

Mgr inż. STANISŁAW PROSINSKI. Mgr inż. ANTONI PRZYBYŁAK

## Badania nad fizyko-chemicznymi zmianami zachodzącymi podczas przechowywania terpentyny i kalafonii

### WSTĘP

Przechowywanie terpentyny i kalafonii jest poważnym i ciągle aktualnym zagadnieniem dla przemysłu przerobu żywicy. Zachodzące podczas przechowywania zmiany mogą doprowadzić do poważnego pogorszenia własności terpentyny i kalafonii, a tym samym do obniżenia wartości użytkowej tych produktów. Wielkość zmian zależy od całego szeregu czynników, z których najważniejsze są czas i warunki przechowywania. Badania, których wyniki przedstawia niniejsza praca, miały charakter wprowadzający. Celem ich było określenie zmian zachodzących w czasie przechowywania terpentyny i kalafonii w warunkach laboratoryjnych, aby w dalszym etapie, po ustaleniu metodyki pracy, przystąpić do badań nad zmianami tych produktów przy ich przechowywaniu w warunkach fabrycznych z uwzględnieniem większej ilości czynników wywołujących zmiany.

Literatura zarówno krajowa jak i zagraniczna na ten temat jest bardzo skąpa. Na uwagę zasługuje praca W. D o m i n i k a i M. H a u s a (1). Omawia ona wyniki analiz żywicy bezpośrednio pozyskanej oraz przechowywanej. Autorzy pracy stwierdzają, że jakość żywicy pogarsza się w miarę trwania czasu jej przechowywania. Te same spostrzeżenia odnoszą się również do terpentyny i kalafonii, otrzymywanych z przechowywanej żywicy. Tak na przykład kalafonia pochodząca z żywicy przechowywanej dłuższy czas (2 lata) posiadała kolor brunatny w stosunku do jasnozielonego koloru kalafonii z żywicy świeżej. Zaobserwowano, że wyodrębnione bezbarwne kwasy żywiczne w stanie niestopionym, przechowywane w szczelnie zamkniętym naczyniu, przyjmowały po upływie siedmiu dni barwę żółtą. Stwierdzono również zmniejszenie się liczby kwasowej, co autorzy tłumaczą powstawaniem obojętnych rezenów.

Nie ulega kwestii, że zmiany zachodzące zarówno w terpentynie jak i kalafonii są następstwem procesów fizyko-chemicznych, których szybkość jest uzależniona przede wszystkim od czasu i warunków przechowywania. Zmiany te, oprócz cech zewnętrznych jak zmiana barwy, oczywiście pociągają za sobą również różnice w jakości i ilości składników tych produktów.

Terpentyna jest mieszaniną terpenów, z których najczęściej występują:  $\alpha$  — i  $\beta$  — pineny,  $\Delta^3$  — i  $\Delta^4$  — kareny, sylwestren, limonen, felandren,  $\alpha$  —,  $\beta$  — i  $\gamma$  — terpineny, terpeneolen, fencheny, seskwiterpeny i alkohole

terpenowe. Składniki te w zależności od budowy chemicznej łatwiej lub trudniej ulegają zmianom strukturalnym, które z kolei decydują o własnościach terpentyny.

Najwięcej danych odnośnie fizyko-chemicznych zmian poszczególnych składników terpentyny i kalafonii podaje literatura radziecka. W. S. Wasieczkin (7) uważa, że ciemnienie i częściowa polimeryzacja składników terpentyny zachodzi wskutek przyłączenia do  $\alpha$ -pinenu tlenu z powietrza, w obecności pary wodnej i światła, przy czym, w wyniku polimeryzacji, powstają produkty oleiste. Ponadto  $\alpha$ -pinen pod wpływem tlenu z powietrza może tworzyć nadtlarki, które oddając cząsteczkę tlenu innym składnikom terpentyny przyczyniają się do ich przemian. Również, według tego autora,  $\Delta^3$ -karen ma skłonność do utleniania się tlenem z powietrza. Inne znowu składniki terpentyny ulegają podczas przechowywania izomeryzacji np.  $\beta$ -felandren przechodzi w dwufelandren. Na zmianę zabarwienia terpentyny, według W. S. Wasieczkina, wpływa również polimeryzacja kadinenu. Proces ten zachodzi pod wpływem utleniającego działania tlenu z powietrza, a produktem jego są kwasy żywiczne.

