

天然树脂、松节油 和木浆浮油化学 和工艺学

〔西德〕W. 山德尔曼著

中国林业出版社

天然树脂、松节油和木浆浮油 化学和工艺学

〔西德〕 W. 山德尔曼著

王定选
陈万洮 译

中国林业出版社

NATURHARZE
TERPENTINÖL TALLÖL
CHEMIE UND TECHNOLOGIE

VON

DR. PHIL. WILHELM SANDERMANN

SPRINGER-VERLAG
BE. RLIN/GÖTTINGEN/HEIDELBERG

1960

天然树脂、松节油和木浆浮油

化学和工艺学

〔西德〕 W. 山德尔曼著

王定选
陈万洸 译

中国林业出版社出版（北京朝内大街130号）

新华书店北京发行所发行 农业出版社印刷厂印刷

850×1168 毫米 32 开本 16.75 印张 430 千字
1982 年 8 月第 1 版 1982 年 8 月北京第 1 次印刷
印数 1—1,800 册

统一书号 15046·1017 定价 2.05 元

译 序

本书作者W.山德尔曼博士是西德汉堡大学有机化学教授、联邦林业和木材研究院木材化学和木材化学工艺研究所所长，长期从事教学和科研工作，在松脂研究方面发表过许多论文，与各国学者和有关企业有广泛联系。

本书内容丰富，概括了大量科技文献。作者对所阐述的问题，不仅是解释概念和提供资料，而往往是作总结性的论述，涉及历史、水平、存在问题和发展方向等方面。

我国脂松香的生产和出口居世界前列。由于我国资源丰富，气候适宜，劳力充足，脂松香的发展有广阔前景。从世界发展趋势看，继明子浸提之后，木浆浮油的地位日益重要，随着我国硫酸盐松木造纸工业的发展，木浆浮油也将得到应有的重视。应该着重提到的是，现在我国的松香、松节油都是作为原料来利用和出口，近几年才对它们进行化学利用的试验和少量生产，本书以大量篇幅系统地介绍了松香、松节油的化学利用，这对我国发展这方面的工业有现实意义。此外，随着松香工业的发展，松香性质和质量的研究已提上日程，本书关于树脂酸成分及异构、松香形成及结晶的理论以及树脂酸自动氧化等，都是可贵的参考资料。某些贵重树脂，文献资料较少，本书也简要提供了必要的知识。

本书对从事松香、松节油和木浆浮油专业的科技工作者和大专院校师生是一本重要的参考书，对以松树林化产品为原料的造纸、树脂、油漆、油墨、橡胶、肥皂、洗矿、农药、香料等许多专业也有参考价值。

多少年来，在这一领域中本书是仅有的一本全面系统的专著，出版后畅销世界各国，很快就译成日文、俄文出版。

译者应农业出版社之约，在1966年初已从德文原版译出，但是由于文化大革命期间林彪、“四人帮”对出版事业的破坏，一直未能出版。这次付印前只稍作了校核和修改。为了弥补原书出版较早这一缺点，特将作者于1974年发表的《松树林化产品的生产和利用》一文翻译附后。该文对近二十年来这一领域的成就和发展作了概括论述。

书中化合物和树木名称很多，在翻译树名过程中得到姚庆渭副教授的帮助，在此谨表谢意。书中有的专业名词因译名不确切，附有原文；有个别化学名词找不到中译名，只得印以原文。由于译者水平有限，难免有不当之处，请读者指正。

王定选

一九七九年十一月

作者序言

自从Wolff (1928)、Tschirch和Stock(1933—1936)关于天然树脂的几本著作问世以来,再没有用德文出版过这一重要领域的专著。国外的著述也只局限于某些方面。特别是近数十年来,天然树脂的化学与工艺有着不断发展,树脂在国民经济中的地位起了重大变化;因此,本书的出版显得特别重要了。过去对树脂化学结构的分析是不可靠的,今天它的主要成分的化学结构都已肯定。从经济上看,东方各国特别是中国树脂生产正在突飞猛进,这是值得重视的。此外,浸提松香、硫酸盐纸浆的副产品木浆浮油和硫酸盐法松节油的经济意义与日俱增。目前,仅作为新原料的木浆浮油,就有二千多种论文和专利文献。

