Advance in Forestry Research
February 2013, Volume 1, Issue 1, PP. 8-16

Improvement of the Stability of Lac Resin and Its Application

***Haobo Ji*[1,2], *Hong Zhang* [2] , *Hua Zheng* [2,#], *Yanlin Sun* [1], *Kun Li* [2], *Qi Chen* [1,2]**

1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China

2. The Research Institute of Resources Insects, Chinese Academy of Forestry, Kunming 650224, China

[#]Email: hua-zheng@sohu.com

Abstract

In this paper the historic and modern usage of lac resin has been introduced. The reasons for the instability of the shellac has been analysed during the storage period. In addition, the principle, the attempts and the methods in recent years to improve the stability have been summarized. The methods to improve the stability are chemical ways and physical ways. Through the chemical ways it formed chemical bonds after the reaction. Through the physical blending progress, it could form hydrogen bond or the physical separation. In the end, the ways to modify the shellac and the field it will be used have been prospected.

Keywords: Lac resin; Stability; Modification; Blocking; Plastify

紫胶树脂稳定性的改进与应用*

冀浩博 [1,2]，张弘 [2]，郑华 [2#]，孙彦琳 [1]，李坤 [2]，陈奇 [1,2]

1. 昆明理工大学 化学工程学院，云南 昆明 650224

2. 中国林业科学研究院 资源昆虫研究所，云南 昆明 650224

摘　要：概述了紫胶树脂的历史应用及现代应用，阐述了其贮存不稳定性的原因，分析了改进其稳定性的原理及方法，着重总结了近年来在紫胶树脂稳定性改进方面所采用的化学及物理方法，包括形成化学键的化学反应及形成氢键或物理隔断的物理共混手段，在此基础上文末对未来紫胶树脂改性的方向和应用领域进行了展望。

关键词：紫胶树脂；稳定性；改性；封端；增塑

引言

紫胶是紫胶虫在吸取植物汁液后分泌出的具有特殊性能的天然树脂混合物，又名虫胶，其主要成分为紫胶树脂，约占总重的 65%~80%[1]，此外还有蜡质、色素、水溶物和机械杂质等。紫胶的主要产地集中在亚洲东部和南部，包括东亚的中国，东南亚的泰国、缅甸，南亚次大陆的孟加拉国、印度和巴基斯坦等。中国的紫胶产量位列世界第三，排在印度和泰国之后。我国对紫胶的生产和利用有着悠久的历史，其最早出现在公元 69 年的古书记载中。我国史书中对紫胶冠以紫铆、紫草茸、紫梗、紫矿、紫蛟、虫蛟、蚁漆、赤胶等名称[2-3]。明朝李时珍在《本草纲目》中指出：“连枝折取喜胃之紫梗”，清朝朱钥在《本草诗笺》中称紫胶为紫草茸，现在在中药药方上仍然可以见到紫草茸这个名称。尽管我国古代即有对紫胶应用的记载，但是直到 20 世纪 50 年代中期才建立起专业的紫胶研究机构[4]。经过半个多世纪对紫胶虫的培育及紫胶树脂加工技术的改进和推广以及紫胶树脂产品性能的研究和改善，我国紫胶产区由云南省扩大到了福建、广西、广东、四川、贵州、江西、海南、湖南等八省区[5, 6]。随着对紫胶研究的逐步深入，其应用领域亦随之扩大，然而紫胶本身的贮存稳定性问题一直是其应用的制约因素，国内外研究者对此也做了大量改性尝试，本文即对各种研

