

甲基丙烯酸甲酯

R. S. CORLEY 原著

科学出版社

R. S. CORLEY
METHYL METHACRYLATE

Interscience Publishers, Inc.

1949

內 容 提 要

本書系“單體(Monomers)”叢書的中譯本十四種單行本之一(單行本出齊后合成一冊叢書)。這些單體是用於製造塑料及合成橡膠等工業原料。本書扼要地敘述甲基丙烯酸甲酯單體在試驗室及工業上合成及精製的方法，它的規格及化學反應，並根據實驗結果及參考文獻，列舉了它的物理性質，最後介紹了它的聚合方法。

甲基丙烯酸甲酯

R. S. Corley 著

高國經 李有謨 譯

劉達夫 高國經 校

*

科學出版社出版(北京朝陽門大街 117 號)

北京市書刊出版業營業許可證出字第 061 號

中國科學院印刷廠印刷 新華書店總經售

*

1958 年 7 月第一版

1958 年 7 月第一次印刷

(京) 0001-4,055

書號: 1208 字數: 23,000

開本: 850×1168 1/32

印張: 13/16

定價: (10) 0.19 元

甲基丙烯酸甲酯

目 录

一、导言	1	IX. 比热	10
二、制造	1	X. 30°C 时在水中的溶	
I. 实验室合成	1	解度	10
II. 工业制造	2	XI. 紫外線吸收光譜	10
III. 精制	5	XII. 粘度	10
IV. 规格及分析	6	XIII. 气化潜热	11
1. 单体純度	6	XIV. 蒸气压	11
2. 酸度	7	XV. 拉曼光譜	11
3. 水份	7	四、化学反应	12
4. 稳定剂含量	7	I. 水解	12
V. 储运及注意事項	7	II. 醇解	12
1. 毒性	7	III. 酰胺分解	12
2. 稳定处理	8	IV. 鹵素的加成	13
3. 易燃性	8	V. 無机酸的加成	13
三、物理常数	9	VI. 胺及酰胺的加成	14
I. 沸点	9	VII. 硫化物的加成	15
II. 密度	9	VIII. 酯縮合反应	16
III. 折光指数	9	五、聚合反应	16
IV. 熔点和冰点	10	I. 光引發聚合	16
V. 氢化热	10	II. 催化聚合	17
VI. 聚合热	10	III. 悬浮及乳液聚合	18
VII. 聚合表观活化能	10	IV. 共聚合	18
VIII. 解聚活化能	10	六、文献	22

2-甲基丙烯酸甲酯

R. S. 科尔雷(Richard S. Corley)

一、导 言

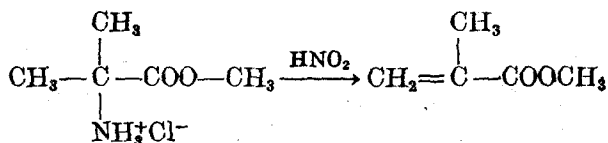
2-甲基丙烯酸甲酯(以下简称甲基丙烯酸酯)为无色透明液体,能与许多试剂起反应,并与乙烯类化合物易于聚合。聚甲基丙烯酸甲酯为强韧热塑性固体,具有优异的透明度及形状稳定性,质轻,能耐气候及化学药品的侵蚀。

二、制 造

I. 实验室合成

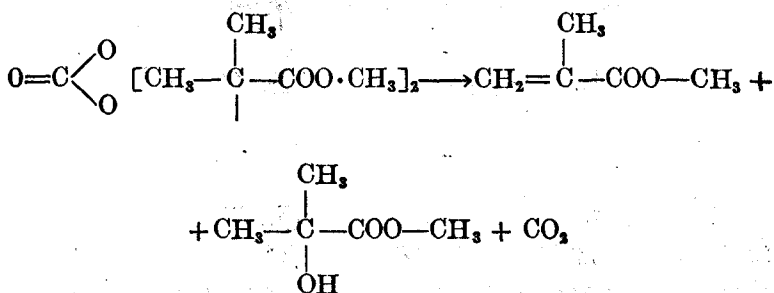
由于甲基丙烯酸甲酯初制成时即获致工业上的重要性,所以许多文献上记载的制造方法不仅是实验室的制备方法,而且具有工业意义。

