

# 马来酸聚乙二醇单甲醚单酯的合成

匡启荣,胡登华,官仕龙<sup>\*</sup>,宋银霞

(武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,  
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

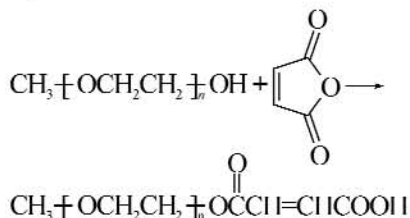
**摘要:**用聚乙二醇单甲醚和马来酸酐反应合成了马来酸聚乙二醇单甲醚单酯,研究了原料配比、催化剂种类及用量、反应时间、反应温度等对酯化率的影响。结果表明:以3%~4%对甲苯磺酸为催化剂,马来酸酐与聚乙二醇单甲醚的摩尔配比为1:1~1:1.1,温度为100~110℃时反应能在短时间内酯化完全,用红外光谱对产物的结构进行了表征,证实合成产物即为目标产物。

**关键词:**聚乙二醇单甲醚;马来酸单酯;马来酸酐

**中图分类号:**TQ31 **文献标识码:**A

## 0 前言

马来酸聚乙二醇单甲醚单酯是一种带一个双键和一个端羧基的两亲性聚合物,是合成许多化工产品的重要中间体和活性单体,广泛应用于涂料、粘接剂、造纸、织物的浸渍剂、分散剂、润滑剂、表面活性剂,特别在聚羧酸混凝土减水剂方面,可作为聚羧酸混凝土减水剂合成的大单体<sup>[1-2]</sup>。作为涂料水性化重要中间体,也有广泛的应用前景<sup>[3]</sup>。鉴于国内对其研究不多,本实验对其合成工艺进行了探讨,对醇酸原料配比、催化剂种类及用量、反应温度、反应时间等影响因素进行了研究。合成路线如下:



## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

聚乙二醇单甲醚(MPEG-400),工业级,上海昊灵助剂有限公司生产;马来酸酐,分析纯,上海国药集团生产;无水乙酸钠,分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司生产;对甲苯磺酸,上海高新化学试剂厂生产;三乙胺,分析纯,上海国药集团生产;浓硫酸,分析纯,上海国药集团生产。

产物的红外光谱用美国尼高力公司生产的Impact 420 型号傅里叶红外光谱仪测定。

### 1.2 合成步骤

在带有回流冷凝管的三口瓶中,按一定配比加入马来酸酐、聚乙二醇单甲醚、溶剂、催化剂,磁力搅拌下升温到110℃左右,反应其间每隔0.5 h取样分析反应体系的酸值,计算酯化率,当酯化率达到要求时,减压蒸馏得到红棕色的粘稠液体或者固体,即为所需产品。

### 1.3 马来酸酐酯化率的测定

实验过程中每隔半小时准确称取0.5~1 g反应混合物,用30 mL无水乙醇溶解,用标准NaOH溶液滴定,测得其酸值。马来酸酐酯化率由下式计算:

$$X = \frac{2(N_t - N_0)}{N_0} \times 100\%$$

其中:X——马来酸酐酯化率;

$N_0$  初始时反应混合物的酸值;

$N_t$   $t$ 时刻反应混合物酸值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同种类催化剂对酯化率的影响

