

聚丙烯酸酯类透明塑料

# 聚丙烯酸酯类透明塑料

张登侠 编

石油化学工业出版社

# 聚丙烯酸酯类透明塑料

张登侠 编

石油化学工业出版社

全书共分四章。前三章重点介绍了聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯的物理化学性能、制备方法，聚合工艺操作、聚合物性能及用途等。并介绍了有机玻璃棒、管材、特种块状体的制造方法；有机玻璃改性，其中包括定向有机玻璃生产、有机玻璃共聚物及耐热有机玻璃物理机械性能、生产工艺等。第四章介绍了有机玻璃的成型及机械加工。

此书系为科技普及通俗读物，可供从事此品种生产的工人学习，也可供技术人员和有关大专院校师生参考。

## 聚丙烯酸酯类透明塑料

张登侠编

石油化学工业出版社 出版

(北京安苑门外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 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 5

字数 107 千字

印数 1—7,700

1975年8月第1版

1975年8月第1次印刷

书号15063·化26 定价 0.42 元

# 毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

FB86/05

## 编 者 的 话

聚丙烯酸酯类透明塑料是塑料工业中的一个分支。它是在较短时期内发展起来的。由于它有良好的综合技术性能，因此用途广泛，并且成为现代国防工业和尖端科学技术不可缺少的材料。

我国聚丙烯酸酯类透明塑料生产，在毛主席无产阶级革命路线指引下正在迅速发展。为了配合生产斗争和科学实验以及普及科学知识，满足工农兵的需要，我搜集了有关的文献，结合生产实践经验，编写了这本小册子。

本书共分四章，前三章主要介绍聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯的品种、性能、用途、生产方法和工艺流程等。第四章主要介绍聚丙烯酸酯类透明塑料的成型工艺和机械加工。由于本人技术水平和实践经验所限，缺点和错误在所难免，希望读者批评指正。

此书稿编完后曾请锦西化工研究院审查，提出了宝贵意见，在此表示感谢。

张登侠

1974年5月

# 目 录

绪论 .....	1
一、发展过程 .....	1
二、技术性能 .....	3
三、品种和用途 .....	6
<b>第一章 聚丙烯酸酯类透明塑料 .....</b>	<b>9</b>
<b>第一节 丙烯酸酯 .....</b>	<b>9</b>
一、丙烯酸酯性质 .....	9
二、丙烯酸酯所用原料及来源 .....	16
三、丙烯酸酯合成 .....	27
四、丙烯酸酯工艺操作 .....	29
五、丙烯酸酯的毒性和安全技术 .....	36
<b>第二节 聚丙烯酸酯工艺操作 .....</b>	<b>38</b>
一、溶液聚合 .....	38
二、乳液聚合 .....	41
三、聚丙烯酸酯性能和用途 .....	42
四、安全技术 .....	44
<b>第二章 聚甲基丙烯酸酯类透明塑料 .....</b>	<b>45</b>
<b>第一节 甲基丙烯酸甲酯 .....</b>	<b>45</b>
一、甲基丙烯酸甲酯性质 .....	45
二、甲基丙烯酸甲酯合成路线 .....	50
三、甲基丙烯酸甲酯工艺操作 .....	54
四、安全技术 .....	67
<b>第二节 聚甲基丙烯酸甲酯 .....</b>	<b>72</b>
一、聚甲基丙烯酸甲酯工艺操作 .....	72

二、有机玻璃品种和技术标准	80
三、有机玻璃废品回收	81
第三节 有机玻璃圆棒、圆管和特种块状体的制造	84
一、圆棒铸造	84
二、圆管铸造	86
三、圆球铸造	89
四、生物标本铸造	90
五、辐射聚合铸造特厚有机玻璃块	91
第四节 彩色和珠光有机玻璃	91
一、彩色有机玻璃	91
二、珠光有机玻璃	94
第五节 模塑粉	99
一、模塑粉工艺操作	99
二、模塑粉品种和技术规格	101
第六节 聚甲基丙烯酸丁酯	103
一、甲基丙烯酸丁酯性质	103
二、甲基丙烯酸丁酯合成	104
三、聚甲基丙烯酸丁酯胶块	107
四、聚甲基丙烯酸丁酯应用和规格	108
<b>第三章 聚甲基丙烯酸酯类改性塑料</b>	<b>110</b>
第一节 定向有机玻璃	110
一、定向有机玻璃性能	111
二、平面定向有机玻璃制造	117
三、定向耐热有机玻璃	120
第二节 甲基丙烯酸酯类共聚塑料	124
一、甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯共聚	124
二、共聚模塑粉	126
三、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯共聚塑料	127
四、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯共聚塑料	128
五、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丙烯酯共聚塑料	129

