

抗氧剂在松香加工中的应用研究进展

高 宏, 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:从松香的氧化历程、抗氧剂种类、在松香加工中的应用概况、作用机理以及发展趋势等方面进行综述。重点分析了不同品种抗氧剂在松香中的应用情况。

关键词:松香; 氧化; 机理; 抗氧剂

中图分类号:S789.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-7461(2005)01-0166-04

Advances in the Research of Antioxidants Used in Rosin

GAO Hong, SONG Zhan-qian

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing, Jiangsu 210042, China)

Abstract: Oxidation course of rosin, antioxidants varieties and application in rosin, action mechanism and development tendency were summarized. Application situations in rosin of different kinds of antioxidants were specially examined.

Key words: rosin; oxidation; mechanism; antioxidant

松香是一种重要的天然化工原料。我国是松香生产大国, 脂松香年产 50 万 t 以上。由于松香容易与氧反应, 导致色泽变深和在有机溶剂中的溶解性下降, 造成松香产品质量降低。因此, 如何克服或减少松香氧化是国内外学者研究的一项重要课题。

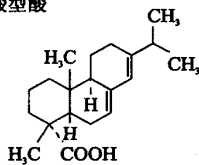
添加抗氧剂来延缓松香与改性松香的氧化或自动氧化过程, 是目前研究较多^[1], 生产企业常用的一种方法。本文从松香的氧化历程、抗氧剂的种类、应用概况、作用机理以及发展趋势等方面进行了评

述。

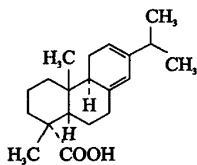
1 松香的氧化历程

松香的主要成分是树脂酸, 它是具有一个三环菲骨架的含有二个双键的一元羧酸的总称。按照树脂酸双键的位置和连接在 C-13 上的烷基构型的不同, 可把树脂酸分为 3 个主要类型。其中多数是易被氧化的具有共轭双键的枞酸型树脂酸, 包括枞酸、左旋海松酸、新枞酸和长叶松酸。其结构式如下:

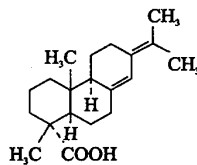
枞酸型酸



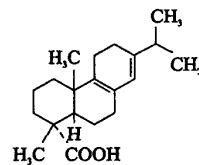
枞酸



左旋海松酸



新枞酸



长叶松酸

松香在粉末状态极易氧化, 不少学者对松香的氧化机理进行了研究。Malevskaya 在 20 世纪 40 年代就有报道^[2], 枞酸能吸收二分子的氧, 长叶松酸

和左旋海松酸吸收一分子的氧, 海松酸和去氢枞酸通常不吸收氧。Bardyshev 研究表明^[3], 在自动氧化过程中, 枞酸具有的共轭双键被破坏而形成一系列

收稿日期: 2004-04-14

基金项目: 国家十五攻关项目“松香松节油系列产品深加工技术研究与开发”(2001 BA501A14); 国家林业局 948 项目“浅色耐氧化稳定松香生产技术引进”(2004-4-53)

作者简介: 高宏(1970-), 女, 山东临朐人, 助理研究员, 在职硕士生, 主要从事松脂化学与应用等研究工作。

* 通讯作者: 宋湛谦。

环氧、羟基及羰基化物。吴宗华等^[4]在不同条件下对松香进行了加速氧化处理,使用 CIE L * a * b 色度系统测定了松香的色度变化,X-射线光电子能谱仪(XPS)分析了氧化松香中含碳基团的种类和数量。认为松香中双键与氧形成环氧基,再水解成醇,是松香氧化的主要途径之一,羰基的形成是松香变红的根本原因。松香中所含化合物(主要成分或杂质)中部分化学键在光照下发生均裂,生成自由基(R—R→2R[·]),这些自由基与基态三重态氧结合生成过氧自由基 ROO[·]、R[·]与 ROO[·]均可再从化合物分子上夺氢,产生新的自由基,即 R[·](或 ROO[·]) + $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ —H→RH(ROOH) + $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ ·,产生的 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ ·与氧结合得 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ —OO·,并在进一步的反应中得到最终氧化产物,自由基历程的自动氧化是链式反应,具有一定的链长,因而可在产品中引起相当广泛的氧化,在自动氧化反应中,基态氧为氧的活性形式^[5]。