Skład chemiczny kalafonii jest zależny w pewnym stopniu od sposobu pozyskiwania (3). Zarówno kalafonia balsamiczna jak i ekstrakcyjna zawierają około 90% kwasów żywicznych oraz około 10% rezenów i substancji niezmydlających się. Podstawą do różnicowania kalafonii na poszczególne gatunki jest jej zabarwienie. Zależy ono od zawartości takich składników jak:

produkty rozkładu termicznego, produkty samoutlenienia kwasów żywicznych (kwasy kalofenowe), substancje garbnikowe (ciemniejące wskutek utleniania na powietrzu), substancje niezmydlające się, rezeny, węglowodany.

Ponadto ciemne gatunki kalafonii zawierają duże ilości kwasu abietynowego (4), natomiast w rozjaśnionej kalafonii składnik ten nie występuje.

Kalafonia otrzymana z żywicy sosnowej jest stałym roztworem różnych kwasów żywicznych o ogólnym wzorze  $C_{20}H_{30}O_2$ . Większość tych związków jest nietrwała i ma skłonność do izomeryzacji. Jak wykazały badania, kalafonia zawiera nieliczne tzw. pierwotne kwasy żywiczne, z których najlepiej poznane są kwas pimarowy prawo- i lewo-skrętny (5). Na skutek długotrwałego ogrzewania pierwotnych kwasów żywicznych w procesie destylacji, ulegają one izomeryzacji dając jako produkty tzw. wtórne kwasy żywiczne. Należą do nich kwas abietynowy, piroabietynowy, dehydroabietynowy i inne. Oprócz wymienionych składników kalafonia zawiera również oksykwasu tj. utlenione pierwotne kwasy żywiczne oraz węglowodory o wzorze ogólnym  $C_{20}H_{32}$  i nieznanego dotychczas budowie. W kalafonii stwierdzono również obecność rezenów, którym niektórzy uczeni przypisują własności katalityczne w procesie jej utleniania na powietrzu. Są to bliżej nieznanne połączenia heterocykliczne, przypuszczalnie pochodne terpenów. W skład kalafonii wchodzi ponadto żywice. Są one solami metali z kwasami żywicznymi.

Jak już wyżej wspomniano wiele kwasów żywicznych jest nietrwałych i stosunkowo łatwo ulegających izomeryzacji. Do tego rodzaju związków należy kwas 1-pimarowy. Wielu uczonych przypuszcza, że jego powstawanie jest pierwszym stadium tworzenia się kwasu abietynowego, który powoduje ciemnienie kalafonii. Według W. M. Nikitina (4) na zabarwienie kalafonii wpływa również obecność kwasu  $\alpha$ -sabinowego. Utlenia się on łatwo tlenem z powietrza zabarwiając się przy tym na kolor żółty. Temu samemu proce-

sowi, jak podaje W. M. Nikitin (4), podlega kwas abietynowy zmieniając równocześnie zabarwienie z żółtego na brunatne. Ogólnie przypuszcza się, że ciemnienie kalafonii jest wynikiem przechodzenia pierwotnych kwasów żywicznych w kwas abietynowy.

## CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

### A. Metodyka pracy

W celu oznaczenia zmian chemicznych i fizycznych zachodzących w przechowywanej terpentynie i kalafonii posługiwano się surowcem dostarczonym przez Destylarnię Żywicy Przemysłu Leśnego w Garbatce. Badania przeprowadzano na terpentynie drugiego gatunku i kalafonii *F* ze względu na możliwość łatwiejszego uchwycenia zmian w tych produktach.

