FOLIA FORESTALIA POLONICA

Seria B, zeszyt 8 1968

MODYFIKOWANE POCHODNE CHROMANOWE KALAFONII BALSAMICZNEJ I EKSTRAKCYJNEJ MAJĄCE WYSOKĄ TEMPERATURĘ MIĘKNIENIA [1]

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ХРОМАНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БАЛЬЗАМИЧЕСКОЙ И ЭКСТРАКЦИОННОЙ КАНИФОЛИ ОБЛАДАЮЩИЕ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ РАЗМЯГЧЕНИЯ

MODIFIED CHROMANE DERIVATES OF GUM- AND WOOD COLOPHONY

Janina Foks, Krzysztofa Michalska-Grętkiewicz, Zbigniew Rozmej

Katedra Chemicznej Technologii Organicznej
Politechniki Gdańskiej

(Wpłynęło 20.VI.1967)

Synopsis. Operating with maleic anhyride and the pentaeritrithol esters of chromane derivates of gum colophony (rosin) there are obtained the products with softening point 160°C after Krämer Sarnow method. The same derivates of wood colophony are of less softening point (about 125°C). All those derivates are the good solubility in a number of solvents.

WSTĘP

Z pochodnych kalafonii o wysokiej temperaturze mięknienia modyfikowane pochodne chromanowe (2, 3, 4, 5, 7) mają tę temperaturę najwyższą, a wytworzone z nich emalie są odporne na wodę, dają błyszczące i trwałe powłoki; pochodne te mogą być stosowane do wyrobu jasnych emalii.

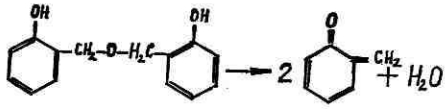
Wzmianki w literaturze na temat ich otrzymywania są lakoniczne i nie określają wpływu poszczególnych parametrów na przebieg reakcji ani na końcowe własności produktu.

[1] Praca dotowana przez Komitet Technologii Drewna PAN.

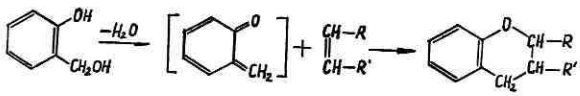
W pracy niniejszej zbadano wpływ poszczególnych parametrów na powstawanie pochodnych dwuchromanowych z kalafonii balsamicznej i ekstrakcyjnej. Jednocześnie przebadano warunki estryfikacji otrzymanych pochodnych pentaerytrytem oraz możliwość dodatkowego powstania związków addycyjnych otrzymanych estrów z bezwodnikiem maleinowym. Końcowe produkty zbadano na ich przydatność do wytwarzania powłok lakierniczych. Zbadano również ich rozpuszczalność w określonych rozpuszczalnikach organicznych.

ZAŁOŻENIA TEORETYCZNE I PRACE WSTĘPNE

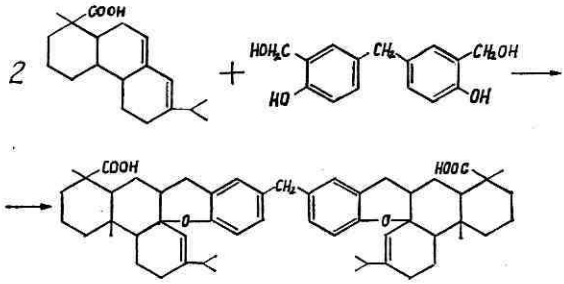
Przy powstawaniu rezoli etery dwumetylowe mogą w temperaturach podwyższonych odszczepiać wodę i przechodzić w chinometydy.



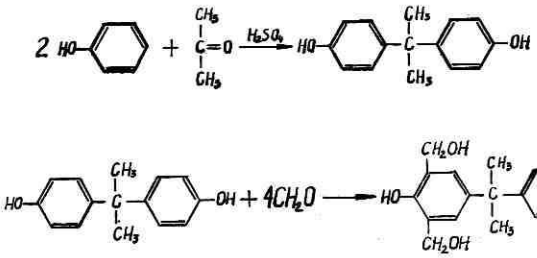
Z kolei chinometydy są związkami nietrwałymi i mogą ulegać dalszym reakcjom. Mogą także ulegać przyłączeniu dienowemu do związków mających podwójne wiązanie i tworzyć pochodne chromanowe (dwuchromanowe) (6).



