

N,N-二-2,3-环氧丙基月桂胺的合成工艺研究

Study on the Synthesis of N,N-di-2,3-epoxypropyl Dodecylamine

刘云飞^{1,2}, 陈煜^{1,2}, 史亮³, 姚维尚^{1,2}, 陈洋¹

(1 北京理工大学 火炸药研究院, 北京 100081;

2 北京理工大学 材料学院, 北京 100081;

3 广州金发科技股份有限公司, 广州 600143)

LIU Yun-fei^{1,2}, CHEN Yu^{1,2}, SHI Liang³, YAO Wei-shang^{1,2}, CHEN Yang¹

(1 Academy of Propellant and Explosives, Beijing Institute of Technology,

Beijing 100081, China; 2 School of Material Science and Engineering, Beijing

Institute of Technology, Beijing 100081, China; 3 Guangzhou Kingfa

Science & Technology Co., Ltd., Guangzhou 600143, China)

摘要: 通过将月桂胺(DA)与环氧氯丙烷发生开环反应所得的氯醇分子进一步在 KOH-H₂O 溶液中进行闭环反应, 制备得到具有良好反应活性的表面活性剂中间体 N,N-二-2,3-环氧丙基月桂胺(EDA)。采用 FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 等表征手段对产物的结构进行了表征。研究了闭环反应温度、碱的用量、环氧氯丙烷的用量、碱的种类和闭环反应时间等反应条件对产物中 EDA 含量的影响, 在此基础上确定了 N,N-二-2,3-环氧丙基月桂胺的最优化反应条件。

关键词: 月桂胺; 环氧; 氯醇; 中间体

中图分类号: O621.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)07-0020-04

Abstract: N,N-di-2,3-epoxypropyl dodecylamine (EDA), an important intermediate of the surfactants with good chemical reactivities, was synthesized *via* ring-closing reaction of the chlorohydrin, which was prepared through the ring-opening reaction of the epichlorohydrin with dodecylamine, in the KOH-H₂O solutions. The structure of the products were characterized through FTIR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectrum. Influence of the reaction conditions, such as temperature and time of the ring-closing reaction, amount of the alkali and epichlorohydrin, types of the alkali, *etc.* on the content of EDA in the produces were studied, and then the optimal conditions for synthesizing N,N-di-2,3-epoxypropyl dodecylamine was defined.

Key words: dodecylamine; epoxypropyl; chlorohydrin; intermediate

表面活性剂具有用量小且收效大的优点, 在民用和工业洗涤、纺织、石油、食品、医药、农药、采矿、机械、冶金、建筑、航空等各个领域中都得到了广泛的应用^[1-3]。如将表面活性剂加入推进剂药浆中, 对其黏度及加工性能将有显著的改善。王永寿^[4]曾对十七种表面活性剂对含有 AN 的 HTPB 推进剂药浆的流变性能进行了研究与比较, 发现月桂胺对推进剂体系的降黏效果最佳。而且月桂胺具有活泼胺基, 适宜于作为功能化表面活性剂合成的起始物质^[5,6]。月桂胺分子凝固点 28.2℃, 改性后其凝固点进一步降低, 成为室温下为液态, 适当降温即成固态的油状分子, 满足固

体推进剂用功能助剂高温溶解, 低温析出的特性^[7,8]。环氧基团反应性质活泼, 能与氨、胺, 酚, 醇, 羧酸等反应, 可生成各种功能化衍生物^[9,10], 有利于扩展表面活性剂的功能。按照固体推进剂用工艺助剂的设计思想, 若能在改善推进剂加工性能的同时, 能够兼具提高推进剂力学性能或改善其燃烧性能的功能, 可以减少多种助剂的同时使用和相互影响, 对推进剂的加工将具有非常重要的意义。本研究通过对月桂胺的端胺基进行环氧化取代, 制备得到具有良好反应活性的推进剂药浆加工用表面活性剂中间体 N,N-二-2,3-环氧丙基月桂胺(EDA), 对其结构进行了表征, 对其制备条

