

富马海松酸的制备及纯化



XU Xu

徐 徐, 宋湛谦*, 商士斌, 王宏晓

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏 南京 210042)

摘 要: 以富马酸和松香为原料制备富马海松酸。分别考察了富马酸加入量、反应温度及反应时间对富马松香制备的影响, 并使用钾盐法对制备的富马松香进行纯化得到富马海松酸。研究结果表明, 最适宜的反应条件是富马酸加入量为松香总质量的 30%, 反应温度 210 °C, 反应时间 3 h, 在此条件下制备的富马松香经钾盐法纯化, 得到的富马海松酸纯度为 95.1%, 得率为 93.8%, 并利用 FT-IR、¹H NMR 及 MS 对其结构进行了验证。

关键词: 富马海松酸; 钾盐法; 纯化

中图分类号: TQ351.47

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2009)S0-0069-04

Preparation and Purification of Fumaropimaric Acid

XU Xu, SONG Zhan-qian, SHANG Shi-bin, WANG Hong-xiao

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China)

Abstract: Fumaropimaric acid was prepared from rosin and fumaric acid as raw materials. Effects of the amount of fumaric acid, temperature and reaction time on the reaction were investigated. Fumaropimaric acid was purified by potassium-salt method. Experimental results showed that the optimum conditions were as follows: the amount of fumaric acid 30% of the total mass of rosin, temperature 210 °C, reaction time 3 h. Fumaropimaric acid was purified to 95.1%, and the yield was 93.8% by salting-out method under the above conditions. The structure of fumaropimaric acid was characterized by FT-IR, ¹H NMR and MS.

Key words: fumaropimaric acid; potassium-salt method; purification

富马海松酸是由松香和富马酸合成的一种重要的改性松香^[1], 可用作电子产品的高级焊接剂, 其结构中引入了新的活性反应基团, 可为进一步的衍生物合成反应提供便利, 更能广泛应用于油墨、油漆、涂料、胶黏剂、印染等领域^[2-3]。目前富马海松酸尚没有很好的提纯方法, Halbrook 等^[4]曾根据松香和富马海松酸在苯、氯仿等有机溶剂中的溶解性不同通过反复洗涤分离得到富马海松酸, 但是操作复杂且溶剂毒性较大。王丹^[5]也曾使用苯来对富马松香重结晶提纯富马海松酸, 但得率不高。Aldrich^[6]曾利用松香加成物在极性溶剂中溶解度大, 而非加成物在非极性溶剂中溶解度大的特性, 用极性及非极性溶剂反复萃取分离富马海松酸, 但效果差且溶剂消耗大。作者主要研究了富马海松酸的制备条件, 并使用钾盐法提纯, 最后对其结构进行了红外光谱、氢核磁波谱及质谱分析。

1 实验

1.1 材料和仪器

马尾松松香, 一级, 广西梧州日成林产化工有限公司; 富马酸、氢氧化钾、无水乙醇等均为市售分析纯试剂。DC-2 型多功能搅拌机; GC-2014 型气相色谱仪; MAGNA-550 型傅立叶变换红外光谱仪;

收稿日期: 2009-06-12

基金项目: 国家林业局 948 引进创新项目(2006-4-C03); 浙江省科技计划项目(2008E20012)

