

全氟辛酸甲基丙烯酸酰氧基乙酯单体的制备

高锦章* 王雪梅 魏云霞 杨武 郭昊 张文皓

(西北师范大学化学化工学院 兰州 730070)

摘 要 以价廉易得的全氟辛酸为起始原料合成了一种全氟辛酸甲基丙烯酸酰氧基乙酯单体, 通过正交实验探讨了影响各步反应的主要因素, 确定了酰氯化的最佳反应条件: 全氟辛酸与亚硫酸氯的摩尔比为 1:2 催化剂用量为 3.2% (相对于全氟辛酸的质量分数), 反应温度 70~75℃, 反应时间 2 h 平均收率为 97.1%; 酯化的最佳反应条件: 甲基丙烯酸-β-羟乙酯与全氟辛酰氯的摩尔比为 1:1 全氟辛酰氯滴加时间为 2 h 反应温度 60~62℃, 反应时间 11 h 平均收率为 75.2%。同时用元素分析和红外光谱测试技术对 2 种产物进行了表征。

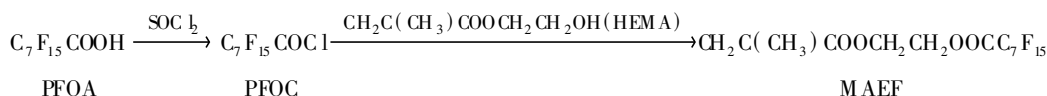
关键词 全氟辛酸, 正交实验, 酰氯化, 酯化

中图分类号: O634 O632.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)08-0924-03

氟是电负性最大的元素, 其原子共价半径 (0.064 nm) 仅比氢原子稍大, C—F 键非常稳定, 键能为 485 kJ/mol 且氟原子在碳骨架外层的排列十分紧密, 可以对主链以及内部分子形成“屏蔽保护”, 保证了碳-碳键的稳定性, 因此碳氟化合物表现卓越的化学稳定性、耐腐蚀性和抗氧化性等性能。尤其是含氟丙烯酸酯聚合物不仅保持了聚丙烯酸酯原良好的成模性和物理机械性能, 还具备有机氟类良好的耐候性、自洁性、低摩擦性和耐水耐油性^[1,2], 被广泛用于建筑涂装、织物整理、交通运输、防腐包装和电子通讯等领域。而含氟丙烯酸酯单体是此类含氟聚合物中最主要的单体。含氟丙烯酸酯单体的通式为 $R^1(CH_2)_mOC(O)CR^1=CH_2$ (其中 R^1 为 H、Me、CF₃、X; $m \geq 1$), 根据组成不同可分为 4 类: (1) (甲基)丙烯酸全氟烷基酯; (2) (甲基)丙烯酸含杂原子全氟烷基酯; (3) (甲基)丙烯酸全氟酰胺酯; (4) (甲基)丙烯酸全氟磺酰胺酯^[3]。目前, 世界上生产此类单体的公司不多^[4~9], 我国尚未实现产业化。因而, 此类单体价格很高, 是氟化丙烯酸酯涂料开发中的最大障碍。本文以易得的全氟辛酸为原料, 经 2 步反应成功合成了第 1 类含氟甲基丙烯酸酯单体中的一种, 通过正交实验考察了各因素对合成产率的影响, 确定了最佳反应条件, 提供了一种行之有效的含全氟基团甲基丙烯酸酯单体的制备方法。合成路线为:



全氟辛酸 (PFOA)、亚硫酸氯 (SOCl₂)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、甲基丙烯酸-β-羟乙酯 (HEMA, 使用前减压蒸馏除去阻聚剂)、无水乙醚均为分析纯试剂。

Digilab 公司 FTS3000 型 FTIR 红外光谱仪, KBr 压片; PE 公司 PE2400 型 CHN 元素分析仪。

全氟辛酰氯 (PFOC) 的制备是在无水条件下, 在装有温度计、磁力搅拌器、回流冷凝管和碱液吸收装置的三口烧瓶中加入计量的全氟辛酸和过量的 SOCl₂ 以及少量的 DMF 作催化剂, 搅拌下加热反应一段时间, 待无气体产生时停止反应, 置于分液漏斗中静置分层, 下层白色透明具有强烈刺激性气味的液体为全氟辛酰氯 (PFOC), 将其减压蒸馏除去过量的 SOCl₂。

全氟辛酸甲基丙烯酸酰氧基乙酯 (MAEF) 的合成是在无水条件下, 将计量的 HEMA 加入装有温度计、磁力搅拌器、回流冷凝管和碱液吸收装置的三口烧瓶中, 搅拌, 于 20℃ 以下缓慢滴加计量的全氟辛酰氯。滴加完毕加热反应一段时间, 至无气体产生时停止加热。冷却至室温, 加入一定量乙醚和 5% 的 NaOH

2005-09-27 收稿, 2005-12-30 修回

教育部重点科技基金资助项目 (00250); 教育部优秀青年教师资助计划 (EYTP); 甘肃省自然科学基金资助项目 (3ZS041-A25 028); 和西北师范大学科技创新工程 (KJXCXG-01)