由于贵重树脂的重要性日益降低,本书对此只作简短的介绍,而对于松脂、松节油和木浆浮油则作比较详尽的论述。本书着重阐述树脂在工业上的各种重要性质和加工方法,而对于树脂的化学结构只作简短的叙述,因为 Simonsen、Fieser 等人在他们的著作中对树脂组分的纯化学已作过论述了。并由于本书篇幅所限,自难作到面面俱全。本书主要供林业、木材工业、制漆工业、油墨工业、造纸工业以及以树脂、松节油和以木浆浮油作为原料的化学工业的研究工作者和工人们作为工作中的参考。本书所叙述的树脂经济发展的情况亦可能对商业工作者和经济学者有参考价值。

目 录

第一章 历史、统计和经济	1
第二章 树脂概念和树脂状态	33
第三章 树脂的化学和生物学	40
第一节 树脂的分类和化学	40
一、脂肪族化合物	40
二、萜烯和萜类化合物	41
三、芳香族化合物	66
第二节 树脂和树脂伴生物的生源说	75
一、萜类化合物的生源说	75
二、芳香族化合物的生源说	79
第三节 植物学和植物生理学的基础	79
第四章 各种天然树脂及其工艺学	89
第一节 香脂和贵重树脂	89
一、琥珀树脂	89
二、琥珀	108
三、达玛树脂	112
四、紫胶	114
第二节 松树树脂	118
一、脂松香	118
二、浸提松香	142
三、木浆浮油松香	160
四、树脂酸的异构和松香形成的理论	163
五、各种松香的特征值和组成	176
六、松香的结晶和阻止结晶的方法	190
七、松香的自动氧化	200
八、松香的改性和树脂酸衍生物	206

第三节 松油	279
第四节 松节油	281
一、松节油和干馏松节油的制取	281
二、松节油的组成和物理性质	290
三、松节油的利用	291
第五章 木浆浮油	317
第一节 木浆浮油的提取	317
第二节 木浆浮油的组成	327
第三节 在溶剂中精制木浆浮油	345
第四节 不经蒸馏的木浆浮油净化法和分离法	350
一、皂化法	350
二、部分酯化分离法	351
三、溶剂连续分离法	353
四、其他各种分离法	355
第五节 木浆浮油的蒸馏	357
一、木浆浮油蒸馏的一般研究	357
二、工业蒸馏设备	365
三、蒸馏产物的成分和精制方法	390
第六节 木浆浮油的利用	397
一、油漆和其他涂料	399
二、印刷油墨展色剂	412
三、金属皂，催干剂	413
四、肥皂、去垢剂和乳化剂	415
五、沥青乳状液（冷沥青）	419
六、润滑油和乳化油	420
七、浮选剂	423
八、氢化	424
九、其他各种用途	425
十、硫酸盐沥青及其用途	428
十一、植物甾醇的提取	431
第六章 树脂、木浆浮油和松节油的分析概要	440
树脂的分析	440
按环球法测定树脂软化点	440

参考文献	445
第一章	445
第二章	446
第三章 第一、二节	446
第三章 第三节	450
第四章 第一节	451
第四章 第二、三节	454
第四章 第四节	470
第五章	477
第六章	494
附录 松树林化产品的生产和利用	496
概要	496
引言	496
活树采脂	497
浸提松香和浸提松节油	503
木浆浮油和硫酸盐松节油的生产	505
松脂产品的利用	508
经济形势	517
参考文献	520

第一章 历史、统计和经济

古代人类就开始普遍地采用天然树脂。人们把它作为粘料来胶固箭头和矛头或用以制造化妆品、宗教用品、医药、器具外表的涂料和漆料。到了某一时期，就根据采用树脂的数量多少和范围大小来衡量一个民族或一个社会阶层文化发展的程度和生活水平的高低。

当时，文明古国（印度、中国、巴比伦、亚述、波斯、希腊和罗马）以及美洲的印加人、印第安人和阿斯泰克人等应用树脂制造焚用香料、防腐香料以及其他宗教用品最为流行。人们迷信焚香时随烟散发出的香气不但世人就是鬼神嗅到也感到舒适。因此举行各种宗教仪式时几乎都要焚香以敬献神灵、驱逐妖魔、祭奠亡人以及降福生人。后来，在宗教节日和纪念日也都焚香。

