

富马酸改性松香树脂的合成

陈学恒

(五邑大学化学与环境工程系, 广东 江门 529020)

摘要:介绍了由天然松香通过富马酸加成改性、再与季戊四醇发生酯化反应合成富马酸改性松香水性树脂的方法。探讨了 Diels-Alder 加成反应及醇、酸聚合反应的机理, 确定了最佳投料比等反应条件。

关键词:富马酸; 改性松香; 季戊四醇

中图分类号: TQ321.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0116-04

Study on synthesis and mechanism of modified rosin resin by fumaric acid

CHEN Xue-heng

(Department of Chemical & Environmental Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

Abstract: The synthesis of fumaric acid modified rosin resin from natural rosin which was modified by fumaric acid, then esterified with pentaerythritol, was studied. The mechanism of Diels-Alder promotion reaction, alcoholic acid polyreaction was discussed, and the optimal conditions of the rate were given such as in material putting-in and stereochemistry, and so on to improve the quality and increase yield.

Key words: fumaric acid; modified rosin; pentaerythritol

水性油墨作为环保油墨的一种, 由于不含有机挥发溶剂, 其价格相对其他环保油墨又要低廉, 当前的研究相当活跃^[1-2], 但目前我国许多中高档水性油墨都需依靠进口。油墨由树脂、颜料、溶剂和相关的助剂组成, 其中树脂作为连接料, 是决定其性能的关键, 它对油墨的黏度、附着力、光泽、干燥及印刷适应性都有很大的影响^[3]。

富马酸改性松香树脂于 20 世纪 80 年代在前苏联、日本等国进入工业试产阶段, 而我国一些厂家相继于 90 年代前后进行试制^[4], 有些工厂尝试进行该产品的小试, 仅得到质量较好、软化点较高、酸值稳定的小试产品^[5-6], 至今仍没有关于这方面的改性产品面世。笔者以天然松香为原料, 经过富马酸、季戊四醇改性, 合成了成本低、综合性能良好的富马酸改性松香油墨树脂。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

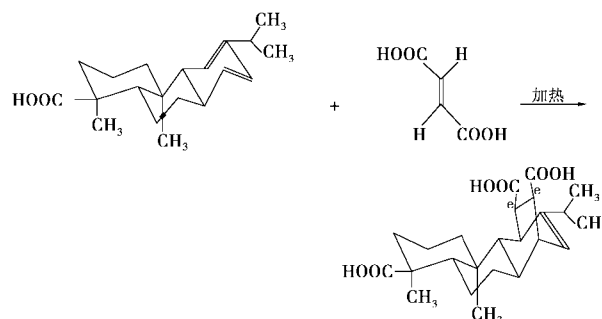
松香, 国标一级品; 反丁烯二酸(富马酸), 化学纯; 季戊四醇, 化学纯; 催化剂, 氧化锌和氢氧化锂质量比 2:1 混合, 化学纯。

套式恒温器, 电子恒速搅拌器, FT 红外光谱仪 (Nicolet Magna-550 型)。

1.2 合成机理

1.2.1 富马酸与松香 Diels-Alder 加成反应

富马酸和松香在一定的温度下, 发生 Diels-Alder 加成反应, 得到富马酸改性松香。松香本身是混合物, 主要是由树脂酸组成, 其中因 2 个双键的位置不同而产生很多异构体, 其中只有左旋海松酸(是 D-A 反应的立体化学所要求的顺式双烯结构)能以其共轭双键与富马酸发生 [4+2] 环加成反应, 其他的树脂酸就不能与富马酸反应, 但它们在高温下能向左旋海松酸转化。从微扰理论可知, 反应的活性主要取决于前线轨道(FMO)能量差, 这可从二级微扰的简化 GP 方程证实^[7-9]。主要反应式如下:



富马酸、马来酸及其酸酐和左旋海松酸的 FMO 的能量依据文献^[10]法进行求解(见表 1)。反应活性从前线轨道能量上分析富马酸要大于马来酸, 且富马酸加成产物比马来酸加成产物稳定, 富马酸的