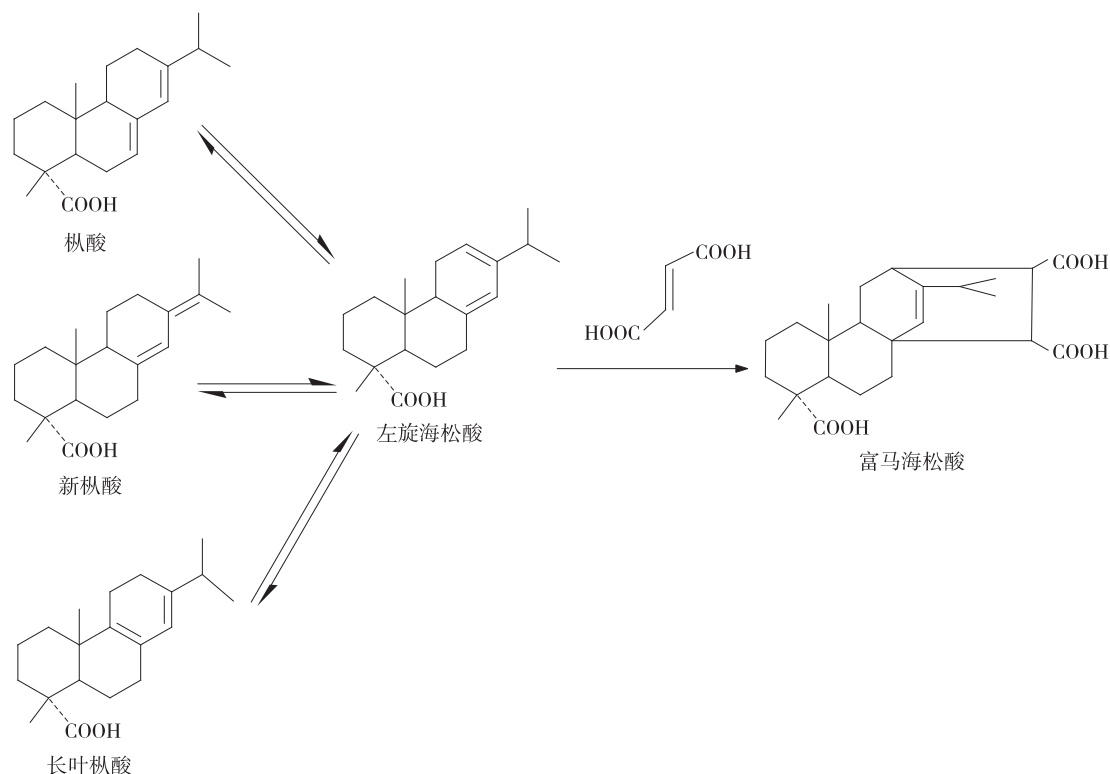
作者简介: 徐 徐(1983-), 女, 江苏徐州人, 博士生, 主要从事松香深加工方面的研究; E-mail: xuxu200121@163.com

* 通讯作者: 宋湛谦(1942-), 男, 研究员, 博士生导师, 中国工程院院士, 主要从事生物质化学利用研究; E-mail: songzhanq@hotmail.com。

BRUKER DKX-500 型核磁共振波谱仪;Inert MSD-5973 型台式质谱仪。

1.2 实验方法

1.2.1 富马松香的制备 向装备有温度计、搅拌器、导气管、蒸馏头的 250 mL 的烧瓶内加入一定量的松香及富马酸,在电热套式加热及氮气保护下,在一定温度下反应一定时间,降温到 160 °C 出料,得到含有富马海松酸的混合物的富马松香,反应历程如下图。



1.2.2 富马海松酸的纯化 将 50 g 富马松香加热溶于乙醇中,再滴加适量氢氧化钾乙醇溶液,冷却,真空抽滤,烘干得富马海松酸钾盐,重结晶一次。取上述重结晶后的富马海松酸钾盐 10 g 溶于乙醇中,用稀盐酸中和至酸性,搅拌至白色沉淀不再增加,真空抽滤烘干得富马海松酸^[7]。

1.3 分析方法

1.3.1 气相色谱分析 色谱柱为 DB-5,氮气为载气,采用程序升温:初温 200 °C,升温速度 2 °C/min,终温 250 °C,停留时间 40 min;汽化室温度为 260 °C,检测器温度 260 °C;分流比 50:1;进样量 0.3 μL。

1.3.2 FT-IR 光谱分析 将样品用 KBr 压片,在傅立叶变换红外光谱仪上分析。

1.3.3 ¹H NMR 分析 以 CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标,在核磁共振波谱仪上分析。

1.3.4 MS 分析 将样品用四甲基氢氧化铵甲酯化后^[8],在 Inert MSD-5973 型台式质谱仪上分析。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对富马海松酸 GC 含量的影响

2.1.1 富马酸加入量的影响 松香树脂酸中的左旋海松酸可与富马酸进行 D-A 加成,而其他树脂酸如枞酸、新枞酸和长叶枞酸等可在加热条件下异构为左旋海松酸^[1],因此富马酸和松香的加成反应有一定的反应率,改变松香与富马酸投料比,以选择其最好合成效能的配比。在反应温度 200 °C,反应时间 2 h 的条件下,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气相色谱分析,从而选择两者最佳的投料比,结果如图 1(a)所示。富马海松酸的 GC 含量随着富马酸加入量占松香的质量分数的增大而增大,当其达到 30 % 时,富马海松酸的 GC 含量基本不变,故富马酸加入量为 30 % 较为适宜。

