

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.08.002

# 歧化松香乙烯基酯单体及其与苯乙烯共聚材料的制备与性能<sup>\*</sup>

杨雪娟<sup>1</sup>,李守海<sup>1,2</sup>,李梅<sup>1</sup>,黄坤<sup>1,2</sup>,夏建陵<sup>1,2</sup>

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所,江苏省生物质能源与材料重点实验室,国家林业局林产化学工程重点开放性实验室,生物质化学利用国家工程实验室,南京 210042; 2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所,北京 100091)

**摘要:**利用歧化松香和甲基丙烯酸缩水甘油酯为原料,通过环氧开环酯化反应制得了歧化松香甲基丙烯酸甘油二酯(DR-GMA)单体,然后加入一定量的反应型稀释剂苯乙烯制得DR-GMA单体/苯乙烯共聚材料。傅立叶变换红外分析表明,DR-GMA单体已经成功制备,制备的共聚材料中DR-GMA与苯乙烯已经完全共聚;扫描电子显微镜分析表明,苯乙烯和DR-GMA形成了较好的致密交联结构共聚物;弯曲性能测试表明,共聚材料具有一定的弯曲强度,其弯曲强度可达到11.92 MPa;动态热机械分析表明,共聚物具有较高的玻璃化转变温度,其玻璃化转变温度保持在90~110℃范围内;热重分析表明,共聚材料具有优异的热稳定性,其初始分解温度高达370℃。

**关键词:**歧化松香;乙烯基酯树脂;共聚材料;弯曲性能;热性能

**中图分类号:**TQ322.4+1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2013)08-0009-05

## Preparation and Properties of Disproportionated Rosin Vinyl Ester Monomer and Their Copolymer Materials with Styrene

Yang Xuejuan<sup>1</sup>, Li Shouhai<sup>1,2</sup>, Li Mei<sup>1</sup>, Huang Kun<sup>1,2</sup>, Xia Jianling<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Chemical Industry of Forestry Products, CAF; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China; 2. Institute of Forest New Technology, CAF, Beijing 100091, China)

**Abstract:** Disproportionated rosin methyl acrylic acid diglyceride(DR-GMA) monomer was prepared via epoxy ring-opening esterification using disproportionated rosin and methyl acrylic glycidyl ester as raw materials. Then different concentration of reactive diluent styrene was added to prepare copolymerized materials. Fourier transform infrared spectroscopy analysis results demonstrate that target monomer has been successfully synthesized and styrene has almost entirely copolymerized with DR-GMA monomer. Scanning electron microscope analysis shows that styrene and DR-GMA form a homogeneous copolymerized system with good cross-linking structure. Flexural property test shows that the copolymer materials have relatively high flexural strength up to 11.92 MPa. Dynamic mechanical thermal analysis shows that the copolymers have high glass-transition temperatures ranged from 90℃ to 110℃. Thermogravimetric analysis results demonstrate that the copolymer materials have excellent thermal stability, as all copolymers have a high thermal initial decomposition temperature at about 370℃.

**Keywords:** disproportionated rosin; vinyl ester resin; copolymerized material; flexural property; thermal property

松香是来自于松树分泌物的一种天然产物<sup>[1]</sup>。松香的主要成分是枞酸型树脂酸,其分子结构中含有一个羧基和一个共轭双键两个活性基团,利用这两个活性中心可以对松香进行化学改性,制备高性能材料<sup>[2-5]</sup>。但是,由于松香树脂中含有大量的稠环结构,导致树脂黏度较大,不利于树脂的加工成型,所得材料的脆性亦较大<sup>[6]</sup>。在松香产品的实际应用中可加入一定量的反应型稀释剂,一方面可以降低树脂的黏度,利于其加工成型,另一方面可以改善松香树脂的综合性能,从而使松香树脂的应用更为广泛<sup>[7]</sup>。