立体效应更利于反应。

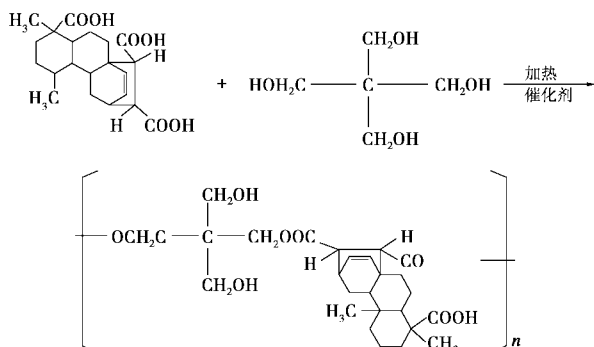
反应在 100℃ 即可进行,提高温度有利于该 D-A 加成反应的进行,温度越高,反应越容易进行,但富马酸在高温极易挥发,通过探索得知在 180℃ 以上挥发极其严重,所以笔者将温度限定在 150 ~ 170℃,并加入水抑制挥发和鼓泡增加物料接触,加成时间大概在 2 ~ 3 h 为宜。

表 1 反应物的 E^{HO} 、 E^{LU} 与反应活性关系

亲双烯体	双烯体	能量/eV		能差 ΔE^{B} /eV
		HOMO	LUMO	$E^{\text{HO}} - E^{\text{LU}}$
马来酸		-9.7298	-4.7115	-4.1623
富马酸		-10.5414	-5.4001	-3.4502
马来酸酐		-10.8501	-5.8198	-3.0389
	左旋海桐酸	-8.9013	3.5768	

1.2.2 缩聚反应

第二步是富马酸改性松香在一定的条件和催化剂作用下,发生酯化缩聚反应,得到所需要的合成产物:



应用较广的催化剂主要是一些路易斯酸及碱金属氢氧化物和一些稀土类氧化物。试验中采用了 ZnO 与 LiOH 混合使用,配比是 $m(\text{ZnO}) : m(\text{LiOH}) = 2 : 1$ 。通过探索,较为合适的酯化温度为 190 ~ 210℃,酯化时间 1 ~ 2 h,催化剂用量为松香质量的 0.1% ~ 0.3%。

为避免松香在高温反应过程中与空气中的 O_2 接触被氧化,导致产品色泽变深,影响产品性能,合成反应全过程都必须在 N_2 气氛保护下进行。

1.3 实验步骤

将破碎的松香与研细的富马酸混合拌匀后加入到 500 mL 的四口烧瓶,加入少量蒸馏水。接好搅拌机、冷凝管与温度计。同时通入小流量 N_2 保护。接入预热好的套式恒温器加热熔融物料,基本溶解时 (80 ~ 100℃) 开动搅拌,加大 N_2 量进行保护。完全溶解后调快搅拌速率到预定值,持续升温到预定温

度 (150 ~ 170℃) 进行恒温加成反应 (2 ~ 3 h)。

加成反应完成后升温至预定酯化温度 (190 ~ 210℃),加入一定量已经拌匀的季戊四醇和催化剂进行酯化缩聚反应 (1 ~ 2 h),每隔 0.5 h 取样测定酸值,反应结束出料,分析测定各项指标。

1.4 性能测定

样品的酸值按国标 GB 1668—81 进行测定。软化温度用数字式熔点仪进行测定,定义初熔温度为软化温度。

甲醇溶解度的测定方法:将样品准确称取 5 g 于具塞锥形瓶中,准确滴入 5 g 甲醇,塞紧静置待样品溶解,得 50% 的树脂溶液,从中准确吸取 2 g,用甲醇滴定至溶液浑浊即为终点,记录滴加的甲醇体积。甲醇溶解度 (折算为百分数) = $V_{\text{甲}}/m$,其中 $V_{\text{甲}}$ 为滴定消耗的甲醇体积, mL; m 为所滴定 50% 树脂溶液的质量, g。

