

相转移催化法合成丙烯酸缩水甘油酯

梁 芳 鲁建民 刘亚康*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用丙烯酸和氢氧化钠为原料, 中和生成丙烯酸钠盐(SA), 加入环氧氯丙烷(EPC), 选用三乙基苄基氯化铵相转移催化剂(TEBA), 使丙烯酸钠盐和环氧氯丙烷之间的固液相反应在两相间起作用, 而变得易于进行, 原料转化率 100%, 反应在 0.5 ~ 1.5 h 即可完成, 与国外传统的生产水平相比有了大幅度地提高。通过筛选相转移催化剂, 探讨反应物摩尔比、反应时间、温度、水洗分离对钠盐转化率的影响, 由成本优化确定了最佳合成条件: $m_{EPC} / m_{SA} = 5:1$, $t = 2\text{ h}$, $T = 90^\circ\text{C}$ 。通过钠盐制备、相转移催化、水洗分离、精馏四段工艺得到 GA 的总收率为 78.2%, 纯度为 97.0%。

关键词: 丙烯酸缩水甘油酯; 合成; 相转移催化

中图分类号: TQ326.3

丙烯酸缩水甘油酯(GA)是一种无色透明的双官能团的单体, GA 本身的双官能团结构, 使得丙烯酸酯类的高聚物可以进一步交联成网状结构, 因而其制品有优良的耐候性、耐紫外和耐热等特点, 化学制品在改性方面有较大应用潜力, 广泛应用于涂料^[1]、粘合剂^[2]、皮革、化纤、造纸、印染^[2]及聚合物改性^[3]等方面。但 GA 的活性高、精制过程中易聚合、工业化较困难, 因此国外只有少数厂家生产, 如法国的 Alcock 公司、日本的三菱人造丝公司、共荣社油脂公司及大阪有机化学公司, 而国内相关合成技术研究开展的极少^[2-4], 工业化生产尚属空白。GA 的合成通常可以采用相转移催化法^[2, 4]、酯化-闭环法^[4]、催化酯交换法^[5]、脂肪酶催化法^[6]、选择性环氧化法^[7]、环氧基转移反应法^[8-9]。其中相转移催化法具有原料易得、成本低廉、反应时间短、副产物少、产物纯度和转化率高等优点而成为工业化生产的主要选择。

本文采用相转移催化法合成了 GA, 并研究了合成 GA 的各种影响因素。

1 实验部分

1.1 原料

丙烯酸(AA), AR 级, 北京益利化学有限公司

收稿日期: 2005-12-27

第一作者: 女, 1981 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: lyk307@263.net

司; 氢氧化钠, CP 级, 北京化工厂; 环氧氯丙烷(EPC), AR 级, 天津市化学试剂一厂; 三乙基苄基氯化铵(TEBA), AR 级, 百灵威化学试剂公司。

1.2 相转移法合成 GA

1.2.1 用 AA 与碱溶液在 24 ~ 43 中和, pH = 7 ~ 8, 制备出丙烯酸钠盐(SA)水溶液, 用喷雾干燥器干燥得粉末状钠盐, 含水质量分数小于 1%。

1.2.2 将粉状钠盐, 催化剂(TEBA)、EPC 按一定配比加入到三口瓶中, 在 80 ~ 100 之间反应 2 ~ 3 h, 反应完毕后采用水洗工艺将 NaCl 与有机相分离, 然后减压蒸馏, 收集 GA 馏分。

1.3 GA 的表征

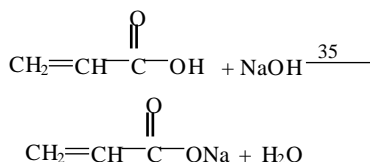
1.3.1 环氧值的测定 使用盐酸丙酮法测定环氧值^[10]。

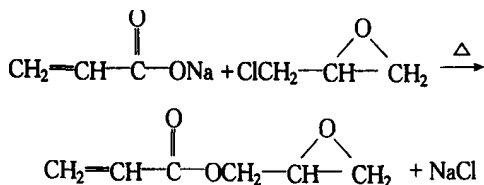
1.3.2 GA 组分的测定 采用日本岛津 GC-14 型气相色谱仪, 使用氢焰或热导检测, 色谱柱为毛细管柱, 进样量为 0.5 μL 。

