

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 ~ 119 °C (666.6 Pa), 纯度为 94.51%; 当反应温度 100 °C、催化剂 KOH 0.25% 与三苯基磷 0.25% 复配、反应时间 3 ~ 5 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 intermediate

LI Shu-quan¹, CHENG Mei-hua², JIANG Ping³

(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 intermediate 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 °C (666.6 Pa) and purity is 94.51%. The optimum reaction conditions are that reaction temperature is 100 °C, 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^[2]。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^[3-4], 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)

作者简介: 李树全 (1963-), 男, 高级经济师, 研究方向为油田化学与提高采收率。E-mail: wzgslsq@126.com。

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 ~ 119 °C,纯度为 94.51%。

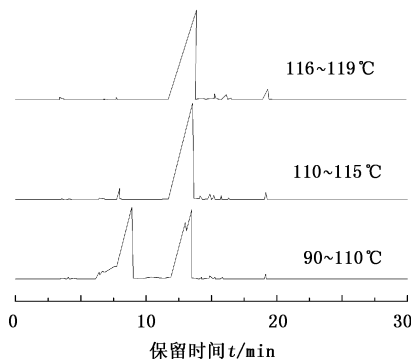


图2 不同温度段馏分的气相色谱图

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。

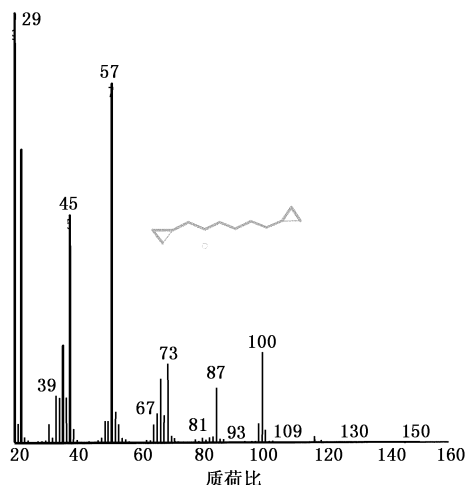


图3 乙二醇二缩水甘油醚提纯物的质谱图

Fig.3 MS of EGDGE purified substance

质谱(MS)分析结果^[8]:质荷比 29 为提纯物断

裂碎片双重氢重排形成的 $\cdot\text{CH}$ 峰,质荷比 45 为提纯物断裂碎片双重氢重排形成的 $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 峰,质荷比 57 为环氧丙基离子 $\text{CH}_2-\text{CHCH}_2^+$ 的峰,质

荷比 73 为环氧丙基醚离子 $\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{O}^+$ 的峰,质荷比 87 为提纯物断裂碎片

$\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{OCH}_2^+$ 的峰,质荷比 100 为提纯物

断裂碎片双重氢重排形成的 $\text{CH}_2-\text{C}^+\text{H}=\text{CH}_2$

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^{-1} 和 2999 cm^{-1} 为环氧烷基中 $-\text{CH}-$ 伸缩振动,2875 cm^{-1} 为直链亚甲基中 $-\text{CH}-$ 伸缩振动,1460 cm^{-1} 为亚甲基 $-\text{CH}-$ 变形振动,1103 cm^{-1} 为烷基醚中链 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 伸缩振动,1250 cm^{-1} 、850 cm^{-1} 是环醚中 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 的对称和反对称伸缩振动,912 cm^{-1} 是环氧基骨架振动特征吸收,在 3600 ~ 3500 cm^{-1} 的弱吸收峰说明提纯的乙二醇二缩水甘油醚中仍有少量 $-\text{OH}$ 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。

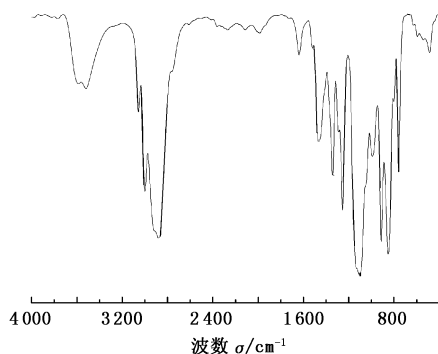


图4 乙二醇二缩水甘油醚提纯物的红外光谱图

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,双二醇的产率都有不同程度的提高;当反应时间为 3 h 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 ℃ 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 ℃。

