




Základní látky v lakových vrstvách skleněných negativů

Jejich vlastnosti a způsoby identifikace
Hana Paulusová
Národní archiv Praha

Vědci pro chemickou praxi






Požadavky na lakové vrstvy

Vědci pro chemickou praxi

- lakové vrstvy chrání citlivou vrstvu negativu před poškrábáním a dalšími vnějšími vlivy prostředí
- laková vrstva má být dostatečně tvrdá, pružná
- nesmí se z negativu odlupovat
- teplem nemá změkhnout (nesmí lepit)
- musí být transparentní



- laky pro retuš potřebují měkčí, případně drsný povrch
- matné retušovací laky

Nejdůležitější složky lakových vrstev

Vědci pro chemickou praxi



- šelak
- sandarak
- kopál
- mastix
- damara
- nitrocelulóza
- arabská guma
- terpentýn
- balzámy (kanadský, štrasburský, benátský)
- levandulový olej
- ricinový olej
- bergamotový olej
- kafr
- jantar
- gutaperča

Metody identifikace

Vědci pro chemickou praxi


- **Spektrální metody**
 - FTIR spektroskopie
 - FT Ramanova spektroskopie
 - nedestruktivní metody
 - identifikace majoritních složek
 - problém složitých směsí a aditiv
 - Rentgenfluorescenční spektrometrie
 - (poškození lakových vrstev reakcí se sklem)
- **GC-MS**
 - detailní analýzy
 - destruktivní metoda – mikrovzorky (10µg)

Hlavní složka laků - přírodní pryskyřice

Vědci pro chemickou praxi

- většina přírodních pryskyřic je rostlinného původu
- získávají se z poraněných stromů (hlavně jehličnatých)
- tvrdnou odpařováním těkavých frakcí a i polymerací
- jsou to složité směsi pryskyřičných kyselin, alkoholů, esterů, uhlovodíků, fenolů, ketonů a dalších látek
- nejsou rozpustné ve vodě
- nemají ostrý bod tání




Šelak

Vědci pro chemickou praxi

- pryskyřice živočišného původu
- produkována drobným hmyzem *Kerria lacca* (*Laccifer lacca*, *Tachardia lacca*) žijícího v jižní Asii (Indie, Barma, Thajsko)
- tvoří ochrannou vrstvu svých larev
- vzniklé vrstvy o tloušťce až 10 cm se zpracují na lupínkový nebo roubíkový šelak



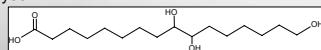





Šelak – chemické vlastnosti

Vědci pro chemickou praxi

- 30-40% šelaku tvoří kyselina aleuritová (9,10,16-trihydroxyhexadekanová kyselina), dále byly identifikovány kyselina šelaková a malý podíl alifatických kyselin

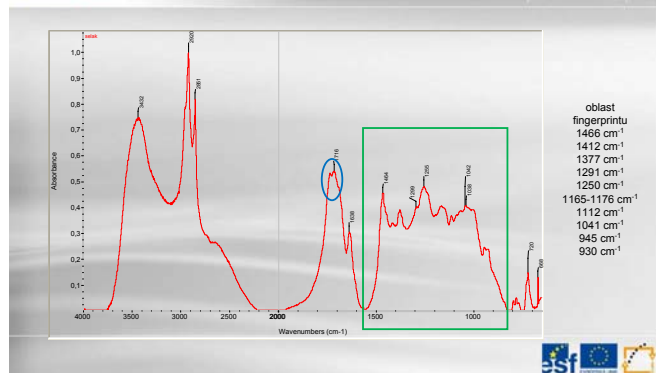


- silně polární sloučenina, která vytváří v roztoku **vodivé můstky**
- bod tání v rozmezí 77 – 120°C
- nejlépe se rozpouští v alkoholech (metanol, etanol, propanol) a glykolech
- po odpaření rozpouštědla vznikají tvrdé, lesklé filmy, které jsou odolné vůči vodě ale **ne vůči alkoholům**
- rozpuští se v horkém vodném roztoku alkálií
- pružnost křehkých šelakových laků lze zvýšit přidáním 3 % ricinového oleje nebo přidáním 5 % benátského terpentýnu



