

橡胶籽油中多不饱和脂肪酸的分离及其环氧化反应研究

黄元波^{1,2}, 杨晓琴², 杨静², 郑云武², 郑志锋²

(1. 东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040; 2. 西南林业大学材料工程学院, 昆明 650224)

[摘要] 对橡胶籽油(rubber seed oil, RSO)中的多不饱和脂肪酸(polyunsaturated fatty acid, PUFA)进行了分离纯化, 以此为原料, 采用过氧乙酸原位法合成了环氧化多不饱和脂肪酸并进行了红外分析, 探讨了30%过氧化氢(H₂O₂)的用量、冰乙酸的用量、反应时间和反应温度对环氧化反应的影响。结果表明, 当原料与30% H₂O₂用量比为1:2.5(质量比)、与冰乙酸的用量比为1:0.9(质量比), 在65℃下反应3 h, 环氧化程度最高, 产物环氧值可达8.28 mol/100 g, 相对环氧转化率为82%, 双键转化率为97%。

[关键词] 橡胶籽油; 多不饱和脂肪酸; 环氧化; 多元醇

[中图分类号] TQ225.1 **[文献标识]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)04-0074-05

1 前言

近年来受到资源危机的胁迫, 可再生的生物质资源日益成为人们关注和研究的热点。橡胶籽油(rubber seed oil, RSO)在云南省具有独特的资源优势, 云南是中国第一个引种天然橡胶树的地区, 天然橡胶产量占全国总产量的40%^[1], 据统计, 每株成年橡胶树平均年产干籽3 kg, 产籽年限约15年^[2]。橡胶籽作为橡胶树的副产品, 来源丰富且廉价, 但并没有得到合理的有效开发利用, 橡胶籽含油量高, 种仁含油率可达50%^[3], 作为一种半干性油, 其不饱和脂肪酸(unsaturated fatty acid, UFA)含量达80%以上, 其中多不饱和脂肪酸(polyunsaturated fatty acid, PUFA)高达60%以上^[4]。PUFA指含有两个或两个以上双键且碳链长度为18~22个碳原子的直链脂肪酸, 与普通植物油脂或脂肪酸相较而言, PUFA因含有大量不饱和双键而具有更高的反应活性, 更有利于进行化学修饰而得到性能优异的反应中间

体。环氧化反应是对具有不饱和双键的脂肪酸进行化学改性的最常见的方法之一, 环氧化脂肪酸可作为增塑剂和稳定剂直接用于聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)制品^[5~7]中, 还可作为化工原料或中间体制备涂料、黏合剂、油墨和多元醇等^[8~13], 其中可作为聚氨酯原料的植物油脂基多元醇因源自储量丰富的可再生资源而倍受关注, 多元醇可由环氧化脂肪酸经羟基化^[14~17]制成。目前, 性能和成本是制约植物油脂基多元醇迅速发展的主要瓶颈, 由于植物油脂基多元醇的羟值较低, 不利于聚氨酯硬泡的制备, 为了得到高羟值的植物油脂基多元醇, 本文将PUFA分离出来后进行环氧化, 以期在羟基化过程中得到高官能度的植物油脂基多元醇。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

RSO混合脂肪酸, 实验室自制; 尿素、冰乙酸和30% H₂O₂均为分析纯试剂, 其他试剂均为市售分析

[收稿日期] 2013-12-04

[基金项目] 国家自然科学基金项目(31200452); 国家林业公益性行业科研专项项目(201104046); 云南省应用基础研究面上项目(2010ZC092); 云南省教育厅科学技术研究重点项目(2012Z067); 江苏省生物质能源与材料重点实验室开放基金(JSBEM201209)

[作者简介] 黄元波, 1977年出生, 女, 黑龙江宝清县人, 副教授, 主要从事生物基材料的研究与教学工作; E-mail: youthshow@163.com

纯,未经处理直接使用。

2.2 实验操作

2.2.1 RSO中PUFA的分离纯化

采用尿素包合法对RSO中的PUFA进行分离纯化,根据文献[4]的方法,准确量取130 mL甲醇加入到盛有55 g尿素的三口烧瓶中,机械搅拌下加热到65 ℃,待尿素完全溶解后滴加30 g RSO混合脂肪酸,滴加结束后继续搅拌150 min,反应结束并冷却至室温后将尿素包含物在-5 ℃下晶化18 h,然后过滤,滤液经减压蒸馏除去溶剂后转入分液漏斗中用热水洗涤至中性,除去水层后即可得PUFA产品。

