

柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯二乙醇酰胺的合成及红外光谱研究

王文波¹, 申书昌¹, 张丽媛², 安红¹

1. 齐齐哈尔大学化学与化工学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

2. 黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江 大庆 163319

摘要 由柠檬酸出发, 经过转化制备柠檬酸酐, 与壬基酚聚氧乙烯醚反应制备柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯, 再与二乙醇胺反应合成了一种具有防锈、润滑双重性能的水基合成切削液新型添加剂-柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯二乙醇酰胺。采用红外光谱法对原料、中间体及最终产物进行了测试。根据 1736.14 cm^{-1} 酯中 $\text{C}=\text{O}$ 双键伸缩振动的特征吸收峰, 1642.39 cm^{-1} 酰胺中 $\text{C}=\text{O}$ 双键伸缩振动的吸收峰, 可知所得到的产物为柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯二乙醇酰胺, 说明所采用的合成的工艺路线是可行的。

关键词 红外光谱法; 防锈润滑添加剂; 柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯二乙醇酰胺

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)05-0892-03

引言

随着金属加工业的发展, 对切削液的要求也越来越高。传统的防锈、润滑添加剂功能单一, 不能很好地满足现代水基合成切削液的要求, 而对于“低能耗、低成本、低公害”的要求日渐严格, 因此, 在不影响切削液使用性能的前提下, 研究开发对人体无害, 废液不污染环境, 同时具有防锈性和润滑性能, 易溶于水, 且在硬水中能稳定存在的绿色切削液添加剂十分必要^[1,2]。

柠檬酸酯的合成有直接和间接酯化法两种。直接酯化法, 在催化剂存在下柠檬酸可与脂肪醇直接酯化生成柠檬酸酯, 直接酯化法的不足之处在于得到的总是单酯、双酯及三酯的混合物; 间接酯化法, 首先合成柠檬酸酐, 再与脂肪醇开环酯化, 生成的酯为柠檬酸脂肪醇单酯^[3]。

本研究以柠檬酸、乙酸酐、壬基酚聚氧乙烯醚、二乙醇胺为原料合成了一种新型多功能添加剂。采用红外光谱法对原料、中间体及产物进行测试, 通过谱图的分析与比较^[4-6], 确定了合成的最佳工艺路线和工艺条件。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪, WS70-1 型红外线快速干燥箱, 有机制备仪一套。壬基酚聚氧乙烯醚(OP-

10, 工业级), 柠檬酸、乙酸酐、二乙醇胺、冰乙酸、三氯甲烷均为分析纯。

1.2 柠檬酸酐的制备

称取 4.8 g 无水柠檬酸, 5.1 g 的无水乙酸酐, 1.8 g 的无水冰乙酸于干燥的四颈瓶中, 控制温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 搅拌直至柠檬酸全部溶解成无色透明溶液, 时间为 20 h 左右, 在搅拌条件下加入一定量的三氯甲烷($40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、干燥的), 搅拌至有白色晶体析出, 静止 3~5 h 抽滤, 用热的三氯甲烷洗涤 2~3 次, 将成品在 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下真空干燥 20 h, 即可得柠檬酸酐。

1.3 柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯的合成

取一定量的精制后的壬基酚聚氧乙烯醚和配比量的柠檬酸酐分别加入四颈瓶中, 加热溶化后于 $85\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温反应。每隔一定时间取样测定其酸值, 当反应时间超过 4 h, 且生成酯的酸值达到理想值时, 反应即可停止, 降温至 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 出料备用。

1.4 柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯二乙醇酰胺的合成

向四颈瓶中加入一定量的柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯和二乙醇胺, 加热进行酰胺化反应, 控制反应温度在 $135\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 4~5 h, 合成产物即为柠檬酸单酯壬基酚聚氧乙烯醚单酯二乙醇酰胺, 处理后备用。

