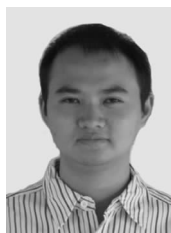


离子液体 [HSO₃-(CH₂)₄-mim][HSO₄] 催化 合成松香甘油酯的研究



XIAO Shun-tong

肖舜通¹, 艾娇艳^{1*}, 徐社阳², 范德明², 曾广建²

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006;

2. 广东科茂林产化工股份有限公司, 广东 肇庆 526238)

摘 要: 合成了 1-磺酸丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐离子液体 ([HSO₃-(CH₂)₄-mim][HSO₄]), 并以其为催化剂, 催化松香和甘油酯化合成了松香甘油酯, 用红外及核磁共振对产品进行了表征。详细探讨了各因素对酯化反应的影响, 确定最佳反应条件为: 醇酸比 ($n_{OH}:n_{COOH}$) 为 1.1:1, 反应温度 260 °C, 反应时间 7 h, 离子液体用量 0.03 % (占原料松香质量)。在此条件下, 产品酸值 9.6 mg/g, 软化点 90 °C, 得率 100.2 %, 色泽 (Fe-Co 法) 4, 与传统催化剂 ZnO 相比, 产品性能更佳。

关键词: 离子液体; 松香; 甘油; 酯化反应; 催化

中图分类号: TQ351

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2011)01-0021-05

Synthesis of Rosin Glycerin Ester Catalyzed by Ionic Liquid [HSO₃-(CH₂)₄-mim][HSO₄]

XIAO Shun-tong¹, AI Jiao-yan¹, XU She-yang², FAN De-ming², ZENG Guang-jian²

(1. Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Guangdong Komo Co., Ltd., Zhaoqing 526238, China)

Abstract: The synthesized applied ionic liquid [HSO₃-(CH₂)₄-mim][HSO₄] was as a catalyst to prepare glycerol ester through the esterification of gum rosin with glycerol. The products were characterized by FT-IR and NMR. The influence of reaction conditions on reaction results was also investigated. Under the optimum reaction conditions, i. e. molar ratio of alcohol to acid ($n_{OH}:n_{COOH}$) 1.1:1, reaction temperature 260 °C, reaction time 7 h and dosage of the ionic liquid 0.03 % (based on rosin weight), the obtained product had an acid number 9.6 mg/g, a softening point 90 °C, a color number 4 (Fe-Co method), and the yield reached 100.2 %. Compared with the products prepared using traditional catalyst ZnO, this kind of products had better performances.

Key words: ionic liquid; rosin; glycerol; esterification; catalysis

松香是我国一种非常重要的林化产品。酯化是松香改性最基本和最重要的手段之一, 各种松香酯占松香改性产品的 60 % 以上, 广泛应用于涂料、油墨、胶黏剂等行业^[1]。由于松香的叔羧基位阻大、活化能高, 所以酯化条件比较苛刻, 目前催化松香酯化时普遍采用的催化剂需要高温和长时间, 反应能耗大, 副产物多^[2]。为了提高产品的质量和节省能源, 探索高活性的新型催化剂十分必要。离子液体具有液态范围宽、热稳定性好、不挥发、无腐蚀性, 可循环使用等特点, 是未来理想的绿色溶剂和催化剂^[3], 广泛应用于有机合成中, 在催化酯化反应方面的研究也比较多^[4-8]。本研究合成了 1-磺酸丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐离子液体, 将其用作松香和甘油酯化反应的催化剂, 探讨了其催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

松香, 工业一级, 酸值 168 mg/g, 软化点 78 °C, 颜色 (Fe-Co 法) 7, 广西岑溪市中兴林化有限公司;

收稿日期: 2010-07-13

作者简介: 肖舜通 (1986-), 男, 江西吉安人, 硕士生, 主要从事聚合物的合成与改性等研究工作

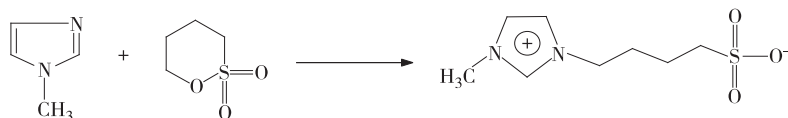
* 通讯作者: 艾娇艳, 副教授, 硕士生导师, 主要从事聚合物的合成与改性等研究工作; E-mail: aijy@gdut.edu.cn.

