

高环氧值环氧棉籽油的合成研究

张艳维¹, 朱心奇², 宋海香¹, 王艳飞¹

(1. 安阳工学院 化学与环境工程学院, 河南 安阳 455000;

2. 安阳幼儿师范高等专科学校, 河南 安阳 455000)

摘要:通过 $L_{16}(4^4)$ 正交实验考察了双氧水用量、催化剂用量、反应时间和反应温度对环氧棉籽油环氧值的影响, 优化合成工艺。结果表明, 100 g 棉籽油, 催化剂用量 0.8 g, 双氧水用量 130 mL, 反应温度为 60 ℃, 反应时间为 7 h, 产品的环氧值为 6.20%, 酸值为 1.496 mg NaOH/g, 碘值为 2.58 g/100 g。所得制品通过红外和核磁共振表征, 确证棉籽油被环氧化生成环氧棉籽油。

关键词:环氧棉籽油; 过氧磷酸盐; 环氧值; 酸值; 碘值

中图分类号:TQ 414.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)05-0037-03

Study on synthesis of epoxidized cottonseed oil with high epoxy value

ZHANG Yan-wei¹, ZHU Xin-qi², SONG Hai-xiang¹, WANG Yan-fei¹

(1. Department of Chemical and Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology,

Anyang Henan 455000; 2. Anyang Preschool Normal College, Anyang Henan 455000)

Abstract: The effect of the important factors on the epoxy value, such as the amounts of hydrogen peroxide and catalyst, the reaction temperature and time, were investigated by the $L_{16}(4^4)$ orthogonal experiments. The technics were optimized. The results showed that the epoxy value of the product could reach 6.20% with the acid value 1.496 mg NaOH/g and the iodine value 2.58 g/100 g under the conditions of 100 g cottonseed oil, 0.8 g catalyst and 130 mL hydrogen peroxide under 60 ℃ for 7 h. The products were characterized by infrared and nuclear magnetic resonance to confirm that the cottonseed oil was epoxidized to epoxidized cottonseed oil.

Key words: epoxidized cottonseed oil; peracetic phosphotungstate; epoxy value; acid value; iodine value

多数环氧增塑剂无毒, 且具有热稳定效果, 常与其它稳定剂合用以起到稳定作用, 且环氧化植物油具有良好的抗萃取性和抗迁移性。环氧增塑剂对聚氯乙烯制品(PVC)不仅有增塑作用, 而且由于具有高活性的环氧基, 可与游离出来的 HCl 立即发生加成消去反应, 从而减少或阻止 PVC 被催化降解^[1], 起到了稳定剂的作用, 可以延长 PVC 制品的使用寿命。此外, 环氧化类增塑剂与金属的稳定剂同时应用, 还可起到协同作用, 其稳定效果更为显著^[2]。

鉴于上述优点, 在我国环氧植物油类增塑剂近几年发展较快, 但主要是环氧大豆油。大豆油是主要日常食用油之一, 价位较高, 加之来源单一, 远远

满足不了市场对环氧大豆油的需求, 因此开辟新的增塑剂原料来源显得尤为重要。我国盛产棉籽油, 但食用粗制的棉籽油对人体有害^[3-5], 而将之作为增塑剂原料, 相比于大豆油价格便宜, 且棉籽油与大豆油的组成相似, 只是相对含量不同。本文在环氧大豆油^[6]现有的工艺基础上, 探究环氧化棉籽油增塑剂的合成工艺。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

三级棉籽油(酸值 4.77 mg NaOH/g, 碘值 112 g/100 g): 市售, 河南安阳升华粮油有限公司; 过氧磷酸盐: 自制; 双氧水(含量 30%, 分析纯): 天津富宇精细化工有限公司; 乙醇(95%, 分析纯): 天津富宇精细化工有限公司; 结晶硫代硫酸钠(分析纯): 天津河东区红岩试剂厂; 氢氧化钠(分析纯):

收稿日期: 2015-03-08

基金项目: 2010 年安阳市工业攻关项目(20100030)

作者简介: 张艳维, 1980 年出生, 女, 河北河间人, 研究生。

天津市进丰化工有限公司;二氯甲烷(分析纯):天津富宇精细化工有限公司。

VECTOR 33 型傅立叶变换红外/拉曼光谱仪:德国 Bruker 公司;INOVAZAB-HS 型 400MHz 超导核磁共振仪:美国 Varian 公司;水浴锅:巩义市予华仪器有限责任公司;四口烧瓶(500 mL):天津化玻有限公司;机械搅拌器:巩义市予华仪器有限责任公司;真空泵:巩义市予华仪器有限责任公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 棉籽油的环氧化