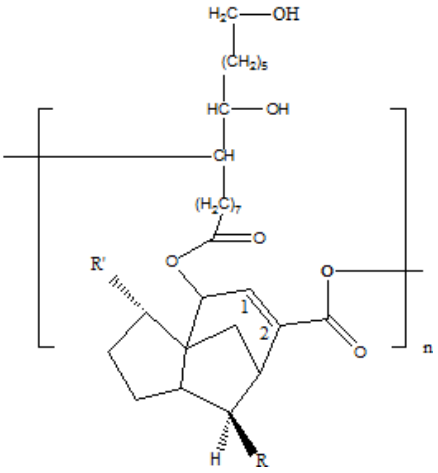
*基金资助：受国家林业公益性行业科研专项（201204602）资助。

究方法进行了总结，同时展望了未来紫胶改性的试验方向。

1. 紫胶树脂及其应用和贮存稳定性问题

1.1 紫胶树脂

紫胶中含量最多也是应用最广的物质即是紫胶树脂，近年来约占紫胶成分 0.6~3%的紫胶色素也逐步拓宽了应用领域。紫胶树脂的主要成分是由一些含有羟基和羧基的内酯及交酯组成的固体溶液[7]，属聚酯混合物，偏酸性，对紫胶进行皂化反应，可得到紫胶桐酸[8]，对紫胶树脂进行彻底的水解反应可得到包括紫胶桐酸在内的壳脑酸，紫铆醛酸，表壳脑酸，壳脑醛酸，表壳脑醛酸，壳脑醇酸等[1]。紫胶树脂的相对分子量在 1000 左右[9]，但是由于紫胶树脂属于聚酯类混合物，其结构式应由相同的结构单元按不同的聚合度而构成，因此有学者认为紫胶树脂的的结构式应为图 1 所示结构，其中 n 视聚合度的不同而异，其分子量也应从 500 至 2000 左右分布，因为由目前对紫胶树脂的各种性能测试中，很多都与原结构式不符，包括通过差示扫描量热法测定其热性能时，在吸热峰的两侧基线并不呈水平平行，即使对树脂进行充分的各组分分离[7]，其基线仍偏离水平线，表明紫胶树脂的分子量分布较宽，目前对紫胶树脂分子量分布的研究报道较少，也未见有更接近其性能、更为合理的分子结构式，因此重新确定紫胶树脂的分子结构及分子量和分子量分布是未来科研工作中需要解决的问题之一。



R=CHO, R'= CH_3

图 1 紫胶树脂结构单元及改性键位示意图[9]

1.2 紫胶树脂的应用及贮存稳定性问题

紫胶的最早应用始于约两千年前[10]，作为药物使用；在十九世纪末期，由于其较高的分子量，紫胶树脂开始逐渐被应用于油漆涂料领域；由于其优良的电绝缘性，又被应用于初期的电器工业；从 1898 年以后的 60 年中，紫胶主要用于留声机唱片的基材[1]，随着 20 世纪 30 年代合成高分子材料开始工业化，紫胶树脂的这块市场被迅速取代，但是由于紫胶树脂本身具有良好的成膜性及热塑热固性、较大的分子量，它仍被应用于密封剂、胶粘剂[11]及涂料工业中[12]；同时紫胶树脂是较为罕见的天然无毒可食性大分子聚合物，因此其在食品和制药工业中的应用也颇广，主要用作被膜剂和包衣材料[13]，以实现食品的保鲜[14-18]和药物缓释及靶向给药功效[19-22]；在皮革生产中，紫胶树脂膜还可以作为防霉材料[23]。

紫胶树脂是食品、医药等领域中一种理想的应用材料，然而由于紫胶树脂的链段结构上含有活性羟基和羧基及不饱和双键，使其在贮存及使用过程中随着温度的升高而极易易发生酯化甚至聚合反应，影响其贮存稳定性。紫胶树脂的不稳定性即是指其在存放或在外界强烈作用影响下，树脂本身的羟基和羧基等官能团相互发生酯化、醚化、半缩醛化等反应，或是其在接触到含有活性基团的物质时，紫胶树脂本身的活性基团与

该物质发生化学反应，生成新物质，从而改变了紫胶树脂的一系列固有性质，包括酸值、固体不溶物值、水汽渗透系数值以及机械性能等。目前普遍认为，紫胶树脂在受热条件下其自身官能团之间的聚合反应可以分成 A、B、C、三个阶段[10]，紫胶能溶于乙醇、加热能熔化的阶段称为 A 阶段；在继续加热情况下，链段可以活动的紫胶逐渐变成具有弹性的橡胶状态时称为 B 阶段，此时紫胶树脂仍能溶于乙醇；当继续加热时，紫胶树脂逐渐不溶于溶剂中，形成加热也不熔化的角质状网状结构物，此为 C 阶段；此阶段紫胶树脂分子上的活性基团发生分子间和分子内部的反应，即其链段结构上的羟基与羧基、羟基与羟基之间发生酯化或醚化反应，形成三维网状结构。通常认为，在温度低于 110℃时紫胶树脂属热塑性大分子，在温度高于 120℃后开始迅速脱水，发生缩合聚合反应，其分子量持续增加[24]，直至生成不溶不熔物，此时即生成热固性大分子，此过程即为紫胶树脂的热硬化过程。紫胶树脂在发生了官能团反应后，其酸值会降低，固体不溶物值升高，水汽渗透系数值降低，机械性能如韧性变差，脆性增强，拉伸强度减小，断裂伸长率降低等。因此，紫胶树脂的稳定性差一直是困扰着其长期贮存的阻碍因素，一般厂家均采取低温贮存和运输的方法来延长其贮存时间，如在印度 Anglo 紫胶加工厂，其仓库内设有空调装置，以保持室温在 13-18℃下贮存紫胶树脂产品，对防止老化和结块有一定效果[10]，但效果影响有限，各国研究者也针对其稳定性差进行了多方面研究，且已取得了一定的进展，以下将对紫胶树脂的稳定性研究进展进行具体阐述。

