

响应面法优化邻羟基环己基丙烯酸酯的合成

刘佳鑫,姚治国,李继新*,郭立颖

(沈阳工业大学石油化工学院,辽宁 辽阳 111000)

摘要:以三乙基苄基氯化铵(TEBAC)为催化剂催化丙烯酸(AA)和环氧环己烷(CHO)进行反应,制备邻羟基环己基丙烯酸酯(HCA)。通过傅里叶变换红外(FT-IR)、气相色谱-质谱(GC-MS)和核磁共振氢谱(¹H-NMR)对其结构进行表征,证实了合成产物为HCA。探讨了反应时间、反应温度、催化剂用量和AA/CHO摩尔比等条件对反应的影响;通过化学法和气相色谱法对反应的收率进行了测定,收率最高可达到90%以上。通过响应面法优化得到最佳反应条件为反应时间3.5 h、反应温度95℃、催化剂用量1.97%、物料比0.9,此时收率为97.13%。

关键词:邻羟基环己基丙烯酸酯;环氧环己烷;合成;响应面;酯化

中图分类号:TQ317

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)S-0098-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.S.021

Response surface method to optimize synthesis of *o*-hydroxycyclohexyl acrylate

LIU Jia-xin, YAO Zhi-guo, LI Ji-xin*, GUO Li-ying

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111000, China)

Abstract: *o*-Hydroxycyclohexyl acrylate (HCA) is prepared by reaction between acrylic acid (AA) and epoxycyclohexane (CHO) over triethyl benzyl ammonium chloride (TEBAC) catalyst. HCA's structure is characterized by FT-IR, GC-MS and ¹H-NMR. The maximum reaction field can exceed 90% through determination by chemical method and gas chromatography. The effects of the reaction time, the reaction temperature, the adding amount of catalyst and the molar ratio of AA/CHO on the reaction are explored. Reaction conditions are optimized by response surface method, and the optimal reaction conditions are obtained as follows: the reaction time is 3.5 h, the reaction temperature maintains at 95℃, the catalyst dosage is 1.97%, and the molar ratio of AA/CHO is 0.9. Under the optimal conditions, the reaction yield can reach 97.13%.

Key words: *o*-hydroxycyclohexyl acrylate (HCA); epoxycyclohexane; synthesis; response surface; esterification

为降低 VOCs 排放,水性涂料、粉末涂料、光固化涂料成为涂料领域的发展方向^[1]。水性涂料主要包括水性丙烯酸酯涂料、水性聚氨酯涂料、水性环氧树脂涂料和水性紫外光固化涂料等^[2]。水性丙烯酸酯以其优异的性能成为所有水性涂料中发展速度快、应用比较成熟的产品^[3-5]。但由于在具体应用时存在硬度、抗污染性、耐溶剂性、机械性能不佳等缺陷,常利用有机硅^[6-8]、有机氟^[9]、环氧树脂^[10-11]、纳米材料^[12-13]等对丙烯酸树脂进行改性。

采用环氧树脂对丙烯酸酯进行改性的方法主要有物理共混法、酯化法及聚合法等。传统的“酸+醇”酯化法因其酯化产物中的酯键随着时间的延长易发生水解,产物不稳定。改用酸与环氧化物进行反应,无小分子物质生成,酯不易水解,在增加收率的同时提高了产品稳定性。环氧环己烷(CHO)是一种应用极为广泛的有机物,其环氧基活性较高,在催化剂作用下易发生开环反应,常用于通过开环聚合制备光敏胶黏剂及光敏涂料^[14],或与二氧化碳共聚生成聚碳酸酯^[15-16]。

本文以苄基三乙基氯化铵(TEBAC)为催化剂催化丙烯酸(AA)和CHO进行反应。在氮气保护条件下制备邻羟基环己基丙烯酸酯(HCA),并对其结构和收率进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CHO、AA、TEBAC、对苯二酚、乙酸乙酯、无水硫酸钠,化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水碳酸钠,化学纯,天津市北辰方正试剂厂;去离子水,实验室自制。

傅里叶变换红外光谱(FT-IR),Nexus 470 FT-IR;气相色谱-质谱(GC-MS),安捷伦 7890A-5975C;核磁(¹H-NMR),Bruker ARX-400 MHz;气相色谱(GC),GC7090plus。