埃及人主要用下列树脂作为熏香材料：乳香，没药，芳香树脂（Bdellium），玛瑙脂，苏合香；此外也用檀香，肉桂，沉香，大西洋雪松和杜松树脂。祭祀品都有严格的规定，例如清晨焚用橡树胶，中午则改用没药。苏合香、没药、松香、大西洋雪松脂和南丹脂油（Ladanum）是防腐香料的主要原料。用乳香制成的熏香被看成祭祀圣物，因此，埃及和迦太基人都不用乳香作防腐香料。

还有其他一些古代文明民族如犹太，也在宗教祭祀仪式中焚烧树脂。犹太国树脂业曾繁荣一时。该国向埃及输出玛瑙脂、香脂、苏合香和没药。远在公元前数千年，埃及已从蓬特（Punt）地方大量输入制造焚用香料的树脂（乳香和没药）。蓬特除了输出口普通松脂和香脂外，也输出贵重木材。当时的蓬特可能就是今天的

索马里。当时，南阿拉伯也是树脂、香脂和植物香料的出口国。萨巴^①所罗门的王后从阿拉伯南部带回大量的各种香料，还从原产地带回香脂灌木。随后，在犹太国王的御花园中引种了香脂冷杉。除了上述树脂以外，波斯人还发现了奥波巴树脂 (Opopanax)^② 和氨树胶^③。

从许多历史资料中，可以看出，在古代人民生活中，树脂有着多么重要的意义。当波斯军队进攻希腊时，曾焚供了大量的乳香。大流士^④在他的辐重车中安置了四十名香脂骑士，专门负责美容化妆事宜。腓尼基人祭祀 Baal 神^⑤时，在焚香器中就焚掉上千塔能^⑥的乳香。在举行宗教宣誓仪式时，也都焚用乳香；Nero^⑦在 Pop-paea 神前举行宣誓时，令人把一整年收获的乳香全部焚光。在 Herodes^⑧的葬礼中，有五百名侍从携带芳香树脂列队送葬。

树脂应用于医学也是从古代就开始了的。例如治疗伤口和动手术时用树脂来消毒杀菌。在希腊植物学家 Dioscorides 所著的最早的草药学中，描述了六百种左右药用植物。其中有许多是树脂和香脂。埃及人每逢瘟疫蔓延之时就焚烧许多特种树脂。由此可知，人们很早就了解到，供神的焚香具有消毒杀菌的药性。印度把古芸香胶看作治疗麻疯症的特效药。在制造美容香脂方面应用树脂的种类要比用于制药方面来得多，除上面已提到的几种外，还使用龙血树脂、落叶松脂与松脂。树脂在化妆香脂方面的应用，在文艺复兴时代达到了高峰。

人们很早就已晓得可以应用树脂来做涂层和漆料。最初阶段，

-
- ① 阿拉伯南部城名——译者。
 - ② 有臭苦味，古时用作镇痉剂，产自南欧洲——译者。
 - ③ 现今医学上用做兴奋剂、泻药与利尿剂——译者。
 - ④ 公历纪元前522—486年时波斯国王——译者。
 - ⑤ 古巴比伦及腓尼基人所崇拜的日神——译者。
 - ⑥ 古重量单位——译者。
 - ⑦ 古罗马暴君，公元37—68年——译者。
 - ⑧ 犹太国王，公历纪元前37—4年——译者。

未发现可以用有机性溶剂来稀释树脂。人们直接用手指或漆刀在上漆的器具表面上涂抹。对于固态树脂就用烧热的铁器或用着火的木棒熔化后再涂在器具上。随后，再把器具表面磨光。从埃及坟墓上的漆层分析中可看出，当时人们用的是苏合香、玛璃脂，大概也用到了琥珀。罗马文学家 Plinius 和 Dioscorides 的著作是最早提到在漆料中加进油料的。至十一世纪，Theophilus 道士在《艺术综合便览》(Schedula Diversarium Artium) 一书中写道：用树脂（可能是琥珀）和亚麻仁油可以制造油漆。据说是把熔化得透明的树脂放进加热的亚麻仁油里，把混合物不断加热使之蒸发掉三分之一，然后再加进较多的热亚麻仁油，并继续一起加热，直到得出透明样品为止。在文艺复兴时代的画家们都使用琥珀漆，例如达·芬奇 (Leonardo da Vinci)^① 经过了苦心试验以后，才确定它的配方。达·芬奇在他所著的《绘图编》(Traktat von der Malerei) 一书中写道：“我们可以用由山达脂和核桃油所制成的油漆来代替琥珀漆。”

