FOLIA FORESTALIA POLONICA

Seria B, zeszyt 8 1968

MODYFIKOWANE POCHODNE CHROMANOWE KALAFONII TALOWEJ

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ХРОМАНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТАЛЛОВОЙ КАНИФОЛИ

THE MODIFIED CHROMAN DERIVATIVES OF TALL OIL COLOPHONY

Hanna Bojarska-Kowalska, Zbigniew Rozmej

Katedra Chemicznej Technologii Organicznej
Politechniki Gdańskiej

(Wpłynęło 20.VI.1967)

Synopsis. It was found the possibility of preparation of tall oil colophony derivatives with the high softening point (120°C after Krämer-Sarnow method) dark in the colour but very good soluble in the number of organic solvents. It was confirmed the possibility of production of the derivatives light in the colour too.

WSTĘP

Olej talowy jest produktem ubocznym w procesie otrzymywania celulozy siarczanowej. Do niedawna oleju talowego w Polsce nie użytkowano i był on nawet uciążliwym odpadem. Według danych literatury z roku 1956, olej talowy rafinowany był zużywany w Stanach Zjednoczonych w następujących gałęziach przemysłu:

1) przemysł farb i lakierów	36,5%
2) przemysł mydlarski	17,6%
3) przemysł chemiczny	6,7%
4) przemysł smarów	1,3%
5) inne	37,9%
	100,0%

Również przemysł papierniczy jest odbiorcą rafinowanego oleju talowego. Na przykład sole glinowe kwasów żywicznych, otrzymanych przez rozdzielenie ich od kwasów tłuszczowych, służą do hydrofobizacji powierzchni papierów i tektur itd.

Próbowano również z powodzeniem stosowania estrów butylowych kwasów tłuszczowych, wyodrębnionych z oleju talowego, jako zmiękczaczy do polichlorku winylu (1).

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości otrzymania z kwasów żywicznych, wyodrębnionych z oleju talowego, pochodnych o wysokiej temperaturze mięknienia. Przeciętny olej talowy ma następujący skład kwasów tłuszczowych (3): kwasy nasycone (głównie palmitynowy 2%, olejowy 50%, linolowy 48%. Skład kwasów żywicznych według W. Sandermanna (4) przedstawia się następująco: kwas lewopimarowy poniżej 1%, kwasy typu abietynowego około 40—50%, kwasy dehydro-, dihydro-, i tetrahydroabietynowy około 20—30%, kwasy dekstro- i izodekstropimarowy około 16—30%.

PRZEBIEG I WYNIKI DOŚWIADCZEŃ

Materiałem wyjściowym był olej talowy otrzymany z Zakładów Celulozowo-Papierniczych w Krapkowicach.

Analiza oleju talowego (2) dała następujące wyniki:

liczba kwasowa według metody CCA	152
liczba zmydlenia	170
związki niezmydlające się	11,5%
kwasy tłuszczowe według metody Hastinga i Pollaka	30,5%
kwasy żywiczne według metody Hastinga i Pollaka	51,5%
inne	6,5%

Jak widać z zestawienia, kwasy tłuszczowe i kwasy żywiczne są głównymi składnikami oleju talowego. Ilość poszczególnych kwasów zależna jest od rejonu pochodzenia sosny, wieku drzewa itd.

Oddzielenie kwasów tłuszczowych od żywicznych. W celu oddzielenia kwasów tłuszczowych od kwasów żywicznych, olej talowy zadawano w temperaturze około 50°C nasyconym roztworem mocznika w metanolu.

Ze składników oleju talowego jedynie kwasy nasycone i kwas olejowy dają łatwo addukty z mocznikiem, gdy tymczasem kwasy żywiczne takich połączeń nie dają, a kwas linolowy bardzo trudno, ponieważ jego dwa podwójne wiązania powodują odkształcenia łańcucha.

Otrzymane addukty kwasów tłuszczowych, po schłodzeniu odsączano przez lejek Büchnera. Rozdział powtarzano pięciokrotnie. Ilości kwasów żywicznych otrzymanych ze 100 g oleju talowego były następujące: po pierwszym rozdziale 62 g, po drugim 42 g, po trzecim 36 g, po czwar-

tym 28 g i po piątym 21 g. Po trzecim rozdzieleniu uzyskuje się już bardzo niskie wydajności kwasów żywicznych. Dlatego w dalszej części pracy stosowano już tylko trzykrotny rozdział.

