

ПОЛУЧЕНИЕ ЭПОКСИ- И ДИГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

П. А. Каргавцев, А. С. Перегудова, И. Э. Перельгина, Х. С. Шихалиев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 25.04.2015 г.

Аннотация. Изучено взаимодействие подсолнечного масла и его производных с перекисью водорода в присутствии муравьиной кислоты. Показано, что, в зависимости от условий синтеза, образуется смесь дигидрокси- и эпоксипроизводных в различных соотношениях.

Ключевые слова: эпоксидирование, муравьиная кислота, перекись водорода, подсолнечное масло и его производные.

Abstract. It was studied the interaction of sunflower oil and its derivatives with hydrogen peroxide in the presence of formic acid. It is shown that depending on the synthesis conditions, results in a mixture dihydroxy compounds and epoxy derivatives in varying proportions.

Keywords: epoxidation, formic acid, hydrogen peroxide, sunflower oil and its derivatives.

В настоящее время существует множество причин для использования эпоксидированных производных растительных масел в качестве лубрикантов (смазок). Эпоксиды имеют большой промышленный интерес, так как являются промежуточными соединениями для получения полимеров, клеев, смол и других материалов. Растительные масла, как лубриканты, являются биоразлагаемым и нетоксичным материалом, в отличие от масел на основе минерального сырья [1]. В частности, эпоксиды высших карбоновых кислот используются непосредственно в качестве пластификаторов и стабилизаторов в процессе производства полимеров [2]. Другими достоинствами лубрикантов на основе растительных масел являются низкая летучесть из-за большой молекулярной массы и высокая вязкость, независящая от изменения температуры [3]. В настоящей работе исследованы способы получения эпоксидированного подсолнечного масла и его производных – эпоксидированных метиловых и изопропиловых эфиров, а также моноэтаноламидами ненасыщенных жирных кислот подсолнечного масла.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Контроль за ходом реакции осуществлялся путем аналитических измерений йодного, перекисного и эпоксидных чисел.

Эпоксипроизводные подсолнечного масла 1а. В четырёхгорлую колбу объемом 500 мл, снабжённую верхнеприводной электрической мешалкой с затвором, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, поместили 92 г подсолнечного масла и 94 г концентрированной муравьиной кислоты (85%). Реакционную массу при перемешивании охладили до 4°C. Затем к смеси при данной температуре в течение 30 минут по каплям добавили 16 г 30%-ного раствора перекиси водорода. После добавления всего количества перекиси, реакционную смесь нагрели до комнатной температуры (18 – 21°C) и выдержали в течение 18 - 20 часов при интенсивном перемешивании (450 - 500 об/мин). Затем непрореагировавшую муравьиную кислоту отогнали. Полученный продукт промыли 10%-ным раствором гидрокарбоната натрия при перемешивании в течение 1 часа при температуре 50-60°C, а затем горячей водой. Согласно полученным аналитическим данным в качестве мажорного продукта происходит образование дигидроксипроизводных триглицеридов жирных кислот подсолнечного масла. Выход 95%.

Эпоксипроизводные подсолнечного масла 1b. В четырехгорлую колбу на 500 мл, снабжённую верхнеприводной электрической мешалкой с затвором, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой загрузили 92 г подсолнечного масла и 10 г концентрированной муравьиной кислоты (85%), к смеси прикапали 30 г 30%-ного раствора перекиси водорода. Затем реакцию смесь нагрели до 60°C и выдержали в течение 4 часов при интенсивном перемешивании (450 - 500 об/мин). Добавили еще 15 г перекиси водорода, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 60 ± 2°C. Реакционную массу выдержали 4 часа при постоянном перемешивании и температуре 60°C. Затем добавили еще 15 г перекиси водорода, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 60 ± 2°C. Реакционную массу выдержали 6 часов при постоянном перемешивании (450 - 500 об/мин) при температуре 60°C. После окончания процесса в реакцию смесь добавили 100 мл 5% раствора гидрокарбоната натрия для нейтрализации оставшейся кислоты и удаления воды. Полученную гетерогенную смесь разделили на делительной воронке. К органическому слою добавили ещё 100 мл 5% раствора гидрокарбоната натрия и вновь разделили на делительной воронке. Органический слой промыли 100 мл дистиллированной воды и удалили водный слой на делительной воронке. Установлено, что в случае использования данной методики преимущественно образуются эпоксипроизводные триглицеридов жирных кислот подсолнечного масла. Выход 95%.

Эпоксипроизводные метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла 2a. Получали аналогично 1a. Выход 95%.

Эпоксипроизводные метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла 2b. Получали аналогично 1b. Выход 95%.

Эпоксипроизводные изопропиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла 3a. Получали аналогично 1a. Выход 95%.

Эпоксипроизводные изопропиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла 3b. Получали аналогично 1b. Выход 95%.

Эпоксициклированные моноэтаноламиды жирных кислот подсолнечного масла 4a. Получали аналогично 1a. Выход 90%.

