

研 究 报 告

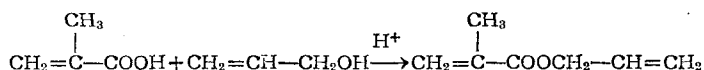
甲 基 丙 烯 酸 丙 烯 酯 制 备 及 共 聚 合

李 紹 雄

(上海珊瑚化工厂)

聚甲基丙烯酸甲酯具有无色透明,机械强度好的优点,工业上大量采用它,尤其航空工业的发展需要的数量大大地增加了,但它只能耐 80—90°C (馬尔丁斯法)是它的缺点。我們用甲基丙烯酸丙烯酯与其共聚,企图提高我厂出品的聚甲基丙烯酸甲酯的軟化温度。

苏联 Рутковский^[1] 指出: 甲基丙烯酸丙烯酯可以提高聚甲基丙烯酸甲酯的耐温度。我們采用他的方法,直接用甲基丙烯酸与丙烯醇酯化得到甲基丙烯酸丙烯酯。如下式表示:



此反应在浓硫酸作用下能顺利进行,增加丙烯醇的量,收率也就提高,我們减少一些量且用 70% 的粗丙烯醇^[2] 进行酯化,收率达到 76% (Рутковский^[1] 的收率 86.1%)。

制法 500 毫升三口烧瓶加 133 克 (90%) 甲基丙烯酸和 271 克 (70%) 丙烯醇、31 克浓硫酸及 5 克对苯二酚作为阻聚剂,加热沸腾回流 6 小时,再进行水汽蒸馏,把馏出物分开上层,用 10% 碳酸钠溶液洗二次,再用蒸馏水洗二次,用硫酸钠脱水,加少量对苯二酚,减压蒸馏,收集 59—66/43—44 毫米汞柱得 91 克,收率为 76% (甲基丙烯酸計算)。該单体为无色透明液体 (如有黄色可用 5% 氢氧化钠溶液洗至无色), $n_D^{20} 1.4370$, $d_4^{20} 0.9339$ 。

甲基丙烯酸甲酯与丙烯酯整体共聚合:

单一的聚甲基丙烯酸丙烯酯硬而脆,利用它与甲基丙烯酸甲酯共聚,可改进一些性能。我們做了一系列的共聚,发现用 50—55% 甲基丙烯酸丙烯酯与甲酯在 0.5% 过氧化苯甲酰作为引发剂,先在 40—45°C 水箱内聚合到不流动时止,再加温到 65°C 聚合 8—10 小时 (变硬时止),然后在 110—115°C 烘箱内处理 4 小时即可。得到无色透明硬而不溶 (对有机溶剂) 的固体共聚物,在 200°C 不軟化也不裂开 (热固性)。布氏硬度 23 公斤/毫米² 以上。但冲击强度极差,也不能加工成型。

其中最感兴趣的是用 20% 甲基丙烯酸丙烯酯与甲酯共聚 (聚合条件与上同),物理性能如下:軟化温度 135—145°C (維克法),布氏硬度 22—23 公斤/毫米²,冲击强度 8—10 公斤·厘米/厘米²,虽然軟化温度較低一些,但可以加工成型 (热塑性)。据以上試驗結果可看出用甲基丙烯酸丙烯酯与甲酯共聚能够提高聚甲基丙烯酸甲酯的軟化温度,但其冲击强度減低了,这是不足的地方。

志謝: 本文得到巫万居和张致和两位工程师的关怀与帮助,在此謹表感謝。

参 考 文 献

[1] Б. Н. Рутковский и А. М. Щур, Ж. П. X 24, No. 3, 851—7 (1951).

[2] Gilman, Organic Syntheses 1—IX, 42.

甲基丙烯酸甲酯与其丙烯酸酯或乙酸乙烯酯的共聚物

凌育宸* 郑友菊*

(有机化学研究所)

甲基丙烯酸甲酯的整体聚合物是一种透明的玻璃体,普通称为有机玻璃,在国防工业上有其重要用途,但其表面硬度较差,容易磨损,冲击强度也不够好,为了克服这些缺点,我们曾作了一些它的共聚物的研究。

РUTOBCKИЙ^[1]的报告曾经指出:甲基丙烯酸甲酯和少量甲基丙烯酸丙烯酸酯进行整体共聚,可以改进其表面硬度。作者^[2]也曾研究过甲基丙烯酸甲酯与乙酸乙烯酯整体共聚物,可以增加其冲击强度。

我们用整体共聚的方法,分别用甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸丙烯酸酯,或与乙酸乙烯酯,按不同比例配合进行共聚,得到各种共聚物,测定了它们的冲击强度、磨损前后的透光度、白氏硬度和软化温度等性能。