最先制备甲基丙烯酸甲酯的是巴克(Barker)和斯金纳(Skinner)^[12],他们在研究氨基酸酯类的脱氨基作用时,在室温下使亚硝酸作用于氢氯化 2-氨基异丁酸甲酯,所得产物主要是甲基丙烯酸甲酯。



他们没有报告元素分析的结果,但提供了与理论值相符合的皂化值,并说明这化合物能使高锰酸盐溶液的颜色消失,并具有“强烈的醚气味”。他们仅提供一种物理常数,即沸点为 25—29° (35—38 毫米汞柱)。

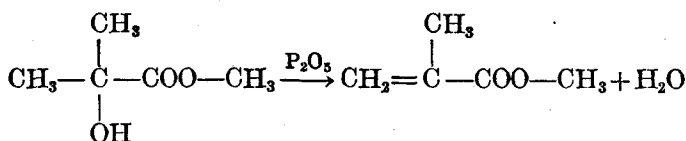
列区 (Ritchie)^[40] 曾报告通导 α -甲酯基异丙基碳酸酯 (α -carbomethoxyisopropyl carbonate) 經 450° 的热管进行热裂, 可得甲基丙烯酸甲酯, 按下式計算其产率为 80%。



制备少量甲基丙烯酸甲酯的簡便方法是使甲基丙烯酸甲酯的聚合物和鋁屑加热而發生解聚作用^[83]。达雷利俄 (D'Alelio)^[31] 的解聚方法是將聚合物在 300—400° 及 0.5—2 毫米压力下進行干餾。

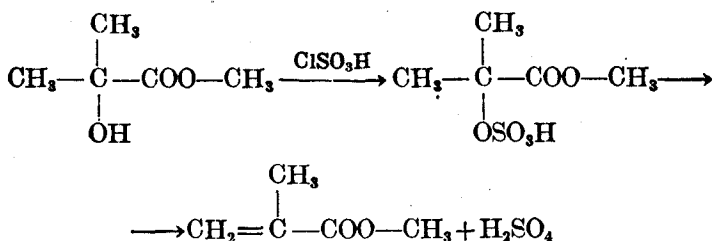
II. 工業制造

首先詳細敘述工業制造法大約是 1933 年英国卜內門公司 (Imperial Chemical Industries, Ltd.) 的專利^[48], 其法系用脫水剂, 例如五氧化二磷, 使 α -羟基異丁酸甲酯脫水而成甲基丙烯酸甲酯。

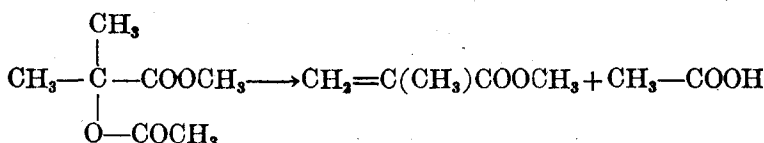


另一相似的專利^[26] 記述用三氯化磷 (POCl_3) 使 2-羟基異丁酸甲酯脫水。醋酸鉀曾被用作 β -羟基同分異構物的脫水催化劑^[15], α -甲基- β -羟基異丙酸甲酯与乙酸鉀 (或其他羧酸的碱金屬鹽类) 共热至 185—190°, 所得甲基丙烯酸甲酯及水的混合物可用分餾法分离之。

α -羟基異丁酸甲酯与氯磺酸或其他磺化剂作用而成硫酸氫酯, 后者受热即脫去硫酸而产生甲基丙烯酸甲酯^[50]



