

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.03.001

桐油酰二乙醇胺的制备与表征

王正祥¹, 陈亚平¹, 王建龙¹, 陈洪²

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007;
2. 中南林业科技大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410004)

摘要: 利用桐油和二乙醇胺间的转酰胺基作用制备了桐油酰二乙醇胺, 并提出了一种提纯该产物的方法; 同时, 运用红外光谱和紫外光谱研究了所得桐油酰二乙醇胺的结构。研究结果显示: 纯化后产物的红外吸收谱带符合桐油酰二乙醇胺分子结构中羟基、酰胺基和共轭双键的特征吸收谱带; 桐油酰二乙醇胺和桐油具有相似的紫外吸收谱带, 在 200~270 nm 和 283~315 nm 处均有强吸收谱带, 但受酰胺基和羟基助色团的影响, 桐油酰二乙醇胺的紫外吸收谱带呈现出了一定的红移。

关键词: 桐油; 桐油酰二乙醇胺; 转酰胺基作用

中图分类号: TQ645.8+5

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2013)03-0001-04

Synthesis and Characterization of Tung Oil Acid Diethanolamides

Wang Zhengxiang¹, Chen Yaping¹, Wang Jianlong¹, Chen Hong²

(1. School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. College of Material Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: Tung oil acid diethanolamides was prepared by the transamidation reaction between tung oil and diethanolamine, and a new purification process was put forward. The structure of tung oil acid diethanolamides has been analyzed with Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) and Ultraviolet Visible Spectrometer (UV spectrometer). The result shows the characteristic FTIR bands of the product correspond to the relevant bands of tung oil acid diethanolamides, like hydroxyl, acylamino and conjugated double bond; The UV absorption bands of tung oil and tung oil acid diethanolamides are quite similar, both have strong absorption in the range 200~270 nm and 283~315 nm, but the UV absorption bands of tung oil acid diethanolamides present red shift under the influence of acylamino and hydroxy.

Key words: tung oil; tung oil acid diethanolamides; transamidation

0 引言

随着石油资源的日益枯竭和人们环保意识的逐渐增强, 科研工作者们发现利用可以再生的资源研

究开发生物基产品显得越来越重要^[1-3]。桐油 (tung oil) 又被称为中国木油 (Chinese wood oil), 是一种很好的干性油, 具有 3 个共轭双键的独特化学结构。

收稿日期: 2013-03-10

基金项目: 湖南省研究生科研创新基金资助项目 (CX2012B402), 湖南省高校创新平台开放基金资助项目 (09K091)

作者简介: 王正祥 (1963-), 男, 湖南安化人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事高分子合成与改性方面的教学与研究, E-mail: wangzhengxiangcs@163.com

通信作者: 陈洪 (1966-), 男, 江西乐安人, 中南林业科技大学教授, 博士, 博士生导师, 主要从事新能源材料和材料表面工程方面的研究, E-mail: chenpapers@163.com

这一结构使得它具有许多其它植物油不可代替的优良的物理化学性能, 现已被广泛地应用于涂料、油墨等领域, 是一种天然的化工原料, 符合绿色环保和可持续发展的要求^[4-7]。

紫外光固化水性聚氨酯材料具有低挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOC) 含量、低能耗、环境友好、固化速率快等特点, 因而得到了迅速地发展^[8-11]。然而, 紫外光固化水性聚氨酯的合成原料主要依赖于石油基产品, 不利于国家的可持续发展战略。如能将桐油或其衍生物引入聚氨酯材料中, 不仅能节约资源, 缓解石油危机, 而且有利于扩大桐油的应用范围^[12-18]。为此, 本研究利用桐油和二乙醇胺之间的转酰胺基作用, 制备了桐油酰二乙醇胺, 并且对该物质的提纯提出了一种新的方法。同时, 采用红外光谱分析与紫外光谱分析对所得产物的结构进行了表征, 该桐油衍生物的制备与纯化为开辟桐油在聚氨酯等中的应用提供了一条新的途径。

