

环氧大豆油的合成工艺

陈赛艳, 卢蓉, 周末, 文静, 王金茹, 肖惠匀

(四川农业大学 食品学院, 雅安 625014)

摘要: **目的** 优化大豆油的环氧化工艺条件, 提高大豆油的环氧化值。 **方法** 采用浓硫酸作催化剂, 将浓硫酸溶解于乙酸中, 并混合均匀, 加入大豆油中进行加热处理, 同时滴加双氧水进行环氧化改性, 通过测试产物的酸值和环氧值, 研究双氧水用量、乙酸用量、浓硫酸用量和反应温度对大豆油环氧化效果的影响, 并将该方式与常规方式进行对比。 **结果** 当大豆油质量为 100 g, 质量分数为 30% 的双氧水用量为 80 mL, 乙酸用量为 9 mL, 浓硫酸用量为 5 mL, 反应时间为 3 h, 反应温度为 60 °C 时, 所合成的环氧大豆油的环氧值最高, 为 13.27 mol/(100 g), 酸值为 0.081 mg/g (以 KOH 质量计)。 **结论** 当乙酸用量过高时, 会降低合成的环氧大豆油的环氧值; 增加浓硫酸用量时, 环氧大豆油的酸值会降低; 温度升高则会提高其环氧值。所合成环氧大豆油的环氧值符合国家标准。

关键词: 大豆油; 环氧值; 酸值; 合成工艺

中图分类号: TS225.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)23-0100-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.23.017

Synthetic Process of Epoxidized Soybean Oil

CHEN Sai-yan, LU Rong, ZHOU Mo, WEN Jing, WANG Jin-ru, XIAO Hui-yun
(School of Food Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China)

ABSTRACT: The work aims to optimize the epoxidation process conditions of soybean oil and improve its epoxy value. The concentrated sulfuric acid was used as catalyst to be dissolved in acetic acid and then added into the soybean oil for heating. In the meantime, the hydrogen peroxide was added for epoxidation modification, and the effects of the amount of hydrogen peroxide, acetic acid and concentrated sulfuric acid and reaction temperature on the epoxidation of soybean oil were investigated by testing the acid value and epoxy value. This treatment was contrasted with traditional treatments. When soybean oil was 100 g, 30% (mass fraction) hydrogen peroxide was 80 mL, acetic acid was 9 mL, concentrated sulfuric acid was 5 mL, reaction time was 3 h, and reaction temperature was 60 °C, the epoxy value of the synthetic soybean oil was the highest (13.27 mol/(100 g)), and the acid value was 0.081 mg/g (in the mass of KOH). The excessively high amount of acetic acid will decrease the epoxy value of the synthetic soybean oil. When the amount of concentrated sulfuric acid is increased, the acid value of the soybean oil will decrease. The epoxy value of soybean oil will increase with the increase of temperature. The epoxy value of the synthetic epoxidized soybean oil conforms to the national standard.

KEY WORDS: soybean oil; epoxy value; acid value; synthetic process

在环境问题日趋严重的今天, 低污染、低排放、易降解的植物油基油墨成为国家油墨产业推出的主导产品。大豆油以来源广、成本低、树脂成膜性能好的优势在植物油中脱颖而出。大豆油的主要成分为甘油三酸酯, 其结构中含有丰富的甘油酯键和双键^[1-4]。环氧大豆油利用大豆油双键进行改性^[5-7], 在涂料、

胶粘剂等方面作为合成原料有着广泛的应用^[8]。

工业上采用溶剂法^[9-10]制备环氧大豆油, 工艺流程长且复杂, 产品质量不稳定, 生产成本低, 废物处理量大。实验室采用无溶剂法制备环氧大豆油^[2], 反应温度低, 时间短, 副产品少, 产品质量高, 但成本高, 反应稳定性差, 产品环氧值低, 色泽深。韩国斌

收稿日期: 2018-07-20

基金项目: 四川农业大学 2018 年大学生创新训练计划 (201810626143)