2.2.2 PUFA的环氧化反应

采用原位法进行环氧化反应,准确称量20 g PUFA加入到250 mL三口烧瓶中,将反应体系置于10 ℃的冰水浴中,在机械搅拌下加入适量的冰乙酸和浓硫酸(用量为冰乙酸和H₂O₂总质量和的2%),在10 ℃下保持10 min,然后缓慢滴加一定量的30% H₂O₂,滴加结束后加热反应体系,并反应一段时间。反应结束后,产物用乙酸乙酯进行萃取,并分别经饱和碳酸钠、饱和食盐水和蒸馏水洗至中性后加无水硫酸镁过夜除水,次日过滤后用减压蒸馏除去溶剂即可。

2.2.3 理化性质测定

酸值、碘值和环氧值的测定分别按照ASTM D5555—95(2001)^[18]、ASTM D5554—95(2001)^[19]和ASTM D1652—04^[20]进行,每个样品都测定两次,结果取平均值。

PUFA的环氧化反应中,相对环氧转化率和双键转化率分别按式(1)和式(3)计算^[21]

$$\text{相对环氧转化率} = \frac{OO_e}{OO_i} \times 100\% \quad (1)$$

其中,OO_i为原料理论环氧值,其计算公式为

$$OO_i = \frac{IV_0}{100 + \frac{IV_0}{2A_i} \times A_0} \times A_0 \times 100 \quad (2)$$

式(2)中,IV₀为原料的碘值,g/100 g;A_i为126.9,是碘的相对原子质量,g/mol;A₀为16,是氧的相对原子质量,g/mol。

$$\text{双键转化率} = \frac{IV_0 - IV}{IV_0} \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中,IV为环氧产物的碘值,g/100 g。

2.2.4 产物结构表征

按照文献[22]的方法将脂肪酸进行甲酯化后采

用美国PE Clarus-500 GC-MS进行检测,色谱柱型号为ZB-Wax,检测器温度为250 ℃,进样口温度为220 ℃,柱温为130 ℃,在130 ℃下保持1 min后以15 ℃/min升至240 ℃并保持4 min;红外测试采用Varian 1000傅立叶变换红外光谱仪,液体涂膜法制样。

3 结果与讨论

3.1 基本组成和理化性质分析

橡胶籽油混合脂肪酸和PUFA经甲酯化处理后采用GC-MS进行定性分析,结果经面积归一化后进行定量分析,结果如表1所示。由表1可知,橡胶籽油主要由8种脂肪酸组成,其中UFA约占86%,主要是油酸、亚油酸和亚麻酸,油酸的分子结构中仅含一个双键,属单不饱和脂肪酸(monounsaturated fatty acid, MFA),橡胶籽油中PUFA主要是亚油酸和亚麻酸,结果表明,经分离纯化后所得的PUFA中,几乎没有检测到饱和脂肪酸(saturated fatty acid, SFA),MFA仅有3%,纯度可达97%。

表1 RSO混合脂肪酸和PUFA样品的脂肪酸组成
Table 1 Fatty acid composition of mixed fatty acid of RSO and PUFA

脂肪酸	含量/%	
	混合脂肪酸	PUFA
肉豆蔻酸(C14:0)	0.06	—
棕榈酸(C16:0)	5.40	—
硬脂酸(C18:0)	8.27	—
油酸(C18:1)	20.32	2.77
亚油酸(C18:2)	37.05	56.95
亚麻酸(C18:3)	28.72	40.28
花生酸(C 20:0)	0.08	—
山萘酸(C 22:0)	0.11	—
SFA	13.91	—
UFA	86.09	100.00
PUFA	65.77	97.23

表2列出了RSO混合脂肪酸、PUFA和环氧PUFA的酸值和碘值,根据碘值得出了混合脂肪酸和PUFA的理论环氧值。从表2中可以看到,3个物质的酸值相差不大,碘值的差异却是非常明显的,RSO混合脂肪酸的碘值为157.3 g/100 g,而PUFA的碘值为178.3 g/100 g,表明PUFA中双键含量增多,具有更多的活性位点,RSO混合脂肪酸理论环氧值可达9.02 mol/100 g;环氧PUFA则因为双键发生了反应

