FOLIA FORESTALIA POLONICA

Seria B, zeszyt 13, 1979

WPŁYW NIEKTÓRYCH SKŁADNIKÓW NA SZYBKOŚĆ KRYSTALIZACJI KALAFONII*

Zbigniew Rozmej, *Aleksander Kwiatkowski*

Instytut Chemii i Technologii Organicznej oraz Żywnościowej Politechniki Gdańskiej

Synopsis. Zbadano wpływ zasadniczych składników kalafonii (kwas abietynowy, kwasy pimarowe, hydroksykwasy, części niezmydlające się) na szybkość krystalizacji kalafonii, oznaczoną metodą Wierszuka [8]. Krystalizację kalafonii najskuteczniej hamuje dodatek związków niepolarnych (węglowodory, woski) oraz kwasów pimarowych. Te ostatnie zapewne utrudniają swobodną krystalizację kwasu abietynowego.

WSTĘP

Krystalizacja kalafonii należy do zjawisk niekorzystnych z punktu widzenia użytkowników. W papiernictwie skrystalizowana kalafonia powoduje tworzenie się plam i zacieków, gdyż kryształy zmydlają się trudno i niecałkowicie, utrudniona jest też dyspersja kalafonii do cząsteczek koloidalnych, co powoduje zwiększenie jej zużycia. Podobnie w przemyśle mydlarskim, lakierniczym i innych zauważa się ujemne skutki tworzenia się kryształów.

Temu niekorzystnemu zajwisku można zapobiegać dwoma sposobami: kalafonię można poddawać działaniu czynników zmieniających jej charakter chemiczny, na przykład obróbce termicznej, wodorowaniu [7], można też stosować dodatek substancji utrudniających krystalizację, na przykład stapiając kalafonię z parafiną [2], dodając glicerydy, kwasy tłuszczowe itp. [7]. Środki te stosuje się tylko przy operowaniu kalafonią wykazującą większą skłonność do krystalizacji.

Zapobieganie krystalizacji kalafonii przeznaczonej do celów przemysłowych zmienia charakter chemiczny surowca (np. dysproporcjonowanie), bądź też prowadzi do zanieczyszczenia kalafonii ciałami obcymi. Znalezienie czynnika odpowiedzial-

* Praca dotowana przez Komitet Technologii Drewna Wydziału V PAN. Cały cykl prac miał na celu zbadanie przyczyn krystalizacji kalafonii z myślą o przeciwdziałaniu temu zjawisku.

nego za występowanie zjawiska krystalizacji kalafonii pozwoliłoby wprowadzić na rynek bardzo czyste, jasne gatunki.

Kalafonia składa się głównie z mieszaniny kwasów żywicznych. Cykl prac dotyczących analizy kalafonii, zamknięty dysertacją J. Foks [1], wykonany został pod kierunkiem Z. Rozmeja w latach 1965—1970. W badaniach tych opracowano odpowiednią metodykę, szczególnie przydatną przy ilościowym i jakościowym oznaczeniu poszczególnych kwasów żywicznych w mieszaninie. Niniejsze badania wymagały adaptowania skutecznej i możliwie prostej metody określania tendencji do krystalizacji, następnie zaś izolowania substancji występujących w kalafonii, ich identyfikacji i stwierdzenia wpływu tych substancji na zjawisko krystalizacji kalafonii. Wieloetapowa praca składać się więc będzie zarówno z części analitycznej, jak i części preparatywnych, wskazujących skuteczne metody wyodrębniania czystych składników kalafonii z mieszaniny.

Z praktyki i literatury znane jest stwierdzenie, że wysokiej czystości kalafonia wykazuje tendencję do krystalizacji (np. najjaśniejsze gatunki kalafonii talowej). Szczególną uwagę zwrócono na wpływ kwasu abietynowego na to zjawisko. Ponieważ kwasy typu abietynowego w podwyższonej temperaturze (ok. 200° C) izomeryzują do kwasu abietynowego, zwłaszcza w obecności protonów [6], kalafonia balsamiczna również może krystalizować. Obserwując skład kwasów żywicznych w żywicy i kalafonii widać, że kwas lewopimarowy, obecny w żywicy w stosunkowo dużych ilościach, w kalafonii występuje czasem w ilościach około jednego procentu, na ogół zaś mniejszych. W kalafonii natomiast występują duże — często przekraczające 50% — ilości kwasu abietynowego [1].

Dla wstępnego zorientowania się, jaki wpływ na krystalizację kalafonii mają jej zasadnicze składniki, przeprowadzono badania z użyciem kwasu abietynowego, kwasów pimarowych, hydroksykwasów i części niezmydlających się, przy czym wpływ tych ostatnich przebadano nieco dokładniej.

