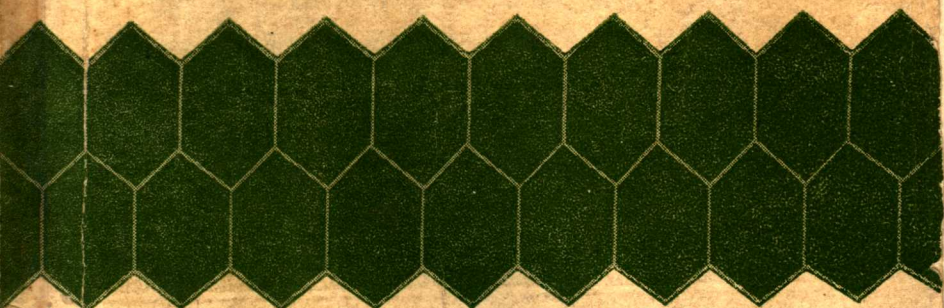


有机玻璃

楊家良 編著



上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书主要介绍有机玻璃生产的方法,对于基本理論、設
备流程、工艺操作及安全技术等各方面也都結合生产經驗
作了具体的叙述。

本书可作为培训有机玻璃工业技工的教材,同时也是
本专业技术人员、管理干部和中专技校学生等的参考讀物。

有 机 玻 璃

楊 家 良 編 著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业许可证出 093 号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

上海市印刷五厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 4 20/32 插页 1 字数 99,000

1961年8月第1版 1961年8月第1次印刷

印数 1—4,000

統一书号: 15119·1575

定 价: (九) 0.42 元

前 言

有机玻璃是塑料工业中发展得較快的一个品种。由于它兼有数种优异的性能,因此用途广泛,并且成为现代国防和国民經济中不可缺少的材料。

国内的有机玻璃制造工业是一项新兴的工业,在党的英明领导和总路綫的光辉照耀下正在飞跃猛进,为了配合生产及其他方面的需要,作者搜集了有关的文献,結合实际經驗,編写这一本小书,希望在傳布专业知識和培养新生力量方面能贡献一点力量。

本书主要叙述了有机玻璃单体制造与聚合的工艺过程、成品与中間体的檢驗方法,并简单地說明了它的发展經過、性能和用途。同时为了使讀者对本专业能得到較深入、較全面的了解,在某些重要的环节里也相应地列入一些有关的基本原理、經驗以及单体合成路綫和原料方面的知識。

由于作者的技术水平和实际經驗都很差,缺点难免很多,希望讀者多多提出批評指正。

目 录

前 言	
总 論	1
第一章 原料	9
1-1 氰化鈉	9
1-2 丙酮	13
1-3 甲醇	17
1-4 硫酸	20
1-5 聚合引发剂	24
1-6 增塑剂	27
第二章 单体	29
2-1 合成的路綫	29
2-2 氰化过程	36
2-3 酰胺化过程	52
2-4 酯化过程	61
2-5 粗单体的精制	67
2-6 单体的性质和檢驗方法	73
第三章 单体的聚合	83
3-1 反应的机理	83
3-2 影响反应的因素	87
3-3 整体聚合	92
3-4 悬浮聚合	113
3-5 乳液聚合	122
3-6 溶液聚合	130
3-7 聚合体的規格标准、檢驗方法	136
3-8 废品回收	141
参考文献	144

总 論

发展经过

聚甲基丙烯酸甲酯树脂的发展过程是与聚丙烯酸酯类树脂分不开的。二者常被归并在一起而统称为丙烯酸类树脂。聚甲基丙烯酸甲酯树脂因为性能优良,用途广泛,久已成为这一类树脂中的主要产品。

丙烯酸具有可聚合的性质,早于1872年即为林納門(Linneman)所发现。1880年卡尔邦姆(Kahlbaum)接着发现甲基丙烯酸的聚合性能。1901年洛姆(Bohm)开始研究丙烯酸的酯类,并用丙烯醇为原料在实验室中试制成功,但因制造过程复杂,原料又极昂贵,所以始终停留在研究阶段,未能取得进一步的发展。1921年初,当时的石油工业非常发达,因而引起化学界对于乙烯综合利用的研究热潮。洛姆又与巴埃(Bauer)合作,试用氯乙醇作为制造丙烯酸酯类的原料,终于获得成功,并在1927年投入工业生产。丙烯酸酯类的主要用途是作防蚀涂料的原料和安全玻璃的胶粘剂。