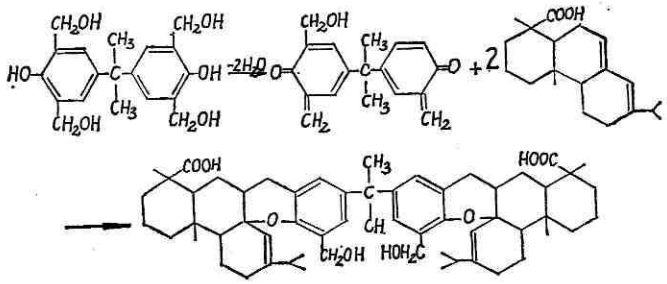
Przy stapianiu rezoli z kalafonią powstawanie pochodnych dwuchromanowych przebiega łatwo, przede wszystkim z powodu rozpuszczalności rezoli w kalafonii.



Zawartość produktów jest uwarunkowana szybszym przebiegiem powstawania pochodnych dwuchromanowych aniżeli reakcji zachodzących wewnątrz samego rezolu. W celu uzyskania pochodnych chromanowych należy otrzymać dian przez kondensację fenolu z acetonem, a otrzymany dian kondensować dalej z formaldehydem w celu otrzymania rezolu.



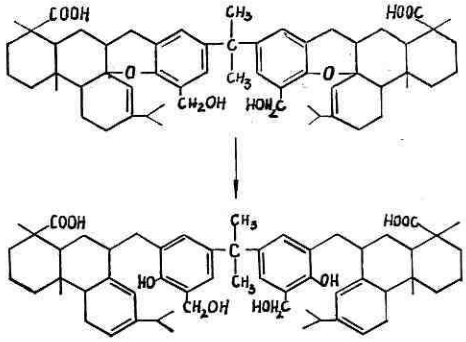
W ostatniej fazie poddaje się kondensacji rezol z kalafonią uzyskując pochodną chromanową.



Produkt powstający w wyniku kondensacji rezolu i kalafonii ma charakter kwaśny, posiada bowiem wolne grupy karboksylowe. Powstałą pochodną dwuchromanową najczęściej poddaje się dalszej estryfikacji, co wpływa korzystnie na własności końcowego produktu, gdyż z jednej strony podnosi się jego temperatura mięknienia, a jednocześnie obniża się liczba kwasowa do około 10—15.

Estryfikację zazwyczaj przeprowadza się pentaerytrytem, rzadziej gliceryną. Ze względu na obecność grupy karboksylowej przy węglu czwartorzędowym pochodne te trudno ulegają estryfikacji, niemniej utworzone estry są trwałe. Czas estryfikacji zależy od stosowanej temperatury. W celu skrócenia czasu estryfikacji można dodawać katalizatory; przeważnie stosuje się żywiczany ołowiu, manganu i kobaltu, rzadziej tlenek cynku. W naszej pracy wykonano próby z dodatkiem ZnO oraz żywiczanem kobaltu. Nie otrzymano istotnego skrócenia czasu reakcji. Dlatego w dalszym ciągu pracowano bez dodatku katalizatorów.

W celu dalszego podniesienia temperatury mięknienia zestryfikowaną pentaerytrytem pochodną chromanową poddano działaniu bezwodnika maleinowego. Bezwodnik maleinowy nie powinien dawać adduktów z pochodną chromanową kalafonii, a to z braku sprzężonych wiązań podwójnych. Stwierdzono jednak, że temperatura mięknienia podnosi się po działaniu bezwodnikiem maleinowym prawdopodobnie na skutek tworzenia się produktu addycji między estrem pentaerytrytowym pochodnej chromanowej a bezwodnikiem maleinowym. Należy przypuszczać, że w trakcie



procesu następuje przekształcenie pochodnej chromanowej z jednoczesnym pęknięciem mostu tlenowego.

