

腰果酚缩水甘油醚的制备

徐丽, 张亚男*, 刘国际, 车宋卫

(郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

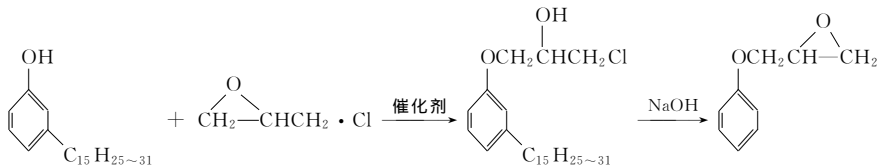
摘要:以腰果酚和环氧氯丙烷为原料,在苄基三乙基氯化铵的催化作用下合成了腰果酚缩水甘油醚。考察了反应条件对产物收率的影响,腰果酚缩水甘油醚的适宜合成工艺条件为: $n(\text{腰果酚}) : n(\text{环氧氯丙烷}) : n(\text{氢氧化钠}) = 1 : 6 : 3$,催化剂用量为 2%,反应温度 70 °C,反应时间 10 h,腰果酚缩水甘油醚的产率达到 89.1%。利用红外光谱对腰果酚缩水甘油醚进行结构表征。常压下采用比重瓶法和乌氏黏度计法对腰果酚缩水甘油醚的密度和黏度进行测定,结果表明:腰果酚缩水甘油醚的密度在给定温度范围内随着温度的升高呈直线下降,黏度呈对数关系下降。

关键词:腰果酚 环氧氯丙烷 缩水甘油醚 密度 黏度

中图分类号:TQ413.23 **文献标识码:**A

腰果酚缩水甘油醚是一种含有长的脂肪烃链和苯环的环氧化合物,具有黏度低、柔性好,耐热性好等特点^[1],可用作环氧树脂稀释剂来降低环氧体系的粘性和改进环氧固化物力学性能。是重要的有机化学中间体,可广泛应用于涂料工业、橡胶工业和合成树脂工业^[2]。

目前文献中关于的腰果酚缩水甘油醚的合成报道较少。张玉金等^[3]通过环氧氯丙烷成功的合成出了腰果酚缩水甘油醚,但是收率较低为 71.0%,黏度较大,副产物较多。笔者通过在相转移催化剂的作用下,采用环氧氯丙烷与腰果酚反应制备了腰果酚缩水甘油醚。相转移催化剂的存在,使反应物接触充分,反应进行比较彻底,从而提高产品收率。



1.3 红外光谱结构表征

采用 FT-IR 用美国 Nicolet 公司生产的 IMP410 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片)测定。

1.4 密度测定

实验中,采用比重瓶法测定溶液的密度^[6]。对溶液进行密度测定之前,首先用二次蒸馏水对比重瓶进行体积校正。每个数据点至少重复 6

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

腰果酚,实验室自制,纯度大于 99.0%;环氧氯丙烷、氢氧化钠、苄基三乙基氯化铵、丙酮均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 腰果酚缩水甘油醚的制备

将一定比例的腰果酚、环氧氯丙烷、氢氧化钠和苄基三乙基氯化铵加入三口瓶中,在一定的反应温度恒温反应数小时后,冷却至室温。加石油醚洗涤并抽滤除去盐分,再水洗至中性,旋转蒸发除去未反应的环氧氯丙烷和溶剂,最后得到腰果酚缩水甘油醚^[4]。参照 GB/T 1677—2008《增塑剂环氧值的测定》对产物进行环氧值的测定,并通过测定的环氧值计算产率^[5]。反应式如下:

次,每 2 次的读数误差值不超过 1.0 mg,恒温水浴的温度变化控制在 0.1 K。

1.5 黏度测定

利用乌氏黏度计测量液体的黏度,液体流过

收稿日期:2012-09-16;修改稿收到日期:2012-12-20。

作者简介:徐丽(1980-),女,讲师,博士,化学工程专业,主要研究方向为绿色精细化学品开发工作,已发表论文 20 余篇。

* 通信联系人,E-mail:zyn060145@163.com。

黏度计毛细管的时间通过精度为 0.01 s 的精密电子秒表测量^[7]。每个数据点至少重复 4 次,每 2 次的读数误差值不超过 0.05 s,4 次测量值的平均值作为最终实验结果。恒温水浴的温度变化控制在 0.1 K,实验时由精密温度计读数精确到 0.1 K。

2 结果与讨论

2.1 反应影响因素考察

腰果酚缩水甘油醚的合成是一个两步反应,合成过程中可能出现一些副反应如开环过程中腰果酚与环氧氯丙烷生成 β 加成产物,环氧氯丙烷在碱性条件下发生水解等。所以本文重点对物料配比,反应时间,反应温度和催化剂用量进行了考察。