随着安全玻璃的需要日增,研究工作的范围亦日渐扩大。譬如在试制新型的胶粘剂工作中,发现用丙烯酸酯类的单体和它的衍生物甲基丙烯酸乙酯单体共聚,所得的聚合体比单纯的聚丙烯酸酯具有更优良的品质,因此研究的对象又转向甲基丙烯酸酯类的合成方法方面。1932年克勞爾特

(Crawford) 研究成功用丙酮与氢氰酸合成丙酮氰醇,再将其与稀硫酸、甲醇作用生成 α -羟基异丁酸甲酯,最后用三氯氧磷脱水而成甲基丙烯酸甲酯的方法。这一种方法虽能用以制造甲基丙烯酸酯类,但仍存在很多缺点需要改进。

有机玻璃的发现为丙烯酸酯类树脂工业开辟了新的方向,但这一个发现完全是出乎意外的。当试用甲基丙烯酸甲酯单体作为安全玻璃的胶粘剂时,发现生成的聚合体并不能将玻璃粘合在一起,相反地脱离玻璃而单独成为光洁透明的片子,这种具有优良性能的树脂立刻受到化学界的重视,一变而为塑料工业的主要研究对象,此后不久,即有商品在市场上出现。

1934年克劳福特改进了他的合成甲基丙烯酸甲酯的方法,采用浓硫酸为脱水剂与丙酮氰醇共热而生成甲基丙烯酸酐,然后不经任何提纯手續而直接加入甲醇酯化生成甲基丙烯酸甲酯。这一改进不但降低单体的生产成本,并大大地简化了整个工艺操作过程,使之更具备适合于大量生产的条件,因而奠定了聚甲基丙烯酸甲酯树脂的工业基础。这一方法,至目前为止,仍为世界上绝大多数有关工厂所采用。国内的有机玻璃工厂,基本上也是采用同样的方式来进行生产的。

聚甲基丙烯酸甲酯树脂的大量生产是从1936年开始的。在此之后的一段时期中,各方面的努力渐渐地转移到进一步发展新品种上去。模塑粉的试制成功是一个极重大的成就,它非但加工简便而且适于大量制造小型的工艺品,使聚甲基丙烯酸甲酯树脂的应用范围得到进一步的扩大。牙托粉、造牙粉发明不久,即成为医用齿科方面不可缺少的材料,使补牙、镶牙的技术有了很大的革新。

1949年，自从甲烷、氮及氧直接用接触法气相合成氰化物的方法正式投入生产，使甲基丙烯酸甲酯的生产成本又得到进一步的降低。

关于其他合成甲基丙烯酸甲酯的方法，虽在过去的二十年中屡有发明，其中亦有已达到中间试制阶段的，但与自丙酮、氰化氢出发的生产路线相比较，还有一定的缺点，同时因缺乏完整的工业体系和累积的技术经验而未能正式采用。

我国的聚甲基丙烯酸甲酯树脂工业虽仅有数年的历史，但由于社会主义制度的无比优越，在党的支持和关怀下正在迅速成长。1956年尚是从无到有的萌芽时期，而在短短的几年内就已具有相当规模了。在质量方面，经过不断的努力和改进也已有了很大的提高。现在这一产品在全国不少省市都已有生产了。

性能概述

1. 物理性能

聚甲基丙烯酸甲酯树脂是所有塑料中透明性最强的一种。它的透光率高达92%，超过聚苯乙烯、尿素树脂、醋酸纤维和酚醛树脂，因此称为“有机玻璃”。

聚甲基丙烯酸甲酯树脂对各种不同波长的可见光线有均匀的透光率，同时能透过紫外线，直至光线的波长短到2870Å亦能全部被吸收。在另一端对红外线的透光率，则随波长的增加而降低，波长的极限等于 2.6μ 。聚甲基丙烯酸甲酯树脂的透光率极稳定，虽经加热变形或长期曝晒于日光下，仍不发生变化。