歧化松香(DR)是一种重要的改性松香产品,

它是利用松香分子中的双键结构同时发生加氢和脱氢歧化反应而制得<sup>[8]</sup>。DR可进一步进行酯化反应制得松香型树脂,这些树脂产品已经在胶粘剂、涂料、造纸、油墨、橡胶、蜡染、食品等行业得到广泛应用<sup>[9-10]</sup>。卢言菊等<sup>[11]</sup>利用相转移催化的方法合成了松香树脂酸烯丙酯,该方法先将松香树脂酸转化成钠盐,再在相转移催化剂作用下与氯丙烯反应,制得松香树脂酸烯丙酯;储富祥等<sup>[12]</sup>利用酰氯化路

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目(31170544),江苏省自然科学基金项目(BK2012065)

联系人:杨雪娟,硕士,主要从事生物基高分子材料的研究

收稿日期:2013-06-07

线合成了松香树脂酸烯丙酯,该方法先将松香树脂酸酐氯化,再与烯丙醇反应制得松香树脂酸烯丙酯。但以上方法都存在一些不足,如操作过程繁杂、产品转化率低等。笔者利用 DR 和甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 为原料,经开环酯化反应制备了歧化松香甲基丙烯酸甘油二酯 (DR-GMA) 单体,并加入一定量苯乙烯作为稀释剂与其进行共聚,制得了综合性能优异的共聚材料,该方法合成路线简单,副反应较少,产品的纯度和收率较高,制备的共聚材料可应用于防腐涂料、防腐地坪、合成树脂等领域。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

DR: 化学纯,中国林科院林化所;

GMA: 分析纯,杭州硕亚油脂化工厂;

对苯二酚、苯乙烯: 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

十六烷基三甲基氯化铵、过氧化苯甲酰: 分析纯,南京化学试剂有限公司。

### 1.2 主要仪器与设备

衰减全反射-傅立叶变换红外光谱 (ATR-FTIR) 仪: IS10 型,美国 Nicolet 公司;

动态热机械分析 (DMA) 仪: Q800 型,美国 TA 公司;

热重 (TG) 分析仪: STA 409 PC/PG 型,德国 Netzsch 公司;

微机控制电子万能试验机: CMT4000 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-3400N 型,日本 Hitachi 公司。

### 1.3 DR-GMA 单体及 DR-GMA 单体/苯乙烯共聚材料的制备

准确称取 150 g (0.5 mol) DR 加入到装有搅拌装置和温度计的四口烧瓶中,迅速升温至 100℃,待 DR 完全熔融后,称取占 DR 和 GMA 总质量 0.15% 的对苯二酚和 0.50% 的十六烷基三甲基氯化铵加入到反应体系中,然后,开动搅拌装置。称取 71.1 g GMA (与 DR 等物质的量) 于滴液漏斗中,缓慢滴加到反应体系中。滴加完毕后缓慢升温至 120℃ 并反应 2 h,而后,停止加热并收集反应产物 DR-GMA 单体。其合成路线如图 1 所示。

将上述制得的 DR-GMA 单体与苯乙烯分别按质量比为 80:20, 70:30, 60:40 进行混合,并分别加入树脂总质量 2.00% 的热引发剂过氧化苯甲酰,

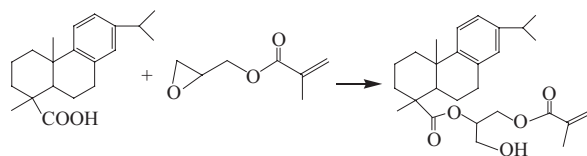


图 1 DR-GMA 单体的合成路线

搅拌均匀后,将混合物倒入密闭测试试样模具中,首先在 70℃ 下预固化 150 min,再升温至 100℃ 固化 120 min,而后缓慢降温至常温,得 DR-GMA 单体/苯乙烯共聚材料测试试样。

### 1.4 性能测试与表征

FTIR 分析: 分别取少量 DR-GMA 单体和 DR-GMA 单体/苯乙烯共聚材料样品,涂抹于仪器样品盘上,用 ATR-FTIR 仪对其进行测试。

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试,测试速度为 5 mm/min,跨距为 50 mm,测试温度为 25℃。