I. WYBÓR METODY OZNACZENIA SZYBKOŚCI KRYSTALIZACJI KALAFONII

Spośród metod zalecanych w literaturze wybrano trzy stosunkowo proste, dające się zastosować w każdym laboratorium fabrycznym.

Metoda termostatowa [8] polega na ogrzewaniu kalafonii rozdrobnionej na kawałki o wymiarach 2—3 mm w zamkniętym naczyniu przez około pół godziny do określonej temperatury. Kalafonia w tych warunkach traci przezroczystość na skutek wydzielania się kryształów. Oznaczenie szybkości krystalizacji opiera się na pomiarze czasu między włożeniem próbki a pojawieniem się zmętnienia, przy czym obserwacje prowadzi się w temperaturze 70—130° C.

Metoda acetonowa [8] polega na zalaniu 10 g rozdrobnionej kalafonii (ziarno 2,5--3,0 mm) 10 ml acetonu w próbówce znormalizowanej o średnicy 18 mm. Próbówkę zamyka się, obserwując czas, w którym pojawi się pierwszy kryształ. Według Wierszuka [8] kalafonia, która nie krystalizuje po 15 minutach, jest zadowalająca z punk-

tu widzenia przemysłowego, natomiast bardzo dobre pod tym względem kalafonie krystalizują dopiero po 4 godzinach.

Metoda oleju lnianego [8] polega na rozpuszczeniu na ciepło 5 g sproszkowanej kalafonii w 5 g oleju lnianego. W tych warunkach szybko krystalizująca kalafonia tworzy kryształy przed upływem doby.

Dla porównania skuteczności tych trzech metod przeprowadzono serię doświadczeń z kalafonią ekstrakcyjną i balsamiczną. Każdą kalafonię badano w 10 równoległych próbach dla każdej z metod, po czym wyniki oceniono według rozkładu Studenta [5]. Okazało się, że metoda acetonowa obarczona jest najmniejszym błędem, ponieważ odchylenie standardowe jest najmniejsze. Z tego względu w dalszych badaniach stosowano wyłącznie tę metodę.

II. OKREŚLENIE SZYBKOŚCI KRYSTALIZACJI KALAFONII Z DODATKIEM RÓŻNYCH SUBSTANCJI

1. ZWIĄZKI Z GRUPAMI KARBOKSYLOWYMI

Do badań użyto kalafonii ekstrakcyjnej i balsamicznej. Jako związki z grupami karboksylowymi zastosowano kwasy żywiczne otrzymane z kalafonii w stanie czystym lub prawie czystym oraz chemicznie czysty kwas stearynowy.

Kwas abietynowy wyodrębniono metodą Harrisa i Sandersona [3]. Miał on temperaturę topnienia 173°C. Kwasy pimarowe otrzymano metodą Kutana [4]. Brak maksimum absorpcji w nadfiolecie wskazuje na pełne usunięcie kwasów typu abietynowego, jednakże dosyć nieostra temperatura topnienia (183-189°C) świadczy o niezupełnym wyizolowaniu czystego związku.

Z danych tabeli 1 wynika, że dodatek kwasów pimarowych wyraźnie hamuje szybkość krystalizacji, jednakże zwiększenie ilości dodawanej substancji nieznacznie odbija się na wynikach. Przyspieszenie krystalizacji pod wpływem nieznacznego

Tabela 1

Wpływ dodatków związków kwasowych na szybkość krystalizacji kalafonii

Dodatek kwasu % wag.	Czas krystalizacji w min przy dodaniu kwasu		
	pimarowego	abietynowego	stearynowego
kalafonia ekstrakcyjna (bez dodatków krystalizuje w ciągu 11 min)			
0,1	16,2	10,3	8,0
0,5	30,3	6,7	9,0
1,0	31,5	3,0	16,0
kalafonia balsamiczna (bez dodatków krystalizuje w ciągu 9 min)			
0,1	15,5	9,0	8,3
0,5	24,0	6,3	7,6
1,0	29,0	1,3	12,6

dodatku kwasu abietynowego może wynikać z faktu dodania zarodków kryształów. Kwas stearynowy dodany w małych ilościach przyspiesza, w większych zaś — opóźnia nieznacznie szybkość krystalizacji.

2. PARAFINA TECHNICZNA

Korzystny wpływ parafiny na przedłużenie czasu krystalizacji kalafonii jest znany i wykorzystywany w celach technicznych. Wstępne próby wykazały, że już nieznaczna ilość parafiny wystarcza do osiągnięcia widocznego skutku, w związku z czym przebadano wpływ tego związku przy użyciu 0,01-0,1 procentu wagowego (tab. 2).

