

有机玻璃

(及同类聚合物)

上海科学技术出版社

TQ 325.7

2

有机玻璃

(及同类聚合物)

珊瑚化工厂编著

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书以有机玻璃为主介绍甲基丙烯酸酯及其聚合物的生产、试验情况。全书共分十二章，分别对甲基丙烯酸甲酯及其他甲基丙烯酸酯的合成，它们的本体聚合、悬浮聚合、溶液聚合、乳液聚合的聚合物和共聚物的生产工艺、技术改革、产品改性作了详细的阐述。也介绍了单体和聚合物的分析测试工作。

本书可供有关工厂的工人、技工学校学员阅读，也可供技术人员及大专院校师生参考。

有 机 玻 璃

(及同类聚合物)

珊瑚化工厂编著

(原上海人民版)

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海群众印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 15.25 字数 341,000

1979年6月新1版 1979年6月第1次印刷

印数 1—14,000

书号: 15119·1988 定价: 1.00 元

目 录

绪论	1
----------	---

第一篇 单 体

第一章 甲基丙烯酸甲酯	6
第一节 物理性质	6
第二节 化学性质	8
第三节 毒性及贮运注意事项	12
第二章 甲基丙烯酸甲酯的合成途径	15
第一节 丙酮氰醇路线	16
第二节 石油气路线	25
第三节 聚合物裂解路线	37
第三章 甲基丙烯酸甲酯的生产	41
第一节 原料	41
第二节 丙酮氰醇的制造	54
第三节 粗单体的生产	95
第四节 单体的精制	132
第四章 其他甲基丙烯酸酯的合成	159
第一节 甲基丙烯酸及其酯	159
第二节 二(双)甲基丙烯酸酯	173

第二篇 聚 合 体

第五章 聚合原理	189
第六章 本体聚合	195
第一节 聚合过程	196
第二节 平板有机玻璃	198
第三节 珠光有机玻璃	238
第四节 特型有机玻璃	263
第五节 影响聚合反应的主要因素	280
第六节 连续生产新工艺	295
第七节 有机玻璃的性能	311
第八节 有机玻璃的改性	334

第七章 悬浮聚合	359
第一节 聚合过程	359
第二节 牙托粉与造牙粉的生产	361
第三节 改性产品	368
第八章 溶液聚合	375
第一节 聚合过程	376
第二节 聚甲基丙烯酸酯涂料	379
第三节 以聚甲基丙烯酸酯为主体的粘结剂	384
第九章 乳液聚合	390
第一节 聚合过程.....	390
第二节 MAAS 树脂	394

第三篇 分析与测试

第十章 化学分析	406
第一节 原辅料的分析	406
第二节 甲基丙烯酸甲酯及其中间体的分析	419
第三节 其他分析	438
第四节 标准试剂的配制与标定	444
第十一章 甲基丙烯酸甲酯的气相色谱分析	452
第一节 气相色谱分析的特点	454
第二节 气相色谱分析的原理	455
第三节 色谱柱.....	457
第四节 定量方法.....	459
第五节 基本操作	464
第十二章 聚合物物理机械性能的测定	468
第一节 布氏硬度.....	468
第二节 冲击强度.....	470
第三节 抗拉强度.....	472
第四节 抗横断挠曲强度.....	473
第五节 马丁耐热.....	475
第六节 抗银纹性.....	478
第七节 透光率.....	479
第八节 吸水性.....	481
第九节 分子量	482

目 录

绪论	1
----------	---

第一篇 单 体

第一章 甲基丙烯酸甲酯	6
第一节 物理性质	6
第二节 化学性质	8
第三节 毒性及贮运注意事项	12
第二章 甲基丙烯酸甲酯的合成途径	15
第一节 丙酮氰醇路线	16
第二节 石油气路线	25
第三节 聚合物裂解路线	37
第三章 甲基丙烯酸甲酯的生产	41
第一节 原料	41
第二节 丙酮氰醇的制造	54
第三节 粗单体的生产	95
第四节 单体的精制	132
第四章 其他甲基丙烯酸酯的合成	159
第一节 甲基丙烯酸及其酯	159
第二节 二(双)甲基丙烯酸酯	173

