

浅色高软化点 α -蒎烯树脂制备工艺研究

Polymerization of A Poly(α -Pinene) Resin with Light Colour and High Softening Point

熊德元¹, 刘雄民, 李 容

XIONG De-yuan, LIU Xiong-min, LI Rong

(广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004)

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:以 α -蒎烯为原料, 采用 $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 为催化体系, 探讨各种因素对聚合反应的影响。结果, 在反应温度 $-15\text{ }^\circ\text{C}$, AlCl_3 2% (基于 α -蒎烯), $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 质量比 2, 单体浓度 50%, 单体滴加速度 120 滴/分, 催化剂以分次方式加入, 反应时间 4h 的工艺条件下, 制得软化点为 $138.0\text{ }^\circ\text{C}$, 得率大于 80.0%, 色级为 3(铁钴色)的浅色高软化点 α -蒎烯树脂。

关键词: 松节油 α -蒎烯 树脂 阳离子聚合

中图分类号: TQ316.3 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2006)01-0021-04

Abstract: The influencing factors on the polymerization of α -pinene with catalysts of $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ were investigated. A polyterpene resin which has softening point at $138\text{ }^\circ\text{C}$ (ring and ball) and colour of Gardner 3 (Fe-Co) was obtained in the following conditions. The reaction temperature was $-15\text{ }^\circ\text{C}$, the mass ratio of AlCl_3/α -pinene and $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ were 2.0%, 2 respectively, the concentration of α -pinene was 50%, the dropping speed of α -pinene was 120 drops/min, the reaction time was 4 h and the catalysts were added in stepwise mode. The yield was over 80%.

Key words: turpentine, α -pinene, terpene resin, cationic polymerization

松脂是我国南方盛产的一种再生资源, 其中经分离得到的松节油中含有 60%~90%的 α -蒎烯^[1], 而单离的 α -蒎烯通过深加工可生产多种产品, 其中由 α -蒎烯合成的萜烯树脂是主要的产品之一。该树脂具有无毒, 抗老化, 热稳定性、电绝缘性优越等优点, 被广泛应用在食品贮藏、口香糖制造、压敏胶、热熔胶、橡胶、纸张及织物上浆、涂料、油漆、油墨等行业^[2,3]。

对以 α -蒎烯为原料制萜烯树脂的研究, 文献^[4~6]对聚合机理进行了相应的基础研究, 提出聚合反应类型及聚合机理; 文献^[7,8]对动力学进行初步探讨, 确定相应的动力学方程式; 文献^[9~16]对采用不同催化体系的聚合反应, 进行了深入的研究。然

而对以 α -蒎烯合成萜烯树脂有关工艺方面的研究缺乏较为系统的探讨, 特别在制浅色高软化点萜烯树脂方面涉及甚少。我国从 20 世纪 60 年代末就已开始萜烯树脂的研制与生产, 然而产品质量至今仍没有大的提高, 普遍存在色深(色级 >5 的铁钴色), 软化点低($<130.0\text{ }^\circ\text{C}$)的缺点, 一定程度上抑制了萜烯树脂的推广和应用范围。为了提高软化点, 得到色浅且有较高得率的萜烯树脂, 本文以 α -蒎烯为原料, 采用 $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 为催化体系, 详细探讨各种因素对聚合反应的影响, 制得软化点为 $138.0\text{ }^\circ\text{C}$, 得率大于 80.0%, 色级为 3(铁钴色)的浅色高软化点 α -蒎烯树脂。

1 实验部分

1.1 试剂

α -蒎烯, 纯度大于 95%, 使用前经精馏处理。甲苯, 无水 AlCl_3 和 SbCl_3 , 均为分析纯, 使用前经常规处理。

收稿日期: 2005-07-22

修回日期: 2005-08-12

作者简介: 熊德元(1965-), 男, 广西兴安县人, 工程师, 在读博士, 主要从事天然产物化学化工研究。

1.2 α -蒎烯树脂的制备

在装有搅拌器、加料漏斗、温度计的三口瓶中,加入催化剂和溶剂,以一定的速度滴入 α -蒎烯,控制一定的反应温度,到一定的反应时间后,加水终止反应。将终止后的反应液洗涤至中性,蒸馏,得到 α -蒎烯树脂。

1.3 分析方法

树脂软化点、色级按行业标准 LY/T1453—1999 进行测定。溶剂、单体含水量按照卡尔-费休法^[17]测定。得率的计算公式为:

$$\text{得率} = W(\alpha\text{-蒎烯树脂}) / W(\text{投入的 } \alpha\text{-蒎烯}) \times 100\%$$