使 α -乙酰基异丙酸甲酯 (或其他异丙酸酯的正酯同系物) 热至相当高于其沸点时, 即分裂乙酸而产生甲基丙烯酸甲酯。

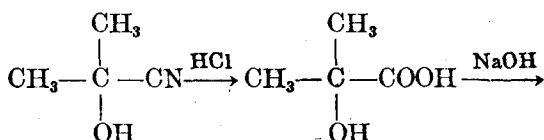


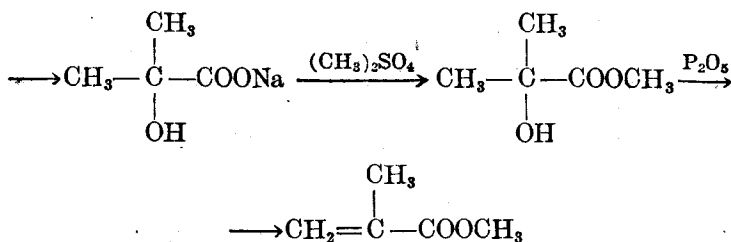
上述过程须使由二氧化碳或氮稀释的酯蒸气通过一热至 400—600°C 的热管, 管内装填有石英或一种催化物质如硅胶或石墨。

由于这两种产物的沸点颇为接近, 所以不能用馏法分离, 但乙酸可用水或稀碱液洗涤以除去之。

使 α -羟基异丁酸甲酯及乙酸的混合气通过热至 400—600°C 的用磷酸饱和的浮石亦发生同样反应^[58]。

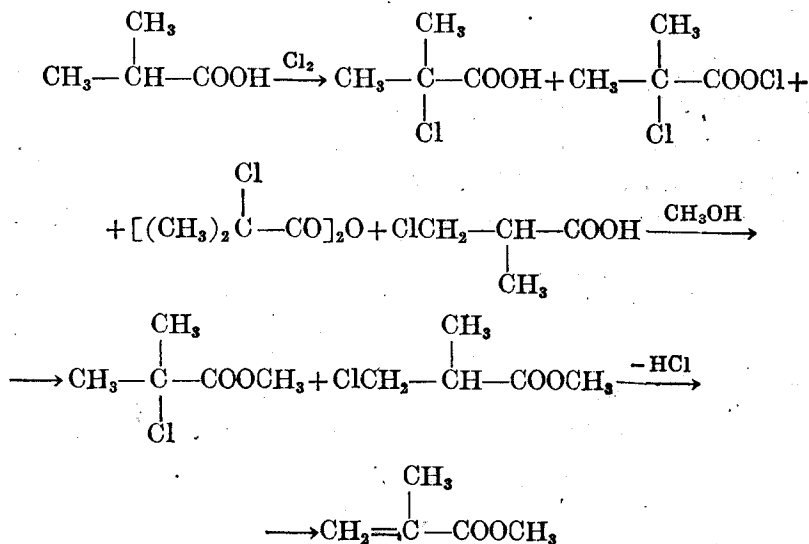
2-甲基-2-羟丙腈通过一步手续即可制成甲基丙烯酸甲酯^[27]。保持温度在 75°C 并在搅拌下, 加硫酸于 2-甲基-2-羟丙腈中, 再加入甲醇及少量作为聚合阻化剂的对苯二酚, 然后将混合物热至 80—100°C。再加入脱水剂, 例如无水硫酸钠, 再将此混合物进行分馏。此法除得到甲基丙烯酸甲酯外, 尚有少量 2-羰基异丁酸甲酯的副产品。在逐步操作法中, 先用盐酸水解 2-甲基-2-羟丙腈使成为 2-羟基异丁酸, 再用硫酸二甲酯的丙酮溶液使 2-羟基异丁酸钠转化为甲酯, 此项甲酯经五氧化二磷脱水即生成甲基丙烯酸甲酯^[92]。





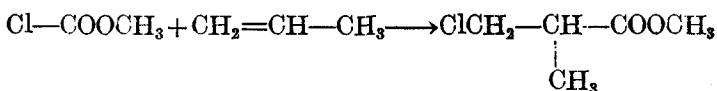
水解 2-甲基-2-羟丙腈及水解产物的脱水可以同时进行。在 100°C 並有銅或其他催化剂存在下用濃硫酸、發烟硫酸、烷基硫酸、磷酸或鹽酸处理 2-甲基-2-羟丙腈約一小时即得^[29]。在用硫酸及甲醇混合物处理 2-甲基-2-羟丙腈的一步操作中，加入汞离子（硫酸汞）催化剂可增进产率^[99]。