Identifikace - FTIR spektrum šelaku

Vědci pro chemickou praxi



Sandarak

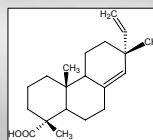
Vědci pro chemickou praxi

- diterpenoidní pryskyřice
- získává se z cypřišovitých stromů (Cupressaceae)
- konkrétně z jehličnatého stromu *Tetraclinis articulata* (*Callitris quadrivalvis*) rostoucího v oblasti Středozemního moře v Maroku, Tunisu nebo v Austrálii
- žluté kapkovitě protáhlé až tyčinkovité kousky

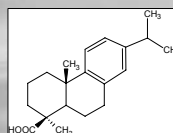


Sandarak - chemické vlastnosti

Vědci pro chemickou praxi



sandarakopimarová kyselina



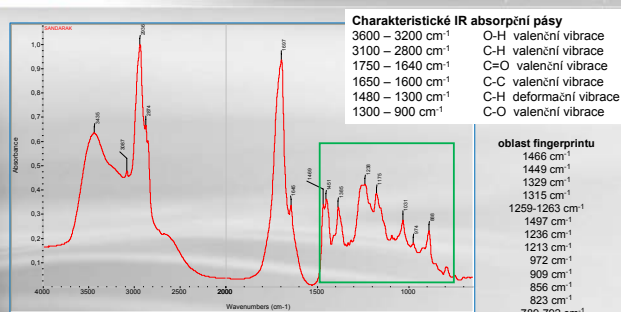
4-epidehydroabietová kyselina

- složení: volně labdanové diterpenoidy a frakce vysoce zesíťované polykumonové kyseliny, byla identifikována krystalická fáze sandarakopimarové kyseliny (až 80 %), sandarakopimarol a 4-epidehydroabietová kyselina
- taje při 135 – 150°C
- číslo kyselosti je 120-155 mg KOH/g
- rozpuští se v alkoholu a éteru
- částečně se rozpouští v terpentýnu, chloroformu a sirouhlíku
- poskytuje silně křehký, lesklý film, který je tvrdší než film mastixový a damarový
- stámutím červená
- retušovací lak pro kolodiové negativy - práškovatění



Identifikace -FTIR spektrum sandaraku

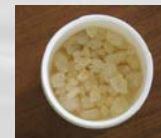
Vědci pro chemickou praxi



Damara

Vědci pro chemickou praxi

- triterpenoidní pryskyřice
- tropické stromy rodu *Dipterocarpaceae* pocházející z východní Indie, Indonésie a Thajska (velká skupina)
- bezbarvá nebo mírně nažloutlá
- průhledné beztvaré kousky zamoučného povrchu
- široké využití v malířství – rozpustnost v řadě rozpouštědel
- po dlouhé době se film stává křehkým
- součást mateleinů





Damara – chemické vlastnosti

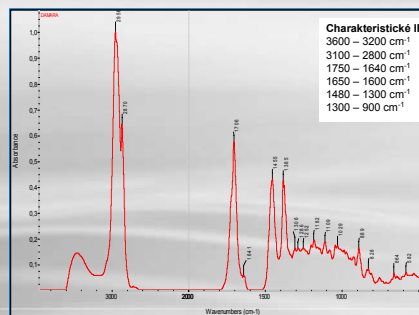
Vědci pro chemickou praxi

- Složení:
 - 23 % kyseliny damarové $C_{54}H_{77}O_3(COOH)_2$
 - 40 % alfa-rezenu (rozpuštný v alkoholu)
 - 22% beta-rezenu (nerozpuštný v alkoholu)
 - 10 % damarového vosku
- bod měknutí je kolem 90°C
- bod tání je v rozmezí 100 - 180°C
- rozpuštná jen částečně v etanolu, úplně se rozpouští v oktylacetátu a tetralinu
- ve vlhkém prostředí se v krátké době zakaluje
- její film zbledá a stane se úplně neprůhledným
- aplikuje se jako lihový lak s terpentýnem, kde je zcela rozpustná



