

PRÓBY MODYFIKACJI KRAJOWEJ KALAFONII TALOWEJ  
PRZEZ STAPIANIE Z PENTAERYTRYTEM I BEZWODNIKIEM  
MALEINOWYM

*Antoni Rudnicki*

KATEDRA CHEMICZNEJ TECHNOLOGII ORGANICZNEJ  
POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ

**Sinopsis.** The changes of the properties of the tall-oil colophony under the influence of the increased temperature were investigated. The properties of the products obtained from the tall-oil colophony, pentaerythrol and maleic anhydride were described.

WSTĘP

Kalafonia jest jednym z podstawowych produktów żywicznych pochodzenia naturalnego. Znajduje ona szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Nie można z niej jednak bezpośrednio uzyskiwać produktów wysokiej jakości na skutek takich niekorzystnych własności jak: niska temperatura mięknięcia 52—68°C wg Krämer-Sarnowa, duża liczba kwasowa 155—180 i duża podatność na starzenie (8, 9).

Niektóre gatunki kalafonii ulegają krystalizacji. Szczególnie silną zdolność do krystalizacji wykazuje kalafonia talowa (9, 14).

W celu poprawienia własności kalafonii poddaje się ją procesom modyfikacyjnym jak: uwodornieniu, dysproporcjonowaniu, polimeryzacji, estryfikacji, przeprowadzeniu w rezynaty, addycji z bezwodnikiem lub kwasem maleinowym, kondensacji z aldehydami, fenolami oraz innym procesom chemicznym (1, 2, 3, 5, 6, 8, 9).

Intensywne rozpowszechnianie się metody siarczanowej otrzymywania celulozy zwiększa coraz bardziej bazę surowcową do produkcji kalafonii talowej (9, 10, 11, 12, 13, 15). Również w Polsce od kilku lat produkuje się kalafonię talową.

Literatura na temat modyfikacji kalafonii jest dość bogata, ale dotyczy ona głównie kalafonii balsamicznej.

Każdy surowiec ma specyficzne własności. Podjęcie kompleksowych badań nad uzyskaniem produktów wysokiej jakości z krajowej kalafonii

talowej jest jak najbardziej uzasadnione. Różne gałęzie przemysłu, a szczególnie przemysł lakierów i farb drukarskich zgłasza duże zapotrzebowanie na takie produkty. Rozpoczęcie produkcji w skali przemysłowej pochodnych kalafonii powinno być poprzedzone badaniami laboratoryjnymi, ćwierćtechnicznymi i półtechnicznymi.

W niniejszym opracowaniu podano wyniki modyfikacji krajowej kalafonii talowej w skali laboratoryjnej przez reakcje z pentaerytrytem i bezwodnikiem maleinowym. W pierwszej kolejności określono zmiany, jakim ulega sama kalafonia talowa w podwyższonej temperaturze w atmosferze beztlenowej ( $\text{CO}_2$ ). Zmiany zachodzące w kalafonii mogą być wynikiem dodatku modyfikatorów bądź być skutkiem działania podwyższonej temperatury, w jakiej przebiegają procesy modyfikacji. Szczególnie niepożądane są zmiany zabarwienia, tj. ściemnienie produktu.

Najpierw przebadano oddzielnie procesy estryfikacji pentaerytrytem i tworzenie adduktu z bezwodnikiem maleinowym, a następnie przeprowadzono modyfikację z równoczesnym zastosowaniem obydwu modyfikatorów.

#### I. CHARAKTERYSTYKA SUROWCA

Użyta do prób kalafonia talowa pochodziła z Zakładów Chemicznych „Terpen” w Czechowicach-Dziedzicach i wykazywała następujące własności.

