

国外松香和松节油

中国林业科学研究院林产化学
工业研究所情报研究室 主编

中国林业出版社

国外松香和松节油

中国林业科学研究院林产化学工业研究所
情报研究室主编

中国林业出版社

国外松香和松节油

中国林业科学研究院林产化学工业研究所
情报研究室主编

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 河北遵化县印刷厂印刷

50×1168毫米32开本 8.125印张 196千字
1982年12月第1版 1982年12月遵化第1次印刷
印数 1—3,000册

统一书号 15046·1045 定价 1.05元

前 言

我国松香资源丰富，脂松香产量居世界首位。松香、松节油是国民经济不可缺少的原料，又是重要的出口物资。但是，多年来，我国松香仅以原料形式出口，二次加工产品目前未正式生产，合成精细产品尚属空白，这不仅影响到外汇收入，也阻碍了松香、松节油的充分合理使用。

根据近年来的国外文献报道，松香的利用已由原料、再加工产品向精细产品发展。日本、美国、苏联等国正积极研究以松香、松节油为基础合成新化合物、生物活性物质和各种医药、农药等。此外，松香、松节油的进一步利用涉及到分离、分析技术的改进和发展，国外已利用气液色谱、质谱、核磁共振、红外、紫外、柱层析和毛细管柱等先进分离、分析方法高效而快速地分析松香、松节油的组分和产品。为了使我国松香、松节油的加工、利用技术提高到新的水平，更好地为四个现代化服务，我们组织编译了这本《国外松香、松节油的加工和利用》。全书分松香再加工和利用，松香合成精细产品，松节油利用和分析方法四部分。

由于编者的业务知识有限，错误和不妥之处希望读者批评指正。

编者

1980年9月

目 录

前言

松香再加工和利用

- 松香精制方法.....松尾宏太郎 (1)
- 松香酯和浮油酯的歧化方法.....石上雅久 (7)
- 抗结晶歧化松香的制取方法.....
-S.D.索尔波 C.B.戴维斯等 (11)
- 松香利用新途径的探索.....西康 隆 (14)
- 用于油墨的松香酯类.....J.P.贝特隆 (20)
- 用于油墨的松香二元酸改性树脂.....J.P.贝特隆 (25)
- 松香在制表面防滑物件中的利用.....皮卡尔特·内勒 (33)
- 松香胺的新用途——浮选有色金属.....陆宝璞编译 (35)
- 松香基助焊剂.....高德华编译 (43)
- 松香胺缓蚀剂.....周维纯编译 (50)
- 松香在反光路标用涂料中的应用.....金 淳编译 (57)
- 日本工业标准——松香..... (62)
- 冷杉(香)胶技术标准——ГОСТ 2290—76..... (68)

松香合成精细产品

- 枞酸的化学研究——具有生理活性的天然化合物的合成...
-大泽富彦等 (77)

去氢枞酸衍生物和赤霉素 A₉ 对稻秧生物活性的内在作用

.....城 奥田 田原 昭等 (102)

使用枞酸衍生物添加饲料对出现三眠蚕的影响.....

.....村越重雄 中田忠等 (118)

由 l-枞酸合成 d-贝壳杉烯和 d-扁枝烯.....田原 昭等 (128)

树脂酸的合成转化Г.Н.杜波列娃 (143)

松节油的利用

中国产脂松节油的高沸点成分.....笠野雅信 松厚义治 (160)

长叶烯的四醋酸铅氧化.....笠野雅信 松厚义治 (169)

有关 α -蒎烯异构为 β -蒎烯时催化剂中毒的防止措施.....

.....孙侠凤编译 (174)

脂松节油技术标准..... (181)

分 析 方 法

浮油脂肪酸和树脂酸混合物气相色谱法的改进.....

.....B. 霍尔邦 (192)

枞酸低温碘催化歧化产品的分析方法.....

.....M. 石神 K. 山根等 (208)

用平衡蒸汽相分析法进行废水和天然水中酯类和萜烯烃气相

色谱测定Л.В.柯秀科娃 Ю.Л.别利亚耶娃 (216)

枞酸的气相色谱分离——按多项参数优选柱温.....

.....B.Е.梅琼采夫 Ю.П.鲍柯夫 (220)

用热解蒸汽相色谱法测定木材中的百草枯(二氯化物)...