DMA: 将 DR-GMA 单体/苯乙烯共聚材料测试试样磨成两面光滑、长度为 60 mm,采用三点弯曲方法测试。测试条件为: 升温速率为 3℃/min,频率为 1 Hz,测试温度范围为 -40~200℃。

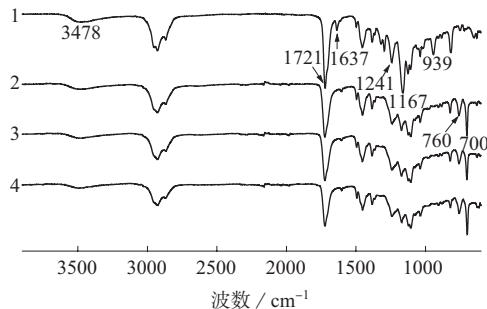
热稳定性分析: 取少量 DR-GMA 单体/苯乙烯共聚材料样品置于热分析仪托盘中,测试其玻璃化转变温度 ( $T_g$ ),测试条件为: 氮气流速为 30 mL/min,升温速度为 10℃/min,测试温度范围为 40~800℃。

微观结构分析: 将测试试样冲击断面经真空金粉喷镀后,用 SEM 分别观察放大 1000 或 2000 倍后断面的微观结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

图 2 为 DR-GMA 单体与 DR-GMA/苯乙烯共聚材料的 FTIR 谱图。



1—DR-GMA 单体; 2—DR-GMA 单体/苯乙烯 (80:20) 共聚材料;

3—DR-GMA 单体/苯乙烯 (70:30) 共聚材料;

4—DR-GMA 单体/苯乙烯 (60:40) 共聚材料

图 2 DR-GMA 单体与 DR-GMA 单体/苯乙烯共聚材料 FTIR 谱图

由图 2 可以看出, DR-GMA 单体在 3478  $\text{cm}^{-1}$

附近出现了羟基的伸缩振动吸收峰,  $1241\text{ cm}^{-1}$  处为 O—H 键的面内弯曲振动峰, 此两处吸收峰的出现表明 DR 与 GMA 发生环氧开环酯化反应;  $1721\text{ cm}^{-1}$  附近出现了较强的酯羰基吸收峰, 在  $1167\text{ cm}^{-1}$  附近出现强的酯基中 C—O—C 特征吸收峰, 而在单体中未见羧基的吸收峰, 表明 DR 中的羧基已完全与 GMA 开环聚合。以上分析表明 DR-GMA 单体已经成功制备。

由图 2 可以看出, DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料在  $760\text{ cm}^{-1}$  和  $700\text{ cm}^{-1}$  附近出现了较为明显的苯环一元取代 C—H 键面外弯曲振动吸收峰, 且随着苯乙烯含量的增加, 共聚材料在  $1721\text{ cm}^{-1}$  处的酯羰基吸收峰和  $1167\text{ cm}^{-1}$  附近的 C—O—C 特征吸收峰强度逐渐减弱。这是由于共聚体系中 DR-GMA 单体含量有所降低所致。对比 DR-GMA 单体的 FTIR 谱图可知, 不同配比的 DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料的 FTIR 谱图在  $1637\text{ cm}^{-1}$  附近的一  $\text{CH}=\text{CH}_2$  双键振动吸收峰已消失,  $939\text{ cm}^{-1}$  附近的烯烃不饱和碳原子上的 C—H 键面外弯曲振动吸收峰也已消失, 此两处吸收峰的变化表明体系中的双键已完全参与到共聚体系之中。