1.3.3 折光指数测定 采用 WA Y-2S 型数字阿贝折光仪测定, 温度恒定在 20 。

2 结果与讨论

2.1 不同相转移催化剂对钠盐转化率影响
相转移法合成 GA 分两步进行:



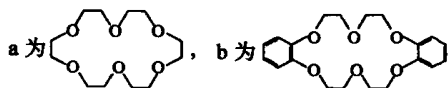


SA 与 EPC 的反应属于固-液非均相反应, SA 在 EPC 中的溶解度很低 (< 1%), 致使两种物质很难充分接触, 不易发生反应。对于相转移反应而言, 选择有效的相转移催化剂对提高转化率有明显作用。在实验中, 筛选比较了季铵盐、季胺磷、冠醚等不同类的相转移催化剂合成 GA, 结果列于表 1


表 1 不同相转移催化对钠盐转化率的影响

Table 1 Influence of phase transfer catalyst on SA conversion

催化剂	钠盐转化率/ %	
	80	100
三苯基磷	—	42.7
冠醚-1 ^a	85.9	73.2
冠醚-2 ^b	100	95.4
四丁基溴化铵	87.5	—
三乙基苄基氯化铵	100	95.5



由表 1 可见冠醚-2 的催化活性比冠醚-1 高得多, 造成这种差别主要有两个原因。其一是冠醚对金属阳离子的络合能力。冠醚和金属离子大小相匹配时才会有较大的络合作用。冠醚-1 的空穴比冠醚-2 大, 故对 Na^+ 的络合作用差。另一个影响是 [冠醚- M^+] 离子在有机溶剂中的溶解性。冠醚-2 在氯代烷烃中的溶解能力要比冠醚-1 的溶解能力大得多。因此, 形成的 [冠醚-2- Na^+] 离子更容易溶于

EPC 中, 作为它的反离子 [] 在静电吸引下, 亦更容易进入 EPC 相内, 相转移催化剂使不相溶的两相充分接触并有部分溶解, 发生反应形成产物。三乙基苄基氯化铵的催化作用原理与冠醚作用类似, 催化活性也高, 与冠醚-2 几乎相当。由于冠醚价格昂贵, 本文经实验筛选确定三乙基苄基氯化铵为催化剂。

2.2 EPC 用量对钠盐转化率的影响

提高产物转化率的途径还可以加大液相反应物浓度, 以达到减小体系黏度增加固液相接触几率的目的。此外, SA 与 EPC 是等摩尔反应, 对于平衡反

应, 增大反应物用量也可使反应向生成物方向移动。因此本实验研究了 EPC 用量对钠盐转化率的影响, 如表 2 所示, 当温度为 80, TEBA 用量 6.9% (以 SA 记) 时, 随着 EPC 用量的增加, 产品的转化率越来越高, 当 EPC 与 SA 的摩尔比由 4:1 增至 5:1 时, 转化率已达 99.5%, 摩尔比为 6:1 时, SA 已基本完全反应, 继续增加 EPC 的用量作用不明显。此外, 增大反应物配比不仅可以提高转化率, 而且还能提高反应速率。原因是随着液相反应物投料量的增加, 短时间内液固两相就可以充分接触, 从而缩短了反应时间。

表 2 EPC 用量对钠盐转化率的影响

Table 1 Influence of n_{EPC} n_{SA} on SA conversion

n_{EPC} n_{SA}	钠盐转化率/ %		
	1 h	2 h	3 h
4:1	—	79.6	83.0
5:1	75.9	91.8	98.6
6:1	—	98.4	99.5
8:1	93.0	99.8	97.5

2.3 反应时间与反应温度对相转移钠盐转化率的影响

在三乙基苄基氯化铵催化的反应体系中, 温度对反应速度有明显的影响。在 EPC 与 SA 的摩尔比为 8:1, TEBA 用量 6.9% (以 SA 记) 时, 分别测定在 80、90、100 下, 相转移催化反应在不同反应时间的钠盐转化率, 得到曲线如图 1 所示, 通常加料升温 0.5 h 后体系才达到反应温度, 因此起始钠盐

