

SONG XIANG ZAI JIA GONG JI LI YONG

松香再加工及利用

杨东海 编译

645.9

中国林业出版社

松香再加工及利用

杨东海 编译

中国林业出版社

松香再加工及利用

杨东海 编译

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 河北昌黎县印刷厂印刷

787×1092 毫米 32 开本 4 印张 76 千字

1984 年 4 月第 1 版 1984 年 4 月昌黎第 1 次印刷

印数 1—5,000 册

统一书号 15046·1132 定价 0.45 元

前 言

松香是具有重大经济意义的天然树脂之一。世界年产量约为110—120万吨。主要生产国是中国、美国、苏联、葡萄牙、西班牙和墨西哥等，中国、美国产量约占总产量的一半，是世界松香市场主要的供应国。但美国使用和出口的都是改性松香，而我国使用和出口的几乎都是原料松香，这既不符合国外发展趋势，也不适应国家需要。因此加强对松香再加工利用的研究，提高松香使用价值和扩大使用范围是一个急待解决的课题。

松香的制取和应用很早就已开始，但由于其组成的复杂性影响了人们对它的认识，所以对它本身固有的缺点如易被氧化、有结晶倾向、脆性大等也自然得不到克服，因而也限制了它的应用。近年来由于分离和分析技术的进步，已经基本查明松香的组成，并测定了组分的结构和含量，为它的再加工利用提供了理论基础，因而也促进了松香的利用进入了一个新的发展阶段。

松香中所含树脂酸的特征是：它们都有羧基，而且大部分含有共轭双键。因而为松香的改性提供了二个“基地”，通过羧基的反应可制得树脂酸的盐和酯以及松香醇、腈、胺等一系列衍生物，利用共轭双键的反应活性可制得氢化、歧

化、聚合和马来松香等改性品，而且这些改性品再经一系列化学反应又可进一步产生数目繁多的衍生物。今天人们已经可以做到根据不同需要，人为地赋予它某种特殊的性能以满足不同部门的要求，因而使松香的利用价值也得到了进一步的提高，其使用范围也正在不断扩展。随着松香的化学研究工作的进一步开展，必将产生更多的价值更高的松香衍生物，甚至将有可能导致一个新的合成化学工业的出现。

鉴于对松香组成的研究是松香改性的依据，本书重点扼要地介绍了松香中树脂酸的组成、组分的结构及其某些重要的性质，为进行改性提供参考。又考虑到化合物的性质取决于其本身的结构，故本书试按其化学结构的特点进行分类叙述，力图把它们的性质和应用与其化学结构有机地联系起来，以期达到简明、系统和易于理解的目的。

我国对松香改性品的研制，从五十年代后期就开始了，并已取得了许多可喜的成果，但与先进的工业国相比，我们还是比较落后的，也远远不能满足国民经济不断发展的要求，因此加强对松香改性品的研究就显得更为重要。

为了促进我国松香资源综合利用的发展，编者多年来注意收集了这方面的资料，在广东省科技情报所、原中国农林科学院情报所的支持下，将这些资料整理成为一本专门介绍松香再加工及利用方面的参考书。该书稿写成后，又经林业部沈守恩工程师阅改。在此一并致谢。

由于作者的水平和客观条件所限，不妥之处恐怕难免，希望读者随时给予批评指正。

编 者

目 录

一、松香的概述	(1)
(一) 松香的来源及其分类	(1)
(二) 松香的基本成分	(4)
(三) 松香的基本性质	(12)
(四) 松香的应用	(14)
二、松香的改性及其利用	(23)
(一) 以羧基反应为基础的产物	(24)
1. 树脂酸盐	(24)
(1) 碱金属树脂酸盐	(24)
(2) 碱土金属树脂酸盐	(25)
(3) 重金属树脂酸盐	(26)
2. 树脂酸酯	(28)
(1) 一元醇酯	(29)
(2) 二元醇酯	(30)
(3) 三元醇酯	(30)
(4) 四元醇酯	(33)
(5) 山梨糖醇松香酯	(34)
(6) 环氧化油松香酯	(34)
(7) 多羟基高聚物的松香酯	(34)
(8) 树脂酸乙烯基酯	(34)