件进行了优化。

1 实验

1.1 试剂与仪器

月桂胺(DA):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。环氧氯丙烷(ECH),化学纯,天津光复精细化工研究所。溴化氢,分析纯,天津博迪化工有限公司。冰醋酸,氢氧化钾,无水乙醇,正己烷等均为市售分析纯试剂。FTIR 测试采用 Prestige-21 型傅里叶变换红外光谱仪; $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 表征采用 AL-300 型超导核磁共振仪,TMS 为参比。

1.2 N,N-二-2,3-环氧丙基月桂胺(EDA)的制备

称取 9.20g DA 溶于 100mL 无水乙醇,置于带有回流装置的三口烧瓶中,水浴加热,搅拌。按照一定物质的量配比将环氧氯丙烷通过恒压滴液漏斗缓慢滴加至三口烧瓶中,55℃下反应 5h。将中间产物冷却至 30℃后加入一定量 50%的 KOH- H_2O 溶液,在特定温度下恒温反应 2h。反应完毕后,过滤,减压蒸馏除去乙醇和未反应的环氧氯丙烷,将 EDA 粗产物溶解于 100mL 正己烷,过滤,减压蒸馏除去正己烷,60℃下真空干燥,得到淡黄色透明油状液体 N,N-二-2,3-环氧丙基月桂胺(EDA)。FTIR (KBr, cm^{-1}): 3443 (ν_{OH}), 2924 (ν_{asCH}), 2854 (ν_{sCH}), 1461 (δ_{CH}), 1308 (δ_{OH}), 1256 ($\nu_{\text{asC-O-C}}$), 1115 ($\nu_{\text{C-N}} + \nu_{\text{OH}}$), 917 ($\nu_{\text{sC-O-C}}$), 848 ($\nu_{\text{sC-O-C}}$), 723 (ρ_{CH_2})。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 3.58(H_{j}), 3.45(H_{h}), 2.77(H_{j}), 2.62(H_{i}), 2.43(H_{k}), 2.38(H_{k}), 2.37(H_{i} , H_{i}), 2.36(H_{h}), 1.39(H_{g}), 1.33(H_{b}), 1.29($\text{H}_{\text{c-f}}$), 0.96(H_{a})。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 76.57(C_{j}), 57.16(C_{i}), 55.19(C_{i}), 54.95(C_{h}), 50.97(C_{j}), 50.31(C_{k}), 44.61(C_{k}), 31.73(C_{c}), 29.44(C_{e}), 29.16(C_{d}), 26.93(C_{f}), 22.49(C_{b}), 13.92(C_{a})。

1.3 EDA 含量的计算

由产物的结构表征发现,在产物中存在少量的氯醇中间产物 A。通过溴化氢-冰醋酸非水滴定法测定环氧值^[11],确定了产物中目标产物 EDA(产物 B)的含量。准确称取 0.2000~0.3000g 的试样于锥形瓶中,加入 10mL 三氯甲烷,使试样完全溶解;加入 4 滴结晶紫指示剂,用 0.1mol/L 的溴化氢-冰醋酸标准溶液滴定至体系成亮绿色,并持续 30s 不变色为终点。每个样品平行测定三次取平均值。平行以 DA 进行空白实验。环氧值的含量通过下式计算:

$$E_{\text{E}} = \frac{(V_1 - V_0)N}{10m} \quad (1)$$

式中: E_{E} 为环氧值,表示每 100g 样品中所含环氧基团的摩尔数, $\text{mol}/100\text{g}$; m 为试样质量, g ; V_1 和 V_0 分别为试样和空白样耗用的溴化氢-冰醋酸标准滴定体积, mL ; N 为溴化氢-冰乙酸标准溶液的物质的量浓度, mol/L 。