Analizy terpentyny i kalafonii wykonywano w odstępach półmiesięcznych, przez okres 7 miesięcy. Jedynie zabarwienie terpentyny i kalafonii oznaczano raz na miesiąc.

#### 1. Badania terpentyny

Z terpentyny dostarczonej w metalowych beczkach pobrano próby i umieszczono je w butelkach bezbarwnych, szczelnie zamykanych. Ponadto kilka prób terpentyny przechowywano w naczyniach ciemnych. Zgodnie z przyjętą metodyką do analizy pobierano w odstępach półmiesięcznych próbki terpentyny przechowywanej w butelkach bezbarwnych. W celu porównania wyników przeprowadzano w odstępach dwumiesięcznych analizy terpentyny również z butelek ciemnych. Badaną terpentynę przechowywano w temperaturze pokojowej w świetle dziennym.

W celu oznaczenia zmian fizyko-chemicznych wykonano następujące oznaczenia:

1) ciężaru właściwego w temperaturze 20° C, 2) współczynnika załamania światła w temperaturze 20° C, 3) początkowej temperatury wrzenia, 4) zawartości składników terpentyny destylujących poniżej 170° i poniżej 180° C, 5) zabarwienia, 6) liczby bromowej, 7) liczby kwasowej.

Z wyjątkiem oznaczenia zabarwienia, pozostałe oznaczenia przeprowadzono metodami podanymi w Polskich Normach dla terpentyny (6).

Zabarwienie terpentyny oznaczano przy pomocy fotokolorymetru Visomat K. W. T. Jako wzorzec stosowano wodny roztwór dwuchromianu potasu. Przez dobieranie odpowiednich stężeń wykreślono krzywą ekstynkcji, z której określano zabarwienie terpentyny (ryc. 1). Za punkt wyjściowy na skali fotokolorymetru przyjęto 10, przy czym do jego wyznaczenia (przy użyciu wody destylowanej) używano dwóch filtrów niebieskich.

#### 2. Badania kalafonii

Część kalafonii dostarczonej w drewnianych skrzyniach umieszczono w szczelnie zamkniętych słojach w świetle dziennym, drugą zaś część pozostawiono w skrzynkach. Obydwa rodzaje prób przechowywano w temperaturze pokojowej. Analizy próbek kalafonii przechowywanej w słojach wykonywano regularnie co pół miesiąca. W celu porównania wyników przepro-

wadzano w odstępach dwumiesięcznych również analizy kalafonii pozostawionej w skrzynkach. Dla oceny zmian fizyko-chemicznych przechowywanej kalafonii oznaczano:

1) zawartość popiołu, 2) zawartość wytrąceń obcych, 3) temperaturę mięknięcia, 4) zabarwienie, 5) liczbę kwasową, 6) liczbę zmydlenia, 7) zawartość ciał niezmydlających się (ryc. 1).