1.2 酯的合成

称取适量CHO和少量阻聚剂对苯二酚,混合后置于配有恒压滴液漏斗、温度计和冷凝管的三口烧瓶中,磁力搅拌,加热至一定温度,AA和TEBAC的

收稿日期:2020-03-27;修回日期:2020-05-31

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21706163)

作者简介:刘佳鑫(1993-),女,硕士生,651816228@qq.com;李继新(1968-),男,博士,教授,研究方向为高分子材料合成与加工,通讯联系人, jixinlee@163.com。

混合物通过恒压滴液漏斗缓慢滴入烧杯中。滴毕,将反应升温至预定温度,在氮气保护下反应 2~4 h。将反应完得到的黄色粗产物倒入烧杯中,同时烧杯内加入适量去离子水和一个磁力搅拌转子。将烧杯置于磁力搅拌器上,将 20℃ 的饱和碳酸钠溶液逐次、缓慢地滴入烧杯中,同时不断搅拌,观察烧杯内有无气泡产生。若有气泡产生,则待气泡完全消失后再次滴加碳酸钠溶液,直至恰好无气泡产生,记录碳酸钠溶液的消耗量,再由去离子水洗涤 3 次。洗涤后产物由无水硫酸钠干燥 6 h,减压过滤后得到最终产物 HCA。

1.3 反应转化率的测定

采用化学法和气相色谱法测定 HCA 的收率。

1.3.1 化学法

通过碳酸钠消耗量计算剩余酸量,进而得到收率。当 AA/CHO 摩尔比小于 1 时,用式(1)计算收率:

$$Y = \beta_{\text{酸}} = 1 - 43m_{\text{aq}}/12\,939.75n_{\text{酸}} \quad (1)$$

当 AA/CHO 摩尔比大于 1 时,用式(2)计算收率:

$$Y = \beta_{\text{CHO}} = 1 - (n_{\text{酸0}} - 43m_{\text{aq}}/12\,939.75)/n_{\text{CHO}} \quad (2)$$

其中: $n_{\text{酸0}}$ 为初始 AA 物质的量, mol; n_{CHO} 为初始 CHO 物质的量, mol; m_{aq} 为 20℃ 下消耗的饱和碳酸钠溶液质量, g, 此温度下碳酸钠在水中的溶解度为 21.5 g^[17]。

1.3.2 气相色谱法

采用归一法。进样口温度 270℃, 检测器温度 280℃, 柱温 50℃, 保持 10 min 后, 以 10℃/min 升温至 240℃, 保持 10 min。进样量 0.2 μL。

1.4 响应面设计

通过二次回归方程拟合目标响应值和实验因素之间的函数关系, 进一步分析回归方程可寻求最优的工艺参数。

本实验以反应时长(A)、反应温度(B)、催化剂用量(C)、反应物摩尔比(D)为主因素进行四因素五水平实验, 以(-2、-1、0、1、2)编码, 编码值见表 1。

表 1 因子设计的编码值

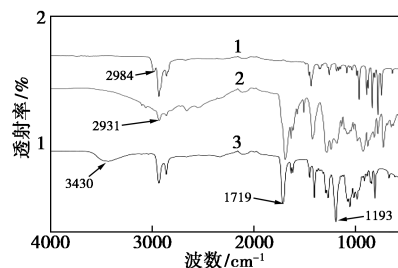
因素	代码	实验水平及取值				
		-2	-1	0	1	2
反应时长/h	A	2	2.5	3	3.5	4
反应温度/℃	B	80	85	90	95	100
催化剂用量/%	C	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
$n(\text{AA}):n(\text{CHO})$	D	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2

2 结果和讨论

首先对 AA 与 CHO 在 TEBAC 的催化作用下反应生成 HCA 的可行性进行了分析。对产物进行了 FT-IR、GC-MS 和 ¹H-NMR 检测分析, 判断产物与预期是否一致。

2.1 FT-IR

图 1 是反应物和产物的 FT-IR 谱图。



1—CHO; 2—AA; 3—HCA

图 1 AA、CHO 和 HCA 的 FT-IR 图

反应物中 CHO 主要的特征吸收峰在 2 984 cm⁻¹ 处, AA 的主要特征吸收峰为 2 931 cm⁻¹ 处羧酸的—OH。对比 CHO 和产物 HCA 的红外谱图可看出, 产物中 2 984 cm⁻¹ 处的吸收峰消失, 在 3 430 cm⁻¹ 处出现了羟基的吸收峰, 因此可认定 CHO 中的环氧基已开环。另外, 与 AA 的谱图相比, HCA 中 2 931 cm⁻¹ 左右的宽吸收峰消失, 在 1 719 cm⁻¹ 处出现了酯羰基(—C=O)的伸缩振动峰, 在 1 193 cm⁻¹ 出现了酯基中 C—O—C=O 的伸缩振动峰, 这两个峰的出现证明了产物中酯基的存在。

