

· 研究简报 ·

## 新型多缩水直链聚甘油醚环氧树脂的合成

黄冬婷<sup>1,2</sup>, 孟 飞<sup>1,2</sup>, 梁 磊<sup>1,2</sup>, 谢 东<sup>1,2</sup>, 张卫东<sup>1,2</sup>, 黄俊生<sup>1,2\*</sup>

(1. 广东省科学院 生物工程研究所, 广东 广州 510316; 2. 广东省生物材料工程技术研究中心, 广东 广州 510316)

**摘要:** 多缩水聚甘油醚是一种具有较高应用价值的环氧树脂材料。以直链聚甘油为原料, 通过两步反应将原料的端羟基全部转化成环氧丙烷基团, 得到 3 种新型多缩水聚甘油醚环氧树脂, 其结构经  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR 和 HR-MS(ESI) 表征。

**关键词:** 直链聚甘油; 环氧化; 环氧树脂; 合成

中图分类号: O623.42

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.19176

## Synthesis of Novel Polyglycidyl Ether Epoxy Resin

HUANG Dong-ting<sup>1,2</sup>, MENG Fei<sup>1,2</sup>, LIANG Lei<sup>1,2</sup>,  
XIE Dong<sup>1,2</sup>, ZHANG Wei-dong<sup>1,2</sup>, HUANG Jun-sheng<sup>1,2\*</sup>

(1. Institute of Bioengineering, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510316, China;

2. Guangdong Biomaterials Engineering Technology Research Center, Guangzhou 510316, China)

**Abstract:** Polyglycidyl ether is an epoxy resin material with high application value. In this paper, we used straight chain polyglycerols as raw materials, the hydroxyl groups of which were converted into epoxy propane groups through two steps of reaction, and three new polyglycidyl ether epoxies were obtained, the structures were identified by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and HR-MS(ESI).

**Keywords:** straight chain polyglycerol; epoxidation; epoxy resin; synthesis

多缩水聚甘油醚含有两个以上环氧基团, 属于缩水甘油醚类环氧树脂, 与合适的固化剂反应可形成不溶不熔的三维网络结构的热固性树脂<sup>[1-2]</sup>。此类环氧树脂具有高强度粘结性、固化收缩率低、良好机械性、稳定的电绝缘性等性能<sup>[3]</sup>, 广泛应用于涂料粘合剂、电工机械、土木工程建筑等领域<sup>[4]</sup>。

目前缩水甘油醚型环氧树脂的工业合成方法主要有一步法和两步法<sup>[5-6]</sup>。一步法为同时将氢氧化钠、多元醇和环氧氯丙烷加入反应容器中, 直

接进行缩聚反应得到环氧树脂<sup>[7-9]</sup>。两步法是首先将多元醇和环氧氯丙烷进行开环醚化反应, 然后加入氢氧化钠进行闭环反应, 纯化后得到环氧树脂<sup>[10]</sup>。然而, 醇羟基的反应活性较低, 开环醚化反应及闭环反应都较难发生, 因此这两种方法所得树脂的环氧值不高, 且纯度低。

