

PŘÍRODNÍ POLYMERY

Deriváty kyselin, - přírodní pryskyřice, vysýchavé oleje, šelak

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

POLYMER INSTITUTE BRNO

spol. s r.o.

ladislav.pospisil@polymer.cz

www.polymer.cz

pospisil@gascontrolplast.cz

www.gascontrolplast.cz

UČO:29716

Časový plán

LEKCE	téma
1	Úvod do předmětu - Struktura a názvosloví přírodních polymerů, literatura
2	Deriváty kyselin, - přírodní pryskyřice, vysýchavé oleje, šelak
3	Vosky
4	Polyterpeny – přírodní kaučuk, získávání, zpracování a modifikace
5	Polyfenoly – lignin, huminové kyseliny
6	Polysacharidy I – škrob
7	Polysacharidy II – celulóza
8	Bílkovinná vlákna I
9	Bílkovinná vlákna II
10	Kasein, syrovátka, vaječné proteiny
11	Identifikace přírodních látek
12	Laboratorní metody hodnocení přírodních polymerů
13	EXKURZE – ŠKROBÁRNA, VÝROBA A ZPRACOVÁNÍ ŠKROBŮ
14	EXKURZE – KOŽELUŽNA, VÝROBA KLIHU A ŽELATINY

Produkty

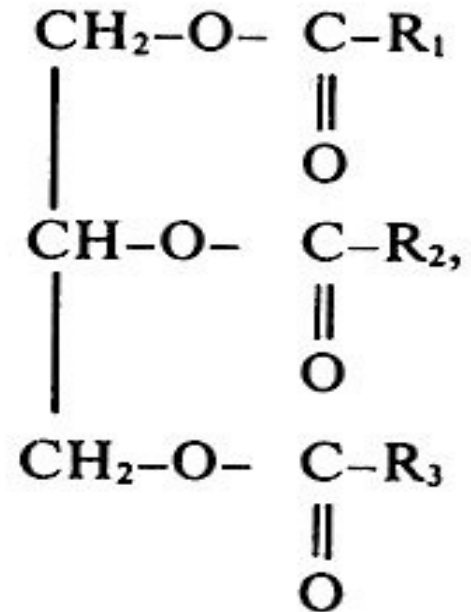
- **Přírodní produkty**
 - Obnovitelné zdroje
 - **NEOBNOVITELNÉ ZDROJE**
- **Modifikované přírodní produkty**
- **Syntetické produkty**

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.

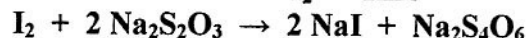
Technické oleje jsou nejčastěji založeny na použití minerálních olejů, tedy směsí uhlovodíků získaných z ropy, nebo silikonových olejů, vyráběných synteticky, u kterých místo uhlíkových řetězců jsou použity řetězce na bázi křemíku.

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 nenasyčenosti olejů. V podstatě je to množství jodu, které se za definovaných podmínek (ČSN 58 0101) naváže na dvojně vazby obsažené v oleji.

CHYBA! MÁ BÝT 3

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

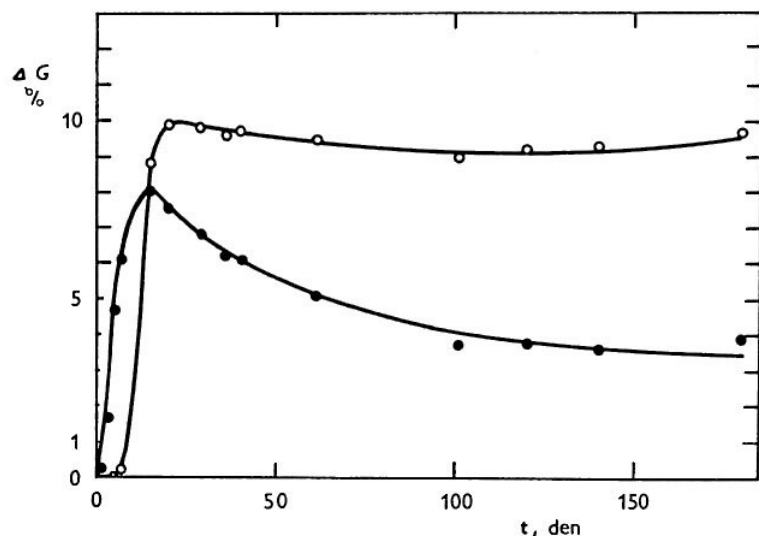
Kyselina	Lněný olej (hm. %)	Makový olej (hm. %)	Ořechový olej (hm. %)
palmitová	6	10	8
stearová	4	2	3
olejová	22	11	15
linolová	15	76	61
linolenová	52	-	12
ostatní	1	1	1
Poměr palmitové kys. ku stearové kyselině	1,5	5,0	2,6