Tabela 2

Wpływ dodatku parafiny na szybkość krystalizacji kalafonii

Dodatek parafiny % wag.	Czas krystalizacji w min dla kalafonii	
	ekstrakcyjnej	balsamicznej
0,00	11	9
0,01	11,5	9
0,02	12,0	10
0,05	13,7	12,3
0,06	17,0	15,6
0,07	20,3	18,6
0,08	24,0	23,3
0,09	27,3	26,0
0,10	37,0	33,0

Ponieważ już 0,05% dodatku parafiny wpływa widocznie na przedłużenie czasu krystalizacji, natomiast przy kwasie stearynowym obserwuje się zjawisko odwrotne w małych stężeniach, można sądzić, iż polarna grupa karboksylowa ułatwia tworzenie się zarodków kryształów, natomiast całkowicie niepolarne węglowodory hamują zjawisko, oddalając od siebie cząsteczki krystalizujących kwasów. Gdy w mieszaninie ilość kwasu stearynowego zwiększa się, długie łańcuchy reszty węglowodorowej kwasu nie mieszczą się przestrzennie i wchodząc między drobiny kwasów żywicznych hamują ich krystalizację.

3. NIE ZMYDLAJĄCE SIĘ SUBSTANCJE KALAFONII

Bardzo czyste gatunki kalafonii wykazują większą tendencję do krystalizacji niż ciemniejsze. Czystość kalafonii, jej wysoka liczba kwasowa wiąże się m. in. z ilością związków nie zmydlających się. Z tego względu wypreparowano substancje nie zmydlające się z kalafonii ekstrakcyjnej, zbadano skład grupowy metodą chromatografii cienkowarstwowej i zastosowano dodatek zarówno mieszaniny (części nie zmydlających się), jak i chemicznie czystych związków, analogicznych lub podobnych do występujących w mieszaninie. Ponieważ wyniki uzyskane przy użyciu kalafonii ekstrakcyjnej i balsamicznej są podobne, w tabeli 3 przytoczono dane tylko dla jednej z nich.

Tabela 3

Wpływ dodatku substancji nie zmydlających się na szybkość krystalizacji kalafonii ekstrakcyjnej

Dodatek substancji % wag.	Czas krystalizacji w min przy dodaniu				
	mieszaniny części niezmydlających się kalafonii	alkoholu cetylowego	wosku roślinnego	antracenu	$C_{36}H_{74}$
0,05	11,0	13,0	16,7	11,0	14,0
0,10	11,0	16,0	22,0	11,0	36,0
0,50	13,0	21,5	29,5	13,0	62,0
1,0	19,7	24,0	60,0	9,3	65,0
2,0	24,6	26,3	—	8,0	—

Wpływ dodatku substancji nie zmydlających się widoczny jest dopiero przy użyciu dużych ilości tych związków. Spośród związków nie zmydlających się istotny wpływ wywierają węglowodory alifatyczne oraz woski, których obecność została pośrednio udowodniona. Węglowodory aromatyczne (na przykładzie antracenu) nie odgrywają większej roli, natomiast dodatek wolnych alkoholi o dłuższych łańcuchach hamuje szybkość krystalizacji podobnie do działania części nie zmydlających się. Użyty w doświadczeniu próbnym beta-sitosterol w ilości 0,10 % wagowych wywierał skutek podobny do alkoholu cetylowego.

4. HYDROKSYKWASY ŻYWICZNE

Mniejszą skłonność do krystalizacji ciemnych gatunków kalafonii tłumaczy się niekiedy wpływem obecności produktów utlenienia, tj. hydroksykwasów żywicznych. W celu stwierdzenia wpływu tych związków kalafonię ekstrakcyjną sproszkowano i przez 6 tygodni przechowywano na tacy w warstwie grubości około 2 mm, mieszając raz dziennie. Utlenioną kalafonię ekstrahowano eterem naftowym o temp. wrzenia 40-50° C, pozostałość rozpuszczono w acetonie i nieutlenione kwasy strącono cykloheksyloaminą. Roztwór acetonowy odparowano, pozostałość ekstrahowano izooktanem. Część nierozpuszczalną stanowią utlenione związki żywiczne.

Czas krystalizacji kalafonii ekstrakcyjnej bez dodatku związków utlenionych wynosi 11 min, dla dodatku 0,5 % (wagowo) — 10 min, dla 0,7 — 18,3 min, dla 0,9 % — 20 min, dla 1 % — 23 min i dla dodatku 2 % — 27,6 minut.

Hamujący krystalizację wpływ części utlenionej zauważa się dopiero przy użyciu większych ilości hydroksykwasów. Podwojenie czasu krystalizacji uzyskuje się przy dodatku 1 % hydroksykwasów; w porównaniu z parafiną skuteczność tych związków jest dziesięciokrotnie niższa. Ponieważ ciemne gatunki kalafonii mogą zawierać do kilku procent hydroksykwasów i związków nie zmydlających się, wytłumaczalna jest ich mniejsza skłonność do krystalizacji.

III. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Jak wynika z przedstawionych danych, największy wpływ na obniżenie krystalizacji kalafonii mają związki nie zmydlające się, a wśród nich węglowodory alifatyczne oraz woski, tj. estry monoalkoholi alifatycznych o większej cząsteczce. Dodatek związków polarnych przyspiesza krystalizację lub nieznacznie ją hamuje, przy czym wpływ hamujący obserwuje się dopiero przy dodaniu większej ilości substancji. Tę właśnie cechę wykazują utlenione związki, które w ilości ponad 1% obniżają szybkość krystalizacji.

Interesujące jest hamowanie procesu krystalizacji kalafonii przez dodatek kwasów pimarowych. Występują one w kalafonii w ilości około 20%, stąd dodatek nieznacznej ich ilości nie może być wiązany z przesunięciem równowagi na niekorzyść łatwo krystalizującego kwasu abietynowego. Należy raczej liczyć się tu z inhibitującym działaniem zarodków krystalizacji związku innego niż najłatwiej krystalizujący, w związku z czym wystąpienie efektu krystalizacji opóźnia się. Problem ten wymaga jednak dokładniejszego wyjaśnienia.

LITERATURA

1. Foks J.: Zmiany zachodzące w żywicy, kalafonii i terpentynie pod wpływem stymulowanego żywicowania (praca doktorska). Gdańsk 1970 (maszynopis).
2. Gutik D. A.: Difficulties encoutered during cooks with high rosin size: how to eliminate them. „Bumaż. Prom". 1970; 45 [CA 1970; 72, poz. 134 365].
3. Harris G. C., Sanderson T. F.: Resin acids. An improved method of isolation of resin acids. „J. Am. Chem. Soc". 1948; 70.
4. Kutan J.: Wydielenije pimarowoj kisłoty iz kanifoli sosny obyknowiennoj — *Pinus silvestris* L. „Żurn. Prikł. Ch.". 1962; 32.
5. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna. Warszawa 1965.
6. Sandermann W.: Über die Zusammensetzung und die Biogenese der ursprunglichen Harzsäuren. „Ber." 1938; 71.
7. Sandermann W.: Prirodnyje smoły, skipidary, tałłowoje masło. Moskwa 1969.
8. Wierszuk W., Guricz N. A.: Mietody analiza syria produktow kanifolno-skipidarnogo proizwodstwa. Moskwa 1960.

Збигнев Розмей, *Александер Квятковски*

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА БЫСТРОТУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАНИФОЛИ

Краткое содержание

Чистые или почти чистые соединения были выделены из экстракционной канифоли (абиетиновая кислота, пимаровая кислота, гидроксикислоты, неомыляемые части), другие же соединения обнаруженные в канифоли были применены в виде модельных веществ (алифатические и ароматические углеводороды, воски, спирты жирного ряда, стеролы) и при-

бавлены к подсочной и экстракционной канифоли для наблюдения за изменениями быстроты кристаллизации. Для оценки быстроты кристаллизации канифоли применялся метод Вершука [8] с использованием 10 г канифоли в 10 г ацетона в пробирке.

Самые лучшие результаты были получены при использовании неполярных алифатических соединений, таких как углеводороды или воски. Незначительное количество пимаровой кислоты тормозит кристаллизацию. Вероятно частички пимаровой кислоты образуют кристаллизационные центры медленно кристаллизирующейся канифоли и мешают образованию быстро формирующихся кристаллов абиетиновой кислоты.

Zbigniew Rozmej, *Aleksander Kwiatkowski*

THE INFLUENCE OF DIFFERENT SUBSTANCES ON THE ABILITY OF COLOPHONY TO CRYSTALLISATION

Summary

The pure or semi-pure substances being isolated from wood colophony (abietic acid, pimaric acid, hydroxy-acids, non-saponifiables) and those expected to be in colophony (aliaphatic- and aromatic-hydrocarbons, waxes, fatty alcohols, sterols) were added to gum — and wood-colophony to observe the changes of velocity of crystallisation (10 g colophony in 10 g of acetone in test tube, by Viershuk [8]).

The best results were obtained when apolar aliphatic substance, like hydrocarbons or waxes were used. It is interesting that small amount of pimaric acid moderates the crystallisation. Probably the particle of pimaric acid forms the nuclear point for the slow crystallisable part of colophony, and disturbes at the same time to form the crystalls of well- crystallisable abietic acid.

Praca wpłynęła do Komitetu Redakcyjnego w lutym 1974 r.