

丙烯酸海松酸聚氧乙烯酯聚醚多元醇的合成研究*



谢 晖¹, 程 芝²

(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. 南京林业大学, 江苏 南京 210037)

XIE H.

摘 要: 研究了丙烯酸海松酸与不同摩尔数的环氧乙烷所进行的开环均聚和共聚反应。探讨了不同因素对反应速度及环氧乙烷聚合度对产物性能的影响, 分析了产物的红外光谱及热重曲线。结果表明, 该聚醚多元醇可作为一种新型多元醇应用于聚氨酯涂料中。

关键词: 丙烯酸海松酸; 环氧乙烷; 聚醚多元醇

中图分类号: TQ 323.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2000)01-0027-06

多元醇化合物是聚氨酯树脂的主要原料之一, 而聚醚多元醇是有机多元醇化合物中用量最大、应用面最广的一个品种。以聚醚多元醇为基料合成的聚氨酯涂料有较好的柔软性、耐水解性及耐低温性, 但由于其含有大量醚键, 造成所得聚氨酯漆膜易粉化、失光且耐热性差^[1]。在聚醚多元醇合成的原料中, 除氧化烯烃外, 还需要一种起始剂, 其性能对聚醚多元醇的最终性能有很大影响。丙烯酸海松酸具有稠合多脂环刚性结构, 刚性大、耐热性强, 是一种二官能度羧酸, 将其作为聚醚多元醇起始剂, 可制得二官能度的聚醚多元醇, 并进一步制备预聚体, 从而作为 NCO/OH 双组分型聚氨酯的羟基组分。将丙烯酸海松酸分子结构引入到聚醚多元醇中, 势必对其在刚性、光泽、耐热性等特性上产生影响, 从而达到改进聚氨酯涂料在耐腐蚀性、光泽、耐热性等方面的性能, 同时又使其具有良好的柔软性。本文通过对丙烯酸海松酸聚氧乙烯酯聚醚多元醇的合成研究, 探讨其作为新型聚醚多元醇的可能性。

1 实验部分

1.1 主要原料、试剂及仪器

丙烯酸海松酸(自制): 白色晶体, 熔点 200~ 202(°C), 酸值 296.8 mg KOH/g, 纯度 99%; 环氧乙烷: 金陵石化化工二厂产品; 硅胶 G (10~ 40 μ), 硅胶(200~ 300 目), 青岛海洋化工厂; 其他化学试剂均为市售分析纯; NDJ-79 型旋转粘度计, 上海; 日本理学 TAS-100 型热分析仪; 美国 Nicolet 550 型 FT-IR 红外光谱仪; 合成反应釜及其附属仪器均由金陵石化化工二厂提

* 收稿日期: 1999-03-01

作者简介: 谢 晖(1970-), 男, 上海市人, 副研究员, 博士后, 从事精细化工研究。

供。

1.2 丙烯海松酸聚氧乙烯酯聚醚多元醇的合成

将一定量的丙烯海松酸和一定量的催化剂置于带搅拌、控温仪的合成反应釜中,加热至 100~110℃,真空脱水 15 min,停真空并导入 N₂,升温至 130~150℃,用 N₂ 压入定量的环氧乙烷,反应压力为 0.2~0.3 MPa。由于反应强烈放热,须注意冷却,使反应釜温度恒定。在维持釜压不变的情况下加入所需量的环氧乙烷,然后老化 1 h 至釜压为零,降温至 110℃,抽真空 10 min 出料备用。

1.3 丙烯海松酸聚氧乙烯酯聚醚多元醇的精制

将前述聚醚多元醇原料加磷酸中和,然后加精制剂精制脱色(其加入量为物料总量的 0.5%~1%),在 80~90℃下精制 30 min,然后升温至 110℃,真空脱水至水分含量达到使用要求,最后降温至 70~80℃压滤,出料备用。

1.4 环氧乙烷加成物及聚乙二醇含量的测定

测定方法参考 GB 5560-85 及 ISO 2268-1972 进行。

1.5 聚醚多元醇中双酯、多酯含量的测定^[3]

