

松香和松香酯乳液制备的研究进展

廖世珍 曹德榕

(中国科学院广州化学研究所, 广东 广州 510650)

摘要:国内制备松香和松香酯乳液主要采用常温常压转相法,其关键是乳化剂的选用。国内主要采用聚氧乙烯醚类表面活性剂制备松香乳液,国外则普遍采用阳离子高分子分散剂来制备阳离子松香乳液。国内有关松香酯乳液制备的研究较少,其需求主要依靠进口,国外大部分公司采用非离子型改性的阴离子型乳化剂。

关键词:松香;松香酯;乳液;乳化剂

中图分类号:TQ351.471

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0059-03

Advances in preparation of rosin and rosin ester emulsion

LIAO Shi-zhen, CAO De-rong

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Rosin and rosin ester emulsion is widely used in the pressure sensitive adhesive industry. Rosin emulsion is prepared at the room temperature and normal pressure, and choosing proper emulsifier is the key factor. In China, polyoxyethylene ether is widely used as the emulsifier of rosin emulsion, but cation polymer dispersant is mostly used abroad. The little studies on the rosin emulsion were made in China, and most companies used modified anion emulsifier abroad.

Key words: rosin; rosin ester; emulsion; emulsifier

松香是一种丰富的可再生资源,是化学工业的基本原料,我国松香产量已成为世界第一,但其再加工率仅为 7%,多数作为原料出口,因此对松香进行深加工,提高其附加值将具有十分重要的意义。松香和松香酯乳液是松香深加工的一个重要领域。中国林业科学研究院的王振洪^[1]曾经介绍过松香和松香酯在制备水乳液方面的研究及应用情况,但对乳液制备的关键——乳化剂的选择提及较少。

1 松香和松香酯乳液的应用

松香乳液作为纸张施胶剂已有悠久的历史,它使纸张具有平滑、坚韧和不透气的特征,在众多纸张施胶剂中,松香乳液仍占主导地位,其质量分数约占 80%。松香溶解在有机溶剂中具有快干、成膜、光泽好、透明,并具有一定的硬度、耐磨等特点。因此松香在涂料、油墨、粘合剂中都有广泛的用途。天津轻工业学院的刘文芳等^[2]研究发现,在聚丙烯酸酯乳液中,加入松香乳液,不仅使胶的剥离强度上升,而且加入后体系的外观、稳定性、涂膜透明性基本上不受影响,效果明显优于萜烯树脂与石油树脂。松香乳液还能改善胶剂对双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜的润湿性,从而提高体系的粘结强度。太原工业

大学的林芸等^[3]用松香乳液与天然胶乳混合,找出了合适的配比范围,为水乳型橡胶压敏胶的生产奠定了基础。

由于松香本身酸价高,稳定性差,一般不直接使用。经过酯化的松香不仅改进了松香的稳定性,而且也改变了松香的软化点及其脆性,具有酸价低,粘结力强,塑性好,在一般溶剂中溶解性好,能与许多聚合物相混等优点。松香的多元醇酯与具有相同软化点的石油树脂比较,其优点是:松香酯的分子质量分布窄,且具有极性基。它与具有相同极性的乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)呈良好的相容性,不论醋酸乙烯含量是多少,与 EVA 配合的胶膜,其抗张力、伸长度、弯曲度及耐寒性等都很好。当使用松香酯类时,一般是用有机溶剂溶解后添加到主剂中,毒性很大。随着人们环保意识的增强,逐步少用或不用有机溶剂成为国际主流,水性粘合剂、水性涂料、水性油墨发展迅速,水乳型压敏胶由于无污染、安全、节能,近年来发展很快。人们研究发现,在聚丙烯酸酯压敏胶中添加少量松香酯乳液,能显著提高压敏胶的初粘力和剥离粘接强度,改善乳液压敏胶对聚乙烯、聚丙烯及油性材料的粘结力。

收稿日期:2004-03-02;修回日期:2004-05-11

作者简介:廖世珍(1978-),女,硕士生;曹德榕(1961-),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事天然产物的化学改性及精细化工以及有机光化学研究,通讯联系人,020-85231666,caodr@gic.ac.cn。