第二篇 聚 合 体

第五章 聚合原理	189
第六章 本体聚合	195
第一节 聚合过程	196
第二节 平板有机玻璃	198
第三节 珠光有机玻璃	238
第四节 特型有机玻璃	263
第五节 影响聚合反应的主要因素	280
第六节 连续生产新工艺	295
第七节 有机玻璃的性能	311
第八节 有机玻璃的改性	334

第七章 悬浮聚合	359
第一节 聚合过程	359
第二节 牙托粉与造牙粉的生产	361
第三节 改性产品	368
第八章 溶液聚合	375
第一节 聚合过程	376
第二节 聚甲基丙烯酸酯涂料	379
第三节 以聚甲基丙烯酸酯为主体的粘结剂	384
第九章 乳液聚合	390
第一节 聚合过程	390
第二节 MAAS 树脂	394

第三篇 分析与测试

第十章 化学分析	406
第一节 原辅料的分析	406
第二节 甲基丙烯酸甲酯及其中间体的分析	419
第三节 其他分析	438
第四节 标准试剂的配制与标定	444
第十一章 甲基丙烯酸甲酯的气相色谱分析	452
第一节 气相色谱分析的特点	454
第二节 气相色谱分析的原理	455
第三节 色谱柱	457
第四节 定量方法	459
第五节 基本操作	464
第十二章 聚合物物理机械性能的测定	468
第一节 布氏硬度	468
第二节 冲击强度	470
第三节 抗拉强度	472
第四节 抗横断挠曲强度	473
第五节 马丁耐热	475
第六节 抗银纹性	478
第七节 透光率	479
第八节 吸水性	481
第九节 分子量	482

绪 论

有机玻璃和其他甲基丙烯酸酯的聚合物总称为甲基丙烯酸酯树脂，是在国民经济各部门中得到广泛应用的塑料产品之一。有机玻璃因具有透明性好、不易碎裂等优异性能，自1932年工业生产以来，产量和品种不断增长扩大，近年来世界年总产量已达40万吨，而且还在迅速地发展。

解放前，中国人民深受帝国主义、封建主义、官僚资本主义的压迫和剥削，我国工业生产非常落后，没有系统的化学工业，更没有有机玻璃工业。解放后，在中国共产党和毛主席的英明领导下，中国人民成为国家的主人，工人阶级是领导阶级。我国化工战线广大职工，在“独立自主、自力更生”方针的指引下，从无到有创建和发展了有机玻璃工业，目前全国已有很多单位生产这类产品。我厂从1956年开始生产有机玻璃以来，产量大幅度增长，产品也从单一发展到多样，现已成为能生产多种丙烯酸酯的工厂。随着我国石油化学工业的飞跃发展，有机玻璃及其他甲基丙烯酸树脂产品也将更迅速地得到发展。

有机玻璃是甲基丙烯酸甲酯本体聚合制得的板状产品。它是目前塑料中透明性最好的品种，比重不到普通玻璃的一半，抗碎裂能力却超过几倍。它有突出的耐老化性，在室外曝晒四年，强度无显著下降，因此可作飞机舱盖。它有良好的电绝缘性和机械强度，可作车船的透光配件和电器、仪表的透光、绝缘配件。它对酸、碱有耐腐蚀性能，可作接触酸、碱部分

的视镜、观察窗和试验容器等。有机玻璃无缝圆管可作要求透明和受压部分的配件。有机玻璃生产过程中容易染色，可制成各种色彩鲜艳的透明、半透明或不透明产品。加入合成鱼鳞粉，可得珠光有机玻璃，制成各种显色配件和钮扣、别针等服装配件。但是，“事物都是一分为二的。”有机玻璃虽有一系列优异性能，但也有缺点，主要是表面耐磨性差，易于擦毛、划伤、耐热性较差，软化温度只有 105°C ，需要改进。

