

文章编号:1671-6833(2013)02-0004-03

# 羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯 (HHPDA) 的合成及性能研究

石晓华, 刘娜, 熊冕, 李存, 杨凯旋

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**以对甲苯磺酸为催化剂, 甲苯为带水剂, 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基(TMHPA)为阻聚剂, 采用酸酐直接酯化法合成羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯(HHPDA)。研究了酸酐比、催化剂和阻聚剂的用量等因素对酯化反应的影响。所得产物颜色较浅, 收率达到 94.7%。对产物的曝光级数、附着力、测蚀、耐焊锡性、耐化学性、铅笔硬度、印刷性、光泽和颜色等性能进行了分析研究, 用傅里叶红外光谱(IR)进行了表征, 结果发现羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯(HHPDA)应用于阻焊油墨时, 在性能方面等同于或优越于双季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)。

**关键词:**羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯; 酯化; 合成; 性能

**中图分类号:** TQ225.24

**文献标志码:** A

**doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2013.02.002

## 0 引言

随着科学技术的迅速发展和环境保护法规对溶剂的严格限制, 多元醇丙烯酸酯的应用越来越受到人们的重视。羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯(HHPDA)含有酯基、饱和叔碳原子结构, 其稳定性好, 还有较强的耐压, 耐磨, 抗折柔韧性能。羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯作为重要的多功能单体和稀释剂, 具有双键含量高、固化速度快、固化膜性能优良等优点, 广泛用于光固化油墨、涂料等领域。目前国内关于羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯的合成和应用研究很少, 仅有部分专利报道。

笔者采用直接酯化法, 在催化剂和阻聚剂的

作用下, 由羟基特戊酸新戊二醇单酯和丙烯酸直接发生反应合成羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯, 考察了各个因素对酯化反应的影响, 获得了最佳工艺条件, 最后对其应用性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

丙烯酸(AA), 化学纯; 羟基特戊酸新戊二醇单酯(HPHP), 工业级; 对甲苯磺酸, 化学纯; 对羟基苯甲醚, 化学纯; 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶氮氧自由基阻聚剂(TMHP), 工业级;

### 1.2 实验原理

羟基特戊酸新戊二醇单酯与丙烯酸的反应是一个可逆酯化反应, 反应如图 1 所示。

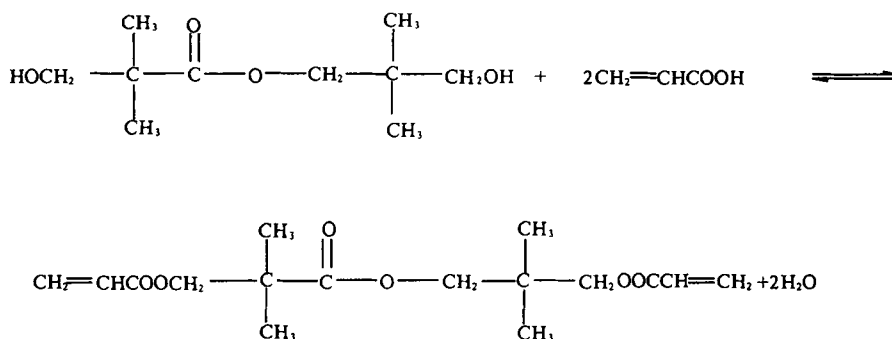


图 1 羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯的合成反应

Fig. 1 Route for synthesis of HHPDA

收稿日期:2012-12-06; 修回日期:2013-02-17

作者简介:石晓华(1978-),女,郑州大学副教授,博士,主要研究方向为精细有机合成, E-mail:shixiaohua@zzu.edu.cn.

1.3 实验方法

在装有搅拌器、温度计、分水器的 250 mL 三口瓶中加入一定量的丙烯酸,羟基特戊酸新戊二醇单酯<sup>[1-3]</sup>和甲苯后搅拌使其溶解,然后加入一定比例的阻聚剂和催化剂,搅拌升温至回流,反应至无水分产生,停止反应。

冷却上述溶液,用有机碱中和未反应完的过量丙烯酸至 pH 为 7~9,采用离心分离取上清液,然后在 40~50℃下减压蒸馏,得淡黄色黏稠状液体。

2 结果与讨论

2.1 阻聚剂<sup>[4-5]</sup>的选择

选择阻聚剂要求用量少、效率高、无毒、污染小、容易与单体分离、价格低等。比较不同阻聚剂在不同用量下的阻聚效果,固定反应条件:HPHP 18.0 g,AA 14.5 mL,对甲苯磺酸 2.5 g,甲苯 60 mL,反应温度为回流温度,分别选用对苯二酚、对羟基苯甲醚、TMHPO 或复合作阻聚剂,改变阻聚剂及其用量进行反应。不同阻聚剂的阻聚效果如表 1 所示。由表 1 可知,对羟基苯甲醚与 TMHPO 的复配效果较好,用量为反应物总量的 0.6%。