2 乳液的制备

乳液的制备一般有 3 种方法:高温高压法、溶剂法和常温常压转相法。美国孟山都(Monsanto)公司^[4]采用高温高压法制备乳液,将熔融松香、乳化剂(烷基苯磺酸钠)、水三者送入混合器中,180℃时进入 18.5~25.4 MPa 均化器中制成乳液,迅速冷却即得分散松香乳液。日本荒川林产化学工业株式会社^[5]采用溶剂法将松香溶于溶剂(如苯)中,再将乳化剂水溶液加入溶剂松香溶液中。将混合液加热到 40℃,经过 29.4 MPa 乳化器乳化,40℃下减压蒸去溶剂即得分散松香乳液。常温常压转相法是指在常压下将乳化剂的水溶液加入到已溶化的松香中,在剧烈搅拌条件下加水转相制得松香乳液。

高温高压法对乳化剂的选择性不高,但设备复杂;溶剂法不能完全除去有机溶剂,且设备复杂;常温常压转相法对设备要求不太严格,但对乳化剂的选择性高,对操作条件的控制要求也高。国内厂家大多采用常温常压转相法,因此高效乳化剂的研制成为研究的热点。

3 松香乳液乳化剂的选用

国内生产松香乳液的厂家众多,使用的乳化剂也不尽相同,但主要还是聚氧乙烯醚类表面活性剂。

中国科学院成都有机化学研究所^[6]申请了一种制备高分散松香胶用乳化剂的专利,该乳化剂是由烷基聚氧乙烯醚与烷基苯基聚氧乙烯醚按一定比例熔化后加 P₂O₅ 酯化,再经中和而成。该乳化剂的有效成分,除含有烷基聚氧乙烯醚磷酸酯盐外,还含有烷基苯基聚氧乙烯醚磷酸酯盐。它对强化松香和天然松香均有良好的乳化、分散性能。他们还研制了另外一种松香用双组分乳化剂,该乳化剂由烷基聚氧乙烯醚的硫酸铵盐和烷基苯基聚氧乙烯醚的硫酸铵盐(质量分数 15%~95%)、甲醇不溶物(质量分数 0.5%~5%)和水组成,其由烷基聚氧乙烯醚和烷基苯基聚氧乙烯醚的混合物与 NH₂SO₃H 反应制得^[7]。这 2 种乳化剂都是非离子型表面活性剂衍生的阴离子型及它们的复配物。

国内有些厂家采用非离子型脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO,平平加)作原料进行阴离子化,制得乳化剂来制造分散松香胶,出现分散胶性能不够稳定的现象,在很大程度上影响了其应用。由烷基酚聚氧乙烯醚出发制取的阴离子型乳化剂的性能十分稳定,优于脂肪醇聚氧乙烯醚,但烷基酚聚氧乙烯醚本身也有

缺点,如生物降解作用不如 AEO、起泡性大等。

中国林业科学研究院林产化学工业研究所^[8]研制了通式为 R(CH₂CH₂O)_nCOCH₂CH(SO₃Na)COONa 的磺基琥珀酸单酯二钠盐,其中 R 为歧化松香酸、脂松香酸、氢化松香酸、歧化松香胺、脂松香胺、歧化松香酰胺、脂松香酰胺、脂松香-丙烯酸加合物。该方法包括乙氧基化反应、酯化反应、加成反应 3 个步骤。该系列化合物是一种多效能阴离子表面活性剂,可作为乳化剂乳化松香。这种乳化剂的优点在于它的亲油基和松香结构相似,有很好的相容性。

以上几种乳化剂代表国内所使用的主要几种乳化剂。阴离子型制得的松香乳液为阴离子分散松香胶。在酸性造纸中(纸料的 pH 值为 4.7~6.0),由于纸张中存在一定量残余酸性物,在空气及水分的影响下,会促进纤维的降解,加速纸的老化,导致机械强度下降,因此,为提高纸张保存耐久性,就要求在中性或碱性条件下抄纸。因此,阳离子分散松香胶引起了国内外的广泛重视。目前日本、欧洲、北美均有工业化产品,具有代表性的是美国赫克力士公司(Hercules Incorporated)生产的 Hi-PHASE-35。