聚甲基丙烯酸甲酯树脂的折光率在20°C时，以钠的D

綫 (5893Å) 为标准等于 1.49, 因此当光线自空气中射入时, 全反射的临界角 i_0 , 按照 $\sin i_0 = 1/n$ 的公式, 用 $n=1.49$ 代入, 则角 i_0 等于 $42^\circ 10'$, 所以只要它的片子或棒的弯度(图 1 角 θ) 不超过 $47^\circ 50'$, 即能使光线自一端射入而从另一端射出。若片子或棒的外部极光滑, 内部极洁净, 光线就象电流通过导线, 一般一丝不露痕迹。若在它的表面上故意弄毛或刻上花纹字迹, 或在它的内部有杂质或裂缝存在, 光线即能在这些一些地方向外反射而发出亮光^[34]。这种奇特的性质, 不但非常有趣, 而且很有实用的价值。

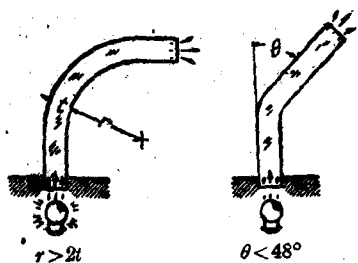


图 1 光的传递工具

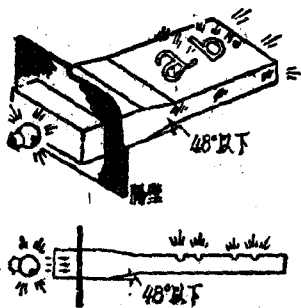


图 2 发光的装饰文字

聚甲基丙烯酸甲酯树脂是一种质轻而极坚韧的物质。它的比重在 20°C 时只有 1.19, 但机械强度却相当高, 每平方厘米面积最高能承受 1,600 公斤的压力、1,400 公斤的弯曲力、800 公斤的拉力、20 公斤·厘米的冲击力, 并且即使受到超过本身所能承受的冲击强度, 也仅仅有断裂现象产生而不会碎成破片飞散。至于它的弹性系数, 则可达到每厘米厚度 40,000 公斤。不但如此, 聚甲基丙烯酸甲酯树脂的机械性能受温度的影响也比较小。一般说只要外界的温度在它的软化点之下, 它的各种特性不发生任何显著的变化, 而且温度愈

低,强度愈高。它在这方面的最大缺点,就是表面硬度较差,不耐磨,使用日久表面即易被擦毛而影响到它的透光率,非经打光修理,不能恢复。

聚甲基丙烯酸甲酯树脂的耐热性比较差。对于这一个缺点各方面亦曾作很大的努力设法加以改进。一般采取的措施是用其他树脂的单体和它共聚合。曾经过试验而具有成效的有甲基丙烯酸、甲基丙烯酸乙二酯、甲基丙烯酸丙烯酯等。在另一方面,若增加增塑剂的用量会显著的降低它的耐热性。普通不加增塑剂的聚合体软化点约在 $100\sim 125^{\circ}\text{C}$ 之间。聚甲基丙烯酸甲酯树脂的比热是 0.35 卡/克,同时它又是热的不良导体,因此在加工或使用时必须防止局部过热而软化损坏。聚甲基丙烯酸甲酯树脂在空气中能缓缓燃烧,如将它密闭于容器中加热,在 200°C 以上即引起部分分解,至 400°C 以上分解非常激烈,所生的气体冷凝后即还原成单体,因此这种分解作用亦称为解聚。解聚作用常被采用作为聚合体废料回收的方法。

聚甲基丙烯酸甲酯树脂具有优良的电绝缘性能。厚度 1 毫米的板状体可耐 20,000 伏以上的电压。它的表面电阻大于 10^{14} 欧姆。体积电阻大于 10^{15} 欧姆·厘米。如用 10^8 周率的电磁波测量它的介质常数,数值可以达到 3.4,而损失正切角值仅有 0.02,因此极适合作为高周率绝缘器材。同时又因它本身不吸水,即使长期处在潮湿的环境下亦不会影响它的电气性质,所以更切合实用。

2. 化学性能

聚甲基丙烯酸甲酯树脂的化学性能很稳定,能耐一般性的化学腐蚀,但抗蚀力是随着温度的上升而相应减弱。曾将

它的試片浸在各种不同濃度的試液中,在室溫及 60°C 两种溫度下加以处理。經過 336 小时后測定它的耐蝕能力,結果如下:

試 液 种 类	室溫下耐蝕的最高濃度(%)	60°C 時耐蝕的最高濃度(%)
硝酸	10	<10
盐酸	31	31
磷酸	50	25
硫酸	25	20
醋酸	50	10
甲酸	25	25
砷酸	<40	<40
草酸、檸檬酸、酒石酸	飽和溶液	飽和溶液
氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鈉	30	20
氫氧化鈣	80	10

