

衣康酸双烯丙酯的合成研究

庄国波 李爱民 王广飞

(盐城工学院团委, 盐城, 224003) (盐城师范专科学校化学系, 盐城, 224002)

摘 要 采用三种方法合成了衣康酸烯丙酯, 经实验室小试和工业生产实践证实, 利用树脂带水合成衣康酸烯丙酯的工艺, 具有操作方便、得率高、污染小等优点。

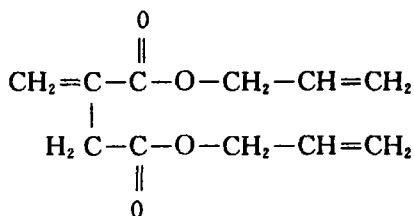
关键词 衣康酸烯丙酯 树脂吸水 合成

分类号 TQ32

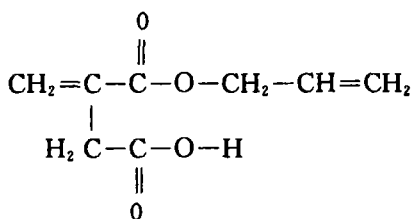
前 言

衣康酸双烯丙酯是用作高交换容量弱酸树脂的交联剂, 它与丙烯酸甲酯的共聚体经水解后制得的弱酸树脂的物化性能与德国拜耳公司的 Lewatit CNP-80 树脂相当。

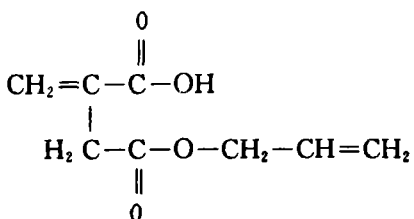
衣康酸是不对称的不饱和的二元羧酸, 它的烯丙酯应有三种形式, 即衣康酸双烯丙酯(简称双脂), 衣康酸 1-烯丙酯(简称 α 脂), 衣康酸 4-烯丙酯(简称 β 脂)。



衣康酸双烯丙酯(简称双脂)

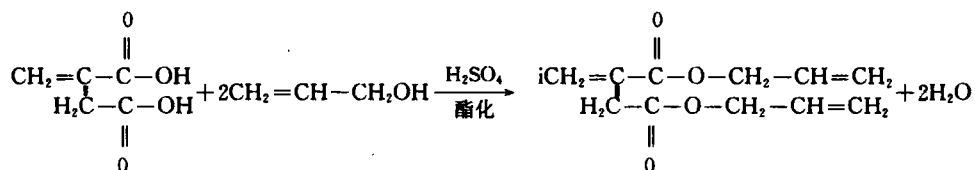


衣康酸 1-烯丙酯(简称 α 单脂)



衣康酸 4-烯丙酯(简称 β 单脂)

目前,用于弱酸树脂合成的主要是衣康酸双烯丙酯,其合成方法如下:



酯化过程中少量单脂用 Na_2CO_3 水溶液除去,在研究中我们曾采用三种方法合成了衣康酸烯丙酯,通过比较研究,用经过干燥后的 001×7 钠型强酸苯乙烯系阳离子交换树脂对回流烯丙醇脱水工艺,具有操作方便、污染小、得率高等优点。

1 实验、结果与讨论

众所周知,要进行酯化反应必须具有催化剂和带走反应中生成的水,才能使反应完全。

1.1 用强酸树脂在反应烧瓶中直接脱水进行酯化反应

1.1.1 实验

将衣康酸、烯丙醇投入三口烧瓶中,加温使衣康酸溶解,加入干燥的 D001 树脂,然后加入少量对苯二酚,在搅拌下滴加浓硫酸 10 滴,升温至 $93\sim 95^\circ\text{C}$,回流 10h,以烯丙醇回流开始计算时间,以后隔 1h,抽取反应液 1.0ml,放入三角烧瓶中,加入 10ml 乙醇,以酚酞作指示剂,用 0.100N 标准 NaOH 滴定,测定其耗碱量(简称酸值)^[1],酸值降至 6ml 以下时停止加热,冷却,过滤除去树脂,用 150ml 的烯丙醇分两次浸泡洗涤树脂,过滤,将洗涤的烯丙醇与反应液合并,水泵减压蒸馏回收烯丙醇后,用 10% Na_2CO_3 (NaCl 饱和)洗涤,分层,用饱和食盐水洗涤至水层呈中性,分层,用水泵减压蒸馏,蒸去少量水份及少量烯丙醇,再调节油浴,用 2×-0.5 旋片式真空泵进行减压蒸馏,收集 $(102\sim 110)^\circ\text{C}/1\text{mmHg}$ 的流出液。