通讯联系人: 高锦章, 男, 1939 年生, 教授, 博士生导师; E-mail: jzgao@nwnu.edu.cn 研究方向: 分析化学、配位化学

溶液, 有机层用蒸馏水洗涤 1 次后减压蒸去过量溶剂, 得最终产物。

结果与讨论

在酰氯化反应中, 以全氟辛酰氯 (PFOC) 的产率为指标, 进行了全氟辛酸与亚硫酰氯的摩尔比、催化剂量、反应温度和反应时间 4 因素 3 水平的 $L_9(3^4)$ 正交实验^[7]。实验结果见表 1。

表 1 酰氯化反应正交实验方案及结果计算

Table 1 Orthogonal design of experiment and the acylchloridization results													
Samples	$n(\text{PFOA})$	$n(\text{SOCl}_2)$	Dosage of catalyst /%	$t / ^\circ\text{C}$	Time / h	Yield / %	Samples	$n(\text{PFOA})$	$n(\text{SOCl}_2)$	Dosage of catalyst /%	$t / ^\circ\text{C}$	Time / h	Yield / %
1	1:1.5		2.8	75	1.5	91.1	8	1:2.5		3.2	85	1.5	96.9
2	1:1.5		3.2	80	1.8	92.4	9	1:2.5		3.6	75	1.8	96.1
3	1:1.5		3.6	85	2.0	91.5	Average I_1	91.7		93.9	94.9	94.6	
4	1:2.0		2.8	85	1.8	94.2	Average I_2	95.9		95.6	94.8	94.2	
5	1:2.0		3.2	75	2.0	97.6	Average I_3	96.4		94.5	94.2	95.1	
6	1:2.0		3.6	80	1.5	95.8	Range	4.7		1.7	0.7	0.9	
7	1:2.5		2.8	80	2.0	96.3							

Amount of catalyst was relative to the mass percent of PFOA

根据表 1 中极差的大小得到各因素对酰氯化反应影响顺序为: 酸与亚硫酰氯摩尔比 > 催化剂量 > 反应时间 > 反应温度, 其中全氟辛酸与亚硫酰氯摩尔比和催化剂量极差分别为 4.7 和 1.7 远远大于反应时间和反应温度的极差, 故为主要影响因素, 反应时间和反应温度为次要影响因素。确定合成全氟辛酰氯 (PFOC) 的最佳反应条件为: 全氟辛酸与亚硫酰氯的摩尔比 1:2 催化剂量 3.2% (相对于全氟辛酸的质量分数), 反应温度 70 ~ 75 $^\circ\text{C}$, 反应时间 2 h, 平均收率为 97.1%。

以全氟辛酸甲基丙烯酰氧基乙酯 (MAEF) 的产率为指标, 以 HEMA 与全氟辛酰氯的摩尔比、全氟辛酰氯滴加时间、反应温度和反应时间 4 因素 3 水平的 $L_9(3^4)$ 正交实验。实验结果见表 2。

根据表 2 中极差的大小得到各因素对酯化反应影响顺序为: HEMA 与全氟辛酰氯摩尔比 > 全氟辛酰氯滴加时间 > 反应时间 > 反应温度, 其中 HEMA 与全氟辛酰

表 2 酯化反应正交实验方案及结果计算

Table 2 Orthogonal design of experiment and the esterification results						
Samples	$n(\text{HEMA})$	$n(\text{PFOC})$	Droptwise time of acylchloride /h	$t/^{\circ}\text{C}$	Time /h	Yield %
1	1:0.8		1.5	62	9	71.5
2	1:0.8		2.0	66	10	72.6
3	1:0.8		2.5	70	11	72.4
4	1:1.0		1.5	70	10	73.3
5	1:1.0		2.0	62	11	75.1
6	1:1.0		2.5	66	9	73.7
7	1:1.2		1.5	66	11	74.2
8	1:1.2		2.0	70	9	74.8
9	1:1.2		2.5	62	10	73.9
Average I_1	72.2		73.0	73.5	73.3	
Average I_2	74.0		74.2	73.3	73.2	
Average I_3	74.3		73.3	73.4	73.9	
Range	2.1		1.2	0.2	0.7	

氯摩尔比和全氟辛酰氯滴加时间的极差分别为 2.1 和 1.2 大于反应时间和反应温度的极差, 故为主要影响因素, 反应时间和反应温度为次要影响因素。确定了合成全氟辛酸甲基丙烯酰氧基乙酯 (MAEF) 的最佳反应条件为: HEMA 与全氟辛酰氯的摩尔比 1:1, 全氟辛酰氯滴加时间 2 h, 反应温度 60 ~ 62 $^\circ\text{C}$, 反应时间 11 h, 平均收率为 75.2%。

按以上最佳反应条件进行 5 次酰氯化 and 酯化实验, 收率如表 3。表中可见, 实验的重复性较好, 酰氯化 and 酯化反应的平均收率分别为 97.1% 和 75.2%, 总收率达到 73%。

