

研究简报

窄分布脂肪醇聚氧乙烯醚的合成和研究

蒋飞国,朱 宏*,陈耀武,韩荣焯,冯俊宏

(华南师范大学化学与环境学院,环境理论化学省部共建教育部重点实验室,广州 510006)

摘要:以天然脂肪醇为起始剂,在催化剂的作用下,进行乙氧基化反应,用气相色谱法分析了脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)产物的组成分布。研究表明,采用自制催化剂,可以得到分子量分布窄的脂肪醇聚氧乙烯醚。在 120℃,0.1~0.3MPa 的压力条件下,当环氧乙烷平均加和数为 1.6 时,聚合产物中残留脂肪醇为 15.5%,AEO₁₋₃ 的含量为 76.2%。

关键词:脂肪醇;乙氧基化;脂肪醇聚氧乙烯醚

引言

脂肪醇聚氧乙烯醚简称 AEO,是由脂肪醇和环氧乙烷在碱、酸性或其它类型催化剂的作用下,经过乙氧基化反应制得的聚合度不同的醇醚混合物。影响脂肪醇乙氧基化产物分子量分布的最重要因素是醇的性质和催化剂。当脂肪醇确定后,催化剂成为影响反应产物的主要因素。不同的催化剂催化作用得到的乙氧基化产物的分子量分布有很大不同。碱性催化剂,如 NaOH、KOH 等,催化得到的产物分子量分布较宽,游离醇较多。酸性催化剂,如 BF₃、SbCl₅ 催化得到的产物分子量分布较窄,但反应的副产物也较多。此外,温度对反应也有较大的影响,温度太低,反应无法正常进行,温度过高,容易产生太多的副产物。因此,选择合适的反应温度也是很重要的。AEO 产物分子量分布宽窄直接影响到产品的应用。窄分布 AEO 中原料醇和低 EO 加合数组分减少,容易与其它组分进行复配,盐增稠能力大为提高,不但能使增稠需要的盐量降低,而且最大粘度也有所增加;窄分布 AEO 中较高的 EO 加合数的组分较少,因而在油相中溶解性也很好;复合液体洗涤剂中,常含有大量的非离子和阴离子表面活性剂,使用时需要加入一定量的增溶剂,而使用窄分布 AEO 则能大幅降低增溶剂的使用量。分子量分布越窄,越有利于产物的合理利用^[1~9]。长期以来,选择合适的催化剂在适宜的聚合条件下合成窄分布的乙氧基化产物一直是人们的研究重点。

本工作研究了自制催化剂和聚合条件对天然脂肪醇乙氧基化反应的催化活性以及产物分子量分布的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

天然脂肪醇,华兴化工有限公司;环氧乙烷(EO),纯度≥98.5%,佛山市科的化工有限公司;KOH,分析纯(82%),成都联合化工试剂有限公司;催化剂:自制。

1.2 仪器与设备

WFD-0.5 型反应釜:威海自控反应釜有限公司;G&G JJ200 和 JJ3000 型精密电子天平:美国双杰兄

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.012

收稿:2014-10-14;修回:2014-10-31;

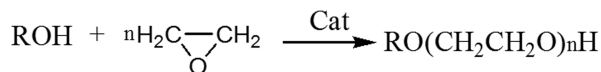
作者简介:蒋飞国(1985—),男,广东茂名人,硕士,主要研究方向为功能高分子,E-mail: jfg198592@126.com;

* 通讯联系人:朱宏,男,福建人,博士,华南师范大学研究员,主要研究方向为功能高分子,E-mail: zhuhong201@sina.com.