1 实验部分

1.1 原料试剂和检测仪器

1) 原料与试剂

桐油, 工业纯, 市售;

甲醇钠 CH_3ONa , 分析纯, 由阿拉丁试剂有限公司生产;

二乙醇胺 (diethanolamine, DEA), 分析纯, 由天津富宇精细化工有限公司生产;

四氯化碳 CCl_4 , 分析纯, 由湖南汇虹试剂有限公司生产。

2) 检测仪器

傅里叶变换红外光谱仪, Nicolet 380 型, 由美国尼高力仪器公司 (Thermo Nicolet Corporation) 生产;

紫外-可见分光光度计, Lambda950 型, 由美国珀金埃尔默仪器有限公司 (Perkin-Elmer Corporation) 生产。

1.2 桐油酰二乙醇胺的制备及纯化

1.2.1 制备反应原理

桐油的主要成分为桐油酸甘油酯, 其分子中的酯键上由于受吸电子的氧原子的影响而带有部分正电荷, 因此, 它易于受亲核试剂的进攻; 在二乙醇胺分子中, 其氮原子带有孤对电子, 为亲核试剂。因此, 在催化剂甲醇钠的作用下, 二乙醇胺可以与桐油发生亲核取代反应, 生成桐油酰二乙醇胺, 其反应式如图 1 所示。

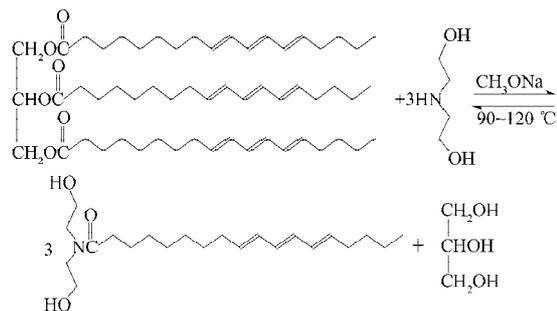


图 1 桐油酰二乙醇胺的制备工艺

Fig. 1 The preparation process of tung oil acid diethanolamides

1.2.2 样品的制备

将计量好的桐油、二乙醇胺和甲醇钠转入装有搅拌器、温度计和冷凝管的四口烧瓶之中, 并且在氮气保护下, 将这一混合溶液于 $90\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应 8 h, 即可制得桐油酰二乙醇胺。但由于该制备反应为可逆反应, 因此, 所得反应产物为含有丙三醇、二乙醇胺、桐油及桐油酰二乙醇胺的混合物。

1.2.3 样品的提纯

由于桐油不溶于水, 丙三醇和二乙醇胺易溶于水, 而桐油酰二乙醇胺在水中呈悬浮状, 因此, 可利用这一性质, 将未反应完全的桐油分离出去。同时, 丙三醇、水、二乙醇胺不溶于四氯化碳, 而桐油酰二乙醇胺溶于四氯化碳, 因此, 可利用这一性质, 将桐油酰二乙醇胺萃取出来。

提纯桐油酰二乙醇胺的具体操作为: 首先, 向制备的混合物中加入足量的饱和氯化钠水溶液, 充分振荡后静置分层, 以去除混合物中未反应完全的桐油。然后, 向该悬浮混合液中加入足量的四氯化碳溶液, 将桐油酰二乙醇胺萃取出来。重复如上提纯操作 2~4 次。最后, 将所得萃取液进行蒸馏操作, 以蒸除其中的溶剂, 蒸馏后即可得到纯净的桐油酰二乙醇胺产品。

1.2.4 样品的表征

1) 红外光谱分析

采用溴化钾压片并结合涂膜法测定样品的红外光谱。具体操作如下: 将一定细度 (200 目以下) 的溴化钾于红外光谱仪配套的压片机上压制成透明的薄片, 将样品在溴化钾片上均匀涂成薄膜, 于红外烘箱中烘干以去除溶剂, 然后在 Nicolet 380 型红外光谱仪上进行测定。