N-甲基咪唑,工业纯,浙江临海市凯乐化工厂;1,4-丁烷磺酸内酯,化学纯,武汉风帆化工有限公司;甲苯、二氯甲烷、硫酸(98%)、甘油、氧化锌等均为市售分析纯试剂。

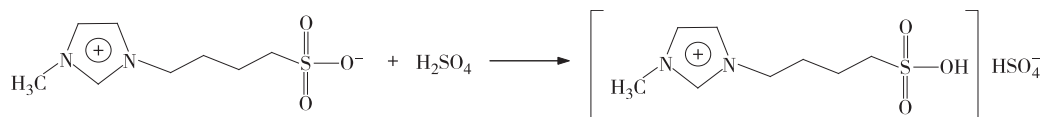
Magna380型傅立叶变换红外光谱仪,美国Nicolet公司;Brucker AV500核磁共振波谱仪,德国Brucker公司。

1.2 离子液体 $[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_4\text{-mim}][\text{HSO}_4]$ 的制备

在配有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷凝管的300 mL反应瓶中加入16.4 g(0.2 mol) N-甲基咪唑,27.2 g(0.2 mol) 1,4-丁烷磺酸内酯和150 mL甲苯,升温至80℃,保温反应2 h,减压抽滤,滤饼用二氯甲烷洗涤3次,于100℃烘箱干燥24 h,得到白色固体1-甲基-3-丁磺酸基咪唑内盐38.9 g,收率为89%,反应式如下:



在配有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷凝管的100 mL反应瓶中加入21.8 g(0.1 mol) 1-甲基-3-丁磺酸基咪唑内盐,加适量的去离子水将其溶解后,常温下滴加98%硫酸6.1 mL(约0.11 mol),滴加完毕升温至90℃反应2 h,旋转蒸发除去反应混合液中的水,得到室温下为棕色黏稠液体即为 $[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_4\text{-mim}][\text{HSO}_4]$,反应方程式如下:



1.3 松香甘油酯的合成

在装有温度计、机械搅拌器及分水器的500 mL四颈烧瓶中,加入一定量的松香、抗氧化剂300及离子液体催化剂 $[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_4\text{-mim}][\text{HSO}_4]$,通入 N_2 ,加热松香,熔融后搅拌,待升至190℃时滴加甘油,1 h滴加完成后升温,待升至指定温度时控制恒温并开始计时。每隔一定时间取样测酸值,跟踪酯化程度。待酯化完成后,通定量 N_2 一定时间除去低沸点挥发分,停止加热,无需后处理,趁热倒出,即得到酯化产品松香甘油酯。

1.4 离子液体和松香甘油酯的结构表征

采用红外光谱、 ^{13}C NMR表征合成的离子液体和松香甘油酯的结构,所有样品在测定前均经过干燥处理。

红外谱图由Magna380型傅立叶变换红外光谱仪给出,采用KBr压片法制样,测定波数范围为400~4000 cm^{-1} 。

核磁共振谱图由Brucker AV500核磁共振波谱仪给出,采用丙酮为溶剂。

1.5 松香甘油酯的性能测定

产物酸值和软化点测定方法参考GB 8146-1987《松香实验方法》和GB 10287-1988《松香甘油酯酸值测定法》。色泽采用Fe-Co法,参考GB 1722-1979《清漆、清油及稀释剂颜色测定方法》,其得率测定见下式:

$$\text{得率} = \text{松香甘油酯的质量} / \text{松香的质量} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 离子液体 $[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_4\text{-mim}][\text{HSO}_4]$ 的结构表征

红外吸收光谱分析:采用KBr压片法制样,测定波数范围400~4000 cm^{-1} ,红外谱图见图1。由图1可知:3116、1573 cm^{-1} 分别为咪唑环上C—H,C=N的伸缩振动;2963 cm^{-1} 为 CH_2 上的C—H伸缩振动;1165 cm^{-1} 为强峰,为磺酸基的不对称伸缩;1030 cm^{-1} 为强峰,为磺酸基的对称伸缩,2500~3600 cm^{-1}

间为强宽峰,为磺酸基的氢键。

用丙酮为溶剂,进行了 ^{13}C NMR 核磁共振测定,结果如图 2。 δ :21.18 (C-6),29.63 (C-5),36.17 (C-8),49.24 (C-7),50.88 (C-4),122.73 (C-3),124.12 (C-2),137.03 (C-1),其中 29.63 隐藏在溶剂丙酮的一 CH_3 峰中。这些数据进一步证实了 $[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_4\text{-mim}][\text{HSO}_4]$ 的结构。

