

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2014.01.005

桐油基多元醇的制备及其表征

王正祥¹, 袁吉童¹, 刘奇龙¹, 肖细梅¹, 陈洪²

(1. 湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 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: 以桐油和丙三醇为原料, 甲醇钠为催化剂, 通过酯交换反应, 制备了桐油基多元醇, 并提出了一种新的分离方法, 对产物进行提纯, 得到了较为纯净的二羟基桐油酸酯。利用红外光谱和紫外-可见光谱分别对产物的结构进行了表征。红外光谱结果表明: 所得产物具有二羟基桐油酸酯分子的羟基、酯基以及共轭双键的特征基团, 为目标产物; 紫外-可见光谱结果表明: 桐油和二羟基桐油酸酯具有类似的吸收光谱, 但后者在 245 nm 处出现了羟基的紫外特征吸收峰, 表明产物为预期所得。

关键词: 桐油; 二羟基桐油酸酯; 酯交换

中图分类号: TQ645.8+5

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2014)01-0022-04

Synthesis and Characterization of Tung Oil-Based Polyol

Wang Zhengxiang¹, Yuan Jitong¹, Liu Qilong¹, Xiao Ximei¹, Chen Hong²

(1. Key Laboratory of Packaging New Material and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: Tung oil and glycerol were used to synthesize tung oil-based polyol with sodium methoxide as catalyst through interesterification, and a new purification process was put forward. The structure of dihydroxy tung oil acid ester has been characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and Ultraviolet Visible Spectrometer (UV spectrometer). The result of FTIR shows: The product corresponds to the dihydroxy tung oil acid ester, which contains characteristic absorption peaks, such as: hydroxyl, ester and conjugated double bond; The result of UV spectrometer shows: The UV absorption bands of tung oil and dihydroxy tung oil acid ester are very similar, but the latter has an absorption in 245 nm because of the absence of hydroxyl, which demonstrates the product is the expected one.

Key words: tung oil; dihydroxy tung oil acid ester; interesterification

0 引言

随着人们环保意识的逐渐增强及石油类资源的日益枯竭, 依赖石油类资源的化工产品的生产受到

了限制; 同时, 国际油价的上涨提高了石油基化工产品的生产成本。因此, 开发天然可再生的资源, 以替代或部分替代石油基化工产品, 这成为学界研究的重要课题^[1-5]。

收稿日期: 2013-09-07

基金项目: 湖南工业大学自然科学研究基金资助项目(2012HZX04)

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: wangzhengxiang@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教学与研究, E-mail: chenpapers@163.com

桐油是我国的特色资源,我国桐油生产量占全球生产量的75%以上^[6]。另外,桐油是一种较好的干性油,天然且可再生。但是桐油在我国的应用基本上停留在最初产品阶段^[7-8],故扩大桐油的应用领域迫在眉睫。水性聚氨酯以水为溶剂,具有绿色环保及经济节能的特征,受到国内外研究者的广泛关注,具有广阔的应用前景^[9-10]。然而,在水性聚氨酯的制备中,其原料多元醇过度依赖于石油类资源^[11],不符合绿色环保发展以及国家建设生态文明建设的要求。如能将桐油通过化学改性,制备成桐油基二元醇,并应用于水性聚氨酯中,不仅能实现以生物质资源代替或部分代替石油类资源,提高桐油在聚氨酯中的应用,而且可利用桐油结构中特有的3个共轭双键的氧化交联,提高水性聚氨酯的耐水性能。此外,可利用聚氨酯链段上的长链烷基,降低软硬链段的运动阻力,促进微相分离,以达到提高材料力学性能的目的^[12-15]。因此,本文提出以桐油为原料,通过与丙三醇的酯交换反应,制备桐油基二元醇,并提出了一种较为简单的提纯方法,最后应用红外光谱以及紫外-可见光谱对提纯得到的二羟基桐油酸酯与纯桐油进行了表征。该产品的制备,特别是提纯方法,为桐油在聚氨酯以及聚氨酯涂料中的应用开辟了新的途径。

