

بررسی تأثیر نوع روغن، زمان و دما بر مقدار اپوکسیددارشدن روغن‌های گیاهی

محمد محمدی^۱، میلاد کاظم نژادی^{۲*}، علیرضا شاکر^۳ و احسان فتح الهی^۱

۱- کارشناس ارشد شیمی پلیمر، دانشگاه گلستان، گلستان، ایران

۲- دانشجوی دکترای شیمی آلی - پلیمر، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۳- دانشیار مهندسی و صنایع پلیمر، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۶، بازنگری: مرداد ۱۳۹۶، پذیرش: شهریور ۱۳۹۶

چکیده: در این پژوهش، با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مقدار اسیدهای چرب روغن‌های سویا، کلزا و آفتاب‌گردان منطقه گلستان تعیین شدند. اپوکسیددارکردن این روغن‌ها با استفاده از هیدروژن پراکسید در نسبت مولی ۱:۱/۷ (C=C:H₂O₂)، دو زمان ۷ و ۱۰ ساعت و سه دمای متفاوت ۲۵، ۵۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفر در حین هم‌زدن انجام شد. مقدار اپوکسیددارشدن روغن‌ها با تعیین عدد اپوکسی به روش تیتراژ و طیف‌سنجی FT-IR مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که مقدار غیراشباعی، زمان و دما عامل‌های مؤثری در اپوکسیددارکردن روغن‌های گیاهی هستند. روغن آفتاب‌گردان و کلزا به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار غیراشباعی را دارند. از این رو، بیشترین و کمترین مقدار اپوکسیددارشدن مربوط به آن‌هاست. زمان دادن بیشتر به واکنش اپوکسیددارکردن نیز، بهره واکنش را بالا می‌برد. دما نیز عامل بسیار مهمی در اپوکسی‌دارکردن روغن‌های گیاهی بود؛ به گونه‌ای که دماهای بالاتر یا پایین‌تر از ۵۰ درجه سانتی‌گراد باعث کاهش بهره اپوکسیددارشدن می‌شوند. در نهایت، بیشترین مقدار اپوکسی به دست آمده از روغن‌های آفتاب‌گردان، سویا و کلزا به ترتیب ۶/۲۵٪، ۶/۱۱٪ و ۴/۵۳٪ در زمان ۱۰ ساعت و دمای ۵۰°C بودند.

واژه‌های کلیدی: روغن آفتاب‌گردان، روغن سویا، روغن کلزا، اپوکسیددارشدن، خرده‌چوب

مقدمه

نسبت به دیگر منابع مثل سوخت‌های فسیلی ارزان‌تراند و بیشتر دوست‌دار محیط زیست هستند. افزون بر آن، با اتمام ذخایر نفت هزینه مواد اولیه برای تهیه بسپارهای گرماسخت به‌طور اجتناب‌ناپذیری افزایش می‌یابد [۱]. بنابراین، در سال‌های اخیر پژوهش برای جایگزین کردن مواد اولیه‌ای که هزینه تهیه رزین‌های گرماسخت را کاهش دهد بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۲ و ۳]. رزین‌های اپوکسی تجاری به‌طور معمول

منابع طبیعی تجدید پذیر مثل روغن‌های گیاهی و نشاسته‌ها به دلیل قیمت پایینشان، ماهیت دوست‌دار محیط‌زیست بودن و سهولت اپوکسیددارشدن، توجه بسیاری از دانشمندان را به‌منظور تهیه رزین‌های اپوکسی بر پایه مواد زیستی به خود معطوف کرده‌اند. در سال‌های اخیر، روغن‌های گیاهی اپوکسیددارشده (EVO) به‌عنوان منابع جدید در نظر گرفته می‌شوند، چراکه

1. Epoxidized vegetable oil

2. Thermoset

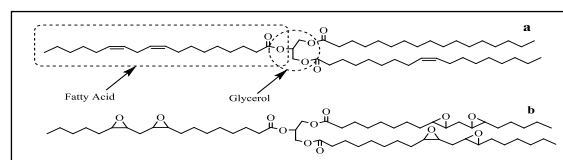
۳- خشک نشدنی: با مقدار مصرفی کمتر از ۹۰ [۹].
روغن سویای اپوکسیدار شده (ESO) (شکل ۱-b) یک فراورده تجاری قابل دسترس است که به عنوان یک جایگزین بسیار قابل اعتماد برای بسپارهای بر پایه نفت مطرح است [۱۰]. آمار نشان می‌دهد که بازار برای ESO تا سال ۲۰۲۰ به ۳۰۰ میلیون دلار خواهد رسید [۱۱]. ESO در کاربردهای بسیار زیادی مورد استفاده قرار گرفته است و بیشتر آن‌ها بر روی این موضوع متمرکز شده‌اند که این ترکیب را با موادی مانند سخت کننده، روان کننده و رقیق کننده مخلوط کنند تا به خواص ویژه‌ای از بسپار حاصل دست پیدا کنند [۱۲ و ۱۳]. اصلاحات متفاوتی برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی بسپارهای بر پایه ESO صورت گرفته است، مانند بسپارش ESO با مالئات نیم‌استر و سپس باز کردن حلقه‌های اپوکسید با مالئیک‌اسید [۱۴]، تهیه بسپارهایی با کمک پلی‌کاپرولاکتام (یک بسپار زیست‌تخریب‌پذیر) [۱۵]، تهیه پوشش‌های ضد آب [۱۶] و تهیه نانوچندسازه [۱۷].