2 紫胶树脂的稳定性改善研究进展

针对紫胶树脂分子链段结构上的多官能团，其稳定性改进研究主要集中在两个方面，即化学反应改进稳定性与物理共混改进稳定性。

2.1 化学反应改进紫胶树脂稳定性

由紫胶树脂的结构式可知，通过化学反应改善其稳定性主要是通过封闭其活性端基来实现，国内外均有报道，所用封端剂均为含有活性羟基或羧基的小分子量物质；但是由于紫胶树脂的惰性溶剂体系较少，因此国外的改性反应在最近几年多被选择在无溶剂体系中发生，而国内的研究则倾向于紫胶漂白工艺的研究，针对其不稳定性也做了探索性试验。

2.1.1 国内化学反应改善稳定性研究进展

国内对紫胶树脂的化学改性方法主要为针对其羧基的改性，即封闭羧基，得到的改性紫胶树脂分子量有不同程度的改变，国内在此方面有大量的研究工作。

⑴ 通过有机物对紫胶树脂进行封端反应以改善紫胶树脂的稳定性

董勤等[26]通过在高锰酸钾的催化下，将紫胶分子的壳脑酸部分分解为自由基，然后与甲基丙烯酸甲酯发生接枝共聚反应，生成紫胶－甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物，提高了紫胶的耐水性和耐候性，通常能抗 80~100℃高温；同样，为了封闭羧基，吴统芳等[27]先将紫胶树脂在氧化铅催化下与醇解的亚麻仁油和甘油进行酯化，然后将酯化产物于醋酸丁酯－二甲苯混合溶液中与 2,4-二异酸甲苯酯、三羟甲基丙烷预聚体进行反应，这样，通过合成涂料来对紫胶进行改性，以提高其稳定性；参照活性单体化合物在储运过程中需对其自身的反应活性进行一定程度的抑制，以抑制其聚合等反应，杨鸾等[28]便在漂白紫胶中加入阻聚剂及缓聚剂[29]，对紫胶树脂的活性端基进行了封闭，从而提高了其软化点，延长了热寿命（即热聚合时间），改性后的紫胶树脂不仅保持了紫胶原有的优良特性，同时还改善了原紫胶树脂在油墨应用中的局限性，为油墨用新产品的开发提供了优良的候选材料；由于活性羧基与胺类可以进行酰胺化反应，从而达到封端效果，因此陈磊等人[30]对紫胶树脂进行了丙二胺改性处理，得到的改性紫胶树脂经红外光谱分析，出现了酰胺键，而酰胺键本身可以增加分子链的刚性，因此其耐热稳定性也相应地有所增加；利用酰胺化反应，在紫胶树脂中加入少量尿素[24]，于 105℃条件下反应，得到的产物有较高的软化点和耐热性能，其它性能并未发生显著改变。

⑵ 通过无机物对紫胶树脂进行封端反应以改善紫胶树脂的稳定性

除了通过有机类物质对紫胶树脂进行改性外，还可以利用无机物对其羧基进行封端，以提高其稳定性，李凯等[31] 就选择通过碳酸钠与紫胶树脂分子链上的羧基进行反应，将其转化为羧酸盐形式，从而改善其稳定性。制备的紫胶树脂钠盐，其软化点由改性之前的 55.5℃提高到 105.7℃，其机理为紫胶树脂在溶于碳酸钠溶液的过程中其自身链段中羧基上的氢离子被钠离子取代以后，改变了羧基的反应活性，从而终止了羧基在受热过程中与其周围的羟基发生酯化反应的可能性，增强了紫胶树脂的耐热性，使其软化点升高，提高了稳定性。

⑶ 通过提高紫胶树脂的分子量以改善紫胶树脂的稳定性

在通过化学途径对紫胶树脂分子中的羧基进行封闭反应之后，得到的改性紫胶树脂其自身分子量有了一定程度的增加，这也是提高其软化点的一个原因，李绍家等[32]即利用这一点，通过在紫胶树脂的乙醇溶液中分别加入单宁酸、松香钙、脲醛树脂等与紫胶树脂链段上的活性基团发生反应，同时给予适当加热，促进了紫胶树脂分子间的反应，羟基与羧基通过半缩醛生成了线性大分子，增加了紫胶树脂的分子量，从而使改性后的紫胶树脂具有较好的耐热稳定性；利用环氧树脂的可交联性，可以将紫胶树脂进行交联改性反应，因为环氧树脂属结构预聚物，其分子结构中的环氧醚键可成为交联反应的联接键，因此可以增加紫胶树脂的分子量，进而提高紫胶树脂的热稳定性，有报道称，紫胶与环氧树脂按 70:30 的质量比熟化后得到的干燥膜在 175℃下恒温 30min，能够耐热到 180℃[24]。

