

# PŘÍRODNÍ POLYMERY

## Deriváty kyselin, - přírodní pryskyřice, vysýchavé oleje, želak

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

POLYMER INSTITUTE BRNO

spol. s r.o.

[ladislav.pospisil@polymer.cz](mailto:ladislav.pospisil@polymer.cz)

[www.polymer.cz](http://www.polymer.cz)

[pospisil@gascontrolplast.cz](mailto:pospisil@gascontrolplast.cz)

[www.gascontrolplast.cz](http://www.gascontrolplast.cz)

**UČO:29716**

# Časový plán

LEKCE	datum	téma
1	19.IX.	Úvod do předmětu - Struktura a názvosloví přírodních polymerů, literatura
2	26. IX.	Deriváty kyselin, - přírodní pryskyřice, vysýchavé oleje, šelak
3	3. X.	Vosky, přírodní gummy
4	10. X.	Polyterpeny – přírodní kaučuk, získávání, zpracování a modifikace
5	17. X.	Polyfenoly – lignin, huminové kyseliny
6	24. X.	Polysacharidy I – škrob
7	31. X.	Polysacharidy II – celulóza
8	7. XI.	Bílkovinná vlákna I
9	14. XI.	Bílkovinná vlákna II
10	21. XI.	Kasein, syrovátka, vaječné proteiny
11	28. XI.	Identifikace přírodních látek
12	5. XII.	Laboratorní metody hodnocení přírodních polymerů
13	12. XII.	EXKURZE –ŠKROBÁRNA, VÝROBA A ZPRACOVÁNÍ ŠKROBŮ bude zařazeno podle časových možností i jindy
14	19. XII.	EXKURZE – KOŽELUŽNA, VÝROBA KLIHU A ŽELATINY bude zařazeno podle časových možností i jindy

# Produkty

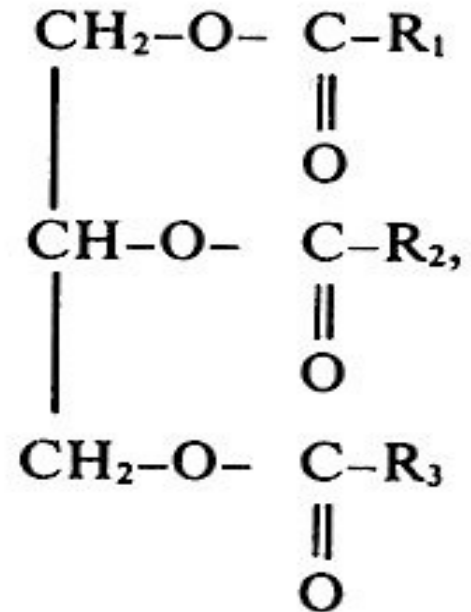
- **Přírodní produkty**
  - Obnovitelné zdroje
  - **NEOBNOVITELNÉ ZDROJE**
- **Modifikované přírodní produkty**
- **Syntetické produkty**

## Proč zařazujeme i oleje?

**Radikálovými reakcemi z některých z nich totiž vznikají POLYMERY**

# Tuky

- ~~Živočišné tuky (máslo, sádlo, lůj)~~
- **Rostlinné tuky (oleje)**
  - **Glyceridy**
  - **Vyšší mastné kyseliny (> 10 C)**
    - **Nasyčené**
    - **Nenasycené**
      - **Jedna dvojná vazba**
      - **Více dvojných vazeb**
        - » **Izolované**
        - » **Konjugované**



# OLEJE

**Olej** je kapalina tvořená molekulami, které obsahují hydrofobní uhlovodíkové řetězce. Proto se oleje nerozpouští ve vodě. Mají také menší hustotu než voda.

**Potravinářské, jedlé oleje** jsou rostlinné kapalné triacylglyceroly. Mohou mít jednu nebo více nenasycených vazeb. Čím více je dvojných vazeb v řetězci, tím je olej tekutější.

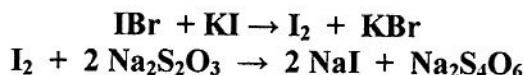
**Technické oleje** jsou nejčastěji založeny na použití minerálních olejů, tedy směsí uhlovodíků získaných z ropy, nebo silikonových olejů, vyráběných synteticky, u kterých místo uhlíkových řetězců jsou použity řetězce na bázi křemíku.