1.5 原料、中间体及产物的红外光谱测试

液体适宜用涂膜法进行测试, 将少量样品涂在盐片上, 使其成为均匀薄膜, 固体采用压片法。用红外光谱仪扫描即可得到样品的红外光谱图。

收稿日期: 2006-08-08, 修订日期: 2006-11-08

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(11511437)资助

作者简介: 王文波, 1963 年生, 齐齐哈尔大学化学与化工学院高级实验师

e-mail: wwbl963@163.com

©1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸和柠檬酸酐红外谱图的分析与比较

图1为柠檬酸的红外谱图。由于氢键的作用,羧基通常是以双分子缔合体的形式存在,在 1755.40 和 1708.80 cm^{-1} 处出现羧基伸展振动吸收峰;图2为柠檬酸酐红外谱图。图中, 1755.40 cm^{-1} 处的吸收峰消失,而在 1866.90 和 1781.08 cm^{-1} 处出现强的吸收峰,且 1781.08 cm^{-1} 处的吸收峰较 1866.90 cm^{-1} 处的峰强,说明了酸酐为环状酸酐,证明了柠檬酸已转化为柠檬酸酐。

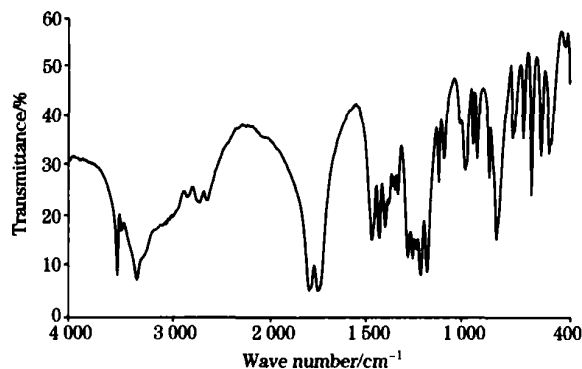


Fig 1 IR spectrum of citric acid

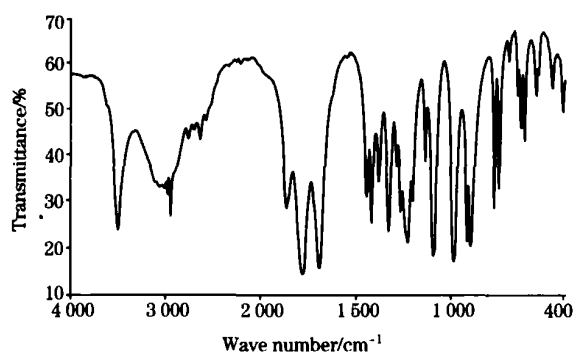


Fig 2 IR spectrum of citric anhydride

2.2 柠檬酸酐和柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯红外谱图的分析与比较

图3为柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯红外谱图。图中, 3444.21 cm^{-1} 处的吸收为O—H伸缩振动的特征吸收峰, 1736.14 cm^{-1} 处的吸收为酯中C=O双键伸缩振动的特征吸收峰, 1609.89 , 1580.70 , 1512.21 cm^{-1} 处的吸收为苯环的特征吸收峰, 1109.51 , 950.25 , 833.08 cm^{-1} 处的吸收为聚氧乙烯醚特征吸收峰。比较图2和图3可以看出,图3中酸酐的特征吸收峰消失,出现了酯和壬基酚聚氧乙烯醚的特征吸收峰,由此可见,柠檬酸酐已转化为柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯。

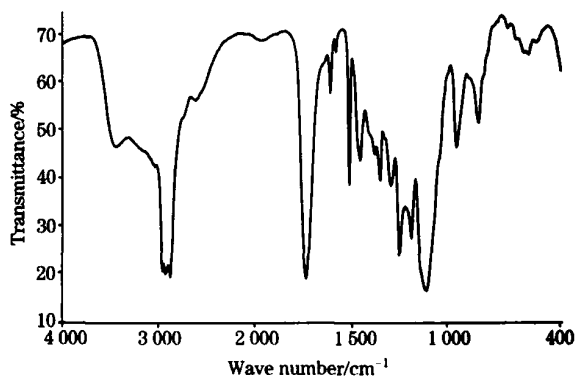


Fig 3 IR spectrum of citric acid mono-polyethyleneoxide nonyl phenyl ether

2.3 单酯和酰胺红外谱图的分析与比较

图4为柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯二乙醇酰胺的红外谱图。 1738.76 cm^{-1} 处的吸收为酯中C=O双键伸缩振动的特征吸收峰, 1610.50 , 1512.20 cm^{-1} 处的吸收为苯环的特征吸收峰, 3359.62 cm^{-1} 处的吸收为O—H伸缩振动吸收峰, 1111.05 , 951.96 , 832.26 cm^{-1} 是聚氧乙烯醚特征吸收峰, 1642.39 cm^{-1} 处的吸收为酰胺中C=O双键伸缩振动的吸收峰。比较图3和图4可以看出,图4中单酯、苯环和聚氧乙烯醚的特征吸收峰仍然存在,出现了酰胺的特征吸收峰,证明柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯与二乙醇胺发生反应生成柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯二乙醇酰胺。

