

文章编号: 1000-5692(2006)01-0094-04

添加剂在浅色松香甘油酯制备中的应用

高 宏, 商士斌, 饶小平, 宋湛谦

(中国林业科学研究院 林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042)

摘要: 在浅色松香酯合成后期加入主抗氧化剂、辅助抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂和光吸收剂等各种添加剂, 能明显提高它的热稳定性和耐候性。对添加量进行正交试验, 分析得出高稳定性浅色松香甘油酯的较佳添加剂用量为主抗氧化剂 $5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 辅助抗氧化剂 $3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 热稳定剂 $3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 光稳定剂 0, 光吸收剂 $5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 经松香甘油酯的热稳定性试验后加纳色号为 1.5; 经耐候性试验后增重率为 0.14%, 加纳色号增幅为 3.0, 优于市场上销售的同类产品。表 6 参 7

关键词: 林业工程; 松香酯; 添加剂; 热稳定性; 耐候性

中图分类号: S789.2; TQ047

文献标识码: A

松香对氧、热、光十分敏感, 不耐老化和氧化, 因此大大限制了它的应用^[1,2]。欲提高松香使用价值必须对它进行改性, 而酯化是改性的基本手段之一。但是, 松香树脂酸的羧基空间位阻大, 酯化反应活化能较高, 需要在较高温度下反应较长时间才能得到合格产品, 这样会使得酯化物的颜色加深^[3]。作者在前期研究中通过对浅色剂的结构、性能及作用机理的研究, 筛选出效果较好的浅色剂 PS-10, 它能较显著地促使松香浅色化, 得到颜色较浅的松香酯^[4]。但要提高松香酯的市场竞争力, 必须从根本上对树脂的综合性能进行调整, 提高它的耐热稳定性、耐光老化性等。该研究从松香酯应用环境所需要具备的性能入手, 根据不同功能添加剂的作用机理^[5~7], 采集了主抗氧化剂、辅助抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂和光吸收剂等一批添加剂, 并对它们分批筛选, 找出较好品种。在单因素试验的基础上, 进行正交试验, 优化制备高稳定性浅色松香甘油酯的试验参数, 确定合适添加量。

1 材料与方法

1.1 主要原料、试剂及仪器

1.1.1 原料和试剂 精制松香(加纳色号为 4.0, 酸值为 $180.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 软化点为 $82.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$)、甘油、氧化锌(市售分析纯)、浅色剂 PS-10、主抗氧化剂、辅助抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂和光吸收剂(均为市售工业级)。

1.1.2 仪器 紫外灯(上海汞灯厂, 500 W), 恒温鼓风干燥箱烘箱(上海一恒)。

1.2 合成方法

将 1 kg 精制松香和 1 g 浅色剂 PS-10 加入四口反应瓶, 在氮气保护下加热到规定温度, 搅拌, 保持一定时间, 降温至 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 加入催化剂, 升温至 $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 滴加 110 g 甘油, 并缓慢升温至 $270 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持

收稿日期: 2005-05-20; 修回日期: 2005-08-23

基金项目: “十五”国家科技攻关滚动项目(2001BA50114B); 国际引进 948 项目(2004-4-53)

作者简介: 高宏, 助理研究员, 硕士研究生, 从事松香深加工产品等研究。E-mail: gaoh2188@hotmail.com

至酸价合乎要求，抽真空至无低沸点馏出物，降温至 200 ℃，按照设计配方加入所需助剂，搅拌均匀，出料。

1.3 测试方法

1.3.1 热稳定性 将上述制得的浅色松香甘油酯粉碎置于 180 ℃恒温鼓风干燥箱内，8 h 后倒出，进行加纳比色。

1.3.2 耐候性 将上述制得的浅色松香甘油酯粉碎，过 60~100 目筛，称量，置于 500 W 紫外灯下方 50 cm 处，照射 15 h，称量计算增重率，并进行加纳比色。

2 结果与分析

2.1 正交试验设计与结果

前期工作已经对影响浅色松香甘油酯质量指标(热稳定性和耐候性)的单因素的种类和添加量进行了分析，初步确定了影响浅色松香甘油酯质量指标的主要因素和取值范围。在此基础上优化试验条件，设计 5 因素 4 水平的正交试验。5 个因素分别为 A 主抗氧化剂(酚类)，B 辅助抗氧化剂(亚磷酸酯类)，C 热稳定剂(多酚类)，D 光稳定剂(受阻胺类)，E 光吸收剂(苯并三唑类或二苯甲酮类)。4 个质量分数分别为 0 (1 水平)，1 (2 水平)，3 (3 水平)和 5 (4 水平) g·kg⁻¹。正交试验组合及结果见表 1。

2.2 数据分析

根据极差 R 值的大小可以判断试验中各因素对试验结果的影响。从表 2 可知，各因素对于热稳定性的影响从大到小为 C>A>B>E>D，即：热稳定剂的影响大，其次是主抗氧化剂，再次是辅助抗氧化剂，然后是光吸收剂，最后是光稳定剂。同理推断出，对耐候性的增重率的影响因素的主次关系为 E>A>C>B>D，对耐候性色变的影响因素的主次关系为 D>E (C)>A>B。

