

## METODY OZNACZANIA STOPNIA MODYFIKACJI KALAFONII

*Kazimierz Siwek, Ewa Reymann*

Instytut Technologii Drewna w Poznaniu

Kalafonia sosnowa obok wielu cennych zalet wykazuje również pewne ujemne właściwości, wynikające z małej jej stabilności. Mała stabilność kalafonii spowodowana jest zawartością dużej ilości kwasów typu abietynowego, charakteryzujących się posiadaniem dwu podwójnych wiązań w postaci sprzężonej. Kwasy te szczególnie łatwo ulegają procesom utleniania, co wiąże się z pociemnieniem barwy kalafonii, jak też procesom przyłączenia, podstawiania, izomeryzacji, uwodorniania, dysproporcjonowania oraz polimeryzacji. W celu poprawy właściwości kalafonii poddaje się ją procesom modyfikacji, których zadaniem jest wyeliminowanie systemu sprzężonych, podwójnych wiązań. Jednym z powszechnie stosowanych sposobów eliminowania tych wiązań kalafonii jest traktowanie jej bezwodnikiem kwasu maleinowego lub kwasem fumarym. W wyniku tego uzyskuje się kalafonię o podwyższonej temperaturze mięknięcia, podwyższonej liczbie kwasowej oraz ograniczonej skłonności do krystalizacji i utleniania tlenem powietrza.

Największe ilości kalafonii modyfikowanej potrzebne są do produkcji klejów papierniczych, powłok lakierniczych, jako dodatek przy produkcji tworzyw sztucznych i klejów topliwych. W związku ze zwiększającym się stosowaniem kalafonii modyfikowanej istnieje potrzeba doboru możliwie dokładnych i szybkich metod oznaczania stopnia jej modyfikacji, jak też kontroli przebiegu tego procesu.

Celem pracy było wytypowanie, na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury w zakresie stosowanych metod analitycznych i doświadczeń kontrolnych, dokładnych i szybkich metod oznaczanie stopnia modyfikacji kalafonii oraz znalezienie zależności pomiędzy wynikami poszczególnych oznaczeń, charakteryzujących zmiany zachodzące w modyfikowanej kalafonii.

## METODY OZNACZANIA STOPNIA MODYFIKACJI KALAFONII

Istnieje wiele metod analitycznych, które mogą znaleźć zastosowanie do kontroli stopnia modyfikacji kalafonii. Do najbardziej prostych i powszechnie stosowanych należy oznaczanie temperatury mięknienia, liczby kwasowej i liczby zmydlenia produktów modyfikacji kalafonii. Trudność dokonywania analiz kalafonii wynika z nietrwałości jej składników. Kwasy żywiczne obecne w kalafonii są trwałe w warunkach normalnych, jednak w stanie rozdrobnionym lub w roztworze kalafonia łatwo ulega procesowi utleniania. W związku z tym wybór najodpowiedniejszej metody określania zmian, jakim uległy kwasy żywiczne podczas modyfikacji, jest trudny. Nowoczesne metody badań kalafonii polegają na zastosowaniu instrumentalnych metod analitycznych takich, jak chromatografia i spektrofotometria w UV. Stosowane metody muszą być nie tylko dokładne, ale również na tyle szybkie, by zapobiec wtórnym zmianom zachodzącym w wydzielonych kwasach [4].

Analiza spektrofotometryczna w UV pozwala na ilościowe określenie kwasu abietynowego [5, 6, 8], jak też sumy zawartości kwasów abietynowego i neoabietynowego [3]. W procesie modyfikowania kalafonii ilość tych kwasów zmniejsza się. Zmniejszenie ich zawartości stanowi kryterium stopnia modyfikacji. Kwas neoabietynowy daje charakterystyczną krzywą absorpcji przy  $\lambda = 250$  nm, a abietynowy oprócz maksimum absorpcji przy  $\lambda = 241$  nm wykazuje na krzywej absorpcji uskok z punktem przegięcia przy  $\lambda = 248,5$  nm. Inne kwasy wchodzące w skład kalafonii nie dają charakterystycznych widm w UV lub mają bardzo małe współczynniki absorpcji w porównaniu z kwasem abietynowym i neoabietynowym. Praktycznie ich zawartość nie określa się. W związku z tym, że punkt przegięcia krzywej absorpcji kwasu abietynowego — 248,5 nm znajduje się bardzo blisko maksimum absorpcji kwasu neoabietynowego — 250 nm, obecność ostatniego utrudnia określenie kwasu abietynowego. Dlatego często określa się sumę zawartości tych dwóch kwasów [3]. Oblicza się ją według wzoru:

$$C\% = \frac{(E_{241} - a) \frac{0,575}{d} + (E_{250} - b) \frac{0,155}{d}}{n}$$

gdzie:

- $d$  — grubość szkła kuwety,
- $a$  i  $b$  — poprawki na absorpcję kuwet,
- $n$  — molowy współczynnik absorpcji,
- $E_{241}$  i  $E_{250}$  — wartość absorpcji przy  $\lambda = 241$  nm i  $\lambda = 250$  nm.