EDA 的含量(C_{EDA} , %)通过下式计算:

$$C_{\text{EDA}} = \frac{E_{\text{E实测}}}{E_{\text{E理论}}} = \frac{E_{\text{E实测}}}{2 \times \frac{100}{M}} \quad (2)$$

式中: $E_{\text{E实测}}$ 为实际测量试样的环氧值, $\text{mol}/100\text{g}$; $E_{\text{E理论}}$ 为按照理论计算试样的环氧值, $\text{mol}/100\text{g}$; M 为 EDA 的分子量,其值为 297。

2 EDA 合成条件的优化

EDA 的合成路线分为两步,如图 1 所示。第一步反应为月桂胺与环氧氯丙烷的开环加成反应,其反应机理本质上为 SN_2 亲核取代反应。第二步反应为强碱性条件下卤代烃的消去闭环反应,且该反应可逆,其反应程度的大小决定着最终 EDA 含量的高低。由于含有环氧结构的目标产物 B 具有更高的反应活性,提高 B 的含量有利于提高表面活性剂中间体的反应活性,因此有必要对合成过程进行优化。本工作对不同反应条件对产物中 EDA 含量的影响进行了研究。

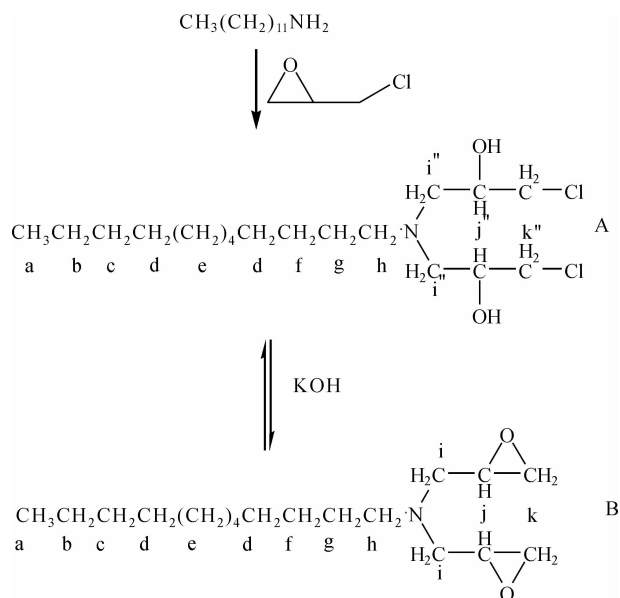


图 1 N,N-二-2,3-环氧丙基月桂胺合成路线图

Fig. 1 The synthesizing route of N,N-di-2,3-epoxypropyl dodecylamine (EDA)

2.1 闭环反应温度的影响

温度是影响化学反应的重要因素,直接关系到化学反应的反应历程和反应程度。而环氧结构在碱性条

件下的开环反应受温度的影响很大。对不同碱用量下温度对 EDA 生成量的影响进行了研究,实验结果如图 2 所示,实验中闭环反应时间为 2h。在不同碱用量条件下,随着反应温度的逐渐升高,EDA 的生成量均呈现先升高后下降的趋势。随着闭环反应温度的逐渐升高,闭环反应速率和开环反应速率均在增大,但在较低的温度下,闭环反应速率大于开环反应速率,因此表现为环氧值逐渐增大,EDA 含量逐渐升高;但当温度进一步升高时,闭环反应速率与开环反应速率趋于平衡,EDA 含量达到最大值,温度继续升高时,闭环反应速率小于开环反应速率,表现为环氧值逐渐减小,EDA 含量逐渐降低。