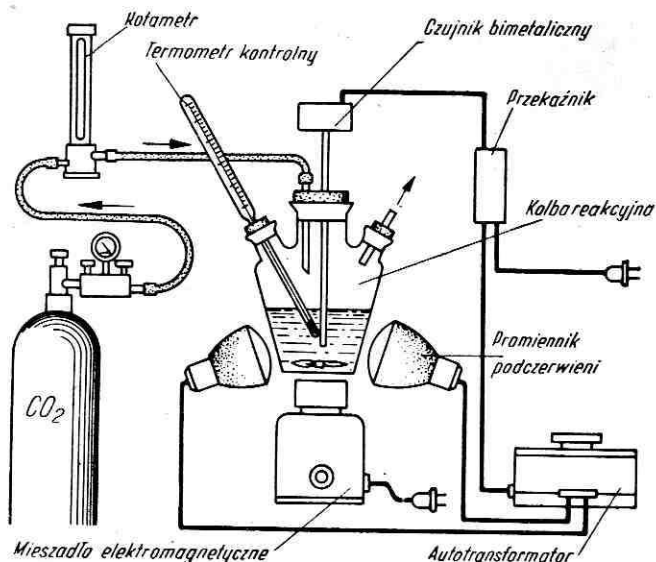
- a) temperatura mięknięcia  $65^\circ\text{KS}$ ,
- b) liczba kwasowa 180,
- c) liczba barwy 38,
- d) zawartość substancji niezmydlających się 5,8%,
- e) zawartość popiołu 0,03%,
- f) zawartość wtrąceń obcych 0,02%.

Pentaerytryt i bezwodnik maleinowy użyte były jako odczynniki laboratoryjne w stopniu czystości — czysty.

#### II. APARATURA I OPIS POSTĘPOWANIA DOŚWIADCZALNEGO

Modyfikację przeprowadzono w aparaturze przedstawionej na rys. 1.

Ogólny przebieg doświadczeń był następujący. Do kolby reakcyjnej wprowadzano każdorazowo po 200 g kalafonii talowej. Włączano przepływ  $\text{CO}_2$ , którego natężenie przez cały bieg doświadczenia było bardzo małe — ok. 1 l/h. Chodziło tylko o to, aby wewnątrz kolby wytworzyła się atmosfera beztlenowa. Włączano ogrzewanie. Podłączony system automatycznej regulacji temperatury, z wykorzystaniem promienników podczerwieni jako źródeł ciepła o bardzo małej bezwładności termicznej, pozwalała na dokładną regulację temperatury. W zakresie stosowanych temperatur ( $260\text{--}300^\circ\text{C}$ ) wskazania termometru kontrolnego



Rys .1. Laboratoryjny zestaw aparatury do modyfikacji kalafonii

nie wykazywały odchyłeń większych niż  $2^{\circ}\text{C}$  od założonej z góry temperatury.

Z chwilą stopienia kalafonii włączano mieszadło elektromagnetyczne i wprowadzano substancje modyfikujące. W przewidzianych odstępach czasu pobierano próby z kolby reakcyjnej. Po zakończeniu reakcji i ostygnięciu zawartości kolby do ok.  $150^{\circ}\text{C}$  wylewano zawartość do form.

W uzyskanych próbach oznaczano te własności, które miały istotne znaczenie i które w wyniku przeprowadzonych procesów mogły w dużym stopniu ulec zmianom, a mianowicie: temperaturę mięknięcia, liczbę kwasową i liczbę barwy.

Temperaturę mięknięcia i liczbę kwasową oznaczano zgodnie z normą polską (7), wprowadzając następujące zmiany.

Przy oznaczaniu temperatury mięknięcia zamiast wody stosowano glikol etylenowy, który pozwalał na przekroczenie temp.  $100^{\circ}\text{C}$ . Oznaczając liczbę kwasową, rozpuszczano próby w mieszaninie etanolu i octanu etylu w stosunku 1 : 1. Zestryfikowana kalafonia trudno rozpuszczała się w samym etanolu.