作者简介: 陈赛艳 (1983—), 女, 博士, 四川农业大学讲师, 主要研究方向为食品包装。

等^[11]用强酸性阳离子交换树脂为催化剂制备环氧大豆油; 邓芳等^[12]采用乙酸乙酯作溶剂制备环氧大豆油; 许锐^[1]合成了丙烯酸环氧大豆油和马来酸环氧大豆油, 并将其应用于油墨中。以上对环氧大豆油制备工艺的改进不仅优化了工艺条件, 还提高了大豆油的环氧值, 为环氧大豆油的应用研究提供了基础。

文中采用过氧羧酸氧化法对大豆油进行环氧化聚合。在大豆油的氧化过程中, 调整双氧水、浓硫酸、乙酸的用量, 控制搅拌速度和反应时间, 以优化工艺条件, 合成环氧值高、酸值低的环氧大豆油。

1 实验

1.1 试剂和仪器

主要试剂: 金龙鱼大豆油, 食品级, 益海嘉里投资有限公司; 质量分数为 30% 的双氧水, 氢氧化钠, 氢氧化钾, 乙酸, 浓硫酸, 氯化钠, 均为 AR, 成都市科隆化学制品有限公司。

主要仪器: DJ1C-40 型增力电动搅拌器, 江苏麦普龙仪器制造有限公司; 95-1 型磁力搅拌器, 上海旬乐仪器有限公司; NDJ-9S 型酸度计, 上海平轩科学仪器有限公司; SHB-III 型循环水真空泵, 巩义市英峪华科仪器厂; RE-52CS-1 型旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂; JY 型万分之一天平, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司。

1.2 环氧大豆油的合成

在三颈烧瓶中加入大豆油, 将浓硫酸溶于乙酸中, 加入大豆油中, 常温下以 500 r/min 的速度搅拌, 升温至 40 °C 时逐滴加入质量分数为 30% 的双氧水, 升温到 60 °C 时开始计时, 恒温反应 3 h, 同时设置搅拌速度为 700 r/min。双氧水的滴加速度控制在 1~2 s/滴, 在 2~3 h 内将 72 mL 双氧水滴加完毕。反应结束后将粗产品移入分液漏斗中, 静置分层, 除去下水层, 用 50~60 °C、浓度为 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液洗涤上层产品至 pH 值为 5~6, 依次用饱和食盐水和蒸馏水将产品洗至 pH 值为 7~8。在真空度为 100 kPa、温度为 70 °C 的条件下减压蒸馏 2~2.5 h, 得到最终产物^[1]。

1.3 环氧值测定

采用 GB 1677—81 测定环氧大豆油的环氧值。精确称取环氧大豆油 3~5 g (精确到 0.0002 g) 置于 250 mL 三角瓶中, 准确移入 20 mL 盐酸-异丙醇溶液 (溶液体积比为 1:40), 密封, 摇匀, 暗处静置 30 min, 加入 3 滴甲基红指示剂, 在磁力搅拌下用 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至黄色。同时测定空白样。

环氧值的计算公式:

$$v_e = \frac{(V_0 - V) \cdot c}{10m} \quad (1)$$

式中: v_e 为环氧值 (mol/(100 g)); m 为样品质量 (g); V , V_0 分别为样品和空白样消耗的氢氧化钠标准溶液体积 (mL); c 为氢氧化钠标准溶液的浓度 (mol/L)。

1.4 酸值测定

采用 GB 1668—81 测定环氧大豆油的酸值。

1) 准确量取乙醇 100 mL, 滴入 2 滴酚酞指示剂, 滴加氢氧化钾标准溶液 (浓度为 0.05 或 0.02 mol/L) 中和乙醇, 待溶液为粉红色时, 静置, 备用。