甲基丙烯酸甲酯可由異丁酸出發以另法制造之^[35]。氯化異丁酸而得 2-氯異丁酸，2-氯異丁酰氯，2-氯異丁酸酐，及 3-氯異丁酸等的混合物。用甲醇酯化此混合物，使所得混合酯通过热至 300°C 的硅膠以脫除氯化氫即成甲基丙烯酸甲酯。

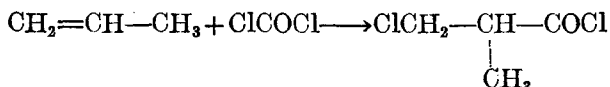


巴累特(Barret)报导过由 α, β -二氯異丁酸甲酯脫氯以制甲基丙

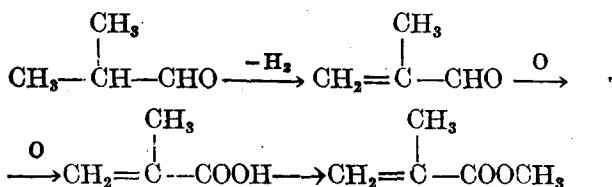
烯酸甲酯的方法^[14]。伊薩得(Izard)的另一制法^[53]是用不同於一般的原料出發的，他使氯甲酸甲酯與丙烯縮合而得β-氯異丁酸甲酯，脫去氯化氫而成甲基丙烯酸甲酯。



同樣地使丙烯及光氣縮合而成β-氯異丁酰氯，酯化，並脫去氯化氫即成甲基丙烯酸甲酯^[77]。



異丁醛在200—500°C於銅-鉻-鋅-鎳混合催化劑上進行氣相脫氫，據報導產生α-甲基丙烯醛^[98]，使此醛氧化，再經酯化，即得甲基丙烯酸甲酯。



III. 精制

製造丙烯酸酯過程中的最後分離工序中，防止聚合反應是個相當重要的技術問題。通常採用對苯二酚或相應的有機阻化劑，經常並配合金屬銅使用。阻化大量單體可採用逆流操作^[57]，單體蒸汽由分離塔底通入而上昇，與下流的酚相接觸，此項酚的沸點應略高於單體的沸點，酚的流入速率以達塔中所含單體重量的5—10%為宜。急驟蒸餾(flash distillation)也有同樣的效果^[65]，單體以斷續少量的方式加入蒸餾器，蒸餾器的溫度保持足夠的高使能於較短的間隔時間蒸餾出每次加入的單體。此法亦用以分離單體中所含的不揮發的阻化劑，例如松脂酸銅0.05—0.2%及少量的不揮發雜質。

最近的專利記述從聚合物碎屑中收回甲基丙烯酸甲酯的方法^[66]，碎屑先被加熱解聚，所得粗單體經水蒸汽蒸餾而得高純度產

品。

制造甲基丙烯酸甲酯所得的殘渣，在減压下分鐘之，据报导可得 α, α' -二甲基己二酸二甲酯 (Dimethyl α, α' -dimethyldihydro-muconate) 在 22 毫米压力下其沸点为 $125^{\circ}\text{C}^{[30]}$ 。

IV. 規格及分析

已經發表的甲基丙烯酸甲酯分析数据还極少，工業用甲基丙烯酸甲酯的規格已由各制造工厂所拟定，一个典型的工業用甲基丙烯酸甲酯 Rohm and Haas RH 15 号产品的規格具有如下的分析数据^[8]：

純度	最低 97.5%
沸点界限(A.S.T.M.D-86)	95°C 以上在 3° 界限內馏出 90%， 包括 100.5°C 的馏分。
折光指数 n_D^{25}	1.410—1.412
比重 $25^{\circ}/25^{\circ}$	0.936—0.940
酸度(以2-甲基丙烯酸計)	最高 0.02%
水份	最高 0.15%
稳定剂含量(对苯二酚)	0.005—0.007%

