文章编号:1673-5005(2013)03-0152-05

doi:10.3969/j. issn. 1673-5005.2013.03.027

# 双子二醇中间体的制备与表征

李树全1,成梅华2,蒋平3

(1. 中国石油化工股份有限公司中原油田分公司,河南 濮阳 457001; 2. 中国石化胜利油田分公司 采油工艺研究院, 山东 东营 257000; 3. 中国石油大学 石油工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要:为得到纯度较高的乙二醇二缩水甘油醚作为联接基,利用减压蒸馏切割馏分对其进行提纯,通过开环反应与 壬基酚合成一种双子二醇中间体。考虑不同合成条件对双子二醇收率的影响。利用红外光谱和色质联用仪对联接 基和双子二醇进行结构表征。结果表明:乙二醇二缩水甘油醚的沸点为  $116 \sim 119 \, ^{\circ} \mathrm{C} \, (666.6 \, \mathrm{Pa})$ ,纯度为 94.51%;当 反应温度  $100 \, ^{\circ} \mathrm{C} \, ($  催化剂 KOHO. 25% 与三苯基膦 0.25% 复配、反应时间  $3 \sim 5 \, \mathrm{h}$  时,双子二醇的产率达 88.2%;化合物结构与所设计的分子结构相同。

关键词:表面活性剂; 乙二醇二缩水甘油醚; 提纯; 双子二醇

中图分类号:TQ 423.4 文献标志码:A

# Preparation and characterization of gemini-diol intermedium

LI Shu-quan<sup>1</sup>, CHENG Mei-hua<sup>2</sup>, JIANG Ping<sup>3</sup>

- (1. Zhongyuan Oilfield Constituent Corporation Limited, SINOPEC, Puyang 457001, China;
- 2. Oil Production Technology Research Institute in Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying 257000, China;
  - 3. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

**Abstract**:In order to obtain high-purity ethylene glycol diglycidyl ether (EGDGE) as spacer, the purification of EGDGE was completed using vacuum distillation to cut fraction. Then the dimer gemini-diol intermedium was synthesized by ring opening reaction. The effects of different conditions on gemini-diol yield were considered. The structures of the spacer EGDGE and gemini-diol were characterized by IR and chromatograph mass spectrometer. The results show that the EGDGE's boiling point is 116-119~% (666.6 Pa) and purity is 94.51%. The optimum reaction conditions are that reaction temperature is 100~%, the catalyst is the compound of KOH and phosphorus triphenyl whose mass fraction is 0.25%, and reaction time is 3-5 h. The ultimate yield of gemini-diol is 88.2%. The molecular structure of the sample is the same as that of the designed.

**Key words**: surfactant; ethylene glycol diglycidyl ether; purification; gemini-diol

Gemini 表面活性剂是带有两条疏水链、两个亲水基团和一个联接基团的特殊结构的表面活性剂,与传统表面活性剂相比, Gemini 表面活性剂具有更高的表面活性,更小的临界胶束浓度(cmc),更低的 Krafft 点,良好的泡沫稳定性、钙皂分散力、润湿、增溶和洗涤能力等[1]。一般先用各种二环氧化合物与长链脂肪醇反应,得到双烷基二羟基化合物,然后与氯乙酸、五氧化二磷、氯磺酸或丙基磺内酯反应,

分别合成羧酸盐、磷酸盐、硫酸盐和磺酸盐型阴离子 Gemini 表面活性剂<sup>[2]</sup>。合成双羟基化合物是合成 Gemini 表面活性剂的中间步骤,常用于合成双烷基 二羟基化合物的二环氧化合物为低聚乙二醇二缩水 甘油醚<sup>[34]</sup>,合成比较困难。笔者用环氧树脂稀释剂 作为原材料,提纯出乙二醇二缩水甘油醚,然后与壬 基酚合成一种新的双羟基化合物——中间体双子二 醇,以便于合成新型的阴离子 Gemini 表面活性剂。

收稿日期:2012-10-22

**基金项目**:国家高技术研究发展专项(2006AA06Z227);国家自然科学基金项目(51104170);山东省自然科学基金项目(ZR2011EEQ001; ZR2012EEM007);中央高校基本科研业务费专项(13CX02047A);新世纪优秀人才支持计划项目(NECT-07-0846)

