

微波辐射下松香与乙醇的快速酯化反应^{* *}



林中祥

(南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037)

LIN Z X

摘 要: 研究了微波辐射下松香与乙醇的酯化反应, 在聚四氟乙烯密封增压微波消化罐中用对甲苯磺酸作催化剂, 松香与乙醇反应 24 min, 产物的酸值为 3.88 mgKOH/g。催化剂用量为松香质量的 12%~16%, 乙醇用量为松香质量的 2~3 倍。反应速率明显提高, 显示出潜在的应用价值。

关键词: 松香; 乙醇; 微波辐射

中图分类号: TQ351.471

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2002)02-0089-03

松香乙酯是一种浅黄色不干性油状液体, 不溶于水, 易溶于有机溶剂, 可作食品添加剂、橡胶及合成树脂漆的溶剂、塑料制品的增塑剂、变压器的绝缘油以及各种机床的切削乳化油等。松香乙酯是由松香与乙醇在硫酸的催化下直接进行酯化生产的, 由于树脂酸中羧基位于叔碳原子上, 空间位阻很大, 反应活化能高, 所以松香酯化反应条件比较苛刻, 反应时间较长, 松香与乙醇在硫酸的催化下加热回流反应 72 h 才能将酸值降到 8 mgKOH/g 以下, 基本达到结束反应的要求^[1]。由于松香酯类产品的产量占松香改性产品的 60% 以上, 松香与醇的直接酯化具有成本低的优点, 是松香酯类产品生产的最重要也是最基本的反应, 多年来在寻找新的方法和手段以缩短松香酯化反应时间方面开展了大量的研究工作, 但进展不大^[2]。

微波辐射对许多有机化学反应有显著的加速作用^[3~7], 许多反应的反应速率能提高数百倍乃至上千倍, 大大缩短了化学反应时间。有关在微波作用下松香与醇的酯化反应未见文献报道。本研究将盛有松香、乙醇及对甲苯磺酸混合物的聚四氟乙烯密封增压微波消化罐置于家用微波炉中, 在微波辐射下进行松香的乙酯化反应, 反应 24 min 可使产物的酸值降到 4.0 mgKOH/g 以下, 使反应时间得到了明显的缩短。

1 实验

松香为工业一级, 广东德庆林化厂生产; FR-1 型全聚四氟乙烯密封增压微波消化罐, 容积 70 mL, 在 1.2 MPa 时自动泄压, 四川省分析测试研究所生产; 格兰仕 23 L 机械型家用微波炉, 最大输出功率 700 W; 无水乙醇、对甲苯磺酸为化学纯, 分析试剂均为分析纯。

将松香、无水乙醇和对甲苯磺酸混合物充分溶解后置于微波消化罐中在微波炉中进行微波辐射, 反应进行到设定时间关闭微波炉并放置冷却, 反应物用甲苯溶解并用蒸馏水洗涤到中性, 将有机相进行减压蒸馏蒸出低沸点物质, 蒸馏剩余物即为松香乙酯, 按 GB 10287-88 进行产物的酸值测定。

* 收稿日期: 2001-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30070609)

作者简介: 林中祥(1957-), 男, 江苏盐城人, 教授, 主要从事林产化工、精细化工、化工环保方面的教学与研究工
作, E-mail: lin602@sohu.com。

* 南京林业大学化工学院马文秀副教授、化学工程与工艺专业 2001 届本科生刘勇参加了本研究工作。

本实验使用普通家用微波炉作为微波源,用具有自动泄压功能的聚四氟乙烯消化罐作为反应器。由于没有搅拌装置,所以在选用反应物时,考虑了体系的混溶性。松香甲酯、乙二醇酯、甘油酯、季戊四醇酯都是重要的工业产品,但由于甲醇、乙二醇、甘油、季戊四醇与松香相溶性差,在没有搅拌的情况下易分层,无法发生正常的化学反应,所以选用了与松香相溶性好且分子质量不大的乙醇作为反应物,对甲苯磺酸作为催化剂,探索微波辐射对松香酯化反应的影响。如要得到较好的结果,则需进一步完善反应装置,使其具有搅拌及反应条件控制功能,以便进一步开展松香酯化反应的研究。在松香酯化反应中,产物的酸值是衡量酯化反应程度的一个最重要的指标,酸值低,表明反应物中树脂酸上的羧基被酯化的程度高,所以在本实验中将测定反应物酸值作为判断反应进程的指标。

2 结果与讨论

2.1 微波辐射下反应条件对松香酯化反应的影响

为了考察反应时间、微波功率、催化剂及乙醇用量对微波辐射下松香与乙醇酯化反应的影响,本研究在基本反应条件为松香 3.0 g、无水乙醇 9.0 g、对甲苯磺酸 0.5 g、微波功率 700 W 和反应时间 24 min 的基础上,分别改变其中一个反应条件进行系列反应,研究对松香酯化反应的影响,其结果见图 1~图 4。