根据 K 值的大小，可以确定各影响因素较优的水平组合。在本试验中，无论是对热稳定性还是耐候性，要求指标值越小越好。所以，就热稳定性而言，较优水平组合为 A₃B₃C₃D₂E₃。就耐候性的增重率和色变而言，较优水平组合分别为 A₄B₃C₄D₄E₄ 和 A₂B₁C₂D₁E₄。

表 1 正交试验与结果

Table 1 Cross experiment and results

正交组合	热稳定性 加纳色号	耐候性	
		增重率/ %	加纳色号增幅
A ₁ B ₁ C ₁ D ₁ E ₁	4.0	0.415	3.6
A ₁ B ₂ C ₂ D ₂ E ₂	2.0	0.280	3.6
A ₁ B ₃ C ₃ D ₃ E ₃	1.7	0.186	4.0
A ₁ B ₄ C ₄ D ₄ E ₄	1.7	0.145	4.0
A ₂ B ₁ C ₂ D ₃ E ₄	2.0	0.165	2.8
A ₂ B ₂ C ₁ D ₄ E ₃	2.0	0.168	4.0
A ₂ B ₃ C ₄ D ₁ E ₂	1.3	0.192	3.0
A ₂ B ₄ C ₃ D ₂ E ₁	1.3	0.309	3.8
A ₃ B ₁ C ₃ D ₄ E ₂	1.5	0.213	4.3
A ₃ B ₂ C ₄ D ₃ E ₁	1.7	0.290	4.0
A ₃ B ₃ C ₁ D ₂ E ₄	1.8	0.148	3.6
A ₃ B ₄ C ₂ D ₁ E ₃	1.5	0.205	3.3
A ₄ B ₁ C ₄ D ₂ E ₃	1.6	0.133	3.8
A ₄ B ₂ C ₃ D ₁ E ₄	1.5	0.107	3.3
A ₄ B ₃ C ₂ D ₄ E ₁	1.8	0.284	4.0
A ₄ B ₄ C ₁ D ₃ E ₂	3.0	0.191	3.8

表 2 试验结果计算表

Table 2 K and R value of experiment results

均值	经热稳定性实验后					耐候性									
	加纳色号					增重率/ %					加纳色号增幅				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
K ₁	2.350	2.275	2.700	2.075	2.200	0.257	0.231	0.230	0.230	0.325	3.800	3.625	3.750	3.300	3.850
K ₂	1.650	1.800	1.825	1.675	1.950	0.209	0.211	0.233	0.217	0.219	3.400	3.725	3.425	3.700	3.675
K ₃	1.625	1.650	1.500	2.100	1.700	0.214	0.203	0.204	0.208	0.173	3.800	3.650	3.850	3.650	3.775
K ₄	1.975	1.875	1.575	1.750	1.750	0.179	0.212	0.190	0.203	0.141	3.725	3.725	3.700	4.075	3.425
R	0.725	0.625	1.200	0.425	0.500	0.078	0.028	0.043	0.027	0.184	0.400	0.100	0.425	0.755	0.425

从实验结果方差分析及显著性检验结果(表 3~5)可知,对于热稳定性的影响,因素 C 差异显著,表示热稳定剂对结果有显著影响;对于耐候性增重率的影响,因素 E 差异显著,表示光吸收剂对增重率有显著影响;而对于色变,各个因素的影响都不显著。

对于 A 因素,从热稳定性和耐候性增重率来看,它处于第 2 位,为主要矛盾,前者中取 3 水平最好,后者中取 4 水平最好,在耐候性色变中,取 2 水平最好,但它处于第 4 位,为次要矛盾,取 A₄ 为最佳。对于 B 因素,热稳定性指标处于第 3 位,且取 B₃ 为好,增重率和色变分别处于第 4 位和第 5 位,且取 B₃ 和 B₁ 为好,因此,这里取 B₃ 为最佳。依次类推,取 C₃, D₁, E₄ 作为最佳水平。所以最佳添加条件为 A₄B₃C₃D₁E₄。即各种添加剂的添加量分别为:主抗氧化剂 5 g°kg⁻¹, 辅助抗氧化剂 3 g°kg⁻¹, 热稳定剂 3 g°kg⁻¹, 光稳定剂 0, 光吸收剂 5 g°kg⁻¹。

表 4 耐候性-增重率的试验结果方差分析与显著性检验

Table 4 Variance analysis of weight gain rate of anti-aging and significance checkout

方差来源	偏差平方和	<i>f</i>	<i>F</i> 值
A	0.012	3	0.612
B	0.002	3	0.102
C	0.005	3	0.255
D	0.077	3	0.102
E	0.100	3	3.929 *
误差	0.196	15	

说明: $F_{0.05}=3.290$ *表示差异显著。

表 3 热稳定性试验结果方差分析与显著性检验

Table 3 Variance analysis of thermal stability and significance checkout

方差来源	偏差平方和	<i>f</i>	<i>F</i> 值
A	1.385	3	0.978
B	0.855	3	0.604
C	3.645	3	2.574 *
D	0.575	3	0.406
E	0.620	3	0.438
误差	7.080	15	