将 1.4 节中得到的环氧乙烷加成物吸附于少量硅胶 G 上,然后用 $\phi 3\text{ cm} \times 40\text{ cm}$ 层析柱进行硅胶柱层析。先用 200 mL 氯仿洗柱,再用 200 mL 氯仿-乙醚(1:2, v/v)洗柱,得多酯,最后用氯仿-甲醇(2:1, v/v) 200 mL 洗柱,得双酯。

1.6 聚醚多元醇耐热性分析

利用日本理学 TAS-100 型热分析仪,采用程序升温法对样品进行 TG-DSC 测定,升温范围为 50~700℃,升温速度为 10℃/min,样品重 2.00~3.00 mg。

1.7 聚醚多元醇其它性能测试

产物酸值按 GB 1668-81 进行测定;色泽按 Gardner 色阶评价;羟值按 GB 7383-87 测定;粘度在室温下测定,将样品配成 70% 丙酮溶液;产物红外光谱测定采用薄膜法进行。

2 结果与讨论

2.1 反应压力、温度、催化剂用量对反应速度及双酯含量的影响

2.1.1 反应压力的选择 在反应温度为 140℃、催化剂用量为总物料量 3% 条件下,不同反应压力对反应速度的影响如图 1 所示。由图 1 中可以看出,当环氧乙烷聚合度 $n=3$ 时,反应速度有一明显转折,说明此时丙烯海松酸已消耗完毕,转而发生丙烯海松酸双乙二醇酯碱催化与环氧乙烷的缩合反应。随着反应压力逐步增加,反应所需时间逐渐缩短,反应速度不断加快。在同一量环氧乙烷加入下,测定产物双酯、多酯及聚

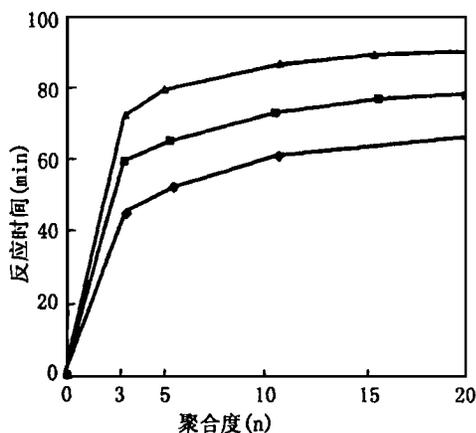


图 1 反应压力对反应速度的影响

Fig. 1 Effect of reaction pressure on reaction rate
—◆—0.6 MPa; —■—0.4 MPa; —▲—0.2 MPa

乙二醇含量, 结果如表 1 所示。由表 1 可得出, 反应压力的增加虽然能提高反应速度, 产物中聚乙二醇及多酯含量迅速增加, 但双酯含量减少, 即得率降低。因此反应压力以 0.2~0.3 MPa 为宜。

表 1 压力对产物组成的影响

Table 1 Effect of pressure on composition of products

反应压力 pressure(MPa)	双酯 diether(%)	多酯 polyether(%)	聚乙二醇 polyethylene glycol(%)
0.2	89.0	4.7	6.3
0.4	87.4	5.4	7.2
0.6	80.7	9.2	10.1

2.1.2 反应温度的选择 在反应压力为 0.3 MPa、催化剂用量为总物料量的 3% 条件下, 选择不同的反应温度, 对其反应速度的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出, 反应温度变化对缩合反应决定速度的步骤并无影响, 均在聚合度 $n=3$ 处有明显转折。随着反应温度逐步升高, 反应速度呈上升趋势。在相同环氧乙烷加入量及压力条件下, 产物中双酯、多酯及聚乙二醇含量随温度变化结果如表 2 所示。

表 2 温度对产物组成的影响

Table 2 Effect of temperature on composition of products

反应温度 reaction temp. (°C)	双酯 diether(%)	多酯 polyether(%)	聚乙二醇 polyethylene glycol(%)
130	87.3	6.8	5.9
140	84.5	8.1	7.4
150	78.3	11.5	10.2