弟(集团)有限公司常熟双杰测试仪器厂;5L 小型密闭钢瓶;订制;GC2010 气相色谱仪;日本岛津制作所, 色谱柱长 30m, 中等极性, 内径 0.32mm, 膜厚 0.25 μ m, 检测器为氢火焰离子化检测器。

1.3 反应原理

本实验采用间歇式乙氧基化工艺。先把脂肪醇和催化剂加入反应釜, 接着间歇式地通入定量的环氧乙烷, 使其与釜内的脂肪醇接触进行反应, 逐渐生成所需加合数的脂肪醇聚氧乙烯醚(AEOn)^[10~11]。反应式如下:



1.4 合成过程

先检查反应釜的气密性, 然后将一定量的天然脂肪醇和催化剂加入反应釜中, 拧好反应釜的釜盖, 通入氮气交换 3~4 次除去釜内的空气, 逐渐升高温度到 110 $^{\circ}$ C 左右, 真空脱水 1~2h。脱水后把温度升到 120 $^{\circ}$ C, 等温度恒定后, 分段把环氧乙烷(EO)加入反应釜进行反应, 直至 EO 全部加入, 压力表的读数为零表示反应完成。

反应结束后, 待釜内温度降至常温, 用真空泵将釜内未反应的 EO 除去, 打开釜盖, 取出产品并称重, 保存好留待分析。

1.5 分析测试

用丙酮将样品稀释到一定浓度, 再用气相色谱分析待测液体。根据气相色谱的工作原理, 通过各组分不同的出峰时间和峰面积, 确定并计算出产物中各组分及其含量^[12~16]。色谱条件为: 柱温 50 $^{\circ}$ C 保留 5min, 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 280 $^{\circ}$ C 保留 7min, 汽化温度为 280 $^{\circ}$ C, 检测器温度为 280 $^{\circ}$ C, 分流比为 100:1, 进样量 1 μ L。

2 结果与讨论

2.1 天然脂肪醇的气相色谱分析

从图一可以看出, 样品含有 2 种组分, 为 C₁₂ 醇和 C₁₄ 醇。根据出峰时间可知从左到右分别是 C₁₂ 醇 (19.0min) 和 C₁₄ 醇 (21.6min)。根据峰面积可计算出原料中 C₁₂ 醇占 81.7%, C₁₄ 醇占 18.3%。

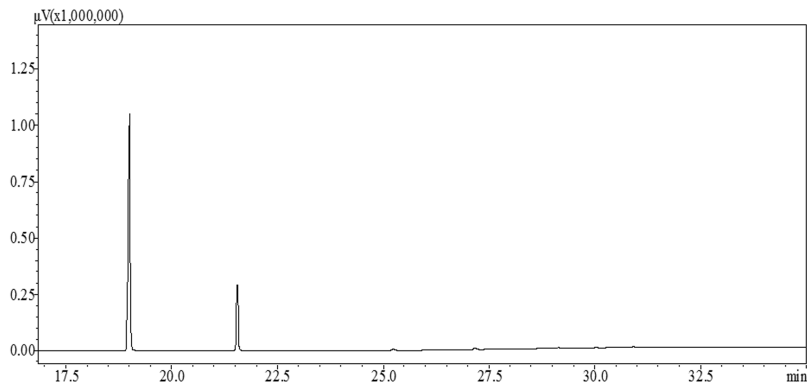


图 1 天然脂肪醇气相色谱图

Figure 1 Gas chromatogram of natural fatty alcohols

2.2 普通分布 AEO 的合成

工业上生产 AEO 通常以强碱(KOH、NaOH 等)作为催化剂, 为了考察本实验设备与工艺条件的可靠性, 本文采用 KOH 为催化剂对天然脂肪醇进行乙氧基化反应。实验过程为: 称取一定量的天然脂肪醇和催化剂 KOH(用量为脂肪醇的 0.2%), 在 110 $^{\circ}$ C 脱水 1h, 升温至 120 $^{\circ}$ C, 间歇加入一定量的 EO 进行乙氧基化反应。压力表读数为零时反应完成, 反应约须 8h, 得到产物为淡黄色粘稠状液体。