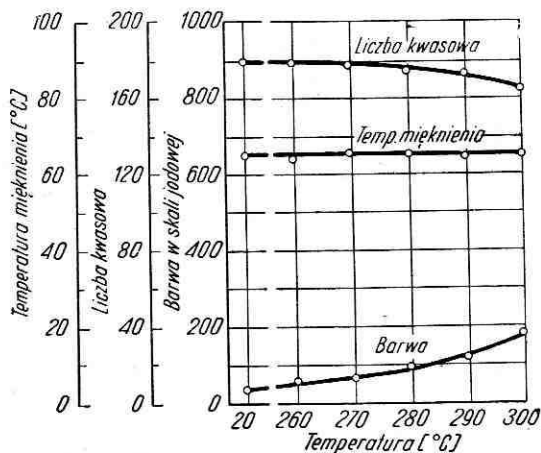
Liczbę barwy oznaczano za pomocą komparatora Fonroberta (4), podając wyniki w skali jodowej. Jeden stopień w tejże skali odpowiada zabarwieniu, jakie daje 1 mg  $\text{J}_2$  w 100 ml roztworu.

### III. ANALIZA WYNIKÓW

Ogrzewanie samej kalafonii talowej w warunkach beztlenowych w zakresie temp.  $260\text{--}300^{\circ}\text{C}$  (rys. 2, 3) w ciągu 1 godz. oraz ogrzewanie przez

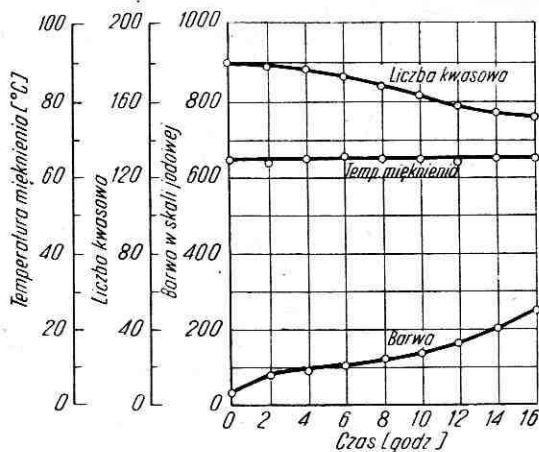
16 godz. w temperaturze 270°C nie wywołało dostrzegalnych zmian w wartości temperatury mięknięcia tego surowca.

Zarówno podwyższanie temperatury ogrzewania, jak też i przedłużenie czasu wywołało zmniejszenie liczby kwasowej. Fakt ten należy tłumaczyć częściową dekarboksylacją wolnych kwasów żywicznych.



Rys. 2. Wpływ temperatury na właściwości kalafonii talowej. Czas ogrzewania 1 godz.

maczyć częściową dekarboksylacją wolnych kwasów żywicznych. W temp. 300°C w przeciągu 1 godz. spadek liczby kwasowej wyniósł 7,2%. W tym samym czasie w temp. 270°C spadek ten wyniósł 1,1%. Przedłużenie czasu ogrzewania kalafonii talowej w temp. 270°C do 16 godz. spowodowało zmniejszenie liczby kwasowej do 12,8%.



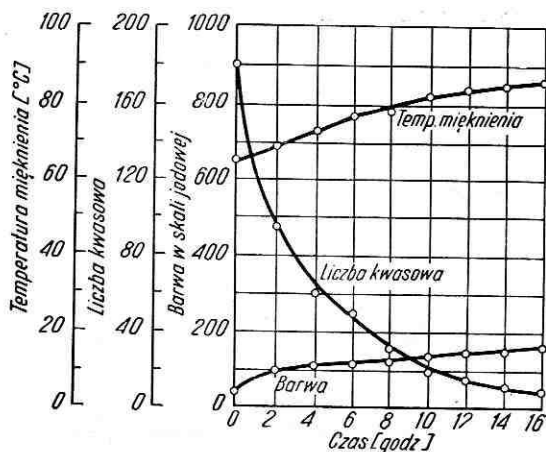
Rys. 3. Wpływ czasu ogrzewania w temp. 270°C na właściwości kalafonii talowej

