高级浅色歧化松香的制备工艺及脱色机理分析

朱岳麟 汤丽妮 郭 红

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 针对目前国内市场上歧化松香产品颜色过深的问题,采用 SQH-9 新型脱色剂,对广西梧州松脂股份有限公司生产的歧化松香进行还原脱色精制研究,确定出温度、时间以及脱色剂投加量等最佳工艺条件,并采用红外、紫外光谱分析手段对其脱色前后样品进行了分析. 结果表明,SQH-9 脱色法可将一级歧化松香和特级歧化松香的加纳色号分别从 7 和 5 降至 2,且脱色后歧化松香的乙醇溶液的紫外吸收曲线与日本进口歧化松香的乙醇溶液基本重合. 由于 SQH-9 脱色剂价廉易得,因此具有很好的生产应用前景.

关 键 词: 歧化松香; 脱色精制; 脱色机理

中图分类号: TQ 315.47

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2006)03-0361-04

Preparing technics and decoloring mechanism analysis of high-grade dispropriated rosin decoloration

Zhu Yuelin Tang Lini Guo Hong

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: Aimed at the over tint problem of disproportionated rosin in present demostic market, SQH-9 was used as a new decloring reagent, in order to deoxidize and refine disproportionated rosin, which was produced by Guangxi Wuzhou Rosin Ltd. The best decloring technic conditions were decided, including temprature, time and the dosage of decloring reagent, and the decoring mechanism was analyzed with UV as well as IR analyzing methods. Experimental results show that under the best decloring technics, SQH-9 decloring reagent can reduce the Garner color of first-class disproportionated rosin from 7 Garner color number to 2, while reducing the superfine disproportionated rosin from 5 Garner color number to 2, and the UV absorbing curves of ethanol solutions of disproportionated rosin declored by SQH-9 are basically superposing with that of the disproportionated rosin imported from Japan. Also SQH-9 is cheap and available in demostic market, it has good applying prospect in rosin industry.

Key words: disproportionated rosin; decoloration refining; decoloration mechanism

中国是世界最大的松香生产国,每年的松香产量一般在 5.0×10^5 t 左右. 同时也是世界最大的松香原料出口国,每年松香的出口量在 2.0×10^5 t 以上. 其中广西的松香产量最大,约占全国松香总产量的 40% 左右[1]. 但是,由于大部分松香质量等级都不高,只能以原材料的形式出口,严重影响到我国松香的出口经济效益.

影响松香质量等级的因素很多,但不同级别的松香间最显著的外观差异是色泽,且市场上松香的价格也常取决于松香的颜色,它是经销商对松香产品的第 1 印象. 因此颜色的深浅对于确定松香的质量高低就显得尤为重要,这也是松香生产厂极为关注的问题.

目前,通过改性和制备松香衍生物等方法,能部分消除由于松香本身存在不足之处而造成产品性能上的缺陷,歧化松香就是对松香树脂酸结构

收稿日期: 2005-06-08

作者简介: 朱岳麟(1956-),男,湖南岳阳人,教授,ylzhu@buaa.edu.cn.

中的双键和羧基 2 个化学反应活性中心进行歧化反应所得的改性产品,但仍不同程度地存在深加工品色泽过深、结晶倾向性大、易被氧化等问题,影响到歧化松香及其深加工产品如油漆、涂料、造纸施胶剂、高品质油墨、高级医用无毒胶粘剂等的质量和产品的市场竞争力[2~4].

本文尝试采用 SQH-9 脱色剂,对广西梧州松脂股份有限公司生产的一级、特级歧化松香进行还原脱色精制实验,确定出最佳工艺条件,同时对其脱色机理进行了初步的研究.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

6511 型电动搅拌机,红外吸收光谱仪(NICOLET FT-IR),电子天平(BS 210S),Table Press,四口瓶,冷凝器,KDM 型连续可调控温电热套,蒸馏装置,电子天平. 广西梧州歧化松香(一级,加纳色号 7);脱色剂 SQH-9(自制);溴化钾(分析纯).

1.2 工艺流程

歧化松香脱色工艺流程见图 1.

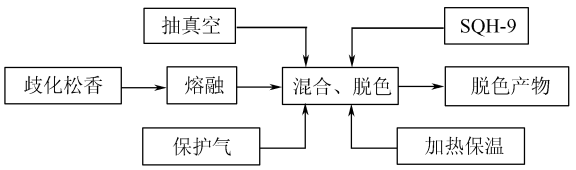


图 1 歧化松香脱色工艺流程图

1.3 脱色工艺参数

1.3.1 脱色剂用量

以加纳色号为 6 ~ 7 的一级歧化松香为原料进行脱色工艺参数实验,根据前期研究经验,在反应温度为 230℃,反应时间为 3 h,SQH-9 脱色剂用量为原料松香总量的 0.1% ~ 0.6%(质量分数,下同)下进行脱色实验. 其脱色效果如图 2 所示,脱色剂用量在 0.3% 以上时效果较好,此时可得加纳色号为 2 的高级浅色歧化松香;但是脱色剂用量增加到 0.5% 时透明度降低.