Maslennikov [7] opracował chemiczne metody kontroli procesu modyfikacji kalafonii oparte na reakcji przyłączenia soli sodowej kwasu 1-amino-2-naftalo-6-sulfonowego z kwasem abietynowym. W wyniku reakcji otrzymuje się barwnik azowy. Badanie optycznych właściwości tego barwnika i warunków jego powstawania wykazało, że jest to barwnik monoazowy z maksimum absorpcji przy  $\lambda = 490 - 510$  nm i molowym współczynnikiem absorpcji 6000. Zmiany barwy tego roztworu podlegają prawu Lamberta-Beera. Inne kwasy żywiczne z połączeniami dienowymi po izomeryzacji przechodzą w kwas abietynowy i oznaczają się tak samo jak kwas abietynowy. Izomeryzację przeprowadza się w ciągu 5 min w temp.  $50 - 60^{\circ}\text{C}$  w obecności kwasu solnego. W ten sposób po reakcji przyłączenia z solą sodową kwasu 1-amino-2-naftalo-6-sulfonowego można oddzielnie oznaczyć sumaryczny skład kwasów żywicznych z połączeniami dwuazoniowymi i kwasem abietynowym. Autor tej metody sugeruje jednak, że proces modyfikacji kalafonii najlepiej kontrolować według zmiany zawartości kwasu abietynowego, nie biorąc pod uwagę izomeryzacji innych kwasów żywicznych.

Zawartość kwasu maleopimarowego powstającego w kalafonii w wyniku jej modyfikacji bezwodnikiem kwasu maleinowego wg Broniatowskiego [1] można oznaczyć drogą chromatografii cienkowarstwowej, gazowej lub metodą chemiczną. Proponowany sposób polega na rozkładzie soli kwasów żywicznych, tłuszczowych i kwasu maleopimarowego kwasem etylenodwuaminocząterooctowym w wodnym roztworze metanolu. Jony metali są zespolone w kompleksy, a następnie wydzielane z uwolnionych kwasów organicznych drogą ekstrakcji. Po metylowaniu mieszanina uwolnionych kwasów jest rozdzielana drogą chromatografii cienkowarstwowej. Poszczególne komponenty są eluowane i określane grawimetrycznie. W wyniku metylowania modyfikowanej kalafonii zawarty w niej kwas maleopimarowy przechodzi głównie w ester dwumetylowy. Kwasy tłuszczowe zostają całkowicie zmetylowane a kwasy żywiczne pozostają jako wolne kwasy. Na warstwie absorbenta — silica żelu przy użyciu mieszaniny n-heksanu i dwumetyloeteru jako fazy ruchomej, ruchliwość poszczególnych grup składników różni się wyraźnie. Dzięki temu poszczególne składniki mieszaniny mogą być frakcjonowane, a następnie usunięte z płytek dla ich identyfikacji i ilościowego określenia.

Podany przez Broniatowskiego sposób oznaczania zawartości kwasu maleopimarowego drogą chemiczną wydaje się bardzo interesujący i mogący znaleźć zastosowanie praktyczne. Przy stosowaniu metody chemicznej, mieszanina kwasów tłuszczowych, żywicznych i maleopimarowego dzielna jest na dwie części za pomocą eteru naftowego. Eter naftowy rozpuszcza nie utlenione kwasy tłuszczowe i żywiczne, pozostawiając kwas maleopimarowy oraz utlenione kwasy żywiczne i tłuszczowe. Pozostałość rozpuszcza się w metanolu i estryfikuje bezwodnym metanolem

w obecności trójfluorku boru. Zawartość kwasu maleopimarowego określa się na podstawie wyników dwu miareczkowań metanolowym roztworem wodorotlenku potasu przed i po ekstrakcji.