Na skutek powstania sprzężonego układu podwójnych wiązań stwarza się możliwość utworzenia produktu addycji z bezwodnikiem maleinowym. Jednocześnie istnieją możliwości połączeń z grupą fenolową. Dalsze prace na ten temat są w toku.

W ten sposób wszystkie reakcje otrzymywania modyfikowanych bezwodnikiem maleinowym estrów chromanowych można podzielić na trzy etapy, a mianowicie:

1) otrzymywanie pochodnych chromanowych z rezolu diano-formaldehydowego i kalafonii,

2) estryfikacja otrzymanej pochodnej pentaerytrytem,

3) modyfikacja otrzymanego estru bezwodnikiem maleinowym.

W celu sprawdzenia, czy jest możliwe jednoczesne prowadzenie wymienionych reakcji oraz czy przedłużenie czasu ogrzewania podniesie temperaturę mięknienia końcowego produktu, wykonano szereg prób, omówionych w części doświadczalnej, w których przeprowadzono kondensację rezolu diano-formaldehydowego z kalafonią jednocześnie z estryfikacją pentaerytrytem. W dalszych próbach przeprowadzono proces estryfikacji pentaerytrytem jednocześnie z kondensacją z bezwodnikiem maleinowym.

Ostatnią serię prób wykonano ze stałym rezolem. Wszystkie podane wyniki są średnimi co najmniej z trzech wykonanych prób.

PRZEBIEG I WYNIKI DOŚWIADCZEŃ

Synteza 2,2-dwu-p-hydroksyfenylopropanu. Dian otrzymywano przez kondensację fenolu z acetonem wobec kwasu siarkowego i kwasu tioglikolowego jako katalizatora. Kondensację prowadzono w temperaturze 38—40°C.

W celu otrzymania rezolu, na 1 mol dianu działano czterema molami formaliny wobec 33-procentowego ługu sodowego w temperaturze od 20 do 25°C. Czas trwania reakcji wynosił około 4 godzin. Po tym czasie

roztwór zakwaszano 10-procentowym kwasem siarkowym. Po zakwaszeniu wydzielał się żółtobrunatny gęsty roztwór, który oddzielano od warstwy wodnej. Oddzielony rezol dokładnie przemywano wodą do reakcji obojętnej (pH=7).

Kondensacja rezolu z kalafonią. Otrzymany rezol kondensowano z kalafonią balsamiczną o temperaturze mięknienia 66°C i liczbie kwasowej 170.

Barwę kalafonii oznaczano na komparatorze Fonroberta; wynosiła ona około 140. Reakcję kondensacji prowadzono w różnych temperaturach, stosując przy tym różne czasy.

Wszystkie reakcje prowadzono w atmosferze gazu obojętnego (CO_2). Początkowo przy użyciu katalizatora (żywiczanu kobaltu) (1). Wobec negatywnych wyników wstępnych pracowano następnie bez katalizatora.

W otrzymanych kondensatach oznaczano liczby kwasowe i temperaturę mięknienia metodą Krämer — Sarnowa.

Estryfikacja pochodnych dwuchromanowych pentaerytrytem. Reakcję estryfikacji prowadzono w temperaturze 260°C. Do masy reakcyjnej dodawano jako katalizatora początkowo ZnO w ilości 0,25% ciężaru kalafonii, co pozwalało na skrócenie czasu estryfikacji z 7 do 6—6,5 godzin. Estryfikację prowadzono w atmosferze CO_2, do liczby kwasowej poniżej 20, a powyżej 15. Wyniki przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Wpływ ilości użytego pentaerytrytu na własności estru

Lp. doświadczenia	Ilość pentaerytrytu w stosunku do pochodnych dwuchromanowych w %	Czas estryfikacji w godzinach i minutach	Liczba kwasowa	Temperatura mięknienia w °C	Liczba barwy
1	12	7.00	24	115	180
2	15	3.30	17	123	120
3	16	3.30	18	127	140
4	18	3.10	16	124	120
5	20	3.00	17	125	180
6	25	3.00	16	127	160

Za optymalną ilość pentaerytrytu przyjęto 18% w stosunku do pochodnej chromanowej. Ilość tę stosowano już w dalszych reakcjach estryfikacji.