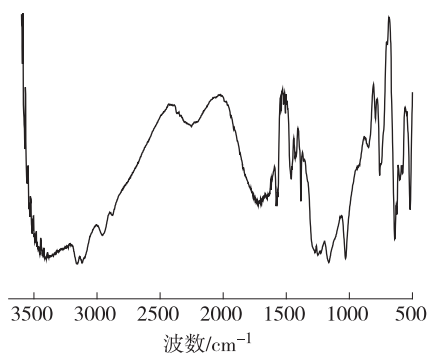


图 1 离子液体的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectrum of ionic liquid

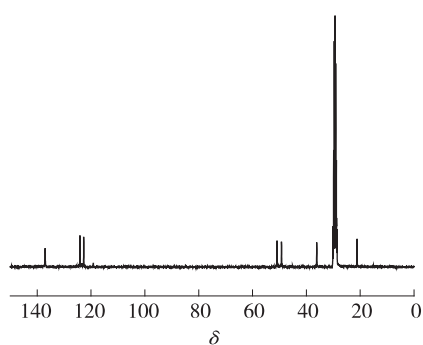


图 2 离子液体的核磁共振碳谱

Fig.2 ^{13}C NMR spectrum of ionic liquid

2.2 松香甘油酯合成条件的探索

2.2.1 醇酸比($n_{\text{OH}}:n_{\text{COOH}}$)对酯化反应的影响 在松香加入量 300 g、反应温度 260 °C、催化剂用量 0.09 g (占原料松香质量的 0.03 %) 条件下,考察了甘油中羟基与松香中羧基物质的量之比对酯化反应的影响,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出:醇用量越大,产物酸值降低越快,并且 $n_{\text{OH}}:n_{\text{COOH}} \geq 1.1:1$ 时反应 7 h 后酸值都在 10 以下,相差不大;但是 $n_{\text{OH}}:n_{\text{COOH}}$ 为 1:1 时产物酸值较高,反应 7 h 后酸值几乎不变,到反应 10 h 时酸值依然为 13.6。这是因为甘油除和松香酸发生酯化反应外,同时有少量会发生脱水反应,反应到后期因为副反应消耗一部分羟基而导致酸值无法再降低。因而,甘油应稍过量,但过量太多对酸值影响不大,且产品易出现不透明现象,同时考虑成本,故选择 $n_{\text{OH}}:n_{\text{COOH}}$ 为 1.1:1 比较理想。

2.2.2 反应温度和时间对酯化反应的影响 在松香加入量 300 g、 $n_{\text{OH}}:n_{\text{COOH}}$ 为 1.1:1、催化剂用量 0.09 g (占松香质量的 0.03 %) 的条件下,考察了反应温度和时间对酯化反应的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知:反应开始 4 h 酸值随时间的延长急速降低,而后下降趋势减缓,到反应 7 h 后酸值随时间降低很慢,所以反应时间选择 7 h 为宜。反应 7 h 后测产物的相关性能指标列入表 1。结合图 4 和表 1 可以看出:温度越高,酸值降低的越快,但是温度太高颜色加深,270 °C 时产品略带灰色,软化点偏低,产品性能不佳。综合考虑,选择 260 °C 为最佳反应温度。

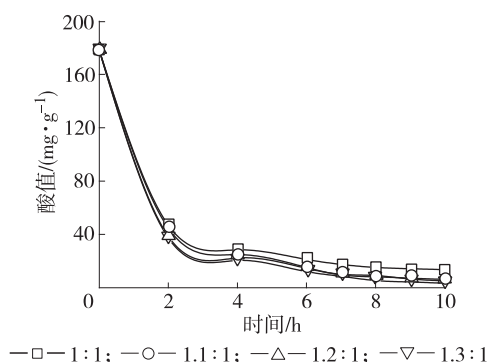


图 3 醇酸比对产物酸值的影响

Fig.3 Effects of molar ratio of alcohol to acid on acid value of product

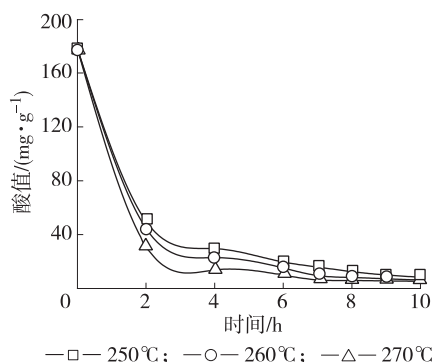


图 4 反应温度和时间对产物酸值的影响

Fig.4 Effects of reaction temperature and time on acid value of product

表1 反应温度对酯化反应的影响

Table 1 Effect of reaction temperature on rosin esterification

反应温度/℃ temperature	酸值/(mg·g ⁻¹) acid value	软化点/℃ softening point	颜色(Fe-Co法) color level(Fe-Co method)	得率/% yield
250	15.9	90.5	4	100.3
260	9.6	90.0	4	100.2
270	7.4	83.5	7	100.7

