

# 浅色松香甘油酯的制备

吴春华<sup>1,2</sup> 赵黔榕<sup>3</sup> 张加研<sup>2</sup> 安鑫南<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>南京林业大学化工学院 南京 210037)

(<sup>2</sup>西南林学院木质科学与装饰工程学院 昆明 650224)

(<sup>3</sup>云南师范大学化学化工学院 昆明 650092)

**摘 要** 研究了制备浅色松香甘油酯的新的生产工艺, 讨论了催化剂、抗氧剂、脱色剂对产品性能的影响。确定了生产浅色松香甘油酯的最佳工艺条件: 纳米催化剂用量 0.2%, 反应温度 245°C, 复合抗氧剂 0.3%~0.4%; 脱色剂三聚甲醛 0.6%~0.8%(以松香量为基础)。

**关键词** 松香酯 甘油 浅色 制备

## Preparation of Light-colored Rosin Glycerine Ester

Wu Chunhua<sup>1,2</sup>, Zhao Qianrong<sup>3</sup>, Zhang Jiayan<sup>2</sup>, An Xinnan<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup> College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

(<sup>2</sup> Faculty of Wood Science and Decoration Engineering, Southwest Forestry College, Kunming 650224)

(<sup>3</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650092)

**Abstract** In this paper, the conditions for preparation of light-color rosin glycerin ester were studied. The effect of catalyst, antioxidant and color reducing agent on the product was investigated. The optimum condition was that the amount of nanometer catalyst, antioxidant and color reducing agent was 0.2%, 0.3%~0.4% and 0.6%~0.8% respectively, all of which were based on the weight of rosin.

**Key words** Rosin ester, Glycerin, Light-color, Preparation

松香酯化产品是松香的主要衍生物之一, 它是利用松香树脂酸中的羧基与各种醇类进行反应而得到的产物。松香酯化产品克服了普通松香原有的酸价高、性脆、易结晶、易老化等缺点<sup>[1]</sup>, 广泛用于胶粘剂、油墨、油漆等工业中。目前无论是国外还是国内, 生产浅色松香酯的方法仍然处于高能耗、长时间阶段, 存在着若干缺点; 如工艺复杂、酯化时间长、催化剂成本高等问题, 因此寻找一条酯化时间短、产品颜色浅、生产成本相对较低的浅色松香树脂产品生产新工艺是十分必要的。笔者采用新型纳米固体酸催化剂并加入脱色剂和复合抗氧化剂的方法来生产浅色松香甘油酯。

### 1 试剂

特级松香(酸值 168.35, 软化点 79°C, 加纳色级 6, 灰份 0.0289%)由云南景谷松香厂提供。甘油(分析纯, 中国振兴化工厂), 纳米催化剂(自制)。

吴春华 女, 30 岁, 博士生, 现从事松香松节油深加工的研究。\*联系人

云南省教育厅科学院研究基金资助项目(0112474)

2002-11-11 收稿, 2003-04-01 修回

## 2 实验操作

在装有温度计、电动搅拌器、氮气接管和油水分离器(上接冷凝管)的四口圆底烧瓶中,加入一定量的特级松香,先抽真空,然后通入高纯氮气。加热使松香熔融,在 180°C 时,加入甘油,随后加入催化剂、抗氧剂和脱色剂。然后把此混合物在一定的温度下进行酯化反应,观察油水分离器中的出水量,判断酯化程度。待出水量达到理论量时,开启真空泵,抽出低沸点成分。然后关闭电热套与搅拌器,继续通入氮气至产物温度降至 160°C 时出料。

## 3 酯化产品的分析方法

浅色松香酯化产品酸值和软化点的测定方法参考 GB8146-87《松香试验方法》和 GB10287-88 中的松香甘油酯酸值的测定。色泽按加纳比色法测定。浅色松香酯化产品得率的计算公式如下:

$$\text{得率}/\% = (\text{树脂产品质量}/\text{投料总质量}) \times 100\%$$

其中:

$$\text{投料总质量} = \text{松香质量} + \text{多元醇质量}$$

## 4 结果与讨论

### 4.1 催化剂种类的选择

松香树脂酸的羧基所处的位置比较特别,空间位阻很大,反应活化能较高,酯化条件苛刻。除了需要高温、长时间外,还须借助于高活性催化剂才能使反应顺利进行。国内外有许多文献<sup>[2-4]</sup>报道了有关酯化反应的研究,笔者选择了质子酸催化剂、固体酸催化剂以及纳米催化剂对比进行试验,以确定较适合制备浅色松香甘油酯的催化剂,实验采用特级松香(加纳色号为 6),在高纯氮气保护下进行反应,其实验的结果如表 1 所示

表 1 不同催化剂催化效能的比较  
Tab.1 The comparison between the different catalysts

催化剂	用量/%	温度/°C	时间/h	色泽/加纳色级	酸值/(mgKOH/g)	软化点/°C	得率/%
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.05	270	5	8	7.85	90.0	94.1
ZnO	0.25	275	8	9	8.56	88.9	92.5
对甲苯磺酸	0.3	270	6	8	9.15	82.4	91.6
纳米氧化锌	0.2	245	5	7	7.49	86.1	93.0