Wpływ ilości rezolu na własności otrzymanej żywicy. W celu uzyskania produktu o optymalnych własnościach końcowych, konieczne było oznaczenie wpływu ilości rezolu na żywice. Te optymalne ilości stosowano następnie już we wszystkich oznaczeniach. Wyniki przeprowadzonych badań przedstawia tabela 2.

Tabela 2

Zależność własności estryfikowanych pochodnych dwuchromanowych od ilości użytego poprzednio rezolu (ilość pentaerytrytu 16% w stosunku do kalafonii)

Lp. doświadczenia	Pochodna dwuchromanowa			Ester pentaerytrytu pochodnej dwuchrom.		
	ilość rezolu	temperatura mięknienia w °C	liczba kwasowa	czas estryfikacji w godzinach i minutach	temperatura mięknienia w °C	liczba kwasowa
1	0	66	165	3.00	90	21
2	10	92	151	3.00	106	18
3	20	112	130	3.00	125	16
4	20	120	117	3.00	128	16
5	25	124	128	3.30	130	14 *a*
6	25	125	128	4.00	133	17 *a*
7	30	132	120	2.00	nierozpuszczalna	
8	40	140	100	1.30	„	
9	50	kondensat nietopliwy				

a — produkt bardzo trudno rozpuszczalny.

Spadek liczby kwasowej w zależności od temperatury estryfikacji. W celu stwierdzenia zależności obniżenia się liczby kwasowej od temperatury estryfikacji, wykonano szereg doświadczeń mających na celu stwierdzenie tej zależności. Wyniki przedstawia tabela 3.

Tabela 3

Obniżenie liczby kwasowej w czasie w zależności od temperatury estryfikacji

Lp. doświadczenia	Temperatura estryfikacji w °C	Czas w godzinach i minutach						
		liczba kwasowa						
1	240	2.00	3.20	4.40	5.40	6.40	7.40	9.00
		80	58	44	34	25	21	16
2	250	2.00	2.45	3.40	4.20	4.45	5.20	
		51	36	30	25	20	12	
3	260	1.00	1.30	2.00	2.30	3.00	3.30	
		60	40	35	23	22	18	
4	265	1.00	1.30	2.00	2.30	3.00		
		50	24	22	18	16		
5	270	1.00	1.30	1.50	2.10			
		35	20	20	16			
6	280	0.20	0.30	1.00	1.30			
		60	42	20	16			
7	290	0.15	0.30	0.50				
		42	23	17				
8	300	0.15	0.25	0.40				
		26	20	18				

Stosując temperaturę reakcji powyżej 280°C stwierdzono znaczne ściemnienie produktu. Z tych przyczyn w dalszych próbach uznano, że przekroczenie temperatury 280°C jest niekorzystne, gdyż prowadzi do ciemnego produktu końcowego.

Następnie zbadano wpływ temperatury estryfikacji na czas procesu i na temperaturę mięknienia powstałego estru. Estryfikację kończono wtedy, gdy liczba kwasowa wynosiła 20.

Tabela 4

Wpływ temperatury na czas estryfikacji

Lp. doświadczenia	Temperatura estryfikacji w °C	Czas estryfikacji do liczby kwasowej 20 w godzinach i minutach	Temperatura mięknienia metodą Krämer-Sarnowa w °C
1	240	7.40	124
2	250	5.00	124
3	260	4.00	125
4	270	3.00	126
5	280	2.00	122
6	290	1.00	124
7	300	0.40	125

Wpływ dodatku bezwodnika maleinowego na temperaturę mięknienia produktu końcowego. W celu dalszego podwyższenia temperatury mięknienia wykonano dodatkowo szereg prób, działając bezwodnikiem maleinowym na otrzymane estry pentaerytrytowe pochodnych chromanowych. We wszystkich przeprowadzonych próbach skład wyjściowy był następujący: kalafonii 100 g, rezolu 20 g, pentaerytrytu 18 g. Ilość bezwodnika maleinowego od 0 do 3%. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Dodatek bezwodnika maksymalnie podnosi o 26°C temperaturę mięknienia produktu końcowego. Jednocześnie wykonano szereg prób mają-

