

环氧化蓖麻油的合成与表征

何亚鑫 李国明* 刘 星

(华南师范大学化学与环境工程学院 广州 510006)

摘 要 采用酸性氧化铝做催化剂对蓖麻油(CO)进行环氧化,探索环氧化反应时间、反应温度和催化剂等不同条件对蓖麻油环氧化的影响,从而优化出合适的反应条件,采用傅立叶变换红外光谱法(FTIR)、热重分析法(TG)对制备的环氧化蓖麻油(ECO)的结构和性质等进行了研究。利用盐酸-丙酮法对环氧化产物进行环氧值的测定,结果表明,在优化条件下,即采用酸性氧化铝做催化剂, H_2O_2 的滴加温度保持在 $50 \sim 55\text{ }^\circ\text{C}$,反应温度 $65\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间控制在 11.5 h ,同时加入尿素做稳定剂,可以提高 H_2O_2 的利用率,使环氧化蓖麻油的环氧值达到 $2.094 \times 10^{-3}\text{ mol/g}$ 。对ECO的性能表征结果表明,ECO粘度随着环氧值的增大而增大,随着温度的升高而降低。ECO在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 前能够基本保持稳定,而后开始分解,有3个明显的热分解阶段: $250 \sim 390\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $390 \sim 470\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $470 \sim 580\text{ }^\circ\text{C}$,ECO的热稳定性较好。

关键词 蓖麻油,环氧值,环氧化,酸性氧化铝

中图分类号:O632

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)01-0027-05

蓖麻油(CO)的组成主要为高级脂肪酸的甘油三酸酯,脂肪酸中 $80\% \sim 90\%$ 是蓖麻油酸(9-烯基-12-羟基十八酸),其皂化值KOH在 178 mg/g 以上,碘值为 $82 \sim 90\text{ mg/g}$,羟值KOH为 155 mg/g 以上^[1]。蓖麻油含有双键、羟基和酯基3种活性官能团,因而易于发生水解、皂化、酰胺化、氧化等一系列化学反应^[2~6],从而可得性能多样的化学改性蓖麻油。目前,蓖麻油的世界年产量超过200万吨,主要用于涂料、表面活性剂、医药、硬化油、癸二酸、十一烯酸、化妆品和多种高分子合成的单体的生产原料^[7~10]。蓖麻油具有很高的应用价值,开发蓖麻油的下游产品具有广阔的发展前景。

我国目前研究较多的环氧植物油类增塑剂主要为环氧大豆油、环氧棉籽油和环氧菜油,而对于具有光稳定性好、挥发性小、透明度高、低毒、耐热性优于环氧大豆油、可赋予产品优良的热稳定性和耐寒性等优点的环氧化蓖麻油(ECO)的研究报道却很少^[4,11,12]。本文采用酸性氧化铝作催化剂以尿素作稳定剂对蓖麻油进行环氧化,并采用FT-IR、TGA对制备的环氧化蓖麻油的结构和性质进行表征。与文献^[4]的不同之处在于,利用尿素作稳定剂,以有效提高 H_2O_2 的利用率,大大缩短了反应时间,同时使产物环氧值达到更高的水平($2.094 \times 10^{-3}\text{ mol/g}$);此外,采用双氧水的滴加温度较低而反应温度较高的做法,有效地避免 H_2O_2 过早的受热分解;比较了2种催化剂的环氧化反应的催化效果,结果显示以酸性氧化铝的催化效果较好,因此确定采用其做蓖麻油环氧化的催化剂,并对环氧化反应条件做了较为全面系统的探索,优化出最佳反应条件。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

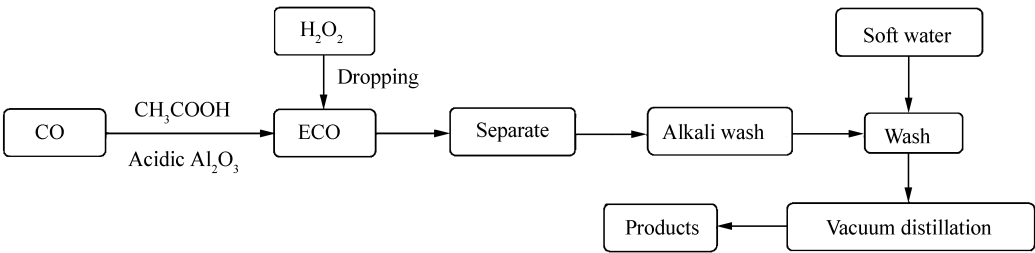
蓖麻油(CO)、尿素(稳定剂^[13])均为化学纯试剂, H_2O_2 、酸性氧化铝(Al_2O_3)、冰醋酸(HAc):均为分析纯试剂。