Identifikace - FTIR spektrum damary

Vědci pro chemickou praxi



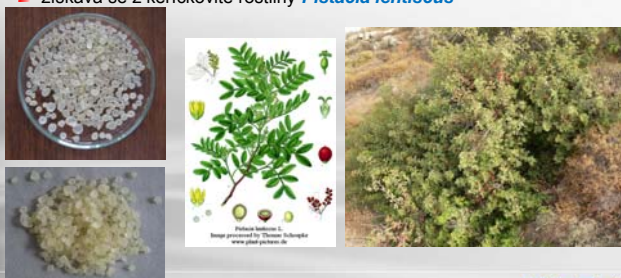
| Charakteristické IR absorpční pásy (GCI) | |
|--|------------------------|
| 3600 – 3200 cm^{-1} | O-H valenční vibrace |
| 3100 – 2800 cm^{-1} | C-H valenční vibrace |
| 1750 – 1640 cm^{-1} | C=O valenční vibrace |
| 1650 – 1600 cm^{-1} | C-C valenční vibrace |
| 1480 – 1300 cm^{-1} | C-H deformální vibrace |
| 1300 – 900 cm^{-1} | C-O valenční vibrace |



Mastix

Vědci pro chemickou praxi

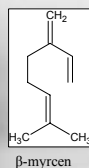
- pevná pryskyřice složená ze směsi triterpenoidů
- získává se z keříčkovité rostliny *Pistacia lentiscus*



Mastix – chemické vlastnosti

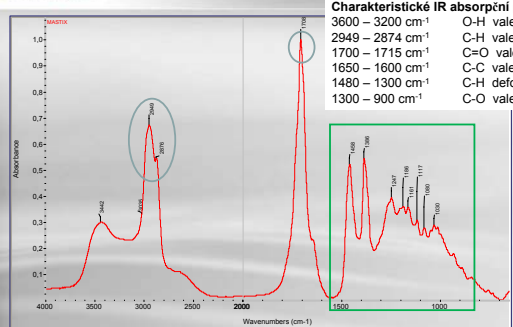
Vědci pro chemickou praxi

- složení:
 - přibližně 42 % pryskyřičných kyselin, 50 % nezmydelitelných rezenů, byl izolován alfa-pinen a beta-myrcen
- bod měknutí je kolem 80°C
- bod tání v rozmezí 95 – 120°C
- číslo kyselosti 50-71 mg KOH/g
- číslo zmydelnění 82-92 mg KOH/g
- rozpouští se v terpentýnu, dietyleru, amylalkoholu, chlorovaných uhlovodících a aromatických uhlovodících částečně se rozpouští v etanolu
- stářím žloutne až oranžoví
- Mastix byl ideální prostředek pro lakování skleněných negativů, častěji byl používán levnější sandarak



Identifikace - FTIR spektrum mastixu

Vědci pro chemickou praxi



| Charakteristické IR absorpční pásy (GCI) | |
|--|------------------------|
| 3600 – 3200 cm^{-1} | O-H valenční vibrace |
| 2949 – 2874 cm^{-1} | C-H valenční vibrace |
| 1700 – 1715 cm^{-1} | C=O valenční vibrace |
| 1650 – 1600 cm^{-1} | C-C valenční vibrace |
| 1480 – 1300 cm^{-1} | C-H deformální vibrace |
| 1300 – 900 cm^{-1} | C-O valenční vibrace |

oblast fingerpuntu

| |
|---------------------|
| 1458-1460 cm^{-1} |
| 1245 cm^{-1} |
| 1161 cm^{-1} |
| 1115 cm^{-1} |
| 1046 cm^{-1} |
| 1008 cm^{-1} |
| 837 cm^{-1} |



Kopálová pryskyřice

Vědci pro chemickou praxi



- Manilský kopál (*Araucariaceae*) (*Agathis dammara*) pochází z Filipín a Indonésie
- diterpenoidní pryskyřice



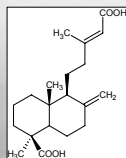
- Západoafrický kopál Kongo
- pochází z *Copaifera guibourthiana* (demeusi)





Kopály – chemické vlastnosti

Vědci pro chemickou praxi



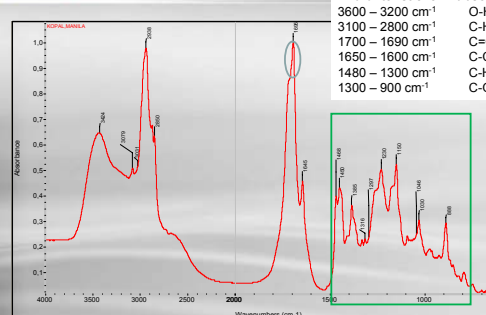
aghatová kyselina

- Manilský kopál obsahuje komunovou kyselinu, sandarakopimarovou kyselinu s větším množstvím aghatové kyseliny a acétem aghatové kyseliny
- bod tání je 230-250°C
- číslo kyselosti -128 mg KOH/g
- číslo zmydelnění – 178 mg KOH/g
- je rozpustný v éteru, metanolu, etanolu a částečně amyalkoholu, je nerozpustný ve vodě
- Kongo kopál
- bod tání je 180 – 200°C
- číslo kyselosti -122,5 mg KOH/g
- číslo zmydelnění -132,4 mg KOH/g
- surový je nerozpustný ve většině organických rozpouštědel