Tabela 5

Wpływ działania bezwodnika maleinowego na temperaturę mięknienia otrzymanych adduktów

Ilość bezwodnika maleinowego w stosunku do estru kalafonii	Czas reakcji w godzinach i minutach	Temperatura mięknienia metodą Krämer-Sarnowa w °C	Liczba kwasowa
0	3.00	125	16
0,5	3.20	129	20
1	3.20	135	20
1,5	3.30	137	20
2	3.15	145	22
3	3.00	146	18

cych na celu zbadanie wpływu czasu ogrzewania na temperaturę mięknienia produktu końcowego. Skład wyjściowy jak podano poprzednio, czasy ogrzewania 2,5 i 4 godziny, ilości bezwodnika maleinowego 2 i 3%. Wyniki otrzymane przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6

Zależność temperatury mięknienia produktów końcowych od czasu ogrzewania

Lp. doświadczenia	Czas ogrzewania w godzinach	Ilość bezwodnika maleinowego w %	Temperatura mięknienia w °C	Liczba kwasowa	Barwa
1	2,5	2	120	19,5	jasna
2	4,0	2	131	18,7	średniojasna
3	2,5	3	126	19,4	jasna
4	4,0	3	132	17,1	średniojasna

Każdy z podanych wyników jest średnią z czterech oznaczeń. Liczby barwy nie oznaczano, gdyż były to badania orientacyjne. Stwierdzono tylko czy otrzymane produkty były jasne lub średnio jasne. Najwyższa temperatura mięknienia wynosiła 132°C, a liczba kwasowa 15,9. Zbadano również wpływ dodatku bezwodnika maleinowego na wzrost temperatury mięknienia produktu addycji estru pentaerytrytowego pochodnej chromanowej z bezwodnikiem maleinowym przy zmiennych czasach ogrzewania, a to: 3, 5 i 7 godzinach.

W tym celu poddano reakcji ester pentaerytrytowy pochodnej chromanowej (temperatura mięknienia 125°C, liczba kwasowa 25) z bezwodnikiem maleinowym w ilościach 0, 2 i 3%. Temperatura ogrzewania wynosiła 260°C. Wyniki przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7

Wpływ dodatku bezwodnika maleinowego na temperaturę mięknienia produktu końcowego przy zmiennych czasach ogrzewania

Lp. doświadczenia	Czas ogrzewania w godzinach	Ilość bezwodnika maleinowego w stosunku do estru w %	Temperatura mięknienia w °C	Liczba kwasowa	Liczba barwy
1	3	0	127	23	
2	3	2	134	15	23
3	3	3	140	15	
1	5	0	130	21	
2	5	2	143	11	
3	5	3	154	16	59
1	7	0	132	22	
2	7	2	144	11	
3	7	3	masa stwardniała		235

Estryfikacja i addycja. Przeprowadzono również próby jednoczesnej kondensacji ze stałym rezolem, estryfikacji z pentaerytrytem oraz addycji z bezwodnikiem maleinowym.

Produkty wyjściowe: kalafonii 100 g, rezolu 20 g, pentaerytrytu 10 g, bezwodnika maleinowego 2, 3 i 4%. Otrzymane wyniki podano w tabeli 8.

Tabela 8

Temperatury mięknienia produktów końcowych w zależności od ilości bezwodnika maleinowego przy jednoczesnym procesie kondensacji i estryfikacji

Lp. doświadczenia	Czas ogrzewania w godzinach	Ilość bezwodnika maleinowego w stosunku do estru w %	Temperatura mięknienia w °C	Liczba kwasowa	Liczba barwy
1	3,5	0	117	145	60
2	3,5	2	142	39	60
3	5,0	2	146	35	60
4	5,0	3	149	33	240
5	5,5	4	172 metodą kapilarną	36	240

Jak widać z tabel 7 i 8, wpływ bezwodnika maleinowego na temperaturę mięknienia jest bezsporny.