三乙醇胺溶解性的测定方法:将样品准确称取 1 g 于具塞锥形瓶中,滴入 1.2 g 蒸馏水,继续滴入 0.3 g 异丙醇,再预先加入 10 滴三乙醇胺,塞紧静置 3 天。期间注意观察其溶解情况,适当增滴三乙醇胺,用精密 pH 试纸确定其 pH 值为 8.5 ~ 9。观其状态,透明、不固化、有流动性视为合格,评为“清”;透明、少量不溶、有流动性评为“微浊”;浑浊、大量不溶、固化、无流动性评为“浊”。

氨水溶解性的测定方法:将样品准确称取 1 g 于具塞锥形瓶中,滴入 2.5 g 蒸馏水,再滴入 0.2 g 氨水 (含 NH_3 质量分数 25% ~ 27%),塞紧静置 3 天。期间注意观察其溶解情况,适当增滴氨水,用精密 pH 试纸确定其 pH 值为 8.5 ~ 9。也可称取较多样品进行检验。观其状态,透明、不固化、有流动性视为合格,评为“清”;透明、少量不溶、有流动性评为“微浊”;浑浊、大量不溶、固化、无流动性评为“浊”。

2 结果与讨论

2.1 松香与富马酸投料比的选择

保持其他反应条件不变,选择不同的投料比进行反应,将得到的富马酸改性松香进行性能测定,从而选择两者最佳的投料比。实验数据如表 2 所示。

表 2 不同投料比的产物性能比较

$m(\text{富马酸}) :$ $m(\text{松香})$	50:6	50:8	50:10	50:11	50:12	50:14
酸值/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	246	268	284	303	318	337
软化温度/℃	102	110	121	127	128	127

注:酸值针对每克产物所消耗的 KOH 的质量 (mg),下同。

从表 2 中可以看出酸值随着富马酸的加入量不断增加不断的上升,但软化温度在 50:11 处开始基本上没有变化,所以可以确认在投料比为 $m(\text{富马酸}):m(\text{松香})=50:11$ 处已经达到了最好的合成效率,再增加富马酸只会增加成本和降低纯度。

2.2 季戊四醇的投入量

季戊四醇的投入量不同影响到酯化程度,即产物的聚合度和分子链的长度。而聚合度又影响到软化温度、甲醇溶解性等树脂的性能。在实验中以酸值为控制终点指标(150~170 mg/g),在一定的温度下,调整季戊四醇的投入量进行反应(每 30 min 取样一次)。将得到的产物进行几个性能的测试,结果如表 3。

表 3 不同季戊四醇加入量的产物的性能比较

$m(\text{富马酸}):$ $m(\text{松香}):$ $m(\text{季戊四醇})$	A	B	C	D	E	备 注
50:11:4	165	184	1980	清	清	酯化 2 h 左右,羧基几乎全酯化
50:11:5	169	171	1850	清	清	酯化 2 h 左右
50:11:6	176	165	1640	清	清	酯化 1.5 h 左右
50:11:7	179	155	1250	清	清	酯化 1.5 h 左右
50:11:8	184	151	560	微浊	浊	酯化 1.5 h 左右
50:11:10	191	155	370	浊	浊	酯化 1.5 h 左右,羧基与羧基几乎相等
50:11:12	163	153	1560	清	清	酯化 1 h 左右,羧基已超过羧基
50:11:14	156	147	2100	清	清	酯化 1 h 左右,羧基已远远超过羧基

可以看到软化温度在季戊四醇配比为 10 前都是增加的,10 后则是降低,幅度很大,而甲醇溶解度却刚好相反。其实后面的变化是因为—OH 的量已超过—COOH 的原因,所以最佳投料量的选择在 10 前面选,考虑到树脂的几个指标后,得到综合性能最好的是 $m(\text{富马酸}):m(\text{松香}):m(\text{季戊四醇})=50:11:6$ 的投料比。

2.3 最佳工艺条件的确定

现在还剩下加成时间、加成温度、酯化时间、酯化温度、催化剂用量 5 个工艺条件,故选用 3 水平 5 因素的正交表 $L_9(3^5)$ 做正交实验。通过实验后将得到产物进行几个性能的测定,测定的数据如表 4。由于三乙醇胺溶解性、氨水溶解性都是一些定性的指标,为了将其定量化,所以采用了正交实验中的评分法,给其定量化;还有,酸值不作为指标,达到水性