# Glyceridy vyšších nenasycených mastných kyselin

Jak v praxi charakterizujeme nenasycenost vyšších mastných kyselin

- Jodové číslo - stanovení podle Hanuše

Reakce:



Dle hodnoty jodového čísla (Jč) se dělí tuky na :

- Nevysýchavé Jč do 60 %
- Polovysýchavé Jč 60- 120 %
- Vysýchavé Jč nad 120 %

Tuk	Jodové číslo (%)
Kravské máslo	26-40
Hovězí tavený lůj	40-48
Škvařené vepřové sádlo	53-77
Ricinový olej	81-90
Podzemnicový olej	84-100
Řepkový olej	94-106
Sojový olej	114-138
Slunečnicový olej	127-136
Lněný olej	170-204

# Trochu norem na úvod

## (588756) ČSN EN ISO 660

- **Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení čísla kyselosti a kyselosti**
- Část nebo celá norma je v angličtině.
- Účinnost: 12/2009

## (588761) ČSN EN ISO 3961

- **Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení jodového čísla**
- Část nebo celá norma je v angličtině.
- Účinnost: 05/2012

## (588763) ČSN 58 8763

- **Živočišné a rostlinné tuky a oleje. Stanovení čísla zmýdelnění**
- Norma je v češtině.
- Účinnost: 01/1995

# Mastné kyseliny, které nás budou zajímat a proč?

Tabulka 6 Běžné mastné kyseliny vyskytující se v rostlinných olejích

Název kyseliny	Počet atomů uhlíku	Počet dvojných vazeb	Vzorec	Jodové číslo*
laurová	12	–	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	
myristová	14	–	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	
palmitová	16	–	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	
stearová	18	–	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	
olejová	18	1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}-$ $-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	90
linolová	18	2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	181
linolenová	18	2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	274

\* Jodové číslo je měřítkem nenasycenosti olejů. V podstatě je to množství jodu, které se za definovaných podmínek (ČSN 58 0101) naváže na dvojně vazby obsažené v oleji.



# Mastné kyseliny - zdroje a technologie výroby

## Olejnatá semena bylin

### TECHNOLOGIE

- LISOVÁNÍ ZA STUDENA (obdoba tzv. panenského olivového oleje)
- Lisování za tepla (obdoba olivového oleje pro vaření)
- Extrakce uhlovodíky (obdoba olivového oleje pro mýdla a kosmetiku )
- **ODPADY, tzv. POKRUTINY > KRMIVO**

# Oleje, které nás budou zajímat a jejich složení

Tabulka 7 Složení mastných kyselin typických druhů rostlinných olejů

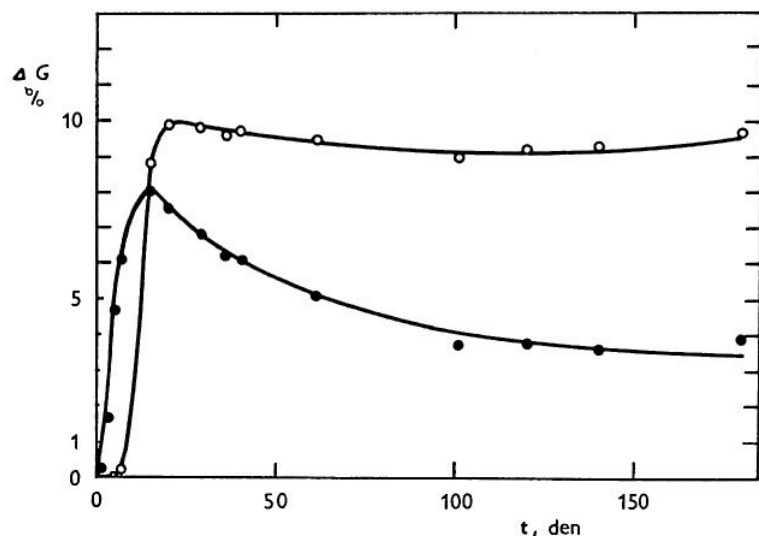
Kyselina	Lněný olej (hm. %)	Makový olej (hm. %)	Ořechový olej (hm. %)
palmitová	6	10	8
stearová	4	2	3
olejová	22	11	15
linolová	15	76	61
linolenová	52	-	12
ostatní	1	1	1
Poměr palmitové kys. ku stearové kyselině	1,5	5,0	2,6