油漆的制造和油漆的工艺最先在远东各国（印度，中国，朝鲜和日本）经历过一段极其昌盛时期。印度很早以来就应用了一种称为紫梗或称紫胶的昆虫分泌物。“Lack”（漆）这一名称是来自这一原料。梵语“Lakshe”这个字的意思是“十万”，以此来说明分泌紫胶的昆虫数量之多。公元前二世纪末叶起，中国人开始采用漆树的树液作为颜料的胶合剂。公元前三世纪初叶，日本人通过朝鲜人学到了油漆手艺。约在公元 600 年间，油漆手艺繁荣发展，到十七世纪已进入灿烂时期。东方漆工艺品的特点在于硬而不脆，具有高度光泽性，而又牢固耐用。日本在七世纪的某一时间甚至规定用漆器来交付税款。

在树脂业的经营史中，琥珀占着特殊重要的地位〔13, 16〕。从摩拉维亚山^②、法国和西班牙的山洞中所发掘的古物证明，琥珀在

① 意大利著名画家，1452—1519年——译者。

② 在捷克斯洛伐克境内——译者。

旧石器时代已受到人们的珍视。公元前四世纪，琥珀就已成为当时的时髦货品。商人们在神的名义掩蔽之下来往于琥珀贸易要道，他们将“北部的黄金”运到地中海沿岸诸国以及埃及等地。在贸易要道上，建立了许多货栈，其中有一货栈存放了十二担优质琥珀。琥珀贸易不断兴旺起来，当时，曾有许多琥珀商队前往东方国家。在公元前十世纪用楔形文字所写的一本古书里，有下列一段描述：“在极地的海洋里，他的商队捞取过珍珠，而在北极星位于天顶的海洋里捞取过琥珀。”

公元前 334 年，希腊人 Pytheas 从马赛^①赴撒姆兰^②，他误认琥珀产于海底。相反地，Aristoteles（公元前 340 年）、Plinius（公元 23—79 年）和 Tacitus（公元 56—118 年）^③都认为琥珀是树脂。希腊人称这种树脂为“电子”，这是因为琥珀摩擦后带电，可以吸住薄纸。罗马人喜欢赏玩琥珀的程度大大超过希腊人。Plinius 写道：当时在罗马一只小小的琥珀偶象比一个人的身价还高。到 Nero 统治的年代，琥珀装饰品风行全国。为了满足当时的大量需要，罗马于公元 65 年派了一支琥珀商队去波罗的海，带去了大量贵重的琥珀原料。从此，琥珀贸易更形活跃。在撒姆兰所发掘的许多货币可以作为可靠的考据。

约自 1250 年起，德国琥珀的开采与买卖权就落于德国宗教集团手中。他们设立了海口监督员与琥珀专员，并规定：“凡吞没琥珀者处绞刑”。琥珀原料的加工（这时主要用来制造念佛珠）被指定由吕贝克^④和布鲁日^⑤的旋工同业工会专营。马丁路德的宗教改革对于经营琥珀的行业有着莫大打击。因为宗教一改革，教徒们对念佛珠的需要突然削减。直到公元 1800 年开始用琥珀制造其他产品，如烟

