

松香中枞酸型树脂酸热作用 变化规律的研究

陈玉湘^{1,2}, 赵振东¹, 古 研¹, 郭长泰¹, 李冬梅¹, 毕良武¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏 南京 210042; 2. 株洲松本林化有限公司, 湖南 株洲 412001)

摘要:研究了松香中枞酸型树脂酸在惰性气体保护下, 于 180~270℃ 进行高温热处理 1~4 h 时的变化规律。结果表明, 热作用时间低于 3 h、温度低于 240℃ 时, 以长叶松酸、枞酸、新枞酸的相互热异构反应为主, 长叶松酸、新枞酸向枞酸异构的速度和比例依松香种类不同略有差异。温度在 240℃~260℃ 时, 在热异构反应的同时伴有较多的脱氢反应, 其脱氢速度顺序为思茅松松香 > 云南松松香 > 湿地松松香 > 马尾松松香。温度大于 260℃ 时, 去氢枞酸生成速度进一步加快, 但同时树脂酸的脱羧等裂解反应也明显加快, 使树脂酸总含量迅速下降。据此, 在 240~260℃ 下对松香进行高温热处理一定时间, 可获得比原料松香颜色更浅的松香。

关键词: 松香; 热处理; 枞酸型树脂酸

中图分类号: TQ351.27; TQ645.93

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)02-0046-04

Study on thermal reactions of abietic-type acids in rosin

CHEN Yu-xiang^{1,2}, ZHAO Zhen-dong¹, GU Yan¹, GUO Chang-tai¹, LI Dong-mei¹, BI Liang-wu¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Product, CAF; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China; 2. Zhuzhou Sonbon Forest Products Chemical Co., Ltd., Zhuzhou 412001, China)

Abstract: The thermal reaction relationship of abietic-type acids in rosin is studied in detail through the treatment at 180~270℃ for 1~4 h in inert gases. As a result, the main reaction is the isomerization among palstic, abietic and neoabietic acids below 240℃ for less than 3 h, in which the rates are slightly different from rosin types. When treated at 240~260℃, the isomerization is accompanied with more dehydrogenation whose rate sequences are as such Simao pine rosin > Yunnan pine rosin > slash pine rosin > masson pine rosin. The dehydrogenation as well as decarboxylation goes faster over 260℃, therefore the total resin acid decreases quickly. According to the results, the lighter-colored rosin may be given out while a common rosin is treated in a temperature range of 240~260℃.

Key words: rosin; thermal treatment; abietic-type acid

我国是松香生产大国, 松香经过化学改性可得到一系列深加工产品, 广泛应用于各个领域。松香的主要成分^[1]是树脂酸, 可分为枞酸型和海松酸型 2 大类。对松香实施改性往往需要较高的温度^[2-5], 在高温下处理一段时间, 组成及质量指标都会发生变化^[6-7]。松香中具有共轭双键的枞酸型树脂酸遇热或受到无机酸、有机酸的影响易起同分异构作用, 其速度和比例决定于温度和酸碱度或有无质子的存在^[8]。但松香在热作用下其中枞酸型树脂酸各组分的变化规律的系统研究还未见报道。笔者针对我国主产的 4 种脂松香, 考察了热作用对枞酸型树脂酸 GC 含量变化的影响, 研究了松香中枞酸

型树脂酸在热作用下的变化规律。

1 实验部分

1.1 主要实验原料及仪器

湿地松松香产自湖南茶陵, 马尾松松香产自广西梧州, 思茅松松香产自云南景谷, 云南松松香产自云南丽江; 所用试剂均为 AR 级。Agilent GC-MS 联用仪; 上海分析仪器厂 GC1102 型气相色谱仪。

1.2 实验方法

称取 50 g 原料松香置于装有温度计、冷凝管(外接三通和真空泵)、N₂ 通气管的 250 mL 四口烧瓶中, 关闭进气阀, 开真空泵抽真空至压力为 5~6 kPa, 关

收稿日期: 2008-10-08

基金项目: 国家“十一五”科技支撑项目(2006BAD18B0504); 国家自然科学基金(30571466)资助项目

作者简介: 陈玉湘(1970-), 男, 博士生, 高级工程师(研究员级), 从事萜烯化学利用研究; 赵振东(1960-), 男, 白族, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事萜类天然产物利用化学等方面的研究工作, 通讯联系人, zdzhao@public.pitt.js.cn。