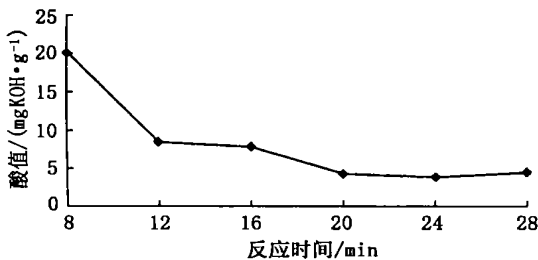


图 1 反应时间对产物酸值的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on acid value

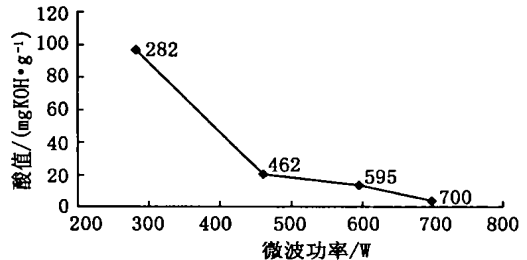


图 2 微波功率对产物酸值的影响

Fig. 2 Effect of microwave power on acid value

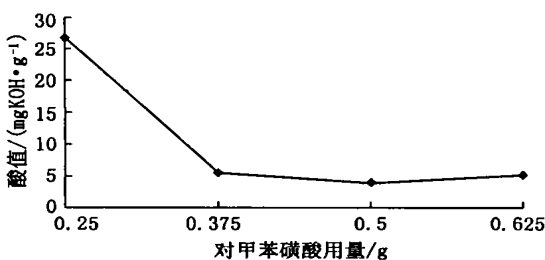


图 3 催化剂用量对产物酸值的影响

Fig. 3 Effect of catalyst amount on acid value

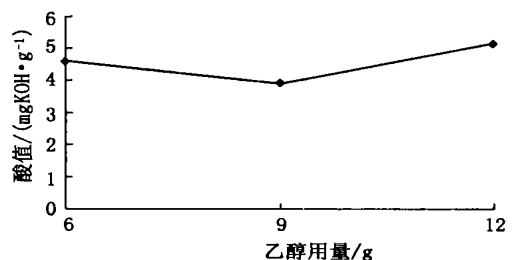


图 4 乙醇用量对产物酸值的影响

Fig. 4 Effect of ethanol amount on acid value

从图 1~图 4 数据可以看出,微波功率对反应速率的影响很大。若功率低,产物的酸值高,说明反应速率慢,当微波功率为微波炉最大功率 700 W 时,反应速率最快。在此功率的辐射下,随着反应时间的延长,产物的酸值越低,当反应进行到 12 min 时,产物的酸值就低于 10 mgKOH/g,当反应进行到 24 min 时,产物的酸值可达 3.88 mgKOH/g,这个结果对松香乙酯产品质量来说是很好的。从图 3~图 4 还看出,对甲苯磺酸的用量最好为松香质量的 12%~16%,而乙醇的用量为松香质量的 2~3 倍为宜。需要说明的是,由于反应使用了具有自动泄压功能的消化罐作为反应器,随着反应的进行和反应体系的温度升高,反应器中压力增大,有部分乙醇气体被释放出来,所以乙醇用量对不同的反应装置需作调整。

2.2 加热回流时间对产物酸值的影响

本研究用普通热源加热松香与乙醇进行酯化反应, 所用反应物的配比与在微波辐射下的反应相同, 使其在回流状态下进行反应, 结果见表 1。

从表 1 可以看出, 当反应进行到 25 h 时, 反应物的酸值仍为 107.5 mgKOH/g, 尽管反应体系的压力与在微波辐射条件下有差别, 但松香与乙醇在对甲苯磺酸的催化下反应速率缓慢的现象是明显的, 与文献报道基本相吻合。

2.3 产物物理性质

松香与乙醇在对甲苯磺酸的催化下所得酯化产物的物理性质如下: 外观呈浅黄色的粘性液体, 酸值

3.88 mgKOH/g, n_D^{25} 为 1.523, 溶于等体积的乙醇、丙酮、甲苯、乙酸乙酯溶剂。工业上松香甲酯及乙酯产品的酸值不高于 8 mgKOH/g。由此可以看出, 在本实验条件下制备的松香乙酯的酸值较低, 在乙醇、丙酮、甲苯、乙酸乙酯等有机溶剂中均有较好的溶解度, 即使在没有氮气保护的条件下, 产物的外观也为浅黄色。这些都证明了采用微波辐射的反应条件, 能够制备出合格的松香乙酯产品。

3 结论

松香与乙醇在微波辐射下进行乙酯化反应可以使反应时间大幅度减少, 产物的指标符合产品质量要求, 可以作为系统开展松香与甲醇、乙二醇、甘油、季戊四醇及其它醇酯化反应研究的依据。

参考文献:

- [1] 南京林产工业学院. 林产化学工业手册[M]. 北京: 中国林业出版社, 1980. 330.
- [2] 郝强, 哈成勇. 松香催化酯化反应研究进展[J]. 林产化学与工业, 2000, 20(1): 80.
- [3] 陆模文, 胡文祥, 恽榴红. 有机微波化学研究进展[J]. 有机化学, 1995, 15: 561.
- [4] 黄昆, 嵇学林, 刘华. 微波辐射技术在有机干反应中的应用[J]. 化学世界, 1994, (2): 57.
- [5] 张力学, 丁金昌, 谷亨杰. 微波技术在有机合成中的应用[J]. 合成化学, 1996, 4(1): 23.
- [6] 黄志真. 微波在有机合成中的应用[J]. 化学试剂, 1996, 18: 349.
- [7] 梁亮, 梁逸曾. 微波辐射技术在有机合成中的应用[J]. 化学通报, 1996, (3): 26.

HIGH-SPEED ESTERIFICATION OF ROSIN WITH ETHANOL UNDER MICROWAVE IRRADIATION

LIN Zhong-xiang

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Esterification of rosin with ethanol under microwave irradiation was studied. Acid value of ethyl rosin was 3.88 mgKOH/g by reacting rosin with ethanol in the presence of *p*-toluenesulfonic acid under microwave irradiation for 24 min. Dosage of catalyst is 12%–16% and ethanol is 2–3 times (on the basis of rosin mass).

Key words: rosin; ethanol; microwave irradiation