Dobelis [2] w celu ilościowego określenia kwasu maleopimarowego zastosował chromatograf wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny i kolumnę wypełnioną silikonem E-301 na chromosorbie G. Gazem nośnym był azot. Temperaturę kolumny nastawiano na 180°C. Kalafonię przeznaczoną do modyfikacji bezwodnikiem kwasu maleinowego poddawano analizie chromatograficznej, a następnie modyfikowano. Podczas modyfikacji regulowano czas wzajemnego oddziaływania (do momentu uzyskania maksymalnej wydajności kwasu maleopimarowego) oraz temp. od 80 - 150°C. Pewną ilość adduktów do badań wytwarzano bez katalizatorów, a pewną ilość przy stosowaniu kwaśnych katalizatorów takich jak: chlorek glinu, chlorek cynku, kwas solny i siarkowy. Na podstawie przeprowadzonej analizy chromatograficznej Dobelis [2] twierdzi, że przy tworzeniu kwasu maleopimarowego w reakcji kalafonii z bezwodnikiem maleinowym w temp. 140 - 150°C bez stosowania katalizatora część kwasu neoabietynowego nie bierze udziału w reakcji. Stosowanie katalizatora daje możliwość udziału w reakcji całej ilości kwasu neoabietynowego, co podwyższa wydajność reakcji. Kwasy lewopimarowy i palustrynowy biorą udział w reakcji całkowicie, zarówno w wypadku stosowania katalizatora, jak i bez niego, a część kwasu abietynowego w obu wypadkach nie bierze udziału w reakcji tworzenia adduktu. W temperaturze niższej niż 100°C nawet zastosowanie katalizatora nie daje możliwości wykorzystania całej ilości kwasu neoabietynowego w reakcji tworzenia adduktu. Przy stosowaniu katalizatorów w temp. 100°C udaje się w krótkim czasie (30 min) ustalić warunki reakcji bezwodnika kwasu maleinowego z kwasem palustrynowym, który bez stosowania katalizatora nie reaguje całkowicie. Kwasy dehydroabietynowy i dekstrapimarowy nie biorą udziału w reakcji tworzenia adduktu. W reakcję z bezwodnikiem kwasu maleinowego wstępuje tylko pewna ilość kwasu izodekstrapimarowego.

#### METODYKA BADAŃ

Surowiec do badań stanowiła kalafonia balsamiczna 5A, a środek do modyfikacji — bezwodnik kwasu maleinowego.

Modyfikację kalafonii prowadzono w czteroszylnej kolbie okrągłodennej o pojemności 1000 ml, wyposażonej w chłodnicę zwrotną z bocznym odprowadzeniem dla części lotnych kalafonii skondensowanych w chłodnicy, termometr i rurkę dla doprowadzania azotu. Kolbę umieszczano w obudowie grzejnej, ogrzewanej elektrycznie z możliwością regulacji temperatury. Do kolby wsypywano odpowiednią ilość kalafonii, przepuszczano przez nią pewną ilość azotu w celu usunięcia powietrza i włącza-



no ogrzewanie. Po stopieniu kalafonii dodawano odpowiednią ilość bezwodnika maleinowego i włączano mieszadło. Modyfikację prowadzono w temp. 200°C w atmosferze azotu. Próbkę modyfikowanej kalafonii pobierano po 0,5, 1 i 3 godz. Jako zmienne parametry modyfikacji kalafonii stosowano:

- ilość reagenta: 2, 6 i 10%,
- czas procesu: 0,5, 1 i 3 godz.

Dla oceny wyników przebiegu procesu modyfikacji w pobranych próbkach zmodyfikowanej kalafonii oznaczano:

- temperaturę mięknięcia,
- liczbę kwasową,
- zawartość kwasu maleopimarowego,
- widma absorpcji kwasów abietynowego i neoabietynowego w UV.

Temperaturę mięknięcia i liczbę kwasową oznaczano wg normy na kalafonię sosnową (PN-72/C-97501). Zawartość kwasu maleopimarowego oznaczano metodą chemiczną wg Broniatowskiego drogą estryfikacji [1], a widma absorpcji kwasów abietynowego i neoabietynowego spektrofotometrycznie w obszarze UV [3].