**Jsou to oleje používané pro olejové bravy a  
jsou tzv. VYSÝCHAVÉ OLEJE**

# Co to je VYSÝCHÁNÍ OLEJE

**NEJEDNÁ SE O VYSÝCHÁNÍ V KLASICKÉM SLOVA  
SMYSLU, tj. O VYTĚKÁNÍ ROZPOUŠTĚDLA!**

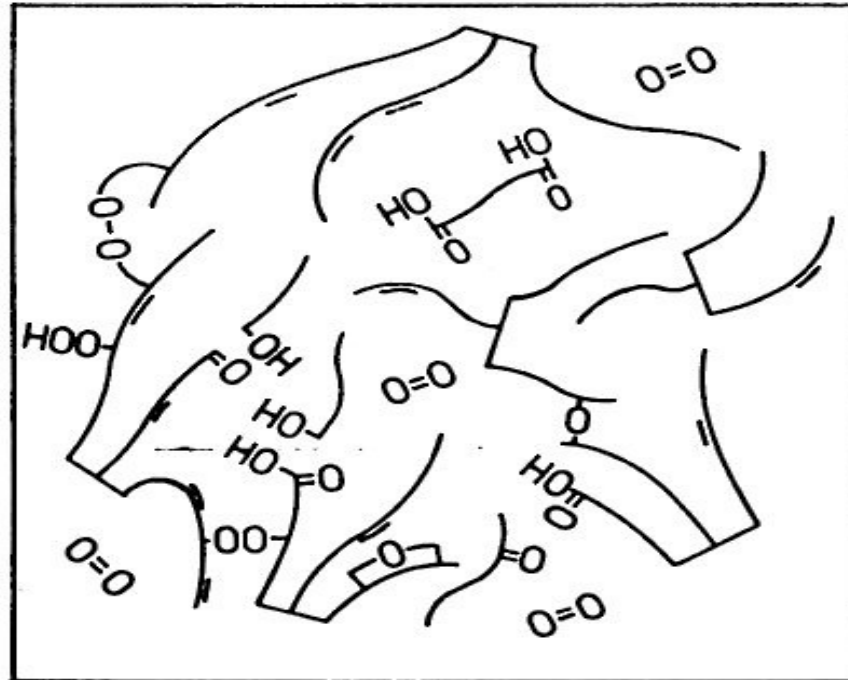
**Jedná se o mnohastupňovou radikálovou reakci, kde  
napřed vzniká struktura polymerní, která pak může  
ale degradovat**



Obr. 15 Závislost přírůstku hmotnosti  $\Delta G$  na době stárnutí  $t$  při 20 °C filmu z lněného (○) a makového oleje (●).

**$\Delta G$  je zde  
změna  
HMOTNOSTI,  
nikoli změna  
VOLNÉ  
ENTALPIE!**

# Co to je VYSÝCHÁNÍ OLEJE



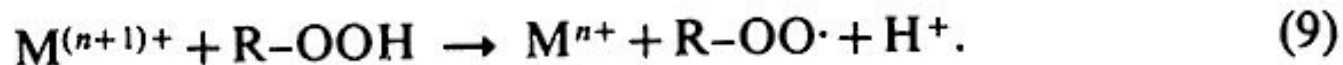
Obr. 16 Schematické znázornění oxidace a degradace filmu lněného oleje<sup>19</sup>. O=O ... kyslík, -OOH ... hydroperoxid, -OH ... alkohol, -COOH ... kyselina.

**V PŘÍPADĚ ZÁJMU TO MŮŽEME „ROZPITVAT“  
V PŘÍŠTÍ PŘEDNÁŠCE**

# Jak URYCHLIT VYSÝCHÁNÍ OLEJE?

Kovy přechodné valence, např.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$

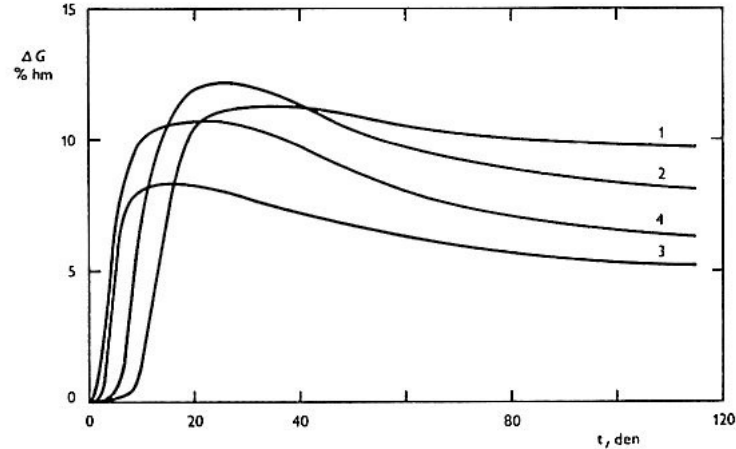
Tzv. **SIKATIVY**



Kov ve sníženém oxidačním stupni může opět reagovat s hydroperoxidem za jeho rozkladu a zvýšení oxidačního stupně kovu, čímž se uzavře cyklus reakcí:



# Data z literatury

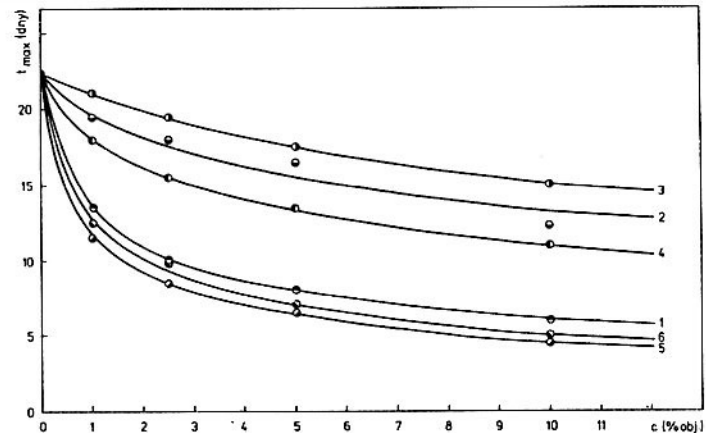


Obr. 17 Závislost přírůstku hmotnosti  $\Delta G$  na době stárnutí  $t$  při 20 °C filmů lněného oleje s různými pigmenty. 1 – lněný olej bez pigmentu, 2 – lněný olej s blanc fixem, 3 – lněný olej s kobaltovou modří, 4 – lněný olej s anglickou červení.