树脂要求($>145 \text{ mg/g}$)即可。

表 4 正交实验的安排和性能测定结果

试号	加成时间/h	酯化温度/℃	酯化时间/h	催化剂用量/%	加成温度/℃	软化温度/℃	甲醇溶解度/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	三乙醇胺溶解性/ $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	氨水溶解性/ $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
1	2	190±5	1	0.05	150±5	159	3000	8.7	10
2	2	200±5	1.5	0.10	160±5	173	1200	8.0	8.5
3	2	210±5	2	0.15	170±5	187	300	5.7	6.8
4	2.5	190±5	1.5	0.15	170±5	165	3000	8.7	10
5	2.5	200±5	2	0.05	150±5	188	150	6.0	4.8
6	2.5	210±5	1	0.10	160±5	179	400	6.3	8.8
7	3	190±5	2	0.10	160±5	171	3000	7.7	10
8	3	200±5	1	0.15	170±5	170	2000	9.0	8.5
9	3	210±5	1.5	0.05	150±5	175	600	7.0	7.8

对上面的数据进行分析,可以得到酯化温度和酯化时间对产物性能的影响最大。由于油墨树脂是要考虑其综合性能,不能只通过一个指标来选择最优。所以综合 4 个指标(酸值除外),对数据进行统计分析得到最佳的工艺条件:加成温度(160 ± 5)℃、时间为 3 h,酯化温度(200 ± 5)℃、时间为 1.5 h,催化剂用量为 0.15%。

3 放大实验与红外光谱分析

3.1 放大实验

根据上面实验得到的最佳工艺条件,进行一次放大 3 倍的实验,将得到的产物进行测定,得到的结果是:酸值为 174 mg/g,软化温度为 173℃,甲醇溶解度为 2 500,三乙醇胺和氨水溶解性都是良好,溶液清亮,流动性都很好。

3.2 红外光谱分析

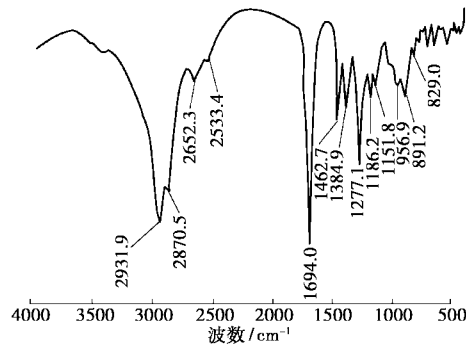


图 1 松香的红外光谱图

将松香和放大实验的产物做光谱分析,并借此作为定性地说两者结构上的不同,以证明改性的发生,光谱图见图 1 和图 2。各基团波长变化是因为合成的产物产生了结构上的变化,由于基团相互

影响的缘故所以产生了变化。特别是 C=O 在松香改性物中产生了双峰,这样就证明了改性物中存在 2 种不同的 C=O,而松香只有一个 C=O 吸收峰,这样联系到反应机理,证明了加成的发生。两种物料的基团波长如表 5。

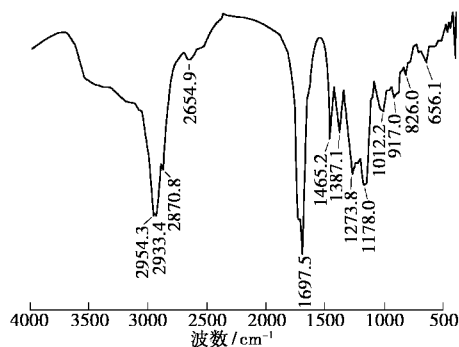


图 2 改性富马松香的红外光谱图

表 5 两种不同松香的特征基团波长

波数/cm ⁻¹	C—H 伸缩	O—H	C=O	C—O	C—H 弯曲
松香	2931.9	2652.3	1694.0	1186.2	1384.9
	2870.5	2533.4		1151.8	1462.7
改性松香	2954.3	2654.9	1697.5	1178.0	1387.1
			(双峰)		
	2933.4				1465.2
	2870.8				

(上接第 115 页)

