

# 新型端氨基聚醚的合成

刘立峰 姜志国\* 周亨近 赵春玉  
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 用一种新的方法合成了具有特定结构的高活性端氨基聚醚, 首先将双乙烯酮与聚醚反应生成乙酰乙酸酯类, 再将乙酰乙酸酯类与胺反应生成具有氨基丁烯酸酯基团的端氨基聚醚。确定了合成反应的最佳反应条件。

**关键词:** 端氨基聚醚; 聚脲弹性体; 氨基丁烯酸酯; 双乙烯酮

**中图分类号:** TQ013.1

## 引言

端氨基聚醚是一类氨基封端的聚烷氧烯烃化合物, 主要用于喷涂聚脲弹性体、RIM(反应注射成型)制品、环氧树脂固化剂以及发动机燃料油的添加剂。由端氨基聚醚制得的聚脲弹性体强度高、延伸率大、耐磨擦、耐腐蚀、耐老化, 广泛应用于混凝土和钢结构表面的防水防腐耐磨涂层, 以及其他构件的防护、装饰涂层, 是一类高性能聚氨酯弹性体。其关键技术是端氨基聚醚的合成。端氨基聚醚还广泛用作环氧树脂固化剂, 可提高制品的韧性, 大量用于环氧树脂工艺品的制造。端氨基聚醚的合成方法繁多。主要方法有: 水解法、氨苯氧基法、氨解法、离去基团法等<sup>[1]</sup>。国外端氨基聚醚的工业化生产主要采用高压还原胺化, 国内尚无企业生产。借鉴文献中双乙烯酮酯化工艺<sup>[2-3]</sup>和胺化反应<sup>[4-5]</sup>, 作者采用氨基丁烯酸酯法在商品化聚醚的基础上合成了一种新型的端氨基聚醚, 与高压还原胺化技术相比, 生产设备简单, 生产成本低, 活性可以根据胺化反应时加的胺的种类进行调节。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

双乙烯酮, 质量分数(下同)为 98%, 淄博开发区医药化工厂; 聚醚 PEO400, 相对分子质量 400, 聚醚 PEO600, 相对分子质量 600, 北京化工原料公司;

乙二胺, 99%; 1-丁二胺 99%; 戊二胺, 99%; 浓硫酸, 98%。

### 1.2 实验过程

**1.2.1 酯化反应** 在四口烧瓶中加入 200 g 聚醚 PEO400, 加热到 80℃, 加入催化剂浓硫酸, 开始滴加双乙烯酮, 控制滴加双乙烯酮的速率, 应使反应温度不超过 120℃, 同时回流未反应的双乙烯酮。滴加完毕后保温 30 min。

**1.2.2 胺化反应** 双乙烯酮酯化反应的产物进入胺化反应器, 将回流冷凝管换成回流分水器, 向烧瓶中加入甲苯溶剂和稍过量的胺。加热至 80℃进行反应, 甲苯与水在 80℃时共沸。回流分水器将共沸馏分分离, 甲苯回流入烧瓶中, 分水器除水。根据生成水量可以判定反应进行的程度。反应进行约 1 h, 完毕后减压蒸馏除去甲苯溶剂, 得到氨基丁烯酸酯结构的端氨基聚醚。

### 1.3 测试方法

用美国 Thermo Electron 公司 Nicolet 210 傅立叶红外光谱仪对合成产物进行红外光谱测定。

用气相色谱法测定产物的伯氨基含量, 以甘氨酸(51.18 g/L)为标样, 色谱条件: SP2305 型色谱仪, 热导池鉴定器, 色谱柱 2 m × 4 mm, 填充剂 5A 分子筛, 柱温 50℃, 载气 H<sub>2</sub>, 流速 60 mL/min, 鉴定器温度 75℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酯化反应

双乙烯酮分子结构中有两个双键, 具有高度的不饱和性, 化学性质极为活泼, 用作酯化试剂反应速率快。由于催化剂可引发双乙烯酮会水解, 所以聚醚中的水质量分数不应超过 0.1%, 否则应该对其

收稿日期: 2004-03-17

第一作者: 男, 1979 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: jiangking @vip. sina. com

减压蒸馏该酯化反应是剧烈放热反应。严格控制双乙烯酮的滴加速率,空冷条件下反应热可以维持体系的反应温度。空冷条件下,酯化反应达到热平衡、反应温度恒定后,双乙烯酮的滴加速率与热平衡温度之间的关系,如图 1 所示。当双乙烯酮的滴加速