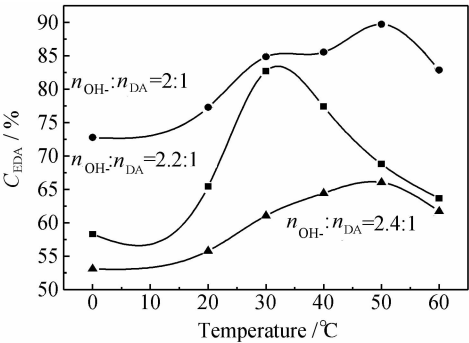


图 2 不同温度下的 EDA 含量

Fig. 2 Influence of temperature on the content of EDA

2.2 碱用量的影响

碱作为第二步闭环反应的催化剂,不仅仅能够使氯醇基团发生消去反应形成环氧,同时也能够使闭环

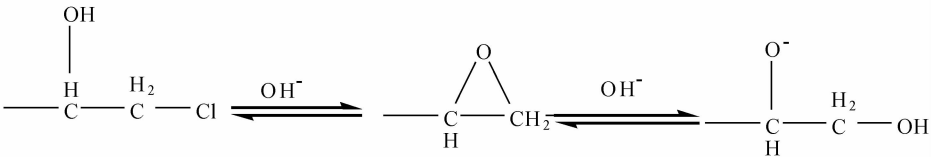


图 4 环氧衍生物在碱性条件下的反应

Fig. 4 Reaction of epoxy derivates on the alkali conditions

同时,在不同的温度下,曲线达到平缓时的碱用量有所不同。随着温度的逐渐升高(20,30,50℃),曲线达到平缓时 $n_{OH^-}:n_{DA}$ 分别为 2.2 : 1,2.4 : 1 和 2.6 : 1。这是由于随着温度的升高,开环速率与碱过量促进反应平衡向闭环方向移动的速率增大的都比较快,进而导致在较高的温度下需要更多的碱来弥补开环速率与碱过量促进反应平衡向闭环方向移动的速率间的差值,最终才能使曲线趋于平缓。

2.3 ECH 用量的影响

环氧氯丙烷(ECH)用量对最终产物的含量有一

产物发生进一步的开环,导致 EDA 含量降低,因此有必要研究不同碱用量对 EDA 含量的影响。测试了不同反应温度条件下碱用量对 EDA 含量的影响,如图 3 所示,实验中闭环反应时间为 2h。由图可见,在三种闭环温度下(20,30,50℃),EDA 产率最高时 $n_{OH^-}:n_{DA}$ 均为 2 : 1,即理论值。随着碱用量的逐渐增大,EDA 含量逐渐降低,最终趋于平缓。这是因为由于碱既可以使产物发生闭环反应,也可以使产物发生开环(如图 4 所示),随着碱用量的逐渐增大, OH^- 促进开环反应的趋势逐渐增加,使得开环速率大于碱过量促进反应平衡向闭环方向移动的速率,导致环氧值逐渐降低,EDA 含量降低;当碱用量增大到一定程度时,这种促进开环反应的趋势趋于平缓,使得开环速率与碱过量促进反应平衡向闭环方向移动的速率基本持平,表现为环氧值变化较小,EDA 含量变化不大。

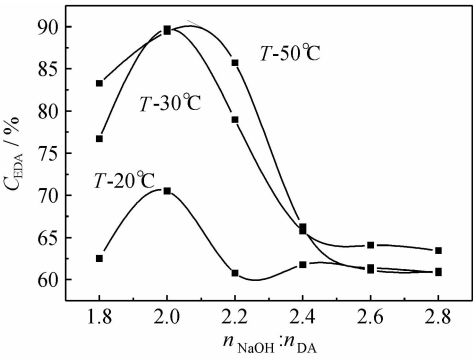


图 3 不同 NaOH 用量下的 EDA 含量

Fig. 3 Influence of NaOH amount on the content of EDA

定的影响,讨论不同 ECH 用量对 EDA 含量的影响,如表 1 所示。实验中 $n_{OH^-}:n_{DA}$ 为 2 : 1,闭环反应温度 30℃,闭环时间 2h。由表中数据可以看出,随着 ECH 用量的逐渐增大,EDA 含量逐渐增大。这是因为 ECH 在第二步闭环反应阶段相当于反应物,根据