另外,由网络输入与输出之间的映射关系还可以得到收率与硫酸铵盐的质量分数以及溶液的 pH 值的关系,见图 2 和图 3。这些关系与实验结果是一致的。

由图 2 可以看出,不论 PEG 质量分数为多少,硫酸铵盐的质量分数在 17% ~ 18% 附近时,收率最大,并且不同分子质量的 PEG 随着硫酸铵盐的增加,收率呈现出不同的变化。当 PEG 分子质量小于 1 200 g/mol 时,曲线有一个最大值,但是当 PEG 分子质量大于 1 200 g/mol 时,收率随硫酸铵的增加而减小。

由图 3 可以看出,当 pH 值在 7 ~ 8 时收率达到最大值。并且对于不同分子质量的 PEG 随着 pH 值的增加,收率也呈现出不同的变化。当 PEG 分子质量小于 1 200 g/mol 时,曲线在 pH = 7 时出现一个最大值,但是当 PEG 大于 1 200 g/mol 时,收率随 pH 值的增加而减小。

4 结论

通过人工神经网络,系统地研究分析了 PEG-

4 结论

研制出了一种低成本的水性油墨的树脂,经过测试其具备水溶性,而且水溶性能较好。得到其最佳合成条件为 $m(\text{富马酸}):m(\text{松香}):m(\text{季戊四醇}) = 50:11:6$,催化剂用量为松香质量的 0.15%,加成温度 $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$ 、时间为 3 h,酯化温度 $(200 \pm 5)^\circ\text{C}$ 、时间为 1.5 h。季戊四醇的加入量增加,酯化程度变高,软化温度随着升高;但当季戊四醇超过当量,软化温度却开始下降,而且下降幅度较大。水性油墨树脂基料中可以改用不同的醇做酯化反应,利用富马酸改性松香可以开发一系列水性树脂,可以满足水基体系油墨的需求。

参考文献

- [1] 郑临才,钟振声.[J].林产化工通讯,2003,(5):24-27.
- [2] 刘峰,张招贵,高红云,等.[J].江西化工,2001,(4):3-6.
- [3] 廖清贵,宋红.[J].四川化工与腐蚀控制,1999,(2):11-12.
- [4] 周文富.[J].林产化工通讯,1997,(2):14-17.
- [5] 程珍发,解洪柱,卢渊,等.[J].林产化工通讯,2002,(2):6-9.
- [6] 夏建陵,孔振武,黄焕.[J].林产化工通讯,2002,(6):37-39.
- [7] Klopman K N, et al.[J].Theor Chem Acta,1967,(8):165.
- [8] 胡秀贞,汤杰.[J].有机化学,1989,(9):381.
- [9] 张建成,刘新厚,刘若庄.[J].科学通报,1980,(12):539.
- [10] 周文富,吕少仿.[J].化学通报,1995,(6):57. ■

硫酸铵双水相体系在提取甘草酸盐中几种因素对收率的影响。利用人工神经网络可以比较好的建立 PEG 分子质量、PEG 质量分数、硫酸铵质量分数和溶液 pH 值与收率之间的映射关系,初步建立了 PEG 分子质量与收率的对应关系;通过人工神经网络建立的 PEG 分子质量、PEG 质量分数、硫酸铵质量分数和溶液 pH 值与实验结果完全一致;利用上述映射关系,可以比较好的预测收率。PEG 平均分子质量较小的 PEG600 可得到较高的收率(大于 85%)。PEG600 质量分数大于 20% 时,收率大于 90%。硫酸铵盐质量分数为 28% 时收率大于 95%。pH 值为 7 ~ 8 时,收率大于 97%。

参考文献

- [1] 莱斯利·布伦尼斯.药用植物[M].台湾猫头鹰出版社译.北京:中国友谊出版公司,2000.175.
- [2] 林强,霍清.[J].中草药,2002,33(8):702-704.
- [3] 霍清,林强.[J].化学通报,2002,(5):349-352.
- [4] 李伟,朱自强,梅乐和.[J].化工进展,1998,(1):26-29.
- [5] Pandya A S, Macy R B.神经网络模式识别及其实现[M].徐勇,邢海,等译.北京:电子工业出版社,1999.57. ■