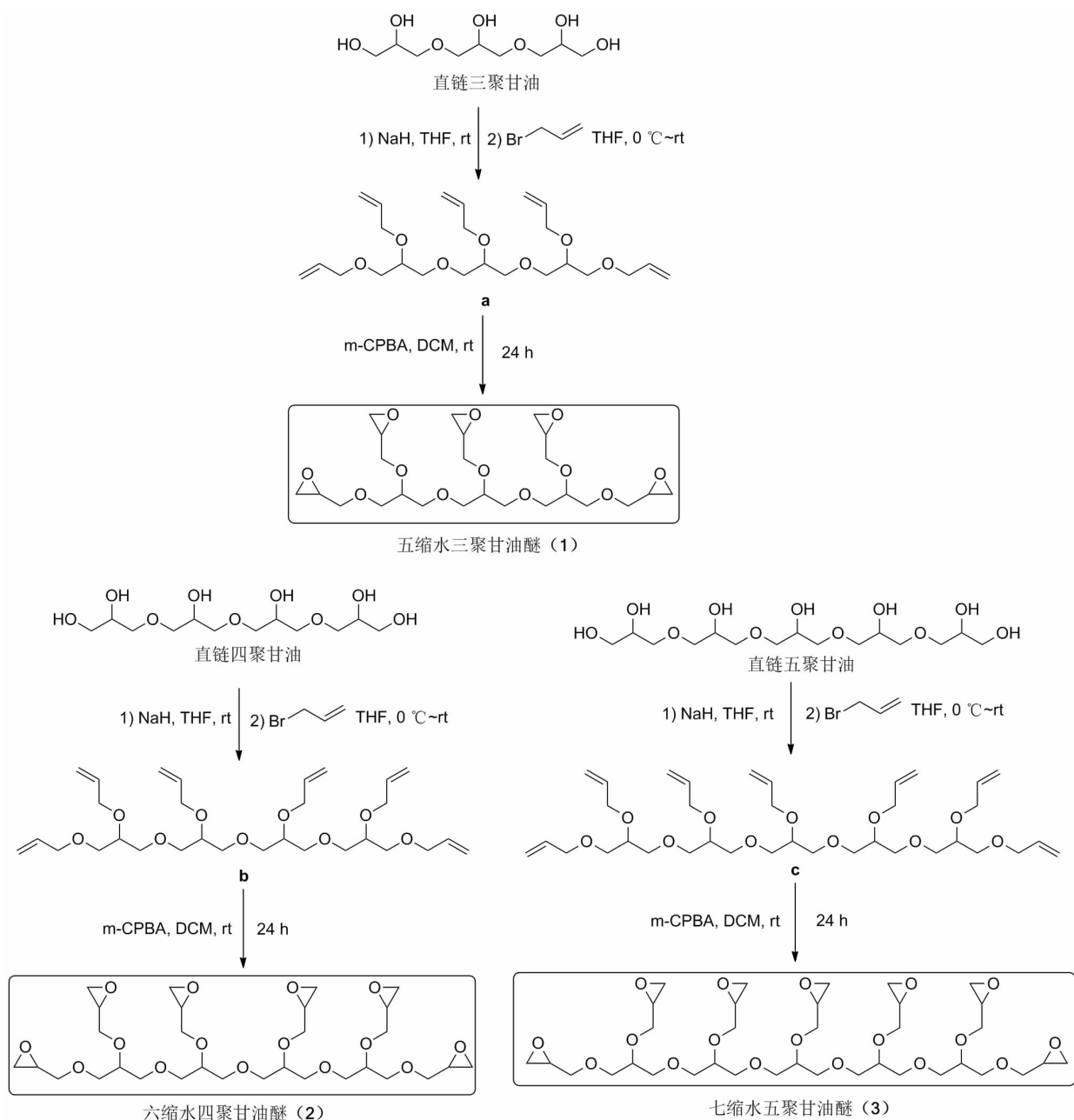
随着科技的不断发展, 新型的环氧树脂产品不断涌现出来<sup>[11-15]</sup>, 以满足其在应用领域的更高需求。本文以直链聚甘油为原料, 通过两步反应将原料的端羟基全部转化成环氧基团, 得到 3 种

收稿日期: 2019-04-11; 修订日期: 2019-06-05

基金项目: 广州市科技计划项目(201707010357); 广东省科学院院属骨干科研机构创新能力建设专项项目(2018GDASX-0105)

第一作者简介: 黄冬婷(1992-), 女, 广西钦州人, 硕士研究生, 工程师, 主要从事化学助剂研发。E-mail: 719584029@qq.com

通信联系人: 黄俊生, 高级工程师, E-mail: gbi HuangJunsheng@163.com



Scheme 1

新型的多缩水聚甘油醚环氧树脂, 其结构经<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR 和 HR-MS(ESI)表征。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Bruker AVANCE 400 MHz 型核磁共振仪 (TMS 为内标); UltrafleXtreme 型质谱仪。

直链三聚甘油、直链四聚甘油、直链五聚甘油按文献<sup>[16-17]</sup>方法合成; 其余所用试剂均为分析纯或化学纯。

### 1.2 合成

#### (1) 五缩水三聚甘油醚(1)的合成<sup>[18-19]</sup>

称取 60 wt% NaH 16.65 g (416.23 mmol) 置于圆底烧瓶, 滴加无水 DMF (100 mL); 将直链三聚甘油 10.00 g (41.63 mmol) 溶于无水 DMF (10 mL), 缓慢滴加入 NaH 悬浮液, 搅拌 10 min, 随后冰浴降温。将溴丙烯 21.58 mL (249.74 mmol) 溶于无水 DMF (20 mL), 缓慢滴加入反应液, 滴毕后自然升温, 于室温反应 3 h (TLC 监测)。加水淬灭, 乙酸乙酯萃取, 饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 减压蒸馏, 粗产物经柱层析[洗脱剂: V(乙