1.3.2 反应温度

SQH-9 脱色剂用量为歧化松香原料的 0.3%,反应时间均为 3 h,在 180 ~ 240℃ 温度范围内进行脱色实验. 脱色后色度和透明度如图 3 所示:反应温度在 210 ~ 230℃ 之间时透明度较好,且脱色效果十分显著,以 220℃ 时效果最佳,此时可得到加纳色度为 2 的浅色歧化松香,而反应温度低于 210℃ 或高于 230℃ 时,歧化松香的色泽和

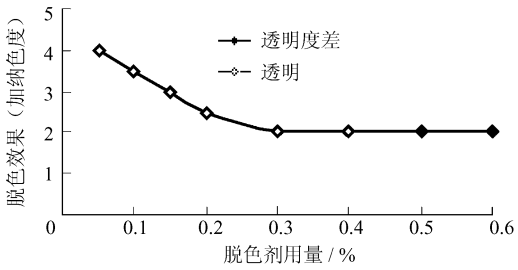


图 2 脱色效果随脱色剂用量的变化

透明度都不理想,且随着反应温度的进一步升高,歧化松香的色泽有加深的趋势.

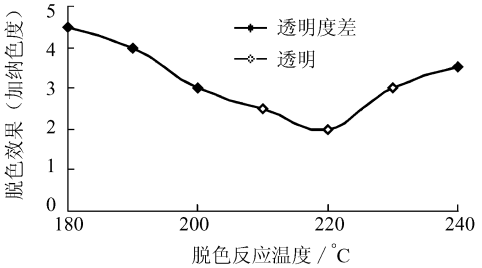


图 3 脱色效果随脱色反应温度的变化

1.3.3 反应时间

SQH-9 脱色剂用量为歧化松香原料的 0.3%,反应温度为 220℃,将脱色实验的反应时间分别设定为 30 ~ 300 min,测定各个时间出香样品的脱色效果,如图 4 所示. 可见,反应时间在 60 min 和 220 min 之间时歧化松香透明度较好,综合考虑脱色效果,脱色反应时间以 180 min 为宜.

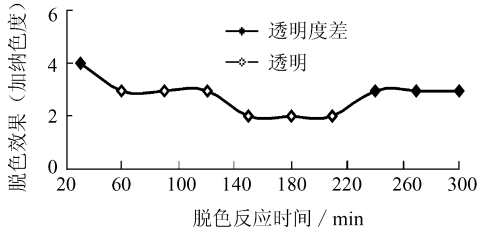


图 4 不同反应时间的脱色效果

1.3.4 其他因素

其它影响因素包括搅拌速度、脱色剂投加方式等,对脱色反应效果均会产生一定的影响. 在具体的脱色反应过程中搅拌速度、脱色剂投加方式也必须通过实验来确定.

1) 搅拌速度

搅拌速度在脱色反应过程中是必不可少的,搅拌速度太低(<400 r/min)则反应体系中的小分子挥发物、水份等挥发不完全,同时会产生反应不完全和局部过热现象;速度太大(>700 r/min)会增加能耗并影响实验装置的安全性. 反复实验表明,搅拌速度在 500 ~ 600 r/min 比较适宜.

2) 脱色剂投加方式

在歧化松香脱色过程中,脱色剂的投加方式也是一个比较重要的影响因素. 由于本研究所采用的 SQH-9 脱色剂分解温度较低,若高温下投加,则脱色剂在投加过程中会发生高温分解,随反应过程的保护气排出,极大降低了脱色剂的脱色效果,因而用脱色剂必须在歧化松香刚熔化时投加,在松香内部搅拌均匀并发生脱色反应.

2　结果与讨论

2.1　脱色工艺方案的正交设计

根据相关文献[5],2,6-二特丁基对甲酚作为抗氧剂可以极大地提高松香在脱色反应过程和后期的存放过程中的抗氧化性,因而根据前面所述的单因素实验给出了工艺参数范围的基础上,采用正交实验方法对上述脱色剂用量、反应温度、反应时间和抗氧剂用量等各影响因素进行正交设计,将各因素及水平等级按正交表给出.