در چند سال اخیر مطالعات زیادی بر روی بررسی اپوکسیدارشدن روغن کلزا با کاتالیست‌های متفاوت صورت گرفته است [۱۸ و ۱۹] (مانند SnO_2 سولفات شده [۲۰]). تهیه بسپارهای زیستی با ویژگی‌های فیزیکی بهبود یافته [۲۱] و تهیه بسپار گرامسخت با ویژگی‌های صنعتی گرانها [۲۲] از جمله بسپارهای تهیه شده از روغن کلزای اپوکسیدار شده است.

اپوکسیدارشدن روغن آفتاب‌گردان هم به مقدار زیادی و با اهداف متفاوت طی سال‌های اخیر صورت گرفته است ولی همانند روغن کلزا، به گستردگی روغن سویا نیست. برای مثال، می‌توان به اپوکسیدارشدن روغن آفتاب‌گردان با کاتالیست تنگستن [۱۹] و امواج فراصوت [۲۳] و آنزیم [۲۴] اشاره کرد. یکی از این موارد اپوکسیدارشدن روغن آفتاب‌گردان در حضور روی و کلسیم استتارات است که به عنوان تثبیت‌کننده ثانویه PVA مورد استفاده قرار گرفته و نشان داده است که مقدار مؤثر بودن آن به مقدار اپوکسیدارشدن روغن وابسته است [۲۵]. وادهی^۳ و همکارانش نشان دادند که روغن آفتاب‌گردان اپوکسیدار شده

از دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنل ای^۱ و اپوکسی‌های سیکلوآلیفاتیک تهیه می‌شوند یا اترهای دی‌گلیسیدیل از رزین‌های نوولاک هستند [۴]. بنابراین، یافتن شرایط بهینه برای دستیابی به بالاترین مقدار اپوکسیدارشدن در این روغن‌ها بسیار حائز اهمیت است [۵]. روغن‌های تری‌گلیسرید یکی از مهم‌ترین منابع زیست‌بسپارهاست. روغن‌های تری‌گلیسرید استر هستند و از یک مولکول گلیسرول به همراه سه مولکول اسید چرب تشکیل شده‌اند (شکل ۱-a) [۶]. این روغن‌ها در آب نامحلول‌اند و از منابع حیوانی و یا گیاهی به دست می‌آیند. بیشتر روغن‌ها از اسیدهای چربی تشکیل شده‌اند که تعداد کربن‌های آن‌ها بین ۱۴ تا ۲۰ کربن در طول به همراه ۰ تا ۳ پیوند دوگانه به ازای هر اسید چرب است [۷]. زنجیره‌های طولانی کربن و همچنین، کربن‌های پیوند دوگانه تری‌گلیسریدها می‌توانند از راه واکنش‌های شیمیایی به گروه‌های عاملی تبدیل شوند. از عوامل مهمی که بر ویژگی‌های روغن و اسید چرب اثرگذار است، درجه سیرنشده‌گی (غیر اشباعی) است. از آنجا که ویژگی‌های فیزیکی تری‌گلیسریدها بسته به نوع اسید چرب آن‌ها متفاوت است، انتخاب تری‌گلیسرید مناسب برای دستیابی به بسپاری با ویژگی‌های مورد نظر حائز اهمیت است. تری‌گلیسرید از گیاهانی مانند سویا، کلزا، نخل و آفتاب‌گردان می‌تواند به دست آید [۸]. مقدار میانگین درجه غیراشباعی با مقدار اندازه‌گیری می‌شود، به صورتی که از مقدارید (برحسب میلی‌گرم) واکنش یافته با پیوندهای دوگانه در ۱۰۰ گرم نمونه، تحت شرایط ویژه، مقدار غیراشباعی را اندازه‌گیری می‌کنند. روغن‌های تری‌گلیسرید بسته به مقدار مصرفی به ۳ گروه تقسیم می‌شوند:

- ۱- خشک: با مقدار مصرفی بیش از ۱۳۰.
- ۲- نیمه‌خشک: با مقدار مصرفی بین ۹۰ تا ۱۳۰.



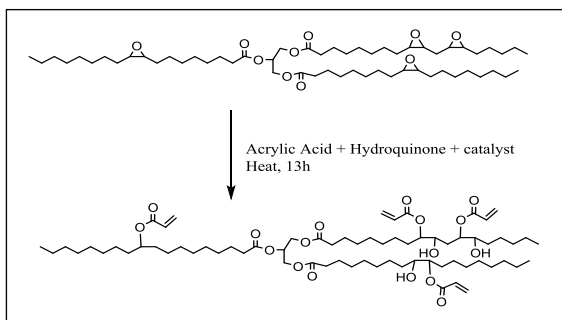
شکل ۱ ساختار شیمیایی یک تری‌گلیسرید (a) و یک لینولین (جزء اصلی ESO) اپوکسید شده (b).

1. Bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA)

2. Hardener

3. M.M. Wadhi

رزین سویای اپوکسی آکریلیکی پیش‌ازین توسط شاکری و همکارانش گزارش شده است [۳۴]. در این پژوهش نیز با روشی مشابه روغن‌های اپوکسی کلزا و آفتاب‌گردان اپوکسیدار شده و رزین‌های اپوکسی از آنها تهیه شدند و کاربرد آن‌ها در تهیه تخته خرده‌چوب قابل رقابت با نمونه‌های خارجی، مورد بررسی قرار گرفت [۳۴]. صارمی و همکارانش امکان اپوکسیدار کردن و آکرله کردن (شکل ۲) روغن سویا را برای تهیه تخته کاه‌گندم مورد بررسی قرار داده‌اند [۳۵].



شکل ۲ اپوکسیدار شدن روغن سویای به‌منظور تهیه رزین اپوکسی آکریلیکی

آن‌ها نشان دادند تهیه تخته‌کاه بدین‌صورت مقاومت بیشتری نسبت به تخته‌کاه ساخته‌شده با چسب اوره فرمالدهید از خود نشان می‌دهد؛ زیرا اوره فرمالدهید یک رزین قطبی محلول در آب است و یک لایه نازک مومی غیرقطبی در سلول‌های اپیدرمی (بشره) خارجی‌ترین سلول‌های سطح کاه، باعث چسبندگی ضعیف بین ذرات کاه و رزین اوره فرمالدهید می‌شود [۳۶].

چهار فناوری برای تولید اپوکسی‌ها از الفین‌ها وجود دارد: (الف) اپوکسیدار شدن با پرکربوکسیلیک اسیدها [۳۷]، که به‌طور بسیار گسترده‌ای در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد و می‌تواند با آنزیم‌ها و اسیدها کاتالیز شود [۳۸]؛ (ب) اپوکسیدار شدن با پراکسیدهای آلی و معدنی که شامل اپوکسیدار شدن هیدروژن پراکسید در محیط‌های قلیایی و نیتریل است [۳۹]؛ (ج) اپوکسیدار شدن با هالوهیدرن‌ها با استفاده از هیپوهالوژن اسیدها (HOX²) و نمک‌های مربوط به‌عنوان معرف برای اپوکسیدار شدن

دارای ویژگی‌های روان‌کنندگی است [۲۶].

در سال‌های اخیر گزارش‌های متعددی از تهیه رزین اپوکسی با استفاده از روغن‌های گیاهی اپوکسیدار شده ارائه شده است که برای مثال، می‌توان به روغن پالم [۲۷]، روغن جلا [۲۸]، روغن کارانجا [۲۹]، روغن برزک [۳۰] اشاره کرد. بارونسینی^۱ و همکارانش نیز در یک مقاله مروری به بررسی آخرین پیشرفت‌ها در تهیه رزین‌های اپوکسی از مواد زیستی پرداخته‌اند [۳۱].

یکی از مهم‌ترین کاربردهای رزین‌های اپوکسی آکریلیکی آفتاب‌گردان، سویا و کلزا، استفاده در تولید تخته خرده‌چوب در جایگزینی با رزین‌های آمینوپلاستیک از قبیل رزین اوره فرمالدهید است. رزین‌های آمینوپلاستیک در سال‌های ۱۹۳۰ رشد و توسعه یافته و اندکی پس از آن در سراسر جهان کاربرد گسترده‌ای در تولید پانل‌های چوبی به‌ویژه تخته خرده‌چوب پیدا کردند. مهم‌ترین عیب رزین‌های آمینوپلاستیک به‌ویژه اوره فرمالدهید، ضعیف شدن و از بین رفتن اتصالات آن‌ها در اثر رطوبت و تغییرات عوامل جوی است [۳۲]. در مورد عیب دیگر می‌توان به نشر فرمالدهید و سمی بودن آن اشاره کرد. فرمالدهید در دو مرحله آزاد می‌شود: اول، هنگام تولید تخته در زیر پرس بر اثر واکنش‌های ناشی از بسپارش رزین و دوم، در محل سرویس که در دراز مدت به‌تدریج از تخته آزاد شده و این فرایند در محیط‌های گرم و مرطوب افزایش می‌یابد [۳۳]. به علت مشکلات ناشی از انتشار فرمالدهید در جریان تولید و مصرف رزین و همچنین پس از ساخت تخته، امروزه تلاش زیادی برای کاهش نسبت فرمالدهید در تولید رزین‌های اوره فرمالدهید به عمل می‌آید. چسب‌هایی اپوکسی آکریلیکی گیاهی مانند چسب تولید شده از روغن آفتاب‌گردان و کلزای اپوکسیدار شده بهترین جایگزین برای چسب‌های اوره فرمالدهید هستند که افزون بر بالا بردن کیفیت این تخته‌ها مشکلات آزادسازی فرمالدهید و مشکلات زیست‌محیطی و مضر سلامتی این چسب‌ها را نیز ندارند. همچنین، این چسب‌ها دوستدار محیط‌زیست و تخریب پذیر نیز هستند [۳۳]. تهیه تخته خرده با استفاده از