2.1.2 国外化学反应改善稳定性研究进展

国外最近几年针对紫胶树脂化学稳定性改性的报道较多，其改性的反应涵盖了溶剂体系和无溶剂体系，改性的目标基团包括羧基和羟基。

⑴ 针对紫胶树脂分子中羧基的改性反应

国外针对紫胶树脂分子中羧基的改性反应，仍可以分为通过封端反应来改善稳定性和通过提高紫胶树脂分子量来改善稳定性。

① 通过封端反应以改善紫胶树脂的稳定性

在溶剂体系内针对活性羧基的改性反应中，Limmatvapirat 等[33]首先尝试了将紫胶树脂产品用氢氧化钠进行部分水解，将水解产物于氨水中形成紫胶树脂铵盐，此时树脂中的活性羧基已转化成羧酸盐的形式，从而避免了羟基与羧基间的相互反应，提高了其贮存稳定性；随后，Limmatvapirat 等[20]通过用 2-甲基-2-氨基-1-丙醇（AMP）与氢氧化铵(AMN)的复合盐对紫胶树脂进行了改性，即先将紫胶树脂在氢氧化钠中水解，然后用水解产物与 AMP:AMN 的复合盐进行反应，制成紫胶树脂的复合盐形式，通过傅里叶红外光谱（FTIR）分析[34]进行羧酸盐形式的确定；通过差示扫描量热仪(DSC)[35]和热台显微镜对复合盐的热性质进行了分析，结果表明其熔融温度较紫胶树脂产品有所降低；通过对不同 pH 下树脂贮存一段时间后的固体不溶物测定，对其稳定性进行了评价，结果显示稳定性明显提高，这是由于 AMN 对紫胶树脂活性端基的封闭和 AMP 大分子结构对紫胶树脂分子链的阻隔双重作用所致，即减少了紫胶树脂自身的酯化、醚化等反应；此研究的重要意义和突破点在于 AMN 和 AMP 在较差水溶性、较差稳定性和较高吸湿性、较低成膜强度上的互补，从而改善了紫胶树脂机械性及稳定性等。

② 通过提高紫胶树脂的分子量以改善紫胶树脂的稳定性

在一些封端反应中，如果封端剂具有二官能度或多官能度时，则在对紫胶树脂的活性端基进行封闭的同时还会提高其分子量，从而可以改善紫胶树脂的稳定性。Ghoshal 等[36]分别用甲基丙烯酸-2-乙基叔丁三酯(EHMPTMA)和乙二醇（EG）在甲醇中与紫胶树脂进行混合，然后在伽马辐射下将混合物引发接枝反应，通过对比，紫胶树脂产品在一定剂量的伽马辐射下发生了分子间和分子内交联反应，从而提高了树脂的软化点和机械强度（如断裂伸长率、弹性模量等）；然而改性产物仅在拉伸强度和断裂伸长率上有所提高，软化点反而有所降低，其原因在于接枝在紫胶树脂分子上的单体均为柔性基团，只能有利于原分子链段的转动而非

抑制，因此并不利于提高软化点，但仍提高了树脂的分子量，因此接枝后的产物稳定性较反应前的紫胶树脂有明显提高。

⑵ 针对紫胶树脂分子中羟基的改性反应

由于紫胶树脂的常用且常见溶剂为乙醇、甲醇，因此针对其羟基的改性反应多集中在非溶剂体系。其改性反应仍可分为通过封端反应来改善稳定性和通过提高紫胶树脂分子量来改善稳定性。

① 通过封端反应以改善紫胶树脂的稳定性

针对羟基的封端反应类似于羧基，只是将含有羟基的反应单体换成了含有羧基的活性单体。Ghoshal 等[37]即通过伽马辐射对紫胶树脂进行了接枝丙烯酸类单体的研究，研究中所用单体为甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA），丙烯酸-2-乙基己酯（EHA）和二丙烯酸-1,4-丁二酯（BDDA），未经改性的紫胶树脂在伽马辐射下形成的自身交联聚合反应产物仍显示出较高的软化点和机械强度，但在与 HEMA、EHA、BDDA 伽马辐射接枝反应后，产物开始熔融的温度、熔融峰值温度和结束熔融的温度均有所降低，而其拉伸强度、断裂伸长率、均有所增加，原因仍在于接枝的单体为非强极性基团，对原分子链的柔顺性贡献较大[38]，因此各个热转变温度均有所降低，但是由于其可能在分子间发生了一定程度的交联反应，因此其断裂伸长率和拉伸强度均有所增强；另一值得关注的是接枝后产物的热膨胀系数 CTE 有所变化，未改性的紫胶其热膨胀系数在 25℃时即开始下降，但接枝后产物的 CTE 在 50℃以后又开始增加，其原因在于链段解缠后（即 50℃以后）产物又开始转向熔融，因此 CTE 有所增大。