实 验 部 分

1. 原料

甲基丙烯酸甲酯是自制的^[3]。沸点 62.5—63°C/200 毫米, n_D^{20} 1.4115, 纯度 99.6% 以上。

甲基丙烯酸丙烯酸酯是按照 РUTOBCKИЙ^[1] 的方法加以改进制备的、沸点 59—61°C/43 毫米, 产率 81.1%。

乙酸乙烯酯是参照文献[4]的方法加以改进制备的,在装有搅拌器、温度计、冷凝管和导气管的 1000 毫升三口烧瓶中,放入无水冰醋酸 500 克和乙酸酐 75 克,加入砷酸 1.5 克,加热和搅拌,热到 100°C 左右砷酸全部溶解,冷却至 40—45°C 时,迅速加入 40% 的 HF 4.5 克,此时温度迅速上升约 10°C,反应液亦立即澄清,10 分钟后,加入氧化汞 1.4 克,并加热搅拌使氧化汞全部溶解,冷却至 20°C 时,通入纯乙炔,使反应在 10—15 毫米水柱的压力下起作用,并维持反应温度在 18—20°C 之间,5—6 小时后,作用完毕,此时反应液呈深棕色,停止通乙炔,加入乙酸酐 5 克,搅拌 30 分钟后,立即在 20~30 毫米压力下进行减压蒸馏,使生成物与接触剂分离以免产生其他反应。收集 55°C 以下的馏份。馏出物用 5% 的碳酸钠溶液和水,分别洗涤数次直至没有酸性为止。用无水氯化钙干燥后,用高约 70 毫米的分馏柱并在水浴上分馏,收集沸点 72.5—73°C 的产品,高沸点部份重复分馏还可得到产品,产率约 75%, n_D^{20} 1.3959。

2. 整体共聚合

甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丙烯酸酯共聚合:在装有密封搅拌器和冷凝管的三口烧瓶中,放入一定比例的甲酯和丙烯酸酯,以及 0.02% 的过氧化苯甲酰,在 65±1°C 的恒温水浴上做浆,每隔 5 分钟搅拌 30 秒,一小时后,将水浴温度降低为 50±1°C,每隔 15 分钟搅拌一次。这样继续 5—6 小时,瓶内浆液已相当稠厚,于是把它灌进四周用牛皮纸封好的玻璃模内,并在 150 毫米的压力下抽 20 分钟,抽去浆内气体,然后封模。把它平放在 40°C 的烘箱内进行共聚合,直至浆液变硬后,升高温度至 60—65°C,继续五天。在聚合过程中随时把它翻一翻。最后把它放在温水中脱模,即可得到平滑透明的玻璃片,可供测定性能之用。

本文收到日期:1959年10月19日。

* 现在中国科学院化学研究所。

甲基丙烯酸甲酯与乙酸乙烯酯共聚: 它的共聚合方法大致与上段所述的方法相同, 但做浆温度改为 100℃, 灌模后放在 50℃ 烘箱中, 烘 20—25 小时, 然后升高温度至 100℃ 烘 2 小时, 脱模后得到透明的共聚物。

3. 各种共聚物性能的测定

各种共聚物的白氏 (Brinell) 硬度、冲击强度、软化温度和磨损前后透光度等的测定是按照作者^[2]测定“甲基丙烯酸甲酯与一些烯酯共聚物的性能”一文中所引用的方法测定的。

各种共聚物的性能测定结果如表 1 和表 2。

表 1 甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸丙酯共聚物的性能

样品编号	共聚物组成%,		冲击强度 Kg·cm/cm ²	透光度 %	磨损后透光度 %	白氏硬度 Kg/mm ²	软化温度 °C
	甲酯	丙烯酸酯					
1	95	5	12.6	91.3	78.5		
2	90	10	12.4	91.5	82.8	25.9	126.5
3	85	15	10.0	91.5	83.8	25.9	132.5
4	80	20	9.8	91.0	84.1	28.4	141.0
5	100		12.1	91.0	79.6	18.0	118.0

表 2 甲基丙烯酸甲酯与乙酸乙烯酯共聚物的性能

样品编号	共聚物组成, %		冲击强度 Kg·cm/cm ²	磨损前透光度 %	磨损后透光度 %	白氏硬度 Kg/mm ²	软化温度 °C
	甲酯	V. A.					
1	95	5	13.8	91—92	84.5	20.5	102
2	90	10	14.5	91—92	86.6	20.1	94
3	85	15	14.2	91—92	84.2	19.3	88
4	80	20	13.8	91—92	84.0	19.1	85
5	75	25	13.3	91—92		19.3	82
6	70	30	12.9	91—92	82.5	17.7	74

结 论

甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸丙酯共聚物的表面硬度有所改进, 但脆性较大, 软化温度较高。

甲基丙烯酸甲酯与乙酸乙烯酯共聚物的冲击强度有所增加。

参 考 文 献

- [1] Рутковский, Прик. Химия. 24, 851 (1951).
- [2] 凌育宸等, 中国科学院第一次高分子化学会议会刊, 57 页。
- [3] 田遇霖等, 同上, 29 页。
- [4] Blout, Mark, Hohenstein, Monomer, Vinyl Acetate. 章。