

## 科研与开发

# 丙烯海松酸甘油酯聚氧乙烯醚的 合成及性能

周永红<sup>1</sup> 商士斌<sup>1</sup> 宋湛谦<sup>1</sup> 周红军<sup>2</sup>

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042;

2. 盐城市城南有机化工厂, 江苏 盐城 224053)

**摘要:**合成了新的非离子表面活性剂丙烯海松酸甘油酯聚氧乙烯醚, 研究丙烯海松酸与甘油的部分酯化及甘油酯与环氧乙烷的加成反应。适宜的反应条件为: 丙烯海松酸与甘油反应温度 260~270℃, 用料摩尔比为 1:3, 反应时间 5 h, 催化剂 ZnO 用量为酸质量的 0.08%; 甘油酯与环氧乙烷的加成反应催化剂为 KOH, 用量为酯质量的 0.7%~0.8%, 温度 150℃。测定了产物的表面物理化学性能, 研究了环氧乙烷聚合度对产物表面物理化学性能的影响。

**关键词:**丙烯海松酸; 甘油酯; 聚氧乙烯醚; 表面活性剂

中图分类号: TQ423.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)11-0027-03

## Synthesis and properties of acrypimaric acid glycerol ester polyoxyethylene ether

ZHOU Yong-hong<sup>1</sup>, SHANG Shi-bin<sup>1</sup>, SONG Zhan-qian<sup>1</sup>, ZHOU Hong-jun<sup>2</sup>

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China;

2. Yancheng Chengnan Organic Chemical Plant, Yancheng 224053, China)

**Abstract:** Acrypimaric acid glycerol ester polyoxyethylene ether (RCEO), a kind of new nonionic surfactant, was synthesized, and the reactions, which include partial esterification of acrypimaric acid with glycerol and the addition reaction of glycerol ester with epoxy ethane, were studied. The suitable reaction conditions were obtained as follows: the molecular ratio of acrypimaric acid to glycerol for esterification was 1:3 and they react at 260-270℃ for 5 h with 0.08% in catalyst ZnO's mass ratio (based on the mass of acid). The addition of ester with epoxy ethane is taken at 150℃ with 0.7% - 0.8% of catalyst KOH's mass ratio (based on mass of glycerol ester). Surface physicochemical properties of the products were measured. The relationship between surface physicochemical properties of the products and polymerization degree of epoxy ethane was studied.

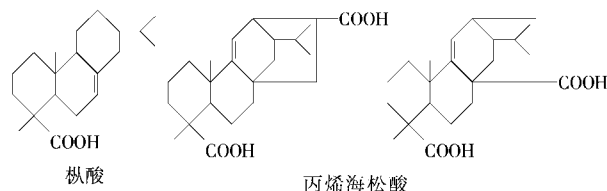
**Key words:** acrypimaric acid; glycerol ester; polyoxyethylene ether; surfactant

松香是一种来源丰富、价格低廉的天然可再生农林资源, 是一系列一元树脂酸的混合物, 主要成分是枞酸, 松香合成的表面活性剂一般也具有较好的生态性能<sup>[1-2]</sup>。枞酸经异构化与丙烯酸发生 Diels-Alder 反应可得到具有 2 种异构体的丙烯海松酸。丙烯海松酸是一种二元树脂酸, 具有稠合多脂环结构<sup>[3]</sup>, 和二元脂肪酸类似, 可以和甘油酯化, 合成含剩余羟基的丙烯海松酸甘油酯 (RG), 然后和环氧乙烷加成得到非离子表面活性剂丙烯海松酸甘油酯聚氧乙烯醚 (RCEO)。本文对 RCEO 的合成及表面物理化学性能进行研究, 该表面活性剂尚未有文献报道过。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料、试剂及仪器

枞酸和丙烯海松酸的结构如下:



丙烯海松酸, 自制; 环氧乙烷, 扬子石油化工公司; 其他试剂为分析纯或化学纯。表面张力仪, JZHY-180 型, 河北承德试验机厂; ROSS 泡沫仪, 上海第二玻璃仪器厂; 红外光谱仪, Nicolet-170 型。