图 2 和图 3 分别为工业样品 AEO₂ (EO 平均加和数为 2 的 AEO) 以及以 KOH 为催化剂本实验室合成的 AEO₂ 的气相色谱图。

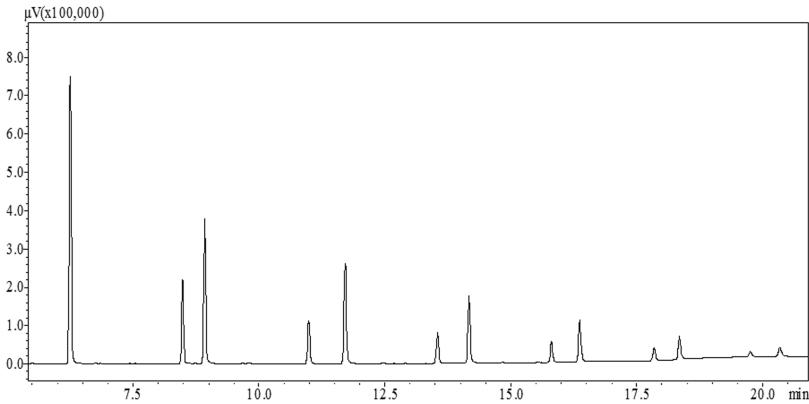


图 2 工业样品 AEO₂ 气相色谱图

Figure 2 Gas chromatogram for commercial AEO₂

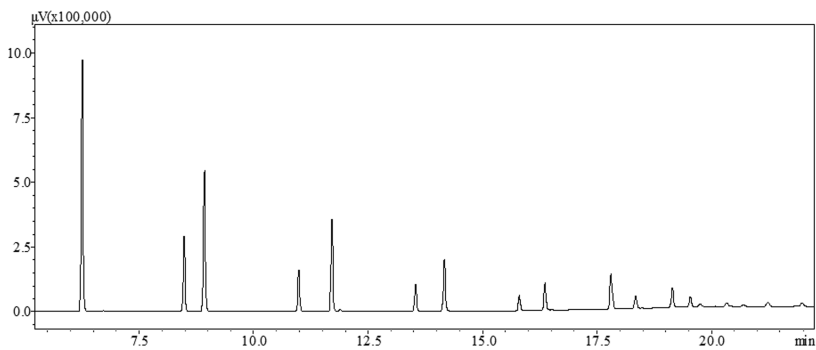


图 3 以 KOH 为催化剂本实验室合成的 AEO₂ 气相色谱图

Figure 3 Gas chromatogram for AEO₂ synthesized in our laboratory using KOH as catalyst

比较图 2 和图 3 可以看出,两个产品的组分分布基本相同,说明利用本实验设备和工艺条件反应可以顺利进行,并得到与工业生产同样的产品。

从图中还可以看出,以强碱 KOH 为催化剂合成的 AEO 产品分子量分布很广,未反应的游离醇含量很高。

2.3 窄分布 AEO 的合成

用自制催化剂合成了 AEO_{1.6} (EO 平均加和数为 1.6 的 AEO),并用气相色谱分析了产物组成和分布,结果见图 4。

从图 4 可以看出合成产物各组分出峰时间以及分布情况,其中未反应游离 C₁₂ 醇(19.0min),未反应游离 C₁₄ 醇(21.6min), C₁₂-AEO₁ (22.1min), C₁₄-AEO₁ (24.3min), C₁₂-AEO₂ (25.2min), C₁₄-AEO₂ (27.2min), C₁₂-AEO₃ (27.9min), C₁₄-AEO₃ (29.3min), C₁₂-AEO₄ (29.8min), C₁₄-AEO₄ (30.6min)。

2.4 不同温度下窄分布 AEO 的合成

按照原料脂肪醇和 EO 摩尔比 1:1 进料,加入自制催化剂,分别在温度为 120℃ 和 105℃ 的条件下进行乙氧基化反应,并在相同条件下对产物进行气相色谱分析,结果见图 5、图 6 所示。