聚甲基丙烯酸甲酯树脂对气体的耐蝕能力很强,虽长期与二氧化硫、臭氧等接触,均不受侵害。氣能輕微地腐蝕它的表面,在潮湿的环境下,腐蝕程度会稍严重。

聚甲基丙烯酸甲酯树脂能溶解在多种有机溶剂中,如芳(香)族的苯、甲苯、二甲苯,酯类的乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯,有机酸中的冰醋酸、氢氟酸,以及丙酮、氯仿、三氯乙烯等。同时能吸收甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、丙烯醇、硫酸乙酯、乳酸乙酯、二溴乙烯、四氯化碳、二硫化碳、四氯乙烷、丁醛、丁酸、乙腈、乙醚、环己烯、苯酚、甲酚、硝基苯、氯苯、氯化苯甲酰、苯胺、苯甲醛、苯乙酮、丁香油、冬青油等有机化合物而使体积浸潤膨脹或表面粗糙发毛,但尚未至立刻溶解的程度。根据它在各种溶剂中溶解的情况来判断,可以得出一个結論,即溶剂的分子结构愈简单、碳链的长度愈短,則溶解力愈强。

除此之外,脂(肪)烴、氫化芳(香)烴以及己烷、辛烷、石油醚、石蜡油、甘油、乙二醇、硬脂酸丁酯、棕榈油、羊毛脂等油脂对聚甲基丙烯酸甲酯树脂都不起作用。

品种及其用途

聚甲基丙烯酸甲酯树脂具有甚多优良而为其他材料所不能比拟或是不能兼有的性能,同时又能适应各种现代化的加工方法,而且符合大量生产的条件,因此用途非常广泛。

从聚甲基丙烯酸甲酯树脂的外观形态或聚合的方法来区别,可分为三大类:

第一类统称为块状聚合物(商业名称为有机玻璃),是用整体聚合法制造而成的。这一类产品的重要品种,有各种规格大小厚薄的片子,各种直径与壁厚的圆管及各种直径与长度的圆棒。此外亦可制成球形或特殊形状,半透明或不透明,具有各种色彩及花纹的成品。这一类产品制造时所用的单体原料极纯粹,又是直接在模型中聚合而成的,不易受到外界杂质的沾污,所以比较起来,品质最好,尤其是透明度和机械强度特别高,能符合国防工业、交通运输、工具制造工业等方面的规格要求,可用作飞机、汽车、船舶等的窗、座舱罩、挡风或挡水板、照明灯罩等的制造材料。在需要特别坚固的部分,可以将多层的片子用丙烯酸丁酯或聚乙烯醇缩丁醛等透明胶粘剂粘合在一起,这样不但增加它的机械强度,而且即使被子弹直接击中也不能穿透,仍能保持内部的密封。除上列用途外,聚甲基丙烯酸甲酯树脂亦大量用于建筑装饰、制造傢具、绘图用具、仪表表面、光学仪器、示教模型、标本及商品样板及化学耐蚀材料等方面。

第二类产品統称为粒状聚合体，主要是用悬浮聚合法制成的。这一类产品的重要品种有有机玻璃模塑粉、牙托粉、造牙粉等三种。模塑粉有透明与不透明的分別，同时亦可染成各种顏色，用它加工制成的成品，性能与块状聚合体大致相仿，但透光率和机械强度要差一些。但是它亦有优越的一面，即可用塑料加工机器压铸或挤压成各种小型成品，因此适合于大量制造各种日用品、仪表壳、玩具、金笔笔杆、电机配件、无线电零件、医疗器械、艺术装饰品等輕工业产品。造牙粉和牙托粉則是制造义牙和牙托的齿科材料。

第三类是含有聚甲基丙烯酸甲酯树脂的液体产品，較重要的有乳液和溶液两种。乳液是单体經过乳液聚合手續制成的产品，在聚合过程中往往加有其他树脂的单体与之共聚，这样可改进它的性能，使其更适合于各种特殊的用途。如配制安全快干的水乳漆、人造皮革的涂料和印染助染剂的原料等。至于聚甲基丙烯酸甲酯树脂的溶液，則可自溶剂聚合法或直接將第一或第二类聚合体溶解在溶剂中制成，可以用作保护古迹的透明涂料、静电植絨的粘着剂、紙張的上光剂、噴漆、胶粘剂，以及电絕緣、耐化学腐蝕、防潮等的特种涂料。