除松香自身阳离子化外,国内大多采用阳离子表面活性剂对松香及其衍生物进行乳化。制备阳离子松香乳液常用的乳化剂有十二烷基二甲基苄基氯化铵(1227)、十八烷基三甲基氯化铵(1831)、脂肪醇聚氧乙烯醚酯及烷基酚聚氧乙烯醚等。由于阳离子型乳化剂自身的乳化能力较差,因此必须加入乳化能力较强的非离子乳化剂。南京林业大学的叶晓春等^[9]对阳离子型分散松香胶的制备进行了初步探索,使用的乳化剂为复配型。西北轻工业学院的李小瑞等^[10]采用一种非离子表面活性剂和高分子阳离子分散剂按一定比例复配的乳化分散剂对改性松香进行乳化。

国外则普遍采用阳离子高分子分散剂来制备阳离子松香乳液。

日本デイツク・ハーキュレス株式会社(大日本油墨化学工业株式会社与美国赫克力士公司的合资企业)^[11]制备阳离子松香乳液的方法是:由过硫酸铵引发的二甲氨基丙烯酸乙酯聚合物 6 质量份,丙烯酸 2 质量份,丙烯酰胺 92 质量份,在有十二烷基硫醇调节剂存在下,得固含量为 20% 的聚合物分散剂。取此分散剂 10 质量份,固含量为 45% 的强化松香胶 100 质量份和硫酸铝 20 质量份,制得固含量为 40.2% 的阳离子松香乳液施胶剂,储存稳定性好,施胶能力高,泡沫少。他们还申请了另外一项专

利^[12]:过硫酸盐引发聚合 31.4 g 二甲氨基甲基丙烯酸乙酯、42.7 g 丙烯酰胺和 20.8 g 苯乙烯于水中,制得固含量为 20.4% 的共聚物溶液。用 38.9 质量份此溶液分散马来强化松香 150 质量份,得到油包水乳液,加入热水 121 质量份使相反转,得到固含量为 50.5% 的阳离子松香胶。

日本荒川化学工业株式会社^[13]制备乳液的共聚物分散剂中包含的乙烯酸、阴离子不饱和单体、阳离子不饱和单体的质量分数分别为 20% ~ 90%、1% ~ 60% 和 1% ~ 60%。乙烯酸作为主要单体是因为它能提高松香的分散性,提高乳液的稳定性,减少泡沫。阴离子不饱和单体在提高乳液稳定性的同时,具有良好的施胶效果;阳离子不饱和单体增加了施胶剂对纸浆的粘附力;共聚物的相对分子质量为 1000 ~ 20 万。他们还采用 3 种单体共聚制备松香乳液,其中丙烯酰胺单体、含磺酸基或磷酸基的单体及憎水基单体的摩尔分数分别为 70% ~ 95%、0.5% ~ 10% 和 1% ~ 20%^[14]。

美国国际纸业公司(International Paper Company)^[15]制备的阳离子松香乳液采用的乳化剂是烷基丙烯酸的共聚物的水溶性盐,所用量为松香质量的 1% ~ 6%,乳液中固体质量分数为 10% ~ 40%。

4 松香酯乳液乳化剂的选用

由于松香酯乳液在作为施胶剂使用时,乳化剂的用量对使用性能影响不大,因此为提高乳液的稳定性,厂家都使用较多的乳化剂,质量分数一般在 10% 左右,尤其在使用高分子分散剂时,由于高分子本身有施胶效果,用量更大。而松香酯乳液在应用时,乳化剂的含量较高会直接影响到其初粘力,松香酯本身的结构也要比松香复杂,空间位阻更大,更不易乳化,因此松香酯乳液需要一种更高效的乳化剂。国内对此研究较少,南京林业大学的谢晖等^[16]和中国林业科学研究院林产化学工业研究所的王振洪和宋湛谦^[17]都制备了松香酯乳液,所用乳化剂均为自制的。