六、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯共聚复合塑料 .....	132
七、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙二醇酯共聚塑料 .....	132
八、甲基丙烯酸甲酯和二甲基丙烯酸二缩乙二醇酯 共聚塑料 .....	135
九、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈和二甲基丙烯酸乙二醇酯三元 共聚塑料 .....	137
十、几种新研制的丙烯酸酯共聚塑料 .....	138
十一、丙烯酸酯类的接枝和嵌段共聚塑料 .....	138
<b>第三节 耐热有机玻璃 .....</b>	<b>140</b>
一、耐热有机玻璃物理机械性能 .....	141
二、工艺操作 .....	143
三、耐热模塑粉和乳化剂 .....	144
<b>第四章 有机玻璃的成型和机械加工 .....</b>	<b>146</b>
<b>第一节 有机玻璃成型 .....</b>	<b>146</b>
一、真空成型 .....	146
二、模塑粉热压法成型加工 .....	147
三、模塑粉压铸法成型加工 .....	149
<b>第二节 有机玻璃的机械加工 .....</b>	<b>149</b>
一、锯切 .....	149
二、切削和铣切 .....	150
三、钻孔 .....	150
四、磨削 .....	150
五、抛光 .....	151
<b>第三节 有机玻璃的粘接 .....</b>	<b>152</b>



# 绪 论

## 一、发展过程

聚丙烯酸酯类透明塑料的发展是和整个塑料工业发展分不开的。它是塑料品种之一，并具有其它塑料品种所没有的优异技术性能。丙烯酸酯化合物是从十八世纪陆续发现的。最早发现丙烯酸具有可聚合的性质是在1872年，同年又发现了丙烯酸甲酯、乙酯和其它丙烯酸酯类。1880年发现甲基丙烯酸具有聚合性质。1901年研究与合成了一些丙烯酸酯类，由于原料昂贵，只停留在实验室试制阶段，未能取得进一步发展。1912年把聚丙烯酸酯进行硫化而制得类似橡胶物质，当时由于战时需要，生产一些聚丙烯酸酯橡胶代用品。以后又有人建议用聚丙烯酸酯代替干性油，作为涂料的代用品。1921年由于石油化学工业的发展，用乙烯生产氯乙醇作合成丙烯酸酯的原料，终于试制成功。于1927到1928年投入工业化生产。1932年用丙酮与氢氰酸合成丙酮氰醇，与稀硫酸、甲醇作用生成 $\alpha$ -羟基异丁酸甲酯，后用脱水剂脱水而成甲基丙烯酸甲酯。1934年改进工艺，用浓硫酸和丙酮氰醇共热脱水生成甲基丙烯酰胺，以后加水和甲醇，进行水解和酯化反应，生成甲基丙烯酸甲酯。由于简化操作，降低成本，奠定了工业化生产的基础。直到目前此法仍为一部分有机玻璃工厂所采用。甲基丙烯酸甲酯（以后简称甲酯单体）大量生产是从1936年开始的。在此后一段时期内，相继发展一些聚甲

基丙烯酸酯的新产品，如聚甲基丙烯酸甲酯模塑粉等。1949年，从甲烷、氨、氧等直接氧化而生产氢氰酸。近来，又用丙烯制造丙烯腈的副产氢氰酸投入生产，又进一步降低甲基丙烯酸甲酯成本。最近从石油化工分离出异丁烯经四氧化二氮或硝酸氧化，生成2-甲基2-硝基丙烯，以后水解成 $\alpha$ -羟基异丁酸，脱水、酯化生成甲基丙烯酸甲酯。这种方法有些国家已投入工业化生产。