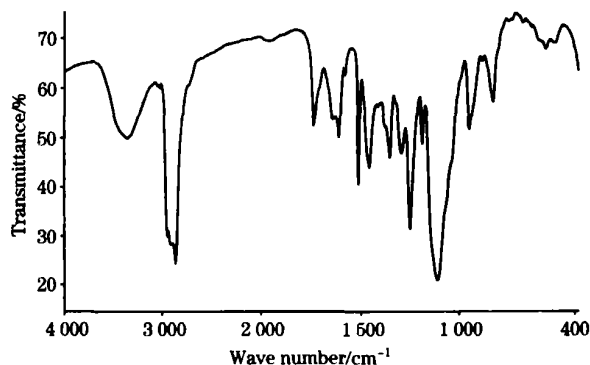


Fig 4 IR spectrum of citric acid mono-polyethyleneoxide nonyl phenyl ether amide

3 结论

采用红外光谱法对原料、中间体及产物进行红外光谱分析,证实了所得的产物为柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯二乙醇酰胺;由柠檬酸合成柠檬酸壬基酚聚氧乙烯醚单酯二乙醇酰胺的工艺路线是可行的,同时确定了合成反应的最佳工艺路线和工艺条件。

参 考 文 献

- [1] WANG Xu-zhen, XU Shi-liang, et al(王旭珍, 徐士良, 等). Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology(沈阳化工学院学报), 2001, 15(4): 59.
- [2] MEI Huai-mou, LI Mao-sheng(梅焕谋, 李茂生). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 1999, 18(2): 12.
- [3] XING Feng-lan, XU Qun, WANG Wen-bo(邢凤兰, 徐 群, 王文波). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 823.
- [4] HAN Run-ping, BAO Gai-ling, ZHU Lu(韩润平, 鲍改玲, 朱 路). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(7): 820.
- [5] Bellamy L J(贝拉米 L J) 著. The Infra Spectra of Complex Molecules(复杂分子的红外光谱). Translated by HUANG Wei-heng, NIE Chong-shi(黄维恒, 聂崇实, 译). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1975. 195.
- [6] Lin S, Rayson G D. Environ. Sci. Technol., 1999, 32(10): 1488.

Synthesis and Characterization of Citric Acid Mono-Polyethyleneoxide Nonyl Phenyl Ether Amber Diehylen Glycoldinitrate Diglycollic Amide

WANG Wen-bo¹, SHEN Shu-chang¹, ZHANG Li-yuan², AN Hong¹

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

2. College of Foodstuff, Heilongjiang August First Agriculture University, Daqing 163319, China

Abstract In the present paper, citric anhydride was made using citric acid. The citric acid mono-polyethyleneoxide nonyl phenyl ether was synthesized by using citric anhydride and polyethyleneoxide nonyl phenyl ether. Finally, the citric acid mono-polyethyleneoxide nonyl phenyl ether amber diehylen glycol dinitrate diglycollic amide was synthesized by using diethanolamine. The raw material, intermediate and product were characterized by IR. The two absorption peaks at $1\ 866\ 90\ \text{cm}^{-1}$ and $1\ 781\ 08\ \text{cm}^{-1}$ respectively are both strong, with the latter stronger than the former. It was indicated that citric acid had changed into citric anhydride. The absorption peak at $1\ 736\ 14\ \text{cm}^{-1}$ is attributable to the stretching vibration of $\text{C}=\text{O}$ in ester, and that at $1\ 642\ 39\ \text{cm}^{-1}$ is attributable to the stretching vibration of $\text{C}=\text{O}$ in acidamide. It was indicated that the product was citric acid mono-polyethyleneoxide nonyl phenyl ether amber diehylen glycol dinitrate diglycollic amide. So, the synthesis process conditions were right according to the IR data.

Keywords FTIR; Anti-rust lubricant additive; Citric acid polyethyleneoxide ether amber diehylen glycol dinitrate diglycollic amide

(Received Aug. 8, 2006; accepted Nov. 8, 2006)