① 法国商港，是当时琥珀贸易中心——译者。

② 东普鲁士地名——译者。

③ 罗马历史学家——译者。

④ 德国北部地名——译者。

⑤ 今比利时境内——译者。

嘴、装饰品、手饰箱和烛台等等，才有一定程度的转机。因为按可兰经规定，回教徒的嘴严禁和骨以及骨制品相接触，所以琥珀烟嘴大部运入伊斯兰教国家。

发现美洲新大陆和探得通往印度的航路以后，一些新的树脂被运进欧洲。达玛脂（产地多居南洋群岛），山达脂（多产于南洋群岛）作为清漆树脂从远东运入欧洲。此外，还有大量的紫胶。这时，中美发现了珐琅树脂，它最先是由印第安人从珐琅树上采集而来，用作壁画和花瓶绘画颜料的胶合剂〔31〕。为了适应祭祀仪式的需要，往往把珐琅树脂塑成人心形状然后焚烧之。在多庙宇的城市近郊常常会看到大规模的种植园专门种植祭祀用的珐琅树。约1600年前后，苦配巴香脂开始从巴西、而愈创木树脂开始从中美先后运进欧洲。愈创木树脂在中古时代被认为是治疗梅毒传染病十分有效的良药。1565年起，开始从萨尔瓦多输入秘鲁香脂。在宗教用品中，秘鲁香脂当时占有特殊地位。1571年以前，规定圣诞节在耶稣教堂里要焚烧麦加香脂（Makkabalsam），由于屡次发现多是伪制品，所以庇护十世^①上谕改用秘鲁香脂来代替麦加香脂。1461年，埃及国王给威尼斯共和国元首寄送了一批安息香脂，它产于暹罗，苏门答腊一带。从此，欧洲人开始认识安息香脂。妥路香脂是美洲的产品，于1850年才被带进欧洲。

针叶树的树脂很早以来就是最重要的树脂之一。上古时代用它当作火把燃料和造船粘料。有史以来，大都认为松脂的采割起源于高加索地区。随后，从高加索传播到中欧和北欧。从某些字就可以看出采脂工业的起源，例如，Kolophonium（松香）就是按照一个小亚细亚的城名 Colophon（科罗丰）来取名的。希腊植物学家 Dioscorides 于公元78年所写的文章记载：松香首先由小亚细亚科罗丰城传进欧洲。Terpentin（松脂）这个专业名词出自波斯文。按波斯

① 罗马第十位教皇——译者。

文 Terpentín 意指从针叶树的树干裂口处流出的树脂。

远古人们就已经懂得采割松脂〔10〕。Theophrastus 于公元前 371—287 年曾记述道：“冷杉采脂时只需进行浅割，而云杉采脂则需要深入木质部割大伤口。”此外，他还描述到松树采脂和冷杉刺囊取脂的情况（Hist. Plant X, 2）。于公元 78 年前后，Dioscorides 是古罗马军团中的军医，曾随军远征小亚细亚与北非一带。他曾对液态的云杉脂、高卢^①松脂、小亚细亚松香与北意大利落叶松的松节油做了详细介绍。并说：“这时，埃及人了解到松节油是从大西洋雪松脂和松香中蒸馏出来的。”普利尼对于多种松脂和松节油特性、松香皂漆（Resinatweines）的制法、采脂和蒸馏的方法都做了详尽的说明。他写道：质量最好的柏油^②是从生长在向阳的南坡的树木中采割而来。从生长于背阴地的树木里所得的柏油，质地比较粗糙。

新发掘出土的化学装置和古代楔形文字的记载证明：自公元前 3000 年起，美索不达米亚居民就已经懂得升华、蒸馏和浸提等化学工艺，还会制革、染色、炼油、制造洗涤剂和香料〔24〕。随后，在古代文化发展的初期有了将松脂加工成松香和松节油的工艺。许多史实证明，这方面的知识一再遭到失传。估计最晚在公元 100 年左右，人们普遍地认识了松节油，在这以后的几个世纪里，对松节油的蒸馏法已有着非常详细的记述。于第八世纪 Marcus Graecus 曾记述了使用蒸馏器分离松香和松节油的工艺。阿拉伯人 Geber 和 Mesue d. J. 遗留下