3. 树脂酸酐	(36)
4. 树脂(酸)酰胺	(36)
5. 树脂酰肼	(38)
6. 松香醇	(39)
7. 松香腈和松香胺以及二异氰酸酯	(41)
(1) 松香腈	(41)
(2) 松香胺	(42)
(3) 松香二腈和二胺以及二异氰酸酯	(46)
8. 松香的含硫衍生物	(48)
(二) 以其双键反应为基础的衍生物	(49)
1. 氢化和脱氢以及歧化松香	(49)
(1) 氢化松香	(50)
(2) 脱氢松香	(54)
(3) 歧化松香	(55)
2. 聚合松香	(62)
3. 树脂酸过氧化物和环氧化物	(65)
(1) 树脂酸过氧化物	(65)
(2) 树脂酸环氧化物	(68)
4. 与亲双烯化合物的加成产物	(69)
(1) 与顺丁烯二酸酐(马来酸酐)的加成产物	(70)
(2) 与反丁烯二酸(富马酸)的加成产物	(79)
(3) 与其他亲双烯化合物的加成产物	(80)
①与 β -丙酸内酯的加成产物	(81)
②与(甲基)丙烯酸的加成产物	(81)
③与苯乙烯的加成产物	(82)
④与环戊二烯及其衍生物的加成产物	(83)
⑤松香酸酐与二卤聚炔的加成产物	(84)
⑥其他的双烯加成产物	(84)

5. 松香的其他衍生物	(84)
(1) 与酚类的加成产物	(84)
(2) 松香与甲醛的加成产物	(86)
(3) 松香的羰基化反应产物	(91)
(4) 与次氯酸盐的反应产物	(92)
(5) 松香的氯化反应产物——氯化松香	(92)
(6) 松香与亚硝酸钠反应产物	(95)
三、松香的裂解产物	(96)
附录：若干种重要松香产品的红外光谱图	(99)
参考文献	(108)

一、松香的概述

(一) 松香的来源及其分类

松树以其能经受极其恶劣的环境而挺拔生长的特点为人们所称颂。故自古以来就成为人们赋诗作画的题材，也正是由于它具有极强的生命力，松树是分布最广的树种之一，据估计松树约占地球上森林面积的三分之一。在我国从南到北都有分布，作为森林资源它占有极其重要的地位。松树除了其顽强的抗自然环境特性外，还有一个生理特点，这就是具有树脂道，能够分泌松脂。松脂是松香和松节油的混合物，或者说是松香溶于松节油而组成的溶液。松脂通过蒸馏可把松香和松节油分开，松香就是松脂蒸出松节油后的剩余物。

松香按其来源的不同可分为三种类型：即脂松香、木松香和浮油（妥尔油）松香。脂松香是由人工在生长着的松树干上，用采脂割刀割沟，让松脂流出，经收集、蒸馏而得。其蒸馏过程如图1。

脂松香的生产历史最悠久，但劳动生产效率较低，近年各国正采用树脂形成和分泌刺激剂，使在相同劳动量下获取更多的松脂，以提高劳动生产率和原料基地的利用。

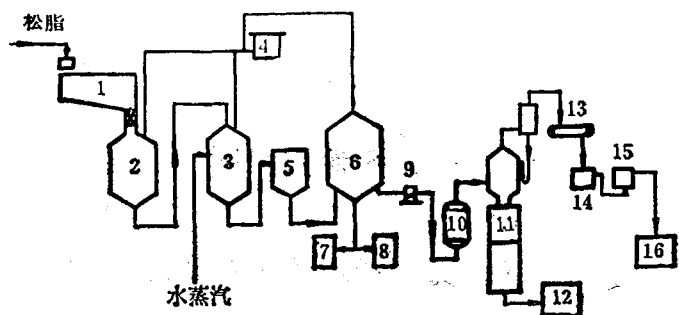


图1 松脂连续蒸馏过程

1. 贮藏罐 2, 10. 预热器 3. 熔解器 4. 回流冷却器 5. 过滤器
6. 洗涤器 7. 污泥贮槽 8. 夹杂物贮槽 9. 松脂泵 11. 蒸馏塔
12. 松香贮槽 13. 冷却器 14. 分离器 15. 干燥器 16. 松节油贮槽

木松香是由松树明子，即松树树干或根，主要是根，将富含松脂的部分，经切碎后用溶剂浸提制得，故又有浸提松香之称。浸提所得的暗色粗松香可用吸附剂（活性白土）或选择溶剂脱色、改变溶剂和松香的比例可制得各种色级的松香。用糠醛脱色的浸提松香近似于脂松香。美国的木松香产量早就超过了脂松香。木松香的浸提过程如图2。