#### OZNACZANIE KWASU MALEOPIMAROWEGO

3 g kalafonii wytrząsano z 50 ml eteru naftowego. nierozpuszczoną w eterze naftowym pozostałość, zawierającą kwas maleopimarowy oraz utlenione kwasy żywiczne, rozpuszczano w metanolu. Roztwór przenoszono do kolbki miarowej 100 ml, uzupełniając do kreski metanolem. Następnie pobierano z kolbki 20 ml roztworu i suszono w suszarce w temp. 105°C. W ten sposób określano ogólną ilość substancji nierozpuszczalnych w eterze naftowym. Następnie pobierano z kolbki 2-krotnie po 20 ml roztworu. Jedną porcję przeznaczano do określania ogólnej kwasowości przez miareczkowanie 0,1 M metanolem roztworem wodorotlenku potasu do  $\text{pH} = 10,5$ . Z drugiej porcji roztworu odparowywano rozpuszczalnik i rozpuszczano pozostałość w 20 ml metanolu. Metanol ten odparowywano ponownie i dodawano 10 ml bezwodnego metanolu zawierającego 51% trójfluorku boru. Roztwór poddawano wrzeniu pod chłodnicą zwrotną w ciągu 10 min. Po zakończonym procesie estryfikacji roztwór ochładzano i rozpuszczano w 30 ml eteru etylowego. Następnie przenoszono go do rozdzielacza i przemywano 3-krotnie wodą destylowaną do reakcji obojętnej. Do roztworu eterowego w rozdzielaczu dodawano 20 ml metanolu i miareczkowano pozostały kwas metanolem roztworem wodorotlenku potasu. Z różnicy wyników 2 miareczkowań — przed i po estryfikacji — obliczano ilość kwasu maleopimarowego przyjmując, wg obliczeń autora tej metody [1], że 1 ml 0,5N KOH odpowiada 0,04 g kwasu maleopimarowego.

## BADANIA SPEKTROFOTOMETRYCZNE

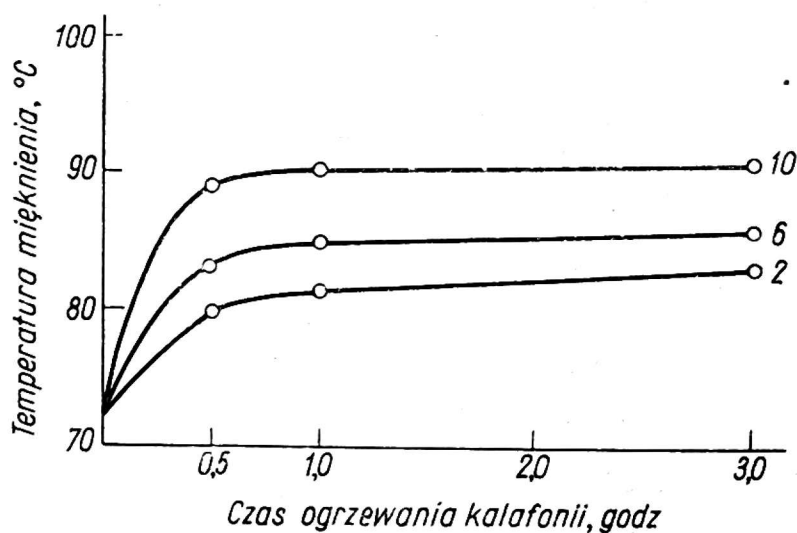
Do badań spektrofotometrycznych przeznaczono próbki kalafonii balsamicznej 5A, kalafonii modyfikowanej bezwodnikiem kwasu maleinowego w ilości 6% w czasie 0,5, 1 i 3 godz oraz w ilości 2, 6 i 10% w czasie 1 godz. Próbki kalafonii w ilości 0,0500 g rozpuszczano w 50 ml absolutnie czystego alkoholu etylowego, a następnie rozcieńczano do stężenia 0,03%. Przeznaczony do oznaczeń roztwór umieszczano w kuwecie o grubości 1 cm. Jako odnośnik stosowano absolutnie czysty alkohol etylowy. Oznaczenia spektrofotometryczne wykonano w nadfiolecie w zakresie od 220 - 300 nm na spektrofotometrze samorejestrującym Specord UV-Vis.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