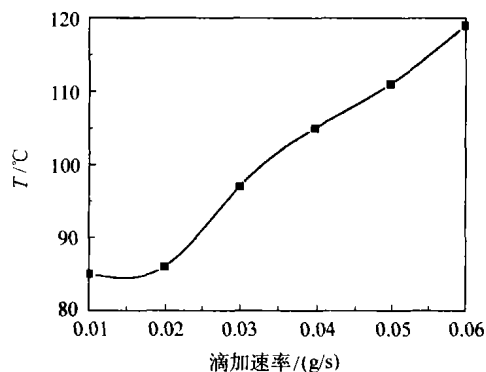


图 1 双乙烯酮滴加速率对酯化反应平衡温度的影响

Fig. 1 Effect of adding speed of diketene on temperature of esterification

率超过 0.02 g/s 时,反应平衡温度上升较快,考虑反应温度越高反应速率越快,以及双乙烯酮的沸点 127.4,因此双乙烯酮的滴加速率应介于 0.02 ~ 0.06 g/s。

与此相关,双乙烯酮滴加速率与酯化反应时间的关系如图 2 所示。当双乙烯酮滴加速率超过

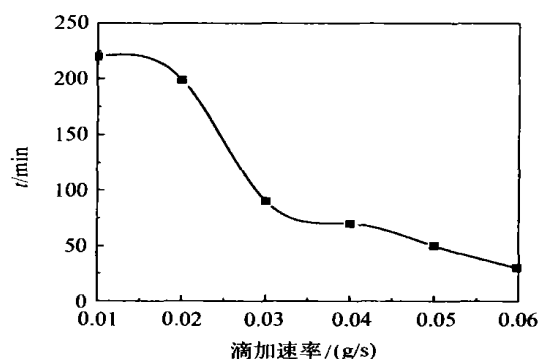


图 2 双乙烯酮滴加速率对酯化反应时间的影响

Fig. 2 Effect of adding speed of diketene on the time of esterification

0.03 g/s 时,关系曲线斜率较小。考虑到滴加速率太快会导致反应温度偏高和副反应增加,最终确定的适宜滴加速率为 0.04 g/s。图 3 为在 0.04 g/s 的滴加速率下温度随反应时间的变化。

## 2.2 胺化反应

胺化反应是合成氨基丁烯酸酯类端氨基聚醚的最关键一步。反应生成的水必须及时除去才能使反

应顺利进行。加入与水共沸的有机溶剂甲苯,把反应过程中生成的水带出体系,静置分层后上层的甲苯重新回到体系中。从水量可大致推断反应程度。

## 2.3 聚合物的红外光谱

脂肪族聚醚类的特征吸收峰位于  $1110.23\text{ cm}^{-1}$ ,伯氨的 N—H 伸缩振动是位于  $3357.62\text{ cm}^{-1}$  附近的两个吸收带,伯氨 N—H 变形振动位于  $1582.94\text{ cm}^{-1}$ ,伯氨 C—N 伸缩振动位于  $1020.05\text{ cm}^{-1}$ ,烯酸酯基的吸收峰位于  $1734.03\text{ cm}^{-1}$ ,烯基吸收峰是位于  $1650.04\text{ cm}^{-1}$  左右的弱峰。