酸乙酯)/ $V$ (石油醚) = 1/5] 纯化得中间体无色油状液体 **a** 9.40 g, 收率 51.26%;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.00 ~ 5.83 (m, 5H), 5.32 ~ 5.23 (m, 5H), 5.21 ~ 5.12 (m, 5H), 4.21 ~ 4.09 (m, 6H), 4.05 ~ 3.95 (m, 4H), 3.76 ~ 3.62 (m, 3H), 3.62 ~ 3.44 (m, 12H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 136.6, 136.1, 118.2, 118.1, 118.0, 73.7, 73.1, 72.7, 71.6; HR-MS (ESI)  $m/z$ : Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{O}_7$   $\{[\text{M} + \text{H}]^+\}$  441.2847, found 441.2850。

在圆底烧瓶中加入 **a** 7 g (15.89 mmol), 干燥二氯甲烷 (200 mL), 分次加入 85 wt% *m*-CPBA 19.35 g (95.33 mmol), 搅拌下反应 24 h (TLC 监测)。抽滤, 收集滤液, 用饱和碳酸氢钠溶液中和至中性, 分液取有机层, 无水硫酸钠干燥, 旋除有机溶剂, 粗产物经硅胶柱层析[洗脱剂: 纯二氯甲烷;  $V$ (甲醇)/ $V$ (二氯甲烷) = 1/20] 纯化得无色油状液体 (**1**) 5.15 g, 收率 62.27%;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.91 ~ 3.83 (m, 3H), 3.80 ~ 3.73 (m, 2H), 3.71 ~ 3.47 (m, 18H), 3.41 ~ 3.34 (m, 2H), 3.16 ~ 3.08 (m, 5H), 2.81 ~ 2.72 (m, 5H), 2.62 ~ 2.55 (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 79.7, 73.4, 72.9, 72.8, 72.6, 52.3, 52.1, 45.6, 45.4; HR-MS (ESI)  $m/z$ : Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{NO}_{12}$   $\{[\text{M} + \text{NH}_4]^+\}$  538.2864, found 538.2853; Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_{12}\text{Na}$   $\{[\text{M} + \text{Na}]^+\}$  543.2417, found 543.2407。

## (2) 六缩水四聚甘油醚(**2**)的合成<sup>[18-19]</sup>

用类似方法合成无色油状液体 **b**, 收率 51.28%;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.00 ~ 5.85 (m, 6H), 5.33 ~ 5.25 (m, 6H), 5.22 ~ 5.13 (m, 6H), 4.20 ~ 4.11 (m, 8H), 4.04 ~ 4.00 (m, 4H), 3.73 ~ 3.65 (m, 4H), 3.60 ~ 3.49 (m, 16H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 136.6, 136.1, 118.2, 118.1, 118.0, 73.7, 73.1, 72.7, 71.6; HR-MS (ESI)  $m/z$ : Calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{O}_9$   $\{[\text{M} + \text{H}]^+\}$  555.3528, found 555.3524。

用类似方法合成无色油状液体 **2**, 收率 61.09%;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.93 ~ 3.86 (m, 4H), 3.82 ~ 3.77 (m, 2H), 3.72 ~ 3.50 (m, 24H), 3.45 ~ 3.35 (m, 2H), 3.20 ~ 3.10 (m, 6H), 2.84 ~ 2.74 (m, 6H), 2.66 ~

2.56 (m, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 79.8, 73.5, 73.0, 72.8, 72.6, 52.4, 52.1, 45.7, 45.4; HR-MS (ESI)  $m/z$ : Calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{NO}_{15}$   $\{[\text{M} + \text{NH}_4]^+\}$  668.3493, found 668.3482; Calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_{15}\text{Na}$   $\{[\text{M} + \text{Na}]^+\}$  673.3047, found 673.3036。

## (3) 七缩水五聚甘油醚(**3**)的合成<sup>[18-19]</sup>

用类似方法合成得淡黄色油状液体 **c**, 收率 50.88%;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.03 ~ 5.84 (m, 7H), 5.34 ~ 5.25 (m, 7H), 5.23 ~ 5.12 (m, 7H), 4.23 ~ 4.14 (m, 10H), 4.05 ~ 3.99 (m, 4H), 3.77 ~ 3.65 (m, 5H), 3.65 ~ 3.47 (m, 20H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 136.6, 136.1, 118.2, 118.1, 118.0, 73.7, 73.1, 72.7, 71.6; HR-MS (ESI)  $m/z$ : Calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{61}\text{O}_{11}$   $\{[\text{M} + \text{H}]^+\}$  669.4208, found 669.4200。