闭真空阀,开进气阀通氮气破坏真空,重复上述操作3次。最后1次关闭真空阀,通氮气至反应系统内部的压力略大于系统外,然后打开真空阀,关真空泵。调节氮气进气量,通冷凝水,使用电加热套加热,使体系温度升至设定温度,并在设定的温度下保温至规定时间,反应结束后冷却至180℃以下趁热倒出热处理松香。

取50 mg热处理松香样品用0.5 mL甲醇溶解,加入酚酞指示剂,滴加6% (质量分数)的四甲基氢氧化铵甲醇溶液至无色变为淡红色30 s不退色,再进行GC-MS和GC分析。

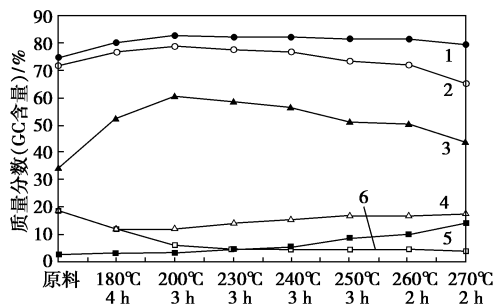
2 结果和讨论

2.1 高温处理对松香中枞酸型树脂酸质量分数(GC含量)变化的影响

在不同温度下不同热作用时间得到松香产物,用GC-MS确定枞酸型树脂酸各组分,用GC测定各组分质量分数,结果表明:高温处理松香,枞酸型树脂酸组成发生了明显的变化。在高温处理时,处理时间相同的情况下,随着热处理温度的升高,松香中长叶松酸、新枞酸的含量呈下降趋势,枞酸的含量先迅速上升而后呈下降趋势,去氢枞酸的含量一直呈上升趋势,且温度越高上升速度越快。湿地松松香、马尾松松香枞酸含量的最大值出现条件为:200℃下作用3 h;思茅松松香枞酸含量最大值出现条件为230℃下作用2 h,云南松松香枞酸含量最大值出现条件为230℃下作用1 h。这说明长叶松酸、新枞酸向枞酸的转化的热异构速度和比例随着松香种类的不同略有差异。

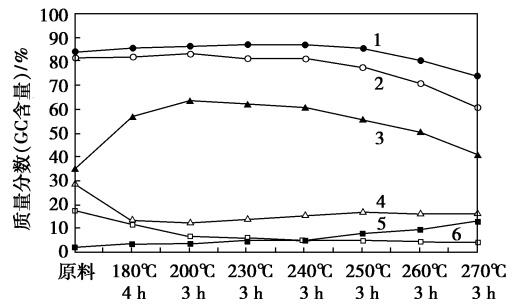
2.2 高温处理过程中松香中枞酸型树脂酸变化规律分析探讨

对枞酸型树脂酸、去氢枞酸的GC含量与热处理温度的变化关系做图,见图1、图2、图3和图4。



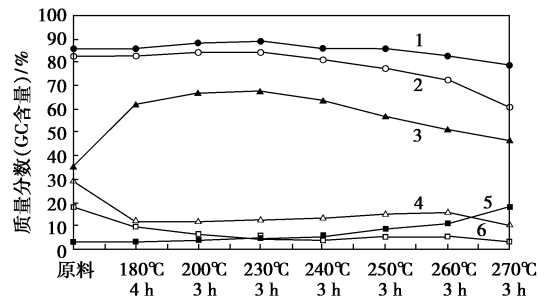
1—去氢枞酸+枞酸型树脂酸;2—枞酸型树脂酸;3—枞酸;
4—长叶松酸;5—去氢枞酸;6—新枞酸

图1 湿地松松香中枞酸型树脂酸含量随热处理温度变化关系



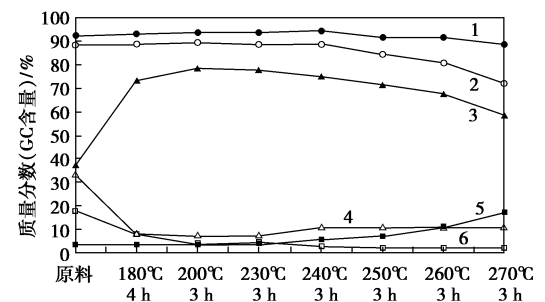
1—去氢枞酸+枞酸型树脂酸;2—枞酸型树脂酸;3—枞酸;
4—长叶松酸;5—去氢枞酸;6—新枞酸