Otrzymywanie estrów pochodnych chromanowych kalafonii ekstrakcyjnej modyfikowanych bezwodnikiem maleinowym. Użyto kalafonii ekstrakcyjnej o liczbie kwasowej 153 i temperaturze mięknienia 62°C oraz barwie (oznaczonej w komparatorze Fonroberta) około 200, pochodzącej z fabryki w Czarnej Wodzie.

W celu otrzymania pochodnych chromanowych postępowano, jak podano poprzednio przy kalafonii balsamicznej.

Kalafonię ekstrakcyjną poddawano kondensacji z rezolem otrzymanym przez kondensację dianu z formaldehydem wobec 33-procentowego roztworu ługu sodowego. Czas reakcji otrzymywania rezolu — około 4 godzin, temperatura 20—25°C.

W wypadku kondensacji z bezwodnikiem maleinowym reakcję prowadzono w czasie 5 godzin w temperaturze do 280°C, używając bezwodnika maleinowego w ilości do 6%. Dalszy dodatek bezwodnika nie podnosił już temperatury mięknienia. Wyniki modyfikacji przedstawiono w tabeli 9. Dane w tabeli są średnimi z co najmniej 3 przeprowadzonych prób.

Rozpuszczalność otrzymanych pochodnych. O możliwości stosowania otrzymanych pochodnych w przemyśle lakierniczym i poligraficznym decyduje rozpuszczalność pochodnych w rozpuszczalnikach organicznych.

Zbadano również rozpuszczalność w olejach pochodnych chromanowych kalafonii balsamicznej i ekstrakcyjnej estryfikowanych pentaerytrytem i kondensowanych z bezwodnikiem maleinowym.

Tabela 9

Warunki i wyniki modyfikacji kalafonii ekstrakcyjnej

Reakcja z rezolem				Reakcja z pentaerytrytem		Reakcja z bezwodnikiem maleinowym			
ilość rezolu w stosunku do kalafonii w %	czas reakcji w godzinach	liczba kwasowa	temperatura mięknienia metodą Krämer-Sarnowa w °C	ilość pentaerytrytu w stosunku do kalafonii w %	temperatura mięknienia metodą Krämer-Sarnowa w °C	czas reakcji w godzinach	liczba kwasowa	temperatura mięknienia w °C	liczba barwy
20	2,5		113	15	130	2,5	26	136	250
20	2,5		113	20	124	2,0	20	136	250
20	2,5		113	30	128	2,0	17	140	250
25	3,0	122	83	30	102	4,0	14,5	114	300
25	3,0	126	174	30	98	5,5	18,0	109	250
25	3,0	76	81	30	88	4,5	22,0	96	250
25	3,0	82	114	15	116	3,0	18,6	126	300
30	2,5	—	121	15	136	2,0	18,2	147	300
30	2,5	—	121	20	142	2,0	—	nietopliwy	250
30	2,5	—	121	30	145	2,0	—	nietopliwy	250

Reakcję przeprowadzono w temperaturze 260°C. Ilość bezwodnika maleinowego wynosiła 1% w stosunku do kalafonii.

Tabela 10

Rozpuszczalność otrzymanych pochodnych w rozpuszczalnikach organicznych

Rozpuszczalnik	Kalafonia balsamiczna	Kalafonia ekstrakcyjna
Aceton	nierozpuszczalna	nierozpuszczalna
Benzen	łatwo rozpuszczalna	łatwo rozpuszczalna
Benzyna	nierozpuszczalna	nierozpuszczalna
Butanol	rozpuszczalna	nie badano
Czterochlorek węgla	rozpuszczalna	nie badano
Etanol	rozpuszczalna	nie badano
Octan etylu	rozpuszczalna	rozpuszczalna
Octan butylu	częściowo rozpuszczalna	nie badano
Trójchlorek etylenu	rozpuszczalna	łatwo rozpuszczalna

Tabela 11

Rozpuszczalność otrzymanych pochodnych w olejach (stosunek oleju do żywicy 1 : 1)

Olej	Temperatura stapiania w °C	Rozpuszczalność
Lniany	do 285	łatwo rozpuszczalna
Tungowy	245 do 260	łatwo rozpuszczalna

ZAKOŃCZENIE

Ocena przydatności otrzymanych pochodnych do wyrobu powłok. W celu stwierdzenia przydatności otrzymanych pochodnych dla przemysłu lakierniczego, przesłano trzy modyfikowane pochodne chromanowe do Katedry Powłok Ochronnych Politechniki Gliwickiej.