# 1 实验

#### 1.1 主要试剂与仪器

试剂:壬基酚,工业品,山东东营东石有限公司; 环氧稀释剂 D-669(乙二醇二缩水甘油醚),工业品, 江苏常熟佳发化学有限公司;CT 系列环氧树脂催化 剂(CT-ERC),天津市合成材料工业研究所;色谱甲醇,上海国药试剂总厂,其余三苯基膦、四乙基氯化 铵、四丁基溴化铵和 KOH 均为 AR 级化学试剂。

仪器:气相色谱仪 Agilent-6890,色-质联用仪 Agilent GC6890-MSD5973 及 Agilent 6100 LC-MSD,均为美国安捷伦公司生产;高效液相色谱仪 LC-10,日本岛津;OPUS-红外光谱仪 OPUS/IRV-33,德国布鲁克仪器公司。

### 1.2 乙二醇二缩水甘油醚的提纯

对于乙二醇二缩水甘油醚的沸点,不同的文献报道有差异<sup>[56]</sup>。笔者以环氧稀释剂 D-669 为原料,切割出不同馏分后,通过测定其环氧值和气相色谱定量分析确定乙二醇二缩水甘油醚沸点,然后用色质联用仪和红外光谱仪分析其结构。

气相色谱(GC)分析条件:手动进样,进样量 0.1  $\mu$ L,色谱柱 HP-5M(60 m×0.25 mm),柱温50~280  $^{\circ}$ C,升温速度5  $^{\circ}$ C/min,FID 检测器。

气相色谱/质谱(GC/MS)分析条件:手动进样,进样量  $0.1~\mu L$ ,分馏比 50,色谱柱 HP-5M( $60~m \times 0.25~mm$ ),柱温  $50 \sim 280~\%$ ,升温速度 5~%/min, Agilent 5973~质谱检测器,全扫描方式,进样口 290~%,四极杆温度 150~%,离子源温度 230~%。

#### 1.3 双子二醇中间体的制备

在装有温度计、冷凝管、滴液漏斗和电动搅拌器的四口烧瓶中加入一定质量的壬基酚,并加入一定质量(以壬基酚质量为准)催化剂,升温到一定温度时开始缓慢滴加乙二醇二缩水甘油醚(n(壬基酚):n(EGDGE)=2),滴加完毕后再反应一定的时间。中间体双子二醇的合成分子式为

$$C_9H_{19} \longrightarrow OH + OCH_2 - OCH_2CH_2O - CH_2 \longrightarrow$$
 催化剂开环 
$$C_9H_{19} \longrightarrow O-CH_2CH - CH_2 - OCH_2CH_2O - CH_2 - CH_2CH - O \longrightarrow C_9H_{19}$$

把合成的样品配成 1% 的甲醇溶液,利用 LC-10 高效液相色谱仪分析,结果见图 1。壬基酚(未反应原料)的保留时间为 2.78 min,以此假定双子二醇中间体约为 5.07 min,多聚体副产物约为 10.31 min。由峰面积归一法,双子二醇中间体面积占各个峰面积总和的比例确定样品的产率。考虑了温度、

时间、催化剂类型及用量等不同合成条件对产率的 影响,得出最佳合成条件。双子二醇中间体的结构 由色质联用仪与红外光谱仪表征。

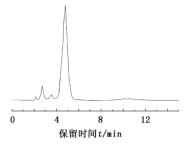


图 1 合成样品的液相色谱图

Fig. 1 Liquid chromatogram of compound sample

液相色谱(LC)分析条件: XOB-C18 色谱柱(250 mm×4.6 mm),色谱甲醇为流动相,流动速率1 mL/min。液相色谱/质谱(LC/MS)分析条件: XOB-C18 色谱柱(250 mm×4.6 mm),色谱甲醇为流动相,流动速率1 mL/min,扫描波长为254 nm,雾化压力0.20685 MPa(30 psi),碎裂电压150 V,四极杆温度100 ℃,质量100~1500 amu,EI及APCI两种离子源,干气速率10 L/min。

