

송진정제에 의한 송진글리세린에스테르합성

김준혁, 리용철, 장수철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《경공업부문에 필요한 원료, 자재문제를 푸는데서 기본은 우리 나라의 자원과 원료원천에 튼튼히 의거하는것입니다.》(《김정일선집》 증보판 제13권 289페이지)

송진에는 테르펜유와 송진카르본산철염을 비롯하여 송진카르본산무기염들과 불순물들이 포함되어있는것으로 하여 송진자체가 진밤색을 띠는데 이것을 그대로 리용하면 열플라체도 색을 띠게 된다.[1, 2]

우리는 수입에 의존하던 제책용열플을 국산원료에 기초하여 제조하기 위하여 열플원료의 중요한 물질인 송진에스테르를 합성하였다.

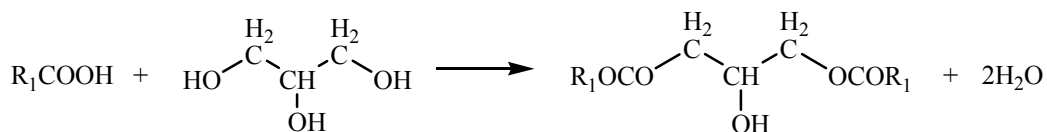
실험 방법

송진정제 원료로는 소나무에서 채취한 송진을 리용하였다. 송진의 연화점은 52℃이며 색같은 진밤색이다.

송진정제방법에는 여러가지가 있는데 우리는 송진에 포함되어있는 테르펜유의 완전제거를 위하여 진공증류법을 리용하였다. 이때 진공도를 3~15kPa로 보장하였다.

송진글리세린에스테르합성 시약으로는 송진과 글리세린(화학순)을, 산화방지제로 안트라키논을, 기구로는 에스테르화장치, 진공뿔프, 연화점측정장치를 리용하였다.

합성반응식은 다음과 같다.



R_1 : 송진수지산의 3핵방향족고리

200mL들이 에스테르화장치에 일정한 량의 송진과 글리세린, 산화방지제를 넣고 200~220℃에서 일정한 시간동안 반응시킨 후 산가를 측정하였다.

실험결과 및 해석

표 1. 진공도에 따른 류분별송진의 거동률과 특성

진공도 /kPa	증류온도/℃	거동률/%	연화점/℃	산가 /(mg · g ⁻¹)
15	150~250	54.9	52~56	158.3
10	140~245	56.6	57~59	161.4
5	130~240	57.0	63~65	167.6
3	130~240	57.7	63~65	176.7

1) 송진정제

진공도에 따른 류분별송진의 거동률과 특성은 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 진공도가 높을수록 테르펜유의 분리가 잘되며 송

진의 거둠률도 높아진다. 또한 진공도가 5kPa이하일 때 연화점변화가 없다. 이것은 진공도가 높으면 증류온도가 낮아지면서 부반응이 억제되기때문이다.

진공증류과정에 송진의 산화과정을 억제하기 위하여 산화방지제로 안트라키논, 산화아연, 스테아린산칼시움을 선택하고 원료에 0.1% 첨가하여 진공증류하였다.(표 2)

표 2. 산화방지제에 따르는 송진의 거둠률

구분	ZnO		스테아린산 칼시움	안트라 키논
	보통분말	나노분말		
거둠률/%	61.7	65.4	60.3	60.1
연화점/°C	63~65	63~64	63~65	63~65
산가/(mg · g ⁻¹)	176.4	178.4	176.9	176.8

진공도 3kPa, 증류온도 130~240°C, 나노립자크기 47~50nm

표 2에서 보는바와 같이 진공증류과정에 산화방지제를 리용하면 송진의 산화과정이 억제되면서 거둠률이 7%이상 높아진다는것을 알 수 있다. 또한 나노ZnO분말을 리용하면 거둠률이 다른 산화방지제에 비하여 높다는것을 알 수 있다.

2) 송진글리세린에스테르합성

산화방지제의 영향 산화방지제로는 여러가지가 알려져있지만 우리는 안트라키논을 선택하였다. 안트라키논을 산화방지제로 리용하여 송진글리세린에스테르를 합성한 실험결과는 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 산화방지제의 량이 0.4%일 때 생성물의 거둠률이 제일 높다.

반응시간의 영향 안트라키논 0.4%, 송진과 글리세린의 물질량비 2.5 : 1, 반응온도 220°C일 때 생성물의 거둠률에 미치는 반응시간의 영향은 표 4와 같다.

표 4. 반응시간의 영향

반응시간/h	4	6	8	10
거둠률/%	81.4	87.8	94.0	94.2
산가/(mg · g ⁻¹)	15.1	11.6	8.7	8.6
연화온도/°C	86	93	94	94

5와 같다.

표 5에서 보는바와 같이 반응온도가 220°C일 때 생성물의 거둠률이 가장 높다. 반응온도가 너무 높으면 부반응이 일어나 여러가지 중합물이 형성되면서 거둠률이 떨어지게 된다.

표 3. 안트라키논첨가량의 영향

안트라키논첨가량%	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
거둠률/%	82.4	84.9	85.1	87.8	87.4
산가/(mg · g ⁻¹)	14.6	13.8	12.4	11.6	8.5
연화점/°C	78	80	88	93	94

반응시간 8h, 반응온도 200~220°C,
송진 : 글리세린(물질량비) 2.5 : 1

표 4에서 보는바와 같이 8h정도 반응시키면 거둠률을 94%이상으로 보장할 수 있다.

반응온도의 영향 안트라키논 0.4%, 송진과 글리세린의 물질량비 2.5 : 1, 반응시간 8h일 때 생성물의 거둠률에 미치는 반응온도의 영향은 표

표 5. 반응온도의 영향

반응온도/°C	180	200	220	240	260	280
거둠률/%	81.4	87.8	94.1	94.0	90.3	87.4
산가/(mg · g ⁻¹)	15.1	11.6	8.8	8.7	9.9	11.2
연화온도/°C	86	92	94	93	91	85

맺 는 말

송진을 5kPa이하에서 진공증류할 때 테르펜유의 분리가 잘된다.

송진글리세린에스테르합성에서 산화방지제로 안트라키논을 0.4% 첨가하고 송진과 글리세린의 물질량비 2.5 : 1, 반응시간 8h, 반응온도 220°C일 때 거둠률이 94%이다.

참 고 문 헌

- [1] Yijun Zheng et al.; *Macromolecules*, **43**, 5922, 2010.
[2] P. A. Wilbon; *Macromolecules Rapid Communication*, **34**, 8, 2013.

주체105(2016)년 12월 5일 원고접수

Synthesis of Rosin Glycerol Ester by Purification of Rosin

Kim Jun Hyok, Ri Yong Chol and Jang Su Chol

We separated the rosin from turpentine oil by vacuum distillation with 5kPa of the degree of vacuum.

In the synthesis of rosin glycerol ester, the yield is 94% when the amount of anthraquinone, as antioxidant, is 0.4%, the molar ratio of rosin and glycerol is 2.5 : 1, the reaction time is 8h and the reaction temperature is 220°C.

Key words: purification, rosin glycerol ester