Otrzymane w ten sposób kwasy żywiczne poddawano dalszej przeróbce, a mianowicie kondensacji z rezolem, estryfikacji pentaerytrytem i kondensacji z bezwodnikiem maleinowym.

Kondensacja kalafonii talowej z rezolem. Rezol potrzebny do kondensacji otrzymywano przez kondensację handlowego dianu z formaldehydem wobec 33-procentowego NaOH w temperaturze 20—25°C. Czas trwania reakcji wynosił około 4 godzin. Następnie kalafonię talową kondensowano z otrzymanym rezolem w temperaturze 260°C. Reakcję prowadzono w atmosferze CO_2 w czasie 2,5 godziny. Wyniki podano w tabeli 1.

Tabela 1

Zależność temperatury mięknienia otrzymanego kondensatu od ilości rezolu i ilości rozdzieleń kwasów żywicznych od tłuszczowych

Ilość rezolu w stosunku do kalafonii %	Temperatura mięknienia metodą Krämer-Sarnowa produktu kondensacji kwasów żywicznych rozdzielanych			
	3-krotnie	4-krotnie	5-krotnie	6-krotnie
	w °C			
0	41	43	44	46
10	43	54	56	56
20	48	60	65	68
30	58	68	73	76
40	65	70	76	80
50	71	nietopliwy	nietopliwy	nietopliwy
60	nietopliwy			

W dalszych doświadczeniach operowano kwasami żywicznymi otrzymanymi przez trzykrotne działanie mocznika na olej talowy.

Estryfikacja pentaerytrytem. Otrzymany rezol poddawano estryfikacji z pentaerytrytem. Zbadano zależność czasu estryfikacji od temperatury. Wyniki podano w tabeli 2.

Tabela 2

Zależność czasu estryfikacji od temperatury

Temperatura estryfikacji w °C	Czas estryfikacji w godzinach i minutach	Temperatura estryfikacji w °C	Czas estryfikacji w godzinach i minutach
240	7.30	265	2.15
250	4.30	270	1.50
260	2.30	280	1.00

Dla temperatur niższych od 260°C czas reakcji jest zbyt długi, dla temperatur wyższych wprawdzie czas się skraca, ale produkt staje się porowaty i nietopliwy.

Tabela 3

Zależność temperatury mięknienia od ilości rezolu, ilości pentaerytrytu oraz liczby rozdzieleń (czas estryfikacji 2,5 godziny, temperatura 260 C)

Liczba rozdzieleń oleju talowego	Ilość rezolu %	Ilość pentaerytrytu %	Temperatura mięknienia metodą Krämer-Sarnowa w °C	Liczba kwasowa
3	10	15	53	78
3	20	15	64	71
4	20	15	108	68
5	20	15	102	64
6	20	15	116	60
3	25	15	107	70
4	25	15	110	66
5	25	15	112	62
6	25	15	118	60
3	10	20	59	74
3	20	20	76	69
4	20	20	110	63
5	20	20	114	58
6	20	20	119	56
3	10	30	61	65
3	20	30	112	60
4	20	20	116	54
5	20	30	127	51
6	20	30	nietopliwy	—

Proces estryfikacji prowadzono przez 2,5 godziny w atmosferze CO_2 wobec ZnO jako katalizatora.

Kondensacja z bezwodnikiem maleinowym. Chcąc podwyższyć jeszcze temperaturę mięknienia poszczególne produkty kondensacji i estryfikacji poddawano dodatkowo procesowi addycji z bezwodnikiem maleinowym w ilości 1%. Wyniki zestawiono w tabeli 4.

Stwierdzono również, że liczba kwasowa ulega tylko nieznacznemu obniżeniu. Rozpuszczalność produktów kondensacji przedstawia się następująco: octan etylu — nierozpuszczalny, chloroform bardzo dobrze rozpuszczalny, toluen — dobrze rozpuszczalny, czterochlorek węgla — dobrze rozpuszczalny, benzen — dobrze rozpuszczalny, aceton — praktycznie nierozpuszczalny, metanol — słabo rozpuszczalny, etanol — nierozpuszczalny.