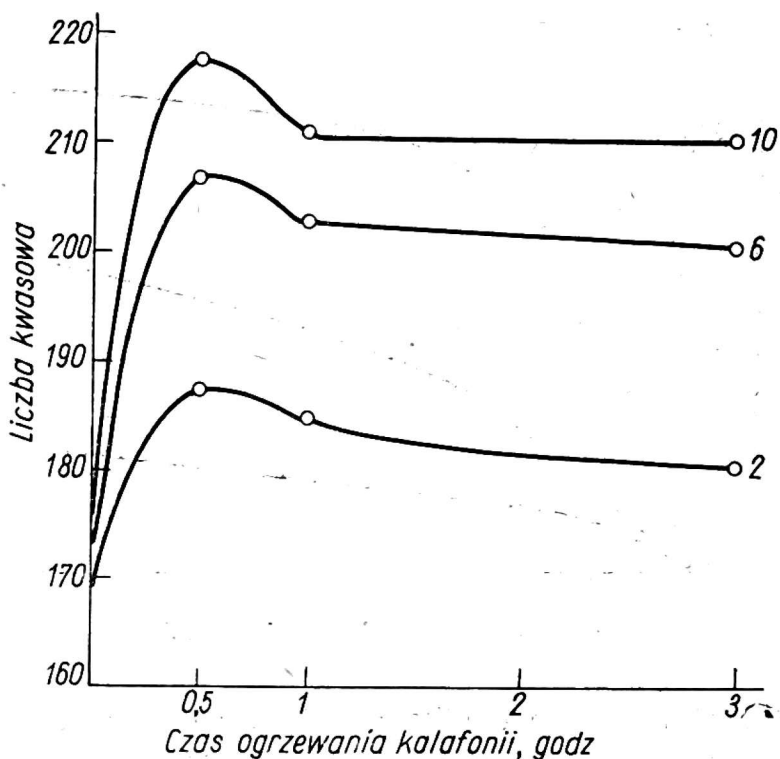
Przebieg procesu modyfikacji kalafonii w zależności od ilości stosowanego bezwodnika kwasu maleinowego oraz czasu procesu modyfikacji kontrolowano zgodnie z założoną metodyką badań. Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono graficznie na rysunkach 1—5.

Z rysunku 1 wynika, że zwiększanie ilości użytego bezwodnika kwasu maleinowego w zakresie 2 - 10%, jak też czasu modyfikacji do 3 godz, powoduje wyraźny wzrost temperatury mięknięcia kalafonii, przy czym wzrost ten najintensywniej zachodzi w początkowym okresie procesu — do 1 godz. Dłuższy czas ogrzewania powoduje już tylko nieznaczny wzrost temperatury mięknięcia kalafonii.

Liczba kwasowa modyfikowanej kalafonii (rys. 2) ulega bardzo silnemu wzrostowi w miarę zwiększania ilości dodawanego bezwodnika kwasu maleinowego. Analizując natomiast czas modyfikacji kalafonii wynika, że najwyższy wzrost liczby kwasowej następuje już po 0,5-godzinnym jej ogrzewaniu (do około 215 przy 10% bezwodnika kwasu maleinowego), po



Rys. 1. Wpływ ilości użytego bezwodnika maleinowego i czasu ogrzewania kalafonii balsamicznej 5A na jej temperaturę mięknięcia: (2, 6, 10 — ilość użytego bezwodnika maleinowego w %)

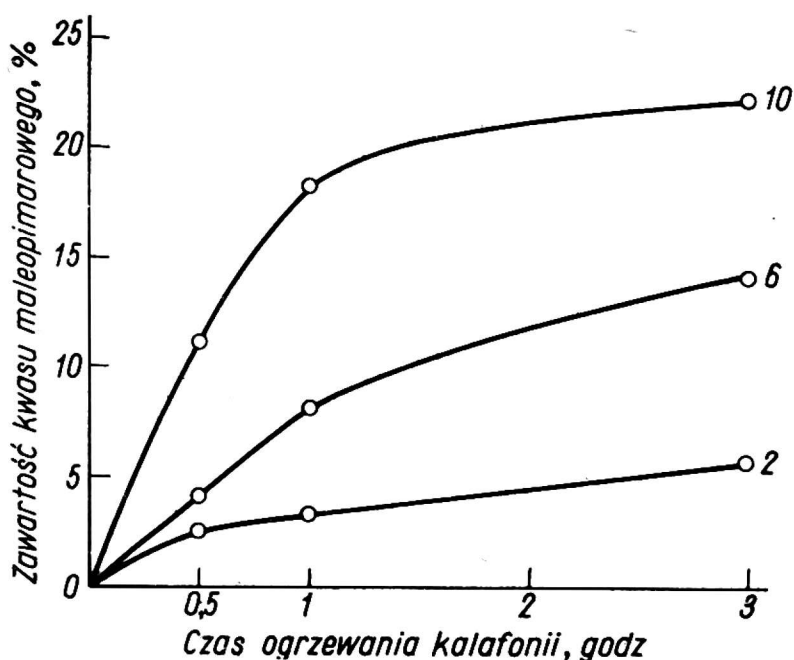


Rys. 2. Wpływ ilości użytego bezwodnika maleinowego i czasu ogrzewania kalafonii balsamicznej 5A na jej liczbę kwasową (2, 6, 10 — ilość użytego bezwodnika maleinowego w %) )