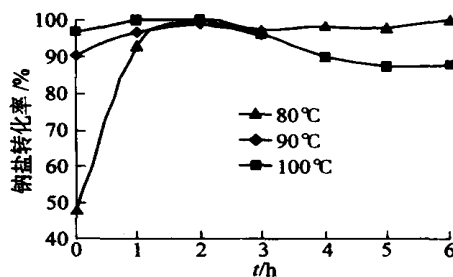


图 1 反应时间与反应温度对钠盐转化率的影响

Fig. 1 Influence of reaction time and temperature on SA conversion

转化率为 0。由图 1 可见, 钠盐转化率首先都随着反应时间的延长而增大, 2 h 达最大值, 随后有所下降, 而且初期反应速率明显快于后期, 这是由于初期反应物浓度高, 钠盐与 EPC 接触几率较大。到了后期, 尤其是 2 h 后, 钠盐消耗殆尽, 转化率达最大值。

提高温度可以加快相转移催化反应速率,缩短反应时间,然而由于 GA 分子的高活性,可发生环氧基开环的副反应,提高温度会使这些副反应加剧。因此,6 h 后 100 ℃ 时的钠盐转化率下降为 89%。

另外,100 ℃ 得到的反应原液的颜色加深,由略带浅黄色变成淡黄色,相应的气相色谱图中杂质峰明显增多,如图 2 所示。所以低温有利于提高 GA 产物的纯度,减少副产物。

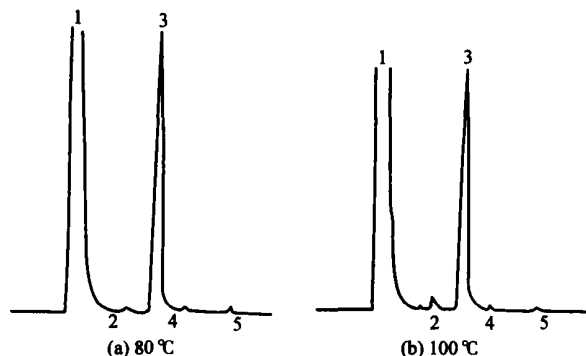


图 2 反应液色谱图

Fig. 2 Gas chromatogram of reaction mixture

从表 3 的数据表明,峰 2 的开环反应副产物与峰 3 的 GA 的沸点相近,只有保证反应液中的副产物小于 0.30%,才能精馏得到高纯度的 GA 产品。

表 3 不同温度下反应液中各物质的质量分数

Table 3 Results of gas chromatography at different temperatures

峰号	保留时间 / min	各峰面积分数 / %	
		80	100
1	4.7	81.72	82.20
2	7.6	0.27	0.69
3	9.8	16.22	14.38
4	11.2	0.21	0.22
5	14.2	0.11	0.23

峰 1 为 EPC;峰 2 为开环反应副产物;峰 3 为 GA。50 g 钠盐与 393.6 g EPC 反应,反应液中 GA 理论质量分数为 16.5%

2.4 水洗工艺的影响

相转移反应完毕后,本文采用水洗工艺将 NaCl 水溶液与有机相分离。控制水温在 30 ~ 40 ℃ 时,NaCl 能在水中快速溶解,环氧氯丙烷也不挥发,因此水洗工艺选择在 30 ~ 40 ℃ 内进行效果最佳。

采用水洗法分离 NaCl 与有机层时,水的用量要适宜,要使 NaCl 充分溶于水中,并使之密度大于反应液,实验表明当加入的水与溶液中 NaCl 的质

量比约为 1 : 0.36 时,反应液明显分为有机层和水层 (NaCl 溶液层),且水层在下层,此时 NaCl 已完全溶于水,放掉水层,水洗结束。这种方法在工业上方便可行。废水经中和后不污染环境。

使用气相色谱分析的方法,研究了水洗前后反应液中各组分含量的变化情况。如表 4 所示,水洗后有机层内 GA 含量仅产生了微小的变化,即虽然杂质的含量有所增加,但变化很小,对组成影响不大。因此,水洗法适用于分离反应液中的有机层和 NaCl,这种方法简便可行,而且对组分的影响也很小。

表 4 反应液和水洗后有机层的组成

Table 4 Composition of reaction mixture and organic layer after water washing process

分析液	各组分质量分数 / %		
	GA	EPC	杂质
反应液	26.22	72.18	0.25
水洗后有机层	26.92	70.81	0.69

2.5 GA 的性能测定及表征

将精馏的产品 GA 作气相色谱分析,其含量为 97%,沸点 83 ℃ (266.4 Pa),20 ℃ 折光指数为 1.4472 (文献值为 1.4472^[11])。GA 样品中不同保留时间对应的质量分数 (图 3、表 5)。