Identifikace - FTIR kopálové pryskyřice

Vědci pro chemickou praxi



| Charakteristické IR absorpční pásy | |
|------------------------------------|------------------------|
| 3600 – 3200 cm ⁻¹ | O-H valenční vibrace |
| 3100 – 2800 cm ⁻¹ | C-H valenční vibrace |
| 1700 – 1690 cm ⁻¹ | C=O valenční vibrace |
| 1650 – 1600 cm ⁻¹ | C-C valenční vibrace |
| 1480 – 1300 cm ⁻¹ | C-H deformální vibrace |
| 1300 – 900 cm ⁻¹ | C-O valenční vibrace |

oblast fingerprintu

| |
|----------------------------|
| 1466 cm ⁻¹ |
| 1449 cm ⁻¹ |
| 1329 cm ⁻¹ |
| 1315 cm ⁻¹ |
| 1259-1263 cm ⁻¹ |
| 1228 cm ⁻¹ |
| 1149 cm ⁻¹ |
| 899 cm ⁻¹ |
| 850 cm ⁻¹ |
| 795 cm ⁻¹ |



Jantar (amber, sukcinít)

Vědci pro chemickou praxi

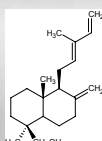


- Diterpenoidní fosilní pryskyřice vyhynulých jehličnatých stromů (*Pinus succinifera*), které v třetihorách tvořily pralesy na pobřeží Baltického moře (Baltýk jantar)
- průhledné nebo průsvitné kousky zbarvené žlutě až hnědočerveně
- další naleziště jsou v severní a střední Americe a Rusku, liší se složením
- používal se na ochranu citlivé vrstvy kolodiových skleněných negativů proti poškrábání.

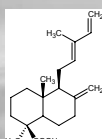


Jantar – chemické vlastnosti

Vědci pro chemickou praxi



komunol



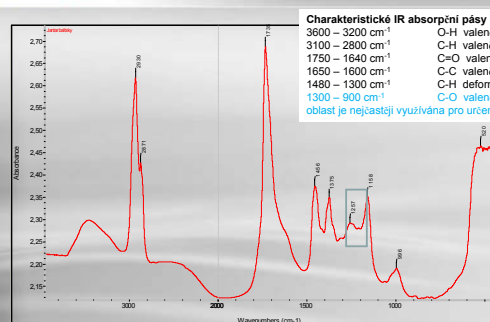
kyselina komunová

- Složení: obsahuje kyselinu komunovou a komunol, významná je kyselina jantarová C₈H₆O₄ v množství 3 – 7 %, Baltýk jantar obsahuje 5-8 % kyseliny jantarové
- bod tání mezi 350 – 370°C , (baltýk jantar taje při 287°C)
- není úplně rozpustný, částečně se rozpouští v lihu, acetonu, benzenu, éteru
- vytavený jantar (tzv. jantarová kalafuna) je tmavě hnědá pryskyřice, je měkký a křehčí než původní jantar
- rozpustná v terpentýnu, v lihu a za zvýšené teploty v tuhacích olejích



Identifikace - FTIR baltského jantaru

Vědci pro chemickou praxi



| Charakteristické IR absorpční pásy | |
|------------------------------------|--|
| 3600 – 3200 cm ⁻¹ | O-H valenční vibrace |
| 3100 – 2800 cm ⁻¹ | C-H valenční vibrace |
| 1750 – 1640 cm ⁻¹ | C=O valenční vibrace |
| 1650 – 1600 cm ⁻¹ | C-C valenční vibrace |
| 1480 – 1300 cm ⁻¹ | C-H deformální vibrace |
| 1300 – 900 cm ⁻¹ | C-O valenční vibrace, tato spektrální oblast je nejčastěji využívána pro určení místa původu jantaru |