**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!**

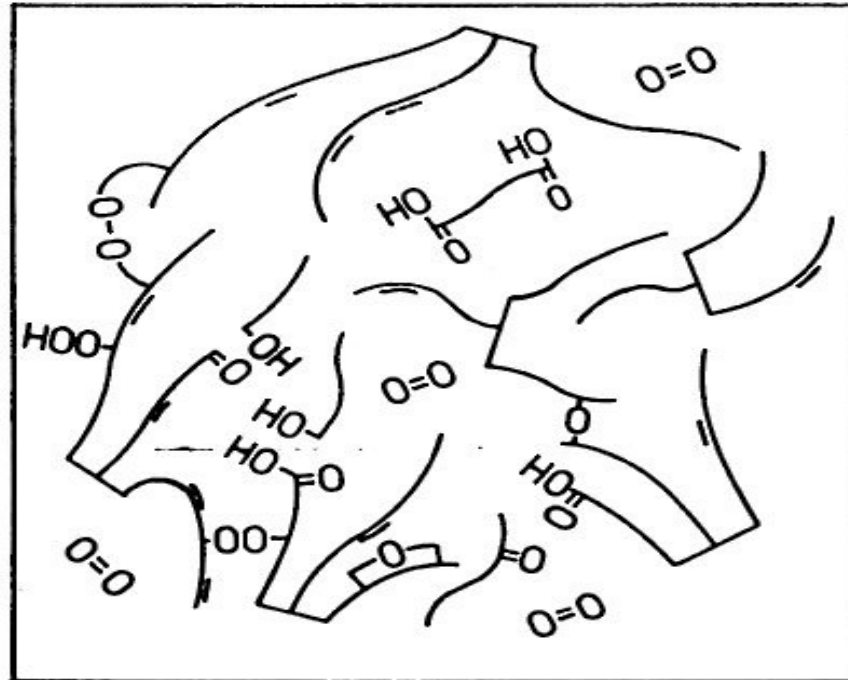
**Jedná se o mnohastupňovou radikálovou reakci, kde
napřed vzniká struktura polymerní, která pak může
ale degradovat**



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

**ΔG je zde
změna
HMOTNOSTI,
nikoli změna
VOLNÉ
ENTALPIE!**

Co to je VYSÝCHÁNÍ OLEJE



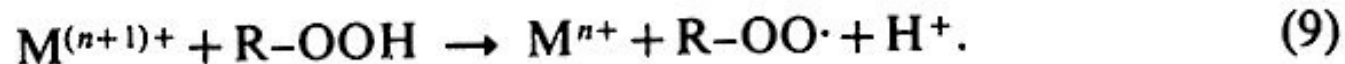
Obr. 16 Schematické znázornění oxidace a degradace filmu lněného oleje¹⁹. O=O ... kyslík, -OOH ... hydroperoxid, -OH ... alkohol, -COOH ... kyselina.

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

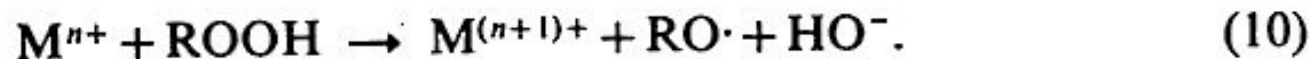
Jak URYCHLIT VYSÝCHÁNÍ OLEJE?