2) 在 2 个磨口锥形瓶中分别加入 50 mL 上述已中和的乙醇, 准确称取 5~10 g (精确至 0.01 g) 样品于其中一瓶, 待试样全溶后滴加 0.02 或 0.05 mol/L 的氢氧化钾/乙醇标准溶液, 以不加试样的乙醇作为终点比色标准, 将样品滴至与标准色相同, 滴定在 30 s 内完成, 保持 15 s 不褪色即为终点。

酸值的计算公式为:

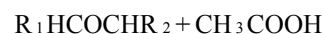
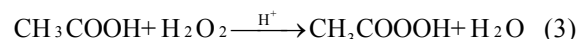
$$X = \frac{N \cdot V \cdot M}{m} \quad (2)$$

式中: X 为酸值 (mg/g); N 为氢氧化钾标准溶液浓度 (mol/L); V 为消耗氢氧化钾的标准溶液体积 (mL); M 为氢氧化钾分子量 (56.11 g/mol); m 为样品质量 (g)。

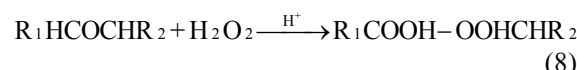
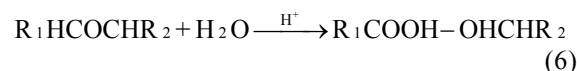
2 结果与讨论

2.1 环氧化大豆油的合成原理

大豆油的环氧化反应主要有以下 2 步, 反应原理为^[1, 13]:



除了上述 2 个主反应, 还有较多副反应参与其中:



实验过程中以催化剂、双氧水、乙酸、大豆油质量和反应时间为控制因素进行实验, 并对工艺条件进行优化。

2.2 乙酸用量对环氧化反应的影响

将浓硫酸与乙酸混合加入大豆油中, 在浓硫酸 (氢离子) 的催化作用下, 乙酸和双氧水反应生成中

间体(反应式(3)),再与大豆油中的双键反应,合成环氧化大豆油(反应式(4)),并还原乙酸。乙酸在反应中承担转移活性氧原子的作用,本身不参与反应,但是加入量过多会增加反应系统的酸性,导致产品最终环氧值下降(反应式(5))。

不同乙酸用量对大豆油环氧化反应的影响见图1。此时大豆油质量为100 g,浓硫酸用量为12 mL,双氧水用量为72 mL,反应温度为60 ℃。由图1可知,乙酸用量为9 mL时,大豆油的酸值最高,为0.068 mg/g,环氧值出现了拐点,为12.66 mol/(100 g)。在乙酸用量低于9 mL时,乙酸作为活性氧原子转移剂,可加快反应进行,提高大豆油的环氧值。当乙酸用量较多时,由于大量酸的存在,使生成的环氧环发生开环逆反应(反应式(5,7)),降低产品环氧值。环氧值高的大豆油有利于其在油墨中的应用及大豆油的改性,故选择乙酸用量为9 mL进行下一步实验。

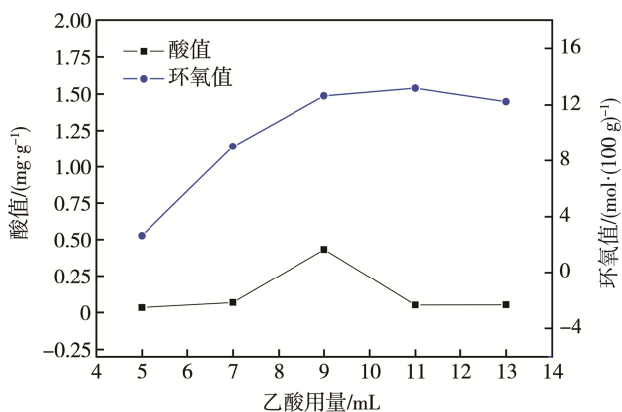


图1 不同乙酸用量对大豆油环氧化反应的影响
Fig.1 Effect of different amounts of acetic acid on epoxidation of soybean oil