1 试验部分

1.1 主要试剂与仪器

1) 试剂

桐油,工业品,市售;

甲醇钠(CH_3ONa),分析纯,阿拉丁试剂有限公司生产;

丙三醇(甘油),分析纯,天津富宇精细化工有限公司生产;

氯化钠,分析纯,天津大茂化学试剂厂生产;
去离子水,自制。

2) 仪器

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

紫外可见分光光度计, Lambda 950型,由美国珀金埃尔默仪器有限公司(Perkin-Elmer Corporation)生产。

1.2 桐油基二元醇的制备与提纯

1.2.1 反应原理

桐油的主要成分为桐油酸甘油酯,其分子结构中含有3个酯基,可与甘油的羟基发生酯交换反应。

控制好桐油与甘油的配比,可得到反应产物二羟基桐油酸酯,其反应式如图1所示。

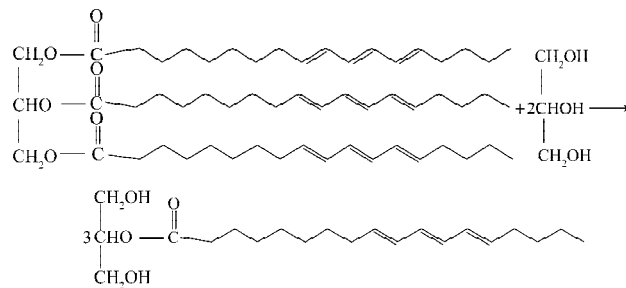


图1 二羟基桐油酸酯的制备工艺

Fig. 1 The preparation process of dihydroxy tung oil acid ester

1.2.2 二羟基桐油酸酯的制备

将计量的桐油、丙三醇、甲醇钠转移到装有搅拌机、冷凝管、温度计及氮气导管的四口烧瓶中。在190~230℃条件下,反应4 h。其中,甲醇钠为催化剂,其添加质量分数为0.5%。反应过程中,不断通入 N_2 保护。反应产物主要为二羟基桐油酸酯,以及未反应的桐油和丙三醇等。

1.2.3 二羟基桐油酸酯的纯化

向制备好的混合物中加入适量的饱和氯化钠水溶液,利用桐油及二羟基桐油酸酯不溶于水而丙三醇与甲醇钠溶于水的性质,可以使桐油与二羟基桐油酸酯悬浮于水上。然后,利用分液漏斗分离,得到桐油与二羟基桐油酸酯的混合物。将该混合物静置数天或在真空干燥箱中加热数小时,即可得到上层为桐油、下层为二羟基桐油酸酯的分层物。重复以上整个过程数次,即可得到纯度较高的二羟基桐油酸酯。

1.3 表征与测试

1.3.1 红外表征

将提纯得到的二羟基桐油酸酯与纯桐油分别涂抹于KBr片上,利用傅里叶变换红外光谱仪,对样品的结构进行表征。

1.3.2 紫外表征

将提纯得到的二羟基桐油酸酯与纯桐油分别溶于三氯甲烷溶液中,利用紫外可见分光光度计,对样品进行结构表征。以三氯甲烷为参比溶剂。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

桐油与二羟基桐油酸酯的红外光谱分析如图2所示。由图2分析可以得知, 3013 cm^{-1} 处为共轭双键中C—H的伸缩振动特征吸收峰, 1376 cm^{-1} 为共轭双

键中C—H的面内弯曲振动特征吸收峰, 991, 846 cm^{-1} 处均为共轭双键中C—H的面外弯曲振动特征吸收峰。2 926, 2 854 cm^{-1} 处均为甲基或亚甲基中C—H的伸缩振动特征吸收峰, 而1 466 cm^{-1} 处为亚甲基中C—H的弯曲振动特征吸收峰, 1 744 cm^{-1} 处为酯基中C=O的伸缩振动特征吸收峰。以上吸收峰在桐油 and 二羟基桐油酸酯中都存在。