1. E.A. Baroncini

2. Hypohalogen acids

همزن مکانیکی ریخته و به حمام آب گرم منتقل شد. دمای حمام آب گرم در 2 ± 50 درجه سانتی‌گراد در حین هم‌زدن کنترل شد. برای شروع اپوکسیدارشدن، هیدروژن پراکسید به تدریج در طی نیمه اول زمانی واکنش به محلول افزوده شد. مقدار هیدروژن پراکسید بر اساس نسبت مولی $1:1.7$ (C=C) تعیین شد. پس از افزودن تمام هیدروژن پراکسید به داخل مخلوط، واکنش طی نیمه دوم زمانی با هم زدن و کنترل دما در 2 ± 50 درجه سانتی‌گراد ادامه یافت. پس از آن مخلوط سرد شد و چند بار با آب شسته شد تا مقداری از pH اسیدی مخلوط کاسته شود و به pH خنثی نزدیک شود. دی‌اتیل اتر برای جداسازی فراورده روغنی از فاز آب مورد استفاده قرار گرفت. فراورده نهایی با دمای کمتر از 50 درجه سانتی‌گراد در داخل آن خشک شد.

اندازه‌گیری مقدار اپوکسی در روغن‌های اپوکسی شده

0.3 تا 0.5 گرم روغن اپوکسیدارشد داخل ارلن ریخته و 10 میلی‌لیتر کلروبنزن و 0.1 میلی‌لیتر از محلول واکنشگر بلور ویولت به آن افزوده شد، عمل تیتراژ با هیدروبرومیک اسید $0.1N$ که با استیک اسید به حجم رسیده انجام شد تا محلول به رنگ آبی-سبز (نقطه پایانی واکنش) تبدیل شود و سپس بر اساس معادله ۱ مقدار گروه‌های اپوکسی محاسبه شد [۱۵]:

$$\%epoxy = \frac{V \times N \times 1.6}{W_m} \quad (1)$$

که در این معادله V حجم محلول تیتراژ کننده، N نرمالیه محلول و W_m وزن روغن اپوکسی مورد استفاده برحسب گرم است. بر اساس معادله ۱ مقدار گروه‌های اپوکسی برحسب درصد وزنی به دست می‌آید.

نتیجه‌ها و بحث

در جدول ۱ ترکیب اسید چرب روغن‌های گیاهی که با استفاده از دستگاه GC به دست آمده، نشان داده شده است.

الفین‌های با پیوندهای دوگانه با کمبود الکترون [۳۷]. روش (ب) که اپوکسیدارشدن با پراکسید اسیدها و پراکسیدهای آلی معدنی است به دلیل تمیزی و کارآمد بودن بیشتر مورد بررسی قرار می‌گیرند.

در این پژوهش با استفاده از پراکسیدها (پراکسید هیدروژن) اپوکسیدارشدن روغن‌های گیاهی در نسبت مولی $1:1.7$ از $(C=C:H_2O_2)$ انجام شد و تأثیر متغیرهای اساسی از قبیل درجه غیراشباعی، زمان و دما در اپوکسیدارشدن روغن‌های گیاهی مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

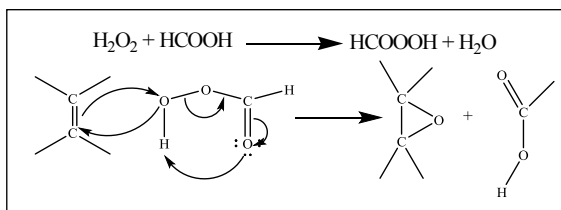
مواد

روغن آفتاب‌گردان، سویا و کلزا از کارخانه سوبابین گلستان تهیه شدند. فرمیک اسید 98% و هیدروژن پراکسید 30% از شرکت مرک برای واکنش اپوکسیدارشدن تهیه شدند. بلور ویولت شرکت AppliChem و استیک اسید گلاسیال و هیدروبرومیک اسید برای تعیین درصد اپوکسی به روش تیتراژ از شرکت مرک خریداری شدند.

