、感光材料、建筑材料、纤维、纸张、皮革材料、高吸水性、高吸油脂材料的研究动态和发展趋势作了重点介绍，基本囊括了当今丙烯酸树脂的应用领域，以期尽可能多地反映丙烯酸树脂近十年的发展与应用新成果，内容较为全面。

本书由厉蕾、颜悦统一策划，第 1 章由厉蕾、颜悦编写，第 2 章由钟艳莉、哈恩华编写，第 3 章由郭新涛、张定国、张晓雯编写，第 4 章由陈宇宏、张晓雯编写，第 5 章由张洪峰、李静、厉蕾、王耀华、张晓雯、张定国、张博编写，第 6 章由陈洁编写，第 7 章由张晓雯、侯俊先、张晓峰编写。厉蕾、张晓雯、颜悦负责全书的统稿。石定杜作为主审人负责全书的审稿。

本书在编写过程中得到《合成树脂及应用丛书》编委会各方领导、专家，化学工业出版社领导和编辑的关心与支持，在此深表谢意。艾凯数据中心和五泰信息咨询公司提供了部分信息，在此一并致谢。由于时间紧迫、加之作者水平有限，存在的不妥或疏漏之处，敬请广大读者指正。

编写者  
2011年4月



# Contents 目录

## 第1章 概论 1

1.1 丙烯酸单体及树脂的结构 .....	1
1.2 丙烯酸单体及树脂的分类与基本特性 .....	1
1.2.1 丙烯酸单体分类 .....	1
1.2.2 丙烯酸树脂分类及基本特性 .....	2
1.3 丙烯酸单体及树脂的发展 .....	4
1.3.1 丙烯酸单体的发展与产能 .....	4
1.3.2 丙烯酸树脂的发展与产能 .....	9
1.4 丙烯酸树脂的应用与需求 .....	12
参考文献 .....	17

## 第2章 丙烯酸树脂的制备 18

2.1 引言 .....	18
2.2 合成丙烯酸树脂用单体 .....	19
2.2.1 概述 .....	19
2.2.2 非功能丙烯酸酯单体 .....	20
2.2.3 功能丙烯酸及酯单体 .....	27
2.2.4 多官能(甲基)丙烯酸酯单体 .....	34
2.3 合成丙烯酸树脂用引发剂 .....	40
2.3.1 概述 .....	40
2.3.2 热裂解型引发剂 .....	40
2.3.3 氧化还原引发剂 .....	45
2.3.4 引发剂的选择 .....	47
2.4 丙烯酸树脂聚合化学反应 .....	48
2.4.1 概述 .....	48
2.4.2 自由基聚合 .....	48
2.4.3 可控/活性自由基聚合反应 .....	53
2.4.4 基团转移聚合 .....	57
2.5 丙烯酸树脂聚合实施方法 .....	60
2.5.1 概述 .....	60
2.5.2 本体聚合 .....	61

2.5.3 溶液聚合 .....	62
2.5.4 乳液聚合 .....	63
参考文献 .....	67

## 第3章 丙烯酸树脂的结构性能与牌号 70

3.1 引言 .....	70
3.2 丙烯酸树脂的结构与性能表征 .....	70
3.2.1 丙烯酸树脂的结构 .....	70
3.2.2 丙烯酸树脂的性能表征 .....	72
3.3 丙烯酸树脂的通用与专用牌号 .....	91
3.3.1 丙烯酸树脂的通用牌号 .....	91
3.3.2 丙烯酸树脂的主要生产厂家与专用牌号 .....	92
参考文献 .....	97