**Železité červeně jsou  
kysličníky železa s  
odstíny  
červenohnědými**

[www.precheza.cz](http://www.precheza.cz)

**Pigmenty FEPREN**



Obr. 18 Doba potřebná k dosažení maxima na křivce tuhnutí lněného oleje v závislosti na koncentraci pigmentu železitá červeně<sup>26</sup>. 1 – anglická červeně, 2 – caput mortuum, 3 – puzo-la, 4 – železitá červeně Lefranc, 5 – Bayferox 130, 6 – červený oxid Winsor Newton.

# Jak naopak vysýchání zpomalit a případně ochránit vyschnutý film před degradací?

- **UV stabilizátory – proti degradaci světlem**
  - HALS,
  - UV absorbéry,
  - Zhášedce excitovaných stavů
  - .....
- **Inhibitory radikálových reakcí proti „vysýchání“**

# Mladý a vzdělaný chemik & vysýchavé oleje

- **Organické pigmenty a „vysýchání“**
- **Vliv sikařivů u organických pigmentů**
- **Ochrana olejomalb proti UV zářeni**
- **Ochrana olejomalb proti umělým zdrojům světla s různým spektrálním rozložením zářeni**
- .....



## Přírodní PRYSKYŘICE (*eng. Resins*)

- Viskózní kapaliny, nazývané též **BALZÁMY**
- Směsi převážně terpenoidních sloučenin (výjimkou je šelak) a silic
- Získávají se jako výron z poraněných rostlin, hlavně jehličnatých dřevin
- ROZDĚLENÍ na pryskyřice a silice > destilace

## Šelak (*eng. Shellac*)

- **Produkt živočišný** > hmyzí sekret
- Neobsahuje terpenové kyseliny, ale vyšší polyhydroxykyseliny, hlavně (až 50 % hmot.) aleuritové kyseliny a její oligomery



- **SILNĚ POLÁRNÍ** > rozpustnost v alkoholu (EtOH i jiné) a glykolech
- **Ner rozpustný ve vodě, ale za horka v alkalických roztocích** > pojivo tuší

# Šelak (eng. Shellac)



# Šelak (*eng. Shellac*) - použití

## HISTORICKÉ POUŽITÍ

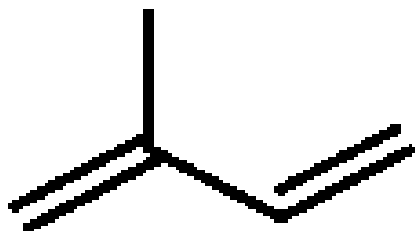
- GRAMOFONOVÉ DESKY, ještě před kopolymery vinylchloridu!

## SOUČASNÉ POUŽITÍ

- Ve výrobě hudebních nástrojů se používá k ručnímu lakování houslí a i na některé dřevěně dechové nástroje vyráběné ze světlého dřeva.
- Povrchová úprava dřeva pomocí šelakově politury při restaurátorských pracích. Dřevo se jim lakuje, což mu dodává vynikající vzhled.
- Leštění nábytku (v 18.–19. století).
- V potravinářském průmyslu s označením E904, např. na čokoládově draže. Také na impregnaci povrchů ovoce a zeleniny pro zachování čerstvosti.

**Šelakové šupinky** sa pred samotným použitím musia vyčistiť rozpustením v denaturovanom alkohole v pomere 1:2 (1 objemový diel šelaku na 2 objemové diely denaturovaného alkoholu). Týmto si vytvoríme základný roztok. Šelak nasypeme do denaturovaného alkoholu a necháme rozpustiť. Po niekoľkých dňoch, pričom z času na čas roztok premiešame, sa na spodku nádoby usadia nečistoty. Po rozpustení roztok pozorne prelejeme do pripravenej čistej, dobre uzavrateľnej, nádoby tak, aby sa tam nedostali usadené nečistoty a nerozpustiteľné kúsky. *(Do nádoby, v ktorej nám zostali nečistoty prilejeme malé množstvo alkoholu, znova necháme pár dní odstáť – tento roztok môžeme použiť, po prefiltrovaní, na náter povrchu pred **voskovaním**, čím dosiahneme vyšší lesk po nanesení vosku.)* Roztok následne zriedime pridaním troj- až štvornásobného množstva denaturovaného alkoholu. Na tzv. **základovanie**, t.j. vytvorenie základnej vrstvy politúry sa používa hustejší roztok, na leštenie redšia konzistencia. Niektoré zdroje uvádzajú práve opačné riešenie – základovanie s redším roztokom (menšie riziko vzniku vlniek na povrchu v dôsledku nerovnomerného nanesenia politúry), druhý základ s hustejším, leštenie znova s redšou politúrou. Znova necháme deň, dva odstáť v miestnosti, kde teplota neklesne pod 20°C a nepresiahne 30°C. Medzitým si pripravíme polírovaciu loptu, na ktorú budeme potrebovať buničinovú vatú alebo bavlnenú plst', bavlnenú látku a ľanové plátno. Veľkosť lopty prispôbíme veľkosti politúrovanej plochy, pri väčších plochách si vyrobíme loptu, ktorá sa nám bude dobre držať v dlani. Plst' alebo vatú vytvarujeme do guľovitého tvaru a položíme do stredu bavlnenej látky veľkosti vreckovky. Všetky štyri rohy bavlnenej látky uchopíme prstami jednej ruky, pevne obopneme tampón, aby nezostali záhyby a druhou rukou zatáčame tampón dovedy, kým nie je pevne a hladko obopnutý. Tampón vložíme do stredu husto tkaného, ľanového plátna (môžeme použiť dobre prepranú, staršiu kuchynskú utierku alebo vystrihneme vhodný rozmer zo starej posteľnej plachty) a rovnakým spôsobom ju zatáčame tak, aby bol vložený tampón obopnutý a plocha, ktorou budeme leštiť zostala bez záhybov. Plochu polírovacej lopty vytvarujeme poklepaním po čistej suchej latke (prkénku), čím získa potrebný tvar a prispôbíme ju dlani. Medzi jednotlivými fázami nanášania politúry uschovávame polírovaciu loptu v dobre uzatvárateľnej, sklenenej nádobe, aby nám politúra v tampóne nestvrdla.