1.1.2 配比及收率

编号	衣康酸(g)	烯丙醇 (ml)	浓硫酸 用量(滴)	D001 大孔 强酸阳树脂(g)	反应时间 (h)	得 率 g(双酯) % (按衣康酸计)
1	260(2M)	370(5M)	10	120	10	180 43.0
2	260(2M)	592(8M)	10	100	10	240 57.1
3	260(2M)	592(8M)	10	160	10	235 56.0
4	260(2M)	740(10M)	10	160	10	245 58.3

1.1.3 讨论

(1)树脂直接在烧瓶脱水制衣康酸双烯丙酯,得率低。

(2)树脂用后就要进行处理,后处理工作量大。

1.2 苯带水法

1.2.1 实验

按配比投料完毕后,升温沸腾,回流 30min,使衣康酸全部溶解,调节温度,使油浴保持 120°C 左右。不断从分水器下口分去反应产生的水份,直至反应完毕,用酸值控制终点同前,反应约 16h,反应完毕后,用水泵减压蒸馏,然后用 10% Na_2CO_3 (NaCl 饱和)洗涤,分层,油层再用饱和食盐水洗至中性,分层,再用水泵减压蒸馏,蒸去水份及少量烯丙醇,然后调节油浴温度,用 2×-0.5 旋片式真空泵减压蒸馏,弃去低温馏分,收集 $(102\sim 110)^\circ\text{C}/1\text{mmHg}$ 双酯馏

分。

1.2.2 配比及得率

编号	衣康酸(g)	烯丙醇 (ml)	H ₂ SO ₄ (ml) (20%)	带水剂苯 (ml)	反应时间 (h)	得 率	
						g(双酯)	% (按衣康酸计)
5	260(2M)	410	4	130	16	370	88.0
6	260(2M)	400	4	200	16	359	85.4
7	260(2M)	350	4	300	16	356	84.8

1.2.3 讨论

此法装置较简单,收率也较高,但苯的毒性较强,造成二次污染,因此被放弃。

1.3 树脂间接回流的烯丙醇脱水法

树脂间接脱水法用于合成酯类已见过报道^[2],我们对此工艺合成衣康酸烯丙酯进行了较详细的研究。

1.3.1 实验

在三口烧瓶中加入衣康酸、烯丙醇、硫酸和对苯二酚,将烘干的 001×7 钠型强酸树脂装入尼龙袋中,置于索氏提取器套筒中,加入烯丙醇至溢流口,装上回流冷凝管。油浴控制烯丙醇虹吸开始,以后每隔 2h 抽取反应液 1.0ml 放入三角烧瓶中,加入 10ml 乙醇,以酚酞作指示剂,用 0.100 N 标准 NaOH 滴定,测定其耗碱量,当酸值降至 6ml 时,换另一根脱水柱,继续进行反应。每隔 1h 取样测定酸值,当酸值降至 2.5ml 以下时,认为酯化反应已趋完全。然后水泵减压蒸去烯丙醇,用 10%Na₂CO₃(NaCl 饱和)洗去其中单酯,用饱和食盐水洗至水层呈中性,水泵减压蒸馏蒸去水份和烯丙醇,再用 2×-0.5 旋片式真空泵减压蒸馏,收集(102~110)℃/1mmHg 馏分。

1.3.2 配比及得率

编号	衣康酸 (g)	烯丙醇 (ml)	70%H ₂ SO ₄ (ml)	脱水剂(g) 001×7 树脂		反应时间 (h)	得 率		备 注
				I 柱	II 柱		g(双酯)	% (按衣康酸计)	
8	260	592	4	120	/	12	350	83.3	树脂第 1 次使用
9	260	592	4	120	/	12	354	84.2	树脂第 6 次使用
10	260	592	4	120	/	12	352	84.0	树脂第 16 次使用
11	260	440	4	120	120	12	370	88.0	0.1N NaOH 滴
12	260	440	4	120	120	12	357	85.0	定到 6ml/ml
13	260	440	4	120	120	12	361	86.0	反应液换 I 柱