此項單体的分析手續略述如下^[8]：

1. 單体純度：

單体純度可用溴化法測定。称取 2 克試样，用 50% 乙酸稀釋成 100 毫升。於一个 500 毫升碘瓶中依次加入 50 毫升 0.1 N 溴化鉀及溴酸鉀溶液，10 毫升試样的乙酸溶液，及 10 毫升濃鹽酸。將碘瓶盖紧，於白晝漫射光亮处放置 20 分鐘，然后迅速一次加入 10 毫升 10% 碘化鉀溶液，振盪碘瓶，用标准硫代硫酸鈉溶液滴定釋离的碘。

計算：

$$\frac{79.9N(A-B)}{\text{稀釋至 100 毫升的試样重量}} = \text{溴值。}$$

上式中 A = 空白試驗所需硫代硫酸鈉溶液的毫升数；

B = 試样所需硫代硫酸鈉溶液的毫升数；

N = 硫代硫酸鈉的当量濃度。

$$\text{純度的百分率} = \frac{\text{所得溴值}}{\text{理論溴值}} \times 100.$$

甲基丙烯酸甲酯的理論溴值為 159.65。

2. 酸度:

酸度實際上完全是由於含有甲基丙烯酸所致。用移液管吸取 10 毫升試樣置於燒瓶中，加水約 10 毫升稀釋之，以溴百里香酚藍作指示劑，用 0.1N 氫氧化鈉溶液滴定之。滴定时燒瓶須猛力旋盪。結果以每 10 毫升試樣所需 0.1N 氫氧化鈉溶液的毫升數表示酸值的計算如下：

$$\text{酸值百分率(以甲基丙烯酸計)} = \frac{0.1N \text{ NaOH 以毫升計} \times 0.8609}{10 \times \text{試樣比重}}.$$

3. 水份:

水份測定採用卡爾費休(Karl Fischer)試劑在通常裝置中進行，與標定過的水-甲醇溶液比較而得。

4. 穩定劑含量:

對苯二酚的測定系將試樣與過量的碘反應，再滴定剩餘的碘。樣品含有 0.005% 對苯二酚者需用 100 毫升甲基丙烯酸甲酯。先將樣品用移液管置入燒瓶中，再加入 100 毫升蒸餾水，5 毫升 0.5 N 碘溶液和 5 毫升淀粉溶液，再將燒瓶振盪一分鐘，然後以 0.1 N 硫代硫酸鈉溶液滴定之，每次加入硫代硫酸鈉溶液後需旋盪燒瓶。再對不含對苯二酚的甲基丙烯酸甲酯試樣進行空白試驗。

計算：

$$\text{對苯二酚百分率} = \frac{0.55N(A - B)}{\text{試樣毫升數} \times \text{試樣比重}}.$$

上式中 A = 空白試驗所需硫代硫酸鈉溶液的毫升數；

B = 試樣所需硫代硫酸鈉溶液的毫升數；

N = 硫代硫酸鈉溶液的當量濃度。

V. 儲運及注意事項

1. 毒性:

關於單體的甲基丙烯酸甲酯的毒性研究^[65]，曾就實驗動物進行

过注射(口服,腹膜注射及皮下注射)、皮膚塗敷及蒸气吸入諸法。实验证实單体蒸气的毒性小於乙酸乙酯,大於丙酮。严重中毒的症狀为衰弱,繼因呼吸困難而死亡。除了肝臟逐漸衰退外,沒有显著的累积中毒現象。在皮膚上局部塗敷能引起暫時的輕微刺激。甲基丙烯酸甲酯在眼內亦有一定的刺激作用。在貼片試驗(patch test)中三分之一的症狀显示輕度的初期紅斑,約五分之一的症狀在試驗經十日后显示敏感性。聚合的甲基丙烯酸甲酯在同样試驗情況下,並不引起刺激及任何敏感現象。移植此項聚合物於鼠体内亦不腫脹成瘤。