Z nadesłanych próbek sporządzono białe emalie o następującym składzie: biel tytanowa 25 cz. wag., biel cynkowa 13, spoiwo 61,5, sykatywa olejowa Pb (10%) 0,45, sykatywa olejowa Mn (2%) 0,50, benzyna lakowa. Skład spoiwa: żywica 20 cz. wag., olej lniany+tungowy (20%) 50, sykatywa olejowa Pb (10%) 2,5, sykatywa olejowa Mn (2%) 3,0, benzyna lakowa 33,0.

Emalia nr 1 została sporządzona z żywicy o temperaturze mięknienia 135°C, liczbie kwasowej 16; emalia nr 2 — z żywicy o temperaturze mięknienia 146°C, liczbie kwasowej 15; emalia nr 4 — z żywicy o temperaturze mięknienia 130°C i liczbie kwasowej 18. Emalia wzorcowa nr 5 była sporządzona z estru glicerynowego kalafonii 3A; emalia wzorcowa nr 6 została oparta na żywicy cykloheksanowej, a emalia nr 7 — na żywicy maleinowej. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 12.

W ateście stwierdzono, że emalie uzyskane na podstawie badanych żywic odznaczają się dobrymi własnościami i są bardzo odporne na działanie wody w stosunku do emalii wzorcowych. Jedynie białe emalie sporządzone z nadesłanych żywic mają w stosunku do emalii opartej na żywicy cykloheksanowej lekki odcień żółty.

Tabela 12

Własności emalii

Oznaczenie	Emalia nr					
	1	2	4	5	6	7
Rozlewność	II-a	II-a	II-a	II-a	II-a	II-a
Oznaczenie odporności powłok na uderzenie za pomocą aparatu Du Ponta (cm)	42	45	45	47	47	45
Oznaczenie odporności powłok na zmatowienie i spęcherzenie pod wpływem działania wody	powłoka matowieje znacznie; spęcherzenia brak	powłoka matowieje znacznie; spęcherzenia brak	powłoka matowieje znacznie (24 godz.); spęcherzenia brak	powłoka trwale zmatowiała; spęcherzenia brak	powłoka trwale zmatowiała; spęcherzenia brak	powłoka trwale zmatowiała; spęcherzenia brak
Oznaczenie elastyczności powłok przez zginanie (mm)	1	1	1	1	1	1
Oznaczenie elastyczności powłok przyrządem Ericksona (mm)	8,3	8,2	8,0	7,8	8,6	8,3
Oznaczenie względnej twardości	0,3	0,27	0,39	0,31	0,35	0,55
Barwa powłoki (stopień białości)	6 > 7 > 4 > 2 = 1 > 5					

Omówienie wyników. W czasie estryfikacji z reguły powstaje mieszanina estrów na skutek możliwości przereagowania z jedną cząsteczką pentaerytrytu różnych ilości kalafonii czy pochodnych chromanowych. Fakt nieprzereagowania pentaerytrytu do końca można było poznać po zmętnieniu estryfikowanej żywicy po jej ostygnięciu. Optymalny czas estryfikacji określono na 3 godziny. Dłuższe okresy wprawdzie podwyższały nieznacznie temperaturę mięknienia, lecz prowadziły do nadmiernego ściemnienia produktu końcowego.

Optymalną temperaturę estryfikacji i późniejszego procesu addycji bezwodnika maleinowego ustalono na 260—270°C. W temperaturach tych otrzymywano produkt stosunkowo jasny. Dalsze podwyższenie temperatury skracało wprawdzie dość znacznie czas estryfikacji, niemniej prowadziło do znacznego pociemnienia końcowego produktu.