浮油（妥尔油）松香则是由硫酸盐法纸浆厂的副产品。当松木用硫酸盐法蒸煮时，含于松木中的树脂酸和脂肪酸则生成相应的盐而转入溶液中，把此溶液浓缩、冷却后，即有一层牛酪状的硫酸盐浮于液面上，将其撇出并予以酸化，即得油状物称为妥尔油或木浆浮油。粗浮油含40—60%树脂酸和40—55%脂肪酸和5—10%的中性物质，经减压蒸馏，可把脂肪酸蒸出，剩余物为含2—3%脂肪酸与树脂酸的混合物，即为妥尔油松香或称浮油松香。其回收过程如图3。

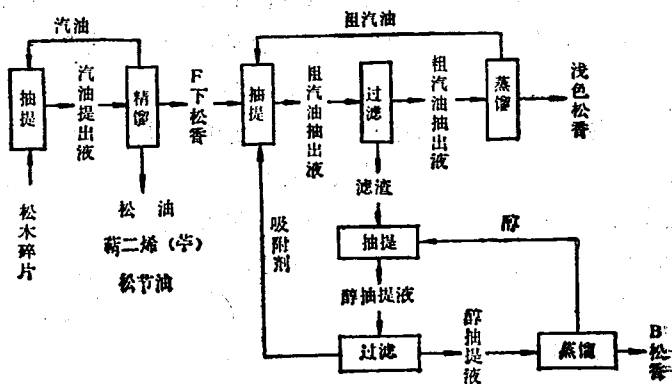


图2 木松香浸提流程

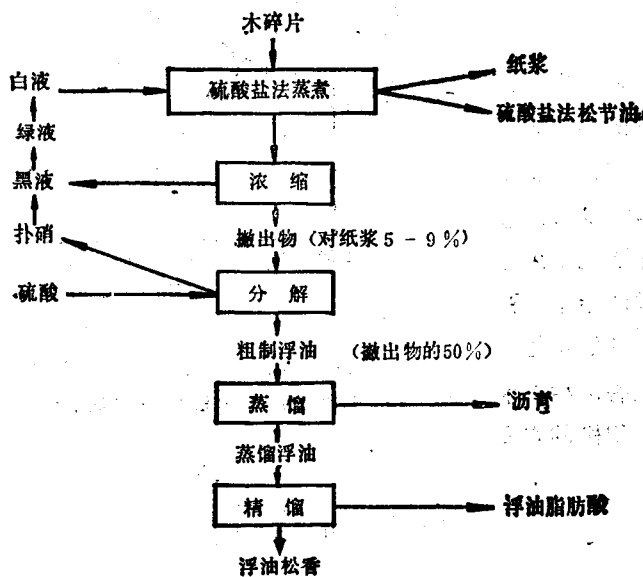


图3 浮油松香制造流程

早期的浮油多被作为燃料烧掉，直至1955年后，浮油的生产和分馏工作才开始受到重视，目前在造纸工业发达的国家，浮油松香已占上述三类松香之首位。

上述三类松香，以脂松香的质量最好。其生产发展状况，因一个国家的资源和社会条件而异。美国三十年代以前主要是生产脂松香，以后脂松香逐年减少，木松香逐年增加，到七十年代以后，脂松香减少到1万吨左右，木松香产量也下降，浮油松香的产量超过了木松香，成为松香的主要来源（如图4）。我

国目前以脂松香为主，而且也是世界最大的脂松香生产和出口国家。但我国也有大量的木松香和一定的浮油松香资源。根据国外发展的经验，在开展化学采脂，努力增产脂松香的同时，开展木松香、浮油松香的生产利用也具有积极的意义。

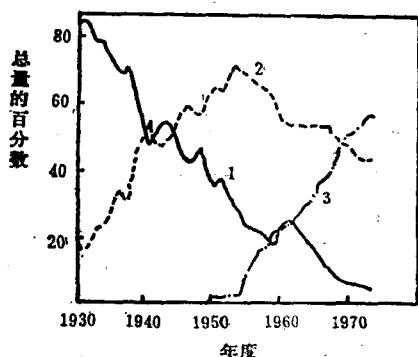


图4 美国三类松香生产的变化
1.脂松香 2.木松香 3.浮油松香

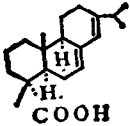
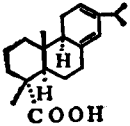
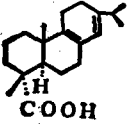
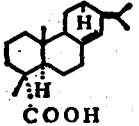
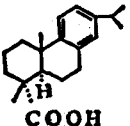
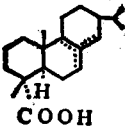
（二）松香的基本成分