而导致碘值减小,在最佳条件下得到的环氧PUFA的碘值仅为5.32 g/100 g,环氧值为8.28 mol/100 g,稍低于理论环氧值,原因可能是因为环氧反应过程中有副反应的发生,导致环氧键发生开环,从而使实际的环氧值偏小。

表2 RSO混合脂肪酸、PUFA和环氧PUFA的基本理化性质

Table 2 Physicochemical properties of mixed fatty acid of RSO, PUFA and EPUFA

	混合脂肪酸	PUFA	EPUFA
酸值/(mg KOH·g ⁻¹)	196.2	198.7	197.5
碘值/(g·100 g ⁻¹)	157.3	178.3	5.32
理论环氧值/(mol·100 g ⁻¹)	9.02	10.07	—
环氧值/(mol·100 g ⁻¹)	—	—	8.28

3.2 影响PUFA环氧化反应的因素探讨

3.2.1 30% H₂O₂用量对环氧化反应的影响

原料与冰乙酸用量比为1:0.9(质量比,下同),适量浓硫酸存在的条件下,在65℃下搅拌反应3 h,考察了30% H₂O₂用量对环氧化反应的影响,结果如表3所示。H₂O₂在原位法环氧化过程中,主要作用是在浓硫酸作用下与冰乙酸反应生成环氧化剂——过氧乙酸,同时它本身也可作为环氧化剂直接与双键作用,由结果可知,如果H₂O₂过少,生成的过氧乙酸少,导致环氧反应不完全,而过多的H₂O₂同样不利于环氧产物的生成,虽然原料的双键转化率增加,但环氧产物的选择性却随之降低,故原料与30% H₂O₂用量比为1:2.5时最佳。

3.2.2 冰乙酸用量对环氧化反应的影响

原料与30% H₂O₂用量比为1:2.5,适量浓硫酸存在的条件下,在65℃下搅拌反应3 h,考察了冰乙酸用量对环氧化反应的影响,结果如表4所示。

由结果可知,冰乙酸的用量过多过少都不利于环氧产物的生成,冰乙酸是生成过氧乙酸的主要原料之一,用量过少则无法生成足够的环氧试剂而使环氧化不充分,而过多则使反应体系处于酸性环境中导致副反应的增加,得到环氧值较低的产物,故原料与冰乙酸用量比为1:0.9时最佳。

表3 30% H₂O₂用量对PUFA环氧化反应的影响

Table 3 Influence of the amount of 30% H₂O₂ on epoxidation of PUFA

双氧水用量/g	环氧值/(mol·100 g ⁻¹)	碘值/(g·100 g ⁻¹)	相对环氧转化率/%	双键转化率/%
30	4.82	50.89	48	71
40	7.40	8.94	73	95
50	8.28	5.32	82	97
60	7.60	4.68	75	97
70	6.89	3.89	68	98

表4 冰乙酸用量对PUFA环氧化反应的影响

Table 4 Influence of the amount of acetic acid on epoxidation of PUFA

冰乙酸用量/g	环氧值/(mol·100 g ⁻¹)	碘值/(g·100 g ⁻¹)	相对环氧转化率/%	双键转化率/%
10	4.23	42.51	42	76
12	4.85	36.29	48	80
14	5.83	29.31	58	84
16	6.67	9.01	66	95
18	8.28	5.32	82	97
20	7.15	3.12	71	98

3.2.3 反应温度对环氧化反应的影响

原料与30% H₂O₂用量比为1:2.5,与冰乙酸用量比为1:0.9,适量浓硫酸存在的条件下,在一定温度下搅拌反应3 h,考察了反应温度对环氧化反应的影响,结果如图1所示。由图1可知,适当的增加温度有利于环氧反应的进行,当反应温度在35~65℃变化时,环氧值随着温度的升高而增加,碘值则随之降低。此后继续升高温度虽然有利于双键的转化,但产物的环氧值反而降低,表明过高的温度不利于环氧反应。一方面是由于高温易于使过氧乙酸和H₂O₂分解,降低了环氧化剂的浓度;另一方面则由于高温促进了环氧键的开环反应,从而导致产物环氧值下降,故最佳反应温度应为65℃。

3.2.4 反应时间对环氧化反应的影响

原料与30% H₂O₂用量比为1:2.5,与冰乙酸用量比为1:0.9,适量浓硫酸存在的条件下,在65℃下搅拌反应一定时间,考察了反应时间对环氧化反应的影响,结果如图2所示。