根据甲基丙烯酸甲、乙及丁等酯的毒性試驗的結果^[32],表示高級酯的毒性較之甲酯略低,鑒於高級酯的揮發性及在水中溶解度均較低,它們較低的毒性應該是可以理解的。

2. 穩定处理:

市售的甲基丙烯酸甲酯含有少量的阻化剂(通常是0.005—0.01%的对苯二酚或苯連三酚)以防止在运输及貯藏时期發生聚合。甲基丙烯酸甲酯用於聚合反应或其他反应前必需脫除阻化剂。脫除阻化剂可採用稀碱液洗滌或蒸餾的方法(蒸餾塔中最好裝銅質填充物以防止热的甲基丙烯酸甲酯蒸气和液体聚合)。已除去阻化剂的單体,必需立即使用,否則需保存在5°C或更低温度下,以避免自發聚合的可能性,这种聚合能引起猛烈的爆炸(尤其是在大量情況下)。

据研究的結果^[19]对苯二酚仅能於有溶解的氧存在时方具有阻化能力,密閉器內的甲基丙烯酸甲酯經長期貯藏后(二或三月以上),所含易氧化的杂质或容器的材料能消耗此項溶解的氧至低於每毫升單体含0.01毫升氧的最低限度,这样就有聚合的危險。防止的方法可於每隔相当時間在貯藏的甲基丙烯酸甲酯中鼓入空气,以增加氧含量。

3. 易燃性:

甲基丙烯酸甲酯的發火点頗低,易揮發且極易燃燒,故使用时須通風良好並宜在沒有火焰及电火花之处进行。其閃点为10°C、爆炸限度於常压和25°C时为空气体积的4.9至12.5%^[10]。

三、物理常数

甲基丙烯酸甲酯是透明、流动、无色液体，具有好闻的醚气味。它能稍微地与乙醚及乙醇溶混，但极易溶于各种普通有机溶剂中。

I. 沸点

沸 点	参 考 文 献
100°C	[1]
100.3°C	[11]
100°C(760 毫米汞柱)	[39]
46°C(100 毫米汞柱)	[40]
61°C(200 毫米汞柱)	[64]
100.3°C	[2]
100.6—101.1°C	[10]

II. 密度

密 度	参 考 文 献
d_4^{20} 0.936	[1]
d_4^{20} 0.937	[39]
d_{20}^{20} 0.945	[2]
d_{25}^{25} 0.940	[10]

III. 折光率

折 光 率	参 考 文 献
n_D^{20} 1.413	[1]
$n_D^{20.1}$ 1.4149	[33]
n_D^{30} 1.414	[39]
$n_D^{15.6}$ 1.4168	[2]
n_D^{20} 1.4162	[67]
n_D^{25} 1.412	[10]

IV. 熔点和冰点

熔点和冰点	参考文献
-48°C	[7]
-48.0°C	[33]
-46°C	[9]
-48.2°C	[10]

V. 氢化热

28,636 卡/克分子(加二个氢原子)在 82°C [33]

VI. 聚合热

11.6 千卡/克分子 [36]

VII. 聚合表观活化能

12.5 千卡/克分子 [52]

VIII. 解聚活化能

25 千卡/克分子(在氮气下) [95]

IX. 比热

0.49 卡/克/°C [2]

X. 30°C 时在水中的溶解度

1.5% 重量比 [10]

XI. 紫外線吸收光譜

純甲基丙烯酸甲酯, 及其己烷溶液以及其聚合物的紫外線吸收光譜已有报导^[40]. 純甲基丙烯酸甲酯及其己烷溶液具有相同譜線, 在 245 毫微米处显示弯曲, $\log \epsilon = 2$.