② 通过提高紫胶树脂的分子量以改善紫胶树脂的稳定性

此改性方法主要寻求二酸或二酸酐来针对端羟基进行交联反应，在寻求避免溶剂体系的反应中，广泛应用于无机材料中的固态反应[39]进入了人们的视线，其可以避免有毒的有机溶剂，且可以在温和的条件下获得较高产率。紫胶树脂本身的溶剂体系较少，因此可以尝试用固相反应来实现改性。Panchapornpon 等[40]便通过此法用邻苯二甲酸酐对紫胶树脂进行改性，改性的目标基团为羟基，所用反应器为行星式球磨反应机，在固态下通过二者在球磨机中的挤压接触来进行反应，省去了筛选溶剂和反应结束后去除溶剂的工序，符合“绿色化学”[41]的理念；合成的紫胶邻苯二甲酸酯(SHL–PHT)结构通过 FTIR 和其他表征技术进行表征，证实了邻苯二甲酸酐在紫胶树脂分子上发生了反应；通过在较高温度贮存一段时间后对其酸值和固体不溶物值的测定表明，产物的酸值和固体不溶物值改变较小，远小于未改性前紫胶树脂的改变量，因此其热稳定性得到了改进，其原因仍在于活性端羟基被邻苯二甲酸酐进行了封端；利用固相改性反应，Limmatvapirat 等[42]同样做了研究，即将紫胶树脂与琥珀酸酐进行反应，并对反应产物进行了一系列性能评价，结果表明，琥珀酸酐出现在了原紫胶树脂分子上，且从 DSC 曲线上看到，吸热峰由原始紫胶树脂的 58℃提高到 121℃，表明琥珀酸酐与紫胶树脂分子上的端羟基发生了反应，可以推测琥珀酸酐使原始紫胶形成了交联的网状结构。无溶剂体系的反应除了辐射及干反应法以外，Dey 等[43]还研究了利用光引发使聚酰胺与紫胶树脂进行反应，即在光引发作用下，聚酰胺分子中的末端碳碳双键打开，形成自由基，进攻紫胶树脂分子中的端羟基，然后依据自由基反应机理聚酰胺分子与紫胶树脂分子反应生成交联型大分子结构，对生成的产物进行结构及物性分析，其分析结果如预期所示，且生成物的热性质有明显改变，DSC 曲线上生成物的吸热曲线较改性前的紫胶较平缓，在 220℃时出现了第二个吸热峰，表明生成物可以有特殊的使用价值。此外，Limmatvapirat 等[44]还运用了退火处理对紫胶树脂进行改性，将紫胶树脂分别在 40℃、60℃、80℃、100℃恒温 24h，以使其发生原位聚合反应，从而提高了树脂的硬度，当应用在药物缓释壁材时，由于其交联成为了网状结构，因此药物的释放机理也由之前的溶剂中紫胶树脂分子链的相互位移引发药物释放转变成溶剂中交联的树脂分子溶胀，树脂结构孔隙增大，从而引发药物扩散；退火处理的紫胶树脂由于已经发生了活性端基间反应，因此贮存过程不会再发生酯化、醚化、聚合等反应，延长了贮存时间，但也改变了树脂本身的应用范围。以上通过化学反应的方法对紫胶树脂分子量进行了修饰，达到了在一定程度上对其热稳定性改进的目的，但是由于化学反应的可控性较难以掌握和控制，需进行大量反复的条件摸索实验，不利于迅速提高研究效率，因此还可以通过物理的

手段将外加物质混入到紫胶树脂体系中，从而达到改进紫胶树脂的热稳定性的目的。

2.2 物理共混改进紫胶树脂稳定性

物理共混改善其稳定性，其主要原理是通过物理手段将各种分子量的物质添加到树脂分子之间，使紫胶树脂分子与所添加的物质之间形成物理键合，从而一方面使树脂的物理组织致密，另一方面对树脂的活性基团产生隔断和包埋作用，阻止活性基团的相互反应，进而改善紫胶树脂的稳定性。

增塑剂作为一种在高分子领域用以改善成型过程中高分子性能的不可或缺的添加剂，已成为改善紫胶树脂性能的重要添加成分。通过物理共混手段来改善紫胶树脂的稳定性，国外的研究主要集中于使用增塑剂或大分子量物质来对紫胶树脂大分子进行阻隔或包埋，从而改善其稳定性。Luangtana-anan 等[45]做了增塑剂对紫胶树脂稳定性影响的实验，即用邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、三乙酸甘油酯(TA)、聚乙二醇 400(PEG)对紫胶树脂于乙醇溶液中进行共混改性，改性后的产品经物性分析表明，只有添加了聚乙二醇 400（PEG）的膜各项物性如固体不溶物，水汽渗透系数等随着贮存时间的增加变化最小，原因在于聚乙二醇的大分子结构增大了紫胶树脂活性基团之间的距离，对它们之间的相互作用有一定阻碍，从而减少了聚合，提高了稳定性；同时测定了复合膜的软化点，未添加增塑剂和添加了增塑剂的膜均为 54℃，表明增塑剂并未与紫胶树脂分子发生化学反应。Luangtana-anan 等[46]随后对筛选出的最佳增塑剂聚乙二醇做了进一步的增塑性能研究，从分子量和增塑剂的浓度角度出发来研究增塑性能，选择了不同分子量的聚乙二醇 PEG(200, 400 和 4000)和不同浓度的聚乙二醇浓度(20%, 10%)，结果显示聚乙二醇 PEG(400)以 10%质量百分率对紫胶树脂增塑时其不发生聚合反应的时期仅能持续 4 个月，当聚乙二醇浓度增加到 20%时可以将紫胶树脂的无聚合反应期增加到 6 个月，因此增塑剂的分子量对增塑效果同样有显著影响。Stummer 等[47]也做了增塑剂对紫胶树脂性质的影响实验，以丙三醇、三乙酸甘油酯、海藻酸钠、羟丙基甲基纤维素和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为增塑剂，结果表明增塑后的紫胶树脂熔融温度和熔融焓变均有所降低，且丙三醇的增塑效果最好，即提高了树脂的弹性和在 pH 为 7.5 时的水溶性，其增塑机理为分子体积较小的丙三醇可以在紫胶树脂的分子之间或链段之间进行扩散，同时由于丙三醇分子中含有 3 个羟基，因此更容易与紫胶树脂上的官能团形成氢键并将紫胶树脂的大分子链进行物理交联，从而减少了结晶行为，并最终导致增塑后的紫胶树脂熔融温度和熔融焓变的减小。