2.1.2 反应时间的影响 在富马酸加入量 30 %、反应温度 200 ℃ 的条件下,研究了反应时间对富马海松酸 GC 含量的影响,结果如图 1(b)所示,当反应时间达到 3 h 后,富马海松酸的 GC 含量变化不大,故反应时间选择 3 h 较为适宜。

2.1.3 反应温度的影响 在富马酸加入量 30 %、反应时间 2 h 的条件下,研究了反应温度对产物含量的影响,结果如图 1(c)所示,反应温度应选择 210 ℃ 较为适宜。

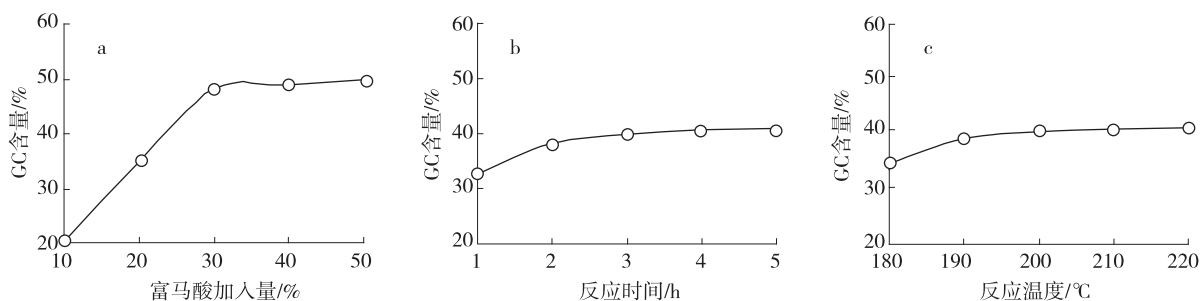


图 1 富马酸加入量(a)、反应时间(b)及反应温度(c)对富马海松酸 GC 含量的影响

Fig. 1 Effects of fumaric acid dose(a), reaction time(b), and temperature(c) on fumaropimaric acid GC content

2.2 正交试验结果分析

单因素试验得到各影响因素的最佳用量或范围,但按照上述最佳条件合成马来海松酸的得率并不高。这是因为进行单因素讨论时,忽略了不同因素之间的相互影响,因此必须进行正交试验,综合考虑反应中各个影响因素,以富马酸加入量(A)、反应时间(B)、反应温度(C)为因素,每个因素取 3 个水平,采用 $L_9(3^4)$ 正交试验表,试验设计及结果分析见表 1。通过正交试验可知,各因素对富马海松酸 GC 含量的影响大小顺序为富马酸加入量 > 反应时间 > 反应温度。得出的最佳工艺条件为富马酸加入量 30 %,反应时间 3 h,反应温度 210 ℃,在此条件下反应制得的富马松香中富马海松酸的 GC 含量为 51.7 %。

表 1 正交试验设计及结果分析

Table 1 Orthogonal test for preparing fumaropimaric acid

实验号 No.	A 富马酸加入量/% fumaric acid dose	B 反应时间/h reaction time	C 反应温度/℃ temperature	富马海松酸 GC 含量/% fumaropimaric acid GC content
1	20	1	200	30.8
2	20	3	210	35.9
3	20	5	220	36.2
4	30	1	210	48.6
5	30	3	220	50.7
6	30	5	200	51.4
7	40	1	220	43.8
8	40	3	200	50.5
9	40	5	210	48.9
k_1	34.300	41.067	44.233	
k_2	50.233	45.700	44.467	
k_3	47.733	45.500	43.567	
R	15.933	4.633	0.900	

