

缩水甘油醚基烯丙基聚氧乙烯醚的合成

边振浩,王海峰,管永华,李娇,徐锦锦,陈颖

(南通大学 纺织服装学院,江苏 南通 226019)

摘要:缩水甘油醚基烯丙基聚氧乙烯醚是制备有机硅柔软剂的重要中间体,常用酸、碱催化法生成的副产物较多,产率较低。文中采用NaH催化法,以烯丙基聚氧乙烯醚400和环氧氯丙烷为原料,在NaH催化作用下,通过开环反应生成烯丙基聚氧乙烯氯醇醚中间体,在NaOH作用下发生闭环反应生成缩水甘油醚基烯丙基聚氧乙烯醚,研究了反应条件对产物封端率的影响,优化了合成工艺,测定了合成产物的封端率,并对合成产物进行了红外光谱分析。结果表明,NaH催化法合成产物的红外光谱含有C=C双键和环氧基,确定了合成产物结构为缩水甘油醚基烯丙基聚氧乙烯醚;合成优化工艺为 $n(\text{烯丙基聚醚}):n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{NaOH})=1.00:1.75:1.50$,开环温度为70℃,闭环温度为35℃,开环时间1.5h,闭环时间2.0h,NaH催化剂用量为4.0%(以反应物总质量计),最终产物封端率为95.18%。

关键词:缩水甘油醚基烯丙基聚氧乙烯醚;NaH催化法;合成;结构表征;封端率

中图分类号:TS 190.2

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2019)06-0050-03

Synthesis of Glycidyl Ether Allyl Polyoxyethylene Ether

Bian Zhenhao, Wang Haifeng, Guan Yonghua, Li Jiao, Xu Jinjin, Chen Ying

(Textile and Apparel Institute, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226019, China)

Abstract: Glycidyl ether allyl polyoxyethylene ether is an important intermediate for the preparation of silicone softener, which commonly uses acid and alkali catalytic methods for production but more by-products and lower yields often resulted. In this paper NaH catalytic method was used, allyl polyoxyethylene ether 400 and epichlorohydrin were used as raw materials to form allyl polyoxyethylene chlorohydrin ether intermediate by ring opening reaction under NaH as catalysis. The ring closure reaction occurs under the action of NaOH to form glycidyl ether allylate polyoxyethylene ether, the effect of reaction conditions on product end-capping rate of products was studied, the synthesis process was optimized, and the end-capping rate of the synthesized product was determined, and the FT-IR analysis of the synthesized product was carried out. The results show that the infrared spectrum of the product synthesized by NaH catalysis contains C=C double bond and epoxy group, the structure of the synthesized product was determined to be glycidyl ether allyl polyoxyethylene ether; The optimized process was: $n(\text{allyl polyether}):n(\text{epichlorohydrin}):n(\text{NaOH})=1.00:1.75:1.50$. The open-loop temperature is 70℃, the closed-loop temperature is 35℃, the ring-opening time is 1.5 h, the ring closure time is 2.0 h, the amount of NaH catalyst is 4%(based on the total mass of the reactants), and the final product end-capping rate is 95.18%.

Key words: Glycidyl Ether Allyl Polyoxyethylene Ether; Nah Catalytic Method; Synthesis; Structure Characterization; End-Capping Rate