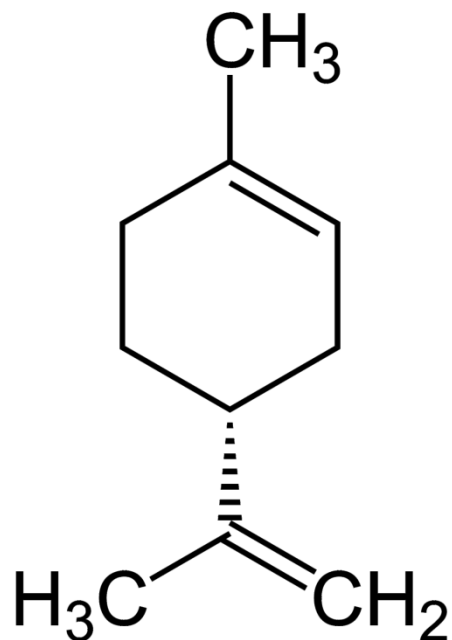
# Izopren – základní jednotka TERPENOIDŮ



Systematický název	2-methyl-buta-1,3-dien
Ostatní názvy	2-methyl-1,3-butadien
<u>Sumární vzorec</u>	$C_5H_8$

## TERPENOIDY – HLAVNÍ SLOŽKY PRYSKYŘIC

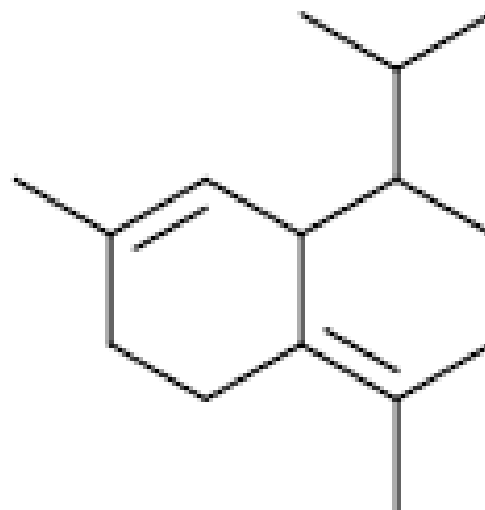
OZNAČENÍ	POČET UHLÍKŮ	SKUPENSTVÍ za normální teploty (tj. 23 °C)
Monoterpenoid	10	kapalina
SESQUITERPENOID	15	kapalina
Diterpenoid	20	Pevná látka
TRITERPENOID	30	Pevná látka