第一章 原 料

1-1 氰 化 鈉

1. 性能和用途

氰化鈉(NaCN)俗名山奈,分子量 49.01,是一种碱性无机化合物。常見的工业产品是白色的块状固体,由氰化鈉熔融后浇在模子中鑄成,熔点为 563.7°C。它的結晶体则是无色立方形的。氰化鈉在水中的溶解度很大,而且能自空气中吸收水分而潮解,水溶液能侵蝕多数金属,仅白金、鉛与鉄能耐蝕。

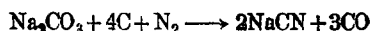
氰化鈉的用途很广。它的 0.25~0.5% 水溶液能自矿石中溶解金、銀生成絡合物,然后再加鋅置换析出金、銀,因此是冶炼和萃取貴金属的重要原料。氰化鈉可用作鋼鉄材料的表面渗氮硬化剂(俗称淬火),此外又是化工、电镀、农药、医药等工业的原料。

2. 制造方法

氰化鈉最初是从热分解黃血盐取得的,此后卡斯特納(Castner)发现了用金属鈉与木炭共热再通入氮气的合成法。



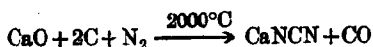
这一方法经过不断的改进,终于发展成为工业生产的路线。改进后的制造过程系用碳酸鈉与碳粉混合,加入少量的氧化鉄、氯化鈉做催化剂,加热至 900°C 后再通 1 个大气压的氮气或发生炉煤气,即生成氰化鈉。



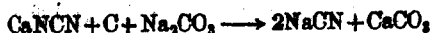
由于电力事业的日益发展，近代的氰化钠制造工业有逐渐地倾向于碳化钙（电石）路线的趋势。将加有氯化钙催化剂的碳化钙粉末加热至 1100°C ，通以氮气，即引起放热反应，生成氰化钙。



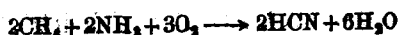
过程中如直接用石灰及碳粉代替碳化钙，则反应的温度必须提高至 2000°C 。



氰化钙与碳粉及碳酸钠混和后，加热熔融即生成氰化钠。



氰化钠的最新工业路线是利用天然气或石油废气为合成原料。自石油废气或天然气中提取甲烷，使其与氨及氧通过加热至 1000°C 的白金丝网，即合成氰化氢气体，用氢氧化钠水溶液吸收反应后，即成氰化钠。



自合成氰化氢的方法发现后，即可直接采用氰化氢为原料，制造甲基丙烯酸甲酯的中间体丙酮氰醇。不仅制造成本可以降低甚多，而且在制造方法与设备方面亦可以简化，因此使聚甲基丙烯酸甲酯树脂工业在原有的基础上得到进一步的巩固和发展。

3. 安全防护知识

氰化钠的固体和溶液，氰化氢的气体、液体和溶液都是极毒的物质，其中所含的氰离子 (CN^-) 能与细胞内某种呼吸酶

发生化学作用,引起組織的窒息。因为在正常的生理作用中,細胞表面的呼吸酶含有二价的鉄色素,当其被氧化时变为三价鉄,待三价鉄将氧气輸送至組織細胞后,又还原为二价鉄。而氰离子进入人体,即与三价鉄結合,由于它的亲和力較强,阻止了三价鉄的还原和二价鉄的氧化,因此使組織細胞不能得到足够的氧气而窒息。但因它并不与血紅蛋白結合而阻止血液的运氧作用,进而阻碍組織內的氧化作用,所以与一氧化碳的中毒的病理完全不同。氰化氢的气体因直接从呼吸器官侵入人体,作用既快,又难以发觉和及时防范,所以危险性最大。氰化鈉的固体和溶液能侵蝕皮肤和粘膜而进入人体,如从消化器官侵入人体,則先在胃中与胃酸作用产生氰化氢,然后被胃壁吸收而进入血液。此外,氰化氢的气体和液体亦能被皮肤的毛孔所吸收,尤其在潮湿的情况下吸收得更快更多。至于氰化物使人体中毒所需的濃度一般是很低的,空气中含有十万分之五以上的氰化氢,即带有毒性,含量达到千分之三以上时,一經吸入,立即死亡。口服氰化氢液体的量超过 0.06 克或氰化鈉的量超过 0.2 克都能致死。我国工业卫生标准規定,空气中氰化氢含量每升不得超过 0.0003 毫克。