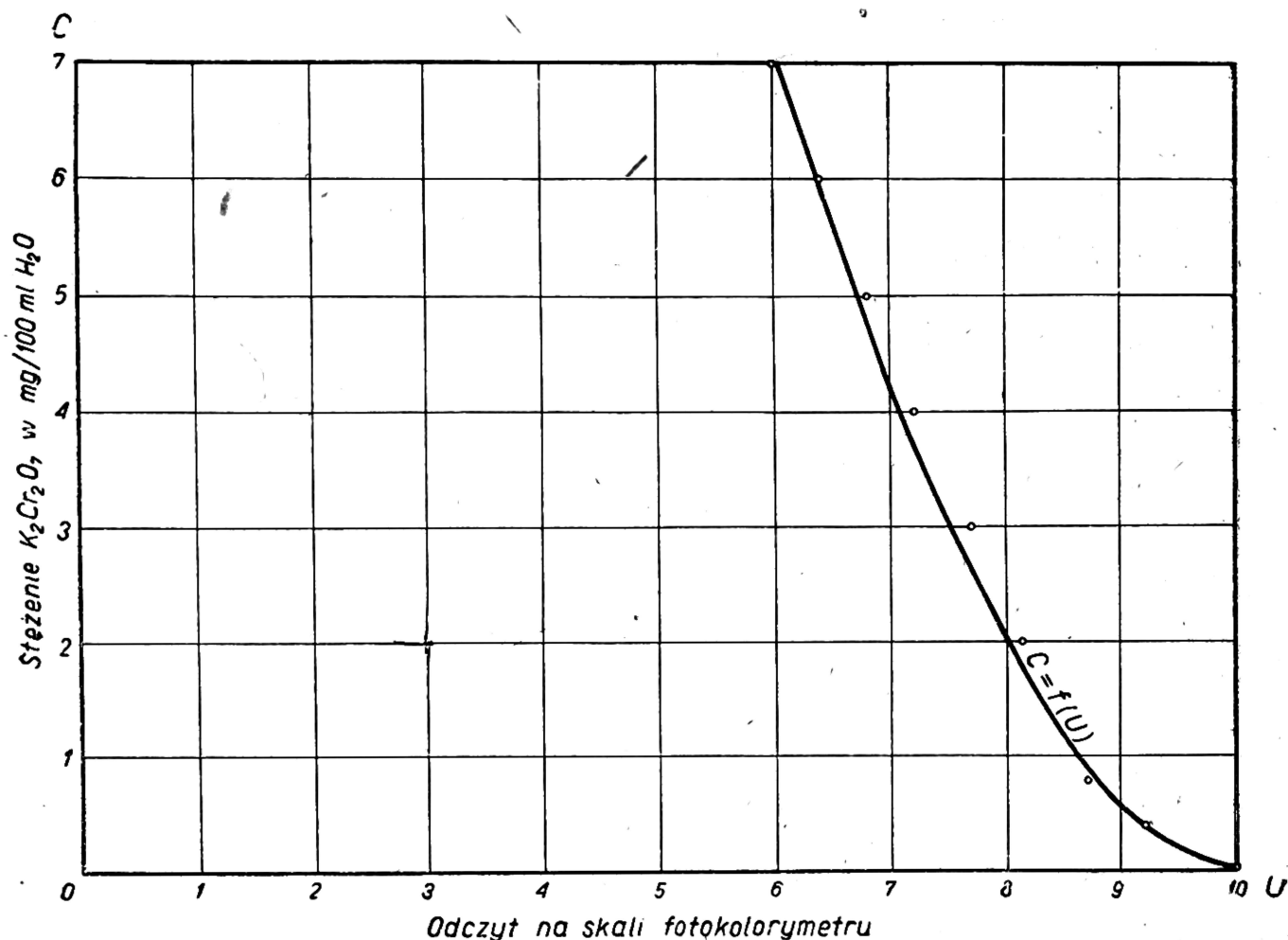
Z wyjątkiem oznaczenia zabarwienia i liczby zmydlenia, pozostałe oznaczenia przeprowadzano zgodnie z Polskimi Normami (2).

Zabarwienie kalafonii oznaczano podobnie jak terpentyny. Do oznaczania zabarwienia stosowano alkoholowe (alkohol etylowy) roztwory kalafonii o następujących stężeniach:

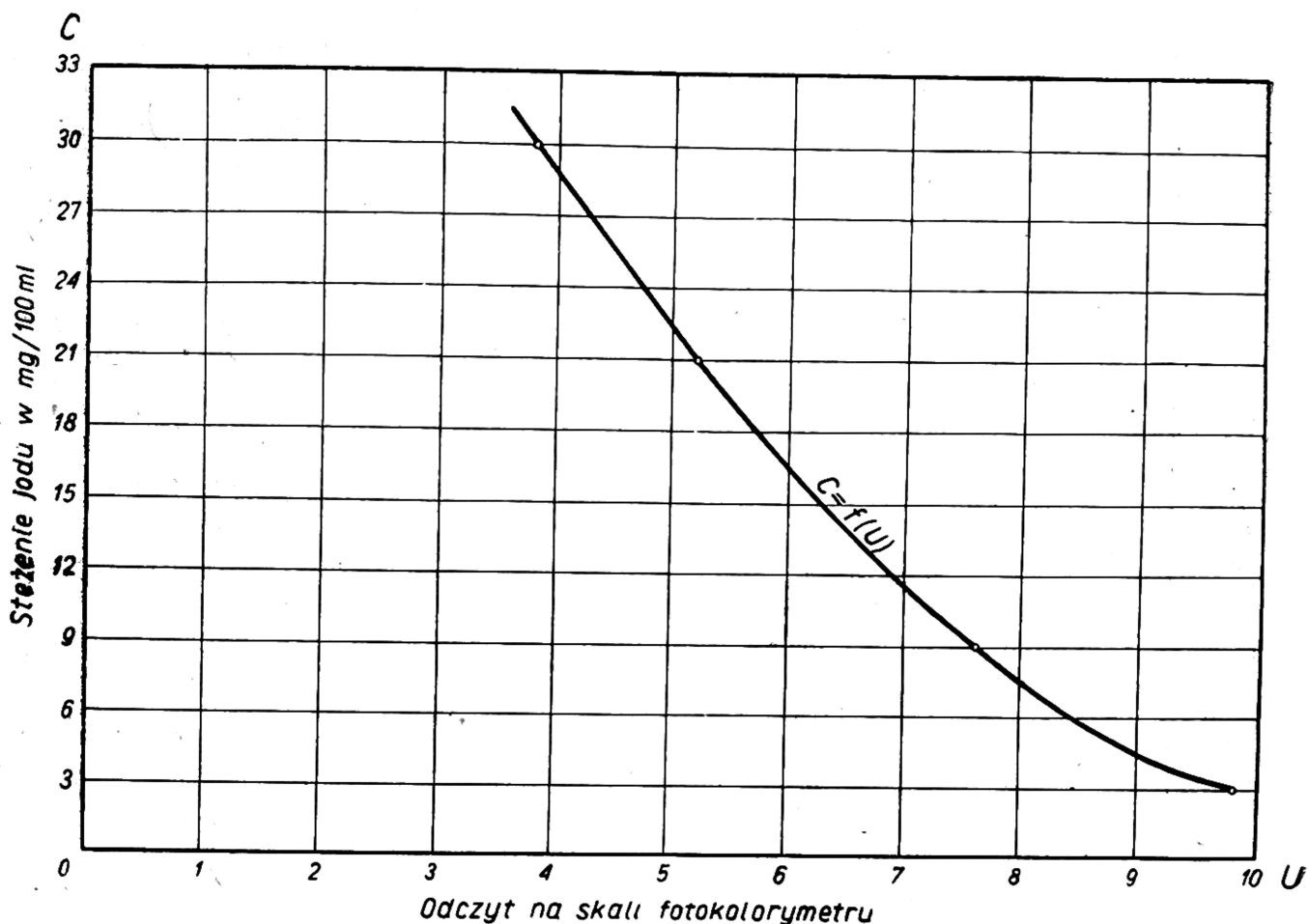
a) 2,9932 g kalafonii w 100 ml roztworu, b) 5,0550 g kalafonii w 100 ml roztworu.

Jako roztworu wzorcowego używano wodnego roztworu jodu z jodkiem potasu (0,2984 g jodu i 15 g jodku potasu w 100 ml roztworu wodnego). Przez rozcieńczanie roztworu wzorcowego uzyskano roztwory o znanym stężeniu jodu, które stosowano do wyznaczenia krzywej ekstynkcji służącej do określania zabarwienia kalafonii (ryc. 2). Za punkt wyjściowy na skali fotokolorymetru przyjęto 10, wyznaczając go przy użyciu wody destylowanej.