.....K.J.哈林顿 (226)

林化产品气相色谱分析法——ГОСТ 21533—76 (233)

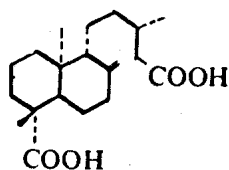
国外松香生产和科研动态.....孙侠凤编译 (245)

松香再加工和利用

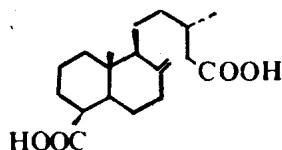
松 香 精 制 方 法

松尾宏太郎

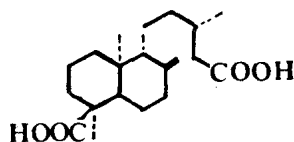
爪哇、苏门答腊、越南产的松香酸价特别高，一般为 180—195。这些松香用作表面活性剂的原料（如乳化剂等）是困难的；用作涂料、印刷油墨、胶粘剂等的原料（松香酯），因酸价高，也不理想。本发明者研究了东南亚产松香酸价高、利用受到限制的原因。发现这种松香含有欧美产松香所没有的油橄榄酸、二氢贝壳杉酸、*eperue*-烯二酸和松叶酸等二元双萜羧酸（以下简称二元酸），其含量约50%，其结构如下：



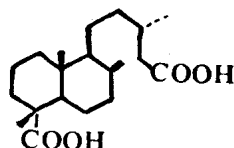
油橄榄酸



二氢贝壳杉酸

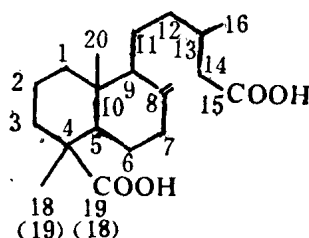


eperue-1,2-二羧酸



松叶酸

并发现在东南亚产的松香中主要含有二氢贝壳杉酸，其碳原子排列序号如下：



二氢贝壳杉酸

这些二元酸的理论酸价是 342。由上述结构式可以看出，由于分子式两端有羧基，用碱中和成皂制表面活性剂时，这样的结构是不理想的（即由于在分子的两端有亲水基）。由此看来，含有大量二元酸的松香不能作为表面活性剂的原料（如乳化剂等）。

松香应用于涂料、印刷油墨、胶粘剂等时，要用甘油酯酯化为松香酯。这种松香原料以酸价低为最好。但是，油橄榄酸和二氢贝壳杉酸的两个羧基由于在碳 4 位羧酸基的轴耦合立体结构与一元酸羧基的不同，在碳 10 位的甲基立体障碍大，在通常条件下难以酯化。因此，用这些二元酸含量多的松香，不易制成低酸价的松香酯。为了除去这些松香中的二元酸，进行了反复的研究。

上述二元酸碳 14 位上羧酸基是一级羧酸基，其酸位比上述一

元羧酸基的强得多。将含有二元酸松香与碱水溶液接触，使碳14位上的羧酸基变成碱性盐类，除去了二元酸，达到了精制目的。

在本发明中，将原料松香用惰性有机溶剂溶解，然后与碱水溶液接触，生成二元酸碱性盐，最后将其由水层中抽除。有机层在水洗、干燥后蒸去溶剂，即得到几乎不含有二元酸的松香。如使用高压釜等密闭容器，可不使用溶剂，将原料松香在熔融状态下与碱的水溶液接触然后抽除二元酸即可。

所用的碱最好能与二元酸生成水溶性二元酸盐，例如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等强碱以及碳酸钠、碳酸氢钠、磷酸二钠、硼酸钠及其对应的钾盐等弱碱。使用强碱时，原料松香中二元酸预先定量，按碳14位的羧酸基当量计算，或稍微过量。生成的主要是二元酸的碱性盐以及一部分一元酸的碱性盐。这些盐可以从水层抽出，残留的松香基本上不含二元酸。但是，使用弱碱时，即使过量，由于仅仅在碳14位上羧基选择性地转化为碱式盐，可以在一元酸不受损失的情况下得到优质松香，抽出二元酸的纯度也高。因此，本发明以采用弱碱的方法为好。也可以使用饱和水溶液。