紫胶树脂与小分子物质发生的物理共混，一定程度上降低了混合物的软化点，但是与高分子物质的共混，却显示出兼有高分子的高软化点、高弹性模量[48]、热稳定性好等优良性质。Byun 等[49]制备了紫胶树脂与羟丙基甲基纤维素复合膜，并对复合膜进行了性能评价，由其中的热重分析结果表明，当紫胶树脂的质量百分比在 1%以下时，紫胶树脂与羟丙基甲基纤维素有较好的相容性，因此复合膜有更好的热稳定性，当其质量百分比大于 1%后，二者的相容性变差，从而导致复合膜的热稳定性较差。

3 结语

以上对近年来针对紫胶树脂稳定性的改进手段进行了搜集和总结，由于紫胶属于低分子量聚合物，故今后可依据聚合物的理论来对其稳定性进行改善，包括物理及化学两个方面：从物理方面，可以考虑如下三条途径途径，一是通过退火处理，利用其自身的链段重排或来自外力的重排骨架，使其链段排列的规整度提高，从而提高其软化点、延长热寿命、增强稳定性等；二是研究其自身的结晶形态[49]，通过诱导结晶等手段使其结晶或提高结晶度，从而达到提高其耐热性和稳定性，或是研究其取向结构，通过外力或其他作用对紫胶树脂的分子链或结构单元[50]进行取向，使其链段或分子链的排列更为有序和致密，从而提高其软化点和机械强度；三是通过添加小分子量物质作为紫胶树脂的增塑剂，使其内部形成氢键，从而提高树脂的耐热性和耐候性，同时改善其加工性能。从化学方面，可以考虑如下四条途径，一是在紫胶树脂分子链的侧基上引入刚性基团，即强极性基团，如硝基、氰基等，使分子链的内旋转更加困难[51]，降低分子链的柔性，同时影响分子间的相互作用，从而提高树脂的软化点和热稳定性；二是将紫胶树脂分子链中的双键打开，即图 1 中 1,2 位双键，或者接上强极性基团，减小原双键两旁 α 单键的旋转容易程度，从而提高树脂的软化点，若同时接上

强极性基团，链段的运动和分子链的移动将更加困难，从而可提高树脂的软化点和稳定性；三是对活性端基进行封端反应，或是利用多官能度物质对紫胶树脂进行交联、共聚，控制凝胶点，提高原紫胶树脂的分子量，从而提高其软化点，改善其稳定性；四是通过化学反应来改变分子链中羟基和羧基的数目，以利于更好地形成氢键，从而降低链的活动性，提高紫胶树脂的软化点，改善其稳定性。

在绿色、环保的新型化工理念倡导下，源自天然分泌的紫胶树脂必定会有广泛的应用前景和价值，但是其稳定性差已成为其大规模应用的羁绊，因此改善紫胶树脂稳定性是各国学者需要完成的首要课题，也是解决其应用性的先决条件。

REFERENCES

[1] Chengyong HA. The Chemistry and Application of Natural Product [M]. Bei Jing: Chemical Industry Press, 2003: 65, 72, 85

[2] Jinyu Wang. The Exploitation and Use of Butea Gum in Ancient China [J]. China Historical of Science and Technology. 2000, 21(3): 222-227

[3] Yong Lu, Yu Cui. Research on the Original Producing Area of Laccifer Lacca (Kerr) and Application in Acient China [J]. Agricultural Archaeology. 2009, (1): 261-265

[4] Kaiwei Hou. The Current Advances and Prospect of Lac Researches in China [J]. Forest Research. 1992, 5(2): 210-213

[5] Shimin Zhao. The Basic Character of Shell-lac and Its Application [J]. Toothpaste Industry. 2005, (3): 24-26