XII. 粘度

在 25°C 时为 0.659 厘史託(censtistoke) [10]

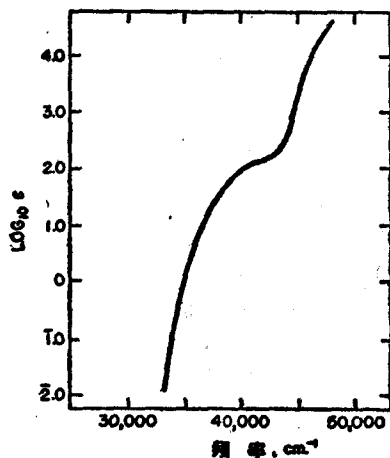


圖 1

XIII. 气化潜热

压力, 毫米汞柱	潜热, 卡/克
765	77
200	80

XIV. 蒸气压

在 2—90°C 限度间的蒸气压如下: [10]

温度, °C	蒸气压, 毫米汞柱
2	18
10	24
20	35
30	53
40	81
50	124
60	189
70	279
80	397
90	547

XV. 拉曼(Raman)光谱

甲基丙烯酸甲酯的拉曼光谱 [69]

频率, cm^{-1}	强度 I^*	解 释
1725	5	C=O
1633	7	C=C
1445	2	C $\begin{smallmatrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{smallmatrix}$
1405	4	C=C $\begin{smallmatrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{smallmatrix}$
1379		
1323	2	
1235	1	
1186	1	
1163	1	
1020	2	
995	1.5	
933	1.5	
898	0.5	
833	4	
598	1.5	
500	1.5	C—C

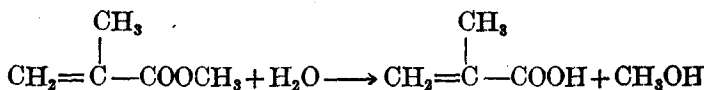
I^* 是假定 $I_{\text{C=O}}=5$ 为标度的显微照相的强度。

四 化学反应

甲基丙烯酸甲酯具有甲酯基及烯键两官能团,所以能进行这些官能团应有的反应。甲基丙烯酸酯的烯键反应活性一般均低于相应的丙烯酸酯,例如丙烯酸酯的 Diels-Alder 加成反应是熟知的,但甲基丙烯酸酯的同样反应尚未见报导。

I. 水解

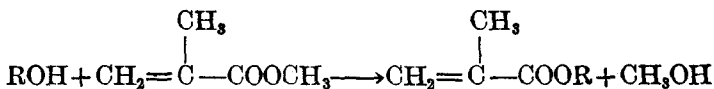
用酸或更有效地用碱处理,甲基丙烯酸甲酯则进行水解作用,这是羧酸酯应有的反应。



事实上制备甲基丙烯酸盐类通常采用水解甲基丙烯酸甲酯的方法,因为制备和处理甲基丙烯酸本身都较困难。在 500° 热解甲基丙烯酸乙酯可得无水 α -甲基丙烯酸,热解时产生乙烯与这种酸的混合物^[74]。这种酸的另一制法可利用甲基丙烯酸甲酯与甲酸间的酯交换反应,反应产物为甲基丙烯酸甲酯,甲酸甲酯及甲基丙烯酸的混合物,采用蒸馏法可分出甲基丙烯酸^[76]。