**MONOTERPEN**  
**LIMOLEN**  
**(v pomerančové**  
**kůře)**

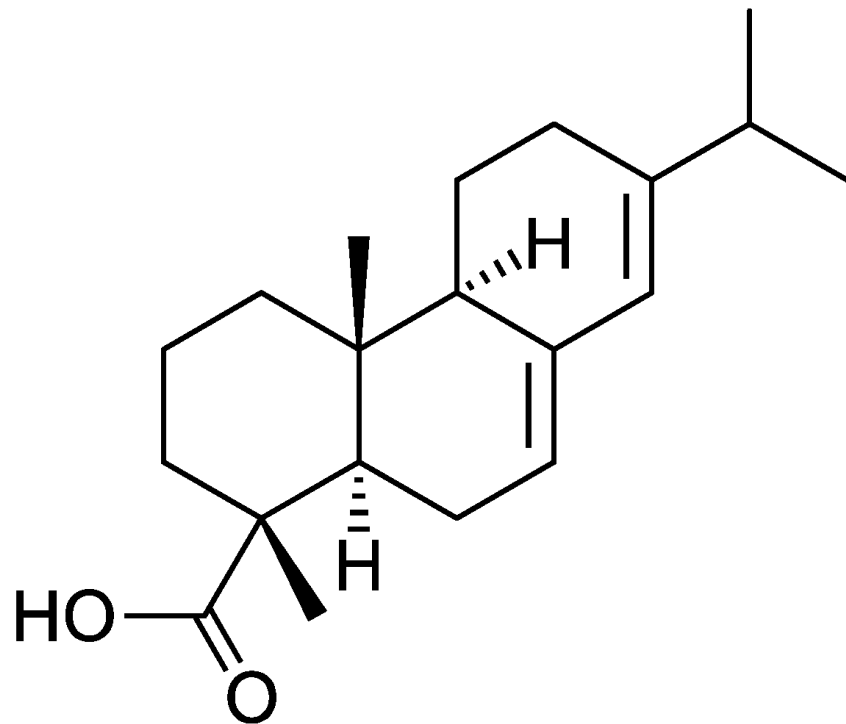
26. 9. 2013

PŘÍRODNÍ POLYMERY PŘF MU  
2 2013



**SESQUITERPEN**  
**δ KADILEN**

23



# DITERPEN

## Kyselina abietová



# Nejdůležitější pryskyřice

Tabulka 10 Fyzikální a chemické vlastnosti pryskyřic<sup>8, 28, 38</sup>

	Číslo kyselosti (mg KOH/g)	Číslo zmydelnění (mg KOH/g)	Jodové číslo (% J <sub>2</sub> /g)	Nezmydelnitelný podíl (%)	Teplota měknutí (°C)
Kalafuna	140–180	147–195	200–225		73–79
Benátský terpentýn	75–95	105–120	120–145		
Sandarak	130–150	165–185	65–70	8	136–138
Měkký manilský kopal	130–150	180–200	70–100	45	110–120
Damara	25–40	35–40	55–65	60	84–86
Mastix	60–65	85–100	70–85	50	73–74
Šelak	40–60	200–250	4–10		82–88

## PŘÍKLAD pryskyřice

- Jehličnaté stromy > **BOROVICE**
- > **Terpentýnový balzám**
- > DESTILACE silice > **TERPENTÝN**
- > DESTILAČNÍ ZBYTEK > **KALAFUNA**

**KALAFUNA**

# KALAFUNA

- Za normální teploty tvrdá a křehká
- Měkne při cca. 70 °C
- Taje při cca. 120 °C
- Rozpustná v alkoholech, esterech, aromátech, chlorovaných rozpouštědlech, ketonech, terpentýnu
- Obsahuje převážně kyselinu abietovou > oxidace, křehnutí, omezení rozpustnosti
- Rozpouští se v alkáliích > PRYSKYŘIČNÁ MÝDLA
- Kobaltnatá sůl > SIKATIVUM
- Měďnatá sůl > pigment & SIKATIVUM
- Tavná lepidla
- **Odštetinování (depilace štětín) vepřů**
- Pájení > rozrušuje vrstvy oxidů

# **KALAFUNA** (*eng. Rosin or Colophony or Greek Pitch*)

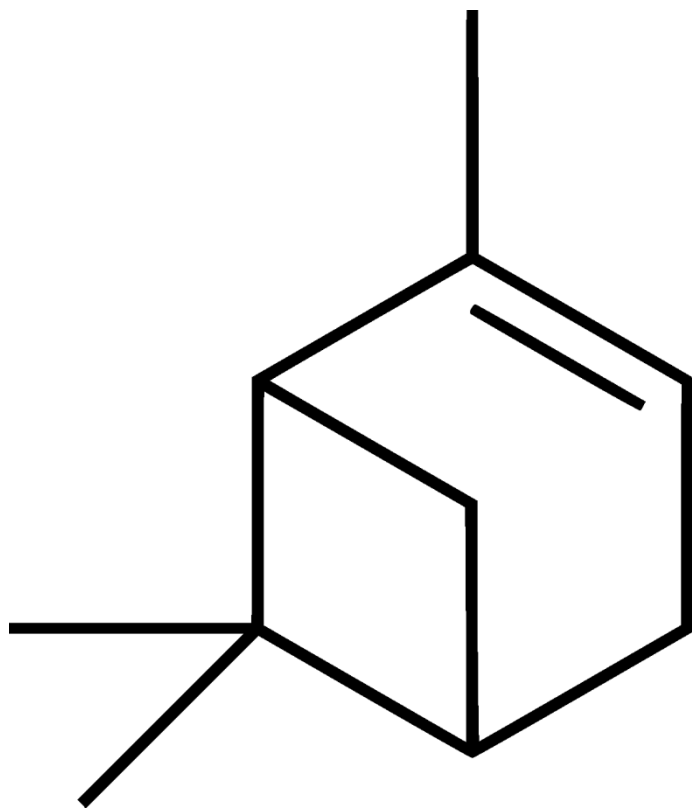
- Colophony or Greek Pitch > od starořeckého města Kolofónu, posulého vývozem kalafuny
- Další použití:
  - Nános na smyčce ke zvýšení tření o struny
  - Ve směsi s vosky k nažehlování starých obrazů na nové podkladní plátno
  - Farmacie
  - Potravinářství
  - .....