Znacznie większe zmiany obserwuje się w zabarwieniu, tj. ściemnienie badanej kalafonii. Zjawisku temu sprzyja wzrost temperatury i przedłużenie czasu ogrzewania. Jednogodzinne ogrzewanie kalafonii talowej w temp. 270°C zwiększyło liczbę barwy z 38 do 69, a w temp. 300°C —

do wartości 180. Natomiast 16 godz. ogrzewania w temp. 270°C spowodowało zwiększenie liczby barwy do wartości 245. Liczba barwy narasta w czasie w sposób przyspieszony, tzn. że tworzące się produkty (prawdopodobnie hydroksykwasy) działają katalitycznie w tym procesie. Reakcję tę można uznać za proces autokatalityczny.

Estryfikację kalafonii talowej samym pentaerytrytem przeprowadzono z nadmiarem tegoż alkoholu, biorąc na 200 g kalafonii 30 g pentaerytrytu.

Rys. 4. Wpływ czasu reakcji na własności kalafonii talowej modyfikowanej pentaerytrytem w temp. 270°C. Stosunek wagowy reagentów — kalafonia : pentaerytryt jak 20 : 3



Z obliczeń stechiometrycznych wynika, że do pełnego zestryfikowania wystarczająca jest ilość 21,8 g. Zazwyczaj do estryfikacji bierze się większe ilości pentaerytrytu niż to wynikałoby z obliczeń stechiometrycznych. W podwyższonych temperaturach część pentaerytrytu przechodzi w polipentaerytryt. Jest to zjawisko korzystne. Estry polipentaerytrytowe podwyższają temperaturę mięknięcia uzyskiwanych produktów (9).

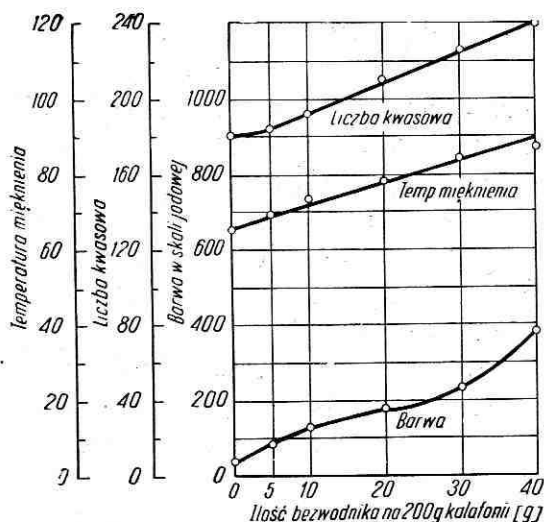
Uzyskane wyniki przedstawione na rys. 4 wskazują na to, że proces estryfikacji zachodzi dość powolnie. Uzyskanie produktu o liczbie kwasowej ok. 10 wymagało 14-godzinnej czasu prowadzenia reakcji. Z danych literaturowych wynika, że znane i stosowane są katalizatory tej reakcji. Wypróbowanie katalizatorów estryfikacji kalafonii pentaerytrytem będzie wymagało oddzielnego opracowania.

Korzystnym zjawiskiem jest to, że uzyskane przez nas produkty estryfikacji kalafonii mają znacznie jaśniejszą barwę niż kalafonia ogrzewana w tych samych warunkach. Intensywność zabarwienia uzyskanych estrów po 16 godz. estryfikacji w temp. 270°C. wyniosła 157, natomiast kalafonii ogrzewanej w takich samych warunkach, ale bez modyfikatorów — 245.

Z charakteru krzywej wyrażającej liczbę barwy podczas estryfikacji wynika, że wzrost jest szybszy na początku procesu, kiedy w mieszaninie reakcyjnej występuje jeszcze znaczna ilość wolnych kwasów żywiczych.