搅拌器(无锡天强搅拌设备有限公司);加热套(科艺仪器有限公司)。

1.2 环氧化蓖麻油的合成

将 80 mL CO 、 16 mL 冰醋酸、 8 g 酸性氧化铝、 0.024 g 尿素置于带有电动搅拌、温度计、滴液漏斗、冷

凝管的四口瓶中恒温水浴加热,升温至 55 ℃,滴加 H₂O₂,滴加完毕后,将体系温度调至 65 ℃,反应 11.5 h 停止,将反应物置于分液漏斗中静置分层,滤去水层,油层用质量分数 3% 碳酸钠溶液洗至 pH 值介于 6~7,再用温的蒸馏水洗至中性,用旋转蒸发仪减压脱水干燥,得淡黄透明液体。工艺流程如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthesis process of ECO

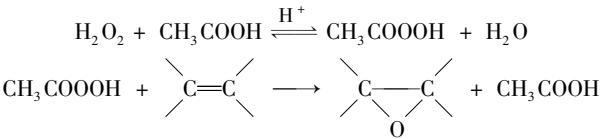
产物分析:采用国家标准委员会颁布的国家标准方法测定样品油的碘值和环氧值^[14,15]。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对蓖麻油环氧化反应的影响

表 1 给出了不同 H₂O₂ 滴加温度和反应温度下,采用酸性氧化铝作为催化剂,经过相同反应时间(11.5 h)所得到的环氧化蓖麻油的环氧值和碘值。由表 1 中可以看出,本实验采用了 2 个反应温度,即滴加 H₂O₂ 时温度和滴加完 H₂O₂ 之后的反应温度。反应温度一定的条件下,环氧值随着 H₂O₂ 滴加温度的升高而先增大后减小,H₂O₂ 滴加温度保持在 50~55 ℃ 时,环氧值出现最大值。H₂O₂ 滴加温度一定条件下,反应温度为 65 ℃ 时的环氧值明显高于 55 ℃ 时即得的环氧值,H₂O₂ 滴加温度保持 50~55 ℃ 时,反应温度分别为 65 和 55 ℃ 时,环氧值均出现了最大值,分别为 2.09 × 10⁻³ 与 2.01 × 10⁻³ mol/g。

蓖麻油环氧化的反应机理如下:



当反应温度和 H₂O₂ 滴加温度较低时,产品碘值较高,说明反应不充分,环氧值低,速度慢;当反应温度和 H₂O₂ 滴加温度过高时可能导致过氧醋酸自身分解放出 O₂ 气,环氧值降低,碘值增加,这是由于高温有助于深度氧化,加剧副反应,从而影响产品环氧值的提高。另外,温度过高,环氧键开环生成双羟基,从而降低环氧值。因此,认为将 H₂O₂ 滴加温度保持在 50~55 ℃,反应温度保持在 65 ℃ 左右,有利于蓖麻油的环氧化反应,反应速度快,反应程度较高,可以得到具有较高环氧值的环氧化蓖麻油。

表 1 不同温度下,环氧化蓖麻油的环氧值和碘值
Table 1 Epoxy value and iodine value of ECO at different temperatures

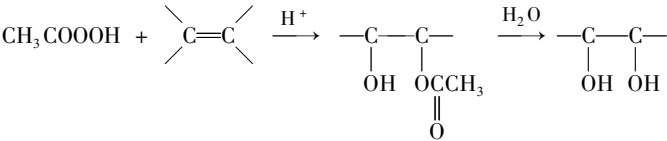
Temp. of dropg. H ₂ O ₂ /℃	Reaction temp./℃	10 ² Epoxy value/(mol · g ⁻¹)	10 ² Iodine value/(g · g ⁻¹)
40~45	55	0.106	55.067
	65	0.154	42.875
45~50	55	0.178	36.779
	65	0.202	30.683
50~55	55	0.201	30.937
	65	0.209	28.905
55~60	55	0.198	31.699
	65	0.203	30.429
60~70	55	0.186	34.747
	65	0.161	41.097

2.2 反应时间对蓖麻油环氧化反应的影响

以酸性氧化铝作为催化剂,H₂O₂的滴加温度保持在 50 ~ 55 ℃,反应温度保持在 65 ℃时,不同反应时间下环氧化蓖麻油的环氧值如图 1 所示。从图 1 可看出,ECO 环氧值的增大随反应时间的延长呈现出先快后慢的趋势。时间太短,反应不充分,环氧值低;当反应达一定程度后,再增加反应时间并不能使环氧值显著增加,因而采用 11.5 h 作为本实验的反应时间。