# 2 结果分析

### 2.1 乙二醇二缩水甘油醚的沸点

通过减压蒸馏,切割出相同压力下不同温度的馏分,用盐酸-丙酮法<sup>[7]</sup>分别测其环氧值,结果见表1。

表 1 不同温度段馏分的环氧值及滴液速度

Table 1 Epoxy value and dropping rate of fraction in different temperature range

Ī	压力/Pa	温度 θ/℃	环氧值	滴液速度	升温速度
-	666. 6	50 ~ 70	0. 279	慢	快
		70 ~90	0.820	慢	快
		90 ~ 110	1.072	慢	快
		110 ~ 115	1.091	慢	稍慢
		116 ~119	1.084	快	极慢
		120 ~ 130	0.857	慢	慢

注:环氧值指每100克环氧树脂中含有的环氧基的当量数。

乙二醇二缩水甘油醚的理论环氧值为 1.149,根据环氧值相近,初步筛选其沸程为  $90 \sim 110 \, ^{\circ}$  ,  $110 \sim 115 \, ^{\circ}$  ,  $116 \sim 119 \, ^{\circ}$  , 然后对此三个温度段组分进行气相色谱鉴定,确定乙二醇二缩水甘油醚的沸程。不同温度段馏分的气相色谱图见图 2 。

 留时间为 14.71 min。结合馏分的升温速度和滴液速度,确定乙二醇二缩水甘油醚的沸点为  $116 \sim 119$   $\mathfrak{C}$ ,纯度为 94.51%。

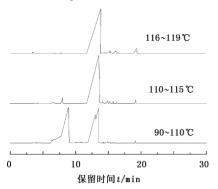


图 2 不同温度段馏分的气相色谱图

Fig. 2 Gas chromatogram of fraction in different temperature range

### 2.2 乙二醇二缩水甘油醚的结构

#### 2.2.1 GC/MS 分析

在 GC 图中,保留时间为 14.71 min 的色谱峰对应的是乙二醇二缩水甘油醚,图 3 为乙二醇二缩水甘油醚提纯物的质谱图。得出的质谱图与标准质谱图库中的乙二醇二缩水甘油醚质谱图作比较,相似度为 88.6%,相对分子质量为 174。

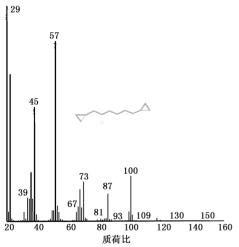


图 3 乙二醇二缩水甘油醚提纯物的质谱图

Fig. 3 MS of EGDGE purified substance

质谱(MS)分析结果[8]:质荷比29为提纯物断

製碎片双重氢重排形成的·CH 峰,质荷比 45 为提纯物断裂碎片双重氢重排形成的\*CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 峰,质

荷比 57 为环氧丙基离子 CH,—CHCH, \* 的峰, 质

荷比73 为环氧丙基醚离子 CH<sub>2</sub>—CHCH<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 的峰, 质 荷 比 87 为 提 纯 物 断 裂 碎 片

0

CH<sub>2</sub>—CHCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub><sup>+</sup> 的峰, 质荷比 100 为提纯物 O<sup>+</sup> H

断裂碎片双重氢重排形成的 CH2—C—CH2

CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub> 峰,结果表明此提纯物质的目标峰应为 乙二醇二缩水甘油醚峰。

### 2.2.2 提纯物的红外谱图

图 4 为乙二醇二缩水甘油醚提纯物红外光谱图。图中,3050 cm<sup>-1</sup>和2999 cm<sup>-1</sup>为环氧烷基中—CH—伸缩振动,2875 cm<sup>-1</sup>为直链亚甲基中—CH—伸缩振动,1460 cm<sup>-1</sup>为亚甲基—CH—变形振动,1103 cm<sup>-1</sup>为烷基醚中链—C—O—C—伸缩振动,1250 cm<sup>-1</sup>、850 cm<sup>-1</sup>是环醚中—C—O—C—的对称和反对称伸缩振动,912 cm<sup>-1</sup>是环氧基骨架振动特征吸收,在3600~3500 cm<sup>-1</sup>的弱吸收峰说明提纯的乙二醇二缩水甘油醚中仍有少量—OH 未被彻底环氧丙基化,这与乙二醇二缩水甘油醚的分子结构式和气相色谱分析的结果相符合。