松香是多种树脂酸和少量脂肪酸、中性物质的混合物。

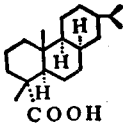
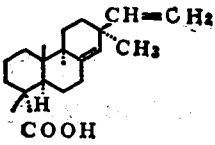
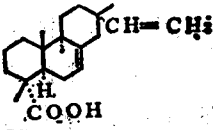
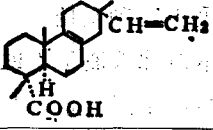
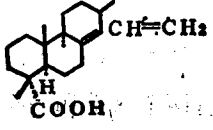
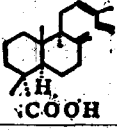
在过去相当长的一段时间内，至少在1945年之前，对松香的组成、组分结构及其性质的了解是不足的，这是因为研究松香组成的工作常碰到两个较大的困难：其一是松香中含有树脂酸数目甚多，且结构又很相似，以致难于用一般的化学方法分离出纯粹的个别的树脂酸；其次是松脂或松香中的枞酸型树脂酸受酸、碱或热的影响⁽²⁾，都易于发生同分异构化作用，例如左旋海松酸用无机酸处理时，其异构化平衡混合物为4%长叶松酸，93%枞酸和2%新枞酸；长叶松酸热异构化平衡混合物为13%长叶松酸，80%枞酸和7%新枞酸，而且所有具有共轭双键的树脂酸加热至200℃时，异构化的平衡产物几乎都是81%枞酸，14%长叶松酸和5%新枞酸。因此就难于确定它们之间原来的正确的比例关系，因而也就影响了对松香本来面目的认识。

随着近代分离和分析技术的进步，尤其是借助于色谱法、分光技术、质谱和核磁共振法以及有机胺的选择沉淀法的发展，目前已达到用少量的样品和不需太长的时间就可分离或确定个别的组分了，因而它们的结构的测定和它们之间的正确比例关系的确定也就成为了可能。至此人们对各种类型的松香中所含的树脂酸已获得了一个初步的了解，从而也扩大了松香的使用范围。松香的主要组成是树脂酸，约占其总量的90%左右。树脂酸是一类分子式为 $C_{10}H_{16}COOH$ 的同分异构体的总称。它们都是具有一个三环菲骨架的大都含有二个双键的一元羧酸（最近分离出的一种南亚松酸为二元羧酸）。在松香中目前其结构已被确定的树脂酸有12种，其结构式和基本性质列于表1。

表1 松香中树脂酸的名称、结构式和基本性质^(2,3,5,52)

名 称	结 构 式	基 本 性 质
(I) 枞酸 (Abietic Acid)		松香的主要成分，黄色片状晶体，m.p. 172—174℃， $[\alpha]_D -106^\circ$ (乙醇)， $\lambda_{max} 241nm$ ， $\alpha_{76.6}$
(II) 左旋海松酸 (Levopimaric Acid)		m. p. 151—152℃， $[\alpha]_D -270^\circ$ ，不溶于水，受热、酸作用易于异构化为枞酸， $\lambda_{max} 272nm$ ， $\alpha_{18.4}$
(III) 长叶松酸 (Pulustic Acid)		m. p. 162—167℃， $[\alpha]_D +71.6^\circ$
(IV) 新枞酸 (Neoabietic Acid)		m. p. 167—169℃， $[\alpha]_D +159^\circ$ (乙醇)，易溶于水， $\lambda_{max} 250nm$ ， α_{80}
(V) 脱氢枞酸 (Dehydroabietic Acid)		m. p. 171—172℃， $[\alpha]_D +64^\circ$ (乙醇) + 75° (苯)， $\lambda_{max} 278nm$ ， $\alpha_{2.45}$
(VI) 二氢枞酸 (Dihydroabietic Acid)		m. p. 193—194℃， $[\alpha]_D +9.0^\circ$ (乙醇) + 13.5° (氯仿)，双键位置不同的异构体的混合物

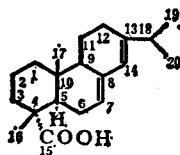
(续)