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

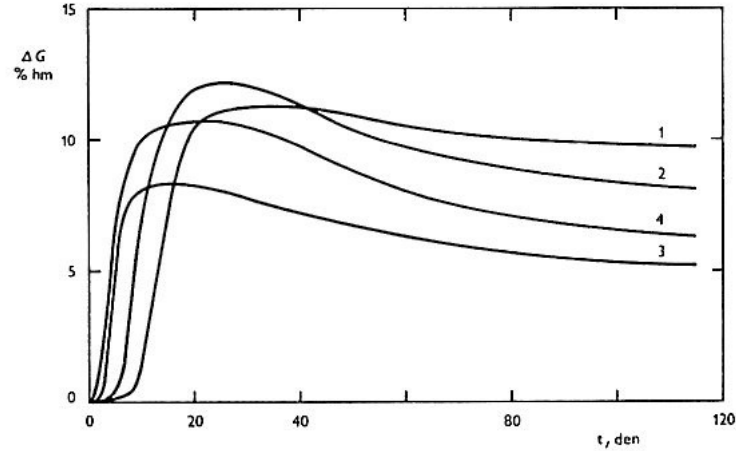
Tzv. **SIKATIVY**



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

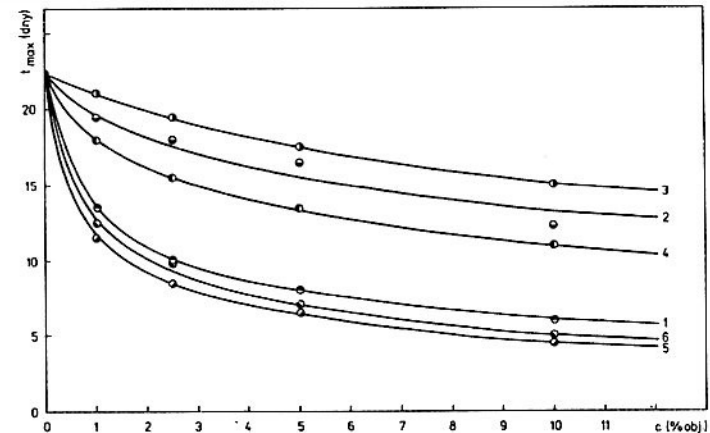


Obr. 17 Závislost přírůstku hmotnosti ΔG na době stárnutí t při 20 °C filmů lněného oleje s různými pigmenty. 1 – lněný olej bez pigmentu, 2 – lněný olej s blanc fixem, 3 – lněný olej s kobaltovou modří, 4 – lněný olej s anglickou červení.

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

www.precheza.cz

Pigmenty FEPREN



Obr. 18 Doba potřebná k dosažení maxima na křivce tuhnutí lněného oleje v závislosti na koncentraci pigmentu železitá červeně²⁶. 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 záření**
- **Ochrana olejomalb proti umělým zdrojům světla s různým spektrálním rozložením záření**
-

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

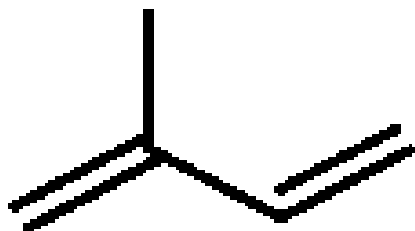
- **GRAMOFONOVÉ DESKY**, ještě před kopolymery vinylchloridu!

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 uzavierateľnej, 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.