图1是在100℃,醇酸比1:1,溶剂甲苯用量为醇酸总质量25%时,催化剂用量为反应体系总质量3%条件下,马来酸酐酯化率变化曲线。

当无催化剂时,反应偏慢且最终酯化率不高,5 h最高酯化率才87%,所以有必要使用催化剂。用浓硫酸催化时,随着反应进行,酯化率先升高,

收稿日期:2009-05-12

作者简介:匡启荣(1984-),男,江西吉安人,硕士研究生,研究方向:水性涂料。

指导老师:官仕龙,男,副教授,硕士研究生导师,研究方向:环保型精细化学品、助剂、医药和农药中间体、功能高分子材料。\*通信联系人

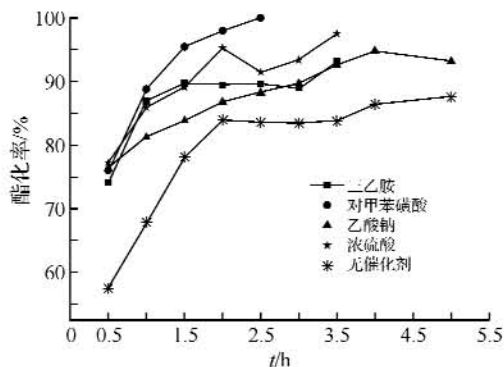


图 1 催化剂对马来酸酐酯化率的影响

Fig. 1 Effect of catalyst on esterification rate

达到一定程度后下降,产品色泽不佳,最终酯化率不高,且设备腐蚀严重,有三废排放,污染环境<sup>[4]</sup>;无水乙酸钠作催化剂时,反应时间长,且最终酯化率不高,放置一个月后有少量白色固体析出;三乙胺作催化剂时,酯化率有波动,且最终酯化率不高;对甲苯磺酸是一种固体有机酸,具有高活性、对设备腐蚀小、污染小等优点,同时没有副反应发生,在反应 3 h 酯化率达到 100%。综合比较,本实验选用对甲苯磺酸作催化剂。

## 2.2 催化剂用量对酯化率影响

图 2 是在 100 ℃,醇酸摩尔比 1:1,溶剂用量为醇酸总质量 25% 时,不同用量对甲苯磺酸催化下,马来酸酐酯化率变化曲线图。

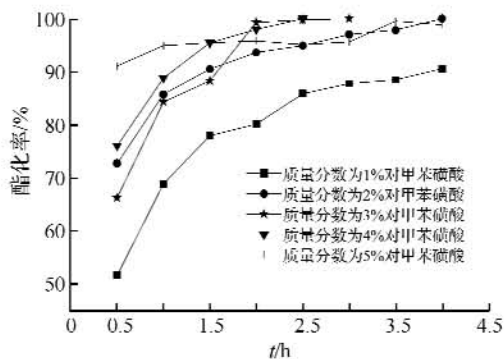


图 2 对甲苯磺酸用量对马来酸酐酯化率影响

Fig. 2 Effect of the amount of p-toluenesulfonic acid on esterification rate

由图 2 可知,当对甲苯磺酸用量为 1% 时,反应 6 h 酯化率达到最高 95%;当用量达到 2% 时,酯化率达到 99% 以上需要 1 h;当催化剂用量为 3%~4% 时,反应 2 h 转化率达到 98%,继续反应 1 h 可以达到 100%;当催化剂为 5% 时,反应 0.5 h 时酯化率达到 91%,反应 1 h 酯化率即达到 95%,继续反应酯化率维持在 95% 左右,反应 3.5 h 酯化率达到 100%,4 h 时酯化率稍微下降,这可能是由于对甲苯磺酸用量较大,具有氧化性而发生了副反应<sup>[5]</sup>。所以

催化剂用量在 3%~4% 能达到最佳效果。

## 2.3 醇酸比对酯化率的影响

图 3 是 100 ℃ 下,对甲苯磺酸用量为 4% 时不同原料配比对马来酸酐酯化率的曲线图(马来酸酐过量时为醇的转化率),醇酸摩尔比小于 1 时,会降低反应体系中的反应物聚乙二醇单甲醚和催化剂的浓度,使反应偏慢,酯化率偏低<sup>[6]</sup>;当醇酸摩尔比过大时,反应生成一定量的双酯,导致生成单酯转化率偏低,综合考虑:醇酸摩尔比应该在 1:1~1:1.1 之间比较适宜。

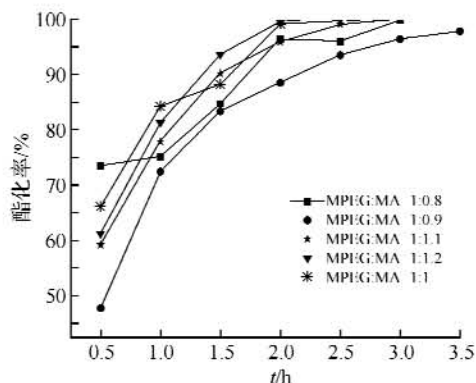


图 3 醇酸比对马来酸酐酯化率的影响

Fig. 3 Effect of molar ratio of glycol to acid on esterification rate

注:图中物质比为摩尔比。

## 2.4 反应温度对最终酯化率的影响

图 4 是原料醇酸摩尔比 1:1、催化剂用量为总物质质量分数 3% 时,反应温度对酯化率的影响曲线图。

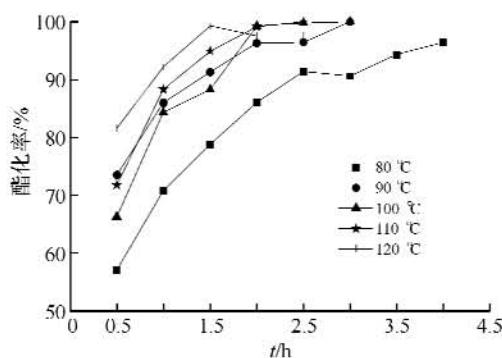


图 4 温度对最终酯化率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on esterification rate