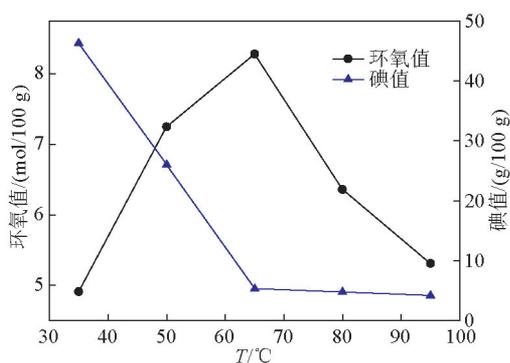


图1 反应温度对PUFA环氧化反应的影响

Fig.1 Influence of temperature on epoxidation of PUFA

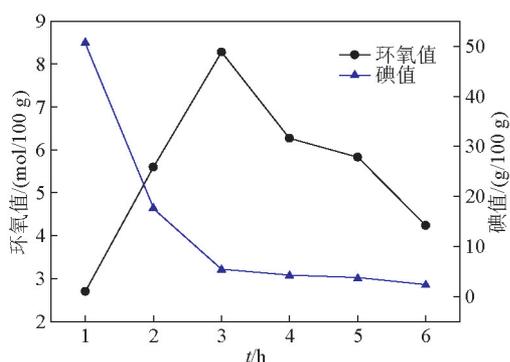


图2 反应时间对PUFA环氧化反应的影响

Fig.2 Influence of time on epoxidation of PUFA

从图2可知,反应3 h前,随着反应时间的延长,环氧值增加,碘值下降,但3 h后,虽然碘值继续下降,环氧值不增反而降低。表明当到达一定的反应时间后,虽然双键的转化率随着时间的延长而提高,但环氧产物由于长时间处于酸性环境中而增加了开环等副反应发生的机率,导致产物环氧值降低,故反应时间以3 h最佳。

3.3 红外光谱分析

从红外谱图(见图3)中可知,在环氧化反应前后,双键的特征吸收峰发生了变化,PUFA的谱图中 3010 cm^{-1} 处双键的吸收峰在环氧产物的谱图中并没有出现,同时在环氧产物的红外谱图中,在 825 cm^{-1} 处呈现出环氧键伸缩振动的吸收峰,表明PUFA发生了环氧化反应并生成环氧键。