用类似方法合成得无色油状液体 **3**, 收率 60.67%;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.95 ~ 3.84 (m, 5H), 3.83 ~ 3.76 (m, 2H), 3.74 ~ 3.48 (m, 30H), 3.45 ~ 3.33 (m, 2H), 3.21 ~ 3.10 (m, 7H), 2.84 ~ 2.74 (m, 7H), 2.66 ~ 2.56 (m, 7H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 79.8, 73.4, 73.0, 72.8, 72.7, 52.4, 52.1, 45.7, 45.4; HR-MS (ESI)  $m/z$ : Calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{NO}_{18}$   $\{[\text{M} + \text{NH}_4]^+\}$  798.4123, found 798.4116; Calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_{18}\text{Na}$   $\{[\text{M} + \text{Na}]^+\}$  803.3677, found 803.3670。

## 2 结果与讨论

### 2.1 中间产物 **a**、**b**、**c** 的合成

**a**、**b**、**c** 分别为直链三聚甘油、直链四聚甘油、直链五聚甘油在 NaH 作用下与溴丙烯发生 Williamson 醚合成反应<sup>[18]</sup>而成的端丙烯基聚甘油醚化合物。目前羟基丙烯酸反应较多使用氢氧化钠水溶液作为介质, 四丁基硫酸氢铵作为相转移催化剂, 烷基醇与溴丙烯反应生成相应的丙烯醚类化合物<sup>[20]</sup>。中间产物 **a**、**b** 或 **c** 初始以此方式合成, 产率 15% ~ 18%。采用 NaH 作用于直链聚甘油的羟基的合成方法, 无水 DMF 作为反应介质, 无需相转移催化剂, 进而与溴丙烯反应, 合成产率提升至 50%。

## 2.2 中间产物环氧化

间氯过氧苯甲酸是较经典的环氧化催化剂,环氧化性能较强。当分子中烯丙基基团少于 3 个时,常采用双氧水进行环氧化反应;当分子中烯丙基基团大于 3 个时,通常使用环氧化性能较强的间氯过氧苯甲酸进行环氧化反应<sup>[19,21]</sup>。采用 85% 纯度的间氯过氧苯甲酸作为环氧化剂,反应条件温和,易于控制,产率较高。

直链聚甘油转化为多缩水聚甘油醚分为两步:先将直链聚甘油的端羟基丙烯酸化,然后将烯丙基环氧化得到环氧度高、组分单一的多缩水聚甘油醚。从理论上来说,通过一步法将原料与环氧氯丙烷反应可得到多缩水聚甘油醚。但从摸索实验结果及文献<sup>[21]</sup>得知,该反应体系中环氧基团在碱性环境下易开环聚合,存在多种副反应,产物复杂,难以进行分离,无法获得目标产物。

## 3 结论

以直链聚甘油为原料,端羟基在 NaH 作用下与溴丙烯反应转化为烯丙基,继而烯丙基在间氯过氧苯甲酸作用下发生环氧化反应,最后得到 3 种新型多缩水聚甘油醚环氧树脂,环氧化步骤收率 60%。这 3 种环氧树脂的链段末端均已环氧化,环氧化率高,成分单一,可进一步开发其材料性能,以满足环氧树脂在应用领域的更高需求。