2.2 催化剂用量的影响

酯化反应的催化剂可以选用浓硫酸和对甲苯磺酸,硫酸由于其高催化活性而一直被使用,但反应体系不如对甲苯磺酸稳定,且产物颜色较深,较为浑浊;对甲苯磺酸酯化产物颜色相对较浅,也较为透明。选择反应条件:HPHP 18.0 g,AA 14.5 mL,对羟基苯甲醚 0.1 g + TMHPO 0.1 g,甲苯 60 mL,本实验中选用对甲苯磺酸为催化剂,对甲苯磺酸的用量对收率的影响如图 2 所示。

表 1 不同阻聚剂的阻聚效果

Tab.1 The effect of inhibitor of the different inhibitor

阻聚剂	对苯二酚	对羟基苯甲醚	对羟基苯甲醚 + TMHPO	阻聚剂用量/g	对苯二酚 + TMHPO	对羟基苯甲醚 + TMHPO
0.2	+++	+++	+++	0.1+0.1	++	+
0.4	++	+	++	0.2+0.1	+	+
0.6	++	+	+	0.1+0.2	+	+
0.8	+	+	+	0.3+0.1	+	+
1.0	+	+	+	0.1+0.3	++	+

注: + 为黏附物极少; ++ 为少许黏附物; +++ 为较多黏附物。

由图 2 知,随着催化剂用量增加至 7.0% 时,产物收率增加很快,当催化剂继续增加收率变化趋于平缓,因此催化剂用量应为反应物总量的 7.0%。

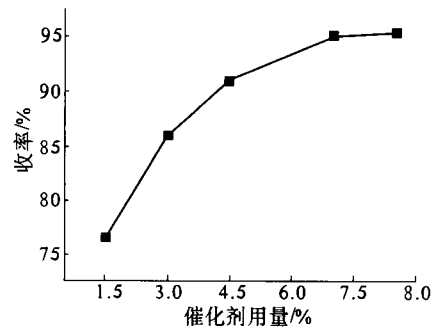


图 2 催化剂用量对收率的影响

Fig.2 The effect of yield of 4-Methylbenzenesulfonic acid

2.3 酸醇摩尔比对收率的影响

选择适当的酸醇摩尔比,不仅能够提高目标反应物的转化率,而且能够减少副反应,提高反应的选择性。固定反应条件:HPHP 18.0 g,对甲苯磺酸 2.5 g,甲苯 60 mL,对羟基苯甲醚 0.1 g + TMHPO 0.1 g,改变 HPHP/AA 的摩尔比进行酯化反应,结果如图 3 所示。由图可知,随着酸醇摩尔比的增加,产率提高,但是在酸醇摩尔比超过 2.4:1 以后,酯化率增加的幅度变缓。

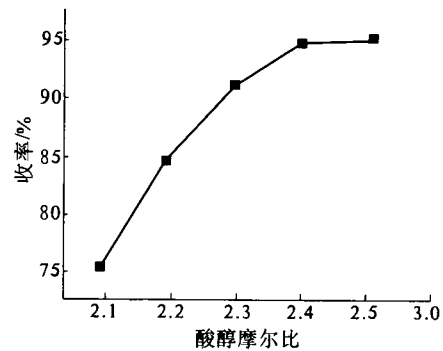


图 3 酸醇摩尔比对收率的影响

Fig.3 The effect of yield of molar ratio of acrylic acid and HPHP

2.4 甲苯用量的影响

溶剂甲苯用量的多少决定反应物的浓度,而反应物浓度对产率和体系的阻聚效果影响很大。固定反应条件:HPHP 18.0 g,AA 14.5 mL,对甲苯磺酸 2.5 g,对羟基苯甲醚 0.1 g + TMHPO 0.1 g,改变甲苯用量观察酯化反应,反应物浓度对收率的影响如图 4 所示。

由图 4 可知,甲苯用量少,反应物浓度高,黏度大,易发生聚合,产率低;甲苯用量过大,反应物浓度减小,影响催化剂的效果,反应物体积浓度为 60% 左右时,收率最高。