# KALAFUNA (eng. Rosin or Colophony or Greek Pitch)



# PŘÍKLAD silice TERPENTÝN (eng. *Turpentine*)

Hlavní složky jsou  
**PINENY** ( $\alpha$ ,  $\beta$ )



- Rozpouštědlo olejových barev
- Ve směsi s včelím nebo karnaubským voskem jako leštidlo na nábytek
- Syntéza vonných látek, např. kafru

## Ještě pár poznámek

- 1. V chemii přírodních látek převažují triviální názvy, často mající původ v místě výskytu látky**
- 2. V přírodních látkách (polymerech) jsou vždy kromě složky (složek) hlavní (hlavních) i látky doprovodné**
- 3. Složení a množství látek doprovodných souvisí se zdrojem, např. různé jehličnany dávají různé pryskyřice, místem těžby suroviny, dobou odběru atd.**

**Vzhůru k dalším pryskyřicím a balzámům!**

# **DITERPENOIDNÍ PRYSKYŘICE**



# Vzhůru k dalším pryskyřicím a balzámům!

## Kanadský balzám

- Získává se z kanadské jedle
- Tmelení optiky, protože má vhodný index lomu

## Benátský balzám

- Získává se z evropského modřínu
- Vytváří lesklý nežloutnoucí film
- Používán v malířství (olejomalba) již v dobách Rubensových, ve směsi s ořechovým olejem a mastixem

## Kopál (eng. Copal)

Kopál je **recentní (GEOLOGICKY SOUČASNÉ)** nebo subfossilní tvrdá pryskyřice některých jehličnanů, zejména z rodu *Copaifera*, ve *středoamerických kulturách* užívaná jako kadidlo a dříve také k výrobě laků. Kopál má medovou nebo jantarovou barvu a rozpouští se v éteru, v acetonu a v **alkoholu**. Dodnes se používá při restaurování obrazů a jako přísada do houslařských laků, protože dává tvrdý a lesklý povrch.

**Protože alkohol (ETANOL) je běžné a levné rozpouštědlo, byly tzv. KOPÁLOVÉ LAKY hojně využívány.**



## Sandarak (*eng. Sandarac*)

Získává se z jehličnanu  
rostoucího v severní  
Africe

Ochranné nátěry na  
obrazy a starožitnosti

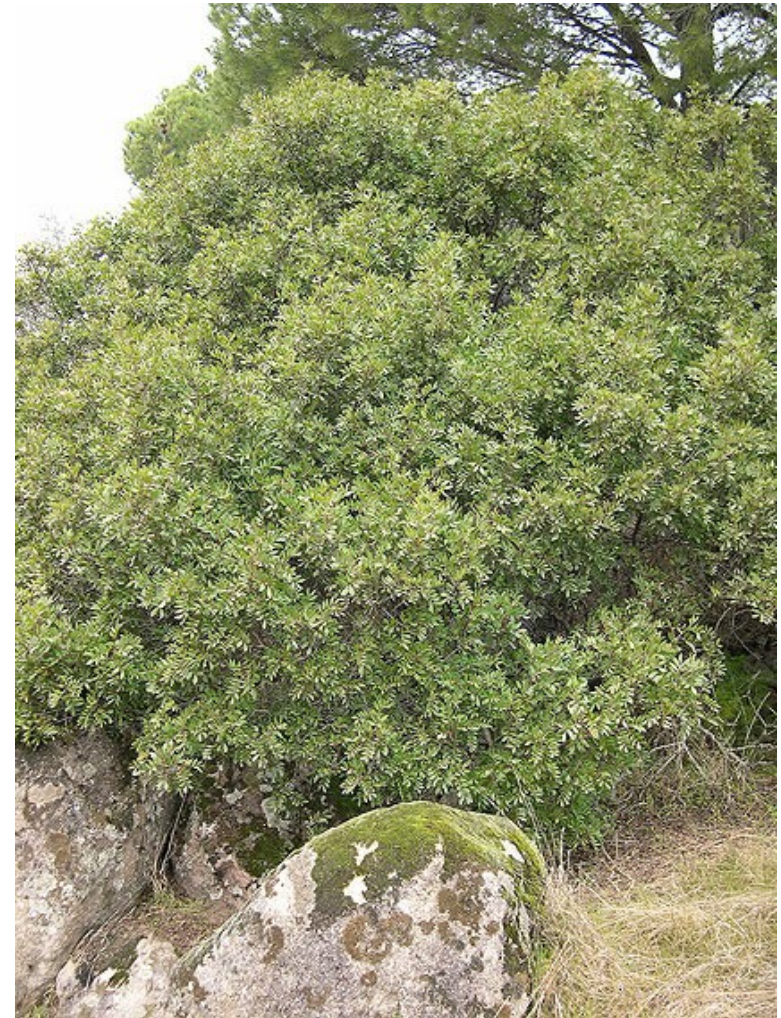
**SOUČÁST OLEJOVÝCH  
LAKŮ, rozpouští se v  
terpentýnu, aromátech a  
amylalkoholu.**