Oznaczanie liczby zmydlenia kalafonii przeprowadzono według następującej metody. Sproszkowaną kalafonię w ilości 1–2 g odważano z dokładnością do 0,1 mg w kolbie o pojemności 200 ml. Następnie dodawano 50 ml obojętnego alkoholu etylowego i całość ogrzewano pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej. Po całkowitym rozpuszczeniu kalafonii otrzymany roztwór



Ryc. 1. Krzywa ekstynkcji do kolorymetrycznego badania terpentyny



Ryc. 2. Krzywa ekstynkcyj do kolorymetrycznego badania kalafonii

miareczkowano 0,1 n wodorotlenkiem sodu do reakcji lekko alkalicznej, używając jako wskaźnika alkoholowego roztworu fenolftaleiny.

$$l. \text{ zmydl.} \quad \text{Na HO} = \frac{a \times 4,0}{b}$$

gdzie:  $a$  — ilość ml 0,1 n NaOH

4,0 — ilość mg NaOH zawartych w 1 ml 0,1 n roztworu NaOH

$b$  — naważka kalafonii w g.

## B. Uzyskane wyniki i ich omówienie

Wyniki analiz umieszczone są w tabelach 1—4. Pierwsze dwie tabele dotyczą terpentyny, a dwie pozostałe kalafonii.

Barwa terpentyny uległa w okresie badania bardzo poważnej zmianie, łatwej do zauważenia nawet wzrokowo. Spostrzeżenia wzrokowe zostały potwierdzone w całej pełni wynikami badań. Z danych zawartych w tabeli 1 wynika, że zmiany barwy terpentyny w czasie jej przechowywania nie odbywają się równomiernie. Opierając się na wynikach analizy fotokolorymetrycznej można stwierdzić, że szybkość zmian zabarwienia terpentyny była największa w pierwszym i drugim miesiącu, w trzecim natomiast, w porównaniu z poprzednimi umiarkowana, a w pozostałych miesiącach wyraźnie mniejsza. Zarówno zmiana zabarwienia terpentyny z lekko żółtej na intensywnie żółtozieloną, jak również osadzanie się produktów oleistych na dnie

Tabela 1

## Wyniki analizy terpentyny przechowywanej w butelkach bezbarwnych

Czas przechowywania miesiące	Ciężar właściwy przy 20° C G/cm <sup>3</sup>	Współczynnik załamania światła przy 20°C	Początkowa temperatura wrzenia (760 mm Hg) °C	Zabarwienie terpentyny mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /100 ml	Zawartość składników destylujących (760 mm Hg) poniżej		Liczba bromowa	Liczba kwasowa
					170°C	180°C		
					%			
0	0,8722	1,47245	150,0	1,60	86	94	198,9	0,1693
0,5	0,87215	1,47255	149,5		87	95	198,6	0,1731
1	0,8714	1,47205	149,5	2,30	87	95	197,4	0,1762
1,5	0,8729	1,4723	150,0		86	94	200,0	0,1802
2	0,8717	1,4728	150,0	3,90	85	94	196,2	0,1817
2,5	0,87145	1,4725	149,8		86	95	199,7	0,1872
3	0,8716	1,4726	150,0	4,90	86	95	198,4	0,1921
3,5	0,87205	1,47235	149,8		86	94	200,0	0,2069
4	0,8720	1,4729	149,8	5,18	86	96,5	197,6	0,2069
4,5	0,8726	1,4726	150,0		86	95	198,4	0,2194
5	0,8719	1,4725	150,2	5,30	85	94	198,4	0,2207
5,5	0,87215	1,47265	150,0		86	94	198,4	0,2237
6	0,87235	1,4724	150,0	5,42	85	95	195,2	0,2314
6,5	0,8719	1,4725	148,8		86	95	197,8	0,2417
7	0,8729	1,47265	148,6	5,48	86	95	198,2	0,2522