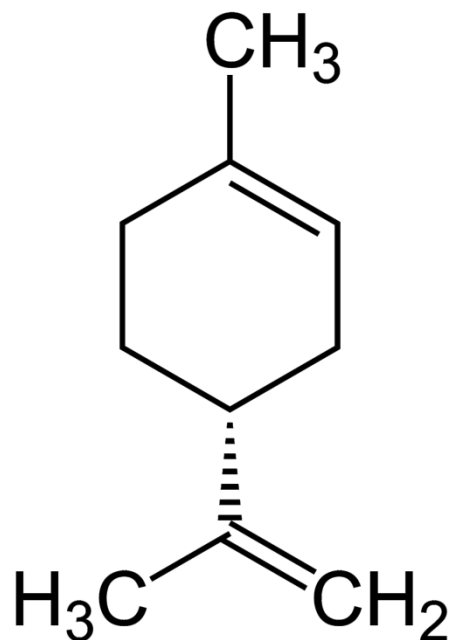
Izopren – základní jednotka TERPENOIDŮ



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

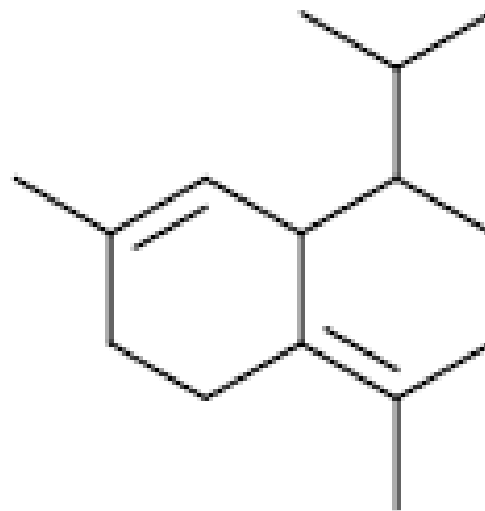
TERPENOIDY – HLAVNÍ SLOŽKY PRYSKYŘIC

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



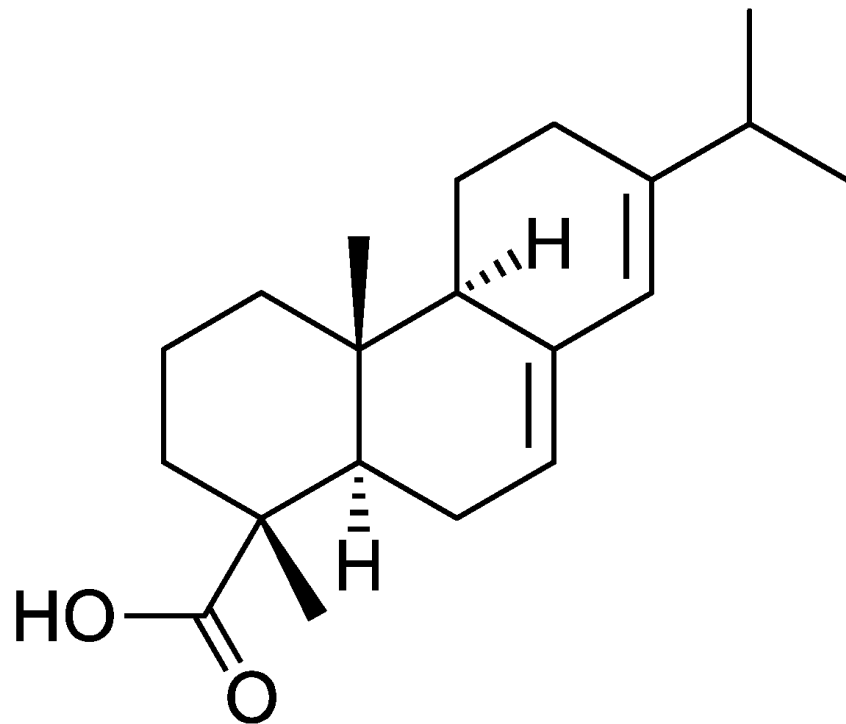
MONOTERPEN
LIMOLEN
(v pomerančové
kůře)

24. 9. 2014



SESQUITERPEN
δ KADILEN

23



DITERPEN

Kyselina abietová

Nejdůležitější pryskyřice

Tabulka 10 Fyzikální a chemické vlastnosti pryskyřic^{8, 28, 38}

	Číslo kyselosti (mg KOH/g)	Číslo zmydelnění (mg KOH/g)	Jodové číslo (% J ₂ /g)	Nezmydelni- telný 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*)