甲基丙烯酸甲酯除通过本体聚合制得有机玻璃外，还可通过其他聚合方法制得树脂、涂料和粘结剂。用甲基丙烯酸甲酯进行悬浮聚合制得的颗粒状产品是优良的模塑树脂，可作假牙、假肢，及对机械强度要求不高的罩壳、配件等。以甲基丙烯酸甲酯为主同其他烯烃单体进行乳液聚合，可制得耐冲击性高、耐老化性好的热塑性树脂，是一种很有前途的工程塑料。用甲基丙烯酸甲酯及其衍生物与某些烯烃单体进行溶液聚合，可制得各种涂料和粘结剂。

为总结甲基丙烯酸甲酯及其聚合物的生产、改性等各方面的工作，我们编写了这本书，希能在提高和发展我国的有机玻璃工业中贡献出一点力量。由于我们理论水平和实际经验有限，本书会存在不少缺点与错误，请广大读者批评指正。

珊瑚化工厂 1974 年 10 月

第一篇 单 体

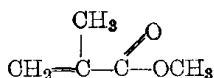
第一章	甲基丙烯酸甲酯…(6)
第二章	甲基丙烯酸甲酯 的合成途径……(15)
第三章	甲基丙烯酸甲酯 的生产 ………(41)
第四章	其他甲基丙烯酸 酯的合成……(159)

第一章 甲基丙烯酸甲酯

甲基丙烯酸甲酯是制造有机玻璃及其他工程塑料的原料, 由于其优异的性能与聚合产品的广泛应用, 成为丙烯酸酯类单体中一个重要的品种。

第一节 物理性质

甲基丙烯酸甲酯在常温下是无色透明, 有近似醚类香味的液体。化学式:



分子量为 100.11, 常压下沸点为 100.6°C, 凝固点为 -48.2°C。它与空气以一定比例混合, 形成易爆炸的混合物, 爆炸的浓度范围是体积占 2.12~12.5%。

液体甲基丙烯酸甲酯的密度与一般液体一样, 温度越高密度越小, 如表 1-1 所示。

表 1-1 甲基丙烯酸甲酯在不同温度下的密度

温 度 (°C)	密 度 (克/毫升)	温 度 (°C)	密 度 (克/毫升)
0.40	0.9651	50.0	0.9081
20.2	0.9431	60.4	0.8956
30.0	0.9313	70.0	0.8844
40.5	0.9198	75.0	0.8785

甲基丙烯酸甲酯在不同温度下的蒸气压，如表 1-2 所示。

表 1-2 甲基丙烯酸甲酯在不同温度下的蒸气压

温 度 (°C)	压 力 (毫米汞柱)	温 度 (°C)	压 力 (毫米汞柱)
-20	2.0	40	81.0
-10	4.3	50	125.0
0	8.5	60	189.0
10	16.0	70	279.0
20	29.0	80	397.0
30	50.0	90	547.0

甲基丙烯酸甲酯与水有一定的相互溶解度，随着温度的不同数值也不同。水在甲基丙烯酸甲酯中的溶解度随温度的升高而增加，但甲基丙烯酸甲酯在水中的溶解度随温度的变化不大，如表 1-3 所示。

表 1-3 甲基丙烯酸甲酯与水的相互溶解度

温 度 (°C)	甲基丙烯酸甲酯克/水 100 克	水克/甲基丙烯酸甲酯 100 克
0	1.85	0.85
10	1.72	0.99
20	1.59	1.15
30	1.50	1.34
40	1.43	1.56
50	1.43	1.80
60	1.49	2.07
70	1.60	2.38
80	1.80	2.74

甲基丙烯酸甲酯与水、甲醇都可形成共沸物，共沸点与压力的关系如表 1-4 所示。

表 1-4 甲基丙烯酸甲酯与水、甲醇的共沸点

压 力 (毫米汞柱)	与水的共沸点 (°C)	共 沸 时 水 占 (%)	与甲醇的共沸点 (°C)	共沸时甲醇占 (%)
760	83	14	64.2	84.5
200	49	11.6	34.5	82