## 1.2 合成方法

将丙烯酸海松酸和甘油加入到反应器中,加热至 220℃,加入催化剂 ZnO,再慢慢加热至 260℃,维持温度 260~270℃。反应过程中定时取样测定反应混合物酸值。当酸值(以 KOH 计)小于 10 mg/g 时,停止反应。抽真空 0.5 h(260~270℃,533~666 Pa)。冷却、出料,得丙烯酸海松酸甘油酯(RG),测羟值  $I_{OH}$ (以 KOH 计)为 310 mg/g。然后将 RG 和定量催化剂加入到干燥低压反应釜中。抽真空排除空气,开始加热搅拌,加热到 100℃,继续抽真空脱水,脱水完毕后,加热到 130~140℃,停止抽真空,打开通环氧乙烷(EO)的阀门,慢慢向釜内通计量的 EO 气体,维持釜内压力 0.2~0.3 MPa,温度保持在 150℃,当釜内压力降到零时,表明反应完成。降温至 100℃出料,对产物中和、漂白处理得淡黄色到棕色液体。根据加成 EO 量,合成不同 EO 聚合度( $N$ )的丙烯酸海松酸甘油酯聚氧乙烯醚(RGEO),其中  $N=5, 10, 15, 20$ 。红外光谱 IR(波数,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3 430( $\nu_{OH}$ ), 2 927、2 870( $\nu_{CH_3}, \nu_{CH_2}$ ), 1 725( $\nu_{C=O}$ ), 1 107( $\nu_{C-O-C}$ )。

## 1.3 测试方法

产物羟值参考 GB 7384—87 采用乙醇-吡啶法测定;聚乙二醇含量参考 GB 5560—85 和 ISO 2268—1972 测定;表面张力采用液膜拉起法测定,参照 GB 5546—85;临界胶束浓度(CMC)采用表面张力法测定;浊点(CP)参照 GB 5559—85 法测定;钙皂分散力用分散指数法测定<sup>[4]</sup>;泡沫性能(FP)参考 GB 13173.6—91 测定;乳化性能参照文献[5]测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 丙烯酸海松酸甘油酯合成反应的研究

丙烯酸海松酸与甘油直接酯化生成单、双和三甘油酯的混合物,单和双甘油酯含量越大,产物羟值越大,越有利于与环氧乙烷加成反应的进行。混合物的成分取决于反应物的相对比例、反应温度、反应时间和催化剂等。

丙烯酸海松酸和甘油的用量配比是影响反应的主要因素,由图 1 可知,随着甘油用量的增加,产物羟值提高,当酸和甘油的摩尔比为 1:3 时,再增加甘油用量,产物的羟值增加趋势变缓,因此丙烯酸海松酸与甘油摩尔比以 1:3 为宜。

图 2 表示温度对反应的影响趋势,随着反应温度的提高,合成产物的羟值也增加,但温度也不能过高,温度过高原料易脱羧,产物羟值有一定的下降,而且产物颜色加深,影响最终产品质量,因此温度以

260~270℃为宜。温度愈低反应时间愈长,单甘酯在加热过程中发生分子内醇解,重排成甘油、二甘酯和三甘酯<sup>[6]</sup>,而高温条件下,反应迅速完成,单甘酯不再发生重排反应。图 3 和图 4 中,随着反应时间的增加,产物酸值下降,羟值提高,当酸值小于 10 mg/g 后,如果再延长反应时间,产物羟值有所下降。反应时间以 5 h 为宜。