2.3 浓硫酸用量对环氧化反应的影响

不同浓硫酸用量对大豆油环氧化反应的影响见图2。此时大豆油质量为100 g,乙酸用量9 mL,双氧水用量72 mL,反应温度60 ℃。由图2可知,浓

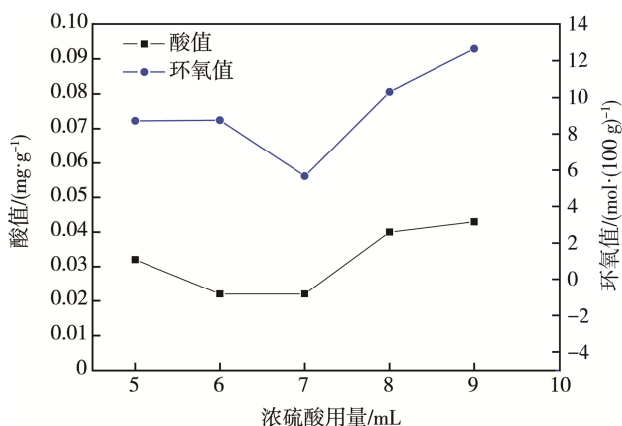


图2 不同浓硫酸用量对大豆油环氧化反应的影响
Fig.2 Effect of different amounts of sulfuric acid on epoxidation of soybean oil

硫酸用量为7 mL时,大豆油的酸值最低,环氧值也出现最低值。浓硫酸在反应过程中是强氧化性的催化剂^[14],低用量即可得到高环氧值的产品^[1]。文中研究的浓硫酸用量为5 mL时,大豆油环氧值为8.03 mol/(100 g)。继续增大浓硫酸用量,导致生成的环氧环易被副反应消耗,且产品色泽较深,反应稳定性差,同时酸值出现拐点后,再继续增加浓硫酸用量,不利于后续反应进行。同时,浓硫酸容易对实验设备造成腐蚀,故选择浓硫酸用量为5 mL以进行下一步实验。

2.4 双氧水用量对环氧化反应的影响

双氧水用量对大豆油环氧化反应的影响见图3。此时大豆油质量为100 g,乙酸用量为9 mL,浓硫酸用量为5 mL,反应温度为60 ℃。由图3可知,当双氧水用量为80 mL时,大豆油的环氧值最接近峰值,为11.92 mol/(100 g)。同时,酸值已过最大值0.073 mg/g,趋于稳定。双氧水在反应中运输氧原子^[4],逐滴加入的目的是避免反应过程中温度迅速上升,发生凝胶反应,降低产品环氧值。当双氧水加入量过多时,容易发生副反应(反应式(8)),温度难以控制^[2]。由此,在下一步的反应中选择双氧水的用量为80 mL。

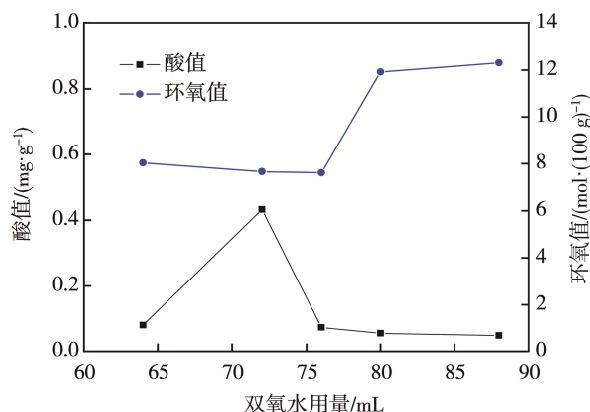


图3 不同双氧水用量对大豆油环氧化反应的影响
Fig.3 Effect of different amounts of hydrogen peroxide on epoxidation of soybean oil