缩水甘油醚基烯丙基聚氧乙烯醚是指大分子链两端分别含有烯丙基和环氧基的聚醚类有机化合物,是制备有机硅柔软剂的重要中间体。一方面,Si—H键和C=C

双键通过硅氢加成反应在Si—O链段上引入聚醚链段,赋予产物亲水性^[1];另一方面,环氧基和氨基通过开环聚合反应,在聚硅氧烷分子主链上引入仲氨基或叔胺基,使柔

软剂更均匀地在织物表面铺展,降低了整理后织物的黄变^[2-3]。

缩水甘油醚基烯丙基聚氧乙烯醚的制备方法按照催化剂类型可以分为:酸催化法、碱催化法和

基金项目:江苏省研究生创新项目(FZ201810);南通市科技项目(JC2018041);内蒙古重大专项(zdxx2018060)。

作者简介:边振浩(1993—),男,硕士研究生。主要从事生态染整新技术的研究。

通讯作者:王海峰(1979—),男,副教授,硕士生导师,硕士。E-mail:wang.hf@ntu.edu.cn。

相转移催化法。酸催化法^[4-5]是以三氟化硼等路易斯酸或强酸、固体酸为催化剂;碱催化法是醇醚和环氧氯丙烷直接在 NaOH 或 KOH 作用下,通过加成消去反应生成相应的缩水甘油醚^[6],这两种方法生成的副产物较多,产率较低。本试验采用 NaH 催化法^[7],在 NaH 的作用下,烯丙基聚氧乙烯醚和环氧氯丙烷通过开环反应生成烯丙基聚氧乙烯氯醇醚中间体,然后在 NaOH 作用下发生闭环反应生成缩水甘油醚基烯丙基聚氧乙烯醚。

1 试验部分

1.1 材料及仪器

试剂:烯丙基聚氧乙烯醚 400 (工业级,江苏四新界面剂科技有限公司),环氧氯丙烷(工业级,南通斯恩特纺织科技有限公司提供),氢化钠(分析纯,阿拉丁上海晶纯生化科技股份有限公司),氢氧化钠、丙酮、盐酸、酚酞(分析纯,西陇化工股份有限公司)。

仪器:RE52CS 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂),DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器、SAB-I-II 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司),DHG-9076A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),EL303 电子天平[梅特斯-托利多仪器(上海)有限公司],FTIR-7600 型傅立叶红外光谱仪(澳洲 Lambda 公司)。

1.2 缩水甘油醚基烯丙基聚氧乙烯醚的合成

将一定量的烯丙基聚氧乙烯醚和环氧氯丙烷加到带有温度计、冷凝管、搅拌器的四口烧瓶中,在搅拌条件下油浴升温至反应温度,待温度稳定后,分批次加入 4.0% 的催化剂 NaH (以反应物总质量计),反应一段时间后,减压脱除未反应的环氧氯丙烷。待体系温度降

至闭环反应温度后,向体系内滴加一定量的 NaOH 饱和溶液,滴加结束后继续反应一段时间后,减压抽滤、旋蒸除水得到最终产物。反应路线如图 1 所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 产物封端率

参照 GB/T 1677—1981《增塑剂环氧值的测定(盐酸-丙酮法)》测定缩水甘油醚基烯丙基聚氧乙烯醚的环氧值含量,表征产物封端率^[10-11]。

1.3.2 红外光谱

用 FTIR-7600 型傅立叶红外光谱仪测试,溴化钾涂膜法制样。

2 结果与讨论

2.1 合成产物的红外光谱图

参照 1.2 工艺,对合成的缩水甘油醚基烯丙基聚氧乙烯醚进行红外光谱表征,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,2 866 cm⁻¹ 处为亚甲基的吸收峰;1 645 cm⁻¹ 处为 C=C 双键的吸收峰,表明 C=C 双键未被破坏;1 080 cm⁻¹ 处为聚醚链段的吸收峰;852 cm⁻¹ 处为环氧基的吸收峰,证明了合成产物中引入了环氧基,反应顺利进行。

2.2 合成工艺的优化

2.2.1 开环温度

设定 $n(\text{烯丙基聚醚}):n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{NaOH})=1.00:1.50:1.50$,

催化剂用量为 4.0%,闭环温度 35℃,开环时间 1.5 h,闭环时间 2.0 h 的条件下,探讨开环温度对最终产物封端率的影响,结果见表 1。

由表 1 可知,当温度低于 70℃ 时,最终产物封端率随着温度的升高逐渐上升,当温度达到 80℃ 时,最终产物封端率明显下降,并且反应过程中析出的无机盐量较少,产物颜色较深,这可能是因为开环反应温度过高时,环氧氯丙烷开环,对加成不利,从而导致最终产物封端率较低。因此,选择开环温度为 70℃。