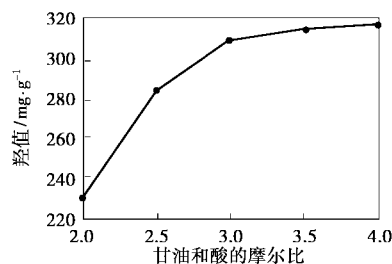


图 1 原料比对反应的影响

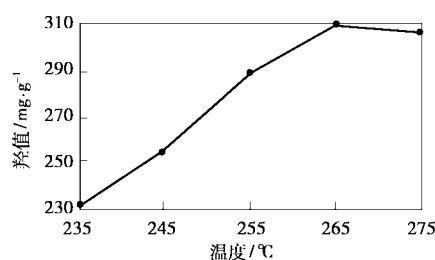


图 2 反应温度对反应的影响

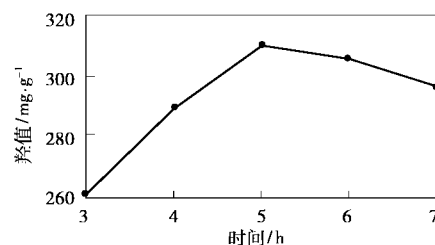


图 3 反应时间对反应的影响

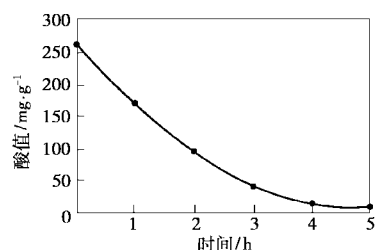
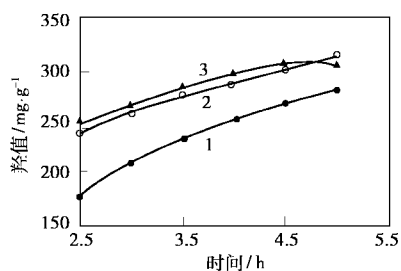


图 4 酯化过程中产物酸值与反应时间的关系

使用 4 种常用的酯化催化剂 ZnO、MgO、NaOH、 $H_3BO_3$  进行松香与甘油的部分酯化反应,其产物羟值分别为 310、310、260、285 mg/g。这里选择 ZnO 作催化剂,图 5 显示 ZnO 用量为酸质量的 0.08% 为宜。

综上可知,丙烯酸海松酸甘油酯合成反应的适宜条件是:催化剂 ZnO 用量为酸质量的 0.08%,酸与

甘油摩尔比为 1:3, 在 260 ~ 270℃ 下反应时间为 5 h。

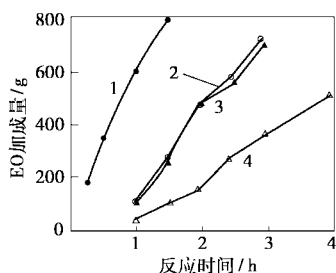


催化剂用量: 1—0.05%; 2—0.08%; 3—0.12%

图 5 催化剂用量对反应的影响

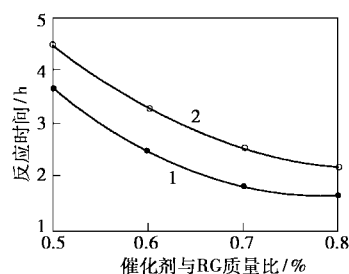
## 2.2 RGEO 的合成研究

含羟基化合物与环氧乙烷的加成反应常用碱性催化剂, 工业上一般用 KOH 或 NaOH。选用 4 种催化剂催化丙烯海松酸甘油酯 (RG) 与环氧乙烷的加成反应。反应速率按催化剂的不同, 有如下的顺序: 金属钠 > 氢氧化钾 ≈ 乙醇钠 > 氢氧化钠, 其变化趋势见图 6 (酯为 500 g), 实验中选用 KOH。EO 加成速率与催化剂用量的关系见图 7, 催化剂 KOH 用量 (质量分数) 以 0.7% ~ 0.8% 为宜。



1—Na; 2—NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 3—KOH; 4—NaOH

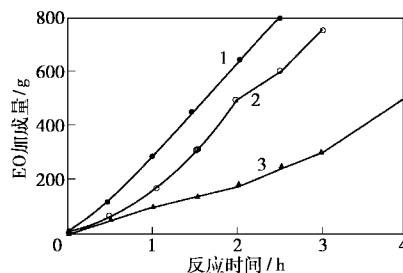
图 6 催化剂对反应速率的影响



1—N 为 10; 2—N 为 15

图 7 催化剂用量对反应速率的影响

图 8 (酯为 500 g) 表示不同温度下 EO 加成量与时间的关系, 乙氧基化反应的加成速率随温度的提高而加快, 温度愈高 EO 加成速率越快, 但是高温条件下, 产物聚乙二醇含量增加, 颜色加深, 反应温度以 150℃ 为宜。



1—170℃; 2—150℃; 3—130℃

图 8 温度对反应的影响

由以上可知 RGEO 合成反应适宜的条件是: KOH 为催化剂, 其用量为酯质量的 0.7% ~ 0.8%, 温度 150℃。

## 2.3 产物表面物理化学性能与环氧乙烷聚合度的关系

表 1 产物表面物理化学性能

聚合度 N	聚乙二醇 质量分数/%	羟值 $I_{OH}$ / $mg \cdot g^{-1}$	表面张力 $\delta$ / $10^{-2} N \cdot m^{-1}$	临界胶束浓度 CMC/ $10^{-4} mol \cdot L^{-1}$	钙皂分散指数 LSDP/%	乳化能力 EP <sup>①</sup> / s	泡沫高度 FP/ mm	浊点 CP/ ℃
5	3.8	85	4.01	2.2	14.0	60	30	26
10	4.6	74	3.50	2.5	6.3	150	52	45
15	7.0	55	3.30	2.9	4.8	175	65	78
20	9.6	48	3.95	3.8	4.2	180	68	90