4 结语

本文采用尿素包合法分离出了RSO中的PUFA,经分析发现所得PUFA的主要成分是亚油酸和亚麻酸,并以所得PUFA为原料经环氧化反应合成

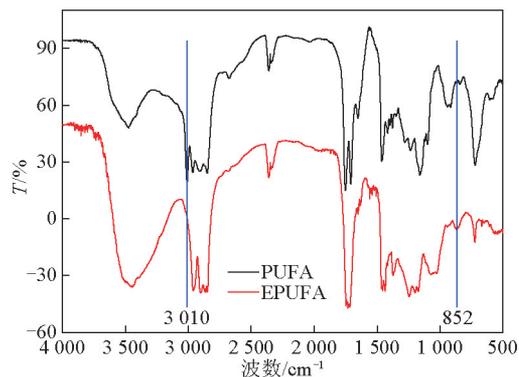


图3 PUFA与EPUFA红外谱图

Fig.3 FTIR spectrum of PUFA和EPUFA

了环氧PUFA,红外分析表明,经环氧化反应后,产物中引入了环氧键,而且环氧值较高,是用作进一步反应制备多元醇的上好原料。

参考文献

- [1] 李翔. 云南天然橡胶产业发展战略研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.
- [2] 陈茜文. 橡胶籽的化学成分与综合利用初探[J]. 中南林学院学报, 1999, 19(4):58-60.
- [3] 袁江, 胡明, 毕二朋, 等. 橡胶籽的开发利用[J]. 中国农业科技导报, 2012, 14(1):116-121.
- [4] Yang Jing, Xie Chao, Xu Juan, et al. Separation and characterization of polyunsaturated fatty acids from rubber seed oil[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2013, 33(2):49-54.
- [5] Santacesaria E, Tesser R, Di Serio M, et al. A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H_2O_2 in a fed-batch reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173:198-209.
- [6] Fenollar O, Garcia-Sanoguera D, Sánchez-Nácher L, et al. Characterization of the curing process of vinyl plastisols with epoxidized linseed oil as a natural-based plasticizer [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124:2550-2557.
- [7] Fogassy G, Ke P, Figueras F, et al. Catalyzed ring opening of epoxides: Application to bioplasticizers synthesis [J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 393:1-8.
- [8] Nadia Salih, Jumat Salimon, Emad Yousif. The physicochemical and tribological properties of oleic acid based trimeric biolubricants [J]. Industrial Crops and Products, 2011, 34:1089-1096.
- [9] Adhvarvu A, Erhans Z. Epoxidized soybean oil as a potential source of high temperature lubricants [J]. Industrial Crops and Products, 2002, 15:247-254.
- [10] Bo S, Weinong C, Zongshe L, et al. Compressive properties of epoxidized soybean oil/clay nano-composites[J]. International Journal of Plasticity, 2006, 22:1549-1568.
- [11] Alam S, Chisholm B J. Coatings derived from novel, soybean oil-based polymers produced using carbocationic polymerization [J]. J Coat Technol Res, 2011, 8(6):671-683.
- [12] Luo Qiang, Liu Min, Xu Yijin, et al. Thermosetting allyl resins derived from soybean oil[J]. Macromolecules, 2011, 44: 7149-7157.
- [13] Harry-O'kuru R E, Mohamed A, Xu Jun, et al. Synthesis and characterization of corn oil polyhydroxy fatty acids designed as additive agent for many applications [J]. J Am Oil Chem Soc,

- 2011, 88:1211–1221.
- [14] Joseph R, Alex R, Madhusoodanan K N, et al. Use of epoxidized rubber seed oil as a coupling agent and a plasticizer in silica-filled natural rubber compounds [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92:3531–3536.
- [15] Petrovic Z S. Polyurethanes from Vegetable Oils [J]. *Polymer Reviews*, 2008, 48:109–155.
- [16] Lligadas G, Ronda J C, Galià M, et al. Plant oils as platform chemicals for polyurethane synthesis: Current state-of-the-art [J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11:2825–2835.
- [17] Sun Lanjuan, Yao Cheng, Zheng Haifu, et al. A novel direct synthesis of polyol from soybean oil[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2012, 23:919–922.
- [18] The American Society for Testing and Materials. ASTM D5555-95(Reapproved 2001), Standard Test Method for Determination of Free Fatty Acids Contained in Animal, Marine, and Vegetable Fats and Oils Used in Fat Liquors and Stuffing Compounds [S]. United States Pennsylvania: ASTM International, 2001.
- [19] The American Society for Testing and Materials. ASTM D5554-95 (Reapproved 2001), Standard Test Method for Determination of the Iodine Value of Fats and Oils [S]. United States Pennsylvania: ASTM International, 2001.
- [20] The American Society for Testing and Materials. ASTM D1652-04, Standard Test Method for Epoxy Content of Epoxy Resins[S]. United States Pennsylvania: ASTM International, 2004.
- [21] Goud V V, Pradhan N C, Patwardhan A V. Epoxidation of karanja (pongamia glabra) oil by H₂O₂ [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2006, 83:635–639.
- [22] Yang Xiaoqin, Pan Hui, Zeng Tao, et al. Extraction and characterization of seed oil from naturally grown Chinese tallow trees [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2013, 90:459–466.

Separation and epoxidation of PUFA from rubber seed oil

Huang Yuanbo^{1,2}, Yang Xiaoqin², Yang Jing²,
Zheng Yunwu², Zheng Zhifeng²

(1. College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China;
2. College of Material Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

[Abstract] Polyunsaturated fatty acid (PUFA) was separated from rubber seed oil (RSO), and then epoxidized PUFA (EPUFA) was prepared by peroxyacetic acid generated in situ by reacting acetic acid and hydrogen peroxide with PUFA from RSO. Influence of the amount of 30 % H₂O₂ and acetic acid, reaction time, and reaction temperature on epoxidation were studied, results showed that the optimum reaction conditions as follows: the ration of PUFA/acetic acid / 30 % H₂O₂ was 1/0.9/2.5 (g/g/g), the mixture reacted under 65 °C for 3 h, the epoxy value of EPUFA was up to 8.28 mol/100 g, relative conversion to oxirane was 82 %, conversion of double was 97 %.

[Key words] rubber seed oil; polyunsaturated fatty acid; epoxidation; polyol