## 2.2 DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料的弯曲性能

图 3 为 DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料的弯曲性能。

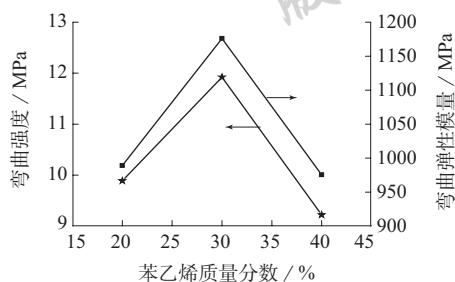


图3 DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料的弯曲性能

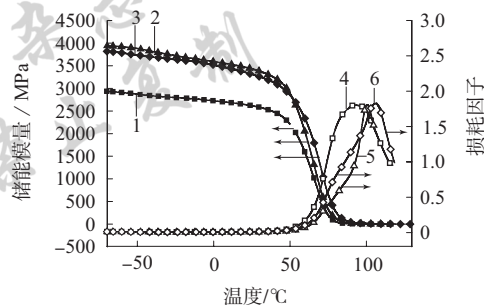
由图 3 可以看出, 随着苯乙烯含量的增加, DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料的弯曲强度呈现先增加后降低的趋势, 当苯乙烯质量分数为 30% 时, 共聚材料的弯曲强度达到  $11.92\text{ MPa}$ 。这可能是由于苯乙烯质量分数为 30% 时, 共聚材料形成较优异的半互穿网络聚合物 (semi-IPN), 增加了分子链间的相互交联, 当受到弯曲应力作用时, 优异交联体系阻碍了分子链间的相对滑移; 另一方面, 当苯乙烯质量分数为 30% 时, 苯乙烯链段与 DR-GMA 链段形成分布比较均一的共聚物, 使材料内部的不均一性降至最低, 从而在一定程度上提高了共聚

材料的弯曲强度。而随着苯乙烯含量的继续增加 (30%~40% 范围内), 过多的苯乙烯均聚形成链状分布, 致使 DR-GMA 单体与苯乙烯共聚组分减少, 故此时体系的弯曲强度会有所降低。

由图 3 可以看出, DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料的弯曲弹性模量基本维持在  $975\sim 1175\text{ MPa}$  范围内, 表明共聚材料具有较强的刚性。稀释剂苯乙烯中含有刚性较强的苯环结构, 而 DR-GMA 中同样含有刚性更强的稠环结构, 苯乙烯中的双键基团与 DR-GMA 中的不饱和双键共聚形成刚性较强的交联结构。随苯乙烯含量的增加, 共聚材料出现弯曲弹性模量略微上升而后下降的趋势, 这亦是苯乙烯含量过高导致体系内交联度有所降低所致。

## 2.3 DMA

图 4 为 DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料的 DMA 曲线。



1,4—DR-GMA 单体 / 苯乙烯 (80 : 20) 共聚材料的储能模量、损耗因子;  
2,5—DR-GMA 单体 / 苯乙烯 (70 : 30) 共聚材料的储能模量、损耗因子;  
3,6—DR-GMA / 单体苯乙烯 (60 : 40) 共聚材料的储能模量、损耗因子

图4 DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料的 DMA 曲线

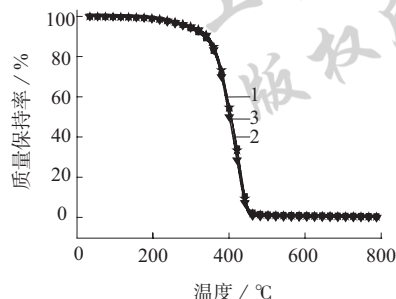
由图 4 可知, 所有 DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料储能模量的变化趋势基本相同, 都存在一个明显的玻璃化转变区。当低于  $T_g$  时, 储能模量均保持在  $2500\text{ MPa}$  以上, 并基本保持不变, 损耗因子亦保持在较低的恒定范围内。当温度升至  $T_g$  时, 体系由玻璃态向高弹态转变, 储能模量迅速下降 2 个数量级, 损耗因子也逐渐增加, 并出现一个峰值。达到一定温度 ( $90\sim 110^\circ\text{C}$ ) 后, 储能模量降到最低值, 损耗因子呈逐渐下降趋势。

另外, 比较不同苯乙烯含量的 DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料的 DMA 曲线可以看出, 随苯乙烯含量的增加, 共聚材料的储能模量大致呈逐渐升高的趋势。这主要是由于随苯乙烯含量增加, 双键之间发生交联的几率增大, 树脂的交联程度较高, 因此具有较高的储能模量。对比其它配比的共聚