2 结果与分析

2.1 水含量对聚合反应的影响

当反应温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, AlCl_3 为 3% (基于 α -蒎烯), $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 质量比为 3, 单体浓度 50%, 反应时间为 4h 时, 固定 α -蒎烯水含量为 $0.56 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 改变甲苯水含量, 树脂软化点和得率见表 1; 固定甲苯水含量为 0 mol/L , 改变 α -蒎烯含水量, 树脂软化点和得率见表 2。从表 1, 表 2 中可以看到, 在现有实验工艺条件下, 甲苯的含水量比 α -蒎烯含水量对聚合反应的影响明显。当甲苯含水量在 $0.56 \times 10^{-2} \sim 2.22 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, 有利于反应的进行, 此时产物色浅、软化点和得率均高; 当甲苯含水量大于 $2.22 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 或低于 $0.56 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, 聚合物的软化点和得率均显著降低。 α -蒎烯的含水量在 $0.56 \times 10^{-2} \sim 2.78 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, 聚合物的软化点、得率及色泽变化不是很明显, 此时软化点及得率呈现的差异一定程度上来自蒎烯树脂中残留的低聚体, 低聚体一方面使软化点降低, 另一方面使得率提高; 当 α -蒎烯的含水量超过 $2.78 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, 软化点降低较大, 因此, 在 α -蒎烯聚合为 α -蒎烯树脂的阳离子聚合反应中, 严格控制甲苯中的含水量显得尤为重要, 同时也要适量控制 α -蒎烯的含水量。

表 1 甲苯水含量对树脂软化点和得率的影响

含水量 ($\times 10^{-2} \text{ mol/L}$)	软化点 ($^{\circ}\text{C}$)	得率 (%)	色级 (铁钴)
0	103.0	72.2	4
0.56	113.0	76.7	4
1.11	128.3	79.5	4
2.22	128.0	79.6	4
2.78	117.0	52.6	4

2.2 反应温度对聚合反应的影响

当 AlCl_3 为 2% (基于 α -蒎烯), $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 质

量比为 2, 单体浓度 50%, 反应时间为 4h 时, 改变反应温度, 树脂的软化点和得率见表 3。表 3 显示, 随着反应温度的降低, α -蒎烯树脂的软化点和得率逐渐升高, 当温度达到 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 软化点和得率达到最大值, 而对于当反应温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时所制得的蒎烯树脂软化点弱低于反应温度为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的结果, 是因为蒎烯树脂中残留的低聚体弱多造成的, 但得率相应地比反应温度为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时有一定提高。

表 2 α -蒎烯水含量对树脂软化点和得率的影响

含水量 ($\times 10^{-2} \text{ mol/L}$)	软化点 ($^{\circ}\text{C}$)	得率 (%)	色级 (铁钴)
0.56	103.0	72.2	4
1.11	112.0	69.3	5
2.22	107.5	77.7	4
2.78	101.5	61.8	5
3.33	87.5	73.4	4

表 3 反应温度对树脂软化点和得率的影响

反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	软化点 ($^{\circ}\text{C}$)	得率 (%)	色级 (铁钴)
0	103.0	72.2	4
-10	100.0	74.8	5
-15	107.5	77.7	4
-20	61.8	61.8	5

2.3 催化剂用量对聚合反应的影响

反应温度为 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 质量比为 2, 单体浓度 50%, 反应时间为 4h 时, 改变催化剂 AlCl_3 的用量 (基于 α -蒎烯), 树脂软化点和得率见表 4。表 4 显示, 当催化剂用量过低时, 反应不易进行, 几乎得不到聚合物, 而用量偏高时, 虽然得率可以提高, 但相应的软化点却偏低, 而且聚合物颜色也加深。适宜的催化剂用量 (3.0%) 不仅软化点较高, 而且得率也相应的得到提高, 因此催化剂用量要控制适当, 过高或过低都不利于获得高软化点的 α -蒎烯树脂。

表 4 催化剂用量 (AlCl_3) 对树脂软化点和得率的影响

催化剂 (%)	软化点 ($^{\circ}\text{C}$)	得率 (%)	色级 (铁钴)
1.0	—	7.8	3
2.0	138.0	49.2	3
3.0	128.5	74.7	4
4.0	126.0	67.5	4
5.0	115.0	66.8	5

2.4 $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 质量比对聚合反应的影响

反应温度为 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, AlCl_3 3% (基于 α -蒎烯), 单体浓度 50%, 反应时间为 4h, 改变 $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 质量比, 树脂软化点和得率见表 5。从表 5 结果可以看

到,当 $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 质量比在 0.66~2.00 时,可获得软化点、得率相对较高,色浅的 α -蒎烯树脂以 2.00 最佳。 α -蒎烯由于其具有反应活性结构的双键在环内,因空间阻碍作用,使得单独使用 AlCl_3 或 SbCl_3 时,均不能通过聚合反应得到高软化点的 α -蒎烯树脂,不但是液体树脂,而且得率也低,而且二者复配后,极大地促进聚合反应的进行。