2.2.3 离子液体用量对酯化反应的影响 在松香加入量 300 g、反应温度 260 ℃、反应时间 7 h、 $n_{\text{OH}}:n_{\text{COOH}}$ 为 1.1:1 的条件下,考察了离子液体 $[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{mim}][\text{HSO}_4]$ 用量(以占松香的质量计)对酯化反应的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知:相比不加离子液体的情况,加入离子液体时酸值显著下降,说明离子液体 $[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{mim}][\text{HSO}_4]$ 对松香甘油酯化反应有很好的催化效果。随着离子液体用量的增加,产物酸值降低,当离子液体用量超过 0.03 % 时,酸值下降缓慢,继续增加离子液体用量意义不大,故选择离子液体用量为松香质量的 0.03 %。

2.2.4 催化效果比较 在所确定的最佳反应条件下,使用离子液体 $[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{mim}][\text{HSO}_4]$ 和传统催化剂 ZnO 催化合成松香甘油酯,结果如表 2 所示。

表2 离子液体和 ZnO 的催化性能比较

Table 2 Comparison of catalytic activities of ZnO and the ionic liquid

催化剂 catalysts	酸值/(mg·g ⁻¹) acid value	软化点/℃ softening point	颜色(Fe-Co法) color level(Fe-Co method)	得率/% yield
无 blank	22.3	89.5	6	100.7
ZnO	14.1	88.5	6	101.5
$[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{mim}][\text{HSO}_4]$	9.6	90.0	4	100.2

由表 2 可知:与传统催化剂 ZnO 相比,采用离子液体催化松香甘油酯化反应所得产品酸值更低,颜色也相对较浅,而软化点和得率相差不大,可见:离子液体 $[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{mim}][\text{HSO}_4]$ 是松香甘油酯化反应的良好催化剂。

2.3 松香甘油酯的 IR 分析

分别对原料松香和产物松香甘油酯进行红外分析,采用 KBr 压片法制样,测定波数范围 400 ~ 4000 cm^{-1} ,谱图如图 6。2700 ~ 3000 cm^{-1} 波数范围为饱和 C—H 伸缩振动频率区,1460、1385 cm^{-1} 为产物 C—H 的变形振动吸收峰,和原料松香相比,这些峰略有加强,这是因为合成松香甘油酯后在原料松香的羧基上引入了亚甲基,使得相关振动峰加强。在 1730 cm^{-1} 处的强吸收峰为酯基 C=O 的伸缩振动,1126 和 1105 cm^{-1} 为双峰,为松香酯的特征峰,1237 和 1172 cm^{-1} 为酯基 C—O 的特征吸收峰,而原料松香在 1692 cm^{-1} 处的羧基特征峰已不见。结合酸值和软化点的测定结果,可以确定产物为松香甘油酯。

3 结论

3.1 合成了离子液体 1-磺酸丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐($[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{mim}][\text{HSO}_4]$),并用以催化

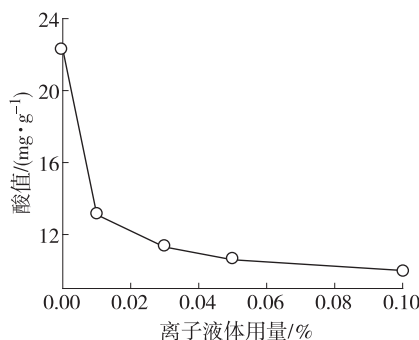
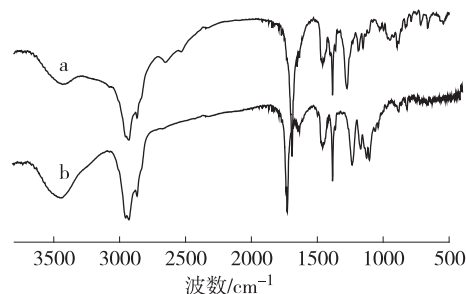


图5 离子液体用量对产物酸值的影响

Fig. 5 Effect of dosage of ionic liquid on acid value of product

图6 松香(a)和松香甘油酯(b)的红外谱图
Fig. 6 FT-IR spectra of gum rosin (a) and rosin glycerine ester (b)