## 第4章 丙烯酸树脂的成型与加工 98

4.1 引言 .....	98
4.2 丙烯酸树脂模塑料成型方法 .....	98
4.2.1 概述 .....	98
4.2.2 注射成型 .....	99
4.2.3 模压成型 .....	104
4.2.4 挤出成型 .....	107
4.3 丙烯酸树脂浇注料成型方法 .....	108
4.3.1 概述 .....	108
4.3.2 浇注成型 .....	108
4.3.3 反应注射成型 .....	114
4.4 丙烯酸树脂板材二次成型方法 .....	116
4.4.1 概述 .....	116
4.4.2 弯曲成型 .....	116
4.4.3 压差成型 .....	117
4.4.4 热压成型 .....	119
4.4.5 吹塑成型 .....	121
4.5 丙烯酸树脂机械加工方法 .....	122
4.5.1 概述 .....	122
4.5.2 车削加工 .....	122
4.5.3 切削加工 .....	123
4.5.4 钻削加工 .....	124
4.5.5 铣削加工 .....	125
4.5.6 磨削及抛光加工 .....	125

4.6 丙烯酸树脂胶膜制备方法	126
4.6.1 概述	126
4.6.2 基材种类与前处理	127
4.6.3 胶膜的制备工艺过程	128
4.6.4 压敏胶膜的涂布方法	129
4.6.5 精密涂布工艺	133
参考文献	134

## 第5章 丙烯酸树脂的应用 135

5.1 丙烯酸酯类胶黏剂	135
5.1.1 概述	135
5.1.2 非反应型丙烯酸酯类胶黏剂	136
5.1.3 反应型丙烯酸酯类胶黏剂	150
5.2 丙烯酸酯类涂料	173
5.2.1 概述	173
5.2.2 溶剂型丙烯酸酯涂料	174
5.2.3 水基丙烯酸酯涂料	185
5.2.4 高固体分丙烯酸酯涂料	199
5.2.5 无溶剂丙烯酸酯涂料	208
5.2.6 其他新型环保型丙烯酸酯涂料	225
5.2.7 丙烯酸酯涂料发展趋势	230
5.3 丙烯酸酯类塑料	235
5.3.1 概述	235
5.3.2 航空有机玻璃	237
5.3.3 增强丙烯酸酯塑料	276
5.3.4 丙烯酸树脂聚合物光导纤维	279
5.3.5 丙烯酸酯塑料在其他领域的应用	285
5.4 高吸水性树脂	292
5.4.1 概述	292
5.4.2 全球生产状况	294
5.4.3 高吸水性树脂的分类	296
5.4.4 高吸水性树脂的吸水理论	296
5.4.5 高吸水性树脂的主要制备方法及工艺流程	299
5.4.6 高吸水性树脂结构表征	302
5.4.7 高吸水性树脂的应用	303
5.4.8 高吸水性树脂的发展趋势	309
5.5 丙烯酸酯橡胶与弹性体	312
5.5.1 概述	312
5.5.2 丙烯酸酯橡胶	313

5.5.3	丙烯酸酯弹性体	320
<b>5.6</b>	<b>医用丙烯酸树脂</b>	<b>325</b>
5.6.1	概述	325
5.6.2	缓释型医用丙烯酸树脂	325
5.6.3	吸收型医用丙烯酸树脂	331
5.6.4	齿科材料	334
5.6.5	骨水泥	338
<b>5.7</b>	<b>电子、印刷工业和感光材料</b>	<b>344</b>
5.7.1	概述	344
5.7.2	丙烯酸酯类低聚物材料的性能与特点	344
5.7.3	典型配方和应用实例	353
<b>5.8</b>	<b>纤维、纸张、皮革工业材料</b>	<b>357</b>
5.8.1	纺织浆料	357
5.8.2	纤维、纸张、皮革加工用粘接剂	360
5.8.3	皮革、纸张涂饰剂和织物整理剂	362
<b>5.9</b>	<b>建筑材料</b>	<b>376</b>
5.9.1	建筑密封材料	376
5.9.2	聚合物混凝土	378
5.9.3	人造大理石	381
<b>5.10</b>	<b>吸油树脂、增稠剂及水处理剂</b>	<b>382</b>
5.10.1	高吸油树脂	382
5.10.2	增稠剂	385
5.10.3	水处理剂	386
<b>参考文献</b>		<b>389</b>