表 3 稳定性实验结果

Table 3 Stability test results					
Samples	Yield of acylchloridization /%	Yield of esterification /%	Samples	Yield of acylchloridization /%	Yield of esterification /%
1	97.6	75.8	4	96.7	74.6
2	97.3	75.2	5	97.1	74.9
3	96.8	75.3			

全氟辛酰氯 (PFOC) 的 C 元素分析 (计算值) 为 19.37% (19.42%); 单体 MAEF 元素分析 (计算值) %: C 31.88 (31.94), H 1.69 (1.71)。

全氟辛酰氯 (PFOC) 的 FTIR 谱图 (图 1 曲线 b), 其中 $1\,802\text{ cm}^{-1}$ 为酰氯 C=O 的吸收峰; $1\,250$ 、 $1\,215$ 和 $1\,149\text{ cm}^{-1}$ 处的多重峰为 C—F 的伸缩振动。表明产物为全氟辛酰氯。

全氟辛酸甲基丙烯酰氧基乙酯 (MAEF) 的 FTIR 谱图 (图 1 曲线 a), 图中 $3\,104\text{ cm}^{-1}$ 弱吸收峰为 $\text{CH}_2=\text{C}$ 中 C—H 键的伸缩振动; $1\,786\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰可归属为 $\text{CF}_2-\text{COO}-\text{CH}$ 结构中的 C=O 的伸缩振动; $1\,729\text{ cm}^{-1}$ 的峰归属为 $\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2$ 结构中 C=O 的伸缩振动; $1\,634\text{ cm}^{-1}$ 处的弱吸收峰为 C=C 的伸缩振动; $1\,240$ 、 $1\,210$ 和 $1\,150\text{ cm}^{-1}$ 处的多重峰为 C—F 的伸缩振动。表明该产物为全氟辛酸甲基丙烯酰氧基乙酯。

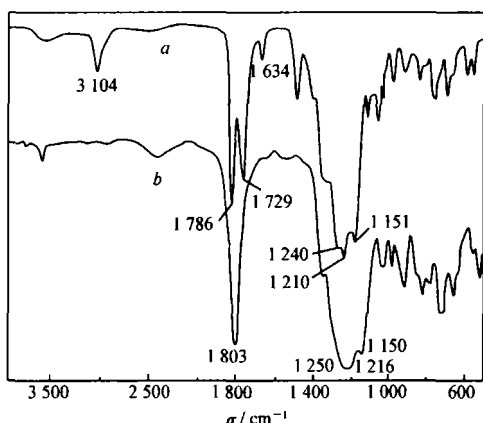


图 1 全氟辛酰氯 (b) 和 MAEF (a) 的红外光谱图

Fig 1 FTIR spectra of (b) perfluorooctanoic chloride and (a) monomer MAEF

参 考 文 献

- 1 YANG Ting Ting (杨婷婷), WANG ShiMin (王世敏), XU ZuShun (徐祖顺), *et al Polym Bull* (高分子通报) [J], 2003 6 (12): 13
- 2 Yamauchi M, Hirono J, Kodama S. *Surf Coat Int* [J], 1996 79 (7): 312
- 3 CHENG ShiYuan (程时远), CHEN YanJun (陈艳军). *Polym Mater Sci Eng* (高分子材料科学与工程) [J], 2003 19 (3): 49
- 4 ZHU Dong (朱东). *Coat Tech* (涂料技术) [J], 2001 3 (1): 32
- 5 Marie Jose Lina. US 5 144 056 [P], 1992
- 6 WANG YongQi (王永琦), CAI YuBo (蔡玉波), YU XiuZhi (于秀芝). CN 1 145 386A [P], 1999
- 7 GAO YunYan (高允彦). *Design Method of Orthogonal and Regression Tests* (正交及回归试验设计方法) [M]. Beijing (北京): Metallurgy Industry Press (冶金工业出版社), 1998

Preparation of Methylacryloxyethyl Perfluorooctanoate Monomer

GAO JinZhang*, WANG XueMei, WEI YunXia, YANG Wu, GUO Hao, ZHANG WenHao
(College of Chemistry and Chemical Engineering Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract A novel methylacryloxyethyl perfluorooctanoate (MAEF) monomer was prepared via a two-step reaction with perfluorooctanoic acid as a starting material. The main influencing factors in each reaction were studied with an orthogonal design of experiment, and the optimal reaction conditions of acylchloridization were $n(\text{PFOA}) : n(\text{SOCl}_2)$ being 1:2, the dosage of catalyst 3.2% (relative to mass percent of PFOA), reaction temperature $70 \sim 75\text{ }^\circ\text{C}$, reaction time 2 h. The average yield was 97.1%. For the esterification, the optimal reaction conditions were that $n(\text{HEMA}) : n(\text{PFOC})$ was 1:1, PFOC addition time 2 h, reaction temperature $60 \sim 62\text{ }^\circ\text{C}$, reaction time 11 h, and the average yield was 75.2%. The products were characterized by elemental analysis and FTIR.

Keywords perfluorooctanoic acid, orthogonal test, acylchloridization, esterification