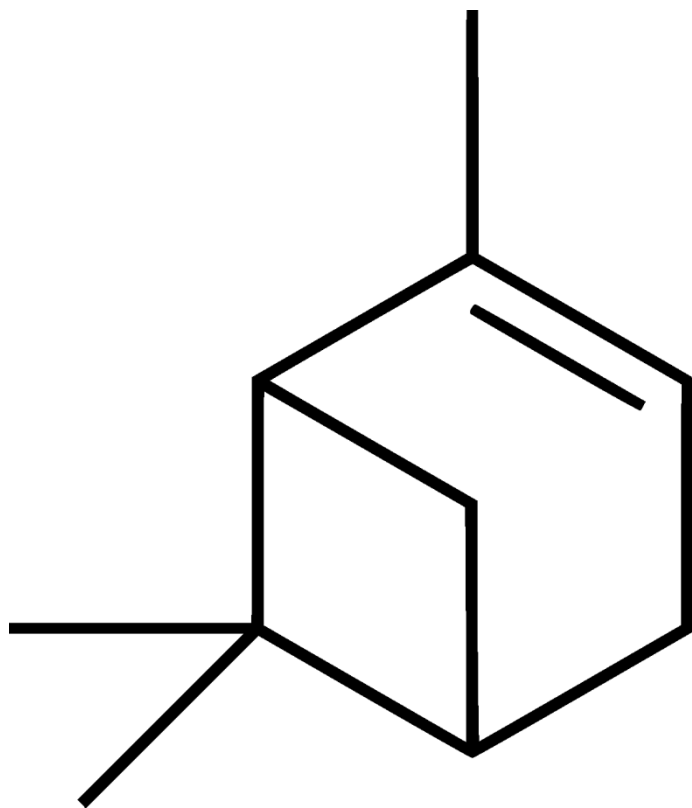
- Colophony or Greek Pitch > od starořeckého města Kolofónu, posulého vývozem kalafuny
- Další použití:
 - Nános na smyčce ke zvýšení tření o struny
 - Ve směsi s vosky k nažehlování starých obrazů na nové podkladní plátno
 - Farmacie
 - Potravinářství
 -

KALAFUNA (eng. Rosin or Colophony or Greek Pitch)



PŘÍKLAD silice TERPENTÝN (eng. *Turpentine*)

Hlavní složky jsou
PINENY (α , β)



- 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.

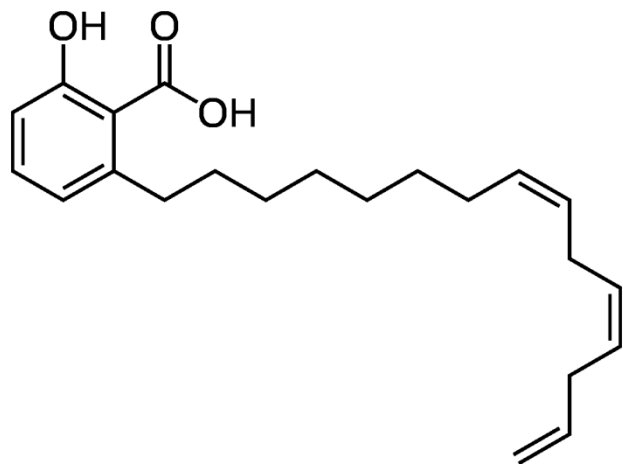
Damara (eng. Dammar gum)

- **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**

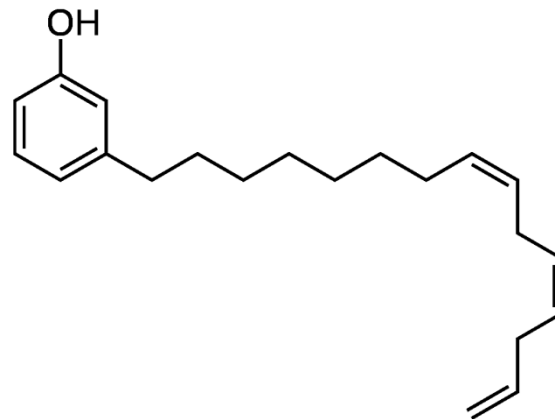


Ještě další zajímavé OLEJE

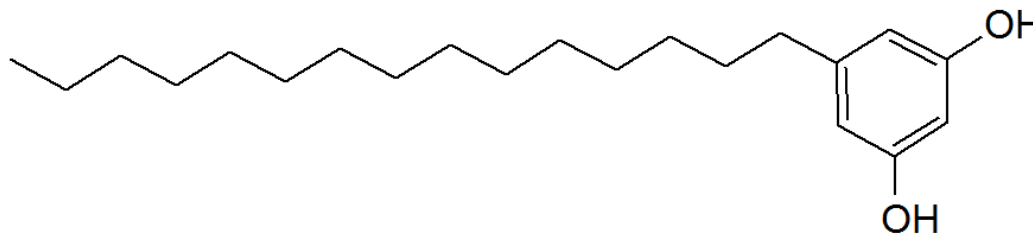
KEŠU OLEJ (*eng. Cashew Oil*)



Anacardic acid



Carnadol



Adipostatin A

Ještě další zajímavé OLEJE

RICINOVÝ OLEJ (*eng. Castor Oil*)