2.3 催化剂对蓖麻油环氧化反应的影响

2.3.1 催化剂种类的影响 为了考察不同催化剂对环氧化反应的影响,本实验在其它条件相同的情况下,分别选择硫酸和酸性氧化铝作为催化剂进行环氧化反应,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,H₂SO₄ 作为催化剂时,随反应时间的增加,环氧值先升高后降低,这是由于 H₂SO₄ 作为催化剂时,会发生如下副反应:



另外,反应时间过长,环氧键开环生成双羟基,同时开环后的—OH 有可能与其它的蓖麻油分子上的羟基缩合而交联成较大分子,形成胶粘状的副产物,从而得不到高环氧值产物。相反,采用酸性氧化铝作为催化剂,发生此副反应的几率大大降低,因而可得到高环氧值产物,随时间的延长,环氧值基本不再变化,这与谷源鹏等^[4]的研究结果一致。从外观和储存性上来看,催化剂为 H₂SO₄ 时,产物蓖麻油为黄色透明粘稠液体,随着储存时间的延长变混浊;而催化剂为酸性氧化铝时,产物蓖麻油为淡黄色透明粘稠液体,随着储存时间的延长不会变混浊。因此,本实验选择采用酸性氧化铝作为催化剂。

表 2 不同催化剂下,环氧化蓖麻油的物理性质

Table 2 Physical properties of ECO in the presence of different catalysts

Catalysts	Time/h	10 ² Epoxy value/(mol · g ⁻¹)	10 ² Iodine value/(g · g ⁻¹)	Appearance	Storage
H ₂ SO ₄	6.0	0.024 6	75.742 8	yellow transparence viscous liquid	turbidity
	9.5	0.153 1	43.103 8		
	13.0	0.126 5	49.860 2		
Al ₂ O ₃	6.0	0.133 4	48.107 6	Primrose yellow transparence viscous liquid	transparence
	9.5	0.200 4	31.089 6		
	13.0	0.209 3	28.829 0		

2.3.2 催化剂用量对蓖麻油环氧化反应的影响 催化剂改变着化学反应速度和难易程度,酸性氧化铝用量不同时,环氧化反应的快慢和环氧化蓖麻油的最终环氧值如图 2 所示。由图 2 可知,催化剂用量对环氧化蓖麻油的环氧值影响显著,直接影响最大环氧值和到达最大环氧值的时间。环氧化蓖麻油的最大环氧值随催化剂用量的增加而增大,但当催化剂的百分含量达到 7.69% 以后,最大环氧值将不再变化;催化剂质量分数小时对环氧化反应的快慢影响较大,随催化剂用量的增加,反应速度明显加快,但当催化剂质量分数达到 7.69% 以上,影响就不再明显。

2.4 反应温度对环氧化蓖麻油粘度的影响

不同温度下,环氧化蓖麻油的粘度曲线如图 3 所示。从图 3 可看出,环氧化蓖麻油粘度随环氧值增大而增大,随温度升高而降低。原因是环氧化基团的极性显著大于原来烯键的极性,使分子间相互作用力增大,随着环氧值的升高,分子间相互作用力也增大,粘度增大。温度升高,分子热运动增大,分子间

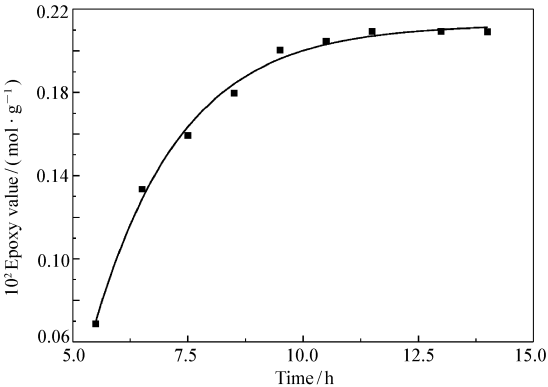


图 1 反应时间对环氧化蓖麻油的环氧值的影响

Fig. 1 Influence of reaction time on the epoxy value of ECO

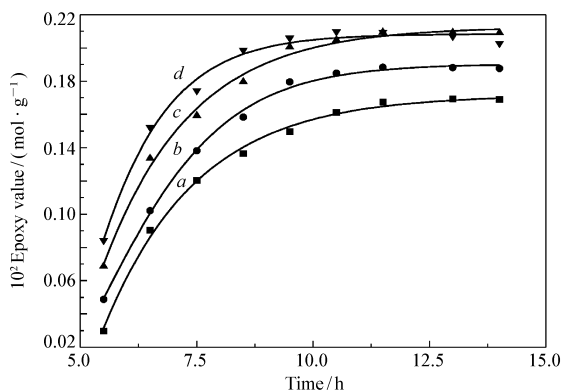


图 2 催化剂用量对蓖麻油环氧化反应的影响

Fig. 2 Influences of quantities of Al_2O_3 (%)