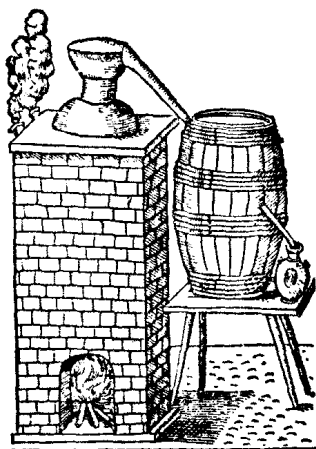


图 1 中古时，J. Costaeus 所用的装有水桶冷却器的蒸馏装置（Mesue〔30〕）

① 高卢是古罗马时代的法国克勒特民族所属之领土，包括今法国、比利时及意大利北部——译者。
② 指松脂——译者。

来了关于松脂蒸馏法(图1)以及用干馏法获得桧柏油和琥珀油的文稿。可是这些技术知识可能在蒙古人侵入(1258年)巴格达以后失传了。十五和十六世纪,炼金术者Walter Ryef、Adam Lonicer、Conrad Gessner、I. B. Porta、Valerus Cordus,特别是Hieronimus Brunschwygh所遗留的手稿和所著的书籍都能看出在中古时代,松脂蒸馏已是为一般人普遍熟悉和常用的工艺。Hieronimus Brunschwygh在他所写的《新编蒸馏手册》(New gross Distillierbuch)一书中对各种树脂的蒸馏方法作了详细的介绍。那时,人们已经知道,可用烧酒浸提松脂和香脂,并可用松香与松节油制漆。约从1600年起,松节油称为“Spiritus Terpentini”,在市场上销售。

德国主要是在黑林林区^①进行采脂。如在Sebastian Munsters所著的宇宙学(十六世纪)中写道:“在黑林林区中有两三个小村,居民每年都从冷杉中采集200担或更多的松脂运到斯特拉斯堡出卖。”很久以后(从1820年起),才在福格特兰特和厄尔士山脉流行云杉采脂,1875年还提供了50吨松香,1880年又告停顿。

法国松脂工业历史悠久。按一本古书记述,在格拉夫角发掘出来的松树树干化石上可以清楚地看出采脂割沟,对此只能给以相当保留的评论。但是根据判断,克勒特族在公元前就已出口松香。法国传统的最重要的产脂地区是加斯科涅,在古书中曾提到加斯科涅是十四世纪时松香市场的所在地。法国人于十八世纪末遵循Bremon-tier的建议,开始在国内流动沙滩地带种植海岸松使沙丘固定,才为法国松脂工业打下基础。在北新林区的经营中,人们发现,经过采脂的木材比未采割的木材价值为高。但那时法国的采脂,像西班牙、奥地利、希腊和波兰一样,只满足国内需要。

瑞典很少进行活树采脂,而是用大量干馏含脂丰富的木材来生产木焦油与柏油。这两种产品都在造船业中用作防漏和防腐的材料,

① 德国西南部大林区——译者。

并作为航海备料 (Naval Stores) 大量地向英国出口。“Naval Stores”这一名词逐渐发展, 后来松香和松节油都用它来取名。甚至以我们今天的看法, 也认为中古时候瑞典当时的生产也是相当可观的。仅 1637 年, 瑞典就出口了 22,000 吨产品, 其价值为木材出口价值的三倍。因为生产 1 吨成品就得用掉 15 株大松树, 这使森林严重破坏, 因此后来移到了松林多而且很少开发的诺尔兰德。瑞典长期地满足了英国对于所谓的航海备料的全部需要量, 但是到了英国查理十二世执政时期, 英国改为向美洲新大陆购买松脂产品。贸易的变化很明显地在该国当时进口数字中反映出来。1701 年, 英国所需木焦油还有 86.5% 来自瑞典, 而到 1718 年, 已有 89% 改从北美进口。

北美的松脂工业从 17 世纪起开始发展[9, 33, 34]。1606 年法国人在马萨诸塞兴建了一座生产松节油的设备。几年以后, 发表了关于松节油、松香、硬柏油和木焦油的生产方法的文献。就在这个时期中上述产品开始向欧洲出口。在历年出口贸易报告书目录第一卷《殖民地系统》(1574—1660) 中有一项标明“弗基尼亚出口商品说明”的弗基尼亚贸易报告书 (1610—1660 年)。在这本报告书中的一份说明表中也将松香和松节油列入出口物资项目。后来的几个世纪, 这些商品的产量不断增长。松节油成为最重要的商品, 因为松节油和酒精混合可用于点灯, 称为 “Kamphin”。煤油生产发展以后, 这一情况才发生变化。

开头, 北美也和瑞典一样, 把含脂多的木材加工成木焦油和柏油。原料是松树的残株。后来, 才采用活树采脂, 用斧子在树干下端砍一“深洞”(Box) 来收集流出的松脂。在一株树上大都 不止开一个洞, 而是二个至四个, 使树身受到严重损害, 以致不久即告枯萎。当时, 北美还有大面积的原始松林。人们在 “Box” (脂洞) 的上方开 5—6 英尺高的割面 (英语称为 “Face”, 而德语称为 “Lachte”)。可是到十九世纪中叶, 北美的原始松林都已用尽, 人们只好