Wraz z postępowaniem estryfikacji obserwuje się wzrost temperatury mięknięcia uzyskiwanego produktu. Końcowy produkt o liczbie kwasowej 7 wykazywał temperaturę mięknięcia  $86^{\circ}\text{C}$ . Zatem wzrost temperatury mięknięcia wyniósł  $21^{\circ}\text{C}$ .

Wpływ dodatku bezwodnika maleinowego do kalafonii talowej na jakość uzyskiwanego produktu przebadano w pierwszej kolejności, określając wpływ ilości dodawanego bezwodnika przy stałej ilości kalafonii, stałej temperaturze i stałym czasie reakcji. Wraz ze wzrostem ilości do-



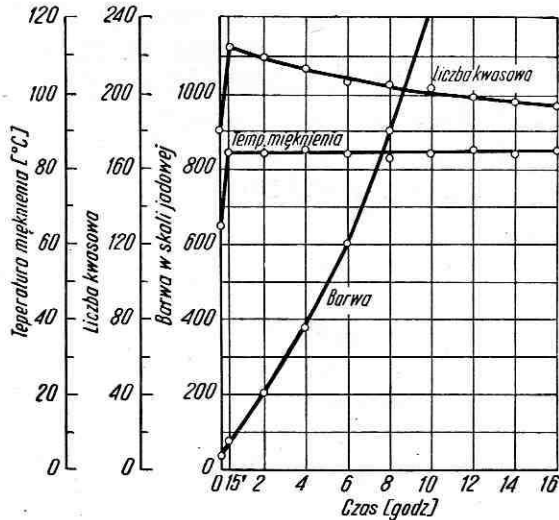
Rys. 5. Wpływ ilości dodawanego bezwodnika maleinowego na własności kalafonii talowej. Temperatura reakcji  $270^{\circ}\text{C}$ , czas 1 godz.

dawanego bezwodnika obserwowano przyrost temperatury mięknięcia badanego produktu w zależności prostoliniowej. Dodatek 20% bezwodnika w stosunku do ilości kalafonii spowodował wzrost temperatury mięknięcia o  $22^{\circ}\text{C}$ , tj. do wartości  $87^{\circ}\text{C}$ . Odpowiednio mniejszy dodatek bezwodnika dawał proporcjonalnie mniejszy przyrost temperatury mięknięcia.

Wraz ze wzrostem ilości dodawanego bezwodnika następował przyrost liczby kwasowej produktu. 20% dodatku bezwodnika maleinowego wywołał wzrost liczby kwasowej o 59 jednostek. Fakt ten należy tłumaczyć częściowym uwodnieniem bezwodnika i jego przejściem w formę kwasową.

W następnej kolejności określono wpływ czasu reakcji na jakość uzyskiwanego produktu. Z danych zamieszczonych na rys. 6 wynika, że tworzenie się adduktu bezwodnika maleinowego z kwasem lewopimarowym w temp.  $270^{\circ}\text{C}$  z równoczesną izomeryzacją innych kwasów żywicznych zawartych w kalafonii do kwasu lewopimarowego zachodzi bardzo szybko. Wartość temperatury mięknięcia produktu uzyskanego po 15 minutach reakcji nie uległa zmianie podczas przedłużania reakcji do 16 godz. Natomiast przedłużanie reakcji wywołało bardzo niekorzystne zjawisko

Rys. 6. Wpływ czasu reakcji na własności kalafonii talowej modyfikowanej bezwodnikiem maleinowym w temp. 270°C. Stosunek wagowy reagentów — kalafonia : bezwodnik jak 20 : 3