2.3 富马海松酸的纯化及结构分析

以最佳反应条件下制备的富马松香为原料,采用 1.2.2 节中的钾盐法得到纯化后的富马海松酸,纯度为 95.1 %,并计算提纯的得率为 93.8 %。

产品经 FT-IR 分析(见图 2),结果显示在 1701 cm^{-1} 为羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, $3200\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 有宽而散的羧基特征吸收峰, 2956 和 2870 cm^{-1} 为甲基亚甲基的伸缩振动吸收峰。经 $^1\text{H NMR}$ 分析(见图 3),结果显示 $\delta 11\sim 14$ (3H) 为 COOH 中的质子的峰, $\delta 7.3$ 为 CDCl_3 的溶剂峰; $\delta 5.4$ (1H) 属于 Diels-Alder 反应生成的不饱 $\text{C}=\text{CH}$ 质子的峰; $\delta 2.9$ (2H) 为 HOOCCHCHCOOH 中 CH 上的质子的峰, $\delta 2.6$ (1H) 为 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 中 CH 上的质子的峰, $\delta 2.4\sim 0.6$ (27H) 属于松香脂环和甲基上质子的峰。产品在甲酯化后经 MS 分析(见图 4),主要的分子离子峰为 (m/z) 91、114、133、146、159、173、187、239 和 315。

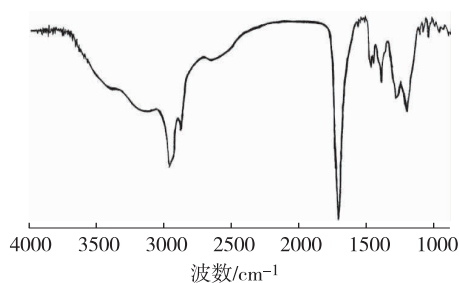


图 2 富马海松酸的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of fumaropimaric acid

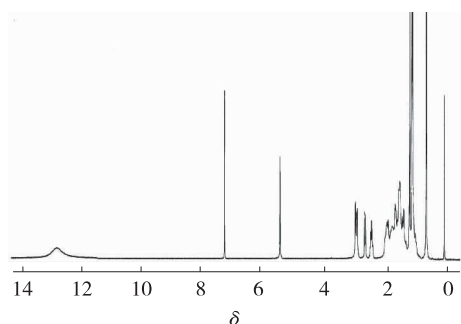


图 3 富马海松酸的氢核磁谱图

Fig. 3 $^1\text{H NMR}$ spectrum of fumaropimaric acid

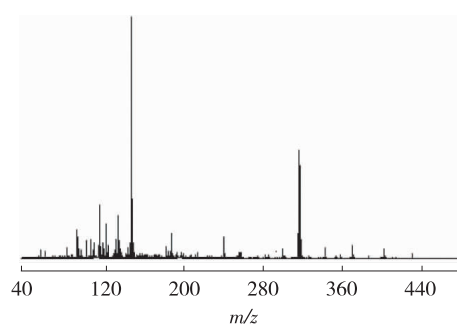


图 4 富马海松酸(甲酯化)的质谱图

Fig. 4 Mass spectrum of fumaropimaric acid (methyl fumaropimarate)

3 结论

3.1 经单因素及正交试验得到制备富马海松酸最适宜的反应条件为:富马酸加入量为松香总质量的 30%,反应温度为 $210\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 3 h,在此条件下制得的富马海松酸 GC 含量为 51.7%。

3.2 采用钾盐法得到纯化后的富马海松酸,纯度为 95.1%,得率为 93.8%,并通过 FT-IR、 $^1\text{H NMR}$ 及 MS 分析并证实了富马海松酸的化学结构。

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,2006:58-60,69.
- [2]陈学恒.富马酸改性松香树脂的合成[J].现代化工,2004,24(1):116-119.
- [3]程珍发,解洪柱,卢渊,等.水溶性油墨用富马酸改性松香树脂的研制[J].林产化工通讯,2002,36(2):6-9.
- [4]HALBROOK N J,LAWRENCE R V. Separation of fumaropimaric acid from fumaric-modified products:US,2889362[P].1959-06-02.
- [5]王丹.松香为原料界面聚合法制备微囊的研究[D].哈尔滨:东北林业大学硕士学位论文,2003:25-29.
- [6]ALDRICH P H. Process for separation of rosin adducts from mixtures with rosin:US,3562243[P].1971-02-09.
- [7]宋湛谦,徐徐,商士斌,等.富马海松酸的制备方法:中国,CN 200910033428.5[P].2009-06-19.
- [8]ASTM-D-5974-00. Standard test methods for fatty and rosin acids in tall oil fractionation products by capillary gas chromatography[S].2006-08-30.