2) 紫外光谱分析

配制桐油酰二乙醇胺样品的三氯甲烷溶液 (浓度为 $1\% \sim 5\%$), 并以三氯甲烷为参比溶剂, 于石英玻璃池中, 在 Lambda950 型紫外-可见分光光度计中

测定其紫外光谱。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图2中的2条曲线分别为桐油及样品桐油酰二乙醇胺的红外光谱吸收分析。

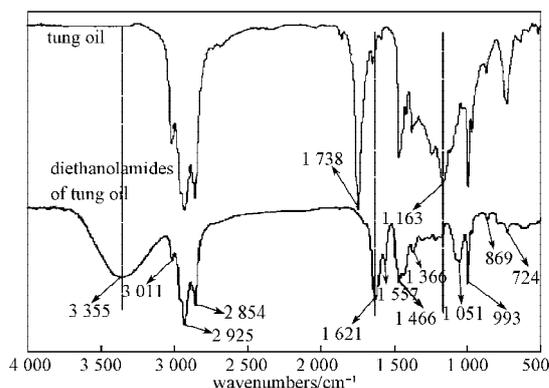


图2 桐油与桐油酰二乙醇胺缩合物的红外光谱图
Fig. 2 The FTIR spectra of tung oil and tung oil acid diethanolamides

由图2所示的桐油酰二乙醇胺红外光谱吸收图中可以看出：在 $3\ 355\ \text{cm}^{-1}$ 处为一OH的伸缩振动特征吸收峰， $1\ 051\ \text{cm}^{-1}$ 处为伯羟基中C—O的伸缩振动特征吸收峰； $2\ 925\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 854\ \text{cm}^{-1}$ 处分别为甲基和亚甲基中C—H的伸缩振动特征吸收峰， $1\ 466\ \text{cm}^{-1}$ 处为亚甲基中C—H的弯曲振动特征吸收峰； $3\ 011\ \text{cm}^{-1}$ 处为共轭双键中C—H的伸缩振动特征吸收峰， $1\ 366\ \text{cm}^{-1}$ 处为共轭双键中C—H的面内弯曲振动特征吸收峰，而 $993, 869\ \text{cm}^{-1}$ 处均为共轭双键中C—H的面外弯曲振动特征吸收峰； $1\ 621\ \text{cm}^{-1}$ 处为酰胺基团中C=O的伸缩振动特征吸收峰； $1\ 557\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 211\ \text{cm}^{-1}$ 处均为C—N的伸缩振动特征吸收峰； $724\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $-(\text{CH}_2)_7-$ 中 CH_2 的面内摇摆振动特征吸收峰。

对比图2中桐油的红外吸收谱带和桐油酰二乙醇胺的红外吸收谱带可以发现：桐油酰二乙醇胺的红外吸收谱带中， $1\ 163\ \text{cm}^{-1}$ 处—C—O—的伸缩振动特征吸收峰和 $1\ 738\ \text{cm}^{-1}$ 处酯基中C=O的伸缩振动特征吸收峰均消失；而 $1\ 621\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了酰胺基中C=O的强振动特征吸收峰， $1\ 051\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了伯羟基中C—O的伸缩振动特征吸收峰。这些结果表明：桐油和二乙醇胺确实进行了转酰胺基作用，并且提纯后的产品为纯净的桐油酰二乙醇胺。