2.1.1 腰果酚与环氧氯丙烷的摩尔比对腰果酚缩水甘油醚产率的影响

在苄基三乙基氯化铵的质量为腰果酚 2%,腰果酚与氢氧化钠的摩尔比为 1:2,温度为 80 °C 恒温 8 h,考察腰果酚与环氧氯丙烷的摩尔比对产物的影响。从图 1 中可以看出产率随着环氧氯丙烷用量的增加而增加,当腰果酚与环氧氯丙烷的摩尔比大于 1:6 后再增加环氧氯丙烷的用量,产率几乎维持不变。所以将腰果酚与环氧氯丙烷的摩尔比为 1:6,作为实验的最适宜原料配比。

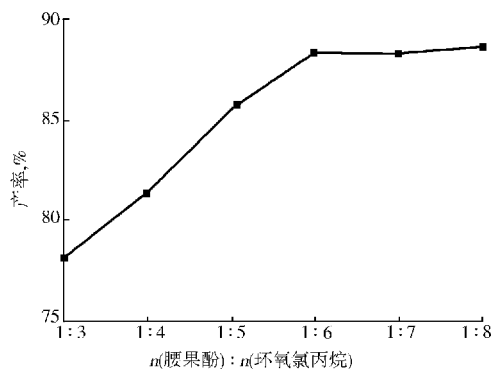


图 1 腰果酚与环氧氯丙烷的摩尔比对产率的影响

2.1.2 腰果酚与氢氧化钠的摩尔比对产率的影响

在苄基三乙基氯化铵的质量为腰果酚 2%,腰果酚与环氧氯丙烷的摩尔比为 1:6,温度为 80 °C 恒温 8 h,考察腰果酚与氢氧化钠的摩尔比对产物的影响。从图 2 中可以看出,随着氢氧化钠的增加,产率也在提高,但是当腰果酚与氢氧化钠的摩尔比大于 1:3 后,产率略微有所下降,可能

是因为碱的用量过多,使得环氧氯丙烷发生了水解,影响产率。所以选取腰果酚与氢氧化钠的摩尔比为 1:3 为后续的反应条件。

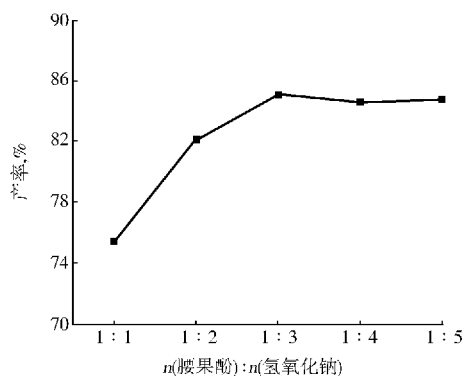


图 2 腰果酚与氢氧化钠的摩尔比对产率的影响

2.1.3 催化剂的用量影响

在腰果酚/环氧氯丙烷/氢氧化钠(摩尔比)为 1:6:3,温度为 80 °C,恒温 8 h 的条件下,考察催化剂用量对产物的影响。从图 3 中可以看出,当催化剂的用量为 2% 时,产率最高,当催化剂用量增大时,可能发生了副反应^[8],影响了实验结果。

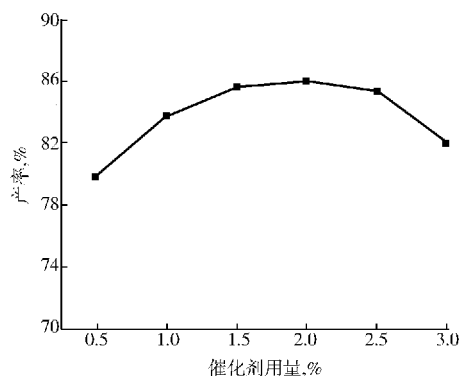


图 3 催化剂的用量对产率的影响

2.1.4 反应温度的影响

腰果酚/环氧氯丙烷/氢氧化钠(摩尔比)为 1:6:3,催化剂用量为 2%,恒温 8 h,考察温度对产率的影响。如图 4 所示,随着温度的增高,产率先增加后降低,可能原因是高温导致腰果酚缩水甘油醚的开环发生,当温度达到 90 度时,产物颜色加深,黏度增大^[9]。最终选择反应温度为 70 °C。

2.1.5 反应时间的影响

腰果酚/环氧氯丙烷/氢氧化钠(摩尔比)为 1:6:3,催化剂用量为 2%,温度为 70 °C,考察反应时间对产率的影响。如图 5 所示,随着时间的增加,产率先增加后降低,在 10 h 时达到最大,刚开始反应不完全,但是反应时间过长会出现老