材料, DR-GMA 单体 / 苯乙烯 (70 : 30) 共聚材料在低温区 ( $< 50^{\circ}\text{C}$ ) 有更高的储能模量。这可能是由于此配比条件下, DR-GMA 单体与苯乙烯形成了较佳的共聚体系, 此共聚体系中的分子链段在低温区更容易被冻结, 这与弯曲性能的测试分析结果一致; 另一方面, 共聚材料表现出了较高的  $T_g$  ( $90 \sim 110^{\circ}\text{C}$ ), 且随着苯乙烯含量的逐渐增加,  $T_g$  逐渐升高; 损耗因子峰也出现了先变窄后变宽的趋势, 但峰值变化不大。损耗因子峰对应的  $T_g$  逐渐升高可能是因为随苯乙烯含量的增加, DR-GMA 与苯乙烯共聚更加充分, 形成了一种较好的交替共聚物, 从而使  $T_g$  在一定程度上逐渐升高。损耗因子峰出现的先变窄后变宽的趋势表明, 聚合物分子链的链段松弛运动温区也发生了类似的变化, 即其运动分散性先变小而后又有所增大, 链段松弛过程先变短而后又变长, 这可能是由于过多苯乙烯添加导致共聚体系内出现了部分苯乙烯分子间的均聚物, 且此种均聚物的分子链段松弛运动过程较长所致。

#### 2.4 DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料的热稳定性

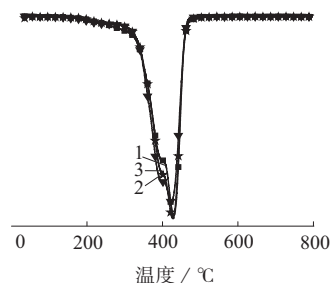
DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料的 TG 曲线如图 5 所示, 微商热重 (DTG) 曲线如图 6 所示, TG 分析数据见表 1。



1—DR-GMA 单体 / 苯乙烯 (80:20) 共聚材料;  
2—DR-GMA 单体 / 苯乙烯 (70:30) 共聚材料;  
3—DR-GMA 单体 / 苯乙烯 (60:40) 共聚材料

图 5 DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料的 TG 曲线

由图 5、图 6 可以看出, 3 种共聚材料的 TG 曲线基本重合, 其均只存在一个明显的台阶, DTG 曲线只存在一个明显的波谷, 可认为共聚材料的热降解过程为一段降解。共聚材料在  $370 \sim 470^{\circ}\text{C}$  存在一个明显而迅速的失重过程, 温度达到  $425^{\circ}\text{C}$  左右时, 共聚材料的分解速度达到最高。DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料的初始分解温度保持在  $370^{\circ}\text{C}$  左右, 当温度升高到  $370^{\circ}\text{C}$  左右时, 体系内的分子进入热裂解阶段, 共聚材料内部的酯基和碳碳键逐渐断开, 随温度的继续升高, 共聚物发生强烈的分解反应,



1—DR-GMA 单体 / 苯乙烯 (80:20) 共聚材料;  
2—DR-GMA 单体 / 苯乙烯 (70:30) 共聚材料;  
3—DR-GMA 单体 / 苯乙烯 (60:40) 共聚材料

图 6 DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料的 DTG 曲线

表 1 DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料的 TG 分析数据

| 样品编号      | 初分解始温度 / $^{\circ}\text{C}$ | 拐点温度 / $^{\circ}\text{C}$ | 峰值分解速率 / $(\% \cdot \text{min}^{-1})$ | 800 $^{\circ}\text{C}$ 时的质量保持率 / % |
|-----------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 1 $^{\#}$ | 371.2                       | 429.7                     | 24.31                                 | 0.64                               |
| 2 $^{\#}$ | 363.3                       | 423.6                     | 22.67                                 | 0.05                               |
| 3 $^{\#}$ | 371.0                       | 427.8                     | 24.70                                 | 0.37                               |