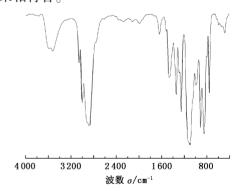


图 4 乙二醇二缩水甘油醚提纯物的红外光谱图

Fig. 4 IR spectrum of EGDGE purified substance

### 2.3 双子二醇中间体合成条件的选择

实验选择 CT 系列环氧树脂催化剂、四乙基氯化铵、四丁基溴化铵和三苯基膦四种催化剂,分别考虑温度、用量等条件的影响。催化剂用量均为壬基酚质量的 1%,以四乙基氯化铵为例,考察不同反应温度下反应时间对产率的影响,结果见图 5。

可以看出:随着反应时间的增加,双子二醇的产率都有不同程度的提高;当反应时间为3h时,产率增加幅度变化很慢,再增加反应时间,产率几乎不

变;提高反应温度,产率也随之增加,但反应温度达到  $110 \, \mathbb{C}$ 时,产率随温度提高而增加的幅度不大。因此,确定反应温度为  $110 \, \mathbb{C}$ 。

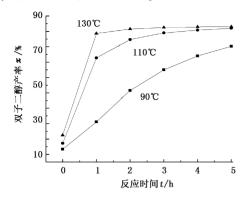


图 5 不同温度下反应时间对双子二醇产率的影响 Fig. 5 Effect of reaction time on yield of gemini-diol at different temperature

反应温度 110 ℃,考察不同催化剂下反应时间 对产率的影响,结果见图 6。可以看出:四丁基溴化 铵作催化剂时,反应速率最慢,反应 5 h 的产率最 低;三苯基膦反应速率最快,3 h 产率已达最大值, 继续反应产率下降;四乙基氯化铵作催化剂反应 3 h 之后,产率增加幅度越来越小,5 h 的产率最高,达 到 82%。

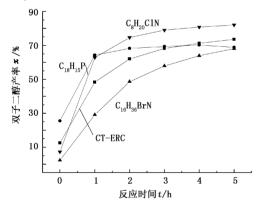


图 6 不同催化剂下反应时间对双子二醇产率的影响 Fig. 6 Effect of reaction time on yield of gemini-diol at different catalyst

以四乙基氯化铵作催化剂,反应温度110℃,考察催化剂不同用量时反应时间对产率的影响,结果见图7。可以看出:加大催化剂用量,反应速率加快,双子二醇的产率也有所增加;随着反应时间的进一步延长,不同催化剂用量的产率相差越来越小,反应10h时催化剂的质量分数为0.250%、0.500%和1.000%的产率几乎一样。因此,采用催化剂的质量分数为0.25%。

为进一步提高双子二醇的产率,并减少反应时

间,采用多种催化剂复配,不同时间对产率的影响见图 8。可以看出:反应温度为  $100 \, ^{\circ} \, ^{\circ}$ 

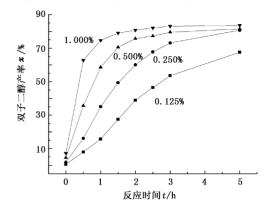


图 7 不同质量分数的催化剂下反应时间对 双子二醇产率的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on yield of gemini-diol at different amount of catalyst

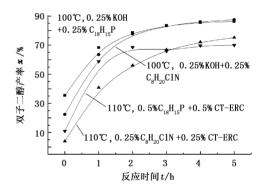


图 8 不同催化剂复配时反应时间对双子 二醇产率的影响

Fig. 8 Effect of reaction time on yield of gemini-diol at different combination catalysts

据文献<sup>[9]</sup>报道,三苯基膦做催化剂时,反应产物要比其他催化剂的产物稳定。因此,确定双子二醇中间体的最佳合成条件为反应温度  $100 \, ^{\circ} \, ^{\circ}$ ,催化剂为w(KOH)=0.25%与w(三苯基膦)=0.25%复配,反应时间为 $3\sim5$  h,此条件下双子二醇的产率为88.2%。

#### 2.4 双子二醇中间体结构分析

#### 2.4.1 双子二醇合成产物 LC/MS 分析

LC 图中,保留时间为 2.78 min 的峰为壬基酚的峰,5.07 min 处的峰为双子二醇中间体的保留时间,10.31 min 处的峰可能为多聚体的保留时间。利用 LC/MS 联用仪分析此三处峰的相对分子质量,结