2.2 紫外光谱分析

桐油与桐油酰二乙醇胺缩合物的紫外光谱分析结果如图3所示。

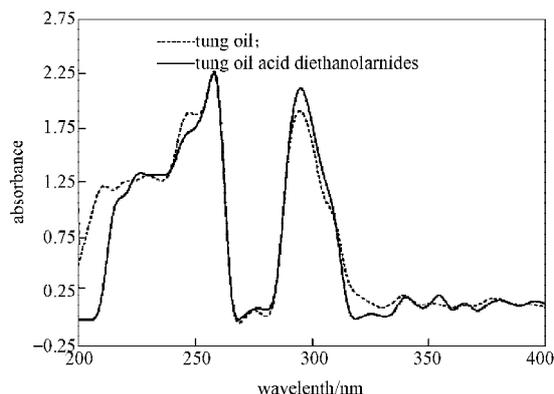


图3 桐油与桐油酰二乙醇胺缩合物的紫外光谱
Fig. 3 The UV absorbance spectra of tung oil and tung oil acid diethanolamides

根据分子轨道理论，分子吸收能量后，外层的价电子会产生电子能级间的跃迁。即成键电子从基态（成键轨道）向激发态（反键轨道）跃迁（ $\delta \rightarrow \delta^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁），未成键电子被激发向反键轨道跃迁（ $n \rightarrow \delta^*$, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁）。桐油和桐油酰二乙醇胺缩合物的分子结构中均含有3个共轭双键和一CO—生色团结构，共轭体系中的键价电子吸收能量后由 π 成键轨道向 π^* 反键轨道跃迁，在 $200\sim 270\ \text{nm}$ 和 $283\sim 315\ \text{nm}$ 处产生高强吸收带，并且这2个最大的吸收峰分别位于 $\lambda_{\text{max}}=258\ \text{nm}$ 和 $\lambda_{\text{max}}=295\ \text{nm}$ 处；—CO—结构中，氧原子的未成键 n 电子吸收能量后，被激发向 π^* 反键轨道跃迁， $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁在 $275\ \text{nm}$ 处产生弱吸收带。对比图3中的2条拟合曲线可知：桐油酰二乙醇胺缩合物的紫外吸收谱带较桐油的紫外吸收谱带具有一定程度的红移，且在 $200\ \text{nm}$ 处的红移较为明显。这可能是因为桐油中含有一 CH_3 和一O—2个助色团结构；而桐油酰二乙醇胺缩合物中含有一 CH_3 ，— NR_2 和一OH 3个助色团结构，且— NR_2 结构中，氮原子的极性强于一O—结构中氧原子的极性，电子的离域性使得氮原子上的电子更容易被激发，因而桐油酰二乙醇胺缩合物的谱带呈现出了一定的红移和增色效应。

3 结论

1) 利用桐油与二乙醇胺的亲核取代反应，可以制备出桐油酰二乙醇胺，并且，通过先添加饱和氯化钠水溶液，然后以四氯化碳溶液萃取的方法可以对产物进行提纯；

2) 对样品进行的红外光谱分析结果表明，所制得产品的红外光谱符合桐油酰二乙醇胺分子结构的红外特征吸收峰；

3) 对样品进行的紫外光谱研究表明，桐油和桐

油酰二乙醇胺具有相似的紫外谱带吸收特性,但后者的紫外谱带呈现出了一定的红移和增强。

参考文献:

- [1] Yang Liting, Zhao Chengshan, Dai Chunlan, et al. Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane Rigid Foam Based on Epoxidized Soybean Oil[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, 20: 230-236.
- [2] Aruna Palanisamy, Karuna M S L, Satyavani T, et al. Development and Characterization of Water-Blown Polyurethane Foams from Diethanolamides of Karanja Oil [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2011, 88(4): 541-549.
- [3] Venkat Reddy Chintareddy, Reed E Oshel, Kenneth M Doll, et al. Investigation of Conjugated Soybean Oil as Drying Oils and CLA Sources[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2012, 89: 1749-1762.
- [4] Mosiewicki M A, Casado U, Marcovich N E, et al. Moisture Dependence of the Properties of Composites Made from Tung Oil Based Polyurethane and Wood Flour[J]. *Journal of Polymer Research-Taiwan*, 2012, 19: 9776.
- [5] Li F, Larock R C. Thermosetting Polymers from Cationic Copolymerization of Tung Oil: Synthesis and Characterization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78(5): 1044-1056.
- [6] 黄福长. 国内外油桐发展现状[J]. 佛山科学技术学院学报: 自然科学版, 2011, 29(3): 83-87.
Huang Fuchang. Current Status of Vernicia Fordii Development at Home and Abroad[J]. *Journal of Foshan University: Natural Science Edition*, 2011, 29(3): 83-87.
- [7] 蒲侠, 张兴华, 童速玲, 等. 桐油改性的研究进展及应用前景[J]. 林产化工通讯, 2003, 37(6): 41-46.
Pu Xia, Zhang Xinghua, Tong Suling, et al. Study and Application Prospect of Modified Tung Oil[J]. *Journal of Chemical Industry of Forest Products*, 2003, 37(6): 41-46.
- [8] Srivastava A, Agaiwal D, Mistry S. UV Curable Polyurethane Acrylate Coatings for Metal Surfaces[J]. *Pigment & Technology*, 2008, 37: 217-223.
- [9] Erwin Honcoop, Hans Ridderikhoff, Paul Cameron. Biobased Technology for Improving UV-Curable Polyurethane Dispersions and Urethane Acrylates[J]. *Journal of the Japanese Society of Colour Mater*, 2009, 82(3): 112-117.
- [10] Byoung Uk Ahn, Su Kyoung Lee, Sang Kuk Lee, et al. UV Curable Polyurethane Dispersions from Polyisocyanate and Organosilane[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 62: 258-264.
- [11] 王建龙, 王正祥. 新型可紫外光固化水性聚氨酯的制备与表征[J]. 包装学报, 2012, 4(4): 5-8.
Wang Jianlong, Wang Zhengxiang. The Preparation and Characterization of Novel UV Curable Waterborne Polyurethane[J]. *Packaging Journal*, 2012, 4(4): 5-8.
- [12] 李化, 张继德, 孙世东. 基于PDMS改性聚氨酯弹性体的合成与表征[J]. 湖南工业大学学报, 2010, 24(6): 23-26.
Li Hua, Zhang Jide, Sun Shidong. The Synthesis and Characterization of PDMS-Based Modified Polyurethane Elastomer[J]. *Journal of Hunan University of Technology*, 2010, 24(6): 23-26.
- [13] 王正祥, 王建龙, 顾丽争. 桐油基水性聚氨酯的合成与表征[J]. 涂料工业, 2012, 42(7): 49-52.
Wang Zhengxiang, Wang Jianlong, Gu Lizheng. Synthesis and Characterization of Tung Oil-Based Waterborne Polyurethane[J]. *Paint Coatings Industry*, 2012, 42(7): 49-52.
- [14] Adewale Adewuyi, Rotimi A Oderinde, Rao B V S K, et al. Synthesis of Alkanolamide: A Nonionic Surfactant from the Oil of *Gliricidia Sepium*[J]. *Surfact Deterg*, 2012, 15: 89-96.
- [15] Lee C S, Ooi T L, Chuah C H, et al. Synthesis of Palm Oil-Based Diethanolamides[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2007, 84: 945-952.
- [16] Vilas D Athawale, Ramakant V Nimbalkar. Waterborne Coatings Based on Renewable Oil Resources: An Overview [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2011, 88: 159-185.
- [17] Aruna Palanisamy, Rao B S, Shaik Mehazabeen. Diethanolamides of Castor Oil as Polyols for the Development of Water-Blown Polyurethane Foam[J]. *Polym. Environ.*, 2011, 19: 698-705.
- [18] Sanaz Shahla, Ngoh Gek Cheng, Rozita Yusoff. An Overview on Transesterification of Natural Oils and Fats [J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2010, 15: 891-904.

(责任编辑: 廖友媛)