Najkorzystniejszą ilość rezolu ustalono na 20%, gdyż przy tej ilości uzyskuje się produkt o dostatecznie wysokiej temperaturze mięknienia, a jednocześnie otrzymany produkt jeszcze łatwo rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych.

Optymalną ilość pentaerytrytu ustalono na 16—18% i tą ilością dalej stale operowano.

Dodatek bezwodnika maleinowego podwyższał temperaturę mięknienia o dalsze 10—20°C, co jest bezspornym dowodem przemian w cząsteczce pochodnej chromanowej i addycji bezwodnika maleinowego.

Wnioski. Na podstawie wykonanych badań można stwierdzić, co następuje.

1. Przez reakcję estru pentaerytrytowego pochodnej chromanowej z bezwodnikiem maleinowym można podwyższyć jego temperaturę mięknienia o 10 do 20°C.

2. Reakcje estryfikacji pentaerytrytem, jak i kondensacji z bezwodnikiem maleinowym można przeprowadzić jednocześnie.

3. Temperatura mięknienia modyfikowanego estru pentaerytrytowego pochodnej chromanowej otrzymanej z kalafonii balsamicznej waha się od 150 do 160°C.

4. Długotrwałe ogrzewanie prowadzi wprawdzie do podwyższenia temperatury mięknienia, niemniej powoduje bardzo znaczne ściemnienie produktu.

5. Produkty końcowe mogą być z powodzeniem stosowane w przemyśle lakierniczym i poligraficznym.

6. Modyfikacja estru pentaerytrytowego pochodnej chromanowej kalafonii ekstrakcyjnej bezwodnikiem maleinowym prowadzi do pochodnych o temperaturze mięknienia ponad 120°C.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ХРОМАНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БАЛЬЗАМИЧЕСКОЙ И ЭКСТРАКЦИОННОЙ КАНИФОЛИ ОБЛАДАЮЩИЕ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ РАЗМЯГЧЕНИЯ

Краткое содержание

Путем добавочного действия малеиновым ангидридом на пентаэритритовые эфиры производных дихромановых бальзамической канифоли, были получены производные с температурой размягчения (определенные методом Кремер-Сарнова) 170°C. Эти производные оказались непригодными вследствие очень малой их растворимости в органических растворителях.

Зато производные с температурой размягчения 150—160°C лишены этих недостатков. Эти производные хороши для производства различных эмалей и для полиграфической промышленности.

В случае модификации малеиновым ангидридом соответствующих эфиров экстракционной канифоли, получаются производные с температурой размягчения более чем 120°C, легко растворимые в органических растворителях.

MODIFIED CHROMANE DERIVATES OF GUM- AND WOOD COLOPHONY

Summary

The supplementary operation of maleic anhydride on the pentaerytrithol esters of dichroman derivates of gum colophony enables to prepare the compounds with softening point of 170°C (Krämer-Sarnow). Such compounds are less usefull because of low solubility in most of organic solvents. The similar compounds with softening point of 150—160°C are more advantageous. They are suitable for manufacture of cover coats of different kind as well as for printing inks. When the same derivates obtained from wood colophony, their softening point is over 120°C and they are a good solubility in most of solvents used. This paper deals with the optimum conditions for preparation of the most suitable compounds.

LITERATURA

1. I. G. Bardyszew, G. V. Bronnikowa: Gidroliznaja i Lesochim. Prom. 18 (8), 11—12 (1965).
2. K. Hultzch: Journal prakt. Chem. (2) **59**, 155, 180 (1941).
3. K. Hultzch: Ber. **74**, 1533, 1539 (1941).
4. K. Hultzch: Ber. **75**, 106, 363 (1942).
5. K. Hultzch: Ber. **82**, 16, (1949).
6. K. Hultzch: Ber. **74**, 898 (1941).
7. K. Hultzch: Journal prakt. Chem. (2) **158**, 275 (1941).
8. Zespół autorów: Preparatyka Tworzyw Sztucznych. PWT. (1961) 72.