果见图9。

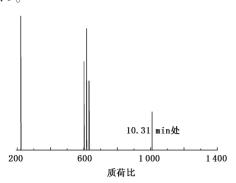


图 9 合成产物的质谱图 Fig. 9 MS of synthetic product

LC/MS 分析结果: 2.78 min 处的峰平均相对分子质量为 220.2,是壬基酚,在 5.07 min 处峰的平均相对分子质量为 614.4,等于两分子壬基酚(440)与一分子乙二醇二缩水甘油醚(174)相对分子质量之和,因此确定 6.252 min 处峰为二聚体中间体双子二醇的峰,10.31 min 处的相对分子质量为 1008.6,相对分子质量更高,说明生成的双子二醇的羟基又参与反应,生成了更高相对分子质量的多聚体副产物。

#### 2.4.2 双子二醇合成产物的红外谱图分析

图 10 为双子二醇合成物与壬基酚的红外光谱图。通过与壬基酚红外光谱图比较,发现—OH 的吸收谱带左移,由酚羟基变为醇羟基;合成的产物中增加了 1 103 cm<sup>-1</sup>处的峰,为烷基醚中链—C—O—C—伸缩振动峰,而且 1 250 cm<sup>-1</sup>和 850 cm<sup>-1</sup>这两处环醚中—C—O—C—特征吸收峰几乎没有出现,说明乙二醇二缩水甘油醚反应完毕。结果与预期结构相符。

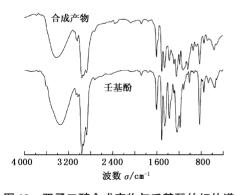


图 10 双子二醇合成产物与壬基酚的红外谱 Fig. 10 IR spectrum of synthetic product and nonylphenol

# 3 结 论

(1)通过提纯联接基乙二醇二缩水甘油醚,确

定其沸程为116~119 ℃,利用气相色谱与质谱联用仪和红外光谱分析,证明其结构符合理论结构,纯度达到94%。

(2)以壬基酚为主要原料,通过联接基团乙二醇二缩水甘油醚合成双子二醇,当反应温度 100 ℃、催化剂为质量分数 0.25%的 KOH 与质量分数 0.25%的三苯基膦复配、反应时间 3~5 h 时,双子二醇的产率达 88.2%,其平均相对分子质量为 614。

#### 参考文献:

- [1] ROSEN M J. Gemini: a new generation of surfactants [J]. Chem Technol, 1993,23(3):30-33.
- [2] ZHUY P, MASUYAMA A, KOBATA Y, et al. Doublechain surfactant with two carboxylate groups and their relation to similar double-chain compounds [J]. J Colloid Interface Sci, 1993,158:40-45.
- [3] 郭灵通,冯芸. 催化合成乙二醇二缩水甘油醚[J]. 精细石油化工,2001(1):4-5.
  GUO Ling-tong, FENG Yun. Catalytic synthesis of ethylene glycol diglycidyl ether [J]. Speciality Petrochemicals, 2001(1):4-5.
- [4] 李贺敏,金华,朱红军. 聚乙二醇缩水甘油醚的合成 [J]. 精细化工中间体,2005,35(3):45-47. LI He-min, JIN Hua, ZHU Hong-jun. Synthesis of polyethylene glycol bisglycidyl ether [J]. Fine Chemical Intermediates, 2005,35(3):45-47.
- [5] 黄启谷. 相转移催化法合成乙二醇二缩水甘油醚[J]. 广西化工,1996,25(3):13-19. HUANG Qi-gu. Synthesis of polyethylene glycol bisglycidyl ether by phase transfer catalysis[J]. Guangxi Chemicals, 1996,25(3):13-19.
- [6] 郭丽梅,武首香. 相转移催化法合成多聚乙二醇二环氧甘油醚[J]. 精细化工,2005,22(12):108-111.
  GUO Li-mei, WU Shou-xiang. Synthesis of oligo ethylene glycol diglycidyl ether by phase transfer catalysis [J].
  Fine Chemicals, 2005,22(12):108-111.
- [7] 吴志高,李世荣,卢军彩. 环氧值测定方法的改进[J]. 武汉化工学院学报,2006,28(1):5-7. WU Zhi-gao, LI Shi-rong, LU Jun-cai. Improved method for determining epoxy value [J]. J Wuhan Inst Chem Tech, 2006,28(1):5-7.
- [8] 赵瑶兴,孙祥玉. 有机分子结构光谱鉴定[M]. 北京: 科学出版社,2003;81-86.
- [9] 王德中. 环氧树脂生产及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2001:1-4.

(编辑 刘为清)