氰化物中毒的症象,开始为感觉器官发生异常的感觉,如口腔发苦,眼与咽喉部分粘膜刺痛等。中毒較深的,則发生头痛目眩,恶心嘔吐,呼吸急促的現象,終于全身麻痹、痙攣,呼吸困难,人事不省而昏迷死去。急救的措施,应将患者速移至空气流通处。中毒淺的可以先作深呼吸,并飲热咖啡、紅茶或烧酒等兴奋剂,或間断的吸入亚硝酸戊酯 (Amyl nitrite) 的蒸气(每隔 20 分钟吸蒸气 15~30 秒钟)以刺激和加速血液循环,使毒素尽快排出体外。中毒較深的,应立即施行人工呼吸

或供給氧气，并注射 3% 亚硝酸鈉液（按 6~12 毫克/公斤体重的剂量作靜脉注射，速度为每分鐘 2.5~3 毫升）或 50% 硫代硫酸鈉（或多硫化鈉）針剂 25~50 毫克与葡萄糖針剂的混合液于患者的靜脉中，使有毒的氰基与硫反应生成硫氰化物而滅除毒性。如毒物系从口入，則应立即用大量 1% 硫代硫酸鈉或硫酸亚鉄水溶液洗胃，同时注射解毒針剂以防毒质进入血液。毒物若自皮肤吸收进入体内，可用解毒液洗滌患处，同时再注射針剂解毒。

4. 运输儲藏的注意事項

氰化鈉一般裝在密閉的鉄桶中，桶子沒有破損，就不易发生事故。如桶子已經损坏，即須防止漏出散失。搬运和使用氰化鈉的人們必須戴上口罩、手套和穿着工作服，在工作完毕后必須用清水和 5% 硫代硫酸鈉水溶液反复冲洗消毒。在未經消毒之前，应严禁飲食、吸烟和进行其他活动。貯藏氰化鈉应选择干燥通风的地点，而且絕對不允許与酸液靠近，并应做到有专人管理，随用随領，監督使用。氰化鈉本身是不会燃燒的，但若遇到貯藏的場所发生火警时，不能使用酸碱式和四氯碳酸灭火机，而且为提防万一起見，消防人員在进入火場之前应戴上防毒面具，以防中毒。

5. 工业近况

我国各工业所需的氰化鈉原料，解放前一向依靠国外进口。解放后在党的正确领导下，有关部門进行了研究和試制，并取得显著的成績，現在已基本掌握了各条路綫的制造方法，并陆續投入大型生产。

6. 作为有机玻璃工业原料的規格要求

在有机玻璃制造工业中，对于氰化鈉的規格要求并不高，

通常是采用含量 95% 左右的工业产品。一般說它的成分較低,除用量增大外,对于生产过程不发生显著的影响,但重要的是它的含分中不能有硫化物、氯化物等杂质存在。否則,不但对氰化反应起不良作用,同时对设备亦有不同程度的腐蝕性,这是必須加以注意的。

1-2 丙 酮

1. 性能和用途

丙酮 [$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$] 俗称阿西通,分子量 58.08,是一种无色透明,极易燃烧,并带有輕微刺鼻香味的液体有机化合物。丙酮属于酮类,能与水、醇类、醚类、酯类等有机溶剂相混合,而本身亦是一种优良的溶剂。丙酮的比重为 0.79,比热为 0.5176 卡/克,沸点为 56.5°C 。在 20°C 时,丙酮的蒸气压力达到 180.3 毫米水銀柱。

丙酮具有酮类有机化合物的特性,能与氰化氢及亚硫酸鈉等生成加成化合物,又能被氢原子还原成异丙醇。丙酮不易被氧化,但能为高錳酸鉀的碱性溶液及鉻酸等强氧化剂氧化而最后裂解成甲酸和乙酸。丙酮不能聚合,但能縮水而成縮聚物。

丙酮是有机化学工业的重要原料之一,同时又是使用面极广的有机溶剂,它能溶解天然树脂和合成树脂、树胶,以及乙炔等气体。

2. 制造方法

丙酮最初是木材干餾工业的副产品。直接将木材干餾或裂解醋酸鈣(醋石)均能取得丙酮。