2.2 GC-MS 及 ¹H-NMR 表征

HCA 的相对分子质量为 170.09, GC-MS 分析结果显示, 193.083 5 的离子峰为 [M+Na]⁺, 说明合成产物为 HCA。

以 CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标物, 用 ¹H-NMR 对 HCA 进行结构表征: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 6.43 (ddd, J = 17.2, 14.0, 1.6 Hz, 1H), 6.15 (ddd, J = 17.2, 14.0, 10.4 Hz, 1H), 5.85 (ddd, J = 13.2, 10.4, 1.6 Hz, 1H), 4.97 ~ 4.60 (m, 1H), 3.63 (ddd, J = 10.8, 8.8, 4.8 Hz, 1H), 2.18 ~ 2.02 (m, 2H), 1.82 ~ 1.69 (m, 2H), 1.42 ~ 1.24 (m, 4H)。¹H-NMR 检测结果说明合成产物为 HCA。

2.3 响应面分析实验结果

化学法测得的收率见表 2。气相色谱法以第 12 组和第 28 组为例, 收率分别为 0.850 1 和 0.813 5, 比化学法低 9% 左右。原因主要有以下几点: (1) 反

表 2 化学法测定的收率

序号	水平				A/h	B/°C	C/%	D	收率
1	0	0	0	2	3	90	2	1.2	0.8916
2	0	0	0	0	3	90	2	1	0.9427
3	0	0	0	0	3	90	2	1	0.9286
4	-1	-1	-1	1	2.5	85	1.5	1.1	0.8963
5	0	0	-2	0	3	90	1	1	0.8658
6	-1	1	-1	-1	2.5	95	1.5	0.9	0.9491
7	0	0	0	0	3	90	2	1	0.9395
8	-1	-1	1	-1	2.5	85	2.5	0.9	0.9700
9	0	-2	0	0	3	80	2	1	0.9028
10	-2	0	0	0	2	90	2	1	0.9157
11	-1	1	1	1	2.5	85	2.5	1.1	0.9145
12	0	0	0	0	3	90	2	1	0.9336
13	-1	-1	1	1	2.5	85	2.5	1.1	0.9187
14	0	0	0	0	3	90	2	1	0.9481
15	1	-1	-1	-1	3.5	85	1.5	0.9	0.9451
16	2	0	0	0	4	90	2	1	0.9394
17	0	2	0	0	3	100	2	1	0.9541
18	1	-1	-1	1	3.5	85	1.5	1.1	0.9395
19	0	0	0	-2	3	90	2	0.8	0.9655
20	1	1	1	-1	3.5	95	2.5	0.9	0.9533
21	1	1	-1	-1	3.5	95	1.5	0.9	0.9689
22	1	-1	1	-1	3.5	85	2.5	0.9	0.9378
23	-1	-1	-1	-1	2.5	85	1.5	0.9	0.9026
24	-1	1	1	-1	2.5	95	2.5	0.9	0.9436
25	-1	1	-1	1	2.5	95	1.5	1.1	0.8887
26	1	1	-1	1	3.5	95	1.5	1.1	0.9310
27	1	1	1	1	3.5	95	2.5	1.1	0.9455
28	1	-1	1	1	3.5	85	2.5	1.1	0.9041
29	0	0	2	0	3	90	3	1	0.9512
30	0	0	0	0	3	90	2	1	0.9522

应过程中有少量聚合物的产生,气相色谱法检测中聚合物无法汽化;(2)谱图分析选择归一法而非内标法,存在一定误差;(3)化学法属人为操作,对滴定终点的判断存在误差。

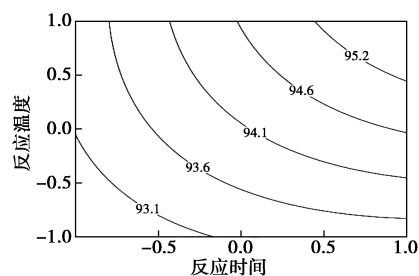
本文以化学法收率作为响应值进行响应面实验分析。

2.4 响应面回归方程和方差分析

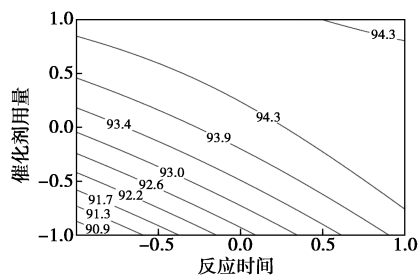
通过 Design-Expert. V8. 0. 6. 1 软件的方差分析程序进行二次拟合,得到以收率为目标函数的响应面回归方程为:

$$Y = 94.08 + 0.79A + 0.76B + 0.99C - 1.58D + 0.40AB - 0.96AC + 0.39AD - 0.17BC - 0.24BD - 0.073CD - 0.19A^2 - 0.17B^2 - 0.66C^2 - 0.1D^2 \quad (3)$$

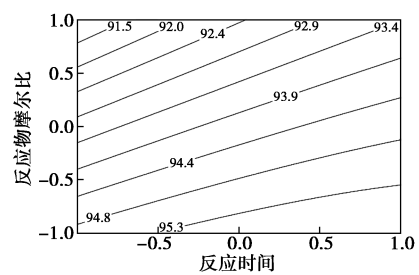
由公式(3)可看出,对收率影响最大的是反应物摩尔比,其次是催化剂用量,反应时间和反应温度对收率的影响较为接近。延长反应时间、升高反应温度、增大催化剂用量和降低摩尔比均有利于收率的提高。图 2 为响应面等高线图,展示了各因素与收率之间的关系。



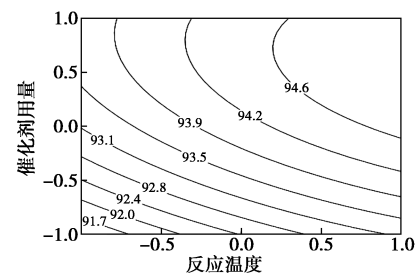
(a)



(b)



(c)



(d)

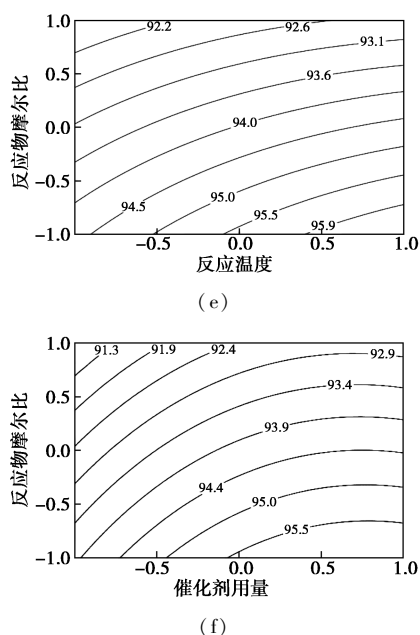


图2 响应面等高线图

如图2(a)所示,反应时间与反应温度对收率的影响较为接近,图形呈1/4圆周状。延长反应时间和升高反应温度均有利于收率的提高,因此应在适宜的范围内选择较长的反应时间和较高的反应温度。

图2(b)为恒定反应温度(90℃)和反应物摩尔比(1:1)下不同反应时间和催化剂用量对转化率的影响。当反应时间较长时,随着催化剂用量增大,收率明显增加;但反应时间过长时,虽催化剂用量增加但收率基本不变。这是由于反应速率过高,使得反应在结束前已达到平衡。

不同反应时间和反应物摩尔比对反应温度为90℃、催化剂用量为2%的转化率影响如图2(c)所示。在同等反应时间下,降低反应物摩尔比有利于收率的提高。这是因为摩尔比较高时过量的AA会发生自聚,使得收率降低。同时AA过量时存在AA与HCA中羟基反应生成二酯的情况。因此应选择较低的摩尔比。

图2(d)为反应时间(3h)和反应物摩尔比(1:1)不变时,不同反应温度和催化剂用量对转化率的影响。由图可知,升高反应温度和增大催化剂用量均有利于转化率的增加。当反应温度较高时,存在催化剂用量增大而收率增速降低的情况,因此在选择了较高反应温度的情况下,催化剂用量无需过高,编码因子为0时较为适宜。

