

稀土金属氧化物催化松香酯化反应的研究^{*}



郝 强, 哈成勇^{*}

(中国科学院广州化学研究所, 广东 广州 510650)

HAO Q.

摘 要: 研究了稀土金属氧化物(Nd_nO_m , Sm_nO_m , Gd_nO_m , La_nO_m)对松香酯化反应的催化作用, 系统探讨了各种反应因素对松香酯化反应的影响, 研究表明: 稀土金属氧化物催化松香与各种醇的酯化时, 具有催化剂用量少(仅占原料松香的 0.33%~0.83%)、反应时间短(2~6 h)、反应温度低(200~260 °C)等优点; 酯化完成后不需碱中和等后处理过程, 酯化产品性能较佳。

关键词: 松香; 树脂酸; 稀土金属氧化物; 酯化反应

中图分类号: TQ 351

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2000)03-0017-05

我国是松香生产大国, 脂松香年产 40 万 t 以上, 居世界第一。作为一种性能优良的自然树脂, 松香已得到广泛应用。但松香性脆、易氧化变色、热稳定性差, 在一定程度上妨碍了它的应用。酯化改性是拓宽松香应用途径的最基本和最重要手段之一, 通过酯化改性, 松香的各项性能得到很大改善。目前各种松香酯产品占整个松香改性产品 60% 以上, 广泛应用于涂料、胶粘剂、油墨、电缆、橡胶等行业^[1]。目前普遍采用的松香酯化催化剂有质子酸、固体酸、无机盐催化剂等, 这些催化剂催化松香酯化时需要高温(250~300 °C)和长时间(6~11 h), 反应能耗很大、副产物多^[2]; 质子酸催化剂如硫酸等不仅易腐蚀设备, 反应完成后更需要碱中和等后处理措施, 以至影响了酯化产品的颜色与其它性能^[3]。

作者曾以有机锡化合物为催化剂获得良好结果^[4]; 本文以广东省内丰富的稀土资源为催化剂, 研究稀土金属氧化物催化松香酯化的反应, 获得了较理想的效果。研究表明: 该类催化剂具有反应温度低、催化活性高、反应无须后处理等优点, 具有一定的潜在工业应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂

* 收稿日期: 1999-08-13

作者简介: 郝 强(1974-), 男, 山东禹城市人, 硕士生, 从事天然有机化学研究。

* 通讯联系人

松香(工业一级,酸值 168 mg KOH/g);异辛酸、乙二醇、甘油、季戊四醇、月桂醇、二甘醇、苯甲醇(均为化学纯); Nd_nO_m (99.5%), Sm_nO_m (99.95%), Gd_nO_m (99.995%), La_nO_m (99.995%) (均由粤东冶炼厂提供)。

1.2 松香酯的合成

在附有温度计、机械搅拌器及分水器上接球形冷凝管的 250 mL 四颈烧瓶中,加入松香及适量稀土金属氧化物催化剂,加热松香熔融后搅拌,待升至指定温度时加入计算量的醇并开始计时。监测出水量,并每隔一定时间取样测定酸值,跟踪酯化程度。待酯化完成后停止加热,减压蒸出残余醇类和水,得到酯化产品。

1.3 产物的指标

产物酸值和软化点测定方法参考 GB 8146-87《松香实验方法》和 GB 10287-88《松香甘油酯酸值测定法》。色泽:铁钴法^[5]。

结晶性能:产品与乙酸乙酯按 1:1(重量比),溶解后透明液放置 0℃恒温箱中观察。

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能比较

2.1.1 稀土氧化物催化松香与异辛醇酯化活性比较 Nd_nO_m , Sm_nO_m , Gd_nO_m 及 La_nO_m 4 种催化剂各 0.5 g,分别在 (240±5)℃催化松香 0.1 mol (30.2 g) 与异辛醇 0.1 mol (15.6 g) 反应 5 h,其酸值分别为:13.8, 18.7, 27.2, 30.6 mg KOH/g。