注: 1 $^{\#}$ —DR-GMA 单体 / 苯乙烯 (80:20) 共聚材料, 2 $^{\#}$ —DR-GMA 单体 / 苯乙烯 (70:30) 共聚材料, 3 $^{\#}$ —DR-GMA 单体 / 苯乙烯 (60:40) 共聚材料。

产生一些大分子和低分子挥发性产物而造成明显失重, 在  $370 \sim 460^{\circ}\text{C}$  内的失重率高达 95% 以上,  $800^{\circ}\text{C}$  时的质量保持率均低于 0.70%。

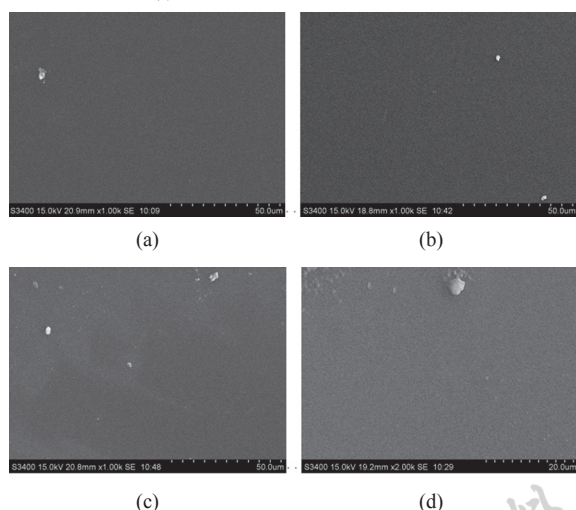
由表 1 可以看出, 随苯乙烯含量的增加, 共聚材料的初始分解温度、拐点温度、峰值分解速率和质量保持率都呈现略微先下降后上升的趋势。其原因可能是, DR-GMA 单体 / 苯乙烯 (70 : 30) 共聚材料恰好能形成最佳的共聚配比体系, 此时体系中的共聚交联点比苯乙烯质量分数为 20%, 40% 时多, 当温度升至分解温度附近时, 共聚点的热稳定性会受到空间位阻和键合张力等多重效应的影响, 其稳定性会略低于体系中 DR-GMA 均聚点和苯乙烯均聚点的稳定性, 因此, 苯乙烯质量分数为 30% 时的共聚材料的热稳定性略差。

由上述分析可知, 苯乙烯与 DR-GMA 单体已形成良好的共聚体系, 其初始分解温度可达到  $370^{\circ}\text{C}$  左右, 最快分解速率对应的温度保持在  $425^{\circ}\text{C}$  左右,  $800^{\circ}\text{C}$  条件下材料几乎全部分解。DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料具有优良的热稳定性。

#### 2.5 DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料 SEM 分析

图 7 为 DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料冲击断面的 SEM 照片。由图 7 可以看出, 苯乙烯与 DR-GMA 形成均一的共聚体系, 断裂面较为平滑、规整, 未见明显的空洞或裂纹, 材料呈明显的脆性

断裂特征,由此可推断,苯乙烯与 DR-GMA 已经形成了较好的共聚体系。DR-GMA 分子链在交联点上与苯乙烯以共价键相连,苯乙烯形成一定长度的交联桥将 DR-GMA 分子交错串联起来,另外, DR-GMA 单体中含有少量副产物和未反应的 GMA,在与苯乙烯共聚时起到交联剂作用,有利于体系形成网状交联结构,其可能的交联示意图如图 8 所示。



a—DR-GMA 单体 / 苯乙烯 (80:20) 共聚材料,放大 1000 倍;  
b—DR-GMA 单体 / 苯乙烯 (70:30) 共聚材料,放大 1000 倍;  
c—DR-GMA 单体 / 苯乙烯 (60:40) 共聚材料,放大 1000 倍;  
d—DR-GMA 单体 / 苯乙烯 (70:30) 共聚材料,放大 2000 倍