不同反应温度和反应物摩尔比对转化率的影响如图2(e)所示。当反应时间(3h)和催化剂用量

(2%)不变时,摩尔比对收率的影响强于反应温度的影响,降低摩尔比和升高反应温度均有利于收率的增加。为得到最大收率,应选择较高反应温度和较低摩尔比。

图2(f)显示了不同催化剂用量和反应物摩尔比对转化率的影响。当摩尔比一定时,随着催化剂用量的增大,收率呈上升趋势,但增速逐渐降低。因此,催化剂用量无需过高,在2%左右较为适宜。

2.5 最佳工艺的确定

通过求解回归方程,得到了最佳反应条件: $A=1$ 、 $B=1$ 、 $C=-0.06$ 和 $D=-1$,即反应时间为3.5h、反应温度95℃、催化剂用量1.97%、反应物摩尔比0.9。预测得到的最佳响应值 $Y=96.95\%$ 。为检验响应面分析法的可靠性,采用上述最佳条件进行3次平行实验,得到转化率为97.13%,实验值和预测值基本相符,说明该响应面优化模型是可靠的。

3 结论

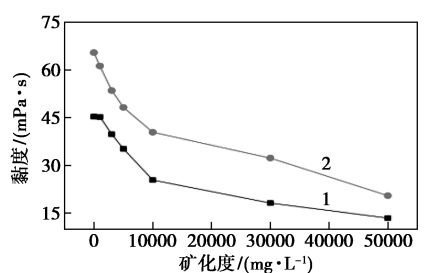
(1)通过TEBAC催化AA和CHO反应,合成了丙烯酸酯类单体,FT-IR、GC-MS和 $^1\text{H-NMR}$ 分析结果表明,合成产物为HCA。

(2)通过响应面设计方法优化反应条件,得到了最佳反应条件为1.97%的TEBAC,95℃下催化 $n(\text{AA}):n(\text{CHO})=0.9$ 的反应物3.5h时,转化率最高,可达到97.13%。

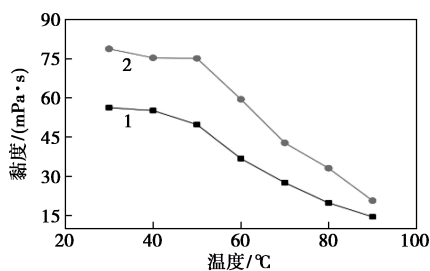
参考文献

- [1] 肖新颜,夏正斌,张旭东,等.环境友好涂料的研究新进展[J].化工学报,2003,54(4):531-537.
- [2] 张心亚,魏霞,陈焕钦.水性涂料的最新研究进展[J].涂料工业,2009,39(12):17-23,27.
- [3] Francesca S, Lucilla P, Maria L S, et al. Waterborne acrylate-based hybrid coatings with enhanced resistance properties on stone surfaces[J]. Coatings, 2018, 8: 1-14.
- [4] 吴战民,张少飞,何玉凤,等.水性聚氨酯/聚丙烯酸酯细乳液的制备及在调湿涂料中的应用[J].精细化工,2014,31(5):649-653,662.
- [5] 王若男,邹滔,彭开美,等.水性抗菌羟基丙烯酸树脂的制备及性能[J].精细化工,2019,36(2):336-340,353.
- [6] 杨统林,邱祖民,肖建军,等.有机硅改性核壳型丙烯酸酯乳液的制备与性能[J].现代化工,2018,38(11):93-97.
- [7] Ai L, Cao H M, Zhu Y W. Preparation of silicone-modified acrylate latex and its application for low-emission printing of pet fibre[J]. AUTEX Research Journal, 2019, 19(9): 293-300.
- [8] Yang J, Li J, Muhammad Y, et al. Synthesis and properties of polydimethylsiloxane/graphene oxide modified, water-based polyurethane/polyacrylate[J]. J App Polym Sci, 2019, 136. DOI: 10.1002/app.47926.