为了便于计算,对于加纳色号如 a^-, a, a^+ 的形式,给予具体数值,规定 $a^+ = a + 0.3$, $a^- = a - 0.3$.

正交表及实验结果见表 1 ~ 表 3.

表 1　正交实验因素与水平

水平	因素			
	脱色剂质量分数/%	反应温度/℃	反应时间/min	抗氧剂质量分数/%
1	0.1	210	120	0.1
2	0.3	220	150	0.3
3	0.5	230	180	0.5

表 2　正交实验方法及结果

参数		试验号								
		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
因素水平	脱色剂质量分数	1	1	1	2	2	2	3	3	3
	反应温度	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	反应时间	1	2	3	2	3	1	3	1	2
	抗氧剂质量分数	1	2	3	3	1	2	2	3	1
	加纳色度	4	4^-	4^+	3	2^-	2^+	2	2^+	3

表 3　实验结果计算表

因素	K_1	K_2	K_3	极差 R
脱色剂质量分数	12.0	7.0	7.3	5.0
反应温度	9.0	7.7	9.6	0.6
反应时间	8.6	9.7	8.0	1.7
抗氧剂质量分数	8.7	8.0	8.6	0.7

根据表 3 的计算结果可知:影响产品色度的各因素的主次关系为:脱色剂质量分数>反应时间>抗氧剂质量分数>反应温度,且与加纳色度指标最小值对应的最佳工艺条件为脱色剂质量分数(以脱色歧化松香重量为基准):0.3%;反应温度:220℃;反应时间:180 min;抗氧剂质量分数(以脱色歧化松香质量为基准):0.3%.

在上述优选的最佳工艺条件进行重复实验,以一级和特级歧化松香为原料,在氮气保护下进行脱色实验,可将加纳色号为 6 ~ 7 的一级歧化松香和加纳色号为 5 的特级歧化松香脱至加纳色号 2 级,达到美国标准的 XC(最优)级[6].

2.2　歧化松香脱色机理

歧化松香中含少量助色基团,SQH-9 脱色剂通过将其还原为无色基团而实现脱色. 如图 5 所示,采用 IR 分析,结果表明:随着 SQH-9 脱色剂投加量的增加,在 3 430 cm^{-1} 处的吸收峰明显增大,此峰为羟基(—OH)在官能团区的特征峰[6],而在 1 690 cm^{-1} 处,羰基(C ═ O)在官能团区的总特征[7]吸收峰略有减小,因此 SQH-9 脱色剂将歧化松香中的少量游离羰基等助色基团[7]还原为无色羟基(—OH);同时,由于羰基总特征吸收峰变化很小,这说明脱色剂 SQH-9 是中等还原剂,对歧化松香中主要成分脱氢枞酸类物质中的羰基没有进一步还原.

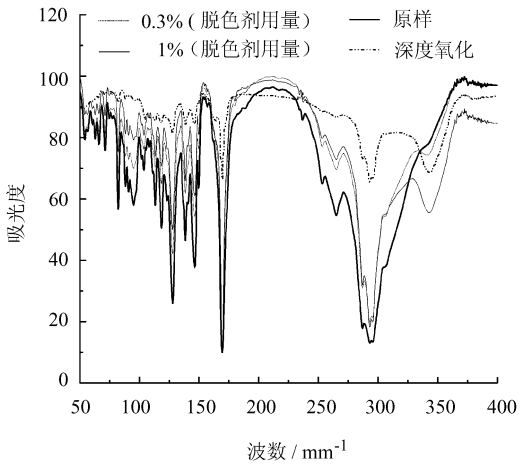


图 5　SQZ-9 脱色前后歧化松香红外光谱图

此外,在最佳浓度为 0.02 g/L 下,本文将脱色歧化松香与日本进口歧化松香、歧化松香和氧化歧化松香的乙醇溶液进行 UV 分析,得紫外吸收光谱曲线图. 由图 6 可见,样品在 $\lambda = 266.9$ nm 和 $\lambda = 268.2$ nm 处出现双峰,这与文献[8]所记录的脱氢枞酸双峰基本一致,因此可以确定图中的双峰为脱氢枞酸产生. 对比峰高峰值可知,进口歧化松香和脱色歧化松香中脱氢枞酸含量高于原歧化松香样品,而氧化歧化松香中脱氢枞酸含量显著降低. 这表明,脱色剂发生还原反应后,脱氢枞酸含量提高. 同时,日本进口歧化松香乙醇溶液的吸收曲线与脱色歧化松香乙醇溶液基本重合,

且在脱氢枞酸峰右侧,二者的吸收曲线上比歧化松香多出了一些分布很密的小尖峰,说明日本荒川公司所采用脱色剂与 SQH-9 脱色剂接近,而这些小尖峰就可能是 SQH-9 这一类脱色剂吸收产生的.