目前在聚丙烯酸酯类透明塑料领域中，主要是以生产板材为主，各种牌号模塑粉的产量也有所增长。定向有机玻璃、聚甲基丙烯酸酯类塑料的改性也获得飞速发展。目前耐热航空有机玻璃的研究工作进展也很快。总的趋向一是采用多元共聚制造单层耐热有机玻璃，以后又把它定向拉伸改性；二是研制组合夹层耐热有机玻璃，以适应高速飞机发展的需要。现在聚丙烯酸酯类透明塑料正在向着多品种并具有综合技术性能方向发展。

我国聚丙烯酸酯类透明塑料的发展只有十多年的历史。解放前根本没有。解放后，在毛主席无产阶级革命路线指引下，透明塑料工业战线上的全体职工，克服困难，排除干扰，使我国聚甲基丙烯酸酯类透明塑料工业获得迅速发展。特别是无产阶级文化大革命以来，广大革命职工遵循伟大领袖毛主席“人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进”的教导，以敢想、敢创、敢干的革命精神，破除迷信，解放思想，改进生产工艺，提高产品质量，增加花色品种，新产品不断涌现，透明塑料工业呈现出更加蓬勃发展的新局面。

## 二、技术性能

聚丙烯酸酯类透明塑料，除了保持一般塑料物理、机械、电气性能外，还有高度透明性和优良的光学性能。因而得到各工业部门的应用。特别是二十世纪七十年代，由于人造卫星、宇宙航行、火箭和航空工业的迅速发展更需要有特殊性能的透明塑料。现将它的主要技术性能分述如下：

### 1. 比重

比重小。塑料比重一般在0.9~2.2范围内，而聚丙烯酸酯类透明塑料在1.1~1.5范围内。它比铝轻一半，是钢、铜、铅、青铜等重量的 $\frac{1}{8}$ ~ $\frac{1}{5}$ 。用此材料作飞机、汽车和轮船的结构材料可减轻其重量。

### 2. 机械强度

聚丙烯酸酯类透明塑料是一种质轻而又坚韧的材料，但机械强度较高。它每平方厘米可以承受800公斤拉力、20公斤-厘米冲击力并有每平方厘米30000公斤弹性模量。若是超过它所能承受的冲击强度，也只能断裂而不会碎成破片。当温度愈低时，则强度愈高。它的缺点是表面硬度差，不耐磨，使用日久表面发毛而影响它的透光率，现在已用改性办法弥补它的缺点。

### 3. 光学性能（见表1）

它以具有优秀光学性能而著称，有很高的透明度。它对不同波长的可见光线有均匀的透光率，同时能透过紫外线，波长短到2870埃也能全部被吸收。对红外线透光率则随波长的增加而降低。它在很宽的光波范围内使光线透过，超过普通玻璃数十倍。有机玻璃的折射率 $n$ 在1.5~1.6范围内，还可制造更高折射率的玻璃。

表 1 聚丙烯酸酯类透明塑料的光学性质

塑料名称	比重	折射率	老化特性透光度, %	
			最 初 的	经 一 年 后
聚甲基丙烯酸甲酯	1.19	1.49	94	93
聚丙烯酸酯类	1.32	1.50	92	91
聚苯乙烯	1.06	1.60	90	90
醋酸纤维素	1.30	1.49	87	83
金 刚 石	3.51	2.42	100	100
窗 用 玻 璃	2.50	1.52	老化很微弱	同 左

有机玻璃的折光率在 $20^{\circ}\text{C}$ 时, 以钠的D线(5893埃)为标准等于1.49。因此当光线自空气中射入时全反射临界角 $i_0$  (按照 $\sin i_0 = 1/n$ 的公式, 用有机玻璃折射率 $n=1.49$ 代入) 等于 $42^{\circ}10'$ 。所以只要有有机玻璃板或棒的弯度(图1和图2)不超过临界角 $i_0$ , 就能使光线自一端射入而从另一端射出。若板或棒内、外部光滑洁净, 光线就象电流通过导线一样, 不露一丝痕迹。若是在表面有意弄毛或刻上花纹字迹, 光线则能在这些地方向外反射而发出亮光。利用这个特性可作光的传递工具和发光的装饰文字如图1和图2。