(下转第106页)



(a) 抗盐性能



(b) 耐温性能

1—KPY;2—MPY

图 6 不同聚合方法 P(AM-AMPS)耐温抗盐性能对比

3 结论

(1) 采用普通聚合法 AM、AMPS 单体竞聚率分别为 $r_{AM} = 0.98$, $r_{AMPS} = 0.546$; 采用模板聚合法 AM、AMPS 单体竞聚率分别为 $r_{AM} = 1.121$, $r_{AMPS} = 2.647$ 。采用模板聚合法可明显提高 AMPS 竞聚率, 可制备多嵌段 AMPS 分布的抗盐聚合物。

(2) 考察反应条件对模板聚合法制备 AM/AMPS 抗盐聚合物特性黏数及黏度的影响, 确定了最优合成条件为模板单体单元/AMPS 比例为 0.7:

1, AMPS 摩尔百分比为 5%, 单体质量分数为 25%~30%, 溶液 pH 为 7~8。

(3) 与普通聚合法相比, 模板聚合法制备的抗盐聚合物 AMPS 呈嵌段分布, 有利于提高聚合物的耐温抗盐性能。

参考文献

- [1] 陈锡荣, 黄凤兴. 驱油用耐温抗盐水性聚合物的研究进展[J]. 石油化工, 2009, 38(10): 1132-1137.
- [2] 李奇, 蒲万芬, 王亚波, 等. AM/AMPS 共聚物的合成与性质研究[J]. 应用化工, 2012, 41(2): 300-303, 313.
- [3] 宋华, 翟永刚, 丁伟, 等. AM/AMPS 共聚物的合成与耐温抗盐性能研究[J]. 化学工业与工程技术, 2013, 34(5): 49-52.
- [4] 李子龙, 王春浩, 杜福胜, 等. 序列可控聚合[J]. 高分子通报, 2014, (8): 13-22.
- [5] 罗婕, 义建军, 胡杰, 等. 嵌段共聚物合成方法研究进展[J]. 化工新型材料, 2010, 38(4): 10-12, 19.
- [6] 李执芬, 王身国, 习复. 模板聚合——一类新的聚合方法[J]. 化学通报, 1981, 44(5): 1-5.
- [7] 沈家瑞. 模板聚合的发展和应[用]. 化工进展, 1985, 4(2): 20-22.
- [8] 张玉玺, 吴飞鹏, 李妙贞, 等. 聚烯丙基氯化铵模板存在下丙烯酸-丙烯酸共聚反应动力学研究[J]. 高分子学报, 2004, 35(6): 889-892.
- [9] 刘坤, 宋新旺, 祝仰文, 等. 胶体滴定法测定 P(AM-co-AMPSNa) 中 AMPSNa 含量[J]. 应用化工, 2015, 44(11): 2115-2119, 2127.
- [10] 王孟, 刘芝芳. 丙烯酸-丙烯酸共聚竞聚率的测定[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2006, 20(1): 93-95.
- [11] 吕华华. 磺酸盐型聚丙烯酰胺研究[D]. 青岛: 中国石油大学, 2008. ■
- [12] 胡国文. 蓖麻油和环氧树脂改性水性聚氨酯-丙烯酸酯的合成与表征[J]. 精细化工, 2011, 28(8): 812-817.
- [13] Bagherzadeh M R, Mahdavi F, Ghasemi M, et al. Using nanoemeraldine salt-polyaniline for preparation of a new anticorrosive water-based epoxy coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 68: 319-322.
- [14] Furtak-Wrona K, Kozik-Ostrówka P, Jadwiszczak K, et al. Polyurethane acrylate networks including cellulose nanocrystals: A comparison between UV and EB-curing[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2018, 142: 94-99.
- [15] Michael R K, Antoine B, Charlotte K W. Catalysts for CO₂/epoxide copolymerization[J]. Chemical Communications, 2011, 47: 141-163.
- [16] 罗荣昌, 周贤太, 杨智, 等. 均相体系中酸碱协同催化二氧化碳与环氧化物的环加成反应[J]. 化工学报, 2016, 67(1): 258-276.
- [17] 郑平. 碳酸钠的溶解度[J]. 纯碱工业, 1984, (2): 52-55. ■

(上接第 101 页)

- [9] Wang H R, Wang X, Zhao X Y. Synthesis and characterization of novel fluorine-containing water-based antirust coating[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017. DOI: 10.1088/1757-899X/301/1/012005.
- [10] 胡国文. 蓖麻油和环氧树脂改性水性聚氨酯-丙烯酸酯的合成与表征[J]. 精细化工, 2011, 28(8): 812-817.
- [11] Liang S Y, Xu K, Liu H B, et al. Preparation and characterization of dimer fatty acid epoxy-acrylate resin hybrid emulsion for photocurable coatings[J]. Colloid and Polymer Science, 2019, 297: 1199-1211.
- [12] 申奇, 董阳, 魏桂丽, 等. UV 混杂固化生物基没食子酸环氧丙烯酸树脂制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(5): 166-169, 176.