抽出温度的适宜范围取决于所用有机溶剂。在敞开的容器中抽出时，最好选用低于水和溶剂沸点的温度。惰性有机溶剂要不会在水中分散和溶解，对酸、碱最好是惰性的，例如戊烷、己烷、庚烷、轻质汽油、煤油、苯、甲苯和二甲苯等烃类；乙醚、四氢呋喃、甲基乙基酮、二氯乙烷、二氯甲烷、氯仿和四氯化碳等。通常有机溶剂使用量为原料松香的1—20倍（重量）。

实例

苏门答腊岛松香（酸价182，软化点62℃，色级N）20克，在室温下用200毫升苯溶解，再用80毫升碳酸氢钠饱和水溶液抽提4次，然后用稀盐酸中和水层（提出液），用50毫升乙醚抽出

游离树脂酸。醚层水洗后，用芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 干燥，最后蒸馏除去乙醚，得到酸价 307 的浅色树脂酸 3.0 克。

取这种树脂酸 2.5 克，用 15 毫升的乙醚溶解，再将环己胺 (2.0 克) 的乙醚 (20 毫升) 溶液加入所得溶液。生成的白色沉淀经过滤，用新鲜乙醚洗涤，再用丙酮结晶，得无色针状晶体 (熔点 $160-162^\circ\text{C}$)。此二氢贝壳杉酸单己胺盐的元素分析值如下：

	C (%)	H (%)	N (%)
测定值	71.71	10.42	3.09
理论值	71.68	10.41	3.21

此树脂酸的红外光谱分析及甲酯的核磁共振分析结果都表明它具有二氢贝壳杉酸的结构。

又将苯层中的苯蒸出，得到酸价 172，软化点 65°C 的松香 15.8 克。

将抽出前和抽出后的松香 (以下简称松香 A 和松香 B) 用重氮甲烷酯化，甲酯用气相色谱分析，测定每个树脂酸组成，结果见表 1。中国产松香 (以下简称松香 C) 的软化点为 75°C ，酸价 169，色级 X，以供对照。

表 1 树脂酸组成 (重量%)

原 料 成 分	松 香 A	松 香 B	松 香 C
海松酸	0	0	9.5
山达海松酸	8.2	9.5	3.0
长叶松酸	14.8	17.4	18.0
异海松酸	16.1	18.4	3.7
枞酸	33.5	39.1	48.3
去氢枞酸	10.9	12.5	7.7
新枞酸	2.6	3.5	10.0
二氢贝壳杉酸	14.1	0	0

一、以松香 A、B 及 C 为原料进行歧化，催化剂为按载量 5%

的钨碳，用量为松香重量的 0.2 %。在 270℃ 氮气覆盖下反应 3 小时，结果见表 2。

表 2 松香的歧化

原 料 指 标	松 香 A	松 香 B	松 香 C
酸 价	180	171	165
软化点 (°C)	61	63	70
色 级	M	M	WW
枞酸(重量%)	0	0	0

(一) 按以上方法得到的歧化松香钾盐可作为苯乙烯的乳化剂。操作过程是用 20 份 (重量) 苯乙烯、2 份钾盐和 78 份水剧烈搅拌 5 分钟后倒入 100 毫升量筒，每隔一定时间测定乳化层的容积，结果见表 3。

表 3 乳化层的容积 (毫升)

原 料 时 间	松 香 A	松 香 B	松 香 C
1 小时后	26	31	31
24 小时后	21	25	25

(二) 上述歧化松香钾盐用作丁二烯—苯乙烯乳液聚合反应的乳化剂，其聚合配方如下：

单体	丁二烯	70 份
	苯乙烯	30 份
分散剂	脱离子水	200 份
乳化剂	歧化松香钾皂	4.5 份
	萘甲醛树脂磺酸钠	0.15 份

分子量	叔十二烷硫醇	0.245 份
调节剂		
聚合开始剂		
氧化剂	过氧化氢对苣烷	0.104 份
还原剂	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.05份
二次还原剂	甲醛磺酸钠	0.15份
螯合剂	乙二胺四乙酸钠盐	0.07份
电解质	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.8份