表 5 $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 质量比对树脂软化点和得率的影响

$\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$	软化点 (C)	得率 (%)	色级 (铁钴)
0.50	114.0	40.0	5
0.66	112.0	70.8	5
1.00	104.0	78.8	4
2.00	108.5	74.7	4
3.00	94.5	61.7	4
4.00	101.0	47.9	5

2.5 单体滴加速度对聚合反应的影响

反应温度为 -15C , AlCl_3 2% (基于 α -蒎烯), $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 质量比为 2, 单体浓度 50%, 反应时间 4h, 改变单体滴加速度, 树脂软化点和得率见表 6。表 6 显示, 当单体滴加速度低于 20 滴/分时, 聚合物的软化点和产率偏低; 当单体滴加速度在 40~120 滴/分时, 不但缩短了反应时间, 而且可获得较高软化点及得率的 α -蒎烯树脂。体系中单体浓度低, 促使链终止速率增加, 不利于聚合反应进行, 延长反应时间; 单体浓度偏高, 初期反应剧烈, 伴随歧化反应发生, 低聚体聚合物增加, 导致软化点和得率变低。

表 6 单体滴加速度对树脂软化点和得率的影响

滴速 (滴/分)	软化点 (C)	得率 (%)	色级 (铁钴)
20	131.0	33.8	4
40	138.0	49.2	4
80	138.0	49.5	4
120	138.0	51.0	4

2.6 单体浓度对聚合反应的影响

反应温度为 -15C , AlCl_3 2% (基于 α -蒎烯), $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 质量比为 2, 反应时间 4h, 改变单体浓度, 树脂软化点和得率见表 7。表 7 显示, 在现有工艺条件下, 当单体浓度在 40.0%~66.7% 时, α -蒎烯树脂的软化点和得率变化不大, 单体浓度为 30% 时, 可获得软化点达 147.0C, 得率为 72.5% 的 α -蒎烯树脂。

表 7 单体浓度对树脂软化点和得率的影响

单体浓度 (v/v, %)	软化点 (C)	得率 (%)	色级 (铁钴)
30	147.0	72.5	3
40	142.0	65.9	3
50	141.0	68.8	3
66.7	140.0	69.2	3

2.7 反应时间对聚合反应的影响

反应温度 -15C , AlCl_3 2% (基于 α -蒎烯), $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 质量比为 2, 单体浓度 50%, 改变反应时间, 树脂软化点和得率见表 8。表 8 显示, 在反应时间低于 2h 时, 产率明显偏低; 当反应时间为 8h 时, 产率明显提高, 但反应时间过长, 对提高产率没有明显的作用, 因此, 适宜的反应时间 (4h) 有利于提高 α -蒎烯树脂的得率。

表 8 反应时间对树脂软化点和得率的影响

反应时间 (h)	软化点 (C)	得率 (%)	色级 (铁钴)
2	123.0	32.4	4
4	137.0	51.0	4
8	138.0	60.1	4
16	138.0	61.5	4

2.8 催化剂加入方式对聚合反应的影响

反应温度为 -15C , AlCl_3 为 2% (基于 α -蒎烯), $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 质量比为 2, 单体浓度 50%, 反应时间 4h, 催化剂分别混合加入 (A)、 SbCl_3 与单体混合加入 (B); 独立加入 (C), 分次加入 (D), 树脂的得率见表 9。表 9 的结果显示, 催化剂以不同的方式加入, 有利于改善聚合过程, 说明不同的添加方式能调控聚合反应过程, 获得高软化点和得率的 α -蒎烯树脂。当以 D 方式加入催化剂时, 制得了软化点为 138.0C, 得率达 82.5% 的 α -蒎烯树脂。重复以 D 方式加入催化剂的实验 2 次, 结果分别为: 软化点均为 138.0C, 色泽均为 3, 得率为 85.0%、81.0%。

表 9 催化剂加入方式对树脂软化点和得率的影响

加入方式	软化点 (C)	得率 (%)	色级 (铁钴)
A	142.0	63.3	3
B	136.0	57.7	4
C	141.0	68.8	3
D	138.0	82.5	3

3 结论

反应体系水含量对聚合反应具有重要影响, 特别是溶剂的含水量对反应起主要作用。溶剂适宜的

含水量为 $0.56 \times 10^{-2} \sim 2.22 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, α -蒎烯的含水量小于 $2.78 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, α -蒎烯树脂软化点和得率最高。

在反应温度 -15°C , $\text{AlCl}_3 2\%$ (基于 α -蒎烯), $\text{AlCl}_3/\text{SbCl}_3$ 质量比为 2, 单体浓度 50%, 催化剂以分次方式加入, 单体滴加速度为 120 滴/为, 反应时间 4h 的工艺条件下, 制得软化点为 138.0°C , 得率大于 80.0%, 色级为 3 (铁钴色) 的浅色高软化点 α -蒎烯树脂。