Terpentýnová silice

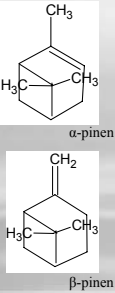
Vědci pro chemickou praxi

- získává se destilací terpentýnového balzámu s vodní parou
- pro technické účely je možné tuto silici získat i destilací dřeva či dřevních odpadů s vodní parou
- je to čirá, bezbarvá kapalina, silně lámající světlo
- charakteristický jemný zápach a palčivá, hořká chuť



Terpentýnová silice – chemické vlastnosti

Vědci pro chemickou praxi




CC1=CCC2C(C1)C3C(C2)C(C3)C α-pinén
CC1=CC2C(C1)C(C2)C β-pinén

- složení silice z borovice lesní: α-pinén (60 %) a β-pinén, který tvoří asi 30 % silice, dále jsou přítomny limonen, felandren, methylchavikol, terpinolen, bornylacetát, pinokarveol a verbenol
- podléhá autooxidaci, při které vznikají α-pinénové peroxidy
- čerstvě destilovaná silice je bezbarvá, oxidací tmavne a houstne
- užití jako rozpouštědlo pryskyřic

esf

Kalafuna

Vědci pro chemickou praxi

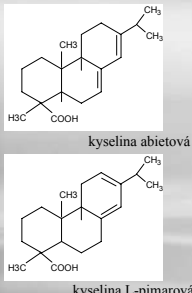


- diterpenoidní pryskyřice
- usazuje se jako pevný zbytek při destilaci balzámu terpentýnu získávaného z různých druhů borovic (*Pinus*)
- amorfní, křehká, sklovitě lesklá, zbarvena žlutě až hnědě
- rozlišují se různé druhy podle původu jako je kalafuna francouzská, ruská, americká, německá a rakouská

esf

Kalafuna - chemické vlastnosti

Vědci pro chemickou praxi



CC1=CC2C(C1)C(C2)C(=O)O kyselina abietová
CC1=CC2C(C1)C(C2)C(=O)O kyselina L-pimarová

- složení: hlavní složkou jsou abietadienové kyseliny sumárního vzorce $C_{19}H_{20}COOH$ (až 90 %), z nich je převážně kyselina abietová a kyselina L-pimarová
- bod tání 80 – 110 °C
- číslo kyselosti 150-180 mg KOH/g
- číslo zmydelnění 150-200 mg KOH/g
- rozpouští se za tepla v alkáliích za vzniku pryskyřičných mýdel
- dobře rozpustná v terpentýnu, alkoholech, ketonech, aromatických a chlorovaných uhlovodících a jiných rozpouštědlech

esf

Benátský balzám (benátský terpentýn)

Vědci pro chemickou praxi

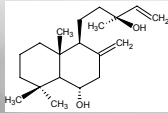


- diterpenoid
- z modřínu *Larix occidentalis* (*Larix decidua*)
- obsažen ve dřevě stromu, proto se kmen musí hluboko navrtávat

esf

Benátský balzám – chemické vlastnosti

Vědci pro chemickou praxi



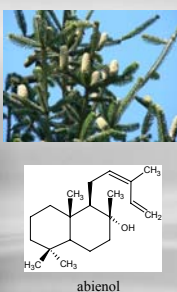
CC1=CC2C(C1)C(C2)C(O)C larixol

- složení: 15-30 % silice a 70 – 85 % pryskyřice, obsahuje abietadienové a pimaradienové kyseliny, larixol a **larixylacetát**, který umožňuje identifikaci benátského balzámu
- je čirý, téměř bezbarvý, voní po pryskyřici
- má vysokou viskozitu
- rozpouští se v terpentýnu, benzínu, alkoholu, acetonu, ledové kyselině octové a mnoha jiných rozpouštědlech
- po zaschnutí vytváří průhledný elastický film, který sice nežloutne, časem však křehne a zakaluje se.
- přidává se k lihovým lakům sandaraku a šelaku, protože zvyšuje na čas elasticitu (v množství kolem 5%)
- podporuje rozpustnost sandaraku v terpentýnu a kopálu v horkém oleji