说明: $F_{0.10}=2.490$ *表示差异显著。

表 5 耐候性-色变的试验结果方差分析与显著性检验

Table 5 Variance analysis of color gain of anti-aging and significance checkout

方差来源	偏差平方和	<i>f</i>	<i>F</i> 比值
A	0.437	3	0.879
B	0.032	3	0.064
C	0.397	3	0.799
D	1.207	3	2.429
E	0.412	3	0.829
误差	2.480	15	

说明: $F_{0.10}=2.490$ 。

2.3 与市售同类产品比较

在此条件下进行验证试验,得出高稳定浅色松香甘油酯的质量指标,与市售同类产品的指标列于表 6。由表 6 看出,本试验所得的高稳定浅色松香甘油酯,无论在颜色还是热稳定性和耐候性方面都大大提高了。

表 6 高稳定浅色松香甘油酯与市售同类产品的比较

Table 6 Comparison between the high stable light-colored rosin glyceride and the kin products on markets

品种	加纳色号	酸价/ (mg°g ⁻¹)	软化点/ °C	经热稳定性实验 后加纳色号	耐候性	
					增重率/ %	加纳色号增幅
高稳定浅色松香甘油酯	< 1 (哈森 150)	9.3	85.6	1.5	0.14	3.0
市售浅色松香甘油酯	1~2	8.9	88.0	4.0	2.00	3.0

3 结论

高稳定性浅色松香甘油酯的添加剂的较佳添加量为主抗氧化剂 5 g°kg⁻¹, 辅助抗氧化剂 3 g°kg⁻¹, 热稳定剂 3 g°kg⁻¹, 光稳定剂 0, 光吸收剂 5 g°kg⁻¹。验证试验所得松香酯产品的质量指标为经热稳定

性试验后加纳色号为 1.5，经耐候性试验后增重率为 0.14%，加纳色号增幅为 3.0。
采用该方法制得的浅色松香甘油酯，无论在颜色还是使用指标上，均优于市售同类产品的指标。

参考文献：

[1] 王涛, 栗子安. 枞酸自动氧化产物的研究[J]. 林产化学与工业, 1991, 11(3): 173—181.
[2] 程芝. 天然树脂工艺学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1996.
[3] 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—86.
[4] 高宏, 宋湛谦, 王振洪, 等. 浅色剂 PS-10 用于松香浅色化的研究[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2005, 29(4): 49—52.
[5] 潘江庆. 抗氧化剂在分子领域的应用[J]. 高分子通报, 2002(1): 57—66.
[6] 钱欣, 郑荣华, 蔡鹏. 聚丙烯的热氧老化及其影响因素[J]. 浙江工业大学学报, 2002, 30(5): 475—480.
[7] 殷宁, 亢茂青, 赵雨花, 等. 提高微孔聚氨酯弹性体抗紫外光老化性能的研究[J]. 聚氨酯工业, 2003, 18(1): 15—18.

Application of additives in preparing light-colored rosin glyceride

GAO Hong, SHANG Shi-bin, RAO Xiao-ping, SONG Zhan-qian

(Institute of Chemical Industry of Forestry Products, China Academy of Forestry, Nanjing 210042, Jiangsu, China)

Abstract: Primary antioxidant, secondary antioxidant, thermal stabilizer, light stabilizer and UV absorber were used in preparing light-colored rosin glyceride, which could improve rosin glyceride's thermal stability and anti-aging. Better dosage of primary additives were attained through cross experiment, which were 5 g·kg⁻¹ primary antioxidant, 3 g·kg⁻¹ secondary antioxidant, 3 g·kg⁻¹ thermal stabilizer, zero light stabilizer and 5 g·kg⁻¹ UV absorber. Color grade of rosin glyceride was 1.5 after thermal stability test, and weight gain rate was 0.14%, color grade was 3.0 after anti-aging test. The performance of the rosin glyceride is better than other kin products on markets. [Ch, 6 tab. 7 ref.]

Key words: forest engineering; rosin glyceride; additive; thermal stability; anti-aging

浙江林学院组团参加“十五”浙江省农业科技成果展

2005 年 11 月 11~13 日,“十五”浙江省农业科技成果展和名特优新农产品展示展销会在杭州市世贸中心隆重举行。浙江林学院、浙江省林业科学研究院、中国林业科学研究院亚热带林业研究所和中国农业科学院茶叶研究所等单位联合组成了林特业展馆。浙江林学院共有彩叶花木引种、竹子经营管理、经济林良种繁育、竹林加工技术等 15 项技术展出。林特业展馆由于内容丰富、形式新颖、参展项目技术含量高吸引了众多参观者。
展览期间,全国人大常委会副委员长周光召、国家科技部副部长马颂德、浙江省省委副书记周国富、浙江省科技厅副厅长邱飞章等领导亲临展馆参观指导,对浙江林学院“十五”期间取得的丰硕成果表示祝贺。
(科技处)