Tabela 2

## Wyniki analizy terpentyny przechowywanej w butelkach ciemnych

Czas przechowywania miesiące	Ciężar właściwy przy 20° C G/cm <sup>3</sup>	Współczynnik załamania światła przy 20°C	Początkowa temperatura wrzenia (760 mm Hg) °C	Zabarwienie terpentyny mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /100 °C	Zawartość składników destylujących (760 mm Hg) poniżej		Liczba bromowa	Liczba kwasowa
					170°C	180°C		
					%			
0	0,8722	1,47245	150,0	1,60	86	94	198,9	0,1693
2	0,8726	1,4723	150,2	3,50	86	94	195,2	0,1812
4	0,8717	1,4729	149,5	4,10	86	95	197,8	0,1968
6	0,8730	1,4726	150,0	4,48	85	95	197,4	0,2117

naczeń są najprawdopodobniej wynikiem polimeryzacji  $\alpha$ -pinenu i innych składników terpentyny.

Podobne zmiany zaszły także w terpentynie przechowywanej w ciemnych butelkach. Są one jednak mniejsze i zachodzą znacznie wolniej.

Nie stwierdzono zmian ciężaru właściwego, współczynnika załamania światła, początkowej temperatury wrzenia, zawartości składników destylujących poniżej 170° i poniżej 180° C oraz liczby bromowej, a otrzymane wyniki wahają się w granicach błędu doświadczalnego.

Wyniki analiz (tab. 1 i 2) wskazują na wzrost liczby kwasowej przechowywanej terpentyny (od 0,1693 do 0,2522).

Opierając się na zmianie barwy oraz wartości liczby kwasowej można stwierdzić, że w okresie badań nastąpiło bardzo poważne obniżenie jakości terpentyny. Stwierdzenie to dotyczy terpentyny przechowywanej w obu rodzajach butelek. Przypuszcza się, że zwiększenie się liczby kwasowej oraz

Wyniki analizy kalafonii przechowywanej w słojach

Czas przechowywania miesiące	Zawartość popiołu %	Zawartość wytrąceń obcych %	Temperatura mięknięcia °C	Zabarwienie kalafonii mg J <sub>2</sub> /100 ml		Liczba zmydlenia	Liczba kwasowa	Zawartość ciał niezmydlających się %
				Roztwór				
				a	b			
0	0,24	0,023	74,2	19,2	28,6	117,6	176,3	5,12
0,5	0,25	0,025	74,5			117,8	172,0	4,70
1	0,23	0,024	74,0	19,0	28,7	117,8	170,6	5,08
1,5	0,24	0,025	74,0			117,6	174,0	5,02
2	0,25	0,025	74,0	19,4	28,9	117,6	178,2	4,97
2,5	0,26	0,025	74,0			117,7	178,6	5,33
3	0,25	0,022	72,5	19,3	28,7	117,5	174,3	5,06
3,5	0,25	0,024	74,0			117,6	180,0	5,17
4	0,24	0,025	74,5	19,0	29,0	117,8	175,3	4,80
4,5	0,25	0,024	74,0			117,8	176,7	5,10
5	0,26	0,018	74,0	19,6	29,3	117,6	170,0	5,14
5,5	0,25	0,023	74,0			117,7	174,8	5,07
6	0,24	0,025	74,0	19,4	28,9	117,7	176,9	4,92
6,5	0,23	0,025	74,5			117,6	175,3	5,12
7	0,24	0,026	74,0	19,4	29,3	117,8	178,6	5,28