esf

Štrasburský balzám - terpentýn

Vědci pro chemickou praxi



CC1=CC2C(C1)C(C2)C(O)C abienol

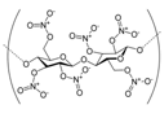
- složení: obsahuje abietadienové a pimaradienové kyseliny a významný podíl abienolu (46 %), který polymeruje
- získává se z jedlí, zvláště hodnotný ze stříbrných jedlí (*Abies excelsa*, *Abies picea*, *Abies alba*, *Abies pectinata*) v jižních Alpách
- je čirý, aromatický, má nízkou viskozitu
- často zaměňován s benátským balzámem, jemuž se velmi podobá
- rozlišení: s magnesií vytváří sraženinu

esf



Nitrocelulóзовý lak

Vědci pro chemickou praxi

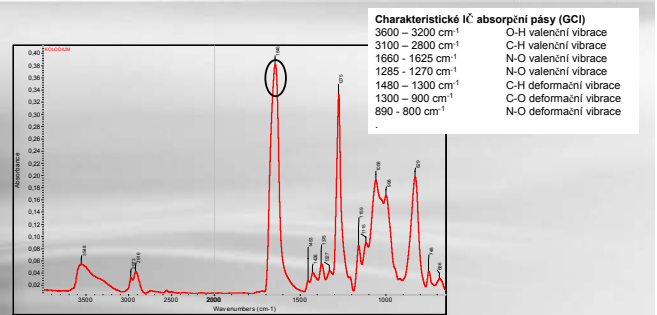


- nitrocelulóza se vyrábí reakcí celulózy s kyselinou dusičnou za přítomnosti kyseliny sírové (nitrační směs). Podle rozsahu nitrace vznikají druhy nitrocelulózy rozdílných vlastností, z nichž pro přípravu laků jsou nevhodnější nitrocelulózy se středním obsahem dusíku (10,5 až 12,7 %), které s rozpouštědly dávají roztoky nižší viskozity
- dobře rozpustná v acetonu, metyletylketonu, etylacetátu, butylacetátu a amylacetátu
- částečně se rozpouští v etanolu, slabě rozpustná v butanolu a alkoholech s delším uhlíkovým řetězcem
- Zapon lak[®] známý jako amylacetát-kolodium (kolodium rozpustné v amylacetátu) mohl obsahovat celou řadu různých aditiv



FTIR spektrum nitrocelulózy

Vědci pro chemickou praxi



Nejvyšší pás, který je charakteristický pro nitrocelulózu je kolem 1656 cm⁻¹, další pásy se obvykle vyskytují při 1281, 1060 a 846 cm⁻¹



Kafr

Vědci pro chemickou praxi



- voskovitá, bílá nebo transparentní pevná látka se silnou, aromatickou vůní
- získává se ze dřeva kafrovníku lékařského (*Camphora officinarum* nebo *Cinnamomum camphora*) rostoucího v Asii

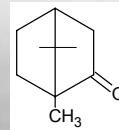


- Dřevo se destiluje s vodní párou a kafr buď krystaluje přímo, nebo se získá frakční destilací sílice



Kafr – chemické vlastnosti

Vědci pro chemickou praxi

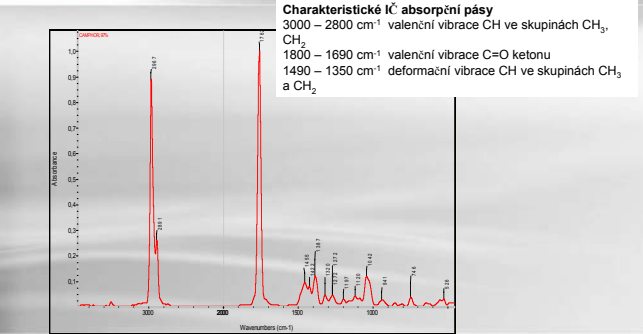


- terpenoid s chemickým vzorcem C₁₀H₁₆O
- sublimuje
- bod tání je 176 °C
- bod varu je 209 °C
- poprvé byl syntetizován v roce 1859
- vyrábí se synteticky z pinenu terpentýnových silic