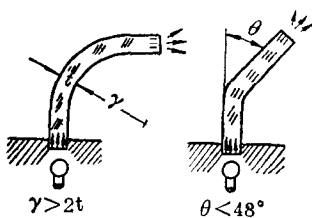


图 1 光的传递工具

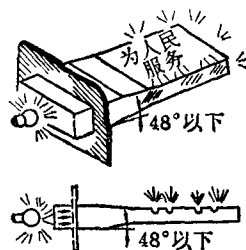


图 2 发光的装饰文字

#### 4. 电气性能

它有良好的电气绝缘性能。一毫米厚有机玻璃可耐2万伏以上电压；表面电阻大于 $10^{14}$ 欧姆；体积电阻大于 $10^{15}$ 欧姆-厘米。介电损失正切值为0.02。因此可作高频率绝缘器材，是一种理想电介质。

### 5. 化学性能

它能耐化学药品腐蚀，耐蚀力随着温度升高而减弱。若将有机玻璃浸在不同浓度溶液中，在室温和60℃两种温度下，经336小时后，测得它的耐蚀能力见表2。它对气体耐蚀能力较强，长期和二氧化硫、臭氧接触，均能抗腐蚀，氯气能轻微腐蚀玻璃的表面。对各种溶剂的溶解情况是分子结构碳链短的溶剂则溶解力强。能溶解在一些有机溶剂中，如

表2 有机玻璃在各种溶剂中的耐腐蚀能力

溶 剂 种 类	室温下耐蚀最高浓度	60℃时耐蚀最高浓度
	%	%
硝 酸	10	<10
盐 酸	31	31
磷 酸	50	25
硫 酸	25	20
醋 酸	50	10
甲 酸	25	25
铬 酸	<40	<40
草酸、柠檬酸、酒石酸	饱 和 溶 液	饱 和 溶 液

醋酸乙酯、醋酸丁酯、冰醋酸、氯仿及苯类等。同时能吸附各种醇类有机化合物，使体积膨胀表面粗糙发毛，但不能溶解于脂肪族化合物中。能耐潮湿空气作用并有一定耐老化能力。它的制品不需要保护层，更不需要涂刷油漆等。

### 6. 加工性能

聚丙烯酸酯类透明塑料有的可切削、锯切、钻孔加工成

各种制品；有的又可在压铸机上进行模塑或在挤出机上成型，还可在加热下吹塑制出各种日用工业品。

聚丙烯酸酯类透明塑料除了有上述性能外，也有一些限制它应用的缺点。如它的耐热性差，只能在玻璃化温度以下使用。和硅玻璃、陶瓷相比，又显得表面硬度小，甚至用指甲都能划伤它的表面。热膨胀系数大，是钢的3~12倍，导热性小，易产生制品内应力。在温度急剧变化下使用易出现裂缝。和金属嵌件共同压制时残留内应力更为明显。制品经慢慢氧化和吸水后，硬度降低，颜色变暗，制品逐渐坏掉。为此，人们正进一步改善它的综合技术性能。而研制新的和预定性质的聚丙烯酸酯透明塑料，以便更好满足国防和国民经济各部门的需要。

### 三、品种和用途

在聚丙烯酸酯类这个大家族中，成员很多，但工业上有实用价值的倒不多。通常工业上生产的丙烯酸酯类有十几种，如：

丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸癸辛酯、甲基丙烯酸月桂酸酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸复合酯等。

在这十几种丙烯酸酯类中，得到工业上应用的只有以下六种即：丙烯酸甲酯、乙酯、丁酯、甲基丙烯酸甲酯、乙酯和丁酯等。其中聚甲基丙烯酸甲酯是应用最广、品质较优的透明塑料，俗称有机玻璃。它在聚丙烯酸酯类塑料中占有一定的地位，在工业上得到广泛应用。现又在不断改善它的性能，使之日臻完美。聚丙烯酸酯类透明塑料按其物态来分有三

种：一种是液态透明聚合物，可作为涂料和织物、纸张、皮革的处理剂；另一种是透明弹性胶块和柔软的弹性薄膜，作为夹层安全玻璃的胶片或是作特种垫片；第三种是无色透明固态塑料是有机玻璃或是它的铸塑料。

聚丙烯酸酯类透明塑料按工业用途来分，以聚甲基丙烯酸甲酯塑料品种多、产量大、用途广。

板材：品种很多有透明和不透明（染色、不染色）有机玻璃；增强（染色和不染色）有机玻璃；含玻璃纤维填料（染色和不染色）有机玻璃；含有耐热填料（染色和不染色）有机玻璃。