2.2.2 闭环温度

设定 $n(\text{烯丙基聚醚}):n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{NaOH})=1.00:1.50:1.50$,在催化剂用量为 4.0%,开环温度 70℃,开环时间 1.5 h,闭环时间 2.0 h 条件下,探讨闭环温度对最终产物封端率的影响,结果见表 2。

由表 2 可知,当温度低于 35℃ 时,最终产物的封端率随着温度的升高逐渐增加,当温度高于 35℃ 时,产物封端率急剧下降,这可能是因为碱性条件下,环氧基易发生开环聚合反应,温度越高反应越剧烈,最终产物的封端率明显降

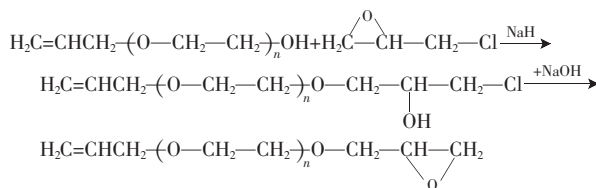


图 1 缩水甘油醚基烯丙基聚氧乙烯醚的合成路线

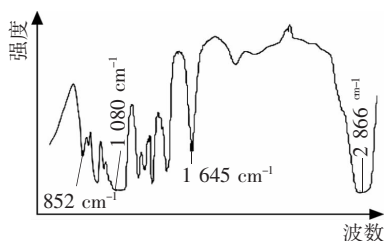


图 2 缩水甘油醚基烯丙基聚氧乙烯醚的红外光谱图

表 1 开环温度对产物封端率的影响

开环温度/℃	环氧值含量/%	产物外观
40	78.88	微黄、透明
50	85.52	微黄、透明
60	87.79	淡黄、透明
70	90.05	淡黄、透明
80	71.16	黄色、透明

表2 闭环温度对产物封端率的影响

温度/℃	环氧值含量/%	产物外观
25	81.30	淡黄色、透明
35	90.05	淡黄色、透明
45	60.36	黄色、略浑浊
55	53.56	深黄色、浑浊

低。因此,选择闭环温度为 35 ℃。

2.2.3 环氧氯丙烷用量

设定 $n(\text{烯丙基聚醚}):n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{NaOH})=1.00:x:1.50$,在催化剂用量 4.0‰,开环温度 70 ℃,闭环温度 35 ℃,开环时间 1.5 h,闭环时间 2.0 h 下,探讨环氧氯丙烷用量对最终产物封端率的影响,结果见表 3。

表3 环氧氯丙烷用量对产物封端率的影响

x	环氧值含量/%	产物备注
1.00	51.50	微黄、透明
1.25	81.72	淡黄、透明
1.50	90.14	淡黄、透明
1.75	95.21	淡黄、透明
2.00	95.33	淡黄、透明

由表 3 可知,最终产物的封端率随着环氧氯丙烷用量增加逐渐升高,这可能是因为增加环氧氯丙烷的用量促进反应正向进行,抑制了不需要的副反应发生,最终产物的封端率高,当 $n(\text{烯丙基聚醚}):n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{NaOH})=1.00:1.75:1.50$ 时,最终产物的封端率达到 95.21%。

2.2.4 NaOH 用量

设定 $n(\text{烯丙基聚醚}):n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{NaOH})=1.00:1.75:y$,在催化剂用量 4.0‰,开环温度 70 ℃,闭环温度 35 ℃,开环时间 1.5h,闭环时间 2.0 h 下,探讨 NaOH 用量对最终产物封端率的影响,结果见表 4。