[6] Guochen Chen. Lac Production Status and Development Strategy [J]. Guang Xi Forestry Science, 1999, 28 (2): 97-98

[7] Xiangrui Hou. Applications and Future Requirements for Automobile Adhesives [J]. Zhan Jie. 2004, 25(1): 46-47, 54

[8] Shiping Liu, Hong Zhang, Meicun Zhou, et al. Microwave-assisted Saponification for the Preparation of Aleuritic Acid from Lac Resin [J]. Food Science. 2011, 32(14): 79-84

[9] Kun Li. Totally Chlorine-Free Bleaching Technique of Shellac and Preliminary Study on Mechanism of Bleaching [D]. Bei Jing: Dissertation for the Master's Degree of Chinese Academy of Forestry. 2012

[10] The Forestry Bureau of Yunnan Province. The Technology of lac in Foreign Countries. Beijing: China Science Publishing Hous, 1976

[11] Xiangrui Hou. Application of Shellac Resin to Produce Optical Polishing Pills [J]. Optical Technique. 1992, (5): 13-16

[12] Tongfang Wu. Effect of Solvent to the Shellac Varnish and Its Properties [J]. Paint & Coatings Industry. 1990, (4): 10-14

[13] Farag Y, Leopold C. Development of shellac-coated sustained release pellet formulations [J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences 2011, 42: 400-405

[14] Jin Gan, Hong Zhang, Liyi Ma, et al. Effects of Nano SiO_x and Bleached Shellac Complex Films on Quality of Ponkan Stored at Room Temperature. Food Science. 2009, 30(18): 385-388

[15] Jin Gan, Liyi Ma, Zhiyong Chen, et al. Study on the Effects of the Bleached Lac Treatment on Mango. Food Science. 2005, 26(1): 242-244

[16] Jin Gan, Liyi Ma, Hong Zhang, et al. Study on the Effect of the Mango Treated with Natural Preserver of Bleached Lac. Journal of Guangxi Agric. and Biol. Science. 2005, 24(1): 54-57

[17] Jin Gan, Hong Zhang, Liyi Ma, et al. Effect of Bleached Shellac on Quality of Apple in Room Temperature Storage. Food Science. 2009, 30(24): 435-438

[18] Jin Gan, Liyi Ma, Hong Zhang, et al. Effect of Bleached Shellac Coating on Quality of Sweet Cherry during Storage at Room Temperature. Jiangsu J. of Agr. Sci. 2009, 25(3): 650-654

[19] Kanokpongpaiboon A, Luangtana-Anan M. Investigation of shellac as material for sustained drug release. In Proceedings of the 2nd AASP Symposium & 2nd APEM Conference. Bangkok, Thailand. 2005: 173-175

[20] Limmatvapirat S, Limmatvapirat C, Puttipipatkhachorn S, et al. Enhanced enteric properties and stability of shellac films through composite salts formation. Euro J Pharm Biopharm, 2007, 67: 690-698

[21] Roda A, Simoni P. Magliulo M. A new oral formulation for the release of sodium butyrate in the ileo-cecal region and colon. World J. Gastroenterol. 2007, 13: 1079-1084

[22] Patel A, Heussen P, et al. Stabilisation and controlled release of silibinin from pH responsive shellac colloidal particles. Soft

Matter. 2011, (7): 8549-8555

[23] Antic D, Blagojevic B, Ducic M. Treatment of cattle hides with shellac-in-ethanol solution to reduce bacterial transferability—a preliminary study. Meat Sci. 2010, 85: 77-81

[24] Xia Wang. Research of Lac in Wood Adhesive Application [D]. Beijing: Dissertation for the Master's Degree of Beijing Forestry University. 2006

[25] Xijian Huang, Hui Tang, Lili Wang. The Characteristic and Application of Lac [J]. Hangzhou Chemical Industry, 2009, (1): 11-15.

[26] Qin Dong, Jian Qiu, Runxi He, et al. Research of modifying of the lac. Journal of Yunnan University (Natural Science), 2004, 26 (supplementary issue): 157-159.

[27] Tongfang Wu, Kuanchao Wei, Tinghao Li. Research of Modified Lac Polyurethane [J]. Forest Chemical Product Communition. 1995, (1): 11-14

[28] Luan Yang, Qigui Gan, Hao Zhou. Preparation and Utilization of Modified [J]. Chemistry and Industry of Forest Product. 1995, 15(3): 57-60

[29] Zuren Pan. Polymer Chemistry [J]. Beijing: Chemical Industry Press. 2007: 95-98

[30] Lei Chen, Jinwei Wang, Tianyou Ma. Performances Study of Environment-protection Coatings from Propane Diamine Modified Shell-lac for Cuprous Surface Anticorrosion. China Paint. 2006, 21(4): 22-24