由此可见,经过多次重复试验,结果表明在反应条件相同的情况下,钕氧化物的催化效果较好。

2.1.2 稀土氧化物催化松香与甘油酯化活性比较 上述 4 种催化剂各 0.5 g 分别在(240±5)℃催化松香 0.1 mol (30.2 g) 与甘油 0.034 mol (3.4 g) 反应 3 h,其结果还是钕的氧化物 Nd_nO_m 催化效果较佳,见表 1。

2.2 反应条件选择

2.2.1 反应时间与温度选择 实验选用 0.5 g Nd_nO_m 于 200、220、240 及 260℃下催化 60.4 g 松香和 6.8 g 甘油催化合成松香甘油酯作为考察对象,研究各种因素对反应的影响,结果如图 1。

从图 1 中可以看出,松香与甘油在反应温度低于 240℃以下时,即使反应很长时间也难获得酸值小于 10 的酯化

产品;而在 240℃反应得到酸值小于 10 的酯化产品需 3~4 h;260℃反应则只需 2~3 h。但从酯化产品颜色来看,在 260℃反应所得产品较 240℃高 5 个加特纳色级以上。综合考虑反应效率及产品性能,确定反应温度宜控制在 235~245℃,时间控制在 3~4 h,这样可在缩短反应时间、降低反应能耗的基础上获得颜色、性能较佳的酯化产品。

2.2.2 催化剂用量 在基本确定合适的反应温度与反应时间的基础上,进一步探讨催化剂

表 1 稀土氧化物催化松香与甘油酯化活性比较

Table 1 Comparison of catalytic effect of rare earth metal oxides for rosin esterification with glycerine

催化剂 catalyst	酸值(mg KOH/g) acid value	软化点(℃) soft. pt.
Nd_nO_m	8.4	82.5
Sm_nO_m	13.5	81
Gd_nO_m	18.6	79
La_nO_m	23.7	78

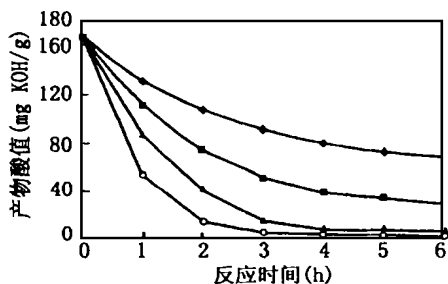


图1 反应时间与温度对产物酸值的影响

Fig. 1 Effect of reaction time and temperature on acid value of product

—○— 260°C; —▲— 240°C; —■— 220°C;
—◆— 200°C

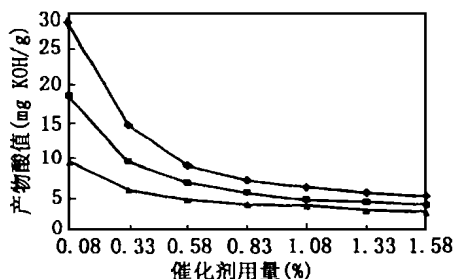


图2 催化剂用量对产物酸值的影响

Fig. 2 Effect of dosage of Nd_nO_m on acid value of product

—◆— 3h; —■— 4h; —▲— 5h

用量对该酯化反应的影响。酯化体系选用 60.4 g 松香和 6.8 g 甘油于 $(240 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下反应 6 h, 不同量的 Nd_nO_m 催化合成松香甘油酯的效果见图 2。

图 2 表明, 当催化剂的用量低于 0.33%, 在规定的条件下难以得到酸值小于 10 的酯化产品, 影响产品的质量; 用量高于 0.83%, 产物酸值再降低的空间很少, 催化效果难以进一步提高, 造成催化剂浪费, 并且成本会相应上升。因而催化剂的适宜用量以占原料松香重量的 0.33% ~ 0.83% 为佳。