由表 1 可知,用纳米催化剂催化松香酯化时,生成产物的色泽浅于用酸性催化剂催化所得的产品。用磷酸催化时,虽然用量少,但产物在苯溶液中,有黑色碳粒粉末存在影响树脂的质量,原因可能是磷酸在高温下具有很强的氧化性,从而造成反应物有炭化现象。使用纳米催化剂酯化时,不仅降低了反应温度,缩短了反应时间,而且酯化产品色泽浅,均匀透明,优于目前工业上经常使用的固体酸催化剂氧化锌。

### 4.2 催化剂用量对反应结果的影响

下面以纳米催化剂作为实验的催化剂,讨论催化剂用量对产物的影响,特级松香和甘油在氮气保护下,在 245±5°C 温度下反应 5h,所得结果如表 2。

表 2 催化剂用量对酯化产物的影响  
Tab.2 The effect of dosage of the catalyst on the product

催化剂用量/%	0.1	0.15	0.2	0.3	0.35
产物酸值/(mgKOH/g)	8.76	8.37	7.01	5.63	4.13
软化点/°C	79	80.5	85.5	83.5	82.5
颜色/加纳色级	8	7 <sup>+</sup>	7	8	8 <sup>+</sup>

从表 2 可以看出, 催化剂用量在 0.2% 为佳, 其结果是: 用量过少, 产物酸值较高, 软化点较低; 用量过多, 酸值降低幅度不大, 软化点降低, 树脂产品浑浊, 颜色加深, 从而影响产品的质量。

#### 4.3 反应温度的影响

松香酯化反应时需要吸收热量, 因此反应必须在一定的温度下进行, 温度越高, 酯化反应越易进行, 但松香的热氧化反应也越剧烈, 松香的脱羧反应也越严重, 最终影响树脂产品的质量。所以选择合适的反应温度对松香的酯化反应很重要。实验采用特级松香和甘油在氮气保护下, 催化剂用量为 0.2% (占松香重量), 在不同温度下反应 5h, 实验结果如下如表 3。

表 3 反应温度对酯化产物的影响  
Tab.3 The effect of temperature on the product

反应温度/°C	225	235	245	255	265
产物酸值/(mgKOH/g)	20.66	11.38	8.91	6.34	4.13
软化点/°C	79.4	82	85.5	86.8	86.3
颜色/加纳色级	6 <sup>+</sup>	6 <sup>+</sup>	7	7 <sup>+</sup>	8 <sup>+</sup>

从表 3 可以看出, 产物的酸值随着反应温度的升高而降低, 反应温度为 245°C 时产物酸值已经达到了 10 以下, 达到了国家标准。软化点随着温度的升高而升高, 颜色随着温度的升高而加深。因此, 反应温度选择 245°C 较好。

#### 4.4 抗氧化剂种类的选择

松香对氧和热十分敏感, 在高温下, 松香会急速吸收氧, 颜色显著变深。有人认为<sup>[5]</sup>松香树脂酸分子中的共轭双键是松香易氧化的根本原因, 因此在松香中添加抗氧化剂后, 其氧化性显著增强, 这方面已有大量文章报道。本文以复配型抗氧化剂进行了研究, 用受阻酚类及受阻酚类与亚磷酸酯类复配而成的抗氧化剂, 本身为无色, 不会污染松香产品, 而且适合于高温操作, 具有很好的热稳定性<sup>[6]</sup>。

采用特级松香, 在高纯氮气保护下, 加入 0.3% 的抗氧化剂, 反应 3h, 然后测试被加热处理后松香的色泽, 所得结果如表 4。

表 4 不同抗氧化剂对松香热处理结果的影响  
Tab.4 The effect of different antioxidant on the result of treated rosin by heat

抗氧化剂名称	类型	起始松香色泽/加纳色级	热处理后松香色泽/加纳色级
CHEMNOX-76	受阻酚类	6	8
CHEMNOX-10	受阻酚类	6	8
抗氧化剂-BHT	受阻酚类	6	8 <sup>+</sup>
KYJ-1	复配型	6	7
KYJ-2	复配型	6	7 <sup>+</sup>
空白试验		6	9 <sup>+</sup>

从表 4 可知, 使用复配型抗氧化效果最好, 而抗氧剂-BHT 的效果最差,但总体而言, 使用了抗氧剂后所得到的松香的色泽总比不使用的颜色浅。因此本实验选用复配型 KYJ-1 抗氧剂。

#### 4.5 抗氧剂用量的影响

在酯化反应过程中, 如果抗氧剂的加入量太少, 就起不到保护松香和脱色剂协同作用, 降低产品色泽的目的。而加入量太多, 不但造成浪费, 而且可能会引起副反应, 造成产品浑浊, 影响树脂产品的质量。实验中, 在氮气保护下, 固定催化剂的量, 反应时间, 反应温度, 实验结果如表 5。