## **第6章 丙烯酸树脂生产和使用的安全与环保** **396**

<b>6.1</b>	<b>丙烯酸树脂原料的毒性及使用安全</b>	<b>396</b>
6.1.1	丙烯酸树脂原料的毒性	396
6.1.2	丙烯酸树脂原料的使用安全	397
<b>6.2</b>	<b>丙烯酸树脂的毒性及使用安全</b>	<b>398</b>
<b>6.3</b>	<b>丙烯酸树脂生产和加工中的安全与防护</b>	<b>399</b>
6.3.1	防火防爆	399
6.3.2	防毒	400
<b>6.4</b>	<b>丙烯酸树脂生产和加工中的污染治理及利用</b>	<b>401</b>
6.4.1	废水的处理	401
6.4.2	废气的治理	401
6.4.3	废渣（废液）的清理、回收与利用	402
<b>参考文献</b>		<b>404</b>

## 第7章 丙烯酸树脂的发展与展望 405

7.1 引言 .....	405
7.2 丙烯酸树脂嵌段共聚物制备研究进展 .....	405
7.2.1 原子转移自由基法制备功能性嵌段共聚物 .....	405
7.2.2 可逆加成-断裂链转移自由基聚合法制备特殊结构嵌段共聚物 .....	408
7.2.3 氮氧稳定自由基聚合法制备嵌段共聚物 .....	409
7.3 聚合物及纳米材料改性丙烯酸树脂研究发展现状 .....	411
7.3.1 有机硅改性丙烯酸树脂 .....	411
7.3.2 有机氟改性丙烯酸树脂 .....	413
7.3.3 环氧树脂改性丙烯酸树脂 .....	415
7.3.4 聚氨酯改性丙烯酸树脂 .....	417
7.3.5 纳米材料改性丙烯酸树脂 .....	418
7.4 丙烯酸树脂发展方向与前景 .....	421
7.4.1 环境友好化 .....	421
7.4.2 树脂功能化 .....	422
7.4.3 高性能、高档次化 .....	423
7.5 丙烯酸树脂发展策略 .....	424
参考文献 .....	424

## 附录 427

附录一 丙烯酸树脂国内主要生产厂商与牌号 .....	427
附录二 丙烯酸树脂关键加工设备国内主要制造商 .....	432
附录三 丙烯酸树脂用原材料、助剂、引发剂主要生产厂商与牌号 .....	433
附录四 有关丙烯酸树脂的出版物 .....	444

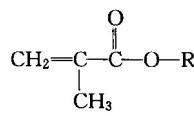
# 第1章 概论

## 1.1 丙烯酸单体及树脂的结构

丙烯酸树脂是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯为主要单体合成的树脂统称，由丙烯酸和甲基丙烯酸或其衍生物（酯类、腈类、酰胺类）及其他烯属单体经聚合而得，其单体化学结构式为：



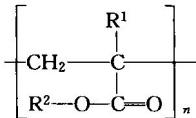
丙烯酸酯



甲基丙烯酸酯

其中，R为H或1~18碳原子的烷基或环烷基，也可以是带各种官能团的烷基。

丙烯酸树脂的化学结构式为：



其中，R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可为H、烷基或其他取代基，—COOR<sup>2</sup>也可以是—CN、—CONH<sub>2</sub>或—CHO等基团。

因丙烯酸树脂的单体分子结构中含有C=C不饱和双键、羧基及羧基衍生物，可以通过乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合、溶液聚合等多种均聚或共聚的方式进行聚合。选用不同结构的单体、助剂、溶剂、配方，不同的制备技术和生产工艺，可合成出不同类型、不同性能、不同用途结构稳定的丙烯酸树脂，应用于各个领域。因此丙烯酸树脂已成为全球发展最快、功能应用最为显著的一类树脂，是与国民经济发展和人民生活息息相关的材料。