2 抗氧化剂的种类及其在松香产品中的应用

2.1 抗氧化剂的种类及其生产企业和牌号

抗氧化剂种类繁多。按化学结构可分为胺、酚、磷化合物、硫化合物等几大类;按照作用机理,抗氧化剂

有自由基抑制剂和过氧化物分解剂两大类型。自由基抑制剂又称主抗氧化剂,包括胺类和酚类两大系列。胺类抗氧化剂几乎是芳香族仲胺的衍生物,主要有二芳基仲胺、对苯二胺和酮胺、醛胺等类。它们大多具有较好的抗氧化效能,但是容易对环境污染。酚类抗氧化剂主要是受阻酚类,抗氧化效能一般较胺类抗氧化剂差,但没有污染。过氧化物分解剂又称辅助抗氧化剂,主要是硫代二丙酸酯(如 DLTP、DSTP)等硫代酯和亚磷酸酯(如 TPP、TNP、ODP)两大类。辅助抗氧化剂的作用是将氧化降解的中间产物分解为非自由基产物。亚磷酸盐主要在融化过程中起作用,因此也称为加工稳定剂,硫代酯类抗氧化剂更多的是作为长期热稳定剂,它们与酚类抗氧化剂并用,通过相互的协同效应达到最佳的抗氧化效果。

用于松香中的抗氧化剂主要为酚类主抗氧化剂,磷化合物、硫化合物类辅助抗氧化剂及它们的复配物。

国内外抗氧化剂生产企业众多,产量不等,表 1 列出了国内外抗氧化剂部分生产企业及主要产品牌号。

2.2 抗氧化剂在松香中的应用

2.2.1 酚类抗氧化剂的应用 酚类抗氧化剂是所有抗氧化剂中不污染、色稳定性最好的一类,主要是受阻酚类和半受阻酚类,可分为单酚、双酚和多酚。作用是捕获氧化降解中产生的活泼自由基,从而中断链式降解反应,达到抗氧化目的。

表 1 国内外抗氧化剂主要生产单位及其主要产品

Table 1 Main companies producing antioxidants and their main products at home and abroad

生产企业	主抗氧化剂	辅助抗氧化剂	复合抗氧化剂
瑞士 Ciba-Geigy	Irganox-565, 1010, 1076, 1425, 1098, 3114, 245, 1035, 259	Irganox1520, 1035, 1192, Irgafos-168	IrganoxB225, B215, B220, B561, B 551
美国大湖公司	AnoxTM330, A240, A20	Alkanox™P24	Anox™BB2777, Anox™2888
日本住友公司	Sumilizer AO-80	SumilizerTP-D	
美国 GE 公司	Ultrinox210, 276	Ultrinox XR 633, 626	Ultrinox817A, 815A, 875A
美国 Albemarle 公司	Ethinox310, 314, 330, 376, 703	Ethinox 323, 368	Ethinox182, 182C
汽巴-高桥公司	Irganox-1010, 1076	Irgafos-168	IrganoxB225, B215, B561
宁波金海雅宝	T-10, 76, 3114, 702	AT-168, 626	PW-9225, 9215, B900
辽宁滨化化工	BHT, T502		
山东临沂三丰	SK-1010, -1076, -1098, -702, -300	SK-168, SK-DLTP	SK-215, -225, -561, -900

刘红军等^[5]在粉末状脂松香中加入 0.2% 的酚类抗氧化剂 Irganox565,与空白试验比较,直接光照氧化吸氧量减少 3 倍,在溶剂中光照氧化吸氧量减少 38 倍,240 d 后吸氧氧化增重减少 21.5%,过氧化物含量减少 44.2%,粘度减少 15.8%。欧洲专利 EP488 054^[6]中报道了在松香酯化过程中加入酚类抗氧化剂 Irganox1425,可以提高反应速率,改进产品的氧化稳定性和粘度稳定性,并改善色泽。在浮油松

香与 1,4-环己烷二甲醇酯化前,加入 0.18% Irganox1425 抗氧化剂,反应结束降温至 200℃,再加入稳定剂,保持 15 min,可以得到加纳色号 1.5 的酯化物^[7]。加纳色号为 6 的松香与季戊四醇酯反应过程中,加入一定量的磷酸、酚类硫化合物和 Irganox1425 抗氧化剂,可以得到加纳色号为 3 的松香酯化物,如果不加 Irganox1425,所得酯化物的颜色为 4⁺^[8]。在松香贮存过程中添加占松香量 0.5% 的 2,6-二特丁基