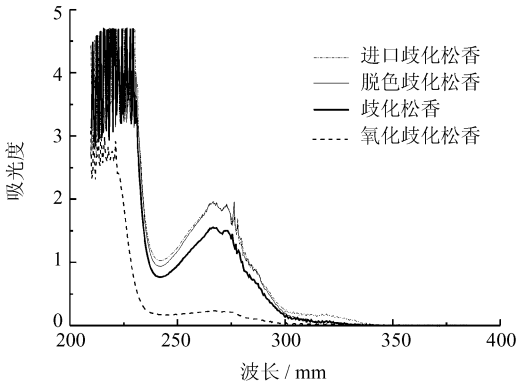


图 6 0.02 g/L 歧化松香组乙醇溶液紫外光谱图

3 结 论

1) 通过单因素和正交实验,确定了 SQH-9 脱色剂对歧化松香脱色的最佳工艺参数: 脱色剂质量分数 0.3%,反应温度 220℃,反应时间 180 min,抗氧剂质量分数(以脱色歧化松香质量为基准)0.3%;脱色精制后可得加纳色号为 2 的浅色歧化松香,达到目前国内外同类产品的先进水平.

2) 与其他浅色松香制备方法相比,脱色剂 SQH-9 可直接添加,不会对设备产生腐蚀,产品也无需后处理,且价廉易得,经工业中实验检验,效果显著,具有很好的工业化应用前景.

3) 对脱色前后的歧化松香进行红外和紫外分析表明:氧化使脱氢枞酸含量显著降低,脱色后脱氢枞酸含量提高,且 SQH-9 脱色剂将歧化松香中的少量游离羰基等助色基团还原为无色羟基,从而达到脱色目的.

4) 进口歧化松香的乙醇溶液和脱色歧化松香的乙醇溶液的紫外吸收曲线基本重合,说明日本采用的脱色剂可能是 SQH-9 同类物质.

参考文献 (**References**)

[1] 傅光华,松香及松香施胶剂的现状与前景分析[J]. 造纸信息,2004,(2):9~12
Fu Guanghua. The actuality and foreground analysis of rosin and agglutinant[J]. China Paper Newsletter, 2004,(2):9~12(in Chinese)

[2] Smith P A, Son P S, Callaghan P M, *et al*. Sampling and analysis of airborne resin acids and solvent-soluble material derived from heated colophony (rosin) flux a method to quantify exposure to sensitizing compounds liberated during electronics soldering [DB/OL]. http://gb. cnmade. com. cn/wenxian/cavm60bvvh. htm. 1996-07-17

[3] Wassner D F, Ravetta D A. Temperature effects on leaf properties, resin content, and composition in Grindelia chiloensis (asteraceae)[J]. Industrial Crops and Products, 2005,21(2):155~163

[4] 黄宝祥,罗宜新. 国内松香施胶剂的现状和发展趋势[J]. 江西林业科技,1999,6,45~48
Huang Baoxiang, Luo Yixin. The actuality and development of rosin agglutinant[J]. Jiangxi Forestry Science and Technology, 1999,6:45~48(in Chinese)

[5] 栗子安,杨必胜,郭长泰. 松香发红变质实验[J]. 林产化学与工业,1997,17(4):48~54
Li Zi'an, Yang Bisheng, Guo Changtai. Rubefaction and metamorphose experiment of rosin[J]. Chemistry and Industry of Forestry Products, 1997,17(4):48~54(in Chinese)

[6] 赵藻藩,周性尧,张悟铭,等. 仪器分析[M]. 北京:高等教育出版社, 2000. 56~59,67~69,99~103
Zhao Zaofan, Zhou Xingnao, Zhang Wuming, *et al*. Instrument analysis[M]. Beijing: Higher Education Press, 2000. 56~59, 67~69,99~103(in Chinese)

[7] 吴宗华,陈少平. 不同气体介质中脂松香的热氧化行为[J]. 福建师范大学学报(自然科学版),2000,16(1):64~66
Wu Zonghua, Chen Shaoping. Oxidation behaviors of gum rosin heated in atmospheres of various gases[J]. Transaction of Fujian Teachers University(Natural Edition),2000,16(1):64~66(in Chinese)

[8] 贺近恪,李启基. 林产化学工业全书[M]. 北京:中国林业出版社, 2001. 1071~1393
He Jinke, Li Qiji. Chemistry and industry of forestry cyclopaedia [M]. Beijing: Beijing Forestry Press, 2001. 1071~1393(in Chinese)