2.3 催化剂的重复使用性能

本文使用的稀土金属氧化物, 价格虽远低于有机锡催化剂, 但相对于工业用的 ZnO 仍偏高, 因而对其回收性能进行了初步研究。结果发现催化剂对于松香与多元醇甘油的酯化体系, 较难回收, 而对于松香与一元醇酯化体系具有一定的回收性能。选用松香 0.1 mol (30.2 g), 异辛醇 0.1 mol (15.6 g), Nd_nO_m 0.5 g, 在 $(240 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下反应 5 h, 反应结束后停止搅拌, 静置 0.5 h 使催化剂沉降于瓶底, 倾出产物后加入松香及异辛醇进行下次反应, 重复 5 次; 从第 3 次起补加占原料松香总重 0.16% 的催化剂。结果见图 3。

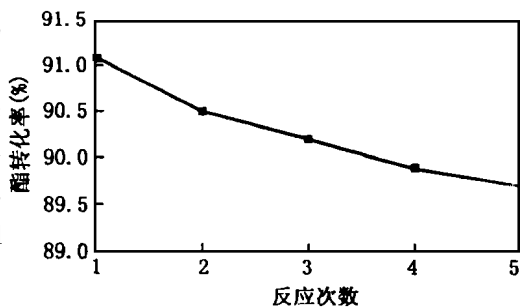
图3 Nd_nO_m 催化剂重复使用次数对酯转化率影响

Fig. 3 Reproducibility of Nd_nO_m on yield of ester

从反应结果可以看出, 稀土氧化物重复使用多次, 催化剂的催化效果基本不变。对该催化剂进行附载处理后发现更加容易回收。但鉴于稀土催化剂用量可降低至与工业用氧化锌相当, 因而在实际工业应用时可不考虑回收。

2.4 Nd_nO_m 催化下各种松香酯的合成

酯化体系选用 0.5 g Nd_nO_m 催化 60.4 g 松香 (0.2 mol) 与等当量的醇进行酯化反应, 结果见表 2。

由表 2 可见, 用 Nd_nO_m 作催化剂酯化松香时, 用乙二醇、月桂醇、苯甲醇、甘油、季戊四醇

在适宜的工艺条件下都可以得到酸值 < 10 的产品。

表 2 氧化钕催化下各种松香酯的酸值

Table 2 Acid value of various rosin esters using Nd_nO_m as catalyst

醇类 alcohols	反应时间 time(h)	温度 temp. (°C)	酸值 acid value(mg KOH/g)
异辛醇 isooctyl alcohol	6	230~ 240	19. 2
乙二醇 ethylene glycol	4	240~ 250	8. 7
二甘醇 diethyl glycol	3. 5	230~ 240	13. 8
月桂醇 lauryl alcohol	4	220~ 230	9. 6
苯甲醇 phenyl carbinol	2. 5	210	7. 7
甘油 glycerine	3	235~ 245	8. 4
季戊四醇 pentaerythritol	4	260~ 270	9. 2

2.5 氧化钕与其他催化剂催化效果比较

在其他反应因素相同的情况下(酯化体系选用 60. 4 g 松香和 6. 8 g 甘油),使用不同催化剂合成松香甘油酯的结果见表 3。

表 3 氧化钕与硫酸、对甲苯磺酸、氧化锌、四水硫酸铈及烷基锡酸的催化性能比较

Table 3 Comparison of catalytic activity of catalysts H_2SO_4 , $CH_3C_6H_4SO_3H$, ZnO , $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, RS_nOOH with that of Nd_nO_m

催化剂 catalysts	用量(g) dosage	温度(°C) temp.	时间(h) time	酸值(mg KOH/g) acid value	软化点(°C) soft. pt.	结晶性能(0°C, 8 h) cryst allization	色泽(加特纳) color (Gardner)
H_2SO_4	0. 5	230~ 240	6	17. 8	80	少许结晶 a few crystn.	13
$CH_3C_6H_4SO_3H$	0. 8	260~ 270	9	9. 4	80	少许结晶 a few crystn.	11
ZnO	—	260~ 290	8	10	85	无结晶 non-crystn.	< 10
$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O^{[6]}$	1. 2	235~ 245	8	8. 2	92	无结晶 non-crystn.	10
$RS_nOOH^{[4]}$	1. 0	230~ 240	1. 5	7. 8	81	无结晶 non-crystn.	< 10
Nd_nO_m	0. 5	235~ 245	3	8. 4	82. 5	无结晶 non-crystn.	< 10