国外对于松香酯乳液的报道有一些,在松香酯乳液的应用中对乳液的 pH 值没有特殊的要求,因此绝大多数仍然采用非离子型改性的阴离子型松香酯乳液。

日本播磨化成工业株式会社^[18]使用的乳化剂结构式为 $RO(CH_2CH_2O)_nCOCH_2CH(SO_3M)CO_2M$,其中 R 代表 4 ~ 24 个 C 的线性或支化烷基, $n = 6 \sim 20$, $M = Na, K, NH_4$ 。他们采用的乳化方法是溶剂法,

制得乳液中残留质量分数为 4% 的甲苯。

日本荒川化学工业株式会社^[19]采用的乳化剂结构式为 $R_mC_6H_5-n(C_2H_4O)_nCH_2CHOHCH_2SO_3M$ 。其中 R 代表 4 ~ 18 个 C 的烷基取代基, $m = 1 \sim 2$, $n = 1 \sim 3$, M 为一价阳离子,乳液制备方法为相反转法,乳化剂的质量分数为 5%。

播磨化成株式会社在另一项专利中^[20],其乳化剂的有效组分为 $RCO_2(AO)_nSO_3M$,其中 A 为取代的 2 ~ 4 个 C 的亚烷基, RCO_2 为松香基团, M 为碱土金属或胺, $n = 1 \sim 1000$,此乳化剂由松香与环氧乙烷类反应后,磺化、中和得到。

参考文献

- [1] 王振洪,宋湛谦.[J].林产化工通讯,2003,37(2):33-36.
- [2] 刘文芳,李树材.[J].热固性树脂,2000,15(4):56-58.
- [3] 林芸,陈秉铨,赵丽君.[J].高分子材料科学与工程,1996,12(3):123-126.
- [4] Monsanto Company. Dispersed rosin[P]. US 4157982, 1979-06-12.
- [5] 荒川林产化学工业株式会社.ロジン物質の水性エマルジョン[P].JP 特开昭 52-50353,1977-04-22.
- [6] 中国科学院成都有机化学研究所.一种制备高分散松香胶用乳化剂及其制法[P].CN 1046749A,1990-11-07.
- [7] 中国科学院成都有机化学研究所.松香用双组份乳化剂及其制法[P].CN 1053437A,1991-07-31.
- [8] 中国林业科学研究院林产化学工业研究所.松香基聚氧乙烯醚磺基琥珀单酯二钠盐及其合成方法[P].CN 1203253A,1998-12-30.
- [9] 叶晓春,杨云妹.[J].林产化学与工业,1994,14(4):57-63.
- [10] 李小瑞,张国运,任庆海.[J].造纸化学品,2001,(5):38-41.
- [11] デイック・ハーキュレス株式会社.カチオン性ロジンエマルジョンサイズ調整及びその製造方法[P].JP 特开平 3-8893,1991-01-16.
- [12] デイック・ハーキュレス株式会社.樹脂用サイズ調整剤組成物およびサイジング方法[P].JP 特开平 3-227481,1991-10-08.
- [13] Arakawa Chemical Industries Ltd. Rosin emulsion sizing agents for paper making[P]. US 5288782,1994-02-22.
- [14] Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha. Rosin emulsion sizing agent for paper making and method for paper sizing using the same[P]. US 5817214,1998-10-06.
- [15] International Paper Company. Modified rosin emulsion [P]. US 6048439,2000-04-11.
- [16] 谢晖,王鹏林,程芝.[J].林产化学与工业,1997,17(1):46-55.
- [17] 王振洪,宋湛谦.[J].林产化工通讯,1994,(4):9-15.
- [18] 播磨化成工业株式会社.ロジンエステル乳化物の製造法[P].JP 特开昭 60-81247,1985-05-09.
- [19] 荒川化学工业株式会社.粘着付与樹脂水性エマルジョンの製造法[P].JP 特开昭 64-40585,1989-02-10.
- [20] ハリマ化成株式会社.水性エマルジョン用乳化剤[P].JP P2002011337A,2002-01-15.■