**Vzhůru k dalším pryskyřicím a balzámům!**

# **TRITERPENOIDNÍ PRYSKYŘICE**

# Mastix či Masticha (eng. Mastic)



**Masticha nebo Mastix je pryskyřice, která se získává z keře řečíku lentišku (*Pistacia lentiscus*) na řeckém ostrově Chios.**

## Mastix či Masticha (*eng.Mastic*)

**Masticha** byla v mnoha směrech využívána již ve starověku, zejména pro vonný dech a bělící účinky na zuby. V současnosti má masticha široké využití v potravinářském průmyslu, v lékařství a kosmetice. Používá se při přípravě mastí na ekzémy, popáleniny, omrzliny. Je vynikající pro ústní hygienu, působí antisepticky a vede k redukci zubního plaku. Při dlouhodobém užívání zabíjí bakterii *Helicobacter pylori*, která způsobuje peptické vředy, gastritidu a duodentidu (zánět dvanáctníku).

V potravinářství se Masticha používá k ochucení masa, mořských plodů, jako přísada do koláčů a cukrovinek. Populárními produkty z mastichy nebo s přísadou mastichy jsou žvýkačky, olej, voda, likéry, mýdla, zubní pasty.

**SOUČÁST OLEJOVÝCH LAKŮ, rozpouští se v terpentýnu, aromátech a amylalkoholu i etanolu.**

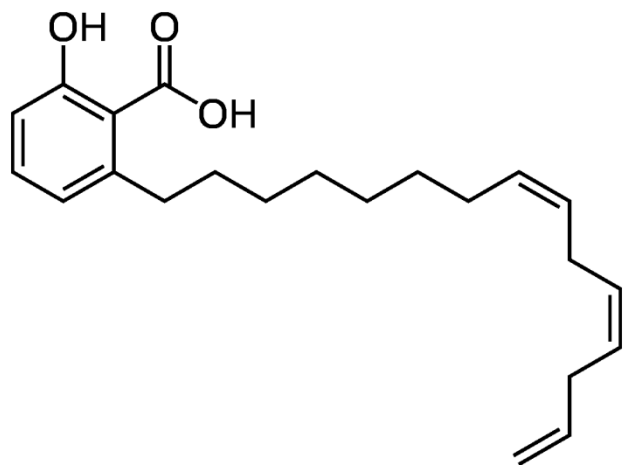
## **Damara (eng. Dammar gum)**

- **Získává se z LISTNATÝCH STROMŮ**
- **Nízké jodové číslo > málo žloutne, nepolymeruje**
- **Rozpustná v alkoholech i ketonech a esterech**
- **Rozpustná v terpentýnu**
- **Směsi s voskem > RENTOALÁŽ**
- **SOUČÁST OLEJOVÝCH BAREV > VYŠŠÍ LESK**

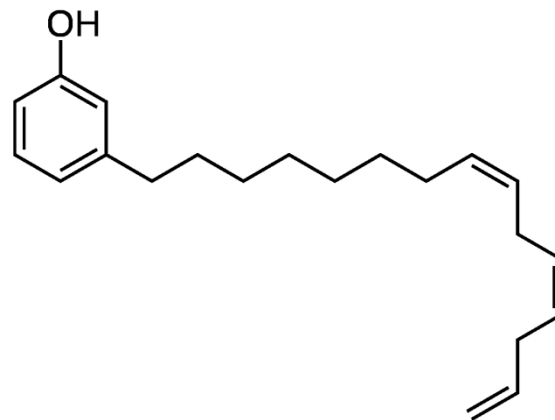


# Ještě další zajímavé OLEJE

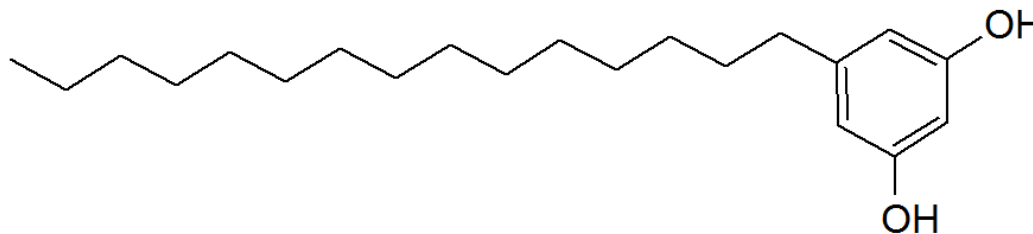
## KEŠU OLEJ (*eng. Cashew Oil*)



**Anacardic acid**



**Carnadol**



**Adipostatin A**



# Ještě další zajímavé OLEJE

## RICINOVÝ OLEJ (*eng. Castor Oil*)