2.5 温度对环氧化反应的影响

温度对大豆油环氧化反应的影响见图4。此时大豆油质量为100 g,乙酸用量为9 mL,浓硫酸用量为5 mL,双氧水用量为80 mL。由图4可知,当温度为75 ℃时,大豆油的环氧值最高,为13.27 mol/(100 g)。温度从30 ℃上升至75 ℃时,产品的环氧值随温度的升高而升高。这可能是由于温度升高,反应基团活化度增强,环氧值升高。当温度升高至75 ℃,环氧值开始下降。这是因为产生的反应热聚集在系统中导致体系温度急剧上升,致使环氧化第1阶段产生的过氧甲酸分解,影响第2阶段的成环反应。同时,由于环氧化物中的三元环比较活泼,应变能较大,导致环氧化物发生开环反应,降低产物的环氧值^[1,15]。温度过高时,整个过程易导致环氧基断裂和发生凝胶作

用^[16],降低产品环氧值。由此可见,过高的温度不利于得到高环氧值的产品。

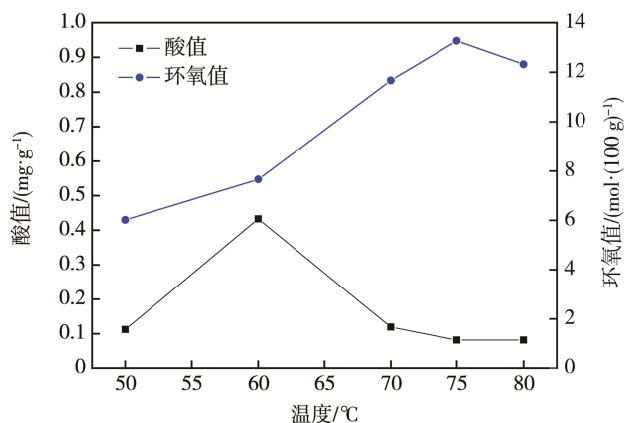


图4 不同反应温度对大豆油环氧化反应的影响

Fig.4 Effect of different reaction temperatures on epoxidation of soybean oil

3 结语

1) 通过单因素实验分析,大豆油环氧化反应的最佳反应条件:大豆油质量为100 g时,乙酸用量为9 mL,双氧水用量为80 mL,催化剂用量为5 mL,反应时间为3 h,反应温度为60 °C,此时所得产品的环氧值为13.27 mol/(100 g),酸值为0.081 mg/g。

2) 通过大豆油与双氧水、乙酸等进行环氧化反应,制备出的环氧大豆油与前人制备的相比,其环氧值大大提高,为后面的大豆油改性打下了良好的基础。

3) 利用乙酸、双氧水与大豆油反应制备的环氧大豆油,其环氧值符合国家标准,较低的酸值有助于后期在应用时油墨的乳化。以大豆油取代矿物油成分,不仅具有环保优势,且相对于直接应用大豆油,酸值较低,环氧值较高,油墨粘度较高。

参考文献:

- [1] 许锐. 基于大豆油的改性产品的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2009.
XU Rui. Research on Modified Products Based on Soybean Oil[D]. Xiamen: Xiamen University, 2009.
- [2] 张颖. 高品质环氧大豆油合成与应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2009.
ZHANG Ying. Study on the Synthesis and Application of High-quality Epoxidized Soybean Oil[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2009.
- [3] 徐星. 植物油氧化过程中脂肪酸和挥发性成分变化的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2012.
XU Xing. Study on Changes of Fatty Acid and Volatile Components of Vegetable Oils during the Oxidation[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2012.
- [4] 姜俊青. 固体催化大豆油化学改性的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
JIANG Jun-qing. Chemical Modification of Soybean Oil by Solid Catalysts[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012.
- [5] 冯月兰, 王军威, 亢茂青, 等. 环氧大豆油和 CO₂ 合成环状碳酸酯及 NIPU 的研究[J]. 聚氨酯工业, 2017, 32(1): 12—15.
FENG Yue-lan, WANG Jun-wei, KANG Mao-qing, et al. The Synthesis of Cyclic Carbonate and Non-Isocyanate Polyurethane from ESBO and CO₂[J]. Polyurethane Industry, 2017, 32(1): 12—15.
- [6] 盛松松, 蒋平平, 张萍波, 等. 环氧大豆油多元醇改性磺酸盐型水性聚氨酯合成与性能研究[J]. 高分子学报, 2016(11): 1587—1793.
SHENG Song-song, JIANG Ping-ping, ZHANG Ping-bo, et al. Synthesis and Properties of Sulfonated Waterborne Polyurethane Modified by ESO-based Polyols[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(11): 1587—1793.
- [7] 朱敏, 梁红波, 熊磊, 等. 基于环氧大豆油的光固化水性聚氨酯的合成与性能研究[J]. 南昌航空大学学报: 自然科学版, 2016, 30(2): 67—73.
ZHU Min, LIANG Hong-bo, XIONG Lei, et al. Synthesis and Properties of UV-curable Waterborne Polyurethane Based on Epoxidized Soybean Oil[J]. Journal of Nanchang Hangkong University: Natural Science, 2016, 30(2): 67—73.
- [8] 李楠, 亢茂青, 赵雨花, 等. 大豆油基多元醇改性聚氨酯弹性体的研究[J]. 聚氨酯工业, 2012, 27(6): 13—16.
LI Nan, KANG Mao-qing, ZHAO Yu-hua, et al. Study on Polyurethane Elastomer Modified by Soy-based Polyols[J]. Polyurethane Industry, 2012, 27(6): 13—16.
- [9] 施赛泉, 蒋平平, 卢云. 环保型增塑剂环氧大豆油的生产工艺与发展趋势[J]. 塑料助剂, 2007(3): 1—4.
SHI Sai-quan, JIANG Ping-ping, LU Yun. Production Technologies and Development Trend for Environment Friendly Plasticizer Epoxidized Soybean Oil[J]. Plastics Additives, 2007(3): 1—4.
- [10] 张姗姗. 阳离子树脂催化合成环氧大豆油工艺研究[J]. 离子交换与吸附, 2017, 33(2): 187—192.
ZHANG Shan-shan. Synthesis of Epoxidation Soybean Oil Catalyzed by Cation Exchange Resin[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2017, 33(2): 187—192.
- [11] 韩国斌, 王建平, 王向荣, 等. 提高环氧大豆油质量的研究[J]. 太原工业大学学报, 1994, 25(2): 125—132.
HAN Guo-bin, WANG Jian-ping, WANG Xiang-rong, et al. Research on Raising the Quality of Epoxidized Soybean Oil[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 1994, 25(2): 125—132.
- [12] 邓芳, 魏俊发, 石先莹. 无羧酸条件下清洁合成环氧

- 大豆油[J]. 石油化工, 2006, 35(3): 281—283.
- DENG Fang, WEI Jun-fa, SHI Xian-ying. Clean Synthesis of Epoxidized Soybean Oil without Carboxylic Acid[J]. Petrochemical Technology, 2006, 35(3): 281—283.
- [13] 丁照洋, 高思, 王念贵. 聚氨酯用高羟值大豆油多元醇的合成与表征[J]. 胶体与聚合物, 2016, 34(3): 107—109.
- DING Zhao-yang, GAO Si, WANG Nian-gui. Synthesis and Characterization of High Hydroxyl Value Soybean Oil Polyols for Polyurethane[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2016, 34(3): 107—109.
- [14] LOTERO E, LIU Y J, LOPEZ D E, et al. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(14): 5353—5363.
- [15] 刘瑞丽. 环氧大豆油脂肪酸衍生酯的制备研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2016.
- LIU Rui-li. Preparation of Fatty Acids Esters Derived from Epoxidized Soybean Oil[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2016.
- [16] SAMUELSSON J, SUNDELL P E, JOHANSSON M. Synthesis and Polymerization of a Radiation Curable Hyperbranched Resin Based on Epoxy Functional Fatty Acids[J]. Progress in Organic Coatings, 2004(3): 193—198.