

双烷基聚氧烷烯醚的合成

毛培坤 荣洁伟

(化工系)

摘 要

本文介绍了双烷基聚氧烷烯醚的合成方法。研究了十二醇聚氧乙烯醚的钠化和十二醇聚氧乙烯醚钠化物的醚化反应。讨论了钠化和醚化反应中的温度、时间、原料摩尔比和催化剂等影响因素。

主题词：双烷基聚氧烷烯醚；钠化；醚化

前 言

双烷基聚氧烷烯醚是近年来开发的新型功能性高分子聚醚。由于高分子聚醚端羟基被烷基封端，因此具有如下独特性能：

粘温性能好

倾点低，凝固点低

亲油性强，与各种油类和添加剂的配伍性好

在酸性或碱性介质中稳定，热稳定性好，可以耐长时间高温

有自乳化性能，易配成透明乳液。

由于双烷基聚醚的这些特性，使其在合成润滑油、纺织印染、日用化工、化纤油剂等工业领域得到了开发应用。在涤纶长丝油剂配方中，双烷基聚醚是高速纺涤纶长丝油剂的主要成分之一。作者将双烷基聚醚配入 WT-101 普通纺涤纶长丝油剂中，经工厂纺丝试验证实，双烷基聚醚使油剂的性能得到明显改善，提高了涤纶牵伸丝的强力和伸长率，降低了牵伸丝支的不匀率、伸不匀率和沸水收缩率，其主要质量指标接近或超过日本进口的 F-241 涤纶长丝油剂。本课题于 1988 年 1 月在苏州通过了省级鉴定。

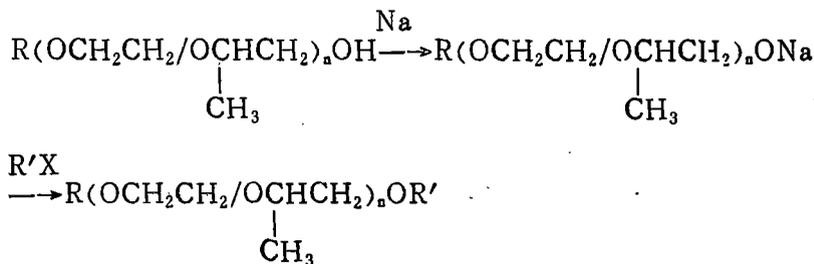
关于双烷基聚醚的合成方法，国外已公布了许多专利文献，比较实用的有下列两种方法。

1. Williamson法^[1,2]

单烷基聚氧烷烯醚与金属钠作用，使其端羟基上的氢被取代后再与卤代烷作用，得到双烷基聚醚。

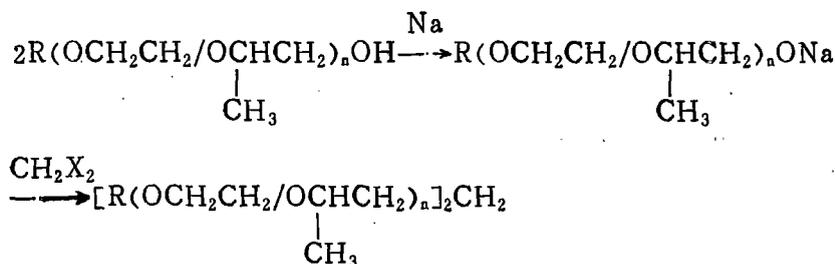
本文 1987 年 12 月 7 日收到。

参加本试验的还有熊志云同志。



2. 对称双烷基聚醚合成法^[3]

单烷基聚醚经金属钠作用成“醇钠”后，直接与二卤代甲烷反应，生成对称双烷基聚醚。

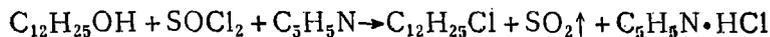


作者根据本实验室设备条件，参考了第一条合成路线，合成了双十二烷基聚氧乙烯醚。主要步骤是 氯化制备卤代烷 乙氧基化制备脂肪醇聚氧乙烯醚 钠化制备脂肪醇聚氧乙烯醚钠化物 醚化制备双烷基聚氧乙烯醚 精制提取双烷基聚氧乙烯醚纯品。