Identifikace - FTIR spektrum kafru

Vědci pro chemickou praxi



Aditiva do lakových směsí - oleje

Vědci pro chemickou praxi

ricinový olej

- získává lisováním plodu Skočce obecného (*Ricinus communis*), který pochází z východní Afriky z Tanzánie, Keni a Ugandy. Dnes se pěstuje v řadě dalších zemí
- obsahuje řadu mastných kyselin jako je kyselina olejová, linoleová, stearová a palmitová
- nejvyšší podíl je však ricinolejové kyseliny (C₁₈H₃₄O₂), a to více než 85 % z celkového podílu mastných kyselin
- kyselina je rozpustná v alkoholu a éteru

levandulový olej

- získává se z rostliny *Lavandula angustifolia* (*Lavandula officinalis*)
- vysychá pomaleji nežli terpentýnový olej
- hlavními chemickými složkami levandulového oleje jsou monoterpény α-pinen a limonen, terpenický oxid 1,8-cineol, dále cis-ocimen (5-9 %), trans-ocimen (3-4%), 3-oktanon, kafr, linalool (20-35 %), linalylacetát (30-40 %), karyofylen, terpinen-4-ol a levandulylacetát





Benzoé

Vědci pro chemickou praxi

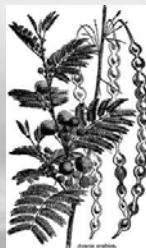


- z tropických stromů *Styrax tonkinensis*, *Styrax benzoin* rodu *Styracaceae* z oblasti Indie a Malajsie
- sbírá se v podobě zgelovatělé šťávy
- vlastnosti závislé na původu a stáří stromu
- obsahuje kyselinu benzoovou a vanilin
- částečně rozpustná ve studeném etanolu
- měkká pryskyřice, která zpomaluje schnutí laku



Arabská guma

Vědci pro chemickou praxi

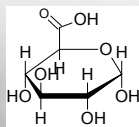


- přírodní polysacharid
- získává se sběrem zaschlých pryskyřičných látek z poraněných nebo infikovaných kůr stromu rodu *Acacia* (např. *Acacia nilotica*, syn. *Acacia arabica* Wild, *Acacia senegal* Wild)
- zakulacené a nepravidelné kusky sklovitého lomu



Arabská guma – chemické vlastnosti

Vědci pro chemickou praxi



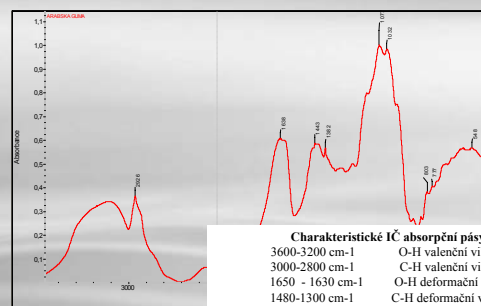
kyselina glukuronová

- složení: polysacharidy s vysokou molekulovou hmotností a jejich vápenaté, hořečnaté a draselné soli, které hydrolyzou poskytují arabinózu, galaktózu, rhamnózu a kyselinu glukuronovou
- je rozpustná ve studené i horké vodě mají její roztoky nízkou viskozitu
- se stoupající koncentrací nad 40 % také výrazně stoupají pojivové vlastnosti jejich roztoků
- podléhá degradaci hydrolyzou a fotooxidací, je citlivá k biodegradaci
- v suchém prostředí je velmi stálá, nežloutne, nezakaluje se, ale je velmi křehká
- přidávají se k ní změkčovadla (glycerin, glukóza nebo cukr)



Identifikace – FTIR arabské gumy

Vědci pro chemickou praxi



Charakteristické IČ absorpční pásy

| | |
|------------------------------|-------------------------------------|
| 3600-3200 cm ⁻¹ | O-H valenční vibrace |
| 3000-2800 cm ⁻¹ | C-H valenční vibrace |
| 1650 - 1630 cm ⁻¹ | O-H deformační vibrace |
| 1480-1300 cm ⁻¹ | C-H deformační vibrace |
| 1300-900 cm ⁻¹ | C-O valenční vibrace (C-OH + C-O-C) |



Příklady předpisů laků na negativěch

Vědci pro chemickou praxi

- **Ochrana proti poškrábání**
 - 100 g sandaraku
 - 10 g kafru
 - 600 g bezvodého etanolu
 - 10 g benátského terpentýnu hustého
- **Matolein (na retuše)**
 - 2 g kalafuny
 - 4 g benátského terpentýnu
 - 1 g ricinového oleje
 - 100 g terpentýnové sílice