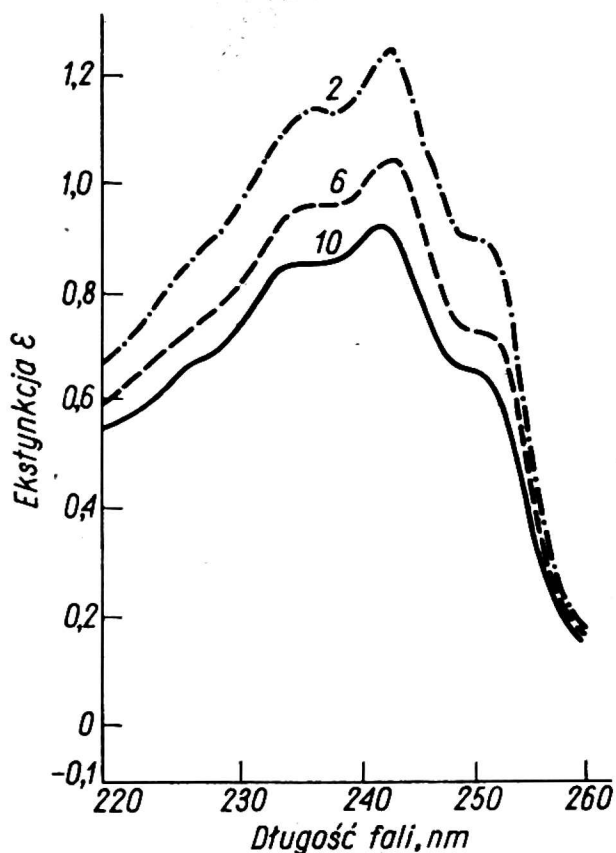
czym liczba kwasowa wyraźnie zmniejsza się, zwłaszcza po 1 godz ogrzewania.

W wyniku modyfikacji kalafonii zawartość w niej kwasu maleopimarrowego (rys. 3) wzrasta dość proporcjonalnie w miarę zwiększania ilości dodawanego bezwodnika kwasu maleinowego, jak też czasu ogrzewania kalafonii (przy 10% bezwodnika kwasu maleinowego do 22% po 3 godz ogrzewania). Najintensywniejszy wzrost zawartości kwasu maleopimarrowego nastąpił w okresie 1 godz procesu modyfikacji, zwłaszcza przy większej ilości dodanego bezwodnika kwasu maleinowego, tj. 10%.

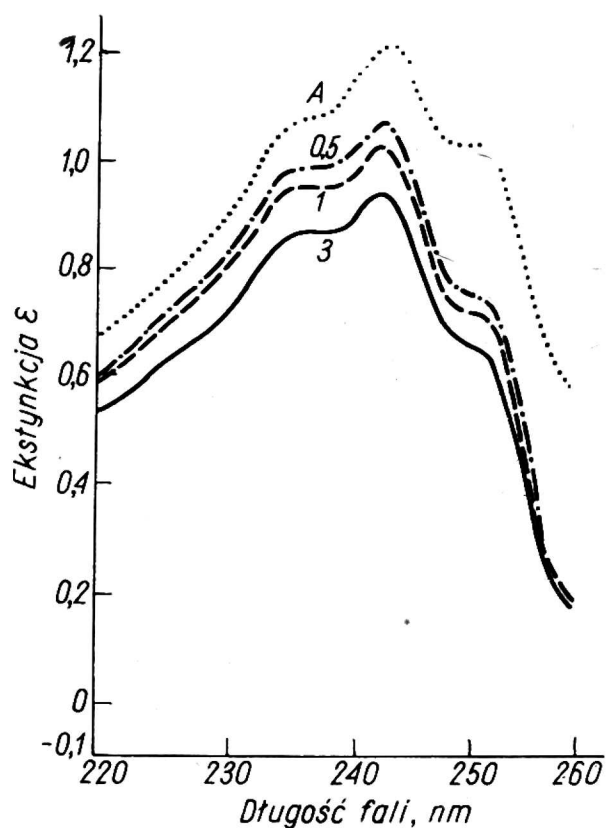
Uzyskane widma absorpcji w nadfiolecie badanych próbek modyfikowanej kalafonii (rys. 4 i 5) charakteryzują się wyraźnie różniącymi się krzywymi. Wraz ze zwiększeniem ilości użytego bezwodnika (rys. 4), jak też przedłużania czasu modyfikacji (rys 5.), krzywe widm wykazują obniżenie swych maksimum przy długości fali 241 nm i 248,5 - 250 nm, co wskazuje na zmniejszanie zawartości sumy kwasów abietynowego i neoabietynowego w procesie modyfikacji kalafonii. Stosunkowo małą różnicę absorpcji przy długości fali 241 nm i 248,5 nm dla widma kalafonii balsamicznej (rys. 5) stosowanej do modyfikacji należy tłumaczyć tym, że kalafonia balsamiczna zawiera około 10% kwasu neoabietynowego, którego maksimum absorpcji występuje właśnie przy długości fali 250 nm, co powoduje zwiększenie absorpcji kalafonii w tym obszarze widma. W wyniku ogrzewania kalafonii część kwasu neoabietynowego