Tabela 4

Wyniki analizy kalafonii przechowywanej w skrzyniach drewnianych

Czas przechowywania miesiące	Zawartość popiołu %	Zawartość wytrąceń obcych %	Temperatura mięknięcia °C	Zabarwienie kalafonii mg J <sub>2</sub> /100 ml		Liczba zmydlenia	Liczba kwasowa	Zawartość ciał niezmydlających się %
				Roztwór				
				a	b			
0	0,24	0,023	74,2	19,2	28,6	117,6	176,3	5,12
2	0,23	0,023	74,5	19,2	28,9	117,6	172,0	5,40
4	0,25	0,025	74,0	19,4	29,2	117,2	174,2	5,12
6	0,25	0,025	74,0	19,4	29,3	117,2	175,8	5,22

intensywności zabarwienia spowodowane jest polimeryzacją terpenów na kwasy żywiczne. Następstwem tego procesu jest przypuszczalnie również osadzanie się brunatnego oleistego produktu na dnie naczyń. Należy podkreślić, że przy badaniach kalafonii zmian chemicznych i fizycznych w kalafonii nie stwierdzono. Różnice w wynikach leżą w granicach błędów doświadczalnych, a stwierdzony w wyniku badań wzajemny stosunek liczby kwasowej i liczby zmydlenia tłumaczy się przyjętą metodyką oznaczeń.

#### WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań nasuwają się następujące wnioski:

1. Przechowywanie terpentyny w naczyniach umożliwiających dostęp światła jest bardzo niekorzystne z uwagi na znaczne pogorszenie się jej własności (zwiększenie liczby kwasowej oraz intensywności zabarwienia).

2. Jakość terpentyny przechowywanej w naczyniach ciemnych, przy ograniczonym dostępie światła, ulega również pogorszeniu, lecz wolniej i w znacznie mniejszym stopniu.

3. Czas magazynowania terpentyny należałoby skrócić do minimum i natychmiast po wyprodukowaniu przesyłać ją odbiorcy.

4. Nie stwierdzono zmian kalafonii podczas jej przechowywania prawdopodobnie ze względu na zbyt krótki okres badań.

5. Biorąc za podstawę uzyskane wyniki i zgodnie z założeniami pracy, badania należy prowadzić dalej uwzględniając następujące warunki:

a) stosowanie do badań terpentyny i kalafonii różnych gatunków w celu porównania zachodzących zmian i ściślejszego uchwycenia czynników je powodujących,

b) przechowywanie terpentyny i kalafonii w różnych rodzajach opakowań dla stwierdzenia ich wpływu na zmianę własności badanych produktów,

c) uwzględnienie wpływu powietrza oraz temperatury przechowywania terpentyny i kalafonii na zmianę ich własności fizyko-chemicznych,

d) wykonywanie analizy w odstępach półmiesięcznych przez okres półroczny, a w dalszym ciągu badań raz na miesiąc,

e) przedłużenie czasu badań na okres conajmniej dwuletni,

f) przechowywanie kalafonii i terpentyny w warunkach jak najbardziej zbliżonych do warunków przemysłowych.

Przy przeprowadzeniu badań w powyższy sposób można będzie osiągnąć zasadniczy cel pracy, jakim jest ściśle określenie warunków przechowywania i opakowania terpentyny i kalafonii, które pozwoli uniknąć względnie zmniejszyć, zmiany fizyko-chemiczne, powodujące obniżenie wartości i przydatności tych produktów.

*Z Zakładu Chemicznego Przerobu Drewna*

#### LITERATURA

1. D o m i n i k W., H a u s M. — Przemysł Chemiczny, 6 (1938).
2. Kalafonia sosnowa, Polskie Normy C — 97501, 1951 r.
3. N i k i t i n N. I. — Chimija drierwiesiny, Moskwa—Leningrad 1951 r.
4. N i k i t i n W. M. — Chimija tierpienow i smolanych kislot, Moskwa—Leningrad 1952.
5. N i k i t i n W. M. — Chimija drierwiesiny i cellulozy. Moskwa—Leningrad 1951 r.
6. Terpentyna, Polskie Normy C — 97007, 1951 r.
7. W a s j e c z k i n W. S. — Tiechnologija ekstraktiwnych wieszczestw dieriewa. Moskwa—Leningrad, 1953 r.