由表 2 可得, 反应温度升高有利于加速反应, 但副产物多酯及聚乙二醇含量也相应增加, 使主产物得率下降, 因此适宜反应温度为 130 °C 左右。

2.1.3 催化剂加入量选择 丙烯海松酸与环氧乙烷缩合反应属碱催化环氧乙烷开环聚合机理, 一般均采用 NaOH 或 KOH 为催化剂。本研究以固体 NaOH 为催化剂, 在反应压力 0.3 MPa、反应温度 140 °C 条件下, 选择不同的催化剂用量(以总物料量为基准), 其对反应速度的影响如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 催化剂用量对反应决定速度的步骤也无影响, 随催化剂用量增加, 反应速度也在加快, 反应时间逐步缩短。在相同环氧乙烷加入量下, 产物中双酯、多酯及聚乙二醇含量随催化剂用量的变化结果如表 3 所示。

表 3 催化剂用量对产物组成的影响

Table 3 Effect of catalyst amount on composition of products

催化剂用量 catalyst amount(%)	双酯 diether(%)	多酯 polyether(%)	聚乙二醇 polyethylene glycol(%)
3	84.1	9.2	6.7
4	85.3	9.1	5.6
5	84.9	8.0	7.1

由表 3 数据可以得出, 催化剂用量增加对产物中的双酯、多酯及聚乙二醇含量有一定影响, 但变化不大。当催化剂用量为 4% 时, 得率最高, 副产物聚乙二醇含量最低。因此催化剂的适宜用量为总物料量的 4%。

综上所述, 反应速度随压力、温度及催化剂用量的增加而加快, 但无论反应速度如何变化, 其曲线转折点的位置均在聚合度 $n=3$ 左右。这说明当聚合度 $n \leq 3$ 时, 反应几乎选择性

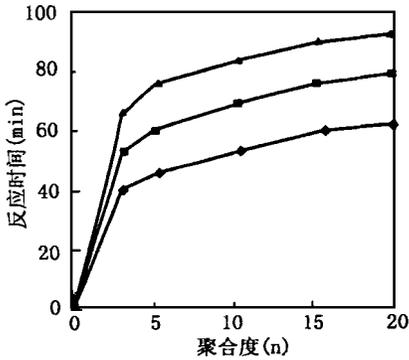


图2 反应温度对反应速度的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on reaction rate
—◆—150℃; —■—140℃; —▲—130℃

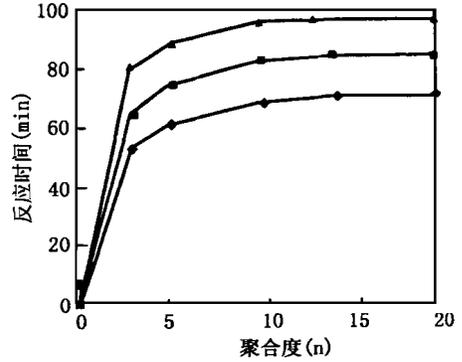


图3 催化剂用量对反应速度的影响

Fig. 3 Effect of catalyst amount on reaction rate
—◆—5‰; —■—4‰; —▲—3‰

地生成丙烯海松酸双乙二醇酯,而无多酯生成^[4];当 $n > 3$ 时,丙烯海松酸消耗完毕,此时发生了丙烯海松酸双乙二醇酯与环氧乙烷的碱催化缩合反应,但由于丙烯海松酸中有一羧基位于叔碳原子上,空间位阻较大,化学性质与另一羧基相比要差,酯化温度需 270~280℃,因此反应产物中多酯含量在 5%~10%,远小于一般脂肪酸聚氧乙烯酯中多酯含量^[5]。在反应产物中多酯及聚乙二醇含量随反应压力、温度及催化剂用量增加而提高,含量越高,产物得率越低。因此须控制其含量,使缩合反应在有一定的反应速度下尽量减少副产物的产生。

2.2 环氧乙烷聚合度对产品性能的影响

随环氧乙烷聚合度的不同,产品的聚乙二醇含量、粘度及色泽将发生变化。在反应压力 0.3 MPa、反应温度 130℃、催化剂用量为总物料量 4% 条件下,不同环氧乙烷聚合度对产物性能的影响如表 4 所示。