合成松香甘油酯。

3.2 离子液体 $[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_4\text{-mim}][\text{HSO}_4]$ 对松香甘油酯化反应具有良好的催化效果,最佳合成条件为:醇酸比($n_{\text{OH}}:n_{\text{COOH}}$)为1.1:1,反应温度260℃,反应时间7h,离子液体用量0.03%(以原料松香质量计),在此条件下,产品酸值9.6 mg/g,软化点90℃,得率100.2%,颜色为(Fe-Co法)4。和传统催化剂ZnO比较, $[\text{HSO}_3-(\text{CH}_2)_4\text{-mim}][\text{HSO}_4]$ 的催化效果略好,产品颜色更浅。

3.3 离子液体催化酯化反应时不腐蚀设备,无环境污染,催化剂用量很低,反应结束后无需后处理,其酯化产品性能较佳,具有一定的工业应用价值。

参考文献:

- [1] 南京林产工业学院. 林产化学工业手册[M]. 北京:中国林业出版社,1979:333.
- [2] 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.
- [3] 邓友全. 离子液体——性质、制备与应用[M]. 北京:中国石化出版社,2006:3-8.
- [4] XING H B, WANG T, ZHOU Z H, et al. Novel Brønsted-acidic ionic liquids for esterifications[J]. Ind Eng Chem Res,2005,44:2127-4150.
- [5] FANG D, ZHOU X L, YE Z W, et al. Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts for fischer esterifications[J]. Ind Eng Chem Res,2006,45:7982-7984.
- [6] 许雪荣,黄媚,段文贵,等. 离子液体[bmim]Br中脱氢松香酸葡萄糖酯的合成[J]. 林产化学与工业,2009,29(增刊):113-116.
- [7] 解从霞,雍靓,张春华,等. 酸功能化离子液体催化合成柠檬酸三乙酯[J]. 精细石油化工,2008,25(4):20-23.
- [8] 刘仕伟,于世涛,刘福胜,等. 酸功能化离子液体磺烷基咪唑对甲苯磺酸盐催化合成松香甲酯的研究[J]. 林产化学与工业,2007,27:11-14.

本刊信息

《林产化学与工业》征稿简约

《林产化学与工业》是中国林业科学研究院林产化学工业研究所和中国林学会林产化学化工分会共同主办的学术类刊物。报道范围是可再生的木质和非木质林产品和生物质资源的化学加工与利用,包括生物质能源、生物质化学品和生物质材料等,主要包括生物质资源的热转化、热化学转化和活性炭,木材化学和制浆造纸,生物质原料水解,松脂及松香、松节油,植物多酚,林产香料、油脂、药物和生物活性物质,木工胶黏剂,树木寄生产物以及其他森林天然产物等方面的最新研究成果。为了保证刊物的质量,根据国家的有关标准和本刊的实际,特制定本简约。

1 文稿基本要求

论文应有一定的科学性、创新性、实用性和可读性,内容充实,数据可靠,论点明确,文字精练。论文一般不超过7000字(含图表)。文稿按顺序应包含:题目,作者姓名、单位,中文摘要,关键词(3~5个),中图分类号,英文摘要,正文,致谢,参考文献。来稿首页页下请注明第一作者的个人信息、基金项目名称及编号。书写格式具体要求请详见本刊网站投稿指南(<http://www.cifp.ac.cn/cn/tgzn.asp>)。

2 投稿约定

2.1 来稿请登录 www.cifp.ac.cn,在线投稿,并请留下作者详细通讯地址、邮政编码及联系电话。稿件一经受理即交纳审稿费。稿件处理结果可登录投稿系统查询。

2.2 对于拟发表的稿件,作者应根据审稿人和编辑部的意见对稿件进行修改,在指定时间内修回,同时提供电子文档,交纳版面费及照片等。修改后的稿件统一由主编终审后再进行排版印刷(稿件一经发排,不得擅自修改或变更作者署名,且一般不得对文稿进行增删)。来稿一经发表,即酌付稿酬,并赠送当期期刊2册、单行本5份。本刊以刊登中文稿件为主,同时接受英文稿件(附中文摘要)。

2.3 凡属实验研究报告的稿件,需提供作者所在单位推荐信,内容包括:文章题名、作者姓名及其排序,无泄密情况,无一稿多投;若为基金项目请给出项目名称及编号。

2.4 来稿文责自负,请勿一稿多投。编辑部对来稿有权作技术性和文字修饰,但实质性内容的修改须征得作者同意。

2.5 凡本刊发表的文章将有可能进入国内外相关数据库并在互联网上运行,其作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意将文章编入相关数据库,请在来稿时声明,本刊将做适当处理。