Rys. 3. Wpływ ilości użytego bezwodnika maleinowego i czasu ogrzewania kalafonii balsamicznej 5A na zawartość w niej kwasu maleopimarowego (2, 6, 10 — ilość użytego bezwodnika maleinowego w %) )



Rys. 4. Widma absorpcji w nadfiolecie kalafonii balsamicznej 5A modyfikowanej bezwodnikiem maleinowym w czasie 1 godz. (2, 6, 10 — ilość użytego bezwodnika maleinowego w %) )



Rys. 5. Widma absorpcji w nadfiolecie kalafonii balsamicznej 5A modyfikowanej bezwodnikiem maleinowym w ilości 6% (A widmo kalafonii balsamicznej 5A; 0,5, 1, 3 — czas ogrzewania kalafonii w godz)



ulega izomeryzacji w kwas abietynowy, a część tworzy addukt z bezwodnikiem maleinowym, dlatego widma absorpcji kalafonii modyfikowanych są bardziej podobne do widma kwasu abietynowego.

Rozpatrując wyniki uzyskane ze wszystkich uwzględnionych rodzajów oznaczeń, tj. temperatury mięknięcia, liczby kwasowej, zawartości kwasu maleopimarowego oraz zawartości kwasu abietynowego i neoabietynowego na podstawie analizy ich widm absorpcji w UV, można sądzić, że w zasadzie wszystkie one wiążą się ze sobą i istnieje między nimi ścisła współzależność. Największa współzależność występuje w oznaczaniu zawartości kwasu maleopimarowego w modyfikowanej kalafonii oraz zawartości kwasów abietynowego i neoabietynowego. Równolegle ze zwiększaniem się zawartości kwasu maleopimarowego następuje zmniejszanie się zawartości kwasu abietynowego i neoabietynowego, co jest zrozumiałe z uwagi na tworzenie się z tych ostatnich (jak też z kwasu lewopimarowego i palustrynowego) kwasu maleopimarowego.

W procesie modyfikacji kalafonii, w zależności od ilości stosowanego bezwodnika kwasu maleinowego i czasu procesu, następuje wzrost temperatury mięknięcia kalafonii w zbliżony sposób jak zawartość kwasu maleopimarowego; jednak temperatura mięknięcia kalafonii zwiększa się intensywniej w początkowym okresie modyfikacji w porównaniu z zawartością kwasu maleopimarowego.

W wykonywanych oznaczeniach pewne odstępstwo od występujących zależności wykazuje liczba kwasowa kalafonii, która po gwałtownym wzroście w początkowym okresie modyfikacji (0,5 godz) ulega następnie obniżaniu, pomimo że zawartość kwasu maleopimarowego przy dłuższym ogrzewaniu kalafonii dalej wzrasta i należałoby się spodziewać w związku z tym nie spadku, lecz dalszego zwiększania liczby kwasowej. Zjawisko to można tłumaczyć dekarboksylacją kwasów żywicznych, zachodzącą w procesie dłuższego ogrzewania kalafonii.

Z powyższych względów liczba kwasowa nie może być brana pod uwagę jako jedyne kryterium oceny stopnia modyfikacji kalafonii. Za najlepsze kryterium oceny (w wypadku modyfikacji kalafonii bezwodnikiem kwasu maleinowego lub kwasem fumarowym) należy uznać oznaczanie zawartości kwasu maleopimarowego w modyfikowanej kalafonii, a liczbę kwasową, temperaturę mięknięcia i oznaczanie spektrofotometryczne w UV traktować jako pomocnicze, pozwalające na jednoczesną charakterystykę użytkowych właściwości modyfikowanej kalafonii.