本文讨论了钠化反应中脂肪醇聚氧乙烯醚与金属钠的摩尔比，醚化反应中温度、原料摩尔比、催化剂用量和反应时间等影响因素。

1 实验部分

1.1 氯代十二烷烃的制备



1.1.1 原料

十二醇：工业级，无锡轻工业学院日化厂。气相色谱分析结果： C_{12} 84.7%， C_{10} 12.2%， C_8 3.1%，羟价 304.1，平均分子量184.5。

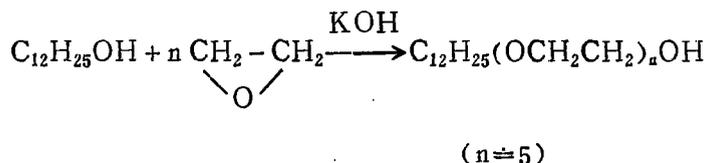
氯化亚砷：化学纯，上海金山县兴塔化工厂。

吡啶：分析纯，无锡市合成化工厂。

1.1.2 氯化反应 在装有滴液漏斗、回流冷凝器、温度计、搅拌器的2000毫升四颈烧瓶中，加入646克十二醇(3.5摩尔)，和276克吡啶，搅拌，稍加热，待十二醇完全溶解于吡啶后，在30℃温度下滴加833克氯化亚砷(7摩尔)，适当冷却。滴加速度以控制反应温度不超过30℃为宜。滴加完毕后，升温至80℃继续反应，将反应放出的气体导入碱吸收液，通过观察吸收液中气泡放出速度的快慢，判断反应进行程度，直至反应中无气体放出为止。蒸出过剩的氯化亚砷，搅拌，冷却后加入1500毫升蒸馏水，以破坏残留的氯化亚砷。此时，烧瓶内容物分为两层，上层为含有氯代烷的有机相，下层为水相。转移至5000毫升分液漏斗中，分去水

相。将有机相经无水硫酸钠干燥后精馏之, 得到折光指数为1.4410~1.4450, 羟价为零的纯氯代十二烷烃。

1.2 十二醇聚氧乙烯醚(5EO)的制备



1.2.1 原料

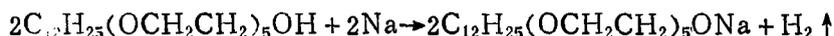
十二醇: 同上

环氧乙烷: 工业级, 常州化工厂

氢氧化钾: 分析纯

1.2.2 乙氧基化反应 乙氧基化反应在2升GS-2型高压釜内进行。首先将738克十二醇(4摩尔)投入反应釜内, 再加入3克氢氧化钾(配成50%水溶液), 关闭反应釜, 加热, 搅拌, 抽真空, 于140℃脱水半小时, 稍冷却, 用氮气扫除釜内含氧空气。于120℃通入计量汽化的环氧乙烷, 控制釜内压2~3大气压, 环氧乙烷汽化罐的压力应大于3.5大气压, 反应温度控制在140~160℃。温度过高, 可用夹套冷却水冷却。环氧乙烷的通入量为880克(20摩尔)。待釜内反应压力降至零大气压后, 保温半小时, 稍冷后出料, 用草酸中和, 测定产物羟价为136.3, 平均分子量为411.5, 环氧乙烷加聚数n=5。

1.3 十二醇聚氧乙烯醚(5EO)钠化物的制备



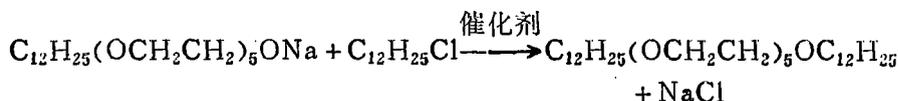
1.3.1 原料

十二醇聚氧乙烯醚(5EO): 自制

金属钠: 含量99.5%, 北京化工四厂。

1.3.2 钠化反应 在装有电动搅拌器、温度计、回流冷凝器的250毫升三颈烧瓶内, 加入十二醇聚氧乙烯醚(5EO)25克(0.06摩尔), 逐步加金属钠3.6克(0.15摩尔), 在氮气保护下, 升温至120℃, 搅拌反应4~7小时, 得到十二醇聚氧乙烯醚(5EO)钠化物。

1.4 双十二烷基聚氧乙烯醚(5EO)的制备



1.4.1 原料

十二醇聚氧乙烯醚(5EO)钠化物: 自制

氯代十二烷烃: 自制

催化剂M。

1.4.2 醚化反应 醚化反应在上述钠化装置内进行。加入氯代十二烷烃33克(0.165摩尔)和催化剂M(用量为钠化物的2.5%), 加热至150℃, 反应7小时, 用石蕊试纸检验反应液的酸碱性, 判断反应进行程度。