表4 环氧乙烷聚合度对产物性能的影响

Table 4 Effect of ethylene oxide's polymerization on properties of products

聚合度 (n) polymerization	聚乙二醇 (%) polyethylene glycol	粘度 (mPa·s) viscosity	色泽 colour	酸值 (mg KOH/g) acid value
5	5.3	105	3	< 1
10	7.2	83	4	< 1
15	10.4	66	4	< 1
20	15.7	47	5	< 1

由表 4 可以看出,随着环氧乙烷聚合度的逐步提高,反应时间相应延长,使得环氧乙烷自聚反应增加,导致产物中聚乙二醇含量由 5.3% 增加至 15.7%,对产品性能不利。同时,聚合度增加使分子链增长,柔性越大导致产物粘度下降;而反应时间延长也使得产物色泽增加,从以上结论可以得出,环氧乙烷聚合度不宜过高,应控制在 15 以下。

2.3 聚醚多元醇的红外光谱解析

将环氧乙烷聚合度 $n=10$ 的样品进行红外光谱分析^[6],其数据结果见表 5。同时分析了不同聚合度样品。对于聚氧乙烯化合物均有 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ 的特征吸收 ($1100\sim 1200\text{ cm}^{-1}$),对聚氧乙烯酯产品有 COOR 特征吸收 ($1725\sim 1170\text{ cm}^{-1}$),其中 3450 cm^{-1} 、 1350 cm^{-1} 及 1072

cm^{-1} 左右诸峰说明所有羧基均发生了酯化反应。产物中还有较强的 1134 cm^{-1} 左右的醚键伸缩振动峰。从不同聚合度的红外光谱解析中可以提出, 丙烯酸松酸的两个羧基均与环氧乙烷发生了酯化反应, 符合环氧乙烷与羧基在碱催化下的开环聚合机理。

表 5 产物的红外光谱归属

Table 5 IR spectra data of products

样品 sample	$\nu_{\text{OH}}^{\text{cm}^{-1}}$	$\nu_{\text{O-H}}^{\text{cm}^{-1}}$	$\nu_{\text{C=O}}^{\text{cm}^{-1}}$	$\nu_{\text{C=C}}^{\text{cm}^{-1}}$	$\nu_{\text{C-C}}^{\text{cm}^{-1}}$	$\nu_{\text{OH}}^{\text{cm}^{-1}}$	$\nu_{\text{C-O}}^{\text{cm}^{-1}}$	$\nu_{\text{C-OH}}^{\text{cm}^{-1}}$
$n=10$	3448	2928 2867	1722	1645	1457 1385	1351	1248 1110	1133

2.4 聚醚多元醇的热重分析

对不同环氧乙烷聚合度的产品进行了耐热性能分析, 各产物的热重曲线如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 随着环氧乙烷聚合度 n 数值的增加, 产物的耐热性呈下降趋势。这说明醚键含量越高, 产物的起始分解温度越低, 耐热性也越差。虽然前述几种产物的耐热性与聚酯多元醇相比要差许多, 但由于有大量醚键结构存在, 使得产物分子柔顺性好, 且与一般聚醚多元醇相比, 其耐热性有了一定的提高。因此, 以丙烯酸松酸为起始剂的聚醚多元醇在耐热性、耐腐蚀性及光泽上较普通型聚醚多元醇有较大改善, 可作为一种新型聚醚多元醇用于聚氨酯涂料中。