Dla jakościowo-ilościowego określania wszystkich kwasów żywicznych i kwasu maleopimarowego w modyfikowanej kalafonii niewątpliwie najdokładniejszą i najszybszą wydaje się być metoda chromatografii gazowej, którą przykładowo przedstawiono w opisie metod analitycznych [2]. Metoda ta będzie uwzględniona w dalszych badaniach autorów niniejszego opracowania.

## WNIOSKI

1. Przebieg procesu modyfikacji kalafonii bezwodnikiem kwasu maleinowego, jak też uzyskany stopień jej modyfikacji, można określić najdokładniej przez oznaczenie zawartości kwasu maleopimarowego w modyfikowanej kalafonii, do czego można stosować metodę chemiczną opracowaną przez Broniatowskiego [1].

2. Uzupełniającymi metodami określania stopnia modyfikacji, pozwalającymi jednocześnie na dokonanie charakterystyki jakościowej modyfikowanej kalafonii, jest oznaczanie liczby kwasowej, temperatury mięknienia oraz badanie widma absorpcji kalafonii w nadfiolecie.

3. Wymienione w punkcie 1 i 2 oznaczenia wiążą się ze sobą i istnieją między nimi ścisła współzależność, dzięki czemu na podstawie wyników jednego oznaczenia można sądzić w pewnym stopniu o wynikach innych oznaczeń. Pewne odstępstwo od występujących zależności wykazuje liczba kwasowa kalafonii, nie może być więc brana pod uwagę jako jedyne kryterium oceny stopnia modyfikacji kalafonii.

## LITERATURA

1. Broniatowski A.: Svensk Papperstidn. 72 nr 15, 456, 1969.
2. Dobelis J.: Chim. Drev. Ryga, 13, 119, 1973.
3. Fichtengolc V. S.: Zav. Lab., 27, 400, 1961.
4. Foks J., Rozmej Z.: Pr. Inst. Technol. Drew. (Poznań) 4/44, 135, 1967.
5. Harva O.: Papper och Trä, 34 nr 2, 31, 1952.
6. Kajanne P., Honkanen E.: Papper och Trä, 39 nr 8, 377, 1957.
7. Maslennikov A. S.: Gidroliz lesochim. Prom., nr 1, 14, 1969.
8. Siwek K.: Pr. Inst. Technol. Drew. (Poznań) 4/52, 19, 1969.

*K. Siwek, E. Рейманн*

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ МОДИФИКАЦИИ КАНИФОЛИ

## Резюме

Изложены методы определения степени модификации канифоли с помощью спектрофотожетрического анализа в ультрафиолетовой области, а также газовой хроматографии. Приведены результаты наблюдений за ходом процесса модификации канифоли с применением определенных аналитических методов. В исследованиях использовали подсочную канифоль 5А, а в качестве модифицирующего средства — ангидрид малеиновой кислоты. Канифоль модифицировали в лабораторных условиях при температуре 200°C в присутствии азота. Применяли переменные режимы модификации: количество реагента — 2, 6 и 10%, продолжительность процесса — 0,5, 1 и 3 часа.

Степень модификации канифоли определяли на основе точки размягчения, кислотного числа, содержания малеопимаровой кислоты, а также абсорбционной спектрофотометрии в ультрафиолетовой области. Была обнаружена тесная взаи-

мосвязь результатов этих определений. Установлено, что на основе одного обозначения можно судить о других.

Наиболее точно можно определить степень модификации канифоли на основе содержания малеопимаровой кислоты. Остальные определения являются дополнением, позволяющим одновременно дать качественную характеристику модификаций канифоли.

*K. Siwek, E. Reymann*

## METHODS OF THE DETERMINATION OF ROSIN MODIFICATION DEGREE

### Summary

Methods of the determination of rosin modification degree are discussed in the paper with regard to UV spectrophotometry analysis and gas chromatography, and results of investigation on the course of rosin modification process are presented in dependence on selected analytic methods used. Gum rosin 5A was investigated and maleic acid anhydride used as modifying agent. The modification of rosin was carried out under laboratory conditions in nitrogen atmosphere at 200°C temperature with the application of following variable parameters: the amount of reagent — 2, 6 and 10%; duration of the process — 0,5, 1 and 3 hours.

Degree of rosin modification was defined by the determination of softening point, acid number, maleopimaric acid content and analysis of UV absorption spectrum of investigated rosin samples. It was found that there exists a close interdependence between the above indices, so that on the basis of one of them one can, to a certain degree, to foresee results of other determinations.

The degree of rosin modification is most precisely defined by the determination of maleopimaric acid content. All other determinations are of rather complementary character and are needed for qualitative characterization of rosin modification.