从表 3 可以看出,相对其他松香酯化催化剂,钕的氧化物催化松香酯化时反应温度低、反应时间短,具有较高的催化活性。

3 结论

3.1 选择几种轻稀土金属氧化物作为松香酯化催化剂进行初步比较,发现钕的氧化物催化活性最高。

3.2 以钕的氧化物催化松香甘油酯化体系作为考察对象时,发现其最佳反应条件为:反应温度(240±5)°C,反应时间 3~ 4 h,其催化剂用量为 0. 33%~ 0. 83%(占原料松香重量)。

3.3 总体来讲,稀土金属氧化物催化松香与一元、二元及多元醇酯化时,其反应温度较低(200~ 260°C),反应时间也仅为 2~ 6 h。

3.4 稀土金属氧化物催化松香酯化时不腐蚀容器,无环境污染;当用量较低时反应结束后无需任何后处理措施;其酯化产品性能较佳。因而具有一定的工业应用价值。

参考文献:

- [2] 黄耀东,李杰兵. 松香酯合成技术[J]. 现代化工, 1994, 2: 43.
- [3] LAMIPO C S, TURNER W T. [P]. U. S. Patent, 4 650 607.
- [4] 常东亮,哈成勇,袁金伦. 烷基锡酸催化松香酯化反应的研究[J]. 林产化学与工业, 1999, 19(3): 21-24.
- [5] 中华人民共和国国家标准. 清漆、清油及稀释剂颜色测定方法[P]. GB 1722-79.
- [6] 黄雪红. 硫酸铈作为松香酯化催化剂的研究[J]. 林产化学与工业, 1994, 14(1): 57-60.

STUDY ON ESTERIFICATION OF ROSIN CATALYZED BY RARE EARTH METAL OXIDES

HAO Qiang, HA Cheng-yong

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academic Sinica, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Catalytic effect of rare earth metal oxides (Nd_nO_m , Sm_nO_m , Gd_nO_m , La_nO_m) for rosin esterifications are studied, and factors affecting the reactions are discussed in detail. The esterifying process for about 2~6 h at temperature 200~260 °C in the presence of catalysts (0.33% ~ 0.83% based on the weight of the starting rosin) provide esters with increased oxidation stability and improved color. Moreover, the esterification process is relatively straight forward, requiring no additional post treatment such as neutralization, as required in the acid catalyzed process.

Key words: rosin; resin acid; rare earth metal oxides; esterification

下 期 要 目

酮酸甲酯的自动氧化与聚合反应的研究
ZnCl₂催化下的β-蒎烯与多聚甲醛的反应条件优
化研究

松脂间歇蒸馏自动控制系统的研究

黑荆树皮单宁不同级分对水解酶的抑制作用

桐油改性氨基聚酯烘漆的合成研究

桂油快速分离的新工艺及设备

松笔头挥发性成分的分析

马尾松硫酸盐浆单段氧脱木质素最佳工艺条件
研究

制浆过程计算机静态仿真

从蒎烷合成二氢月桂烯醇的催化新技术

抗菌剂改性纤维素物料及其抗菌性能(II)

——改性纤维素物料抗菌素的释出及其抗
菌性能(英文)

野皂荚豆胶的研究

茶色素的制取及其化学组成

多轮定向酶解木聚糖制备木低聚糖的研究

木聚糖溶液超滤透过率的研究

6-氯-2-硝基甲苯混合物的分离研究

有机溶剂法纯化稻草碱木质素的研究

生物质的裂解及液化(综述)