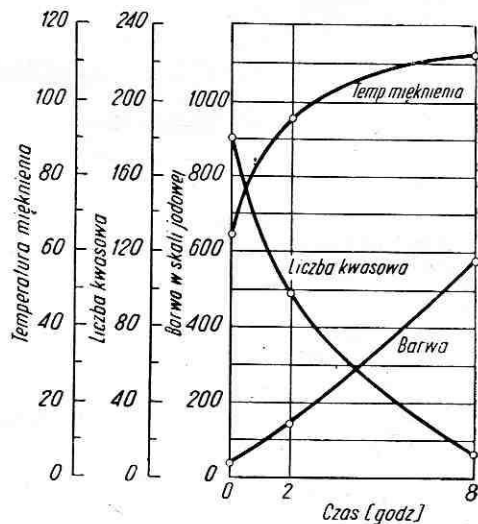


ściemnienia produktu. Już po 8 godz. intensywność zabarwienia osiągnęła wartość 900, a po upływie dalszego czasu znacznie przekroczyła 1000.

Równocześnie zaobserwowano zwiększenie się liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej z chwilą dodania bezwodnika maleinowego i jej zmniejszenie się w miarę upływu czasu reakcji. Fakt ten należy tłumaczyć, jak w doświadczeniach poprzednich, częściowym przejściem bezwodnika maleinowego w formę kwasową, a następnie dekarboksylacją wolnych grup karboksylowych w mieszaninie reakcyjnej.

W ostatniej kolejności przeprowadzono modyfikację kalafonii talowej pentaerytrytem i bezwodnikiem maleinowym wprowadzając obydwa modyfikatory równocześnie. Użyto 60 g pentaerytrytu i 30 g bezwodnika na 200 g kalafonii. Wyniki przedstawiono na rys. 7. Po 8 godz. reakcji

Rys. 7. Wpływ czasu reakcji na własności kalafonii talowej modyfikowanej w temp. 270°C. Stosunek wagowy reagentów — kalafonia : pentaerytryt : bezwodnik jak 20 : 6 : 3





temperatura mięknięcia wzrosła do 112°C, czyli przyrost wynosił 47°C, a liczba kwasowa zmniejszyła się do wartości 13. Obecność przez cały czas reakcji bezwodnika maleinowego spowodowała silny wzrost liczby barwy. Po 8 godzinach miała ona wartość 578. Była ona jednak znacznie mniejsza niż to miało miejsce w reakcji bezwodnika z kalafonią bez równoczesnej estryfikacji pentaerytrytem.

#### IV. WYNIKI I WNIOSKI

1. Badana kalafonia talowa ogrzewana w zakresie temperatur 260—300°C nie wykazuje zmian temperatury mięknięcia. Obserwuje się jej ściemnienie oraz zmniejszenie liczby kwasowej spowodowane prawdopodobnie dekarboksylacją kwasów żywicznych.

2. Modyfikacja kalafonii talowej pentaerytrytem pozwala na uzyskanie produktu jasnego, o małej liczbie kwasowej (poniżej 10) i temperaturze mięknięcia 86°C (wzrost o 21°C). Czas estryfikacji w temp. 270° dość długi — 16 godz.

3. Reakcja kalafonii talowej z bezwodnikiem maleinowym w temp. 270°C zachodzi bardzo szybko. Wystarczający jest czas 15 min. Dłuższe ogrzewanie obniża jakość produktu. Następuje silne ściemnienie.

4. Stwierdzono liniową zależność temperatury mięknięcia od ilości dodawanego bezwodnika maleinowego.

5. Równoczesna reakcja kalafonii talowej z obydwojma modyfikatorami (dobranych w stosunkach wagowych kalafonia: pentaerytryt: bezwodnik maleinowy jak 20 : 6 : 3) pozwoliła na uzyskanie produktu o liczbie kwasowej 13 i temperaturze mięknięcia 112°C (wzrost o 47°C). Obecność przez cały czas reakcji bezwodnika maleinowego spowodowała silny wzrost liczby barwy produktu.