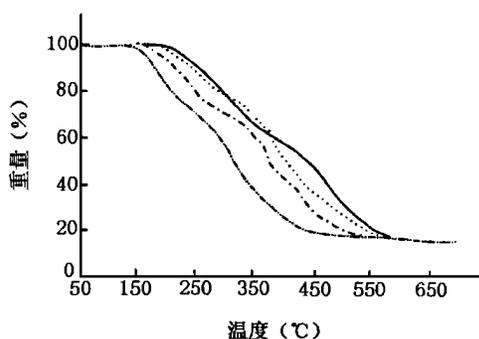


图 4 不同产物的热重曲线

Fig. 4 TG curves of different products

— $n=5$; $n=10$; - - - $n=15$; - · - $n=20$

3 结论

3.1 丙烯酸松酸与环氧乙烷缩合反应吸收环氧

乙烷的速度随反应压力、温度及催化剂用量的增加而加快, 但吸收速度的转折点均在聚合度 $n=3$ 左右。产物中多酯及聚乙二醇含量也随反应压力、温度及催化剂用量的增加而增加。

3.2 丙烯酸松酸与环氧乙烷缩合反应适宜的反应压力为 $0.3 \sim 0.4 \text{ MPa}$, 反应温度为 $130 \text{ }^\circ\text{C}$, 催化剂用量为总物料量的 4% 。

3.3 环氧乙烷聚合度增加, 产物色泽加深、粘度减小; 聚乙二醇含量增加, 得率下降。

3.4 利用红外光谱分析证实了产物结构。对产物进行了热分析, 随着环氧乙烷聚合度提高, 产物耐热性下降, 但均较普通聚醚多元醇有一定提高, 有望改进聚醚类聚氨酯涂料的耐热性。

参 考 文 献

- [1] 原燃料化学工业部. 涂料工艺(第五分册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982.
- [2] 谢 晖. [D]. 南京林业大学博士学位论文, 1997, 南京.
- [3] PAPARIELLO M J. A general method for the chromatographic analysis of mono, di, and triglycerides and the mono, and diesters of ethylene glycol and polyethylene glycol[J]. J. Am. Oil Chem. Soc., 1960: 396.
- [4] HALBOOK N J, et al. Condensation products of alkylene oxides[J]. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 1968, 7: 183.
- [5] 藕民伟译. 以天然合成脂肪酸为基础的非离子表面活性剂[J]. 天津日化简讯, 1979.

[6] 董庆年. 红外光谱法[M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1977.

STUDY ON THE SYNTHESIS OF ACRYLPIMARIC ACID POLYETHYLENE GLYCOL ESTER POLYETHER POLYOLS

XIE Hui¹, CHENG Zhi²

(1. *Research Institute of Chemical Processing and Utilization of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China*; 2. *Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China*)

Abstract: Ring opening of copolymerization and homopolymerization between acrylpimanic acid and ethylene oxide at different mole ratio were studied. Effects of various factors on reaction rate and polymerization degree of ethylene oxide on properties of products were discussed. The IR spectroscopy and thermal stability were also discussed. It was found that polyether polyols, as a new type of polyol could be used in polyurethane paint.

Key words: acrylpimanic acid; ethylene oxide; polyether polyols

外 事 往 来

俄罗斯专家来华访问

根据国家自然科学基金委(98)国科金外字第08号文“关于对俄合作项目纳入中俄两基金会协议”的计划安排,俄罗斯科学院高分子化合物研究所所长,俄科院通讯院院士伊·费·帕纳林教授和化学博士尼·伊·柯捷里尼可娃研究员,于1999年12月11~24日来华参加合作项目例会和学术活动。俄罗斯专家在华期间,主访中国林科院林化所。中俄双方举行了工作例会,讨论了合作研究项目“微晶纤维素与生物活性物复合机理的研究”的进展情况,总结了1998-1999年间执行合作研究所取得的成果;提出了在前期应用基础研究的基础上双方继续进行合作开发研制医疗新产品的设想,双方签署了“中俄合作研究例会纪要”。中国林科院副院长张久荣研究员会见了俄罗斯专家。宾主进行了友好的谈话,对中俄两所几十年来的合作研究表示满意,祝愿今后继续合作取得成功。

俄罗斯专家在华期间还顺访了中科院化学研究所、南京大学化工学院高分子化学与工程系、中科院广州化学研究所、香港理工大学等单位,进行了参观访问和学术交流活动,与中国同行进行了广泛地接触,对于促进中俄两国在化学领域的合作研究和学术交流,起到了积极作用。

(侯永发)