甲基丙烯酸甲酯的比容与温度关系如表 1-5 所示。

表 1-5 甲基丙烯酸甲酯的比容

温 度 (°C)	比 容
25	1.0667
50	1.1011
70	1.1306
75	1.1385

甲基丙烯酸甲酯的其他物理性能常数如表 1-6 所示。

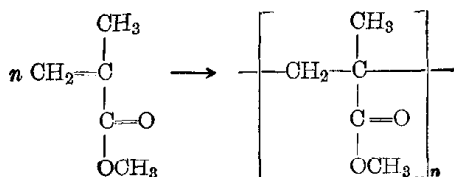
表 1-6 甲基丙烯酸甲酯物理性能常数

物 理 性 能	数 值	物 理 性 能	数 值
比 重	d_4^{20} 0.936	蒸 发 潜 热	8.6 千卡/克分子
折 光 率	n_D^{25} 1.4118	升 华 潜 热	14.5 千卡/克分子
粘 度	25°C 0.569 厘泊	聚 合 热	13.01 千卡/克分子
比 热	20~30°C 0.45 卡/克, °C	闪 点	闭式 10°C

第二节 化 学 性 质

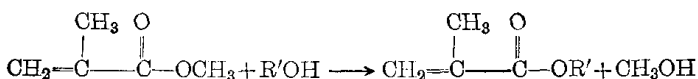
一、加 聚

甲基丙烯酸甲酯分子中有双键存在，可以因外界能量的激发在双键处进行加聚反应，生成高聚物，成为有机玻璃或其他聚合物：



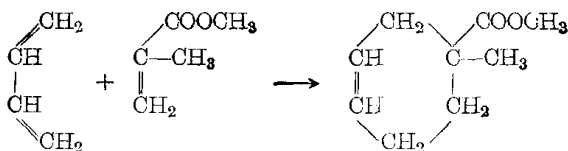
二、酯 交 换

在一定催化剂存在时，用多碳醇与甲基丙烯酸甲酯进行酯交换反应，可生成甲基丙烯酸高级酯。如用 R'OH 代表甲醇以外的醇类，则反应式可写为：

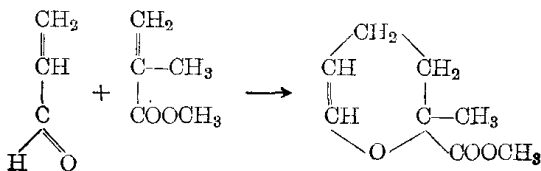


三、与 烯 烃 加 成

(a) 与丁二烯在少量对苯二酚阻聚剂存在下，150~180°C，经 10 小时左右反应，得以下产物，收率 64~84%。

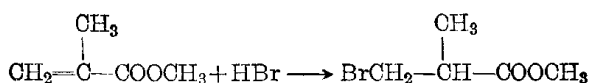


(b) 与丙烯醛在 180°C 1 小时反应可得：



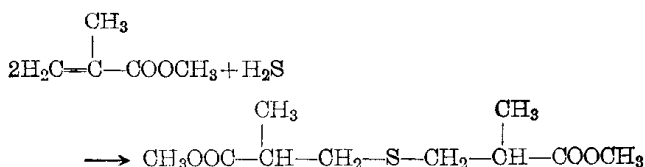
四、与 卤 代 酸 的 加 成

与溴化氢在 0~25°C 可按式反应，收率 80~90%。

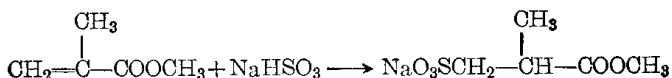


五、与含硫化合物的反应

(a) 用氢氧化铵与吡啶 50:50 混合作催化剂, 能与硫化氢在 55°C 时反应, 得下列产物, 收率 84.7%。

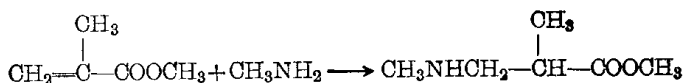


(b) 与酸性亚硫酸钠在室温中反应, 定量的生成 β -磺酸钠异丁酸甲酯。

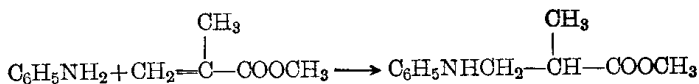


六、与胺的加成

(a) 与甲胺的反应:

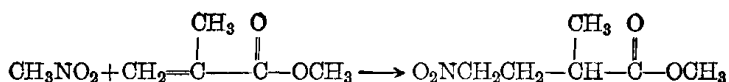


(b) 与苯胺的反应:

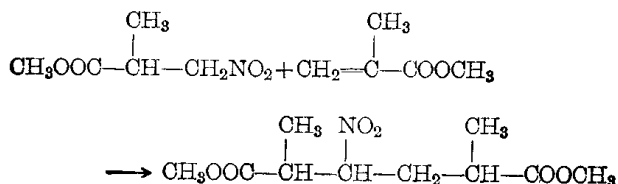


七、与烷基硝化物的反应

(a) 以二甲胺为催化剂, 与硝基甲烷在室温下放一段时间, 可按下式进行反应:

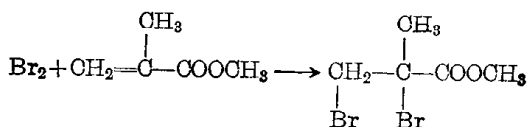


(b) 与硝化甲基异丁酸甲酯的反应:

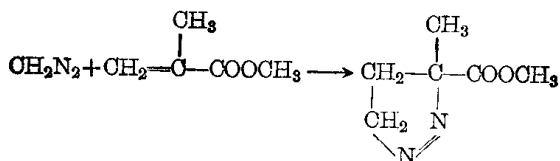


八、其他反应

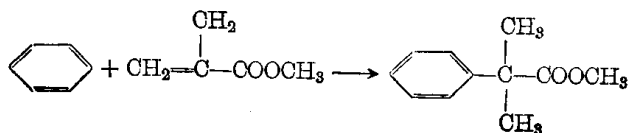
(a) 与氯或溴在一定浓度的酸性物质催化下能定量地进行加成反应, 在醋酸催化下如与溴进行的加成反应是作为定量测定甲基丙烯酸甲酯以双键为标志含量的方法:



(b) 与二氮甲烷反应可定量地生成如下产物:



(c) 与苯在以氯化铝为催化剂下, 60~80°C 时可进行缩合反应:



第三节 毒性及贮运注意事项

一、毒 性 分 析

在制造与使用甲基丙烯酸甲酯过程中要经常接触它的液体或蒸气，甲基丙烯酸甲酯对人体有没有毒害性呢？通过对动物所作的试验与常期生产、使用中的情况证明，甲基丙烯酸甲酯对人体有轻度刺激性，在人体内大量积累会有明显的毒害性。

用小白鼠做试验，若相当于每一公斤重小白鼠，皮下注射甲基丙烯酸甲酯，中毒量为 9~7 毫升，致死量为 8 毫升，口服的致死量为 10 毫升。若使小白鼠在浓度为 10 毫克/升的甲基丙烯酸甲酯气体浓度中多次中毒（每天 2 小时历时 6 天），对它的行为、体重毫无影响，说明吸入甲基丙烯酸甲酯蒸气几乎没有慢性蓄积作用。

在人体接触甲基丙烯酸甲酯蒸气时，皮肤敏感较大的会在局部发生红斑，感到搔痒；接触高浓度蒸气可以立即引起流泪、眼刺痛、咽痛、喉干、咳嗽等症状，有时有眩晕、头痛等感觉。但一旦脱离现场，接触新鲜空气，不适症状就很快消失。如大量吸收入甲基丙烯酸甲酯蒸气，一般要经过 30 分钟以上，才开始发现被麻醉等现象，但也可以用呼吸新鲜空气等方法解除。至于要造成对人体严重中毒，体重为 50 公斤的成人，口服中毒量约要 250 毫升。因此在操作与使用上中毒的可能性是很小的。从一些从事甲基丙烯酸甲酯生产十多年的操作人员的情况看，除个别有失眠、白血球下降的反应外，绝大部分身体状况正常。