其乳化聚合率见表 4。

表 4 乳化聚合

指 标 \ 原 料	松 香 A	松 香 B	松 香 C
聚合率(重量%)	47	65	65

二、以松香A、B及C为原料制松香酯。将各松香与1.1当量甘油（按松香酸价计算）在氮气覆盖下于275℃进行酯化，经8小时。所得松香酯的指标，见表5。

表 5 松香酯的指标

指 标 \ 原 料	松 香 A	松 香 B	松 香 C
酸 价	23.1	3.5	3.4
软化点 (°C)	78	81	83

周维纯译自日本公开特许公报昭和51—131899

金 淳 校

松香酯和浮油酯的歧化方法

石上雅久

本发明阐述一种使用羰基铁催化剂进行松香酯或浮油酯歧化的方法。此种方法使松香酯或浮油酯所含主要成分枞酸及其异构体的酯类或不饱和脂肪酸的酯类，歧化为二氢枞酸酯、脱氢枞酸酯或饱和脂肪酸酯，制成稳定的松香酯或浮油酯。

本发明所述松香包括脂松香、木松香及浮油松香。

松香酯或浮油酯（浮油系树脂酸和脂肪酸的混合物。树脂酸的组成大体与浮油松香相同，脂肪酸的组成以油酸和亚油酸为主）被广泛用做乳化剂和涂料中的树脂成分。松香的主要成分是枞酸及其异构体长叶松酸、左旋海松酸、新枞酸，还含有海松酸和异海松酸；由于这类树脂酸的分子结构中含有共轭双键，反应性较强。因此，以这类树脂酸为主要成分的松香酯是不稳定的。为此，最好在使用松香酯以前进行歧化，把松香酯中含有共轭双键结构的树脂酸转变为没有共轭双键的衍生物，制成可稳定使用的松香酯。对含有松香与油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸混合物的浮油来讲，也是如此。

迄今有关上述松香歧化反应中使用的催化剂的研究很多，例如，美国专利 №2,177,530 中叙述了以载钨活性炭为催化剂进行松香歧化的方法；美国专利 №2,617,792 中叙述了使用镍催化剂的方法；美国专利 №2,407,248、№2,409,173、№2,494,550、№2,497,882 及 №2,503,238 中报道了使用硫的方法；美国专利 №2,311,386 及 №2,503,268 报道了使用碘的方法；美

国专利 №2,395,278 及 №3,337,334 报道了使用硫化化合物的方法。

上述人们熟知的歧化反应催化剂中，目前最广泛使用的是载钨活性炭。这种载钨活性炭在歧化反应初期能显著促进反应过程，随着反应的进行，活性逐渐降低而消失，催化剂变成没有活性；另一缺点是活性降低的载钨活性炭不能再生。特别是当使用这种载钨活性炭催化剂歧化浮油或浮油松香时，由于浮油或浮油松香中含有微量的硫，显著降低了载钨活性炭的活性。因此，为了除去这些微量的硫，必须进行预处理，否则就需使用大量载钨活性炭，从而使歧化反应的成本提高。因此载钨活性炭催化剂不利于工业规模进行浮油和浮油松香的歧化，而只限于在脂松香和木松香中使用。

当用镍催化剂进行松香歧化时，部分镍和松香反应成树脂酸镍盐溶入歧化松香，必须经过精制分离，但这是很麻烦的。

通过硫和硒催化剂进行松香歧化，可得到浅色的歧化松香，但在歧化过程中发出恶臭，因此也不是一种好方法。

用碘催化剂进行松香歧化的缺点，是歧化松香的软化点太低。

从以上可以看出，目前在松香歧化过程中，所使用的各种催化剂都有缺点。

鉴于以上情况，本发明者进行了一系列有关松香歧化催化剂的研究。研究结果认为，用碘化铁做为松香歧化催化剂是有工业价值的。这种方法曾申请过专利（特愿昭 49—98177 号）。此后又研究了用金属络合物作为多种不饱和脂肪酸的氢化和共轭化的催化剂，但用来作为松香歧化催化剂的情况尚不了解，对此又进行了深入的研究。结果证明，羧基铁络合物是一种有工业价值的松香歧化催化剂，见实例。

根据本发明者的研究结果，如将羧基铁除外，各种金属络合物催化剂用于一般氢化反应都有效，但对松香歧化无效（指枞酸甲酯的歧化，见实例）。与此相反，只有羧基铁在添加量为1%（重量）以上、反应温度为200—300℃时，对歧化才是有效的。以下实例表明，歧化的效果已被枞酸甲酯含量降低、去氢枞酸和二氢枞酸的含量增加所证明。当催化剂用量为5%（重量）以上、反应温度为250℃以上时，枞酸甲酯含量实际为0。