## 1.2 丙烯酸单体及树脂的分类与基本特性

### 1.2.1 丙烯酸单体分类

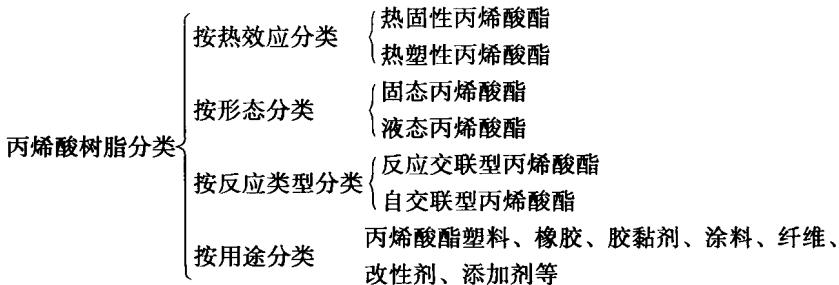
丙烯酸酯单体按照酯基R<sup>2</sup>的类型分为通用丙烯酸酯和特种丙烯酸酯。

当 R<sup>2</sup> 为纯烷基基团时，丙烯酸酯单体统称为烷基丙烯酸酯。其中丙烯酸甲酯（MA）、丙烯酸乙酯（EA）、丙烯酸正丁酯（BA，简称丙烯酸丁酯）、丙烯酸-2-乙基己酯（2-EHA，简称丙烯酸辛酯）四大单体为通用丙烯酸酯，是全球丙烯酸酯工业化生产规模最大的支柱型产品，产量占丙烯酸酯总产量的 95% 左右。

当 R<sup>2</sup> 为含有氧、氮和硅等取代杂原子的烷基基团时，统称为特种丙烯酸酯。特种丙烯酸酯产量相对较低，生产规模也相对较小，但品种繁多。

## 1.2.2 丙烯酸树脂分类及基本特性

丙烯酸树脂的分类方法多样，以下是几种常见的分类方法：



### (1) 按热效应分类

① 热固性丙烯酸树脂 热固性丙烯酸树脂是以丙烯酸系单体为基本成分，经交联反应形成不溶、不熔的预聚物，预聚物的分子量一般较小，结构中含有剩余的官能团，在加热过程中，官能团之间或与其他体系树脂，如氨基树脂、环氧树脂、聚氨酯等中的活性官能团能够进一步反应，固化形成交联网状结构。热固性丙烯酸树脂通常具有优异的色泽，硬度高，耐溶剂性和耐候性好，耐磨、抗划性优良。

热固性丙烯酸树脂的形态主要有固体型、溶液型、半乳型和水基型，后三种类型需加热烘烤才能交联固化成膜，常用作织物、皮革、纸张处理剂，工业用漆及建筑涂料等。

② 热塑性丙烯酸树脂 热塑性丙烯酸树脂一般为线型高分子聚合物，可以是均聚物，也可以是共聚物。热塑性丙烯酸树脂的分子量较大，在加热及成膜过程中不再发生进一步的交联反应，可反复受热软化和冷却凝固，具有良好的保光保色性和耐水耐化学性，具有易于加工成型、成膜干燥快、施工方便的特点，在汽车、电器、机械、采油、合成纤维、建筑等领域得到广泛应用。

热塑性丙烯酸树脂主要有本体浇注材料（固态）、溶液型、乳液型和水基型等多种形态。最常见的本体浇注材料是有机玻璃，它由甲基丙烯酸酯与多官能丙烯酸系单体和其他多官能丙烯类单体共聚制浆，经浇注聚合制得。溶液型、乳液型和水基型热塑性丙烯酸树脂常用于涂料工业，其相对分子质量一般在 75000~120000，实际使用过程中常与硝酸纤维素、醋酸丁酸纤维素

和过氯乙烯树脂等混用，以改进其涂膜性能。

### (2) 按形态分类

① 固态丙烯酸树脂 固态丙烯酸树脂主要是热塑性丙烯酸树脂，也包括部分热固性丙烯酸树脂，在室温下具有较好的力学性能（如良好的拉伸、弯曲性能）与光学性能。不同种类固态丙烯酸树脂的软化温度相差很大，主要通过热加工制成各种形状与类型的光学制品。