1.5 双十二烷基聚氧乙烯醚(5EO)的精制

上述醚化反应中生成大量微分散的氯化钠,无法直接用过滤的方法除去之。为此,作者参考有关文献,用二种方法进行精制操作,均取得满意结果。

1.5.1 洗涤法 取20克样品于250毫升分液漏斗中,加入20克甲苯,溶解样品,用20克温水洗涤脱盐,分去洗涤液后,蒸去甲苯,得到淡黄色透明双十烷基聚氧乙烯醚。

1.5.2 酸化法 取20克样品于250毫升烧杯中,加热至50~60℃,边搅拌,边滴加50%盐酸。分层后,上层呈透明液体,下层氯化钠凝集状态良好,分去下层后,用20%碱液中和上层清液。分去少量水层后,过滤,得到淡黄色透明双十二基聚氧乙烯醚(5EO)。

用对甲苯磺酸催化法^[4]测定精制产品的羟价,判断醚化率。

精制双十二烷基聚氧乙烯醚(5EO)和十二醇聚氧乙烯醚(5EO)的红外光谱图如图1所示。

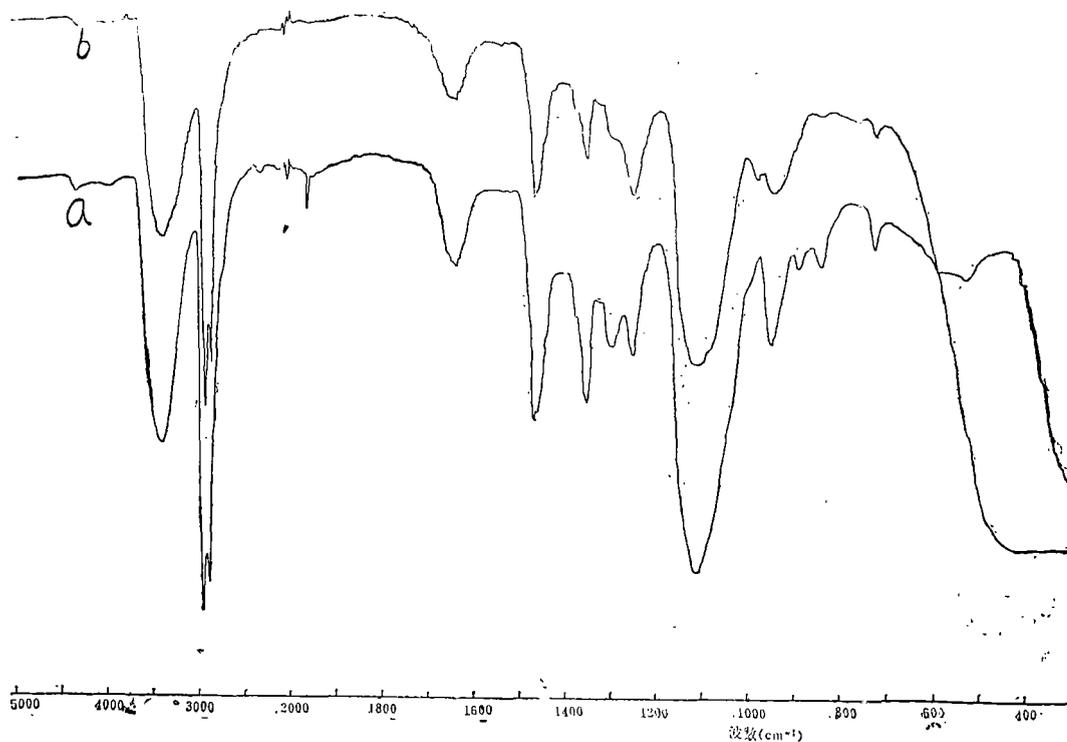


图1 十二醇聚氧乙烯醚(5EO)和双十二烷基聚氧乙烯醚(5EO)(羟价27.8)的红外光谱图
a 十二醇聚氧乙烯醚(5EO)
b 双十二烷基聚氧乙烯醚(5EO)