## 参考文献

- [1] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2001.  
(WANG D Z. Production and Application of Epoxy Resin[M]. The second edition. Beijing:Chemical Industry Press,2001.)
- [2] PETRIE E. Epoxy Adhesive Formulations (McGraw-Hill Chemical Engineering)[M]. New York:McGraw-Hill Professional,2005.
- [3] 贺德鑫.  $\beta$ -四缩水甘油醚基蒽结构环氧树脂的合成[D]. 长春:长春工业大学,2013.  
(HE D X. Synthesis of  $\beta$ -four glycidyl ether structure anthracene epoxy resin[D]. Changchun:Changchun University of Technology,2013.)
- [4] 马晓坤, 冯旭, 李峰, 等. 自乳化环氧树脂成膜剂的制备[J]. 吉林大学学报(理学版),2018,**56**(3):1273–1277.  
(MA X K, LI X, LI F, *et al.* Preparation of self-emulsifying epoxy resin film-forming agent[J]. Journal of Jilin University Science Edition,2018,**56**(3):1273–1277.)
- [5] 李桂林. 环氧树脂与环氧涂料[M]. 北京:化学工业出版社,2003.  
(LI G L. Epoxy Resin and Epoxy Coating[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2003.)
- [6] 秦瑜. 二聚醇缩水甘油醚型环氧树脂的合成、动力学及其应用研究初探[D]. 北京:北京化工大学,2015.  
(QIN Y. Study on synthesis, curing kinetics and application of diglycidyl ether of dimer diol[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2015.)
- [7] XU H, CHEN D, CUI Z. Study on the synthesis and surface active properties of a novel surfactant with triple quaternary ammonium groups and triple dodecyl chains derived from glycerin[J]. Journal of Surfactants and Detergents,2011,**14**(2):167–172.
- [8] ZHOU M, ZHAO J, WANG X, *et al.* Synthesis and characterization of novel surfactants 1, 2, 3-tri(2-oxypropylsulfonate-3-alkylether-propoxy) propanes[J]. Journal of Surfactants and Detergents,2013,**16**(5):665–672.
- [9] 周明, 莫衍志, 赵焰峰, 等. 丙三醇为连接基的新型表面活性剂的合成及表征[J]. 石油化工高等学校学报,2012,**25**(4):6–9.  
(ZHOU M, MO Y Z, ZHAO Y F, *et al.* Performance of doxorubicin-loaded hyperbranched polyglycerol nanoparticles[J]. Journal of Petrochemical Universities,2012,**25**(4):6–9.)
- [10] 余龙颖, 李萌. 两步法合成高环氧值低黏度聚丙二醇缩水甘油醚的研究[J]. 化学推进剂与高分子材料,2018,**16**(02):77–80.  
(YU L Y, LI M. Study on synthesis of high epoxy value low viscosity polypropylene glycol glycidyl ether by two-step method[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials,2018,**16**(2):77–80.)
- [11] 李罕, 罗廷福, 黄梦瑶, 等. 查尔酮环氧树脂的合成及其固化性能[J]. 合成化学,2019,**27**(4):298–302.  
(LI H, LUO T F, HUANG M Y, *et al.* Synthesis and curing properties of chalcone epoxy resin [J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry,2019,**27**(4):298–302.)
- [12] 法孟梅, 刘旭, 王蔼廉, 等. 超支化聚缩水甘油醚负载盐酸阿霉素纳米粒子的性能[J]. 中国科学院大学学报,2018,**35**(4):481–486.  
(FA M M, LIU X, WANG A L, *et al.* Performance of doxorubicin-loaded hyperbranched polyglycerol

- nanoparticles[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2018, **35**(4):481–486. )
- [13] 李木, 吴力立, 张超灿, 等. 高性能有机硅改性环氧树脂的研究进展[J]. 塑料工业, 2018, **46**(7):8–1337.  
(LI M, WU L L, ZHANG C C, *et al.* Research progress of high performance silicone modified epoxy resin[J]. China Plastics Industry, 2018, **46**(7):1328–1337. )
- [14] 李娟, 蔡益波. 生物质环氧树脂的研究进展[J]. 粘接, 2018, **39**(8):51–55.  
(LI J, CAI Y B. Research progress of biomass epoxy resins[J]. Adhesion, 2018, **39**(8):51–55. )
- [15] 郭何云, 王煦. 水性环氧树脂制备方法的研究进展[J]. 合成化学, 2017, **25**(5):457–460.  
(GUO H Y, WANG X. Research progress on preparation methods of waterborne epoxy resin[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2017, **25**(5):457–460. )
- [16] IAYCH K, DUMARCAY S, FREDON E, *et al.* Microwave-assisted synthesis of polyglycerol from glycerol carbonate[J]. Journal of applied polymer science, 2011, **120**(4):2354–2360.
- [17] CASSEL S, DEBAIG C, BENVEGNI T, *et al.* Original synthesis of linear, branched and cyclic oligoglycerol standards[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2001, **2001**(5):875–896.
- [18] CONDAT M, BABINOT J, TOMANE S, *et al.* Development of photoactivable glycerol-based coatings containing quercetin for antibacterial applications[J]. RSC Advances, 2016, **6**(22):18235–18245.
- [19] SOLOMON D, KITOV P I, PASZKIEWICZ E, *et al.* Heterobifunctional multivalent inhibitor-adaptor mediates specific aggregation between Shiga toxin and a pentraxin[J]. Organic Letters, 2005, **7**(20):4369–4372.
- [20] KROMPIEC S, KUZNIAK N, URBALA M, *et al.* Isomerization of alkyl allyl and allyl silyl ethers catalyzed by ruthenium complexes[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, **248**(1–2):198–209.
- [21] RAPI Z, SZOLNOKI B, BAKO P, *et al.* Synthesis and characterization of biobased epoxy monomers derived from D-glucose[J]. European Polymer Journal, 2015, **67**:375–382.