将 100 g 棉籽油和一定比例的过氧磷钨酸盐加入到带有电动搅拌、温度计、滴液漏斗、冷凝管的 500 mL 四口烧瓶中,在一定的温度下搅拌均匀,恒温缓慢滴加双氧水,保持滴加速度均匀(该反应为放热反应,一定要注意滴加速度不要过快)。滴加完毕后,以一定的搅拌速度反应一定时间。结束后,取出产品,用分液漏斗静置分层,弃去下层,多次水洗至水层 pH 接近中性,加入适量无水硫酸钠进一步除去其中的水,得到黄色油状物即是环氧化棉籽油。

1.2.2 红外和核磁共振表征

采用 KBr 涂片法对棉籽油和环氧棉籽油进行红外扫描,扫描范围是 4 000 ~ 500 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描累加次数 16 次。

核磁共振是确定分子结构的重要手段,本实验以四甲基硅烷(TMS)为内标、氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂进行检测。

1.2.3 环氧值的测定

按照 GB/T 1677—2008 中盐酸—丙酮法测定。

1.2.4 碘值的测定

按照 GB/T 5532—2008 中徐柏法测定碘值。

1.2.5 实验设计

在环氧化油类增塑剂制备过程中,对环氧值影响较大的因素包括催化剂的用量、双氧水的用量、反

应时间、反应温度等。本实验采用 $L_{16}(4^4)$ 正交实验设计,对这 4 个因素进行优化研究,考察了这些因素对环氧棉籽油环氧值、碘值的影响。设计的因素水平见表 1。

2 结果与分析

2.1 正交实验结果

根据因素水平表 1 得到正交实验方案及实验结果,见表 2。

表 2 正交实验方案和实验结果

实验	A	B	C	D	环氧值/%	酸值/(mg NaOH/g)	碘值/(g/100 g)
1	1	1	1	1	3.142	1.611	6.8
2	1	2	2	2	4.26	1.686	1.45
3	1	3	3	3	5.556	2.278	7.61
4	1	4	4	4	3.510	1.720	7.22
5	2	1	2	3	4.350	1.276	2.73
6	2	2	1	4	5.530	1.870	3.36
7	2	3	4	1	5.570	1.761	3.55
8	2	4	3	2	5.370	1.944	1.81
9	3	1	3	4	5.390	1.653	5.93
10	3	2	4	3	5.059	2.602	2.61
11	3	3	1	2	6.031	2.144	1.85
12	3	4	2	1	6.200	1.496	2.58
13	4	1	4	2	5.989	2.733	5.21
14	4	2	3	1	5.399	2.69	2.44
15	4	3	2	4	5.196	1.878	4.38
16	4	4	1	3	5.099	1.207	6.87

通过表 2 可以看出实验 11、实验 12 的环氧值均达到了 6,最高可达 6.20,同时碘值都不超过 3 g/100 g,而目前国内研究的环氧棉籽油的环氧值最高为 6.12%^[7]。

对环氧值进行均值分析,得到结果如表 3 所示。

表 3 正交实验结果统计分析

项目	A	B	C	D
均值 1	4.117	4.718	4.950	5.087
均值 2	5.205	5.062	5.002	5.412
均值 3	5.670	5.588	5.429	5.016
均值 4	5.421	5.045	5.032	4.906
极差	1.553	0.870	0.479	0.506
最优方案	A ₃	B ₃	C ₃	D ₂

正交实验的直观分析是极差越大,该因素对实验结果的影响越大。由表 3 可知极差值大小顺序为:催化剂用量>双氧水用量>反应时间>反应温度,所以催化剂用量对棉籽油的环氧化影响最大,双氧水用量次之,其次是反应时间,反应温度对棉籽油的环氧化影响最小。

由表 3 的均值大小可知,催化剂用量的均值 3 最大,双氧水用量的均值 3 最大,反应温度的均值 3 最

表 1 正交实验因素水平表

水平	A 催化剂 占油量/ (g/100 g)	B 双氧水 占油量/ (mL/100 g)	C 反应 温度/℃	D 反应 时间/h
1	0.4	50	50	7
2	0.6	80	60	8
3	0.8	100	70	9
4	1.0	130	80	10

注:双氧水指含量为 30% 的双氧水。

大,反应时间的均值 2 最大,由此可知最佳条件是 $A_3B_3C_3D_2$ 。正交实验方案中没有这个条件,为此我们对工艺条件 $A_3B_3C_3D_2$ 进行了验证实验,即在催化剂用量占油量 0.8 g/100 g、双氧水占油量 100 mL/100 g、反应温度为 70 ℃ 的条件下,反应 8 h,得到的制品其环氧值为 6.15%,酸值为 1.514 mg NaOH/g,碘值为 2.64 g/100 g。该环氧值与正交实验第 12 组实验结果相比偏小,主要是因为双氧水用量变少。工艺条件 $A_3B_3C_3D_2$ 较第 12 组实验双氧水用量减少 30 mL,而环氧值却较第 12 组实验结果低 0.05,结合经济方面考虑,确定最佳反应条件为 $A_3B_3C_3D_2$ 。