从图 5 和图 6 可以看出,两个温度下反应得到的 AEO₁ 产物组成分布无明显差别,说明在这两个温度下,温度对产物组成分布没有明显影响。

2.5 窄分布 AEO 和普通宽分布 AEO 的各组分比较

比较了采用 KOH 催化剂和自制催化剂,脂肪醇和 EO 摩尔比分别为 2.0 和 1.6 时,生成的 AEO 各

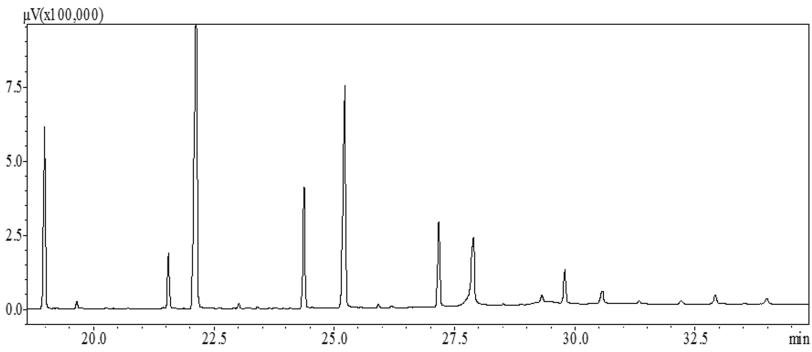
图 4 自制催化剂合成的 AEO_{1.6} 气相色谱图

Figure 4 Gas chromatogram for AEO_{1.6} synthesized in the presence of the prepared catalyst in our lab

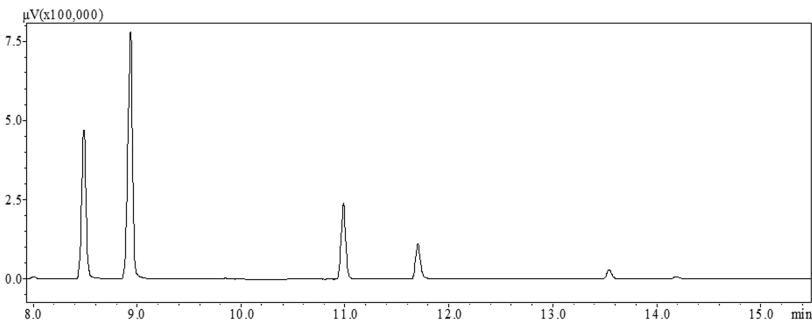
图 5 自制催化剂合成的窄分布 AEO₁ (130°C 11h) 气相色谱图

Figure 5 Gas chromatogram of AEO₁ synthesized at 130°C for 11h by using the catalyst

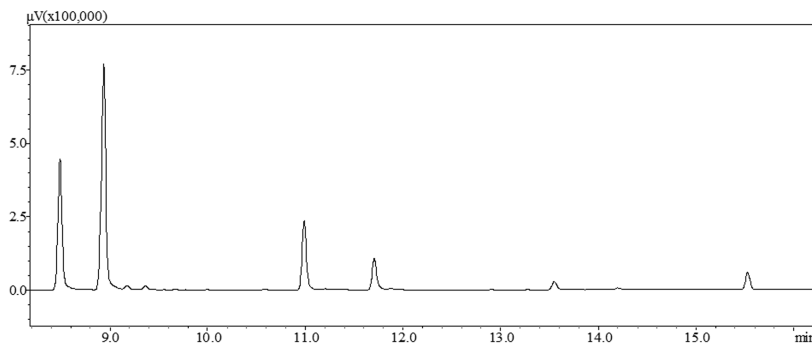
图 6 自制催化剂合成的窄分布 AEO₁ (105°C 20h) 气相色谱图

Figure 6 Gas chromatogram of AEO₁ synthesized at 105°C for 20h by using the catalyst

组成分布的情形,结果见表 1。

表 1 脂肪醇聚氧乙烯醚的 EO 分布(质量%)

Table 1 EO distribution of fatty alcohol ethoxylated oligomers(wt%)

序号*	分布	参与反应 EO	游离醇	AEO ₁	AEO ₂	AEO ₃	AEO ₄
1	宽分布	2mol	41.2	24.6	16.7	11.4	6.1
2	窄分布	1.6mol	15.5	35.3	25.2	15.7	3.3

* 序号 1 采用 KOH 催化剂, 序号 2 采用自制催化剂。

从表 1 可以看到,与使用 KOH 催化剂相比,采用自制催化剂得到的产物中,未反应的游离醇含量明
10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2014. 12. 012

显减少, AEO₁、AEO₂、AEO₃的含量明显提高,而 AEO₄组分却很少。实验结果表明,采用自制催化剂能显著提高 AEO产物中有效成分 AEO₁₋₃的含量,大幅降低未反应游离醇以及 EO加和数高的组分含量,显示出很好的窄分布特点。