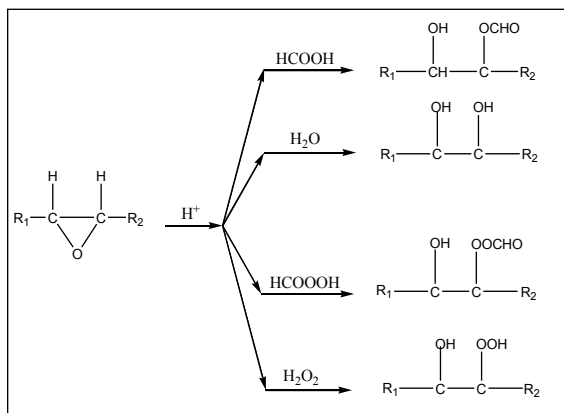
برای تعیین ترکیب اسیدهای چرب، آماده‌سازی روغن به صورت مشتق متیل استر بر اساس استاندارد AOAC با شماره 969.33 و سپس از دستگاه گاز کروماتوگراف مدل Shimadzu14A مجهز به آشکارساز شعله‌ای (FID) و با مشخصاتی که در ادامه می‌آید استفاده شد. ستون موئین سه متری پر شده با دی‌اتیلن گلیکول سوکسینات (DEGS)، حرارت محل تزریق 220 درجه سانتی‌گراد، دمای ستون 160 تا 200 درجه سانتی‌گراد با سرعت افزایش دمای دو درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، دمای آشکارساز 250 درجه سانتی‌گراد، سرعت جریان گاز حامل نیتروژن 10 میلی‌لیتر بر دقیقه، فشار 50.0 psi، مقدار تزریق 0.5 ماکرولیتر مطابق استاندارد AOCS با شماره CELE-91.

اپوکسیدارشدن روغن‌های گیاهی

ابتدا روغن خام و فرمیک اسید داخل ظرف واکنش مجهز به



شکل ۳ واکنش اپوکسی دار شدن یک تری گلیسرید.



شکل ۴ واکنش‌های جانبی حین اپوکسیدارشدن

و تشکیل گروه‌های هیدروکسیل را دهند. این واکنش‌های جانبی در شکل ۴ نشان داده شده است.

مهم‌ترین خاصیت مواد اپوکسی، محتوای اپوکسی آن‌هاست. نتایج به‌دست آمده از اپوکسیدارشدن روغن‌ها در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که از جدول مشاهده می‌شود روغن آفتاب‌گردان مقدار درصد بیشتری اپوکسی نسبت به روغن سویا و روغن سویا مقدار بیشتری نسبت به کلزا تولید کرده است که دلیل آن را می‌توان به بیشتری بودن مقدار درجه غیراشباعی یا بیشتری بودن تعداد پیوندهای دوگانه در ساختار تری گلیسرید روغن آفتاب‌گردان نسبت به روغن سویا و روغن سویا نسبت به روغن کلزا دانست. همچنین، مشاهده می‌شود واکنش در مدت ۱۰ ساعت پیشرفت بهتری نسبت به مدت ۷ ساعت از خود نشان می‌دهد که دلیل آن را می‌توان به دادن زمان مناسب و تعداد برخوردهای مؤثر بین تری گلیسریدها و هیدروژن پراکسید اضافی موجود در مخلوط دانست. درصدهای اپوکسی در دو دمای ۲۵ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد برای هر سه

جدول ۱ ترکیب درصد اسید چرب روغن‌های سویا، کلزا و آفتاب‌گردان

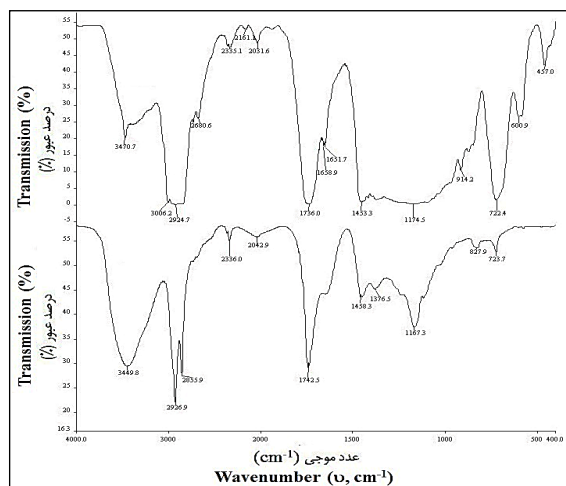
اسید چرب	نوع اسید چرب	روغن کلزا (%)	روغن سویا (%)	روغن آفتاب‌گردان (%)
لنولئیک اسید (۱۸،۳)	غیراشباعی	۸،۸۰	۷،۸۷	۰،۶۰
لنولئیک اسید (۱۸،۲)		۱۷،۰۹	۴۷،۰۶	۵۶،۹۰
اولئیک اسید (۱۸،۱)		۶۴،۲۷	۲۴،۴۸	۲۶،۵۰
استئاریک اسید (۱۸،۰)	اشباعی	۱،۲۷	۳،۷۷	۳،۳۰
پالمیتیک اسید (۱۶،۰)		۳،۹۰	۱۱،۴۰	۶،۳۰

همان‌طور که از جدول مشخص است روغن آفتاب‌گردان بیشترین مقدار غیراشباعی و روغن کلزا کمترین مقدار غیراشباعی را دارند. بر اساس مقدار درصد پیوندهای دوگانه (جدول ۱)، حداکثر مقدار اپوکسیدارشدن به‌طور نظری بر اساس محاسبات ۷،۶۵٪ برای روغن آفتاب‌گردان، ۷،۶٪ برای روغن سویا و ۶،۶٪ برای روغن کلزا به‌دست می‌آید. اما با توجه به واکنش‌های جانبی، وجود کاتالیست و احتمال برگشت واکنش و همچنین ناپایدار بودن حلقه اپوکسی و تبدیل شدن آن به گروه‌های OH، واکنش با بازده صد درصد انجام نمی‌شود. بنابراین، مقدار نظری به‌دست نمی‌آید. واکنش بین پیوند دوگانه و H_2O_2 در حضور فرمیک اسید در شکل ۳ نمایش داده شده است.