### ② 液态丙烯酸树脂

a. 水溶性丙烯酸树脂 水溶性丙烯酸树脂的主链或侧链中含有足够多的极性基团或离子性基团，从而能溶于水，主要包括聚（甲基）丙烯酸、聚（甲基）丙烯酰胺和某些N取代的聚（甲基）丙烯酰胺、聚（甲基）丙烯酸盐等。水溶性丙烯酸树脂可用溶液聚合、乳液聚合、反相乳液聚合法和接枝聚合法等方法合成；也可用某些亲水性的丙烯酸系单体或含有足够量（例如50%以上）亲水性丙烯酸系单体与丙烯酸酯等单体的混合物，以水为溶剂进行聚合，制成丙烯酸树脂的水溶液。

水溶性丙烯酸树脂可用作增稠剂、汽车涂料、油墨、织物处理剂、乳化剂、分散剂、防垢剂、絮凝剂、增稠剂、土壤调节剂、水质稳定剂、水溶性胶黏剂、化妆品添加剂等，在纺织、医学、选矿、石油、环保、食品、造纸、水处理及农林业等领域广泛应用。

水溶性丙烯酸树脂固化温度低，时间短，施工简单；具有增黏性、导电性和离子交换性；易于改性，可通过添加各种助剂改性制成不同性能与类别的产品；制成的膜耐酸、碱、油能力强；表观颜色可调，光泽性好，有较好的附着力、较强的抗划伤能力和较高的透光性。

b. 丙烯酸树脂乳液 丙烯酸树脂乳液常用丙烯酸酯单体（如丙烯酸丁酯、丙烯腈、丙烯酰胺或其混合物）乳液共聚制得，乳液呈蓝玉色或蓝白色，固体含量20%~40%，可用作皮革涂饰剂中的成膜剂和胶黏剂，具有成膜光亮、柔韧、抗水性、黏合性强等优点。根据所用各种丙烯酸酯单体配比的不同，所得共聚物的成膜性能有软性、中硬性、硬性之分，在涂料、油漆、油墨、胶黏剂、橡胶、色谱柱填料、电子显微镜标样及药物缓释载体等领域应用。

丙烯酸树脂乳液具有良好的耐候性、耐热性；优异的力学性能，硬度高，耐磨性好；表干与实干时间短，施工方便；对金属、塑料等基材具有很好的附着力；透明、光亮，色泽丰满；改性灵活，黏度可调，聚合方法多样。

### (3) 按反应类型分类

① 反应交联型丙烯酸树脂 反应交联型丙烯酸树脂是指预聚物中的官能团没有自交联反应能力，必须外加至少有2个官能团的交联组分（如三聚氰胺树脂、环氧树脂、脲树脂和金属氧化物等）经反应交联固化，例如丙烯酸丁酯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基丙烯酸和丙烯酸-2-羟乙酯共聚的丙烯酸树脂可以在

钾离子、钙离子等金属阳离子催化下与水性环氧树脂交联，在单晶硅基底上铺展形成综合性能较好的共聚物超薄膜。

② 自交联丙烯酸树脂 自交联型丙烯酸树脂是指预聚物链本身含有两种以上有反应能力的官能团（羟基、羧基、酰氨基、羟甲基等），当加热到一定温度或添加催化剂时，官能团间能相互反应，自行交联。经自交联的丙烯酸树脂可明显改善其耐水性和耐溶剂性，机械强度和耐热性也有所提高。丙烯酸系单体和两种含不同官能团（如羟基、羧基和氨基等）的单体或一种含两类官能团的单体（如羟甲基丙烯酰胺，含羟基和氨基）共聚所得的溶液聚合物或乳液聚合物，成膜时聚合物链上的两类官能团也能相互反应从而实现自交联。多价金属也是常用的自交联剂。自交联丙烯酸树脂主要用作织物、皮革、纸张处理剂和涂料等。

(4) 按用途分类 制备丙烯酸树脂的单体种类繁多，聚合工艺多样，其用途也多种多样，在生产和人类日常生活中无所不在，关于丙烯酸树脂的应用与特性将在第5章中详细介绍。