由表 4 可知,最终产物封端率随着 NaOH 用量的增加逐渐升高,当 $n(\text{烯丙基聚醚}):n(\text{环氧氯丙烷}):$

表4 NaOH 用量对产物封端率的影响

y	环氧值含量/%	产物外观
1.00	66.62	淡黄、透明
1.25	81.39	淡黄、透明
1.50	95.51	淡黄、透明
1.75	91.31	淡黄、透明
2.00	87.01	偏黄、透明

$n(\text{NaOH})=1.00:1.75:1.50$ 时,进一步增加 NaOH 用量,最终产物的封端率降低。这可能是因为过量的碱会使环氧键发生开环聚合反应,反应中生成的水也易使环氧键水解开环,从而导致最终产物封端率下降。因此,选择 $n(\text{烯丙基聚醚}):n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{NaOH})=1.00:1.75:1.50$,此时最终产物封端率达 95.51%。

2.2.5 催化剂用量

设定 $n(\text{烯丙基聚醚}):n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{NaOH})=1.00:1.75:1.50$,开环温度 70 ℃,闭环温度 35 ℃,开环时间 1.5 h,闭环时间 2.0 h 的条件下,探讨催化剂用量对最终产物封端率的影响,结果见表 5。

表5 NaH 用量对产物封端率的影响

NaH用量/‰	环氧值含量/%	产物外观
0.5	80.18	淡黄、透明
1.0	85.26	淡黄、透明
1.5	88.13	淡黄、透明
2.0	90.06	淡黄、透明
3.0	93.75	淡黄、透明
4.0	95.18	淡黄、透明
6.0	95.63	淡黄、透明

由表 5 可知,当催化剂用量低于 4.0‰时,最终产物封端率随着催化剂用量的增加逐渐升高,当催化剂用量为 4.0‰时,最终产物的封端率达到峰值,继续提高催化剂用量,最终产物封端率基本不变。这可能是因为 NaH 是一种强碱,在反应体系内加入 NaH 能够加快开环反应的进行,适量的 NaH 用量有助于开环反应的快速进行。但

当催化剂用量过多,对最终产物封端率的提高作用不大,同时引起成本的增加。因此,选用催化剂用量为 4.0‰,最终产物封端率为 95.18%。

3 结论

3.1 红外光谱证明了合成产物中含有 C=C 双键和环氧基,确定了合成产物结构为缩水甘油醚基烯丙基聚氧乙烯醚。

3.2 缩水甘油醚基烯丙基聚氧乙烯醚的优化合成工艺为:NaH 催化剂用量为 4.0‰(以反应物总质量计), $n(\text{烯丙基聚醚}):n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{NaOH})=1.00:1.75:1.50$,开环温度为 70 ℃,闭环温度为 35 ℃,开环时间 1.5 h,闭环时间 2.0 h,在最优合成工艺条件下,最终产物封端率为 95.18%。

参考文献

- [1]胡生隆,冯武.环糊精侧基聚硅氧烷的合成及其应用研究[J].针织工业,2009(10):58-62.
- [2]朱艳红,钱程,周大鹏,等.嵌段型聚醚/氨基硅油的结构表征及应用性能[J].纺织学报,2011,32(4):71-74.
- [3]MICHAEL W S,QIAN C B. Fundamental aspects of aminoalkyl softeners by molecular modeling and experimental methods[J].Textile Research Journal,1999,69(12):935-943.
- [4]汤新华,樊福定.工业化制备烯丙基缩水甘油醚的方法:中国,20061016162 2.8[P].2007-07-08.
- [5]朱新宝,程振朔,李大钱.烯丙基缩水甘油醚的合成方法:中国,201310080 317.6[P].2013-06-12.
- [6]苏玲,张丽华.聚乙二醇/环氧氯丙烷多羟基聚醚的合成及表征[J].化学推进剂与高分子材料,2013,11(5):66-69.
- [7]王松伟,金一丰,郭晓峰,等.一种缩水甘油醚基封端烯丙醇聚氧乙烯醚的制备方法:中国,201010264329[P].2010-12-29.

收稿日期 2019年1月6日