甲酚,可以保持松香色泽 3 a 基本不变,而添加量为 1% 时,效果更加显著^[9]。

2.2.2 磷化合物抗氧剂的应用 磷类化合物抗氧剂的作用主要是作为氢过氧化物分解剂和自由基捕捉剂。

据报道,精制氢化松香在 N_2 保护下,加入 H_3PO_4 ,在 250℃ 保持 3 h,可以得到加纳色号 <1 的浅色松香,该产品在 200℃ 下处理 24 h 或在 500W 紫外灯下照射 15 h 色泽变化不大^[10];精制氢化松香在 N_2 保护下,加入 0.1% 亚磷酸三苯酯,在 200℃ 保持 30 min,可以得到哈森色号为 100 的浅色松香,再与表氯醇反应生成哈森号为 130 的松香缩水甘油酯^[11,12]。松香与 H_3PO_4 和磷酸盐化合物反应,然后用碘催化歧化,可得到稳定性和色泽较好的改性产品^[13]。Schluenz Robert W 等^[14]将次磷酸钙和次磷酸或有机硫酚混合物加入松香中,再与季戊四醇反应生成加纳色号为 4 号的酯化物。日本专利^[15]介绍,制造淡色松香金属盐的过程中加入有机磷化合物,可以得到哈森号为 250 的浅色松香盐。日本专利^[16]报道了在松香歧化反应时,添加有机磷系化合物,它可以使过氧化物分解,防止氧化。

2.2.3 酚类硫化物抗氧剂的应用 Susan^[17]采用色泽为 WW 的浮油松香在加热和搅拌的情况下,加入路易斯酸,将混合物蒸馏,再与多元醇酯化,同时,加入芳基硫化物,如抗氧剂 300。使用路易斯酸添加剂主要减少可挥发的潜在发色体,芳基硫化物主要用作脱色剂和抗氧剂,所得的酯化产品可达 XA-XB 级。美国 RPF 萨塞尔^[18]用对叔基苯酚的多硫化物作为抗氧剂,所制备的松香酯色泽可以达到 X 级。日本专利^[19]介绍中国脂松香在酯化时加入抗氧剂 Ethanox323(壬基酚二硫化物低聚体),得到加纳色号为 3 号的酯化物。美国专利^[20,21]曾报道了松香在 N_2 保护下熔融至 160℃,加入 0.3% 戊基酚硫化物和 0.2% 的 H_3PO_2 (50% 浓度),搅拌 15 min,再与季戊四醇反应,可以得到加纳色号为 1 的酯化物。还有美国专利^[22,23]报道松香在酯化过程中,加入 4,4-双酚硫化物、1,1-双(β -萘酚)硫化物,可以显著提高产品的氧稳定性和热稳定性。欧洲专利^[24]报道了一种稳定的改性松香,即在熔融至 280℃ 的松香中加入二硫代双偶戊基苯酚,冷却至室温,放置于纯氧中,14 d 吸氧量仅 0.2%,如果不加二硫代双偶戊基苯酚,11 d 吸氧量达 0.7%。

2.2.4 复合抗氧剂的应用 复合抗氧剂是由酚类主抗氧剂和磷类(或硫类)辅助抗氧剂按一定的比

例复配而成,它兼有主抗氧剂和辅助抗氧剂的双重功效,并且具有正协同效应。

Scharrer 等^[25]发明了一种工艺,在松香中加入对-特-戊基苯酚和磷酸,使松香的歧化和酯化反应同时进行,所得产物具有较好的氧化稳定性。吴春华等^[26]在制取松香甘油酯时选用纳米催化剂,再加入复合抗氧剂 KYJ 和三聚甲醛脱色剂,可以得到加纳色号为 6~7 的松香甘油酯。刘国桢等人^[27]用 WXF 抗氧剂生产出的松香甘油酯及季戊四醇酯,产品的加纳色级分别达到 5~6 级和 4~7 级。程贤甦等^[28]在松香甘油酯的生产中添加了一种复合抗氧剂,所得的产品色泽比国家标准浅 3 个色号。可能是松香在抗氧剂的作用下,部分树脂酸发生了歧化反应,脱氢枞酸含量有所增加,在耐热和抗氧方面的性能也提高了。陈刚^[29]选用美国某种抗氧剂及国产稳定剂和紫外线吸收剂,制得加纳色号为 3 号的浅色松香甘油酯和季戊四醇酯,比标准值提高 1 个色号。