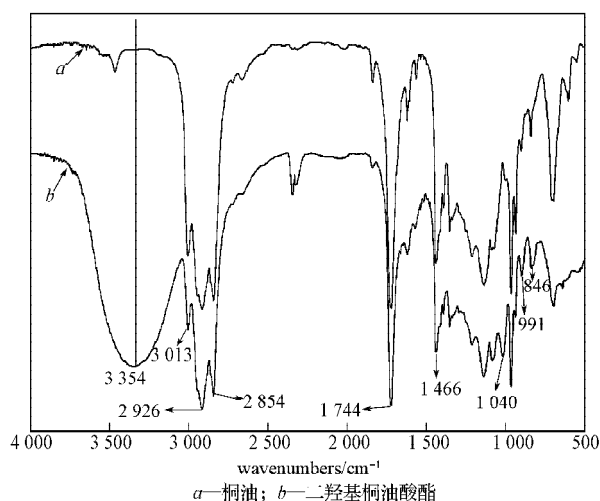


图2 桐油与二羟基桐油酸酯的红外光谱图

Fig. 2 The FTIR spectra of tung oil and dihydroxy tung oil acid ester

对比桐油和二羟基桐油酸酯的红外光谱曲线可以发现: 二羟基桐油酸酯曲线中, 在3 354 cm^{-1} 附近出现了羟基的伸缩振动峰, 同时, 在1 040 cm^{-1} 附近出现了伯羟基中C—O的伸缩振动峰。这可以证明反应产物中有羟基生成, 发生了桐油的酯交换反应, 得到了目标产物。

2.2 紫外光谱分析

图3为桐油与二羟基桐油酸酯的紫外光谱图。

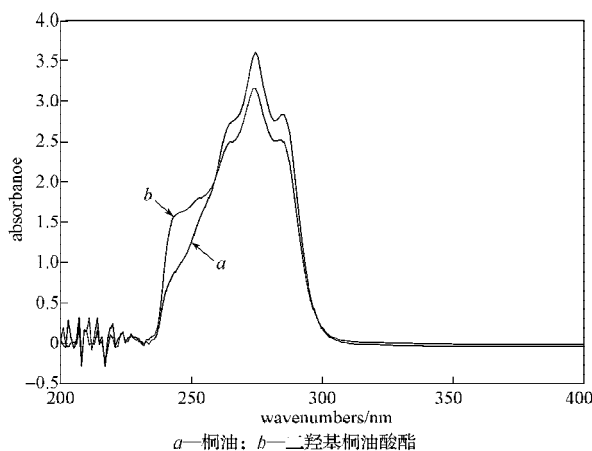


图3 桐油与二羟基桐油酸酯的紫外光谱图

Fig. 3 The UV absorbance spectra of tung oil and dihydroxy tung oil acid ester

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($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁), 未成键电子被激发而向反键轨道跃迁($n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁)。桐油和二羟基桐油酸酯分子结构中均含有共轭双键, 能够发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。因此, 其紫外光谱图中在200~225 nm之间有吸收带。另外, 两者分子结构中均含有C=O双键结构, 其中的O原子中含有未成键的电子, 可以吸收能量后向 π^* 反轨道发生跃迁。因此, 图3所示紫外光谱图中在275 nm处产生了较强的吸收峰, 属于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。对比两者的紫外吸收光谱图, 二羟基桐油酸酯在245 nm处产生了吸收峰, 此吸收峰为羟基O原子中的成键电子向 π^* 轨道跃迁的 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收峰。因此, 可以证明反应过程中发生了桐油的酯交换反应, 得到了目标产物二羟基桐油酸酯。

3 结论

1) 以桐油与丙三醇为原料, 甲醇钠为催化剂, 通过酯交换反应, 制备了二羟基桐油酸酯, 并提出了一种新的分离方法, 对产物进行提纯, 得到了较为纯净的二羟基桐油酸酯。