表 1 不同 ECH 用量下的 EDA 含量

Table 1	Effect of ECH amount on the content of EDA				
$n_{ECH}:n_{DA}$	2 : 1	2.2 : 1	2.4 : 1	2.6 : 1	3.3 : 1
$C_{EDA} / \%$	81.13	89.95	93.45	96.54	—

可逆反应平衡理论,其用量的增大有助于促进反应平衡向闭环反应方向移动,从而提高产物的环氧值,增大 EDA 含量。但当 ECH 用量超过一定限度时,会发生

叔胺与 ECH 的副反应反应而生成季铵盐(如图 5 所示),导致反应不能按照设计路线中的第二步进行,进而无法测量环氧值,计算反应程度。

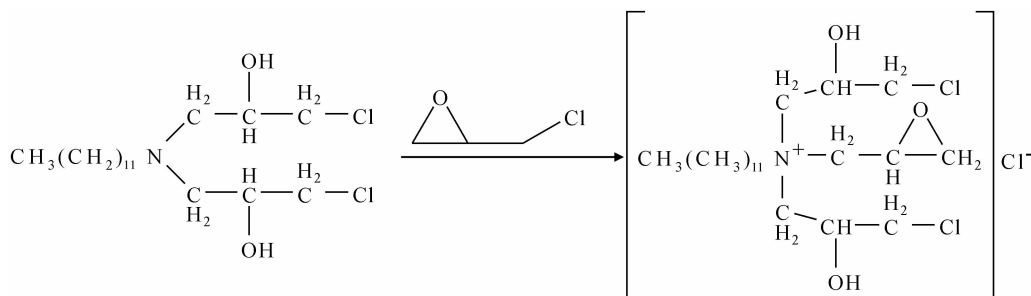


图 5 叔胺与 ECH 的副反应

Fig. 5 The subsidiary reaction of tertiary amine with ECH

2.4 碱的种类的影响

对比了两种无机碱(NaOH 和 KOH)对 EDA 含量的影响。当 $n_{\text{ECH}} : n_{\text{DA}} = 2.6 : 1$, $n_{\text{OH}^-} : n_{\text{DA}} = 2 : 1$, 闭环温度 50°C , 闭环反应时间 2h 时,加入 NaOH 反应所获得的产物中环氧衍生物含量为 96.54%,加入 KOH 所获得的产物中环氧衍生物含量为 97.52%,可见在相同条件下 KOH 比 NaOH 具有更好的闭环效果,这是因为:首先 KOH 碱性略强于 NaOH 的碱性,导致氯醇产物(A)更有利于发生消去闭环反应,反应平衡向闭环方向移动的程度增大;其次,从溶解度角度考虑,由于本实验中所用为质量分数为 50%碱的水溶液,而 NaOH 常温下的水中溶解度为 53g/100g,因此需要加热才能完全溶解,且溶解后 NaOH 容易析出,造成反应过程中 NaOH 浓度降低;而 KOH 在常温下,既能完全溶解,不需加热,且溶解后固体不易析出,操作简单。综上,选用 KOH 作为闭环试剂要好于 NaOH。

2.5 闭环反应时间的影响

反应时间是影响化学反应的重要因素之一。本实验考察不同闭环反应时间下的 EDA 含量的变化。实验结果如表 2 所示。实验中 $n_{\text{ECH}} : n_{\text{DA}} = 2.6 : 1$, $n_{\text{OH}^-} : n_{\text{DA}} = 2 : 1$,碱采用 KOH,闭环温度 50°C 。由表可见,随着闭环反应时间的增加,EDA 含量逐渐增大,最高可达 98.04%,但环氧衍生物含量随反应时间增长缓慢,为提高实验效率,选择闭环反应时间为 2h。