图2 马尾松松香中枞酸型树脂酸含量随热处理温度变化关系



1—去氢枞酸+枞酸型树脂酸;2—枞酸型树脂酸;3—枞酸;
4—长叶松酸;5—去氢枞酸;6—新枞酸

图3 思茅松松香中枞酸型树脂酸含量随热处理温度变化关系



1—去氢枞酸+枞酸型树脂酸;2—枞酸型树脂酸;3—枞酸;
4—长叶松酸;5—去氢枞酸;6—新枞酸

图4 云南松松香中枞酸型树脂酸含量随热处理温度变化关系

2.2.1 松香中枞酸型树脂酸异构变化规律分析

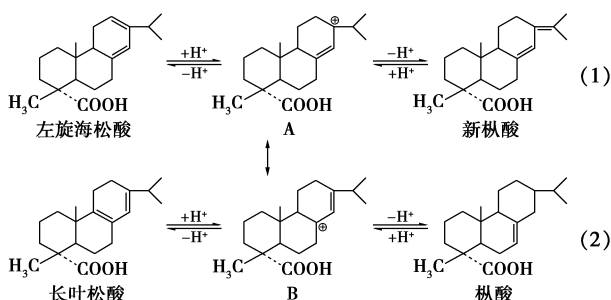
由图1到图4可看出,松香高温处理时,200℃以前其枞酸含量迅速上升,长叶松酸、新枞酸迅速下降,而长叶松酸、枞酸、新枞酸3种枞酸型树脂酸总含量200℃以前比较稳定,变化很小,枞酸型树脂酸的脱氢产物去氢枞酸含量变化也很小。这反映了长叶松酸、新枞酸与枞酸之间存在异构现象,而且200℃以前长叶松酸、新枞酸向枞酸的异构占优势,

这与文献[1]一致。

湿地松松香、马尾松松香、云南松松香中的枞酸含量 180℃ 以前迅速上升,180~200℃ 时继续上升,200℃ 以后转为下降趋势,故 200℃ 下热作用 3 h 左右其达到异构平衡。思茅松松香中的枞酸含量 230℃ 以前呈上升趋势,230℃ 以后转为下降趋势。

松香中的长叶松酸含量 180℃ 以前下降很快,180℃ 以后基本不再下降,这说明在 180℃ 以下加热时长叶松酸迅速异构转化成为枞酸,在 180℃ 下作用 4 h 基本已经达到平衡。湿地松松香、马尾松松香、云南松松香中的新枞酸含量 200℃ 以前下降很快,200℃ 以后下降很缓慢,这说明在 200℃ 以下加热新枞酸迅速异构转化成为枞酸,200℃ 下作用 3 h 基本已达平衡。而思茅松松香中新枞酸含量在 230℃ 以下下降很快,230℃ 以上下降缓慢。从长叶松酸的热平衡温度低于新枞酸可以看出,高温处理时松香中长叶松酸比新枞酸更易于异构。

高温处理过程中松香中枞酸型树脂酸异构平衡化学式如下^[1]:

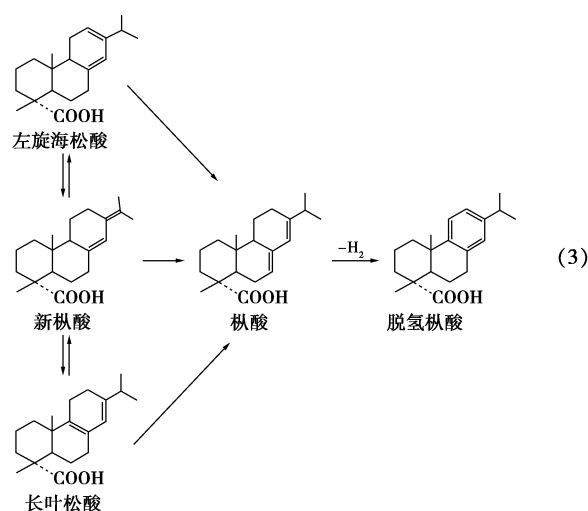


2.2.2 松香中枞酸型树脂酸脱氢变化规律分析

由图 1 到图 4 还可看出,松香高温处理时在 3 h 内,其中长叶松酸、枞酸、新枞酸 3 种枞酸型树脂酸总含量 200℃ 以前比较稳定,200~240℃ 下降较小,240℃ 以后有加速下降趋势,260℃ 以后进一步加速下降。去氢枞酸含量 200℃ 以前比较稳定,200~240℃ 上升较慢,240~260℃ 以后呈加速上升趋势,260℃ 以后进一步加快。湿地松松香、思茅松松香、云南松松香中去氢枞酸与枞酸型树脂酸含量之和 260℃ 以前变化较小,260℃ 以后呈明显下降趋势,马尾松松香中其含量 250℃ 以前变化较小,250℃ 以后呈明显下降趋势。这表明热作用时间为 3 h、温度低于 240℃ 的条件下,松香中枞酸型树脂酸的热作用化学反应主要以长叶松酸、枞酸、新枞酸的相互热异构反应为主,只有很少量的脱氢反应发生。240℃ 以后枞酸型树脂酸有明显脱氢反应发生,结合去氢枞酸与枞酸型树脂酸含量之和的热处理变化曲线可