2.2.5 其他抗氧剂的应用 Jamse 等^[30]在松香酯化时首先使用羟甲基磺酸钠,使酯化时间明显缩短,所得松香酯的颜色有较大提高,且稳定性得到改善。美国专利^[31]报道在浮油松香中加入 0.5%~2.5% 的多聚甲醛,然后与季戊四醇反应,得到色级 WW 的酯化物,若不加多聚甲醛,酯化物的色级为 I。

3 抗氧剂在松香中的作用机理

李连德^[32]研制了一种复合浅色剂,并对它的浅色机理进行以下解释:一是在复合浅色剂的作用下,松香中枞酸型树脂酸发生歧化反应生成二氢枞酸和去氢枞酸,反应中伴生氢气,使反应体系处于还原状态,松香的有色成分被还原脱色,从而得到浅色产品,复合浅色剂起了歧化催化剂的作用;二是复合浅色剂通过某一种方式抑制或减缓了松香酸中共轭双键的氧化,阻止了含氧自由基的形成,使得松香的色泽不易因热氧化而加深,它起了抗氧剂的作用;三是松香中的发色物质(基团)被还原为浅色或无色物,复合浅色剂起了高效还原剂的作用。

李治国^[33]认为复合抗氧剂的作用机理是:在反应体系中,主抗氧剂的作用是捕获氧化降解中产生的活泼自由基,从而中断链式降解反应,达到抗氧化目的。有机磷类抗氧剂则作为氢过氧化物分解剂,与聚合物中的氢过氧化物反应而抑制自动催化作用。但磷类化物的保护作用并不能完全使氧化停止。氢过氧化物会积累起来分解成自由基,因此稳

定剂体系应该由抗氧化剂和氢过氧化物均裂抑制剂复合而成,而硫代双酚类物质起了这种作用,它将过氧化物催化分解成非自由基产物,从而消除了体系中的氧化性氛围。

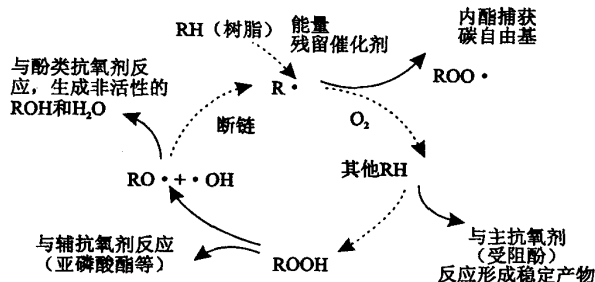


图1 抗氧化剂作用机理(I)

Fig.1 Action mechanism of antioxidants(I)

钱惠民以图I、图II所示对抗氧化剂和稳定剂在涂料中的作用机理作了说明^[34],对研究抗氧化剂对松香的作用机理具有借鉴意义。

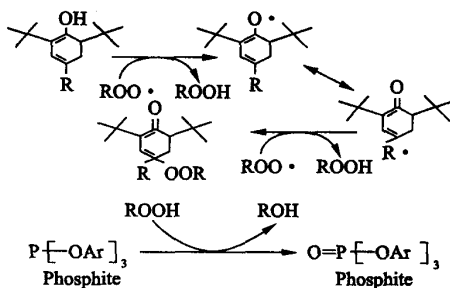


图2 抗氧化剂作用机理(II)

Fig.2 Action mechanism of antioxidants(II)

4 发展趋势

综上所述,添加抗氧化剂能改善松香产品的色泽,但是,抗氧化剂的作用是有限的。作者曾经对上述一些抗氧化剂进行过试验,发现使用抗氧化剂的松香产品在高温或溶剂中色泽仍然会有较明显加深。同时,随着贮存期的延长,松香吸氧量逐步增大,抗氧化剂将会逐步失去作用,这也是产品稳定性不能持久的原因。要得到稳定性高的浅色松香产品,还要对松香的变色机理、氧化剂的作用机理进一步研究,有针对性地寻找合适的抗氧化剂,或将其复配使用,或者找出一种能在制造过程中与松香组分发生化学反应,具有长久抗氧化性能的反应型抗氧化剂。另外,开发环保型的适合松香产品的天然抗氧化剂,也是现在面临的一项重要课题。