图 7 DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料冲击断面的 SEM 照片

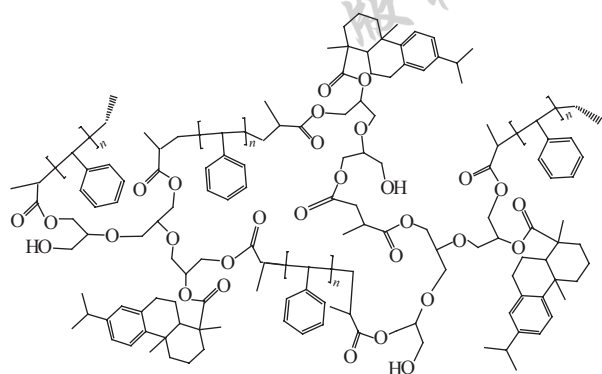


图 8 DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料可能的交联示意图

### 3 结论

成功制备了 DR-GMA 单体和 DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料。当材料中苯乙烯质量分数为 30% 时,其弯曲强度可达到 11.92 MPa。共聚材料断裂面较为平滑规整,材料呈明显的脆性断裂特征,表明苯乙烯与 DR-GMA 单体已形成结构均一的共聚体系。共聚体系的  $T_g$  基本维持在 90~110℃ 范围内。DR-GMA 单体 / 苯乙烯共聚材料具有良好的热稳定性,其初始分解温度可达到 370℃。

### 参考文献

- [1] Wang Jifu, Lin Mingtao, Wang Chunpeng. Study on the synthesis, characterization, and kinetic of bulk polymerization of disproportionated rosin ( $\beta$ -acryloxy ethyl) ester[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(6):3 757-3 765.
- [2] Atta A M, El-Saeed S M, Farag R K. New vinyl ester resins based on rosin for coating applications[J]. Reactive and Functional Polymers, 2006, 66(12):1 596-1 608.
- [3] Atta A M, Nassar I F, Bedawy H M. Unsaturated polyester resins based on rosin maleic anhydride adduct as corrosion protections of steel[J]. Reactive and Functional Polymers, 2007, 67(7):617-626.
- [4] Atta A M, Elsaeed A M, Farag R K, et al. Synthesis of unsaturated polyester resins based on rosin acrylic acid adduct for coating applications[J]. Reactive and Functional Polymers, 2007, 67(6):549-563.
- [5] Maiti S, Ray S S, Kundu A K. Rosin: a renewable resource for polymers and polymer chemicals[J]. Progress in Polymer Science, 1989, 14(3):297-338.
- [6] Do Hyunsung, Park Jinhee, Kim Hyunjoong. UV-curing behavior and adhesion performance of polymeric photoinitiators blended with hydrogenated rosin epoxy methacrylate for UV-crosslinkable acrylic pressure sensitive adhesives[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(11):3 871-3 882.
- [7] Eren T, Kusefoglu S H. One step hydroxybromination of fatty acid derivatives[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2004, 106(1):27-34.
- [8] Jin J F, Chen Y L, Wang D L, et al. Structure and physical properties of rigid polyurethane foam prepared with rosin-based polyol[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(3):598-604.
- [9] Kim H J, Hiroshi M. Miscibility between components of acrylic pressure-sensitive adhesives: phase diagram of poly(butyl acrylate-co-acrylic acid) and esterified rosins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 57(2):175-185.
- [10] Song Zhanqian, Zavarinb E, Zinkelc D F. On the palladium-on-charcoal disproportion of rosin[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1985, 5(4):535-542.
- [11] 卢言菊,赵振东,陈玉湘,等. PTC 法合成松香树脂酸烯丙酯工艺研究 [J]. 化工进展, 2009, 28(7):1 270-1 274.  
Lu Yanju, Zhao Zhendong, Chen Yuxiang, et al. Study on process to synthesize allyl resinate by PTC[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28(7):1 270-1 274.
- [12] 中国林业科学研究院林产化学工业研究所. 松香或松香衍生物甲基烯丙基酯合成方法: 中国, 200810024049.5[P]. 2008-09-17.  
Institute of Chemical Industry of Forestry Products, CAF. The synthesis method of rosin and rosin derivatives of methyl allyl ester: CN, 200810024049.5[P]. 2008-09-17.