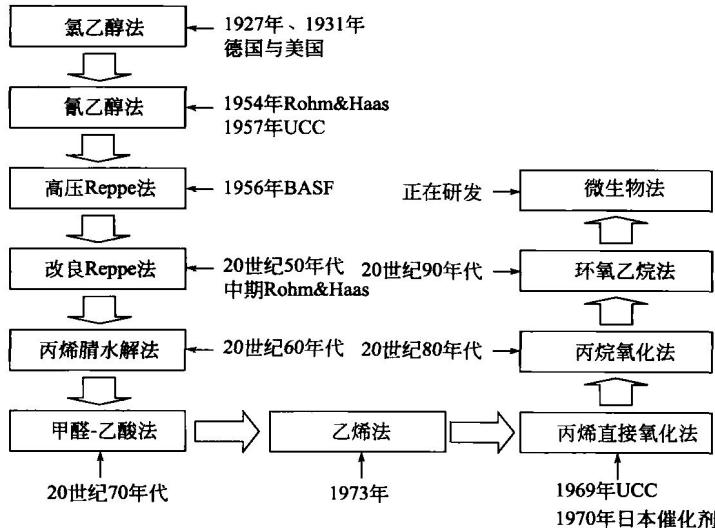
## 1.3 丙烯酸单体及树脂的发展

### 1.3.1 丙烯酸单体的发展与产能

随着丙烯酸树脂在工业、农业、机械、航空航天、汽车、电子和电气、建筑、医药、日常生活等各个领域的应用拓展，丙烯酸树脂的品种和数量日益增加，推动了丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯等聚合单体的迅猛发展。特别是当今世界人类环保意识的增强，对化工产品从原料生产到聚合物合成，环保呼声越来越高。由于丙烯酸及酯类可以合成出很多性能优异的水性化产品，符合环保的要求，因此其单体生产规模的增长更为迅速。

#### 1.3.1.1 丙烯酸及酯类单体的合成方法

丙烯酸树脂所用的丙烯酸及酯类单体的合成方法始于1850年。科学家在实验室采用丙烯醛氧化法生成丙烯酸及酯，采用羟基异丁酸酯与三氯化磷反应合成甲基丙烯酸酯。1872年发现了丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和其他丙烯酸酯类，其工业生产技术是伴随着石油化学工业的发展而起步的，可以追溯到20世纪20年代。1921年，德国ott Roehm博士提出了一条以乙烯经过氯乙醇合成丙烯酸的工艺路线，并于1927年在德国实现了工业化。从此，丙烯酸及酯类单体工业生产从最早的氯乙醇法，不断进行着生产技术改进，发展到今天最为重要的丙烯二步氧化法。图1-1是20世纪丙烯酸及酯类单体工业生产方法的主要发展历程。其中氯乙醇法、氟乙醇法、Reppe法、烯酮法因效率低、消耗大、成本高，已逐步淘汰。乙烯法、丙烷法和环氧



■图 1-1 丙烯酸及酯类单体工业生产方法的发展历程

乙烷法由于工艺尚不成熟，现还无大规模的生产装置。当今全球丙烯酸大型生产装置仍是采用丙烯氧化法。目前研究较多的微生物法是由可再生资源、用生物方法生产的乳酸，经发酵生产丙烯酸的工艺。如果通过生物方法生产丙烯酸的工艺能够工业规模化，将是人类在绿色化学与化工革命中取得的重大突破。

甲基丙烯酸甲酯是丙烯酸树脂最主要的聚合单体之一。1936年，英国ICI公司采用丙酮氰醇法实现了单体生产工业化。日本触媒公司和三菱人造丝公司分别于1982年和1983年开发出异丁烯/叔丁醇气相氧化法。德国巴斯夫公司于1988年研制成功乙烯羰基化法。目前世界上生产甲基丙烯酸甲酯的原料路线仍以丙酮氰醇法为主。