2.6 合成工艺条件的探讨

影响脂肪醇聚氧乙烯醚生产的因素主要有温度、压力以及催化剂的用量。为了得到高质量的脂肪醇聚氧乙烯醚,有效控制这些反应条件是重要的,总结本文实验,可以得到具体的优化工艺条件如下:

(1) 温度: 原料适宜的脱水温度为 110℃,时间约为 1~2h。适宜反应温度为 120±5℃,温度太低,反应速度太慢,效率降低;温度太高,副产物增多,产品颜色加深,质量受到影响;

(2) 压力: 虽然在一定的条件下提高反应压力对反应有利,但对设备要求也相应提高,工艺操作不易控制,因此操作压力不宜过高,压力不超过 0.3MPa;

(3) 催化剂用量: 当其它因素不变时,反应速度与催化剂用量关系很大。增加催化剂用量,能加快反应速度,缩短反应时间;但催化剂用量过大将增加生产成本,并可能影响产品质量。本实验催化剂适宜用量为脂肪醇质量的 0.2%。

3 结论

(1) 自制催化剂能有效地催化脂肪醇进行乙氧基化反应,得到的脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO 的各组分呈现很好的窄分布特点;

(2) 在 100~130℃ 范围内,温度对脂肪醇聚氧乙烯醚产物的组成分布没有明显的影响。反应温度太高,会导致原料和产物被氧化,反应温度太低,反应无法进行;

(3) 合成窄分布脂肪醇聚氧乙烯醚适宜的工艺条件为:原料脱水温度为 110℃,时间约为 1h,反应温度 120±5℃,压力不超过 0.3MPa,催化剂用量为脂肪醇的 0.2%左右。

参考文献:

- [1] 姚春莹,金巍,刘伟. 河北化工,2009,32(3):41~43.
- [2] 张晓辉,郭明,伊静梅,赵秀贞. 辽宁化工,1995(5):13~16.
- [3] 杜巧云等主编. 表面活性剂基础及应用. 北京:中国石化出版社,1997:140~276.
- [4] 贝澄,杨新长. 日用化学品科学,2003(26):28~32.
- [5] 程侣柏,吴致宁,孙喜富. 日用化学工业,1991,4(23):21~22.
- [6] Behler A, Ploog U. Henkel Referate,1990,26:49~54.
- [7] Lee K, Matheson M, Ted P, Kang Y. JAOCS, 1986,63(3):365~370.
- [8] Ohnishi M, Sagitani H. JACOS, 1993,70:679~684.
- [9] Rath H C, Endres H, Hensen H, Tesmann H. Henkel Referate,1993,29:84~90.
- [10] 北原文雄. 表面活性剂. 北京:北京化学工业出版社,1981.
- [11] 石英华. 沈阳化工,1993(6):34~35.
- [12] 朱志荣. 色谱,2000,18(2):138~141.
- [13] 张骏. 精细与专用化学品,2001(17):15~17.
- [14] McClure J D. JACOS, 1982, 59:364~372.
- [15] McCoy R N, Bullock A B. JAOCS, 1969, 46:289~295.
- [16] Tornquist J. Acta Chem Scand,1966,20:572.

Synthesis of Fatty Alcohol Polyethoxylates with Narrow Ethoxymer Distribution

JIANG Fei-guo, ZHU Hong*, CHEN Yao-wu, HAN Rong-ye, FENG Jun-hong

(*School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Minister of Education, Guangzhou 510006, China*)

Abstract: Natural fatty alcohols were ethoxylated to synthesize fatty alcohol polyoxyethylene ethers in the presence of the catalyst prepared in our lab and the ethoxymer distributions were analyzed by gas chromatogram. The experimental results indicated that the ethoxylated oligomers showed very narrow distribution in the presence of the catalyst. In the case of average adduct number of ethylene oxide 1.6, the reaction pressure 0.1~0.3MPa, the reaction temperature 120°C, the mixed fatty alcohol polyoxyethylene ether with only 15.5% of the free alcohol and 76.2% of the main oligomers AEO₁₋₃ was obtained.

Key words: Fatty alcohol; Ethoxylation; Fatty alcohol polyoxyethylene ether