Tabela 4

Wpływ dodatku 1% bezwodnika maleinowego na temperaturę mięknienia produktu końcowego

Reakcja z rezolem		Reakcja z pentaerytrytem		Reakcja z bezwodnikiem maleinowym
ilość rezolu w stosunku do kalafonii	temperatura mięknienia metodą Krämer-Sarnowa	ilość pentaerytrytu w stosunku do kalafonii	temperatura mięknienia metodą Krämer-Sarnowa	temperatura mięknienia metodą Krämer-Sarnowa
w %	w °C	w %	w °C	w °C
10	42	15	53	59
20	48	15	64	70
30	52	15	108	110
40	65	15	112	115
50	71	15	116	118
10	42	20	59	62
20	48	20	76	81
30	52	20	110	114
40	65	20	114	120
50	71	20	119	124
10	42	30	61	73
20	48	30	82	90
30	52	30	116	122
50	71	30	nietopliwy	nietopliwy

Barwa kalafonii zmodyfikowanej około 1000.

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Zgodnie z przewidywaniami, temperatura mięknienia jest zależna od ilości użytego rezolu oraz ilości kwasów tłuszczowych pozostałych w mieszaninie kwasów żywicznych (tab. 3). Temperatury mięknienia są wprawdzie proporcjonalnie wyższe do stopnia usunięcia kwasów tłuszczowych, niemniej wydajność kwasów żywicznych znacznie maleje wraz ze stopniem usunięcia kwasów tłuszczowych.

Stwierdzono również, że czas ogrzewania i temperatura ogrzewania odgrywają w procesie bardzo dużą rolę. Nawet stosunkowo krótkie przegrzanie powyżej 260°C prowadzi do produktu nierozpuszczalnego w rozpuszczalnikach organicznych, produktu nietopliwego, a tym samym nieużytecznego.

Stosunkowo wysokie liczby kwasowe w produktach końcowych uzyskanych z kwasów żywicznych z oleju talowego mogą świadczyć, że oddzielenie kwasów żywicznych od tłuszczowych nie zachodzi całkowicie.

Obecność nienasyconych kwasów tłuszczowych w procesie utwardzania kalafonii talowej może powodować podwyższenie jej liczby kwasowej. Wynikać to może na skutek rozkładu ich na kwasy o krótszych łańcuchach węglowych.

Autorzy wyciągają następujące wnioski.

1. Na podstawie przeprowadzonych prób można stwierdzić, że do otrzymania kwasów żywicznych o czystości technicznej wystarczająca jest 2—3-krotna krystalizacja adduktów kwasów tłuszczowych z mocznikiem i ich wydzielenie.

2. Istnieją możliwości otrzymania pochodnych kalafonii talowej o stosunkowo wysokiej temperaturze mięknienia (około 120°C). Pochodne te są ciemne, lecz łatwo rozpuszczalne w wielu rozpuszczalnikach organicznych.

3. Przez dodatek 1% bezwodnika maleinowego można podwyższyć temperaturę mięknienia końcowego produktu średnio od 3,8 do 8,5°C.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ХРОМАНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТАЛЛОВОЙ КАНИФОЛИ

Краткое содержание

Установлено возможность получения производных талловой канифоли с температурой размягчения около 120°C. Качество производных зависит от точности отделения жирных кислот от смоляных кислот. Это отделение было произведено методом аддуктов с мочевиной. Достаточная чистота получается после троекратной кристализации аддуктов и их выделении. Талловая канифоль подвергалась конденсации с резолом в температуре 260°C, а потом в этой температуре действию пентаэритритовых эфиров. Полученные производные обладают темной окраской, но легко растворимы во многих органических растворителях. Установлено предварительно возможность получения более светлых производных.

THE MODIFIED CHROMAN DERIVATIVES OF TALL OIL COLOPHONY

Summary

There are given the prescriptions to obtain the tall oil colophony derivates with softening point about 120°C after Krämer-Sarnow method. The quality of derivates depends from the accuratness of separation of fatty acids and rosin ones from tall oil. The separation was done using urea clatrathes. The sufficient purity of rosin acids was given after three times clatrathion.

Tall oil colophony (rosin) was condensed with resol by heating till 260°C and then esterified with pentaeritrithol. As resol we understand the product of condansation of dian (phenol condensed with acetone) with formaldehyde.

The products obtained are dark in colour but very good or good soluble in a number of solvents. There is found a possibility to obtain of derivates light in colour.

LITERATURA

1. Kajanne P., Aho Y.: „Papper och Trä" 1958; nr 3.

2. Kwiatkowski A., Uruski Z.: Ćwiczenia z technologii chemicznej drewna. Poznań 1956.

3. Sandermann W.: Chemische Holzverwertung. München 1963.

4. Sandermann W.: Naturharze, Terpentinöl, Tallöl. Berlin 1960.