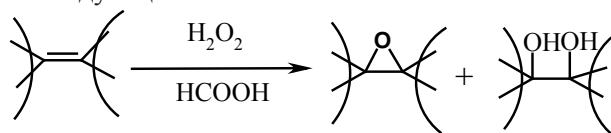
Эпоксициклированные моноэтаноламиды жирных кислот подсолнечного масла 4b. Получали аналогично 1b. Очистку продукта проводили диэтиловым эфиром. По истечении времени

синтеза к полученной смеси добавили 100 мл 5% раствора гидрокарбоната натрия, а затем 100 мл диэтилового эфира. Смесь нагрели до 35°C, перенесли в делительную воронку и отделили верхний эфирный слой. Затем диэтиловый эфир отогнали на ротаторном испарителе. Выход 90%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существует большое количество методов эпоксициклирования растительных масел. Однако, многие из них требуют использования редких и/или дорогих катализаторов, иногда необходимы дополнительные затраты на выделение и очистку конечного продукта [4-7]. Среди всего разнообразия методов эпоксициклирования наиболее дешевым, эффективным и простым является метод с использованием перекиси водорода и муравьиной кислоты [8-11]. Оба реагента имеют низкую стоимость, а пероксид водорода является безопасным и не токсичным.

Было исследовано две методики эпоксициклирования подсолнечного масла и его производных надмуравьиной кислотой. По первой методике реакцию проводили при низких температурах (от 4 до 18°C) и постоянном перемешивании [9]. Вторая методика включала в себя нагревание реакционной смеси до 60°C [10]. Синтез осуществлялся по следующей схеме:



Полнота протекания реакции в обоих случаях контролировалась по значениям эпоксициклированного числа и массовой доли эпоксициклированных групп. Согласно полученным данным в первом случае перекись водорода в течение 6 часов практически полностью расходуется, а судя по значениям окисленного числа, эпоксициклированные циклы в значительной степени не образуются. Во втором случае по истечении 3-х часов в реакцию смесь добавляли дополнительную порцию перекиси водорода, что приводит к значительному увеличению значения эпоксициклированного числа. Исследование реакций эпоксициклирования производных жирных кислот подсолнечного масла, таких как метиловые и изопропиловые эфиры, а также моноэтаноламиды, показало, что при проведении реакции на холоду образуются преимущественно дигидроксициклированные производные, в то время как при реализации второй методики наблюдается образование эпоксициклированных циклов.

Данные, полученные в ходе ГХ/МС исследования [11] соединений **1-4**, доказывают, что при проведении эпоксицирования по первой методике в условиях реакции протекает раскрытие эпоксидных циклов и образование преимущественно дигидроксипроизводных жирных кислот. В частности, для производных моноэтаноламидов жирных кислот подсолнечного масла **4a** образования оксиановых циклов не наблюдается. Вторая методика, в свою очередь, позволяет получить преимущественно эпоксипроизводные.

Соединения **1-3** представляют собой белые вязкие жидкости, растворимые в спиртах, ацетоне и хлороформе, но не растворимые в воде. Эпокси- и дигидроксипроизводные моноэтаноламидов подсолнечного масла представляют собой воскообразные вещества белого цвета, образующие при комнатной температуре с водой устойчивую эмульсию. В полученных продуктах, за исключением производных моноэтаноламидов, воды не обнаружено, а значения pH колеблются

в интервале от 3.1 до 6.3. Невысокие значения перекисного числа говорят об отсутствии перекиси водорода в продуктах. Низкие значения йодных чисел, по сравнению с данным показателем для исходных веществ, свидетельствуют об изменении непредельного характера полученных соединений. Кроме того, эпоксицированное подсолнечное масло и эпоксицированные метиловые и изопропиловые эфиры жирных кислот подсолнечного масла характеризуются низкими значениями кислотного числа. Характеристики синтезированных соединений **1-4** приведены в таблице 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в результате окисления подсолнечного масла и его производных надмуравьиной кислотой, генерируемой *in situ*, при взаимодействии перекиси водорода и муравьиной кислоты, в зависимости от условий проведения процесса возможен целенаправленный синтез

Таблица 1

Характеристики соединений 1-4.