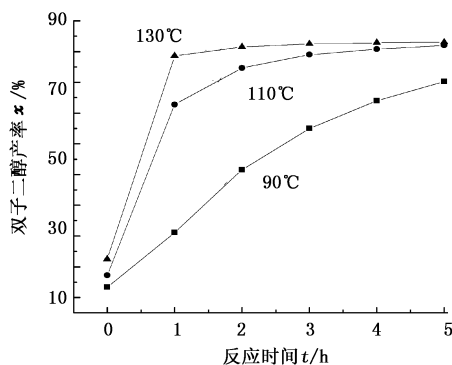


图 5 不同温度下反应时间对双子二醇产率的影响

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%。

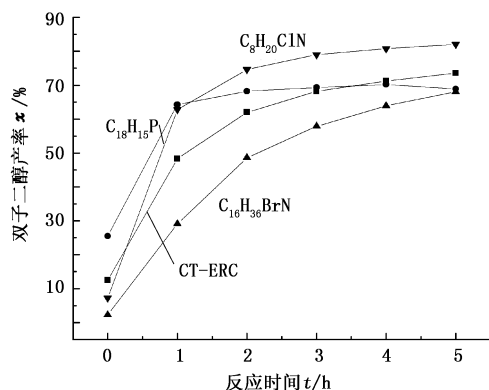


图 6 不同催化剂下反应时间对双子二醇产率的影响

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 10 h 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 ℃, $w(\text{KOH}) = 0.25\%$ 与 $w(\text{四乙基氯化铵}) = 0.25\%$ 体系和 $w(\text{KOH}) = 0.25\%$ 与 $w(\text{三苯基膦催化剂}) = 0.25\%$ 复配时,双子二醇反应产率均高于其他两种催化剂复配的产率;反应速率较快,反应 3 h 后,产率达到稳定。

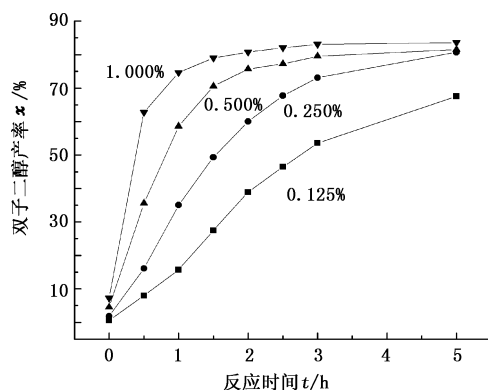


图 7 不同质量分数的催化剂下反应时间对双子二醇产率的影响

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

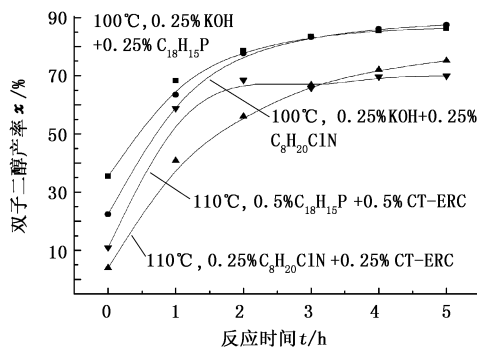


图 8 不同催化剂复配时反应时间对双子二醇产率的影响

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

据文献^[9]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 ℃,催化剂为 $w(\text{KOH}) = 0.25\%$ 与 $w(\text{三苯基膦}) = 0.25\%$ 复配,反应时间为 3 ~ 5 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。

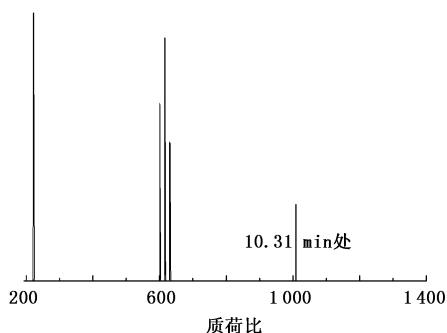


图9 合成产物的质谱图

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 1103 cm^{-1} 处的峰,为烷基醚中链—C—O—C—伸缩振动峰,而且 1250 cm^{-1} 和 850 cm^{-1} 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。

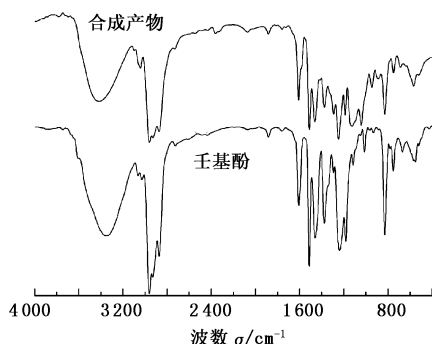


图10 双子二醇合成产物与壬基酚的红外谱

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 $116 \sim 119\text{ }^{\circ}\text{C}$,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 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、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. Double-chain 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)