2.5 后处理的选择

多元醇丙烯酸酯类的后处理大都采用传统的

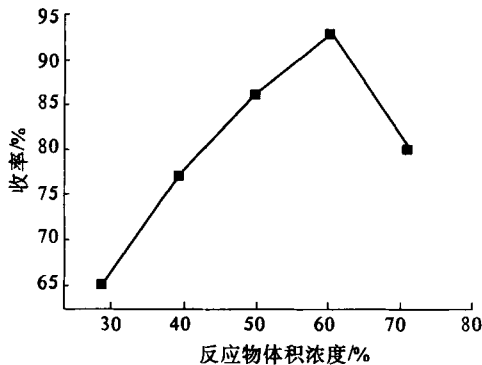


图 4 甲苯用量对收率的影响

Fig. 4 The effect of yield of amounts of toluene

水洗法或专利<sup>[6]</sup>报道的用离子交换树脂吸附,这两种方法会产生大量的废水,增加工业生产成本.笔者采用有机碱中和的方法,离心机离心除去少量的杂质得上清液,不用水洗,降低成本,同时对环境不会造成污染.

2.6 产物的表征

将合成的羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯 (HPHPDA) 进行红外光谱分析,如图 5 所示.

图 5 中 3 445  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{—OH}$  的伸缩振动峰, 1 731  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C=O}$  的伸缩振动峰, 1 631  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C=C}$  的伸缩振动峰, 1 061  $\text{cm}^{-1}$ 、1 189  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C—O—C}$  的伸缩振动峰, 810  $\text{cm}^{-1}$ 、986  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C—H}$  的面外弯曲变形振动峰, 1 269  $\text{cm}^{-1}$ 、1 406  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{=C—H}$  面内弯曲变形振动峰, 2 972  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{—CH}_2$  的伸缩振动峰. 由此可知,合成的产物具

有端烯  $\text{C—H}$  弯曲变形振动峰 (810  $\text{cm}^{-1}$ ), 酯羰基特征吸收峰 (1 731  $\text{cm}^{-1}$ ) 和酯类化合物  $\text{C—O—C}$  对称反对称伸缩振动吸收峰 (1 189  $\text{cm}^{-1}$ ), 证明合成的化合物属于丙烯酸酯类化合物.

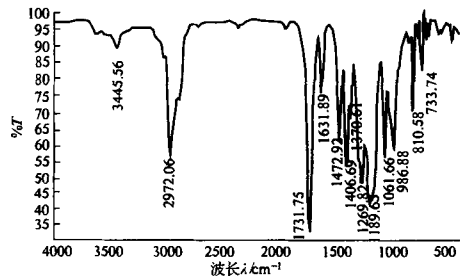


图 5 羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯的红外光谱图

Fig. 5 The Infrared spectra of HPHPDA

3 性能研究

对于羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯 (HPHPDA) 在阻焊油墨上的应用性能与多元醇丙烯酸酯<sup>[7-8]</sup>中的双季戊四醇六丙烯酸酯<sup>[9]</sup> (DPHA) 进行对比,分别对其曝光量、附着力、测蚀、耐焊锡性、耐化学性、铅笔硬度、印刷性、光泽和颜色等性能进行分析研究,分析结果如表 2 所示.

由表 2 可知,羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯 (HPHPDA)<sup>[10]</sup> 应用于阻焊油墨时,在附着力,耐焊锡性,耐化学性,铅笔硬度,印刷性,光泽和颜色等性能方面效果良好.

表 2 性能分析

Tab. 2 Performance analysis

性能	测试条件	测试结果 HPHPDA/ DPHA
曝光级数	曝光量:350 mJ/cm <sup>2</sup>	12/11.5
附着力	目视观察	一级/一级
铅笔硬度	JIS K5400	6H/5H
印刷性,光泽和颜色	目视观察	比对色卡无差异/稍有差异
耐焊锡性	288 ℃、10 s、4 次	3M 胶带拉扯,无油墨脱落/少许脱落
测蚀	格式片:Stouffer21 价格数片	大于 1 格,少于 1.5 格/1 格
耐化学性	10% NaOH, 10% HCl, 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 室温浸泡 30 min	3M 胶带拉扯,无油墨脱落/脱落较多

4 结论

羟基特戊酸新戊二醇单酯与丙烯酸经酯化反应合成羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯,考察了催化剂、阻聚剂、酸醇摩尔比、溶剂用量等因素对酯化反应的影响,最佳工艺条件是:对甲苯磺酸 7.0%,阻聚剂对羟基苯甲醚 0.1 g + TMHPO 0.1 g,酸醇摩尔比为 2.4:1,甲苯 60 mL,羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯收率为 94.7%.

羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯应用于阻焊油墨时,在附着力,耐焊锡性,耐化学性,铅笔硬

度,印刷性,光泽和颜色等性能方面优越于双季戊四醇六丙烯酸酯.

参考文献:

[1] 杨华. 羟基特戊酸新戊二醇单酯市场前景广阔[J]. 中国化工,1997(4):45-47.

[2] 张东升,陈乐培. 羟基特戊酸新戊二醇单酯的合成及应用研究新进展[J]. 精细与专用化学品,1998(8):1-2.

[3] 罗志强,刘健. 羟基特戊酸新戊二醇单酯合成研究[J]. 化工时刊,2001(3):31-33.

(下转第 10 页)

- [9] 原思国,曾汉民. 新型有机功能纤维的制备、结构及其性能研究[J]. 高科技纤维与应用, 2002, 27(2): 37.
- [10] 代立波,张含智,白玲玲,等. FFA 离子交换纤维吸附 Cr(VI)性能研究[C]. 中国化学会第 15 届反应性高分子学术讨论会, 124 - 125.

## Adsorption Properties of Anion Exchange Fiber for Chromic Acid Waste Gases

YUAN Si-guo<sup>1</sup>, LV Xing-xin<sup>1</sup>, AN Wei-wei<sup>1</sup>, ZHOU Cong-zhang<sup>2</sup>, ZHAO Lin-xiu<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Guangdong Purun Environment Technology Co. Ltd., Jiangmen 529000, China)

**Abstract:** In order to restrain the chromic acid waste gases diffuse from electroplating bathes, the adsorption properties of anion exchange fiber and adsorbent cotton were investigated in this paper. The results show that the anion exchange fiber can take up 1.26 mg chromic acid mist in 150 h. The concentration of chromic acid in the end gas is lower than 0.005 mg/m<sup>3</sup>, which is far below the national standard 0.05 mg/m<sup>3</sup> for chromic acid mist emissions. The adsorbent cotton was broken through after continuous used 55 h. The concentration of chromic acid mist in the end gas was up to 0.069 mg/m<sup>3</sup>. So the anion exchange fiber has a good application prospect for chromic acid mist treatment in electroplating industry.

**Key words:** chromic acid mist; anion exchange fiber; adsorption

(上接第 6 页)

- [4] 王养臣. 丙烯酸及其酯类用复合阻聚剂阻聚效果探讨[J]. 丙烯酸化工, 1999(2): 24 - 28.
- [5] SHIMIZU, TAKATSUKI. J A, SUITA J A, et al. Method for inhibiting the polymerization of acrylic acid or its esters [P]. US 4 021 310, 1977 - 5 - 3.
- [6] 李东林, 诸葛玉香, 邹璟瑜. 羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯制备方法 [P]. CN 101723831A: 1 - 4, 2010.
- [7] Kolwzan B, Gryglewicz S. Synthesis and biodegradability of some adipic and sebacic esters[J]. J. Synth. Lubr., 2006, 20(2): 99 - 107.
- [8] 李安梅. 多元醇丙烯酸酯的制备和紫外光固化反应的研究[D]. 东南大学化学化工系, 2006.
- [9] 贺楚华, 王榆元, 谢成, 等. 低色度双季戊四醇六丙烯酸酯的合成[J]. 精细与专用化学品, 2010, 18(11): 19 - 21.
- [10] Auer Heinz; Kruger Siegfried; Scholl Stephan, Isolation of neopentyl glycol hydroxypivalate[P]. US 6 048 441 2011 - 4 - 11.

## Synthesis and Properties of 3-hydroxypivalic Acid Neopentylglycol Diacrylate (HHPDA)

SHI Xiao-hua, LIU Na, XIONG Mian, LI Cun, YANG Kai-xuan

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The 3-hydroxypivalic acid neopentylglycol diacrylate (HHPDA) was prepared by esterification based on 4-Methylbenzenesulfonic acid as catalyst, with toluene as solvent, TMHPHA as inhibitor and so on. The effects of molar ratio of acrylic acid and alcohol, catalyst content, inhibitor kinds and content, reactant concentration were discussed. The product was lighter in color with 94.7% yield. And the structure was characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (IR). Then the properties of product including exposure series, adhesion, corrosion testing, solder ability, resistance, chemical resistance, pencil hardness, printing, gloss, color and other properties were analyzed. The results showed that 3-hydroxypivalic acid neopentylglycol diacrylate (HHPDA) can be used for solder resist ink and the performance is equivalent, or superior to DPHA.

**Key words:** 3-hydroxypivalic acid neopentylglycol diacrylate; esterification; synthesis; property