همان‌طور که از شکل مشخص است از واکنش هیدروژن پراکسید با فرمیک اسید، پرفرمیک اسید به‌دست می‌آید که از واکنش این پرفرمیک اسید با پیوند دوگانه تری گلیسرید، حلقه‌های اپوکسی تشکیل می‌شوند و فرمیک اسید در نقش کاتالیست به محیط واکنش بازگردانده می‌شود. این امکان وجود دارد که حلقه‌های اپوکسی تولیدشده به دلیل واکنش‌پذیری بالا و همچنین وجود کاتالیست در محیط واکنش برائر واکنش‌های جانبی باز شده

تشکیل شده بر اثر دمای بالا در حضور کاتالیست باز شده و تشکیل گروه‌های هیدروکسیل را می‌دهند (دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد) و بنابراین، مقدار درصد اپوکسی کاهش می‌یابد.

اپوکسیدارشدن روغن‌ها با طیف‌سنجی فرسرخ نیز مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. طیف FT-IR از روغن‌های خام و روغن‌های اپوکسیدار شده در شکل‌های ۴، ۵ و ۶ نشان داده شده است. از مقایسه طیف‌های فرسرخ روغن خام با روغن اپوکسیدار شده برای هر روغن (شکل‌های ۴ تا ۶) می‌توان فهمید حضور پیک جدید در طیف FT-IR همه روغن‌های اپوکسیدار شده در فاصله ۸۲۰ تا ۸۵۰ cm^{-1} نشان‌دهنده گروه‌های اپوکسی است [۳۰] که تأییدکننده نتیجه موفقیت آمیز واکنش اپوکسیدارشدن روغن‌های گیاهی است. برای همه روغن‌ها یک پیک جدید در ناحیه ۳۴۵۹ cm^{-1} مشاهده می‌شود؛ حضور پیک در این ناحیه نشان‌دهنده گروه‌های هیدروکسیل است و بیانگر این است که گروه‌های اپوکسی در حین فرایند ممکن است باز شده باشند. طیف‌های فرسرخ به همراه مقدار اپوکسی محاسبه شده با معادله ۱، اپوکسیدارشدن روغن‌های گیاهی را تأیید می‌کنند.

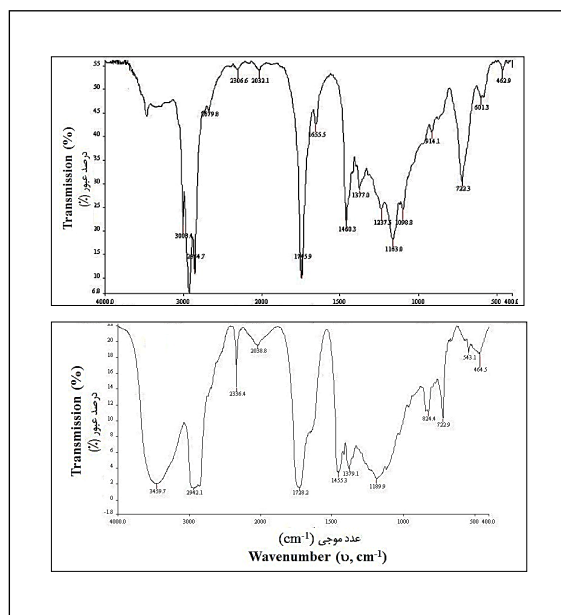


شکل ۵ طیف‌های FT-IR از روغن خام کلزا (بالا) و روغن کلزای اپوکسیدار شده (پایین).

روغن نشان‌دهنده این موضوع است که در این دو دما حلقه‌های اپوکسی یا تشکیل نمی‌شوند (دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد) یا بعد از

جدول ۲ نتایج به دست آمده از اپوکسیدارشدن روغن‌های سویا، کلزا و آفتاب‌گردان

نوع روغن	دما (درجه سانتی‌گراد)	مقدار اپوکسی در ۷ ساعت (%)	مقدار اپوکسی در ۱۰ ساعت (%)
آفتاب‌گردان	۲۵	-	۴,۴۵
	۵۰	۵,۹	۶,۲۵
	۷۵	-	۴,۳۰
کلزا	۲۵	-	۴,۲۵
	۵۰	۴,۲۶	۴,۵۳
	۷۵	-	۴,۱۱
سویا	۲۵	-	۴,۱۰
	۵۰	۵,۴۵	۶,۱۱
	۷۵	-	۳,۲۰