名 称	结 构 式	基 本 性 质
(VI) 四氢枞酸 (Tetrahydroabietic Acid)		m. p. 183—184℃, (α) _D ²⁰ + 6° (乙醇), 主 要存在于木松香和浮油 松香中
(VII) 右旋海松酸 (Pimaric Acid或 Dextro pimaric Acid)		一般认为具有m. p. 211— 212℃, (α) _D ²⁰ + 60° (乙醇), 但某些更高值也被提出, 如 m. p. 218—219℃, (α) _D ²⁰ + 73.3° (乙醇), 对热相对稳 定, 在无机酸作用下也不发 生异构化
(IX) 异右旋海松酸 (Isopimaric Acid)		m. p. 162—164℃, (α) _D ²⁰ ± 0°
(X) $\Delta^8,^9$ -异右旋海 松 酸 ($\Delta^8,^9$ -Isopimaric Acid)		m. p. 162—164℃, (α) _D ²⁰ ± 0°
(XI) 山达海松酸 (Sandaracapimaric Acid)		m. p. 173—174℃, (α) _D ²⁰ - 19.5° (乙醇)
(XII) 湿地松酸 (Elliottonic Acid)		(α) _D ²⁰ + 45° (乙醇)

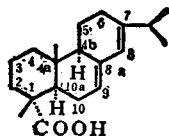
注: m. p. 为熔点, (α)_D 为旋光度, λ_{max} 为最大吸收峰的位置, α 为比吸光系数。

关于各个树脂酸的命名, 除了用其普通名称如枞酸、左

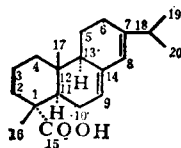
旋海松酸等之外，现在尚存三种不同位次编排法。



(A)



(B)



(C)

第一种即(A)，是CA(美国化学文摘)于1963年后采用，把所有树脂酸(除枞酸外)都作为罗汉松烷(*podocarpene*)的衍生物来命名，并按甾类化合物的编号顺序来编号；第二种即(B)，是CA在1963年前采用的，按菲的位次编排编号；第三种(C)是按国际纯粹与应用化学协会(IUPAC)规则，把树脂酸作为松香烷烃的衍生物命名的。从目前情况来看，第一种最为常用，故本书采用这种系统。

为了进一步区别在不对称碳原子上取代基的空间位置的关系，虚线表示取代基在纸平面之下，实线表示取代基在纸平面之上。

如果把上述树脂酸的结构分析一下，就可以看出：它们的共同点是分子中都含有两个双键和一个羧基。不同点则有二：一是双键的位置；二是连接于C₁₃上的烃基的类型有所不同。为了研究方便，按其化学结构和化学行为的相似性，把含共轭双键的树脂酸，包括脱氢、二氢、四氢枞酸，即(I)–(VII)归为一类称为枞酸型树脂酸；而(VIII)–(XI)归为一类称为右旋海松酸型树脂酸；而XII看来只好和近年新发现的罗汉松酸、杜松酸等列为其他构型的树脂酸⁽⁶⁾。

由于这两种类型的树脂酸结构不同，它们的化学行为也自然各不相同。例如枞酸型树脂酸完全脱氢即得蒎烯，而右旋海松酸用相同方法处理时，得到的是海松烯（4,13-二甲基菲）。枞酸型树脂酸在较温和条件下，如250—270℃，部分脱氢得脱氢枞酸，而右旋海松酸型树脂酸在相同条件下则得4,13-二甲基-13-乙基-11,12,13,14-四氢菲。而且由于两者所含双键的位置不同，前者的双键是共轭的，具有较高的化学活性，而后者的双键是非共轭的，活性相对地低，因此两者对热、酸、碱的稳定性也有所不同，前者受热、酸、碱作用时易发生同分异构化，而后者则否；对空气中的氧的稳定也是如此，前者的共轭双键易受氧的进攻而被氧化，而后者对氧的作用则相对地稳定得多。

上述树脂酸在松香中通常都有存在，但其含量却常因松树种类、产地、采脂时间和加工方法的不同而有所差异。现将各类松香中主要的树脂酸的典型组分列于表2⁽¹⁾。

表2 各类松香中主要的树脂酸的典型组分

类 型	枞 酸 (%)	新枞酸 (%)	长叶松酸 (%)	脱氢枞酸 (%)	右旋海松酸 (%)	异右旋海松酸 (%)
脂 松 香	22	20	25	6	5	17
木 松 香	50	5	10	13	6	13
浮油松香	32	4	10	30	4	10

从表2可以看出，在各类松香中，枞酸型树脂酸都占树脂酸总量的70%以上，故这部分树脂酸的化学行为及其利用也最为人们所重视。鉴于目前松香的绝大多数都是以改性形式使用，故含有共轭双键的枞酸型树脂酸比例高的松香，最