注: ①乳化介质为松节油。

由表 1 可知, 随着 N 的增加, 产物中聚乙二醇含量也增加, 这是因为 N 愈大, 反应时间愈长, 而聚乙二醇含量随着反应时间的延长而增加, 由于产物中聚乙二醇的存在, 造成产物羟值比理论值大。随着 N 增加, 产物表面张力先有所下降, 至 N = 15 时降至最低值, 然后逐渐升高; 合成产物的临界胶束浓

度一般随 N 增加而增加, 数值基本都在  $10^{-4}$  数量级; 产物钙皂分散指数随 N 增加而减小, 即钙皂分散力提高, 在 N = 10 ~ 15 后, 变化趋势变缓; 合成产物的浊点和泡沫高度随 N 的增加而提高; 合成产物乳化力随 N 的增加而增加, 当 N 超过 15 时, 产物乳

(下转第 31 页)

谱仪(NMR),溶剂  $\text{CDCl}_3$ , TMS 内标, 200 MHz; 美国 PE Spectrum One 红外光谱仪(IR), KBr 压片制样, 测定波数范围  $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ ; 美国 Finnigan LCQ 型质谱仪(MS), 溶剂  $\text{CHCl}_3$ , 直接进样法, 流动相为甲醇, APCI 离子源(大气压化学电离), 蒸发温度  $400\ ^\circ\text{C}$ , 正、负离子模式测试。

### 1.3 合成

#### 1.3.1 5-硝基-1,10-邻菲罗啉的合成

5-硝基-1,10-邻菲罗啉的合成按文献[5]合成, 产率 90.8% (以 1,10-邻菲罗啉计)。熔点为  $201.8 \sim 202.3\ ^\circ\text{C}$  (文献值为  $201.5\ ^\circ\text{C}$  [6])。

UV ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm): 267.4, 238.0。 $^1\text{HNMR}$  ( $\delta$ ): 7.770 ~ 7.874 (m, 2H, 3, 8-phen-H), 8.425 ~ 8.437 (q, 1H, 4-phen-H), 8.710 (s, 1H, 6-phen-H), 9.020 ~ 9.070 (q, 1H, 7-phen-H), 9.339 ~ 9.384 (m, 2H, 2, 9-phen-H)。IR (波数,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1 620.10, 1 508.19, 1 448.14 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ), 1 589.33, 1 420.54 ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ), 1 519.68 ( $\nu_{\text{N}=\text{O}}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{C}+\text{C}=\text{N}}$ ), 1 348.49 ( $\nu_{\text{NO}_2}$ ), 904.32, 833.43, 733.86 ( $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ )。MS ( $m/z$ , %): 226.1 [(M + 1)<sup>+</sup>, 100], 228.5 (63), 181.3 (3.5), 65.3 (7.0)。

#### 1.3.2 5-氨基-1,10-邻菲罗啉的合成

在装有滴液漏斗、冷凝管、温度计的 250 mL 三口烧瓶中, 加入 1.6 g Pd/C (Pd 在催化剂中质量分数为 5%) 催化剂、12.0 mL 85% (质量分数) 水合肼和 50.0 mL 乙醇, 磁力搅拌, 水浴加热。当反应体系温度升至  $72\ ^\circ\text{C}$  时, 立即配好 5.0 g 5-硝基-1,10-邻菲罗啉的乙醇溶液 100 mL 并迅速加至反应体系中。水浴回流约 10 h, 静置过夜。反应混合物重新加热至  $60\ ^\circ\text{C}$ , 趁热过滤, 用乙醇洗涤数次。将滤液蒸去大部分乙醇(乙醇回收), 冷却, 析出黄色固体, 抽滤, 干燥, 用乙醇重结晶, 得黄色针状固体, 产率 89.2% (以 5-硝基-1,10-邻菲罗啉计), 熔点  $258.0 \sim 258.7\ ^\circ\text{C}$  (文献值 [7]  $259.0 \sim 260.0\ ^\circ\text{C}$ )。