参考文献:

- [1] 吴春华,赵黔榕,安鑫南. 浅色松香酯的研究进展[J]. 四川林业科技, 2003, 24(2): 22-25.
- [2] 王涛,栗子安. 枞酸自动氧化产物研究[J]. 林产化学工业, 1991, 11(3): 173-181.
- [3] Bardyshev I I. Kinetic of the oxidation of rosin acids by benzoyl hydroperoxide[J]. Navuk., 1973(1): 35-8.
- [4] 吴宗华,陈少平. 脂松香热氧化机理的研究[J]. 林产化学与工业, 2000, 20(3): 13-16.
- [5] 刘红军,高德华,徐建华. 脂松香及其改性产品的耐氧化性[J]. 林产化学与工业, 1993, 13(2): 127-134.
- [6] Minn J. Use of mixed catalyst system to improve the viscosity stability of rosin resins[P]. European Patent: 488054, 1992-06-03.
- [7] Frihart C R, Lawson N E. Light-colored rosin ester and adhesive compositions[P]. Netherland Patent: 509591, 2003-06-30.
- [8] Whalen D M. Light color stable rosin ester and methods for preparing same[P]. U S Patent: 5830992, 1998-11-03.
- [9] 栗子安. 松香发红变质试验[J]. 林产化学与工业, 1977, 17(4): 48-54.
- [10] Koba H, Yamada K. Production of colorless rosin[P]. Japan Patent: 8231927, 1996-09-10.
- [11] Maeda M, Ezaki Y. Production of colorless rosin glycidylester[P]. Japan Patent: 4072369, 1992-03-06.
- [12] Maeda M, Inoue H. Manufacture of colorless rosin compound[P]. Japan Patent: 3277675, 1991-12-09.
- [13] Hazen J. Stabilized rosin and process for production and use thereof[P]. U S Patent: 5175250, 1992-12-29.
- [14] Schlunz R, Douglas P. Esterification of rosin[P]. U S Patent: 5504152, 1996-04-02.
- [15] Maeda M, Matsomoto H. Production of pale mixture comprising stabilized rosin metal salt and stabilized rosin ester[P]. Japan Patent: 8277364, 1996-10-22.
- [16] Maeda M. Production of colorless rosin[P]. Japan Patent: 5271621, 1993-10-19.
- [17] Durkee S C. Method of improving the color of tall oil rosin esters[P]. U S Patent: 4657703, 1987-04-14.
- [18] Fisher A C. Fibrous Structures[P]. U S Patent: 4657793, 1987-04-14.
- [19] Matsuba Y, Nishigaki H. Method for improving color tone stability of rosin resin[P]. Japan Patent: 8311409, 1996-11-26.
- [20] Lampo C S, Turner Williamt. Method for rosin esterification[P]. U S Patent: 4650607, 1987-03-17.
- [21] Du V, Richard B. Method for rosin esterification in the presence of phosphinic acid and phenol sulfide and subsequent neutralization with a magnesium salt[P]. U S Patent: 4725384, 1988-02-16.
- [22] Wheelus C, G. Rosin compounds of improved color and stability[P]. U S Patent: 3423389, 1969-01-21.

(下转第178页)

表 7 不同浓度的 PGA 对酸性红枣松仁复合蛋白饮料稳定性的影响

Table 7 Effects of different concentrations of PGA on stability of the acidic jujube-pinenut compound protein beverage

PGA/%	离心沉淀率/%	脂肪分布系数
0.10	0.36	1.58
0.20	0.23	1.34
0.30	0.14	1.17
0.40	0.10	1.10
0.50	0.10	1.11

3 结论

酸性红枣松仁复合蛋白饮料的稳定性研究表明,乳化稳定剂对酸性红枣松仁复合蛋白饮料稳定性的影响非常显著。以离心沉淀率和脂肪分布系数作为测定指标,通过对单一乳化剂、复合乳化剂、专用复合乳化剂、单一稳定剂和复合稳定剂筛选的多次试验,结果表明,稳定剂 PGA 的加入浓度为 0.40% 时,酸性红枣松仁复合蛋白饮料的稳定性最佳。

参考文献

- [1] 张苏勤. 复方滋补大枣饮料的研制[J]. 四川食品工业科技, 1994(4): 18-19.
- [2] 许国平, 刘正魁, 王忠德. 发挥资源优势, 壮大红枣产业, 加快临县脱贫致富步伐[J]. 山西水土保持科技, 1996(3): 31-32.
- [3] 张文春, 白凡, 王玉兰, 等. 略论松树的全树利用[J]. 陕西林业科技, 1998(2): 27-30.
- [4] 张雅利. 红枣澄清汁加工工艺研究及其功能评价[D]. 西安:

陕西师范大学, 2001. 4.