参考文献:

- [1] 罗志刚, 余林梁, 周强, 等. 从松节油中高效分离 α -蒎烯 [J]. 广东化工, 2003(4): 61-63.
- [2] GOZENBACH C T. α -pinene copolymers for use as rubber tackifiers [J]. Encycl Polym Sci Tech, 1970, 21: 515.
- [3] GOZENBACH C T, JORDAN M A, YUNIC R P. Terpene Resin [J]. Encycl Polym Sci Tech, 1970, 13: 575-596.
- [4] WILLIAM J ROBERTS, AUAN R DAY. A Study of Polymerization of α - and β -pinene with Friedel-Crafts Type Catalysts [J]. J Am Chem Soc, 1950, 72: 1226-1230.
- [5] 邓云祥, 林华玉. 新引发剂体系 AlCl_3 /活化剂/电子给予体对 α -蒎烯聚合作用的研究 [I]——聚合产物及聚合机理的研究 [J]. 高等学校化学学报, 1991, 12 (11): 1558-1561.
- [6] 周正斌, 程芝. α -蒎烯聚合机理的研究 [J]. 林产化学工业, 1992, 12(3): 189-195.

- [7] 周正斌, 程芝. α -蒎烯聚合反应动力学的研究 [J]. 林产化学工业, 1993, 13(1): 33-39.
- [8] 邓云祥, 丁少雄. 复合发剂体系 $\text{SbCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{D}$ 的 α -蒎烯聚合动力学研究 [J]. 功能高分子学报, 1999, 12(3): 263-268.
- [9] 张维邦, 卢江, 邓云祥. 芳烃络合物引发 α -蒎烯正离子聚合研究 [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 1989, 28 (3): 82-86.
- [10] 邓云祥, 林华玉. 新引发剂体系 AlCl_3 /活化剂/电子给予体对 α -蒎烯聚合作用的研究 [I]—— $\text{SbCl}_3/\text{AlCl}_3$ /酯体系 [J]. 高等学校化学学报, 1991, 12(10): 1414-1417.
- [11] 卢江, 梁晖, 廖荣孜, 等. $\text{PS-SbCl}_3/\text{AlCl}_3$ 引发 α -蒎烯阳离子聚合反应 [J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(5): 21-25.
- [12] 李蒙俊. α -蒎烯的聚合反应与萜烯树脂的制备 [J]. 林产化工通讯, 1993(4): 2-5.
- [13] 王文龙, 王延. 高得率浅色萜烯树脂生产工艺及设备的研究 [J]. 林产化学与工业, 1994, 14(2): 17-23.
- [14] 王颖, 莫美忠. 松节油制备高软化点萜烯树脂 [J]. 广西化工, 1996, 25(1): 18-20.
- [15] 熊小青, 陈丽涛. 萜烯树脂的研制及性能测定 [J]. 华东地质学院学报, 1997, 20(2): 16-19.
- [16] 王青泉, 何庄国. 浅色、高软化点萜烯树脂新工艺试车报告 [J]. 四川林业科技, 1991, 12(2): 37-42.
- [17] 应圣康, 郭少华. 离子型聚合 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 63-70.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 20 页)

是紧的, 所以 $M[0, +\infty) \cup P = M[0, +\infty) \cup \omega(M) \cup P = \overline{M[0, +\infty)} \cup P$ 是紧的. 下面证明 $M[0, +\infty) \cup P$ 与 Q 不相交. 假设 $(M[0, +\infty) \cup P) \cap Q \neq \emptyset$, 则存在 $x \in M[0, +\infty) \cap Q$, 从而 Q 是不变的, 故 $\omega(M) \subset Q$, 这与假设矛盾. 最后, $D_a^+(M) = M[0, +\infty) \cup J_a^+(M) = (M[0, +\infty) \cup P) \cup Q$ 和 $M[0, +\infty) \cup P$ 与 Q 是不相交的紧集, 这与当 M 是连通的和 $D_a^+(M)$ 是紧的时, $D_a^+(M)$ 是连通的矛盾, 所以假设不成立, 即证明当 $J_a^+(M)$ 是紧的则它是连通的.

参考文献:

- [1] BHATIA N P, SZEG ÖG P. Stability theory of

dynamical systems [M]. Berlin: Berlin Springer, 1970.

- [2] AUSLANDER J, SEIBERT P. Prolongations and generalized Liapunov functions [M]. New York: International Symposium on Nonlinear Differential Equations and Nonlinear Mechanics Academic Press, 1963.
- [3] KELLEY J L. General topology [M]. New York: Van Nostrand, 1995.

(责任编辑: 韦廷宗 邓大玉)