化现象^[10]。

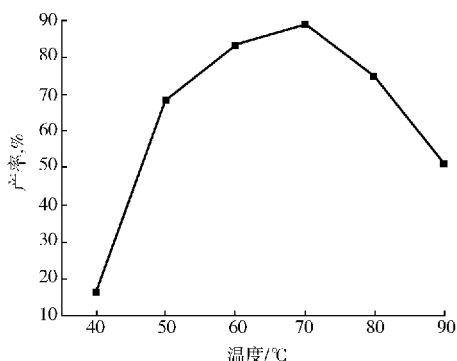


图 4 反应温度对腰果酚缩水甘油醚产率的影响

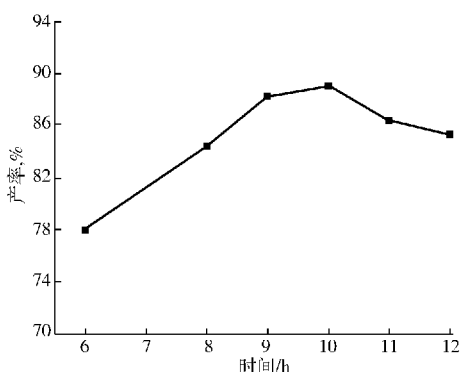


图 5 反应时间对产率的影响

综上所述,腰果酚缩水甘油醚的适宜合成条件为:腰果酚/环氧氯丙烷/氢氧化钠(摩尔比)为 1:6:3,催化剂用量为 2%,反应温度 70 °C,反应时间 10 h,此时,腰果酚缩水甘油醚的产率最高达到 89.1%。

2.2 产物结构表征

腰果酚和腰果酚缩水甘油醚的红外结构如图 6 所示。从图 6 可以看出:腰果酚在 $3\ 344\ \text{cm}^{-1}$ 处的酚羟基特征峰消失,在 $1\ 045\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C—O—C 伸缩振动峰, $910\ \text{cm}^{-1}$ 和 $856\ \text{cm}^{-1}$ 处为环氧键的特征峰^[11]。表明合成出了腰果酚缩水甘油醚。

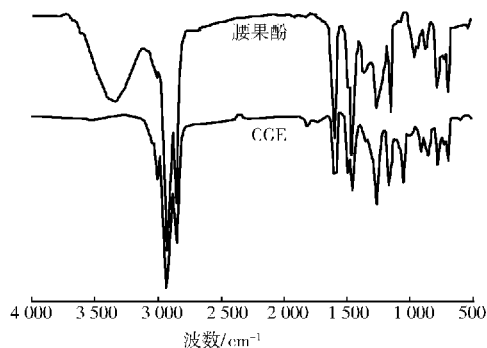


图 6 腰果酚和腰果酚缩水甘油醚的红外光谱

2.3 腰果酚缩水甘油醚的密度和黏度测定

2.3.1 腰果酚缩水甘油醚的密度

实验所得的腰果酚缩水甘油醚是一种淡黄色的油状液体。图 7 为腰果酚缩水甘油醚的密度与温度的关系曲线。

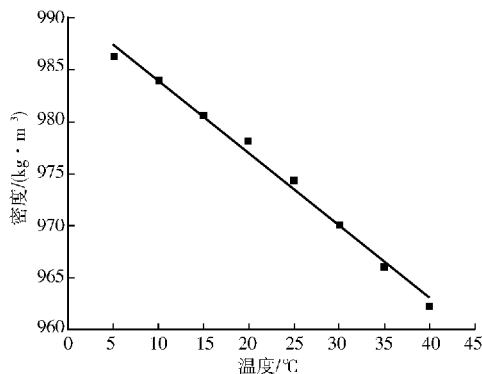


图 7 腰果酚缩水甘油醚的密度与温度的关系

对腰果酚缩水甘油醚的密度与温度关系^[12]进行数据拟合,得到腰果酚缩水甘油醚的密度与温度遵循式(1):

$$\rho = -0.695T + 990.867 \quad (R^2 = 0.9904) \quad (1)$$

从式(1)可得:腰果酚缩水甘油醚的密度在 5~40 °C 内随温度的升高呈高度直线下降。

2.3.2 腰果酚缩水甘油醚的黏度

图 8 为腰果酚缩水甘油醚的黏度与温度的关系曲线。

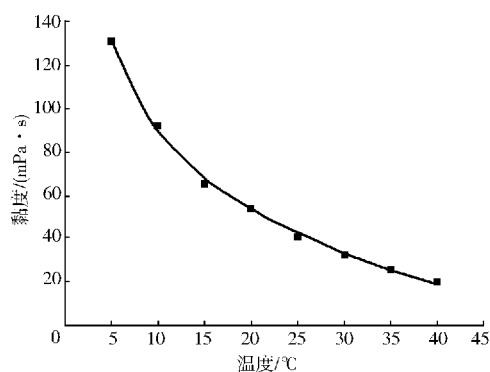


图 8 腰果酚缩水甘油醚的黏度与温度的关系

对腰果酚缩水甘油醚的黏度与温度关系^[13]进行数据拟合,得到腰果酚缩水甘油醚的黏度与温度遵循式(2):