- [5] 饶国华, 陈锦屏, 张京芳, 等. 松仁深加工中提高蛋白质提取率工艺研究[J]. 食品工业科技, 2002(11): 46-47.
- [6] 钟芳, 麻建国, 许时婴, 等. 松子饮料制备工艺初探[J]. 食品科学, 2001(1): 47-50.
- [7] 罗平. 饮料分析与检验[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1993.
- [8] 杨永德. 松仁乳饮料加工技术[J]. 食品工业, 1997(2): 18-19.
- [9] Ander D N, Claus C F, Peter W. Isothermal titration calorimetric procedure to determine protein-metal ion binding parameters in the presence of excess metal ion or chelator[J]. Analytical Biochemistry, 2003, 314: 227-234.
- [10] Bodil W R, Morten J B. Ca^{2+} and Na^{+} binding to high affinity sites of calcium-containing proteins measured by capillary electrophoresis[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2003, 95: 113-123.
- [11] 刘福林, 杨文侠, 李应彪, 等. 植物蛋白饮料稳定性的探讨[J]. 饮料工业, 1999, 2(1): 39-41.
- [12] 刘福林. 杏仁奶生产工艺[J]. 食品科学, 1994(2): 72-73.
- [13] 熊昌绪, 刘福林. 核桃奶的研究[J]. 石河子农学院学报, 1994(3): 79-81.
- [14] 刘福林, 翟胜江, 李春, 等. 花色大豆冰淇淋的研制[J]. 石河子农学院学报, 1996(4): 51-56.
- [15] Buffo R A, Reineccius G A, Oehlert G W. Factors affecting the emulsifying and rheological properties of gum acacia in beverage emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2001, 15(1): 53-66.
- [16] Buffo R A, Reineccius G A, Oehlert G W. Influence of time-temperature treatments on the emulsifying properties of gum acacia in beverage emulsions[J]. Journal of Food Engineering, 2002, 51(4): 341-345.
- [17] 陈奇. 防止酸性蛋白饮料沉淀的方法[J]. 食品工业科技, 2001, 22(1): 47-49.

(上接第 169 页)

- [23] Smith W. Preparation of color improved tall oil rosin pentaerythritol esters[P]. U S Patent: 3780013, 1973-12-18.
- [24] Hollis S, Johnson R W. Stabilisation of modified rosin[P]. European Patent: 323721, 1989-07-12.
- [25] Scharrer R P F. Method for making oxidation stable light-colored glycerol ester of modified rosin[P]. U S Patent: 4447354, 1984-05-08.
- [26] 吴春华, 赵黔榕, 张加研. 浅色松香甘油酯的制备[J]. 化学通报, 2003, 66(9): 1-5.
- [27] 刘国桢, 王兴凤, 曾广建. 浅色松香酯的扩大试验与性能研究[J]. 粘接, 1994, 15(4): 19-22.
- [28] 程贤彪, 关怀民. 复合添加剂在优质松香酯生产中的应用研究[J]. 林产工业, 2000, 27(5): 16-18, 38.

- [29] 陈刚. 浅色松香酯的研究和应用[J]. 广西林业科学, 2002, 31(4): 213-214.
- [30] Shipov A G, Kramarova E. Lactam-1-acetic carbalkoxymethyl esters and method for preparing same[P]. U S Patent: 5021568, 1991-06-04.
- [31] Smith W. Production of tall oil rosin pentaerythritol esters having improved color[P]. U S Patent: 3780012, 1973-12-18.
- [32] 李连德. 浅色松香改性 301 树脂的研制[J]. 林产化工通讯, 1996, 30(6): 25-26.
- [33] 李治国. 松香改性酚醛树脂的浅色化研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2003. 15-16.
- [34] 钱惠民. 抗氧剂在涂料中的应用[J]. 中国涂料, 2000(2): 21-22.