表 2 不同闭环反应时间下的 EDA 含量

Table 2 Influence of the time of ring-closure reaction on the content of EDA

The time of ring-closure reaction/h	0.5	1	2	4
$C_{\text{EDA}}/\%$	94.48	95.50	97.52	98.04

3 结论

(1)通过对月桂胺的端胺基进行环氧化取代,制备得到具有良好反应活性的推进剂药浆加工用表面活性剂中间体 N,N-二-2,3-环氧丙基月桂胺(EDA)。

(2)根据产物合成路线的特点,对实验条件加以优化,确定合成具有最高 EDA 含量的最优反应条件为: $n_{\text{OH}^-} : n_{\text{DA}} = 2 : 1$, $n_{\text{ECH}} : n_{\text{DA}} = 2.6 : 1$,碱采用 KOH,闭环温度 50°C ,闭环反应时间 2h。所得 EDA 含量为 97.52%。

参考文献

- [1] CHAGHI R, DE MENORVAL L C, CHARNAY C, et al. Competitive solubilization of phenol by cationic surfactant micelles in the range of low additive and surfactant concentrations[J]. *Langmuir*, 2009, 25(9): 4868—4874.
- [2] USUI H. Surfactant concentration dependence of structure and photocatalytic properties of zinc oxide rods prepared using chemical synthesis in aqueous solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 336(2): 667—674.
- [3] XIE Y B, XUE J M, WANG L, et al. Surface modification of single track-etched nanopores with surfactant CTAB[J]. *Langmuir*, 2009, 25(16): 8870—8874.
- [4] 王永寿. AN 系推进剂的特性—添加表面活性剂对未固化推进剂粘性的影响[J]. *飞航导弹*, 1998, (4): 37—41.
- [5] ADACHI M, HARADA T, HARADA M. Formation processes of silica nanotubes through a surfactant-assisted templating mechanism in laurylamine hydrochloride/tetraethoxysilane system[J]. *Langmuir*, 2000, 16(5): 2376—2384.
- [6] 汤芝平, 薛永强, 赵红. 月桂胺二甲磺酸钠两性表面活性剂的合成与性能表征[J]. *精细与专用化学品*, 2007, (22): 27—30.
- [7] ALI A A, ZHANG J W, CAI G B. Investigation of the role of aziridine bonding agents on the aging of the composite solid rocket propellant (CSR) [J]. *Journal of Aerospace Power*, 2008, 23(11): 2101—2106.

(下转第 28 页)

试样圆弧过渡区在经 1100℃ 保温后基本没有发生塑性变形,过渡区显微组织经过充分的静态回复和再结晶后,获得了平均晶粒直径在 10 μ m 左右的等轴细晶组织,晶粒组织均匀而完整,大量 γ' 相钉扎在晶界上,有效阻碍了晶粒长大。而在试样断口部位在超塑拉伸过程发生了较大的塑性变形后,仍有大量 γ' 相钉扎在晶界上,晶粒没有出现明显长大,平均晶粒尺寸仍约为 10 μ m。FGH96 合金在挤压和超塑拉伸过程形成的这种等轴、均匀、稳定的细晶组织,为合金超塑性的发挥创造了组织条件。

3 结论

(1)挤压 FGH96 合金棒材在 1050℃ 和 1100℃ 变形温度下具有良好的超塑性,在变形温度为 1100℃ 初始应变速率为 $3.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时,超塑伸长率达到 405%,流变应力降低到 32MPa。

(2)FGH96 合金经控制冷却速度的预热处理后,合金中 γ' 相尺寸及间距较大,能够促进合金在后续变形过程动态再结晶的发生,并有效阻碍晶粒快速长大。

(3)FGH96 合金在挤压变形后发生了明显的动态再结晶,但由于再结晶进行的不充分,晶粒内部仍存在大量变形亚结构,这种亚稳态组织在超塑变形过程通过进一步回复和再结晶,可以获得平均晶粒尺寸为 10 μ m 左右的等轴、均匀、稳定的细晶组织,为合金超塑性的发挥创造了组织条件。