II. 醇解

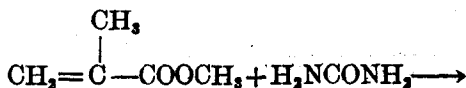
用酯交换反应制备甲基丙烯酸的高级酯最为方便^[78]。



应用酸性催化剂并连续除去甲醇以移动反应平衡则可得极高的产率。

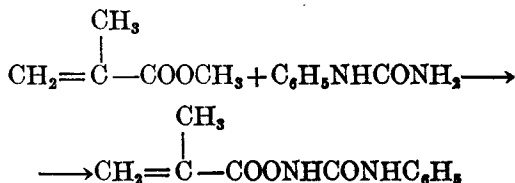
III. 酰胺分解

N- α -甲基丙烯酰胺可由甲基丙烯酸甲酯和脒反应制成,在液态氨中用金属钠作催化剂或在丙酮溶液中以钠脒作催化剂,产率为 38—44%^[54]。



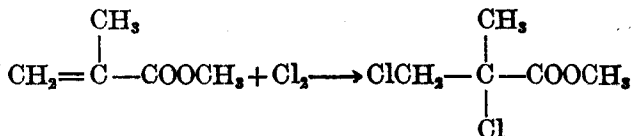


甲基丙烯酸甲酯与 N-苯脲的反应不是对烯键的加成作用而是形成酰胺的反应, 可得产率为 60% 的 N-2-甲基丙烯酰苯基脲。



IV. 卤素的加成

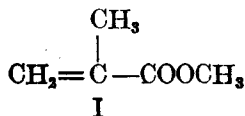
加氯於甲基丙烯酸甲酯可得 α, β -二氯異丁酸甲酯^[51]。



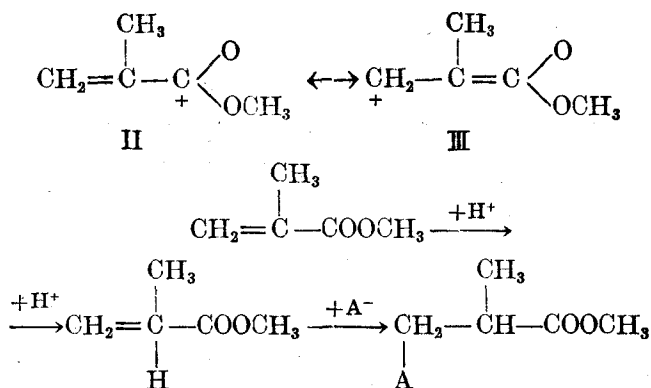
設用溴作催化剂加氯, 据报导产物为氯化二聚物^[52]。

V. 无机酸的加成

加氢卤酸及一般含有活化氢的化合物(HA)於甲基丙烯酸甲酯, 則与一般 α, β 位不飽和酯类的性質一样, 陰性基团加在 β -位碳原子上。甲基丙烯酸甲酯(I)的主要共振式(II 及 III)活动的結果使 α -碳原子略帶負性, 所以 HA 的質子加在此項杂种(hybrid)的 α -碳原子上*。



* 註: 这里用共振論来解釋这一加成反应, 似不及用电子理論說明 α, β 碳原子的电性比較清晰明了而更有物理意义。(譯者註)

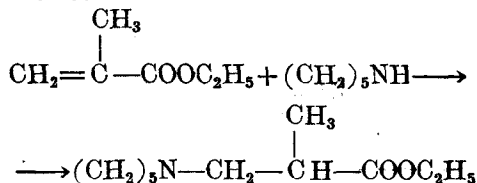


加添氫鹵酸於甲基丙烯酸甲酯实际上定量地生成 β -鹵異丁酸甲酯^[24,72,73]。普來斯 (Price) 和柯埃諾 (Coyner) 找到縱使在最易使烯的加成反應違反正常情況的條件下(在戊烷溶液中並有过氧化物存在時) 也不能使溴化氫加添於甲基丙烯酸甲酯而得到 α -溴異丁酸甲酯。此類 β -鹵代酯類具有典型的鹵素反應, 凡不能直接由甲基丙烯酸酯制出的化合物, 可經這些中間物制得。

熟知的加添亞硫酸氫鈉於 α, β 位不飽和酯類的反應, 似乎尚未見應用於甲基丙烯酸甲酯, 此項反應可能得到的產物應該是 β -磺酸的鈉鹽。

VI. 胺及酰胺的加成

甲基丙烯酸乙酯在 100°C 與一氮陸圓反應, 可得產率為 83% 的 β -一氮陸圓代異丙酸乙酯^[96]。



雖然尚未報導過甲基丙烯酸甲酯的同樣反應, 無疑地在同樣或相似反應條件下, 進行同樣的反應是無可疑議的。

克雷摩 (Clemo) 和梅路斯 (Melrose) 在封管中使甲基丙烯酸甲酯及脲的丙酮溶液加熱至 135°C 可得產率為 50% 的 5-甲基-4,5-二氫