on the epoxidation of CO

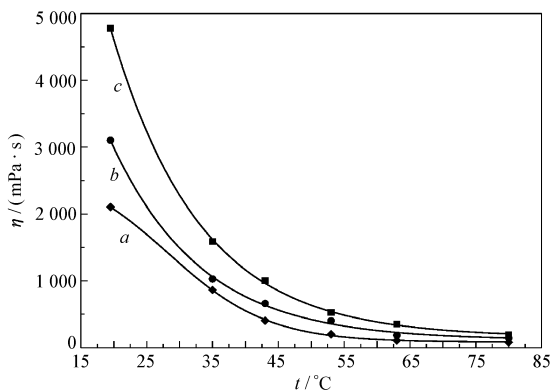
 $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$: a. 1.64; b. 4.76; c. 7.69; d. 10.45

图 3 反应温度对环氧化蓖麻油粘度的影响

Fig. 3 Influences of reaction temperatures

on the viscosity of ECO

a. 6.86×10^{-4} mol/g; b. 1.59×10^{-3} mol/g; c. 2.09×10^{-3} mol/g

作用变小,流动性变大。

2.5 红外光谱分析

蓖麻油和环氧化蓖麻油的红外光谱如图 4 所示。由图 4 可见, $3\,550 \sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$ 处有明显的羟基特征吸收峰,验证了 CO 中主要的脂肪酸为羟基取代酸—蓖麻酸的结构特征,CO 谱图在 $3\,008\text{ cm}^{-1}$ 处有明显的碳碳双键伸缩振动, 726 cm^{-1} 处明显的 $\text{C}=\text{C}$ 的弯曲振动,而 ECO 在 $3\,100 \sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 处没有碳碳双键的伸缩振动的特征吸收,在 725 cm^{-1} 处碳碳双键的弯曲振动明显减弱,证明大部分碳碳双键确实生成了环氧键,对蓖麻油及其环氧化产物碘值的测定也验证了这一点。ECO 谱图中 846 cm^{-1} 显示明显的环氧基吸收峰,这也证明了反应后有环氧基的生成。

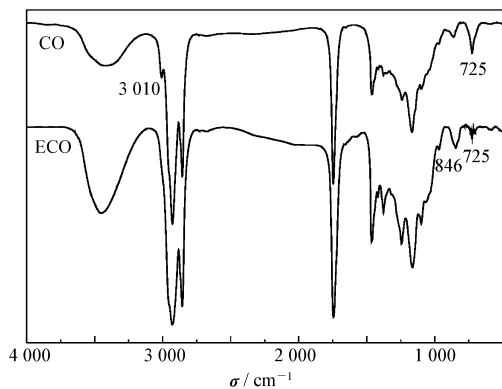


图 4 蓖麻油和环氧化蓖麻油的红外谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of CO and ECO

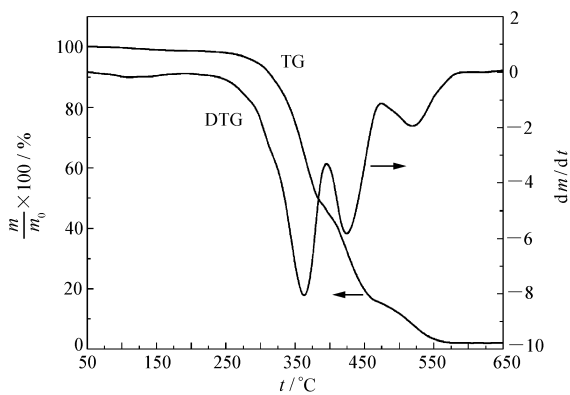


图 5 环氧化蓖麻油的热重与微商热重曲线图

Fig. 5 TG and DTG curves of ECO

2.6 TG 分析

环氧化蓖麻油的热重分析与微商热重曲线如图 5 所示。由图 5 可看出, ECO 在 250 °C 前能够基本保持稳定,而后开始分解; ECO 有 3 个失重区间,分别为 $250 \sim 390\text{ °C}$ 、 $390 \sim 470\text{ °C}$ 、 $470 \sim 580\text{ °C}$,质量损失分别为 51.32%、32.37%、12.82%, 580 °C 后的残留灰为 2.18%, 3 个阶段的最大失重温度分别发生在 366、420 和 515 °C 。第 1 阶段为 ECO 中残余水分的挥发以及烷基键的断裂分解,第 2 阶段为 ECO 中酯键的快速分解,第 3 阶段少量的失重,是由于蓖麻油酸主键的破坏。