知:240~260℃ 枞酸型树脂酸以热异构反应、脱氢反应为主,只有少量的脱羧等裂解反应发生。脱氢反应(240~260℃ 去氢枞酸增加值占 240℃ 时枞酸型树脂酸总含量的百分数)分别为:湿地松松香 5.44%,马尾松松香 4.73%,思茅松松香 7.2%,云南松松香 5.92%。260℃ 以后去氢枞酸生成速度进一步加快,而树脂酸总含量迅速下降,说明松香树脂酸在发生热异构反应、脱氢反应的同时,还有明显的脱羧等裂解反应发生。

高温处理过程中松香中枞酸型树脂酸脱氢反应式如下^[1]:



2.3 高温处理过程中松香中枞酸型树脂酸变化规律的应用

由于枞酸型树脂酸含有一对共轭双键,化学性质较为活泼,很容易氧化成深色的氧化产物,从而导致松香的颜色加深,降低松香等级,并影响松香的进一步工业应用,因此目前工业上主要是通过对松香进行催化加氢、催化歧化、催化聚合等方法^[9-14]消除松香分子中的共轭双键或者转化为更稳定的苯环,从而提高松香稳定性。这些方法需要较为苛刻的反应条件和较高的成本。根据 2.2.2 可知,240~260℃ 枞酸型树脂酸以热异构反应、脱氢反应为主,只有少量的脱羧等裂解反应发生。因此在 240~260℃ 下对上述 4 种松香高温处理一定时间,可获得比原料松香颜色更浅、稳定性更高的合格松香,该方法具有操作简单、成本低等优点,已申报发明专利^[15]。

3 结语

(1)在氮气保护下,温度低于 240℃,热作用时间低于 3 h 时,松香中枞酸型树脂酸的热作用化学反应主要以长叶松酸、枞酸、新枞酸的相互热异构反

应为主。4种脂松香中的长叶松酸 180℃下热作用 4 h 已经基本达到热异构平衡。湿地松松香、马尾松松香、云南松松香中的枞酸、新枞酸各自的热异构平衡出现在 200℃下热作用 3 h 左右。思茅松松香中的枞酸、新枞酸各自的热异构平衡出现在 230℃下热作用 2 h 左右。高温处理时,松香中长叶松酸比新枞酸更易于异构。

(2)温度为 240~260℃时松香中枞酸型树脂酸以热异构反应、脱氢反应为主。这期间 4 种松香中枞酸型树脂酸脱氢速率大小为思茅松松香 > 云南松松香 > 湿地松松香 > 马尾松松香。

(3)在氮气保护、热作用时间为 3 h,温度高于 260℃条件下,去氢枞酸生成速度进一步加快,枞酸型树脂酸的脱羧等裂解反应也明显加快,树脂酸总含量迅速下降。

(4)在 240~260℃下对我国主产的 4 种松香高温处理一定时间,可获得比原料色泽更浅的松香。

参考文献

- [1] 任天瑞,李永红.松香化学及其应用[M].北京:化学工业出版社,2006:15-30.
- [2] 陈小鹏.以骨架镍为催化剂制备氢化松香的研究[J].林产化工通讯,2001,35(6):7-10.
- [3] Wu Zonghua, Tanaka Hiroo. Quantitative esterification of rosin by reaction of sodium rosinate with alkyl halides[J]. Forest Prod Chem Ind, 1997, 17(3):47-51.
- [4] 王文龙,王延,周永红,等.松香加压酯化反应的研究[J].林产化学与工业,1994,14:36-39.
- [5] 郝强,哈成勇.稀土金属氧化物催化松香酯化反应的研究[J].林产化学与工业,2000,20(3):17-21.
- [6] 赵世民.松香的精制和提纯[J].广西化工,2001,30(4):24-27.
- [7] 陈玉湘,赵振东,古研,等.高温作用对松香酸值变化影响的研究[J].现代化工,2008,28(增刊2):369-372.
- [8] 程芝.天然树脂工艺学[M].北京:中国林业出版社,1996:82,83,95.
- [9] 罗术兵,陈玉湘.松香加氢反应影响因素探讨[J].湖南林业科技,2003,30(2):61-62.
- [10] 谢晖,陈键强,周永红,等.基于纳米镍催化的松香加氢研究:树脂酯组成的研究[J].化学研究与应用,2006,18(6):708-711.
- [11] 宋湛谦,梁志勤.中国脂松香歧化反应机理的研究[J].林产化学与工业,1997,17(3):13-17.
- [12] 王琳琳,孙文静,陈小鹏,等.Pd/C上松脂催化歧化反应的研究[J].高校化学工程学报,2007,21(5):784-789.
- [13] 李艳琳,韦藤幼,刘雄民.聚合松香生产工艺改进研究[J].化工科技,1999,7(4):52-55.
- [14] 蒋家俊,叶恺荣,冯克.松香树脂酸的氯化氢-氯化锌的催化异构-二聚[J].林产化学与工业,1989,9(2):13-17.
- [15] 中国林业科学研究院林产化学化工研究所.无浅色剂添加的松香浅色化制备浅色松香的方法:中国,200810156262.1[P]. 2008-10-08.■