2 结果与讨论

2.1 影响十二醇聚氧乙烯醚端羟基钠化的因素

2.1.1 反应温度和时间 聚醚羟基在活泼的金属钠作用下,得到“醇钠”,同时生成 H_2

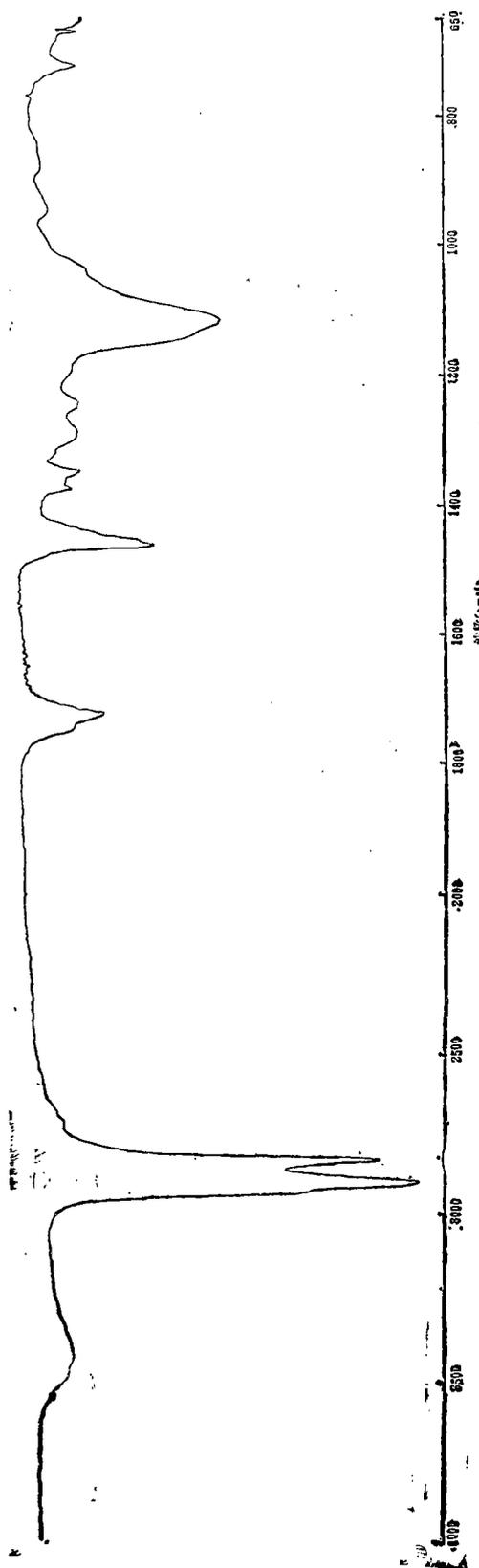


图2 双十二烷基聚氧乙烯醚(SPO)(羟价0)的红外光谱

气。反应温度低于钠的熔融温度,反应速度慢,不完全,时间长。在温度高于钠的熔点(90°C)下搅拌,钠块粉碎成细小的钠珠,则反应加速。本试验温度固定为 120°C 。反应时间长,可使反应趋向完全。作者曾将反应了7小时的反应液留在高压釜中过夜,第二天再升温到 120°C 搅拌2小时,经醚化、精制得到最终目的产物,基羟价为0。红外光谱图如图2所示。

钠化反应一般需要6~7小时才趋完全。本文在讨论影响醚化反应因素的研究中,为了节约时间,特将钠化时间规定为4小时。

2.1.2 金属钠用量 增大金属钠用量,单烷基醚的封端效果好。当单烷基醚与金属钠的克分子比增加至 $1/2.5$ 时,最终目的产物的羟价下降为13.3,金属钠用量对最终产物羟价的影响见图3。

实验条件:

钠化: 温度 120°C , 时间4小时

醚化: 温度 150°C , 催化剂2%, 最终反应液呈中性

精制: 洗涤法

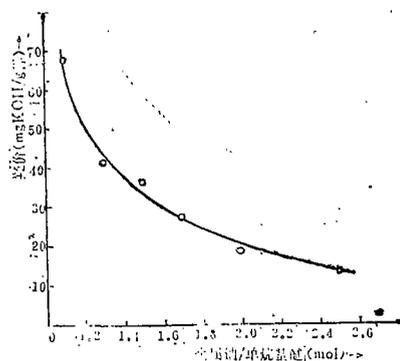


图3 金属钠用量对最终产物羟价的影响

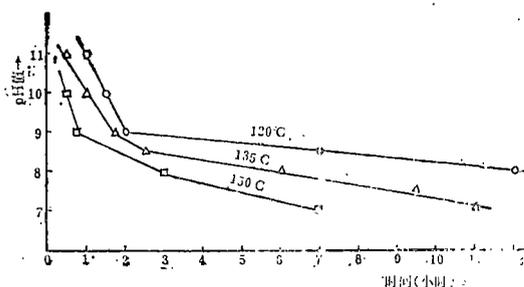


图4 不同醚化温度下,反应时间与反应液pH值变化规律

2.2 影响十二醇聚氧乙烯醚端羟基醚化的因素

2.2.1 反应温度 提高反应温度可加速醚化反应,温度过高,产品色泽增加,醚化反应以 150°C 较适宜。

实验条件:

钠化: 温度 120°C , 单烷基醚/钠= $1/1.3$ (摩尔), 时间4小时

醚化: 单烷基醚/氯代十二烷= $1/1.6$ (摩尔), 催化剂2%, 温度个别为 120°C , 135°C , 150°C 。

醚化温度 150°C , 反应液到达中性($\text{pH}=7$)只需7小时, 135°C 温度下需8.5小时,而 120°C 温度下,根据图4中曲线外推,需22小时,到达 $\text{pH}8$ 需12小时。

2.2.2 氯代十二烷用量 氯代十二烷用量增加,可加速醚化反应,但是加入量过多,会造成原料浪费。原则上氯代烷用量(按摩尔计)应略超过金属钠加入量。(若钠化后的反应液通过过滤除去多余的金属钠后,则氯代烷的用量按摩尔只需略超过单烷基醚钠化物量。本试验未进行过滤操作)。

实验条件:

钠化: 温度 120°C , 单烷基醚/钠= $1/1.3$ (摩尔), 时间4小时

醚化: 温度 150 °C, 催化剂 2%, 单烷基醚/氯代烷 = 1/1.35, 1/1.4, 1/1.6(摩尔)

单烷基醚与氯代烷的摩尔比为 1/1.35, 1/1.4, 1/1.6 时, 反应液到达中性 (pH=7) 的时间分别为 10 小时, 8.5 小时, 7 小时, 见图 5 所示。

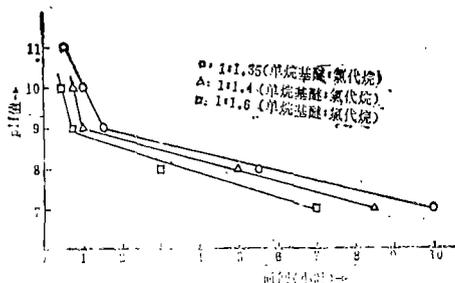


图 5 加入不同量氯代烷条件下, 反应时间与反应液 pH 值的变化关系

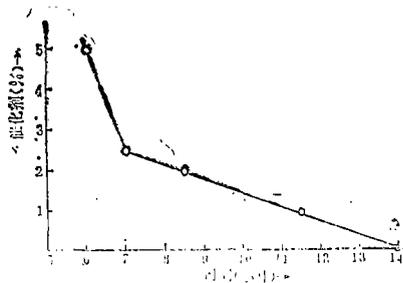


图 6 反应液到达中性 pH=7 时 催化剂加入量与时间关系

2.2.3 催化剂用量 不加催化剂, 醚化反应速度极其缓慢, 加适量催化剂 M 后, 反应速度加快。

实验条件:

钠化: 温度 120 °C, 时间 4 小时, 单烷基醚/钠 = 1/1.3(摩尔)

醚化: 温度 150 °C, 单烷基醚/氯代烷 = 1/1.6 (摩尔), 催化剂 0%, 1%, 2%, 2.5% 5%

不加催化剂, 反应液到达中性 (pH=7) 需 14 小时, 加入 2.5% 催化剂 M 后只需 7 小时, 见图 6 所示。

参 考 文 献

- [1] 特许公报. 昭49—14841
- [2] 特许公报. 昭51—2084
- [3] 特许公报. 昭51—2085
- [4] Stetzler R.S., Smullim C.F. Anal.Chem. 34(2), 1962, 194

A Study of Synthesis of Dialkylpolyoxyalkylene Ether

Mao peikun Rong Jiewei

Abstract

This paper describes the method of synthesis of dialkylpolyoxyalkylene ether, studies the reaction of sodiumification of dodecylpolyethenoxy ether and etherification of sodium dodecylpolyethenoxy ether and discusses the influential factors such as temperature, time, ratio for gram molecule of raw materials, catalyst, etc. During the process of sodiumification and the etherification.

Subject words: dialkylpolyoxyalkylene ether; sodiumification; etherification