低温对单酯生成有利,但反应较慢,反应时间较长,马来酸酐升华量也较大<sup>[7]</sup>,80 ℃ 下反应酯化率达 96% 需 5 h,高温下反应速度很快,但是温度过高会导致反应原料氧化,马来酸酐升华,加速酸酐氧化,促使反应体系脱水生成双酯<sup>[1]</sup>,从图中可知,最佳反应温度为 100~110 ℃,反应时间 3 h。

## 2.5 红外光谱分析

取适量产品用  $\text{CCl}_4$  溶解后,加入蒸馏水激烈振荡,将产物中残留的马来酸酐除去,放置一段时间取有机相真空干燥除去  $\text{CCl}_4$  得提纯产品. 纯产品采用美国尼高力公司生产的 Impact 420 型号傅里叶红外光谱分析. 发现  $1645\text{ cm}^{-1}$  处出现中等强度的  $\text{C}=\text{C}$  特征吸收峰,说明马来酸酐开环后接到聚醚醇上; $1725\text{ cm}^{-1}$  出现强的吸收峰,说明生成了  $\text{C}=\text{O}$ ,证实所合成产物即为目标产物.

## 3 结 语

a. 选用 3%~4% 对甲苯磺酸催化马来酸酐与聚乙二醇单甲醚酯化反应,最终酯化率可达 100%,反应时间为 3 h.

b. 酸醇比为 1:1~1:1.1 时,温度  $100\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$  时能在最短时间达到最高酯化率.

参考文献:

- [1] 张夏虹,陈龙,李超,等.傅立叶变换红外光谱法研究马来酸酐与聚乙二醇酯化反应[J].广东化工,2008,35(2):69-70,95.
- [2] 马保国,潘伟,温小栋,等.马来酸单聚乙二醇单甲醚酯的合成工艺[J].化学工程,2007,5(8):68-69.
- [3] 奚强,朱本玮,卞生鲁.一种聚羧酸高性能减水剂的研究[J].现代化工,2004,24(12):38-40.
- [4] 陈永,杨树.非离子型水性环氧树脂乳化剂合成及特性研究[J].应用化工,2006,35(10):785-788.
- [5] 李晓莉,张永宏,张晓丰.三氧化二钛催化合成对硝基苯甲酸乙酯[J].精细有机化工进展,2006,23(2):44-46.
- [6] 文瑞明,游沛清,俞善信.对甲苯磺酸催化合成葵二酸二乙酯[J].山西大学学报:自然科学版,2006,29(2):168-170.
- [7] 蔡振云,魏巍.乙二醇与马来酸酐酯化反应的研究[J].浙江化工,2006,37(9):5-6.
- [8] 张万忠,乔学亮,罗浪里,等.琥珀酸二异辛酯磷酸钠的制备影响因素研究[J].化学试剂,2006,28(5):257-260.
- [9] Bogdan Z, Viktor K, Igor L. Synthesis and Surface Morphology of High-Density Poly(ethylene glycol) Grafted Layers[J]. Langmuir, 2003, 19(24): 10179-10187.
- [10] 张立娟,张珩,杨艺红,等.瑞巴匹特羧乙酯的合成[J].武汉工程大学学报,2009,31(3):23-25.

# Syntheses of mono polyethylene glycol maleate

KUANG Qi-rong, HU Deng-hua, GUAN Shi-long\*, SONG Yin-xia

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Lab of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Mono polyethylene glycol maleate was synthesized by esterification of maleic anhydride and Methoxypolyethylene glycols under the existence of different catalyst and use toluene as solvent. It was found that if 3%~4% toluene-p-sulfonic acid as catalyst has used, mol ratio of acid to Methoxypolyethylene glycols was (1—1.1):1, and the reaction temperature was  $100\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ , the highest productivity can be obtained in the shortest time. By infrared spectrum analysis of the product, that the mono polyethylene glycol maleate was successfully synthesized.

**Key words:** mono polyethylene glycol maleate; maleic anhydride; methoxypolyethylene glycols

本文编辑:张 瑞