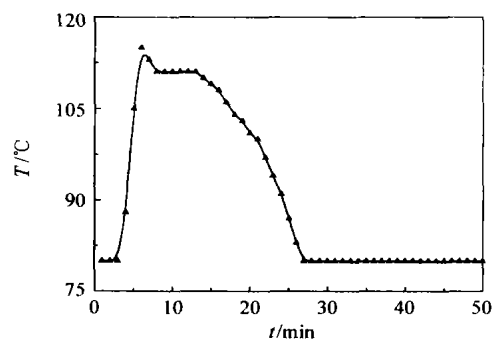


图 3 酯化反应温度随滴加时间的变化

Fig. 3 Change of reaction temperature along with the adding time of diketene

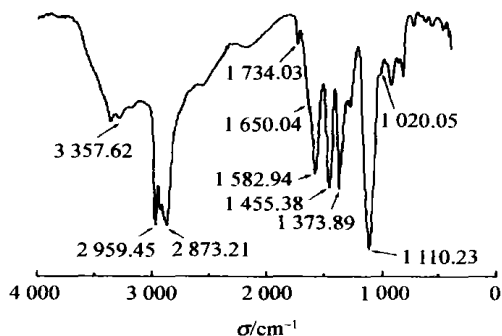


图 4 端氨基聚醚的红外吸收光谱图

Fig. 4 IR spectra of polyoxyalkyleneamine

## 2.4 产率计算

用气相色谱法测定了产物的伯氨基含量。由于端氨基聚醚合成反应后期,进行了长时间高真空度的减压蒸馏,包括过量的戊二胺在内的小分子基本被脱除干净,所以没有小分子胺的干扰。端氨基聚醚伯胺基与亚硝酸反应析出氮气,以氢气为载气将反应生成的氮气载送至 5A 分子筛色谱柱,借热导池鉴定器测定,色谱图上出现尖锐的氮峰,可借峰高定量,用甘氨酸做外标,计算伯胺基氮含量。

以甘氨酸溶液作标样,取出不同量溶液与亚硝

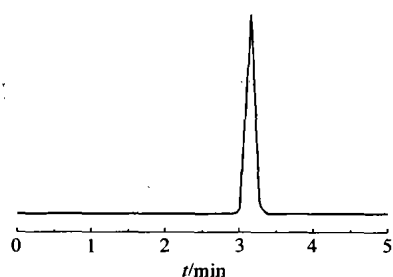


图 5 氮气气相色谱图

Fig. 5 Gas chromatography of nitrogen

酸反应。分析 5~6 次。算出理论上每次进样后应析出氮气质量。测量每次色谱图中氮峰高。以每次进样产生氮气质量  $a$  (mg) 为横坐标, 氮峰高 (mm) 为纵坐标, 绘出校正曲线。按下式计算

$$a = \frac{m_1 \times 14 \times V}{75 \times V}$$

式中, 14 为氮相对原子质量; 75 为甘氨酸官能团相对分子质量;  $m_1$  甘氨酸质量 (mg);  $V$  注入反应器中标样溶液体积 ( $\mu\text{L}$ );  $V$  甘氨酸溶液总体积 ( $\mu\text{L}$ )。

由端氨基聚醚产生氮峰高对照校正曲线, 求出相应氮质量以  $b$  (mg) 表示, 则

$$\text{胺值} = \frac{b \times 56}{14 \times m_2}$$

式中,  $m_2$  为每次加入反应瓶中端氨基聚醚质量 (g); 56 为氢氧化钾相对分子质量。该聚醚羟值为 280 mg/g (与 KOH 的质量比)。经测试, 产物的胺

值为 257 (mg/g), 产率是胺值与羟值的比。

$$\text{产率} = \frac{257 \text{ mg/g}}{280 \text{ mg/g}} \times 100\% = 92\%$$

### 3 结论

氨基丁烯酸酯法合成端氨基聚醚分为酯化反应和胺化反应两步, 酯化反应时双乙烯酮的滴加速率以 0.04 g/s 为最好 (空冷条件, 200 g 聚醚 PEO400), 胺化反应时除去反应时生成的水是关键。最终产率可达 92%。

### 参 考 文 献

- [1] 郁维铭. 端氨基聚醚的合成方法及其应用[J]. 聚氨酯工业, 2002, 17(1): 1
- [2] Aromatic amine terminated trifunctional polyoxyalkylene urea [P]. USA, 4886909. 1989 - 12 - 02
- [3] 丁彩峰. 乙酰乙酸乙酯的生产方法[P]. 中国发明专利, CN 1280122A. 2001 - 01 - 17
- [4] 华峰君, 胡春圃. 聚氧化丙烯多胺的合成、表征及对环氧树脂的增韧效应[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(3): 21
- [5] 未兼存子, 山崎文雄, 增田隆良. 具仲氨基末端的聚氧化烯多胺制备方法[P]. 中国发明专利, CN 1032218C. 1996-07-03
- [6] White Jerry E. Thermally stable polyetheramines [P]. USA, 5962093. 1999-10-05

## Synthesis of a new polyoxyalkyleneamine

LIU Li-feng JIANG Zhi-guo ZHOU Heng-jin ZHAO Chun-yu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A novel polyoxyalkyleneamine with specific structure and high reaction activity used in sprayed polyurea elastomer was synthesized. There are two steps in the synthesis. The first is that polyol polyfunctional is obtained through diketene reacting with polyols and acetoacetic esters as intermediate. The second is polyfunctional acetoacetic esters reacting with aliphatic or aromatic monoamines or polyamine to form the corresponding polyfunctional amino-crotonates. The conditions for the reaction were selected.

**Key words:** polyoxyalkyleneamine; polyurea; amino-crotonic acid ester; diketene

(责任编辑 朱晓群)