霍尼韦尔过程控制部获得 Frost & Sullivan 颁发的“年度卓越环保贡献奖”

Frost & Sullivan 基于对过程自动化行业最新分析,授予霍尼韦尔过程控制部 2008 年度北美卓越环保贡献奖。霍尼韦尔通过其自动化解决方案帮助过程制造商提升能源使用效率、降低排放,确保符合环境法规要求,同时提升商业运营表现。

Frost & Sullivan 研究分析员 Arunkumar J 指出:“霍尼韦尔解决方案组合,包括 Experion[®] 过程知识系统、制造执行系统(MES)、Profit Suite[™] 先进过程控制的解决方案以及 UniSim[®] 仿真生命周期管理解决方案,为提升能源效率及实现可持续发展提供了无可比拟的附加价值。霍尼韦尔‘客户优先’的方针极大地帮助用户开发并集成能源效率解决方案”。

针对旧有系统,很多用户难于进行检修与维护,霍尼韦尔旗舰产品 Experion 提供了独特功能,帮助用户在综合利用、保护旧有系统投资的同时受益于先进的全生命周期解决方案。

霍尼韦尔持续地通过优化设计、开发操作员仿真系统、工厂优化系统等帮助企业用户提升运营表现。霍尼韦尔的 UniSim 解决方案帮助用户通过动态设计模块、操作员培训、性能监测、故障排查、产品管理以及资产管理等工具对流程进行创新。

UniSim 同时注重解决在流程行业中成熟市场与新兴市场都存在的技术人员短缺问题。对于人力资源匮乏的企业而言,有效的员工培训以及合理的人员配置至关重要。UniSim 培训工具为操作员提供所需的操作培训,从而提高运营效率并有效降低停机时间。

霍尼韦尔解决方案在应对原油价格飙升以及原油资源

紧缺的挑战方面成绩显著,有效帮助精炼厂保持效益并降低温室气体排放。精炼厂商正逐渐应用复杂技术并秉承“绿色化工”理念,通过技术改造以实现可持续发展。

通过将 UOP 在过程知识领域方面的专长整合至 UniSim 过程建模以及仿真技术系列之中,霍尼韦尔现在可以帮助精炼厂以及石化厂商创建真实仿真环境,在实际开工之前对生产流程进行设计、测试。它同时能够通过操作员培训降低误操作并减少潜在事故,创建一个更安全、更高效的运营环境并有效降低停机时间。

Arunkumar 指出:“霍尼韦尔 Profit Suite 应用程序提供多变量预估控制与优化解决方案,帮助众多流程行业用户实现更加有效的运营。持续高效地运营工厂,防止其违反诸如环境法规等,以确保帮助提升生产率并降低能源消耗”。

无线技术应用是另一项提高能源效率、降低成本的解决方案。霍尼韦尔 OneWireless[™] 无线解决方案在可扩展性、安全性、以及降低能源消耗等诸多层面保持领先。霍尼韦尔在无线传感器以及变送器市场的领先地位,同样证实了该解决方案的市场认可度以及普遍适用性。

霍尼韦尔在为用户提供实现“可持续发展”解决方案的同时,在内部同样遵从“绿色准则”。霍尼韦尔制定了 5 年目标,通过在认证以及制造“最佳实践”方面投入大量资金,来确保其设备降低 30% 的温室气体排放并提升能源效率 24%。

Arunkumar 指出:“霍尼韦尔每年在提升能源效率并降低温室气体排放解决方案的研发上投资巨大。提供全套的过程自动化解决方案、全生命周期服务,以及评定并维护用户的过程控制系统,这些都帮助霍尼韦尔实现了显著业务增长”。(王法)