实例一

取枞酸甲酯100份，苯100份，加10份催化剂，在充氮的高压釜中，以250℃的温度反应4小时。产品气液色谱分析，结果见表1。

表1 产品气液色谱分析结果

金属络合物 催化剂种类	二氢枞酸甲酯 (重量%)	枞酸甲酯 (重量%)	去氢枞酸甲酯 (重量%)
氯化苯（磷酸三苯酯）， $\text{PhCl}_2(\text{P Ph}_3)_3$	8.8	15.0	13.1
氯化钯（磷酸三苯酯） ₂ + 氯化锡* $\text{PdCl}_2(\text{P Ph}_3)_2 + \text{SnCl}_2$	6.6	3.0	痕量
氯化铂（磷酸三苯酯） ₂ + 氯化锡* $\text{PtCl}_2(\text{P Ph}_3)_2 + \text{SnCl}_2$	5.0	1.9	0.9
钴化铁 $\text{Fe}(\text{Co})_8$	27.2	0	66.4
钴化铬 $\text{Cr}(\text{Co})_8$	4.8	67.6	4.2
乙酰丙酮钴 $\text{Co}(\text{acac})_3$	痕量	56.9	5.2
乙酰丙酮铁 $\text{Fe}(\text{acac})_3$	痕量	62.7	4.3

- * 添加与催化剂等分子量。

实例二

枞酸甲酯100份，苯100份，加入羧基铁1—30份，在250℃

注：实例中的“份”都是重量份数。

温度下反应 4 小时。产品气液色谱分析结果见表 2。

表 2 产品气液色谱分析结果

催 化 剂 用 量 (重量%)	二氢枞酸甲酯 (重量%)	枞 酸 甲 酯 (重量%)	去氢枞酸甲酯 (重量%)
0	0	76.1	4.2
1.5	痕量	83.2	5.8
3.3	26.7	10.2	50.2
5.0	26.9	2.3	64.1
10.0	27.2	0	66.4
30.0	22.6	0	71.1

实例三

枞酸甲酯 100 份，苯 100 份，加入羧基铁 1—30 份，在 250—300 °C 温度下反应 4 小时，产品气液色谱分析结果见表 3。

表 3 产品气液色谱分析结果

反 应 温 度 (°C)	二氢枞酸甲酯	枞 酸 甲 酯	去氢枞酸甲酯
300	23.5	2.4	65.3
275	24.9	2.2	65.4
250	21.9	2.3	64.1
225	9.0	54.2	19.8
200	0.9	80.0	10.0

实例四

枞酸甲酯 50 份，亚油酸甲酯 50 份，苯 50 份，加入羧基铁 2.5—15 份，在 250 °C 温度下反应 4 小时，产品气液色谱分析结果，见表 4。

表4 产品气液色谱分析结果

催 化 剂 用 量 (重量%)	油 酸 甲 酯 (重量%)	亚 油 酸 甲 酯 (重量%)	去 氢 枞 酸 甲 酯 (重量%)
15	31.0	0	43.4
10	27.8	2.8	30.8
5	21.4	7.4	19.1
2.5	7.7	2.9	4.9
0	4.1	44.1	3.2

孙侠风译自日本公开特许公报昭和52—93408

金 淳 校

抗结晶歧化松香的制取方法

S.D. 索尔泼 C.B. 戴维斯等

人们知道, 松香广泛而大量地用于制造松香酯、纸胶料、合成树脂、保护涂料、消毒剂、杀虫剂用的乳化剂及聚合和合成橡胶。松香的主要成分是枞酸及其衍生物, 包括新枞酸、海松酸和异海松酸。含量较少的有 9,10-断去氢枞酸(其含量通常为 1% 或更少)及 Δ^6 -去氢去氢枞酸等。由于松香对氧很敏感, 通常要将松香预先处理, 尽可能降低枞酸的含量。用歧化的方法可以满足上述要求, 其具体内容在美国专利 №3,277,072 及 №3,377,344 中已有报道。简要地说, 歧化法是使氢转移, 制成一种对热动态变化较稳定的松香酸异构体混合物。这种混合物中的主要生成物是含有一个芳香环的去氢枞酸。虽然歧化过程是在催化物质如碘、硫、二氧化硫、钨、铂及酚的硫化物参与下高温处理松香而发生的, 但用这些处理方法所制成的松香都有结晶趋势。例如帕特里克 (Patrik) 等人, 在美国专利 №3,277,072 中, 发表了