参考文献

- [1] 汪武祥,何峰,邹金文. 粉末高温合金的应用与发展[J]. 航空工程与维修,2002,(6):26—28.
- [2] 江和甫. 对涡轮盘材料的需求及展望[J]. 燃气涡轮试验与研究,

(上接第 23 页)

- [8] 杜磊,肖金武,尹瑞康. 高燃速 HTPB/IPDI 推进剂低温力学性能(Ⅱ)界面助剂的设计与应用[J]. 推进技术,2002,(3):70—73.
- [9] 吴致宁,杨锦宗. 聚乙烯醇非均相法环氧乙烷衍生化反应的研究[J]. 高分子学报,1995,(3):296—301.
- [10] AL-SABAGH A M, AZZAM E M S, NOOR E D M R. The surface and thermodynamic properties of ethoxylated sodium monoalkyl sulfosuccinate surfactants[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2009, 30(2): 259—265.

2002,15(4):1—6.

- [3] 王淑云,李惠曲,杨洪涛. 粉末高温合金超塑性等温锻造技术研究[J]. 航空材料学报,2007,36(5):30—33.
- [4] BANIK A, GREEN K A. The mechanical property response of turbine disks produced using advanced PM processing techniques [A]. 9th International Symposium on Superalloys[C]. Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 2000. 69—74.
- [5] BANIK A, LINDSLEY B, MOURER D P, et al. Alternative processing for the production of powder metal superalloy billet [A]. Advanced Materials and Processes for Gas Turbines[C]. Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 2003. 227—236.
- [6] MOORE J B, ATHEY R L. Fabrication method for the high temperature alloys[P]. US Patent:3519503, 1970-07-07.
- [7] 王淑云,李惠曲,东赞鹏. 大型模锻件和模锻液压机与航空锻压技术[J]. 锻压装备与制造技术,2009,44(5):31—34.
- [8] BANIK A. P/M extruded billet for the forging industry[A]. 1999 Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials[C]. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 2000. 93—102.
- [9] 崔健,刘建宇,李成功,等. P/M Rene'95 合金缓冷处理与等温变形研究[J]. 航空材料学报,1994,14(1):9—16.
- [10] 刘莹莹,姚泽坤,郭鸿镇. 航空发动机用双性能盘的制造技术研究进展[J]. 材料导报,2007,28(12):95—98.
- [11] 王淑云,李惠曲,杨洪涛. 粉末冶金高温合金盘件等温锻造技术 [A]. 第十一届中国高温合金年会论文集[C]. 北京:冶金工业出版社,2007. 498—500.
- [12] 刘趁意,王淑云,李付国. 粉末高温合金挤压变形组织及变形机理研究[J]. 锻压装备与制造技术,2009,44(1):84—87.
- [13] 张莹,张义文,陶宇,等. FGH96 粉末高温合金的组织演变[J]. 材料工程,2002,(增刊):62—64.

收稿日期:2011-12-02;修订日期:2012-03-21

作者简介:王淑云(1970—),女,高级工程师,硕士,研究方向:新型航空材料等温锻造,联系地址:北京市 81 信箱 20 分箱(100095),E-mail: shuyun.wang@biam.ac.cn

- [11] 肖军,陈建敏,孙曼灵,等. 一种快速、准确、简便实用的环氧当量测定方法——溴化氢-冰乙酸非水滴定法[J]. 热固性树脂,2006,(5):32—35.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51073025);基础产品创新科研火炸药专项资助项目

收稿日期:2011-03-16;修订日期:2012-01-02

作者简介:刘云飞(1966—),男,副教授,博士,主要从事含能材料研究,联系地址:北京理工大学材料学院(100081),E-mail:cylsy@163.com