(上接第 29 页)

化性能变化趋于平缓。

### 3 结论

合成了未见文献报道的非离子表面活性剂丙烯海松酸甘油酯聚氧乙烯醚, 对其结构进行了 IR 鉴定。其适宜的合成条件为: 丙烯海松酸与甘油用量摩尔比为 1:3, 反应温度  $260 \sim 270\ ^\circ\text{C}$ , 反应时间 5 h, 催化剂 ZnO 用量为酸质量的 0.08%; 甘油酯与环氧乙烷的加成反应催化剂为 KOH, 用量为酯用量的

UV ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm): 324.8, 278.4, 252.4, 239.0。 $^1\text{HNMR}$  ( $\delta$ ): 3.317 ~ 3.349 (宽, 2H,  $-\text{NH}_2$ ), 6.958 (s, 1H, 6-phen-H), 7.479 ~ 7.693 (m, 2H, 3, 8-phen-H), 7.974 ~ 8.015 (d, 1H, 7-phen-H), 8.266 ~ 8.309 (d, 1H, 4-phen-H), 8.941 ~ 9.218 (m, 2H, 2, 9-phen-H)。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 416.91, 3 323.34 ( $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ ), 1 638.83, 1 505.89, 1 455.65 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ), 1 595.03, 1 428.97 ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ), 1 562.93 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}+\text{C}=\text{N}}$ ), 1 272.25 ( $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ ), 885.38, 843.14, 740.99 ( $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ )。MS ( $m/z$ , %): 196.6 [(M + 1)<sup>+</sup>, 100], 197.0 (96), 181.5 (5), 65.3 (14)。

#### 1.3.3 丙烯酰氯的合成

三氯化磷法: 按文献[8]由丙烯酸和三氯化磷合成丙烯酰氯, 产率 40.0% (以丙烯酸计)。

苯甲酰氯法: 在装有温度计、冷凝管(带氯化钙干燥管)、氯化氢尾气吸收装置的 250 mL 三口烧瓶中, 加入苯甲酸固体 37.5 g, 二氯亚砷 44.0 mL, 磁力搅拌, 油浴加热反应 2 h。蒸馏, 先收集剩余的二氯亚砷, 再收集  $196.0 \sim 198.0\ ^\circ\text{C}$  的馏分, 得无色液体苯甲酰氯 33.0 mL, 产率 91.6% (以苯甲酸计)。将 15.0 mL (0.2 mol) 丙烯酸和 80.0 mL 新制的苯甲酰氯加入到带有干燥和回流装置的 250 mL 三口烧瓶中, 磁力搅拌, 油浴加热至  $60\ ^\circ\text{C}$ , 反应 2 h。减压蒸馏出丙烯酰氯, 再常压蒸馏回收过量的苯甲酰氯, 丙烯酰氯的产率 30.3% (以丙烯酸计)。

#### 1.3.4 5-丙烯酰胺基-1,10-邻菲罗啉的合成

将 0.98 g 5-氨基-1,10-邻菲罗啉、5.0 mL 三乙胺和 25.0 mL 丙酮加入到装有滴液漏斗、干燥和回流装置的 100 mL 三口烧瓶中, 氮气保护, 磁力搅拌, 滴加含 1.9 mL 丙烯酰氯的 20.0 mL 丙酮溶液, 室温下反应 24 h。减压除去丙酮, 加蒸馏水, 将反应混合物转移至烧杯中, 再用氢氧化钠溶液调 pH 值至 7.0 左右, 过滤得淡黄色固体。粗产品过柱, 用三氯甲烷和乙醇作流动相, 硅胶为固定相, 收集淡黄色的色

0.7% ~ 0.8%, 温度  $150\ ^\circ\text{C}$ , 并测定了产物的表面物理化学性能。

### 参考文献

- [1] 周永红, 宋湛谦. [J]. 林产化工通讯, 2003, 37(1): 28-32.
- [2] 张高军, 王军. [J]. 日用化学品科学, 2000, 23(增刊): 200-202.
- [3] 谢晖, 程芝. [J]. 林产化学与工业, 1999, 19(2): 61-65.
- [4] 潘家慧. [J]. 日用化学工业, 1982, (4): 38-39.
- [5] 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析[M]. 北京: 轻工业出版社, 1986.
- [6] 梁梦兰. 表面活性剂和洗涤剂制备性质应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1990. ■