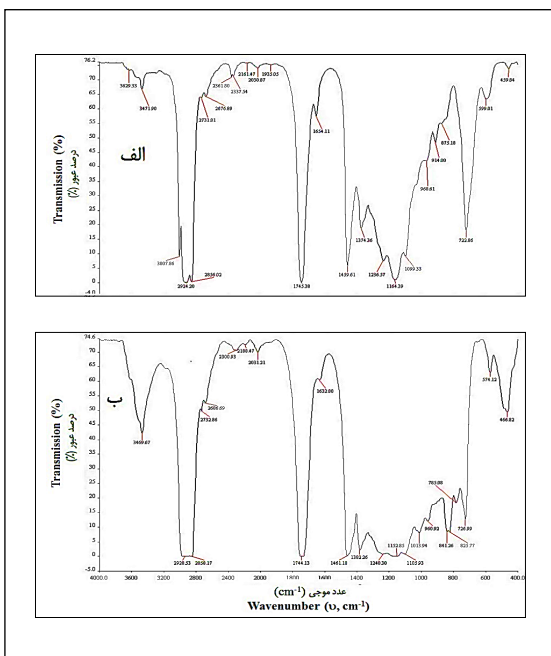
شکل ۴ طیف‌های FT-IR از روغن خام سویا (بالا) و روغن سویای اپوکسیدار شده (پایین)

روغن‌های گیاهی آفتاب‌گردان، سویا و کلزا با فرمیک اسید و هیدروژن پراکسید، اپوکسیددار شدند. مقدار گروه‌های اپوکسید با استفاده از یک روش تجزیه‌ای (تیتراژ) اندازه‌گیری شد. ترکیب درصد اسید چرب روغن‌ها با استفاده از دستگاه GC تعیین شدند. مقدار غیراشباعی، زمان و دما عوامل مهم در تعیین درصد اپوکسی روغن‌های گیاهی هستند. روغن‌های گیاهی با سه مقدار غیراشباعی متفاوت، دو زمان ۷ و ۱۰ ساعت و سه دمای ۲۵، ۵۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد با استفاده از هیدروژن پراکسید در نسبت مولی ۱:۱:۷ ($C=C:H_2O_2$)، اپوکسیددار شدن استفاده شدند که بیشترین مقدار اپوکسی به‌دست آمده برای روغن‌های آفتاب‌گردان، سویا و کلزا به ترتیب ۶۲۵٪، ۶۱۱٪ و ۴۵۳٪ به‌دست آمد. این مقادیر برای هر سه روغن در زمان ۱۰ ساعت و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد. بنابراین، برای رسیدن به مقدار بالای اپوکسیددار شدن یک روغن گیاهی بایستی ابتدا مقدار پیوندهای غیراشباعی آن با تجزیه‌های دستگاهی اندازه‌گیری شود و همچنین دما و زمان مناسب به‌کاربرده شود تا بهره به بالاترین مقدار خود برسد.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله از حمایت‌های مادی و معنوی معاونت پژوهشی دانشگاه گلستان در اجرای این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

- [1] Sienkiewicz, A.M.; Czub, P.; Ind. Crops Prod. 83, 755-773, 2016.
- [2] Campanella, A.; John, J.; Scala, L.; Wool, R.P.; Polym. Eng. Sci. 2384-2392, 2009.
- [3] Wool, R.P.; Khot, S.N.; "Bio-based resins and natural fibers", Materials Park, USA, 184-193, 2001.
- [4] Mungroo, R.; Pradhan, N.C.; Goud, V.V.; Dalai, A.K.; J. Am. Oil Chem. Soc. 85, 887-896, 2008.
- [5] Tasooji, M.; Tabarsa, T.; Khazaieian, A.; Wool,



شکل ۶ طیف‌های FT-IR از روغن خام آفتاب‌گردان و (ب) روغن کلزای اپوکسیددار شده

نتیجه‌گیری

با توجه به اهمیت تجاری و صنعتی روغن‌های اپوکسی، در این پژوهش عوامل مؤثر بر اپوکسیددار شدن به‌منظور دستیابی به بالاترین مقدار بهره اپوکسیددار شدن مورد بررسی قرار گرفت.

مراجع

- R.P.; J. Adhes. Sci. Technol. 24, 1717-1727, 2010.
- [6] Wool, R.; Sun, X.S.; "Bio-based polymers and composites", Academic Press, USA, 377, 2011.
- [7] Lu, J.; Wool, R.P.; Polym. Eng. Sci. 47; 1469-1479; 2007.
- [8] Leveneur, S.; Estel, L.; Crua, C.; J. Therm. Anal. Calorim. 122, 795-804. 2015.
- [9] Khot, S.N.; Lascala, J.J.; Can, E.; Morye, S.S.; Williams, G.I.; Palmese, G.R.; Kusefoglu,