#### LITERATURA

1. Drinberg A. J.: *Technologia substancji błonotwórczych*. Warszawa 1953.
2. Górecki S., Rozmej Z.: Modyfikowane estry kalafonii mające wysoką temperaturę mięknięcia. „Folia Forestalia Polonica” 1968; seria B, z. 8.
3. Krupowicz J., Zacharewicz W.: *Chemia terpenów*. Toruń 1959.
4. Kwiatkowski A., Uruski Z.: *Ćwiczenia z technologii chemicznej drewna*. Łódź—Poznań 1956.
5. Łazariew A. I., Sorokin M. F.: *Żywice syntetyczne*. Warszawa 1957.
6. Nowak L.: *Surowce i produkty lakiernicze*. Warszawa 1950.
7. PN-64/C-97501.
8. Rozmej Z.: *Technologia chemiczna drewna*. Łódź—Poznań 1955.
9. Sander mann W.: *Przyrodne smoły, skipidary, tałowoje masło*. Moskwa 1964.
10. Zubańska W.: Przerób i zastosowanie smoleju. „Przegląd Papierniczy” 1957; nr 1.



11. Zebrańska W.: Próby destylacji krajowego smoleju. „Przegląd Papierniczy” 1957; nr 12.
12. Zebrańska W.: Badania nad krajowymi mydlami siarczanowymi i olejem talowym. „Przegląd Papierniczy” 1958; nr 12.
13. Zebrańska W.: Badania nad olejem talowym. „Przegląd Papierniczy” 1960; nr 12.
14. Zebrańska W.: Kilka uwag o krystalizacji kalafonii „Przegląd Papierniczy” 1961, nr 11.
15. Zebrańska W.: Badania nad składem kwasów żywicznych polskich olejów talowych. „Przegląd Papierniczy” 1962; nr 7.

*Антони Рудницки*

ПОПЫТКИ МОДИФИКАЦИИ ТАЛЛОВОЙ КАНИФОЛИ  
ПЕНТАЭРИТРИТОМ И МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Краткое содержание

В работе приведены результаты модификации польской талловой канифоли пентаэритритом и малеиновым ангидридом. Определены изменения, которым подвергается талловая канифоль в повышенной температуре в атмосфере лишенной кислорода ( $\text{CO}_2$ ).

Не обнаружено изменений точки размягчения исследуемой канифоли нагреваемой предварительно в пределах температуры 260—300°C. Полученные пентаэритритовые эфиры канифоли имели высшую точку размягчения на 21°C. Время этерификации было довольно продолжительное (16 часов).

Точка размягчения повышалась в прямолинейной зависимости от количества прибавляемого малеинового ангидрида. Реакция с ангидридом в температуре 270°C происходила очень быстро (15 минут).

Хорошие результаты были получены при одновременной модификации обоими модификаторами. Продукт, полученный из 20 весовых частей талловой канифоли, 6 частей пентаэритрита и 3 частей малеинового ангидрида, имел точку размягчения 112°C (повышение на 47°C) и кислотное число 13.

*Antoni Rudnicki*

THE PROOFS OF MODYFICATION OF POLISH TALL-OIL  
COLOPHONY WITH PENTAERYTHRITOL AND MALEIC ANHYDRIDE

Summary

This paper deals the results of the modification of Polish tall-oil colophony with pentaerythritol and maleic anhydride. The properties of changed colophony when heated in carbon dioxide atmosphere are given.

The softening point of investigated colophony don't change when heated in temperatures between 260—300°C. The softening point of esters obtained from colophony and pentaerythritol is higher about 21°C then the same of colophony. Time periode of heathing is rather long (16 hours).

It was found the linear increment of softening point when the amount of added maleic anhydride grows. The reaction with maleic anhydride is rather speedy in 270°C (15 minutes).

Quite good results were obtained when the modification was conducted at the same time with both reagents: pentaerythritol and maleic anhydride. Product of reaction obtained from 20 parts (by weight) of colophony, 6 parts of pentaerythritol and 3 parts of maleic anhydride possesses the following data: softening point 112°C (increment over 47°C) and acid number 13.

Wpłynęło do Komitetu Redakcyjnego 23 IV 1969