模塑粉：种类和牌号繁多，按生产方法分，也只有两大类：一类是均聚模塑粉，是用单一组分进行聚合的；另一类是共聚模塑粉，是用双组分（如甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯）共聚而得。另外也有改性模塑粉。

其次是甲基丙烯酸甲酯和丁酯的共聚塑料，可作为粘接夹层玻璃的胶片。

第三是用聚丙烯酸甲酯或乙酯制备乳胶以及各种牌号处理剂等。

聚丙烯酸酯类透明塑料具有良好综合技术性能，因而在工业上得到广泛应用。

宇宙航行和航空工业：用于制作宇宙运载工具的零部件，如飞船、人造卫星等的透明窗、仪表和无线电讯号零件。航空工业主要用于制造飞机座舱盖和防弹玻璃等。

汽车和轮船制造工业：它主要用于汽车和轮船上仪表零件，舵轮盘、信号灯、指示灯和表面覆盖板等。据统计六十年代每辆汽车用636克聚甲基丙烯酸甲酯，约59个零件是用有机玻璃制造的。在制造游艇、救生艇和快艇可用有机玻璃增

强塑料作部分结构材料。

**光学工业：**光学上许多制品如眼镜、放大镜、照像机、望远镜和一些其它光学仪器都可用有机玻璃制造。在制造望远镜和其它光学仪器如棱镜、透镜、镜面等，它已成为硅玻璃的主要竞争者。

**建筑材料：**聚丙烯酸酯类透明塑料可作成轻而坚硬的彩色板材。用它可作门窗、隔板、家俱和日用品等。由于它有耐气候性并美观大方，在户外可用12年。用有机玻璃代替窗玻璃，不易打坏而又安全。

**医疗仪器和文具用品：**由于它性能稳定无毒，可用它做医疗外科器具。整形外科可用作叉肢、假鼻、假眼和假耳等。它也可做各种花样笔杆、制图用具、示教模型和标本等。用它制成透明涂料保护古迹并可做纸张上光剂等。丙烯酸酯类共聚物溶液还可配成绝缘、耐腐、防潮的特种涂料。它可制做生活日用品，如钮扣、发夹、糖果盒等。也可做为高级装潢材料。



# 第一章 聚丙烯酸酯类透明塑料

## 第一节 丙烯酸酯

在丙烯酸酯类中，只有丙烯酸甲酯、乙酯、丁酯和2-乙己酯获得工业上的应用。现将其性质分别介绍如下。

### 一、丙烯酸酯性质

#### 1. 物理性质

丙烯酸甲酯是透明无色有刺激味的液体。在760毫米汞柱下沸点 $80.3^{\circ}\text{C}$ ；比重是 $d_4^{20} 0.9735$ ；折光指数在D线 $18^{\circ}\text{C}$ 是 $n_D^{18} 1.4117$ 。它易溶于一般溶剂中，在水中溶解度是5.2%（重量比）。

丙烯酸乙酯是无色透明液体。比重 $d_4^{20} 0.924$ ；熔点 $-72^{\circ}\text{C}$ ；沸点 $99.4^{\circ}\text{C}$ 。在水中溶解度1.8%（重量比）。温度对它的溶解度影响较小，溶于乙醇和乙醚中。折光指数 $n_D^{20} 1.4034$ ；汽化热83卡/克。比热 $0.47$ 千卡/克 $\cdot^{\circ}\text{C}$ 。

丙烯酸丁酯也是无色透明液体。比重 $d_4^{20} 0.894$ ；沸点在 $145\sim 149^{\circ}\text{C}$ 范围内。折光指数 $n_D^{25} 1.4160$ ； $25^{\circ}\text{C}$ 在水中溶解度0.2%（重量比）；汽化热67卡/克；比热 $0.46$ 千卡/克 $\cdot^{\circ}\text{C}$ 。

丙烯酸2-乙己酯也是无色透明液体。比重 $d_4^{20} 0.881$ ；在50毫米汞柱下沸点是 $130^{\circ}\text{C}$ ；折光指数 $n_D^{25} 1.4332$ ；在 $25^{\circ}\text{C}$ 水中溶解度0.01%；汽化热61卡/克；比热 $0.46$ 千卡/克 $\cdot^{\circ}\text{C}$ 。