表 5 不同量抗氧剂对松香酯产品质量的影响  
Tab.5 The effect of different dosage of antioxidant on rosin ester

加入量/%	色泽/加纳色级	软化点/ $^{\circ}\text{C}$	酸值/(mgKOH/g)	苯中溶解状况
0.10	9	84	11.4	清
0.20	8	84.5	9.52	清
0.30	7	85	9.30	清
0.40	7	85.5	8.98	清
0.50	7	86	8.76	略有浑浊
0.60	8	86.3	8.67	混
0.80	8	87.7	8.65	混

从表 5 可以看出, 抗氧剂 KYJ-1 的使用量在 0.2%~0.5% 间最合适。当加入量小于 0.2% 时, 酯类产品颜色较深; 当加入量大于 0.5% 时, 酯类产品在苯中溶解度不佳, 呈浑浊状, 从而影响产品的色泽。而且随着 KYJ-1 加入量的增加, 酯产品的酸值呈下降趋势, 软化点呈上升趋势。原因可能是抗氧剂中含有的亚磷酸酯类助抗氧剂本身是一种性能良好的酯化催化剂。

#### 4.6 脱色剂的选择

脱色剂在生产浅色松香酯的工艺中, 与抗氧剂起协同作用, 对最终产品的色泽起重要作用, 下面为不同种类的脱色剂在相同的实验条件下对反应结果的影响。甘油用量为松香的 13%, 催化剂用量为 0.2%, 抗氧剂 KYJ-1 量为 0.4%, 脱色剂用量为 0.4% 在氮气保护下, 在  $245\pm 5^{\circ}\text{C}$  温度下, 反应 5h 后, 其结果如下表 6。

表 6 不同脱色剂对松香酯化产品的影响  
Tab.6 The effect of different color reducing agent on the rosin ester

脱色剂名称	色泽/加纳色级	酸值/(mgKOH/g)	软化点/ $^{\circ}\text{C}$	苯中溶解状况
硫磺	9 <sup>+</sup>	9.71	87.1	略有混浊
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	8	9.65	86.8	略有混浊
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	8	8.79	86.9	略有混浊
KI	9	7.98	85.7	清
三聚甲醛	7	8.36	88.5	清
空白试验	9	8.96	86.2	清

从表 6 中可以看出, 脱色剂三聚甲醛效果较好, 硫磺、碘化钾、不适用于酯化过程中的脱色。 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  脱色效果一般。因此, 在实验中采用三聚甲醛作为脱色剂。

#### 4.7 脱色剂用量的影响

下面考察脱色剂用量对松香酯化产物的影响, 实验条件同上, 只是脱色剂的用量改变, 实

验结果如表 7。

表 7 不同量脱色剂对松香酯产品质量的影响  
Tab.7 The effect of different dosage of color reducing agent on rosin ester

加入量/%	色泽/加纳色级	软化点/ $^{\circ}\text{C}$	酸值/(mgKOH/g)	苯中溶解状况
0.20	8	84.5	9.52	清
0.30	7 <sup>+</sup>	85	9.30	清
0.40	7	85.5	8.98	清
0.50	7 <sup>-</sup>	86	8.76	清
0.60	6 <sup>+</sup>	86.3	8.67	清
0.80	6	86.7	8.65	清
0.90	7	86.8	8.63	略有浑浊

从表 7 可以看出, 脱色剂用量在 0.5%~0.8% 间效果较好, 此时可得到加纳色号在 6~7 间的松香酯化产品, 用量小于 0.5% 时, 树脂产品色泽相对较深; 当用量超过 0.8% 时, 树脂颜色反而略有加深, 而软化点是随着脱色剂用量的增加反而上升; 但当用量超过 0.8% 时, 软化点上升趋势平缓。酸值是随着脱色剂用量的增加而下降。总之, 选择三聚甲醛作为脱色剂用量在 0.5%~0.8% 效果较好。

## 5 结论

确定了浅色松香甘油酯的生产工艺: 在高纯氮气保护下, 反应温度  $245^{\circ}\text{C}$ , 选用纳米催化剂, 催化剂用量为: 0.2%, 加入一种复合抗氧剂, 其量为: 0.3%~0.4%。脱色剂为三聚甲醛, 其量为: 0.6%~0.8% (均以松香重量为基础)。制得的松香甘油酯的主要性能指标如下: 软化点  $86.7^{\circ}\text{C}$ , 酸值为 8.65, 色泽为加纳色级 6~7。

## 参考文献

- [1] 程 芝. 天然树脂生产工艺学. 第二版, 北京: 中国林业出版社, 1996: 271~277.
- [2] 郝 强, 哈成勇. 林产化学与工业, 2000, 20(1): 80~86.
- [3] R W Schluez, P S Douglas. USP: 5 504 152, 1996.
- [4] R P F Scharrer, R W Schluez, R H Kramass. USP: 4 447 354, 1984.
- [5] 吴宗华, 陈少平. 林产化学与工业, 2000, 20(3): 80~82.
- [6] 山西省化工研究所. 塑料橡胶助剂. 北京: 化学工业出版社, 1983.