2.2 红外表征

棉籽油和环氧棉籽油的红外谱图如图 1 所示。从图中可以看出,在棉籽油的红外谱图中,3 008 cm^{-1} 处有特征吸收峰,这是与脂肪酸 C = C 双键相连的 C - H 的伸缩振动特征吸收峰,1 640 cm^{-1} 处是 C = C 伸缩振动吸收峰,而环氧化棉籽油在这两处没有特征峰出现,证明无 C = C 双键结构。在 840 cm^{-1} 处的吸收峰为环氧键的伸缩振动吸收峰,证明有环氧键存在。

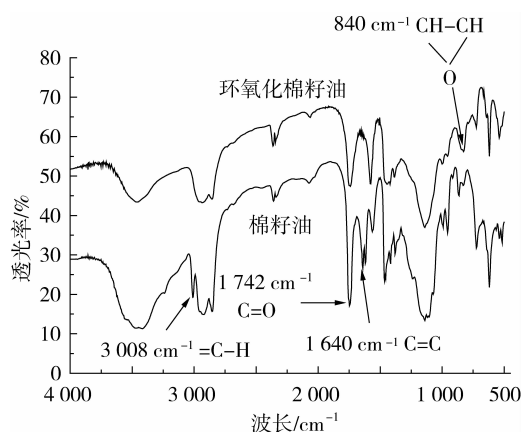


图 1 棉籽油与环氧棉籽油的红外谱图

2.3 核磁共振

棉籽油和环氧棉籽油的核磁共振碳谱如图 2 所示。

由图 2 可见,棉籽油在化学位移 130×10^{-6} 附近有强烈的共振峰,为 C=C 双键上 C 的特征吸收峰。环氧棉籽油中 130×10^{-6} 附近共振峰消失,在化学位移 $(50 - 60) \times 10^{-6}$ 范围出现了一系列共振峰,归属于环氧基团上碳的特征吸收峰。同时,在化学位移 $(25 - 30) \times 10^{-6}$ 区间增加的共振峰为与环氧键相连的 $\alpha - C$ 、 $\beta - C$ 和 $\gamma - C$ 所产生。由此说

明棉籽油发生了环氧化反应生成了环氧棉籽油。

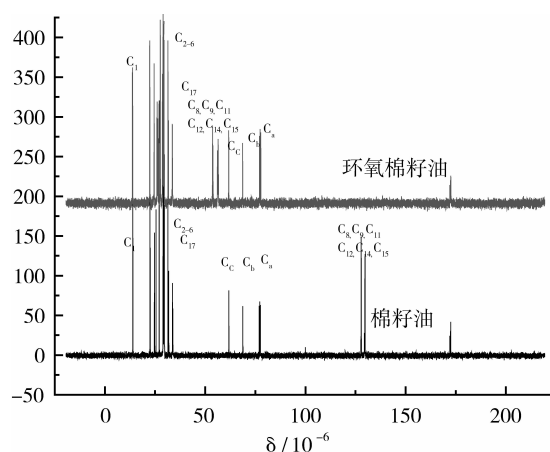


图2 棉籽油与环氧棉籽油的核磁共振C谱图

3 结论

(1)通过红外与核磁共振表征可以说明:经过环氧化,棉籽油的C=C消失,环氧化制品有环氧环存在,确定棉籽油被环氧化为环氧棉籽油。

(2)过氧磷钨酸盐催化合成环氧化棉籽油,所得制品具有环氧值高(达6.20)、酸值和碘值低的特点,且生产过程废水排放少,有利于环保。

(3) 正交实验结果表明, 催化剂用量对棉籽油的环氧化影响最大, 双氧水用量次之, 其次是反应时间, 反应温度对棉籽油的环氧化影响最小。

(4)综合考虑,反应最佳条件为:催化剂用量占油量的 0.8 g/100 g,双氧水占油量 100 mL/100 g,反应温度为 70 ℃,反应时间为 8 h。

参考文献:

- [1] 李学峰,高焕新,陈庆龄. 环氧化植物油的研究进展[J]. 中国油脂, 2011, 36(8): 60-65.
- [2] Adhvaryu A, Erhan S Z. Epoxidized Soybean Oil as a Potential Source of High-temperature Lubricants [J]. Industrial Crops and Product, 2002, 15(3): 247-254.
- [3] 许永喜, 丛玲. 集体棉籽油中毒 5 例报告[J]. 基层医学论坛, 2009, 13(17): 576.
- [4] 刘大川. 棉籽油加工及其营养[J]. 中国油脂, 2012, 37(11): 8-10.
- [5] 印南日, 李培武, 周海燕, 等. 我国食用棉籽油质量安全[J]. 中国农业科技导报, 2013, 15(4): 20-24.
- [6] 张继昌, 张艳维, 朱心奇, 等. 绿色增塑剂环氧大豆油的合成与表征[J]. 塑料科技, 2012, 40(8): 93-95.
- [7] 哈丽丹·买买提. 乳化体系中无溶剂合成环氧棉籽油[J]. 化工进展, 2009, 28(2): 320-324. 