- S.H.; Wool, R.P.; J. Appl. Polym. Sci. 82, 703-723, 2001.
- [10] Mauck, S.C.; Wang, S.; Ding, W.; Rohde, B.J.; Fortune, C.K.; Yang, G.; Ahn, S.K.; Robertson, M.L.; Macromolecules 49, 1605-1615, 2016.
- [11] Dodiuk, H.; Goodman, S.H.; "Handbook of thermoset plastics", William Andrew, USA, Chapter 15, 2014.
- [12] de Quadros Jr, J.V.; Giudici, R.; Chem. Engin. Process. Process Intens. 100, 87-93. 2016.
- [13] Li, Y.; Sun, X.S.; Int. J. Adhes. Adhes. 63, 1-8, 2015.
- [14] Cavusoglu, J.; Çaylı, G.; J. Appl. Polym. Sci. 132, 41475-41480, 2015.
- [15] Tsujimoto, T.; Takayama, T.; Uyama, H.; Polymers 7, 2165-2174, 2015.
- [16] Miao, S.; Liu, K.; Wang, P.; Su, Z.; Zhang, S.; J. Appl. Polym. Sci. 132, 41575-41581, 2015.
- [17] Bhalerao, M.S.; Patwardhan, A.V.; Bhosale, M.A.; Kulkarni, V.M.; Bhanage, B.M.; RSC Adv. 6, 38906-38912, 2016.
- [18] Haun, W.; Coffman, A.; Clasen, B.M.; Demorest, Z.L.; Lowy, A.; Ray, E.; Retterath, A.; Stoddard, T.; Juillerat, A.; Cedrone, F.; Mathis, L.; Plant Biotechno. J. 12, 934-940, 2014.
- [19] Benaniba, M.T.; Belhaneche Bensemra, N.; Gelbard, G.; Eur. J. Lipid Sci. Technol. 109, 1186-1193, 2007.
- [20] Somidi, A.K.; Sharma, R.V.; Dalai, A.K.; Ind. Eng. Chem. Res. 53, 18668-18677, 2014.
- [21] Manamperi, W.A.; Espinoza-Perez, J.D.; Haagensohn, D.M.; Ulven, C.A.; Wiesenborn, D.P.; Pryor, S.W.; Ind. Crops Prod. 77, 133-138, 2015.
- [22] Omonov, T.S.; Curtis, J.M.; J. Appl. Polym. Sci. 131, 40142-40151, 2014.
- [23] Chavan, A.P.; Gogate, P.R.; J. Ind. Eng. Chem. 21, 842-850, 2015.
- [24] Schneider, R.S.; Lara, L.R.; Bitencourt, T.B.; Nascimento, M.G.; Nunes, M.R.; J. Braz. Chem. Soc. 20, 1473-1477, 2009.
- [25] Panchal, T.M.; Patel, A.; Chauhan, D.D.; Thomas, M.; Patel, J.V.; Renew. Sustain. Energy Rev., 70, 65-70. 2017.
- [26] Wadhi, M.M.; Weliam, R.; Res. Chem. Intermed. 40, 399-406, 2014.
- [27] Alsagayar, Z.S.; Rahmat, A.R.; Arsad, A.; Fakhari, A.; Tajulruddin, W.; Binti, W.N.; Appl. Mech. Mater. 695, 655-658, 2014.
- [28] Xin, J.; Li, M.; Li, R.; Wolcott, M.P.; Zhang, J.; ACS Sustain. Chem. Eng., 4, 2754-2761, 2016.

Investigation of effect of oil type, time and temperature on the epoxidation amount of vegetables oils

M. Mohammadi¹, M. Kazemnejadi^{2,*}, A.R. Shakeri³ and E. Fathollahi¹

1. MSc in Polymer Chemistry, Golestan University, Golestan, Iran

2. PhD Student of Organic-Polymer Chemistry, Faculty of Sciences, Chemistry Department,
Shiraz University, Shiraz, Iran

3. Associate Prof. of Engineering and polymer industries, Faculty of Sciences, Chemistry Department,
University of Tehran, Tehran, Iran

Received: June 2017, Revised: August 2017, Accepted: September 2017

Abstract: In this work, fatty acid content of soybean, canola, and sunflower oils in Golestan zone were determined using gas chromatography (GC). Epoxidation of these oils were performed using hydrogen peroxide in a molar ratio of 1.7 :1 of (H₂O₂:C=C), 7, and 10 hours and three different temperatures of 25, 50, and 75 degrees Celsius and atmospheric pressure along with stirring. Epoxidation efficiency of oils was investigated by determination of epoxide number via titration method and FTIR spectroscopy. The results show that unsaturated amount, time, and temperature were effective parameters in the epoxidation of vegetable oils. Sunflower and canola oils have the highest and the lowest unsaturation amounts, respectively; therefore, formed the highest and lowest of epoxidation respectively. Giving more time to epoxidation results in raising of the reaction efficiency. Temperature was also a very important parameter in epoxidation of vegetable oils. So that higher or lower temperature than 50 °C causes the reduction of epoxidation efficiency. Finally, the maximum values of obtained epoxy for sunflower, soybean, and canola oils in 10 hours at 50 °C were obtained 6.25 %, 6.11%, and 4.53%, respectively.

Keywords: Sunflower oil, Soybean oil, Canola oil, Epoxidation, Particleboard