[31] Kai Li, Meicun Zhou, Hong Zhang, et al. Solubility and Physico-chemical Properties of Lac Resin and Its Sodium Salt. Food Science. 2010, 31(21): 159-164

[32] Shaojia Li, Fengshu Liu, Haiyun Yang, et al. Study on the Modification of Shellac. Forest Research [J], 1989, 2(3): 277-280

[33] Limmatavapirat S, Nunthanid J, Puttipipatkhachorn S, et al. Effect of alkali treatment on properties of native shellac and stability of hydrolyzed shellac. Pharmaceutical Development and Technology. 2005, (1): 41-46

[34] Meicun Zhou. Instrumental Analysis [M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press. 2008: 106-112

[35] Yansheng Zuo, Wenzhe Chen, Wei Liang, et al. Modern Methods for Material Analysis [M]. Beijing: Beijing University of Technology Press. 2000: 290-297

[36] Ghoshal S, Khan M, Gul-e-noor F, et al. Gamma Radiation Induced Biodegradable Shellac Films Treated by Acrylic Monomer and Ethylene Glycol. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. 2009, 46: 975-982

[37] Ghoshal S, Khan M, Khan R, et al. Study on the Thermo-Mechanical and Biodegradable Properties of Shellac Films Grafted with Acrylic Monomers by Gamma Radiation. J Polym Environ.2010, 18: 216-223

[38] Jin Liu, Dezhu Ma, Xiaoming Chen. Studies on Thermal Properties of Polyurethane-Imide Block Copolymers with different Soft Segments. Acta Polymerica Sinica. 2002, (2): 221-226

[39] Xiaolu Li, Canping Du. New Progress in the Solid State Organic Reactions. Organic Chemistry. 1998, (1): 20-28

[40] Panchapornpon D, Limmatvapirat C, Luangtana-anan M, et al. Fabrication of Thermally Stabilized Shellac through Solid State Reaction with Phthalic Anhydride. Materials Letters. 2011, 65: 1241-1244

[41] Rongchun Xiong, Xueling Dong, Gang Wei. Green Chemistry and Development Strategy of Water Treatment Agent in the 21st Century. Environmental Engineering. 2000, (2): 22-24

[42] Limmatvapirat S, Panchapornpon D, Limmatvapirat, et al. Formation of Shellac Succinate having Improved Enteric Film Properties through Dry Media Reaction. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2008, 70: 335-344

[43] Dey R K, Tiwary G S, Patnaik T, et al. Shellac-Polyamidoamine: Design of a New Polymeric Carrier Material for Controlled Release Application. Journal of Applied Polymer Science. 2012, 125(4): 2626-2635

[44] Limmatvapirat S, Limmatvapirat C, Puttipipatkhachorn S, et al. Modulation of drug release kinetics of shellac-based matrix tablets by in-situ polymerization through annealing process. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2008, 69: 1004-1013

[45] Luangtana-anan M, Limmatvapirat S, Nunthanid J, et al. Effect of Salts and Plasticizers on Stability of Shellac Film. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2007, 55: 687-692

[46] Luangtana-anan M, Nunthanid J, Limmatvapirat S, et al. Effect of Molecular Weight and Concentration of Polyethylene Glycol on

Physicochemical Properties and Stability of Shellac Film. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2010, 58: 12934-12940

[47] Stummer S, Salar-Behzadi S, Unger F M, et al. Application of Shellac for the Development of Probiotic Formulations. Food Research International. 2010, 43: 1312-1320

[48] Zhonglong Cai, Yuanhua Huang, Guangwu Yang. Elastic Modulus and Thermal Conductivity of Ultra-Oriented Polyethylene. Acta Polymerica Sinica. 1997, (3): 331-342

[49] Byun Y, Ward A, Whiteside S. Formation and Characterization of Shellac-Hydroxypropyl Methylcellulose Composite Films. Food Hydrocolloids. 2012, 27: 364-370

[50] Riguang Jin, Youqin Hua. Polymer Physicas. Beijing: Chemical Industry Press. 2007: 137-143

[51] Manjun He, Hongdong Zhang, Xiaowei Chen, et al. Polymer Physicas. Shanghai: Fudan University Press. 2007: 34-37

【作者简介】

[1] 冀浩博（1986-），男，汉族，在读硕士研究生，研究方向为天然资源化学与加工，2005 至 2009 年在西南石油大学攻读学士学位，2009 至 2011 年在四川省天然气化工研究院新产品研究所工作，2011 年至今在昆明理工大学攻读硕士研究生学位。Email: jihaobo@gmail.com

[2] 张弘（1963-），男，汉族，本科，研究员，研究方向为林业生物资源化学与利用，1983 年毕业于南京林产工业学院。Email: kmzhhong@163.com

[3#]郑华（1971-），男，汉族，博士后，副研究员，主要从事天然生物资源化学加工及可持续综合开发利用研究，2002 年毕业于北京林业大学。Email: hua-zheng@sohu.com