参 考 文 献

- 1 HONG Yu(洪宇), LIU Qun-Yuan(刘群元). *Paint and Coatings Ind*(涂料工业)[J], 2004, **34**: 51
- 2 YANG Xiu-Kui(杨秀奎), ZHOU Mao-Xing(周卯星), CHENG Yu-Mei(程玉梅), GUO Yun-Hu(郭云虎). *China Surfactant Detergent Cosmetics*(日用化学工业)[J], 2002, **32**: 16

3 BAO Li-Hong(鲍利红),LAN Yun-Jun(兰云军),ZHANG Shu-Fen(张淑芬). *China Leather*(中国皮革)[J],2006,
35:13

4 GU Yuan-Peng(谷源鹏),LI Xiao-Hui(李晓辉). *J Liaoning Normal Univ*(Nat Sci Edn)(辽宁师范大学学报(自然科学版))[J],2002,25:285

5 JIN Fu-Quan(靳福泉),XIE Shu-Yuan(解淑媛),LI Xiao-Hong(李晓红). *Chinese Cereals Oils Assoc*(中国粮油学报)[J],2005,20:54

6 BAI Hua-Ra(白花拉). *J Inner Mongolia Univ Nationalities*(Nat Sci)(内蒙古民族大学学报(自然科学版))[J],
2005,20(1):51

7 Breno N M,Vanya M D P. *J Appl Polym Sci*[J],2003,89:3 797

8 Guhanathan S,Hariharan R,Sarojadevi M. *J Appl Polym Sci*[J],2004,92:817

9 Tang D Y,Qiang L S,Jin Z,Cai W M. *J Appl Polym Sci*[J],2002,84:709

10 Ogunniyi D S. *Bioresource Technol*[J],2006,9:1 086

11 XIAO Fa-Rong(肖发荣),ZHANG Fo-Xin(张佛新),LUO Hai-Sheng(罗海生). *Fine Chem*(精细化工)[J],1994,
11(1):10

12 WANG Hong-Feng(王鸿凤),WANG Jing-Feng(王景峰),ZHANG Wei-Hua(张卫华),YANG Hui-Ren(杨慧仁).
J Jilin Inst Chem Technol(吉林化工学院学报)[J],1995,12:72

13 YU Bing-Chuan(于兵川),WU Hong-Te(吴洪特),XIANG Luo-Jing(向罗京). *China Oils Fats*(中国油脂)[J],2005,
30(4):42

14 GB/T 9104.1-1988 Test Method of Ind Stearic Acid(工业硬脂酸试验方法),Determination of Iodine Value(碘值的测定)[S]. Beijing(北京):Standards Press of China(中国标准出版社),1988

15 GB/T 1677-1981 Determination of Epoxy Value of Plasticizers(HCl-acetone Method)(增塑剂环氧值的测定)(盐酸-丙酮法)[S]. Beijing(北京):Standards Press of China(中国标准出版社),1981

Synthesis and Characterization of Epoxidized Castor Oil

HE Ya-Xin, LI Guo-Ming*, LIU Xing

(Chemistry and Environment Engineering College,South China Normal University,Guangzhou 510006)

Abstract Influences of the reaction conditions including the reaction temperature, reaction time and the quantity of the catalyst added on the epoxidation of castor oil were investigated using acidic alumina as the catalyst, in order to optimize the reaction conditions. The structure and properties of epoxidized castor oil were characterized by FT-IR and TG. The epoxy value of product ECO was measured by hydrochloric acid-acetone method. The utilization of H₂O₂ could be improved and the epoxy value of castor oil could be as high as 2.094 × 10⁻³ mol/g under optimized synthetic conditions, where acidic alumina was used as catalyst, thiourea was added as stabilizer, the temperature of added H₂O₂ solution was 50 ~ 55 °C, the reaction temperature were kept at 65 °C for 11.5 h. The viscosity of ECO increases with the increas of epoxy value and lower with temperature increase. ECO remains stable up to 250 °C then started to decompose. There were three obvious thermal decomposition stages:250 ~ 390 °C, 390 ~ 470 °C, 470 ~ 580 °C, which showed ECO had a good thermal stability.

Keywords castor oil,epoxy value,epoxidation,acidic alumina