Название	Внешний вид	Выход, %	Содержание воды, %	Кислотное число, мгКОН/г (ГОСТ Р 52110-2003)	Эфирное число, мгКОН/г (ГОСТ 26549-85)	Число омыления, мгКОН/г (ГОСТ 26549-85)	pH, 5% р-р (ГОСТ 22567.5-93)	Йодное число г I ₂ /100 г (ГОСТ Р ИСО 3961-2010)	Перекисное число (ГОСТ 26593-85)	Эпоксидное число, % (ГОСТ 10587-84)
Эпокси- и дигидроксипроизводные подсолнечного масла (1a)	Белая вязкая жидкость	94	0	0.5	211.9	212.4	4.0	12.6	5.8	0.6
Эпокси- и дигидроксипроизводные подсолнечного масла (1b)	Белая вязкая жидкость	90	0	0.1	193.6	193.7	6.3	32.3	17.9	6.8
Эпокси- и дигидроксипроизводные метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла (2a)	Белая вязкая жидкость	95	0	0.2	202.1	202.3	4.9	18.4	15.6	3.0
Эпокси- и дигидроксипроизводные метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла (2b)	Белая вязкая жидкость	95	0	0.2	203.1	203.3	5.2	19.4	10.9	7.6
Эпокси- и дигидроксипроизводные изопропиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла (3a)	Мутная вязкая жидкость	95	0	0.2	190.7	190.9	3.8	23.8	24.3	4.6
Эпокси- и дигидроксипроизводные изопропиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла (3b)	Белая вязкая жидкость	95	0	0.2	155.3	155.5	4.8	13.6	15.6	8.5
Эпокси- и дигидроксипроизводные моноэтаноламидов жирных кислот подсолнечного масла (4a)	Воскообразное вещество белого цвета	90	3.5	-	-	-	3.1	1.0	19.1	0
Эпокси- и дигидроксипроизводные моноэтаноламидов жирных кислот подсолнечного масла (4b)	Воскообразное вещество белого цвета	90	11	-	-	-	4.9	40.6	14.2	1.4

эпокси- и дигидроксипроизводных, перспективных для использования в качестве компонентов смазок.

Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218 договор N 02.G25.31.0007 при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rhee I. Evolution of environmentally acceptable hydraulic fluids / I. Rhee // NLGI Spokesman. – 1996. – № 60. – P. 28-31.
2. Padmasiri K. Gamage Epoxidation of some vegetable oils and their hydrolysed products with peroxyformic acid - optimised to industrial scale / K. Gamage Padmasiri // J. Natn. Sci. Foundation Sri Lanka. – 2009. – Vol. 37, № 4. – P. 229-240
3. Becker R. An evaluation of antioxidants for vegetable oils at elevated temperatures / R. Becker, A. Knorr // Lubr. Sci. – 1996. – № 8. – P. 95-117.
4. Kumar D. Ti/SiO₂ as a Nanosized Solid Catalyst for the Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters and Triglycerides / D. Kumar, A. Ali // J. Energy Fuels. – 2012. – Vol. 5, № 26. – P. 2953–2961.
5. Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters Derived from Jatropha Oil: An optimization study / M. Mushtaq [et al.] // Grasas I Aceitas. – 2013. – Vol. 64. – P. 103-114.
6. Epoxidation using aqueous solution of hydrogen peroxide: пат. US 6797787 (B2); США / P. Scholz [et al.]; заявитель и патентообладатель Degussa AG, Duesseldorf (DE); заявл. 19.12.2002; опубл. 28.09.2004. - 5с.
7. Bouchareb B. Effects of Epoxidized Sunflower Oil on the Mechanical and Dynamical Analysis of the Plasticized Poly(vinyl chloride) / B. Bouchareb, M. Benaniba // Journal of Applied Polymer Science. – 2008. – Vol. 107. – P. 3442-3450.
8. Salih N. Synthesis of oleic acid based esters as potential basestock for biolubricant production / N. Salih, J. Salimon, E. Yousif // Turkish J. Eng. Env. Sci. – 2011. – № 35. – P.115-123.
9. Campanella A. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ / A. Campanella, C. Fontanini, M.A. Baltanás // Chemical Engineering Journal. – 2008. – Vol. 144. – P. 466-475.
10. Сердюк А.А. Эпокси́рование подсолнечного масла в системах на основе пероксида водорода и органических кислот / А.А. Сердюк // Научные труды ДонНТУ. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 22, Вып. 1. – С. 205-210.
11. Способ получения эпокси́рованных растительных масел: пат. RU 2058308 РФ / Б. Бугай [и др.]; заявитель и патентообладатель - производственно-торговое предприятие «Галлак», Борислав (UA); заявл. 01.06.1992; опубл. 20.04.1996. – 6с.
12. ГХ/МС анализ продуктов окисления метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла / И.В. Леденева [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, Вып. 2. – С. 280-287.

Воронежский Государственный Университет
Картавец П. А., аспирант кафедры органической химии

E-mail: pavlusha.vrn@mail.ru

Пере́гудова А. С., аспирант кафедры органической химии

E-mail: a.s.per@mail.ru

Перельгина И. Э., аспирант кафедры органической химии

E-mail: tololaininna@mail.ru

Шихалиев Х. С., д.х.н., заведующий кафедрой органической химии

e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Тел.:(4732) 208433

Voronezh State University
Kartavtsev P. A., postgraduate student of organic chemistry department

E-mail: pavlusha.vrn@mail.ru

Peregudova A. S., postgraduate student of organic chemistry department

E-mail: a.s.per@mail.ru

Perelygina I. E. postgraduate student of organic chemistry department

E-mail: tololaininna@mail.ru

Shikhaliev Kh. S., Dr. Sci., head of organic chemistry department

E-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Ph.: (4732) 208433