### 1.3.1.2 酯化级丙烯酸和通用丙烯酸酯的发展与产能

美国和亚洲是世界上最主要的丙烯酸和丙烯酸酯消费国家或地区，西欧和日本次之。目前世界上共有十几个国家或地区的几十家企业生产丙烯酸及酯，主要集中在美国及西欧、亚洲等地域。世界五大丙烯酸生产商分别是巴斯夫、罗门哈斯、陶氏化学、日本触媒化学及阿托菲纳化学公司，其合计产能约占世界总产能的85%。据统计，2008年，巴斯夫在西欧、北美及东南亚的酯化级丙烯酸产能共85.5万吨/年，通用丙烯酸酯产能共82.1万吨/年，装置规模持续雄冠世界。全球酯化级丙烯酸及通用丙烯酸酯生产厂家及其2008年的产能见表1-1。

目前，全球酯化级丙烯酸和通用丙烯酸酯的生产和应用已相对成熟，增长趋于平缓。据SRIC咨询公司统计，2008年底，全球通用丙烯酸酯的装置产能为460.5万吨/年，酯化级丙烯酸装置产能为499.3万吨/年，较2007年的491万吨/年

■表 1-1 2008 年全球酯化级丙烯酸及通用丙烯酸酯生产厂家及其产能

单位: 万吨/年

国家(地区)	公司名称	装置地址	CAA	AE
美国	American Acryl	德克萨斯州帕萨迪纳	12	5
	巴斯夫	德克萨斯州弗里波特	23	18.1
	陶氏化学	德克萨斯州克利尔莱克	32	19.5
	陶氏化学	德克萨斯州潘帕	0	7.5
	陶氏化学	路易斯安那州塔夫特	11	16.6
	罗门哈斯/斯托哈斯	德克萨斯州迪尔帕克	58	38.6
墨西哥	陶氏化学	墨西哥	4.5	5.0
巴西	巴斯夫	Sao, Paulo	0	5
	Proquigel Quimica SA	Caceias, Bahia	0	1.5
比利时	巴斯夫	安特卫普	16	5
法国	阿珂玛	Carling-Saint Avold	27.6	27
德国	巴斯夫	路德维希港	30.5	38
	陶氏化学	Bohlen	8	6
	斯托哈斯	马尔	26.5	6
捷克	Hexion 特种化学品公司	捷克	5.5	5.7
俄罗斯	AO Akrilat	Dzerzhinsk	2.5	4
南非	Sasol	Sasdlburg	8	11.5
印尼	日本触媒	Cilegon	6	10
日本	出光石化	爱知县知多市	5	5
	三菱化学	三重县四日市	11	11.6
	日本触媒	姬路	38	13
	日本触媒	爱知县新居滨	8	0
	大分化学	大分市	6	0
	东亚合成	名古屋	0	11.4
韩国	LG 化学	Yeocheon	16	23
马来西亚	巴斯夫 Petronas	Kuantan	16	16
新加坡	日本触媒	新加坡	7.3	8.2
中国台湾	台塑	台湾林园	5.5	10
	台塑	台湾麦寮	9	10.2

增长了 1.6%。2009 年酯化级丙烯酸生产能力达到 512 万吨/年, 通用丙烯酸酯的生产能力 490.5 万吨/年。到 2010 年酯化级丙烯酸生产能力超过了 540 万吨/年。

随着涂料、电子、汽车、纺织、印刷、建筑等行业及信息、远程通信等高新技术产业的发展, 特别是辐射固化技术在各个领域的应用, 使得特种丙烯酸酯的增长尤为迅速。美国、日本及西欧等是特种丙烯酸酯生产开发的主要国家和地区, 居世界领先地位。目前, 特种丙烯酸酯中生产规模最大、产品品种最多的当属辐射固化用多官能丙烯酸酯单体和低聚物。美国的沙多玛、氰特表面技术, 德国的科宁, 中国台湾的长兴化学, 以及日本的触媒、化药、新中村化学等公司是辐射固化用特种丙烯酸酯的重要生产商。

我国于 20 世纪 80 年代中期由北京东方石化公司东方化工厂率先引进了国外先进丙烯酸生产装置, 从此翻开了国内丙烯酸及酯产品大规模生产的崭新一页, 丙烯酸及酯装置产能和生产技术发展极其迅速, 极大地推动了国内