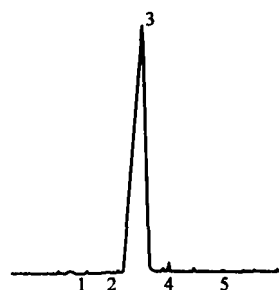


图 3 GA 色谱图

Fig. 3 Gas chromatogram of GA

表 5 GA 样品中不同保留时间对应的面积分数

Table 5 Results of gas chromatography

峰号	保留时间 / min	各峰面积分数 / %
1	4.1	0.48
2	6.5	0.36
3	9.6	96.92
4	10.9	0.74
5	12.6	0.29

峰 1 为 EPC;峰 2 为开环反应副产物;峰 3 为 GA;峰 4、5 为其他杂质

3 结论

(1) 通过试验筛选, 确定三乙基苄基氯化铵为相转移催化剂;

(2) 相转移催化法合成 GA 过程中影响转化率的主要因素是反应物摩尔比、反应时间、温度, 并确定最佳合成条件: $m(\text{EPC}) : m(\text{SA}) = 5 : 1$, $t = 2 \text{ h}$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$;

(3) 在水洗工艺中, 当水洗温度在 $30 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{NaCl}) = 10 : 36$ 时, 可以简便、有效的分离出主要的 NaCl;

(4) 通过钠盐制备、相转移催化、水洗分离、精馏四段工艺得到 GA 的总收率为 78.2%, 纯度为 97.0%, 整个工艺稳定, 重复性较好。

致谢: 感谢燕山石化胜利科工贸有限公司总经理申宇太和工程师张家来提供的测试和精馏装置。

参 考 文 献

- [1] Lu J M, Zhang Z, Liu Y K, *et al.* Synthesis and characterization of superior acrylic resin for automobile [J]. *J Polym Mater*, 2002, 19(2): 147 - 153.
- [2] 萧继华, 宋心远. 丙烯酸缩水甘油酯的合成及其粘合剂

产品[J]. *染整技术*, 2001, 23(3): 28 - 43.

- [3] Lu J M, Liu Y K, Jin G T, *et al.* The improvement of powdery HDPE by radiation graft [J]. *J Polym Mater*, 2002, 19(2): 163 - 167.
- [4] 刘亚康, 毛优平, 金关泰. 丙烯酸缩水甘油酯的合成工艺研究[J]. *北京化工大学学报*, 1995, 22(3): 21 - 25.
- [5] Takeshi I, Masahiro K, Akihiro P. Process for preparation of glycidyl methacrylate by catalytic ester exchange reaction: JP08239372[P]. 1996 - 09 - 17.
- [6] Xin D, Xiao Y H, Ikeda I, *et al.* Synthesis of glycidyl acrylate in organic solvents catalyzed by lipase [J]. *Sen i bukkuishi*, 1996, 52(10): 524 - 528.
- [7] Canbere P, Fort Y. Process for the selective epoxidation of unsaturated (meth)acrylic compound: EP 434546[P]. 1989.
- [8] Smith D R. Process for the preparation of glycidyl esters: US:3335156[P]. 1967.
- [9] 张兴英, 李齐方. 高分子科学实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 132 - 133.
- [10] 任友直, 张秀梅. 涂料工业用原材料技术标准手册[M]. 第 10 版. 北京: 化学工业出版社, 1992: 179 - 180.
- [11] 大森英三. 丙烯酸酯及其聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985: 101 - 102.

Synthesis of glycidyl acrylate by phase transfer catalysis

LIANG Fang LU Jian-min LIU Ya-kang

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Glycidyl acrylate (GA) was synthesized by the method of phase transfer catalysis from epichlorohydrin (EPC) and sodium acrylate (SA) with benzyltrimethyl ammonium chloride (TEBA) as catalyst. The factors influencing the conversion yield were discussed in detail, including choice of catalyst, the molar-ratio of EPC to sodium acrylate, reaction time, temperature and water washing process. The optimal synthesis conditions were: $m_{\text{EPC}} : m_{\text{SA}} = 5 : 1$, $t = 2 \text{ h}$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$. A total GA yield of 78.2% and purity 97.0% were obtained from the entire process including SA preparation, phase transfer reaction, water washing and distillation.

Key words: glycidyl acrylate; synthesis; phase transfer catalysis