$$\mu = 187.72 - 46.155 \ln(T - 1.645) \quad (R^2 = 0.9974) \quad (2)$$

从式(2)可得:腰果酚缩水甘油醚的黏度在 5~40 °C 内随温度的升高呈对数规律下降。

3 结 论

以苄基三乙氯化铵为催化剂合成了腰果酚

缩水甘油醚,确定出腰果酚缩水甘油较佳的合成条件为腰果酚、环氧氯丙烷和氢氧化钠的摩尔比为1:6:3,催化剂用量为2%,反应温度70℃,反应时间10h,所得腰果酚缩水甘油醚的产率高达89.1%,该合成方法条件温和且产率较高。

对腰果酚缩水甘油醚分别进行了密度和黏度的测定并对其进行数据拟合,结果表明其密度随着温度的升高呈直线下降,黏度成对数关系下降,该研究为腰果酚缩水甘油醚的生产和应用提供了理论依据和数据支持。

参 考 文 献

- [1] 孙晋源,康保安,武华萍,等. 相转移催化法合成十二烷基缩水甘油醚[J]. 精细化工, 2011, 28(9): 930-932.
- [2] Giuseppe V, Giuseppe M, Roberta D, et al. Use of Novel Cardanol-Porphyrin Hybrids and Their TiO₂-Based Composites for the Photodegradation of 4-Nitrophenol in Water [J]. *Molecules*, 2011, 16: 5769-5784.
- [3] 张玉金,饶秋华,王东涛,等. 高活性环氧树脂增韧稀释剂的合成及应用[J]. 热固性树脂, 2010, 25(1): 48-51.
- [4] Timothy R, Randall L M. Copolymerization of Glycidyl with Functionalized Phenyl Glycidyl Ethers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97: 1462-1466.
- [5] GB/T 1677—2008,增塑剂环氧值的测定[S].
- [6] Xing Y, Fang W, Li D, et al. Density, Viscosity, and Vapor Pressure for Binary Mixtures of Tricyclo [5.2.1.0^{2.6}] Decane and Diethyl Carbonate [J]. *J Chem Eng Data*, 2009, 54(6): 1865-1870.
- [7] Sergio E. Quin C, Simon I. Density and viscosity modeling and characterization of heavy oils [J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19: 1314-1318.
- [8] Wang C Z, Yu Z. Improvement of Surface and Moisture Resistance of Epoxy Resins with Fluorinated Glycidyl Ether [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 14: 2528-2532.
- [9] Neeraj B, Swapandeeep S, Harvinder S, et al. Bacillus alcalophilus MTCC10234 catalyzed enantioselective kinetic resolution of aryl glycidyl ethers [J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2010, 63: 128-134.
- [10] 刘世民,黄笔武,程桂亮. 乙二醇二缩水甘油醚的合成及作为阳离子型紫外光固化稀释剂性能研究[J]. 影像科学与光化学, 2011, 29(6): 456-463.
- [11] Dae-Won P, Na-Young M, Kyung-Hoon K. Addition of carbon dioxide to allyl glycidyl ether using ionic liquids catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2006, 115: 130-133.
- [12] Youssry M, Belmiloud N, Caillard B, et al. A straightforward determination of fluid viscosity and density using microcantilevers: From experimental data to analytical expressions [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2011, 172: 40-46.
- [13] Micael G, Alejandro E, Gustavo A. Density and viscosity of aqueous solutions of 1, 3-dimethylurea from (288.15 to 333.15) K [J]. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 989-991.

STUDY ON THE SYNTHESIS OF CARDANOL GLYCIDYL ETHER

Xu Li, Zhang Yanan, Liu Guoji, Che Songwei

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou university, Zhengzhou 450001, He'nan, China)

Abstract: Cardanol glycidyl ether (CGE) was synthesized by using cardanol and epoxy chloropropane as raw materials and Benzyl triethyl ammonium chloride (TEBA) as the catalyst. The process conditions were optimized: $n(\text{cardanol}) : n(\text{epoxy chloropropane}) : n(\text{sodium hydroxide}) = 1 : 6 : 3$, catalyst amounts was 2%, reaction temperature was 70℃, reaction time was 10 h and the yield of CGE could be up to 89.1%. The products structures were characterized by FT-IR. Under atmospheric pressure, the density and viscosity of CGE were measured by using the Ostwald-Sprengel-type pycnometer and the Ubbelohde capillary viscometer. The results showed that within the given temperature range, both the densities and viscosities would decrease with temperature increasing, and the densities decreased linearly while the viscosities decreased logarithmically.

Key words: cardanol; epoxy chloropropane; glycidyl ether; density; viscosity