1.3.3 强酸树脂两种离子形式作吸水剂比较

采用 001×7 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂 H 型及 Na 型进行试验,其结果见下表。

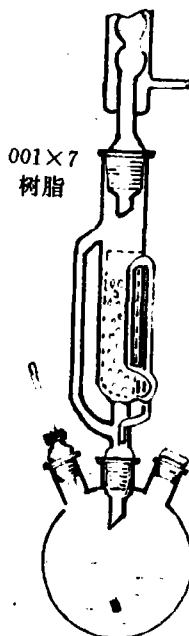


图1 酯化脱水装置

编号	衣康酸 (g)	烯丙醇 (ml)	70% H_2SO_4 (ml)	吸水剂 001×7(120g)	反应时 间(h)	得 率		备 注
						g(双酯)	% (按衣康酸计)	
14	130	296	2	(H 型)第 1 次使用	10	191	90	膨胀度约 100%
15	130	296	2	(H 型)第 10 次使用	15	159	75	同 上
16	130	296	2	(Na 型)第 1 次使用	10	174	82	膨胀度约 30%
17	130	296	2	(Na 型)第 20 次使用	10	178	84	同 上

1.3.4 讨论

(1)001×7H 型强酸树脂较 Na 型树脂的脱水时间短,效率也较高,但树脂重用时脱水时间延长,收率有所下降,主要是 H 型树脂再生烘干时易变坏,树脂颜色变成深褐色,有污染现象。

(2)Na 型强酸树脂的脱水反应时间较 H 型长,收率也较 H 型稍低,但树脂的热稳定性高,连续再生重用树脂色泽略为变暗,脱水性能稳定,树脂在干燥烯丙醇的过程中溶胀程度远较 H 型为小,Na 型树脂重用 20 次,性能基本不变。

(3)在脱水柱中存在着树脂吸水与烯丙醇吸水的平衡,反应后期,树脂吸水已达饱和,树脂吸水越来越困难,这一平衡更为突出,要使反应接近完成,必须降低烯丙醇中含水量,即要提高树脂的吸水能力,为此,采用在反应后期换柱的方法,把树脂吸水能力高的用于脂化反应的后期,使脂化反应趋于完成。由于脱水柱是新的,能将烯丙醇中少量的水吸掉,但吸水的绝对量是不多的,所以这根脱水柱还可以在下一次酯化时放在反应前期使用。实验证明,这一脱水柱仍能使反应液的酸值降至 6ml,然后再换上新的脱水柱(刚烘干的),如此循环使用,数据重复性很好。

1.3.5 生产试验

树脂间接脱水法在东闸化工厂用 500L 反应釜试生产,生产近 70 釜,生产质量与得率基本与小试吻合。投料配比及得率情况如下表:

编号	衣康酸 (kg)	烯丙醇 (kg)	70% H_2SO_4 (l)	吸水剂 001×7 钠型(kg)		反应时 间(h)	得 率	
				I 柱	II 柱		双酯(kg)	% (按衣康酸计)
18	175	235	2.5	170	170	15	222	78
19	175	235	2.5	170	170	15	244	85.6
20	175	235	2.5	170	170	15	247	86.7

2 结 论

(1)用间接树脂脱水法制备衣康酸烯丙酯小试及生产实践证明是可行的。与树脂直接脱水及用苯带水法相比具有污染小、得率高的优点。

(2)用 001×7 钠型树脂化氢型树脂脱水膨胀率小,破损率低,长期使用不变质,不影响酯的收得率。

参考文献

- 唐树和. 衣康酸烯丙酯的测试. 盐城师专学报. 1997, 17(1)
- 范增萍, 徐荣南, 严俊, 夏炎. 几种双烯丙酯交联剂的交联性能的研究. 离子交换与吸附. 1990, 6(1): 9