2) 对所得到的产物进行了红外光谱分析, 结果表明: 所得产品出现了二羟基桐油酸酯的红外特征吸收峰。

3) 对所得产物进行了紫外光谱分析, 结果表明: 桐油和二羟基桐油酸酯具有相似的吸收谱带, 但是后者出现了羟基的紫外特征吸收峰, 这表明发生了桐油的酯交换反应, 得到了目标产物。

参考文献:

- [1] Virginia Ribeiro da Silva, Mirna A Mosiewicki, Maria Irene Yoshida, et al. Polyurethane Foams Based on Modified Tung Oil and Reinforced with Rice Husk Ash I: Synthesis and Physical Chemical Characterization[J]. Polymer Testing, 2013, 32(2): 438-445.
- [2] Virginia Ribeiro da Silva, Mirna A Mosiewicki, Maria Irene Yoshida, et al. Polyurethane Foams Based on Modified Tung Oil and Reinforced with Rice Husk Ash II: Mechanical Characterization[J]. Polymer Testing, 2013, 32(4): 665-672.
- [3] 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(1): 230-236.

- [4] Narin Thanamongkollit. Modification of Tung Oil for Bio-Based Coating[D]. Akron: The Graduate Faculty of the University of Akron, 2009.
- [5] 王正祥, 陈亚平, 王建龙, 等. 桐油酰二乙醇胺的制备与表征[J]. 包装学报, 2013, 5(3): 1-4.
Wang Zhengxiang, Chen Yaping, Wang Jianlong, et al. Synthesis and Characterization of Tung Oil Acid Diethanolamides[J]. Packaging Journal, 2013, 5(3): 1-4.
- [6] 王宏亮, 钟欣, 刘国庆, 等. 桐油改性树脂的研究进展[J]. 江西化工, 2010(3): 6-9.
Wang Hongliang, Zhong Xin, Liu Guoqing, et al. Research Development of Tung Oil Modification in Resins[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2010(3): 6-9.
- [7] 龚楚儒. 桐油开发进展[J]. 湖北师范学院学报: 自然科学版, 1993, 13(6): 84-87.
Gong Churu. Exploitation Progress of Tung Oil[J]. Journal of Hubei Normal University: Natural Science, 1993, 13(6): 84-87.
- [8] 蒲侠, 张兴华, 童速玲, 等. 桐油改性的研究及应用前景[J]. 林产化工通讯, 2003, 37(6): 41-45.
Pu Xia, Zhang Xinghua, Tong Suling, et al. Study and Application Prospect of Modified Tung Oil[J]. Journal of Chemical Industry of Forest Products: Bimonthly, 2003, 37(6): 41-45.
- [9] Cristine C Santos, Marcia C Delpech, Fernanda M B Coutinho. Thermal and Mechanical Profile of Cast Films from Waterborne Polyurethanes Based on Polyether Block Copolymers[J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(5): 1317-1323.
- [10] 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.
- [11] 马恒印. 酯基醇解桐油改性水性聚氨酯的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2011.
Ma Hengyin. Study on Waterborne Polyurethane Based on Tung Oil via Interesterification[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2011.
- [12] 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(10): 945-952.
- [13] Devanesan Ganesan, Aravindan Rajendran, Viruthagiri Thangavelu. An Overview on the Recent Advances in the Transesterification of Vegetable Oils for Biodiesel Production Using Chemical and Biocatalysts[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2009, 8(4): 367-394.
- [14] Suresh S Narine, Kong Xiaohua, Laziz Bouzidi, et al. Physucal Properties of Polyurethane Produced from Polyols from Seed Oil: I. Elastomers[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007, 84(1): 55-63.
- [15] 方治齐. 聚氨酯弹性体微相分离促进剂研究[J]. 弹性体, 1996, 6(2): 22-25.
Fang Zhiqi. A Study on Microphase Separation Promoter of PU Elastomers[J]. China Elastomerics, 1996, 6(2): 22-25.

(责任编辑: 徐海燕)

