

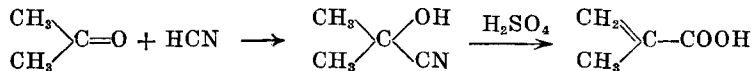
製

備

甲基丙烯酸的製備

朱秀昌 魏景新 談祖仁

甲基丙烯酸原本可以經過下列反應製成：



因此，在製備甲基丙烯酸甲酯過程中如不加甲醇，即可獲得甲基丙烯酸，但如有廢棄之有機玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)供應時，可以此為原料而製得甲基丙烯酸。將有機玻璃之碎片在鐵甌中加熱 300°C 以上進行乾餾，高分子即裂解為粗甲基丙烯酸甲酯單體，係黑色有大蒜臭之油，經過水蒸氣蒸餾後即得無色甲基丙烯酸甲酯，因其沸點為 100°C，故水蒸氣蒸餾極迅速，在尋常實驗室用 2 升容積之裝置中，每 10 升粗甲基丙烯酸甲酯祇需 4 小時之蒸餾時間。甲基丙烯酸甲酯

較水輕，在分液漏斗中分離，以無水氯化鈣乾燥之，然後進行減壓分餾，在 10 厘米水銀柱時，沸點 28—42.5°C 部分棄去，而收集 98—106 毫米，沸點 43—44.5°C 部分，此時水浴溫度可維持在 56—61°C 之間，蒸餾 1 升甲基丙烯酸甲酯約需 6.5 小時。未加阻聚劑之甲基丙烯酸甲酯應放在冰箱中低溫貯藏，以防止聚合。

甲基丙烯酸甲酯經水解後即得甲基丙烯酸。

原 料	規 格	用 量
甲基丙烯酸甲酯	經過減壓分餾 43—44.5°C/98—106 毫米	400 克(4 克分子量)
氫氧化鈉	12.5N 溶液(經過分析，確知當量值)	384 毫升(4.8 克分子量)
乙醇	95% 工業用	125 毫升
硫酸	98% (或 95%) 工業用(經過分析，確知當量值)	125 毫升(2.4 克分子量)
苯	純	150 毫升
乙酸乙酯	純	150 毫升

4 克分子量之甲基丙烯酸甲酯中加 4 克對苯二酚及 120 毫升乙醇放在 2 升之三口燒瓶中，裝溫度計及攪拌器和滴液漏斗。將 12.5N 之氫氧化鈉溶液 4.8 克分子量(NaOH)在滴液中緩緩加入，一面進行攪拌，水解即發生，並產生大熱，溫度猛然上升可達 80°C，氫氧化鈉液加入不宜過速，注意防止燒瓶中內容物在過高溫度時發生沸騰。氫氧化鈉液加完後溫度即開始下降，此時內容物應成厚漿狀，如氫氧化鈉濃度大於 12.5N，則未加完碱液之前內容物已先變為硬固似肥皂之塊，水解即不易完全，而且以後用 H₂SO₄ 中和時散熱不易而局部聚合，如氫氧化鈉濃度低於 12.5N，則水分太多，甲基丙烯酸脫水困難，損失較多，收率降低。故以 12.5N 之氫氧化鈉最為適宜。將厚漿狀之水解物在水浴中加熱到 70°C 共 2.5 小時，並時時攪拌，以使水解完全。經過分析水解率可達 92% 以上。然後冷卻至室溫，將燒瓶浸於冰水中，使溫度下降到 5°C 以下。然後用 95% 之濃硫酸 2.4 克分子量(必須與 NaOH 等當量值)從滴液漏斗中漸漸加入，並不絕攪拌，注意勿使溫度上升超過 10°C 以上，務須防止局部過熱，以免發生聚合作用。2.4 克分子量 H₂SO₄ 約在 ½—1 小時之內加完。其間漸漸析出 Na₂SO₄ 之微結晶，厚漿逐漸消失變為淡棕色之油。加完 H₂SO₄ 後，加入 150 毫升苯及 150 毫升乙酸乙酯。略加攪拌，靜置 12 小時，即分為二層，上層主要為苯，乙酸乙酯，甲基丙烯酸之混合物，下層為硫酸鈉固體及其飽和水溶液，含有少許甲基丙烯酸，分析結果如下：

上層：	795 毫升	33% 甲基丙烯酸	20.1% 水
下層：	315 毫升	10.34% 甲基丙烯酸	57.1% 水

甲基丙烯酸含量係用標準氫氧化鈉溶液，以溴麝香酚藍為指示劑滴定之。水份係按 Karl Fischer 法測定之。

有時含水分不多，部分成為 Na₂SO₄ 之結晶水時，即沒有二層分離，僅有 Na₂SO₄ 之固體及棕色油二部分。此時祇須過濾即可。因甲基丙烯酸所吸之水分極不易除盡。故除去水分是製備中主要問題。此處係利用苯及乙酸乙酯與水(可能尚有水解而得之甲醇及加入之乙醇伴同蒸餾而出)成恆沸點混合物。在較低之溫度蒸餾除去。甲基丙烯酸之蒸氣壓與溫度之關係如下表所示：

蒸氣壓(毫米水銀柱)	1	5	10	20	40	60	100	200	400
溫度°C	25.5	48.5	60.0	72.7	86.4	95.3	106.6	123.9	142.5

甲基丙烯酸加熱到 60°C 以上時，聚合速度上升甚速，故必須進行減壓分餾，而且必須添加 1% 醋酸銅作為阻聚劑以防止發生聚合。甲基丙烯酸有時會發生爆炸性聚合。故溫度須嚴格加以控制。分餾柱用紫銅絲之小環做填充物。長 50 厘米以上。為使蒸餾時間縮短，以免加熱過久，聚合產物增多，故可以先在較高氣壓下經過分餾柱將恆沸點含水混合物完全除去。然後除去分餾柱，在較低之蒸汽壓下蒸出甲基丙烯酸，分餾結果如下：

餾分	水浴溫度 (°C)	蒸氣溫度 (°C)	真空度 (毫米水銀柱)	餾分體積 (毫升)	成分分析 (重量%)	備 考
1	72—76	51—60.5	533	270	甲基丙烯酸 4.84 水 6.6	有分餾柱
2	62—80	42—50.5	110—104	246	甲基丙烯酸 4.18 水 58.7	有分餾柱
3	63—70	64.5	11	227(克)	甲基丙烯酸 98 水 0.89	無分餾柱

第 3 餾分 227 克甲基丙烯酸(純度 98%)冷卻於冰水中即成長扁針狀結晶,純甲基丙烯酸之熔點為 16.6°C ,此處所得者低於此熔點,產率如依所用甲基丙烯酸甲酯計算為 70%。應保藏於冰箱中以防止聚合。或加 1% 醋酸銅在室溫下放置。用時可進行減壓蒸餾除去醋酸銅。