

PŘÍRODNÍ POLYMERY

Vysýchavé oleje oxidace, degradace, tepelné úpravy, FERMEŽE

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

POLYMER INSTITUTE BRNO

spol. s r.o.

ladislav.pospisil@polymer.cz

www.polymer.cz

pospisil@gascontrolplast.cz

www.gascontrolplast.cz

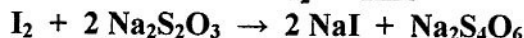
UČO:29716

Glyceridy vyšších nenasycených mastných kyselin

Jak v praxi charakterizujeme nenasycenost vyšších mastných kyselin

- Jodové číslo - stanovení podle Hanušě

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

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**

Oleje, které nás budou zajímat a jejich složení

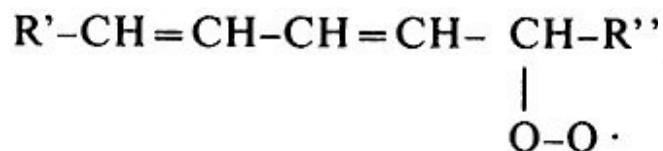
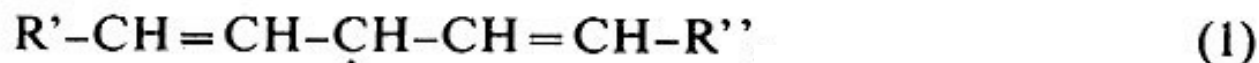
Tabulka 7 Složení mastných kyselin typických druhů rostlinných olejů

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**

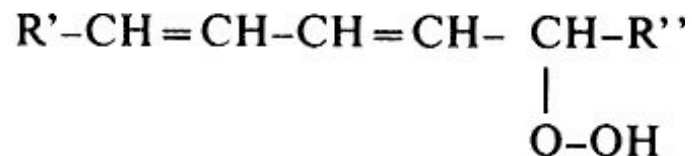
Radikálové reakce tzv. VYSÝCHÁNÍ 1

Vznik volného radikálu teplem, UV zářením, radioaktivním zářením,



Vznik peroxoradikálu reakcí s kyslíkem

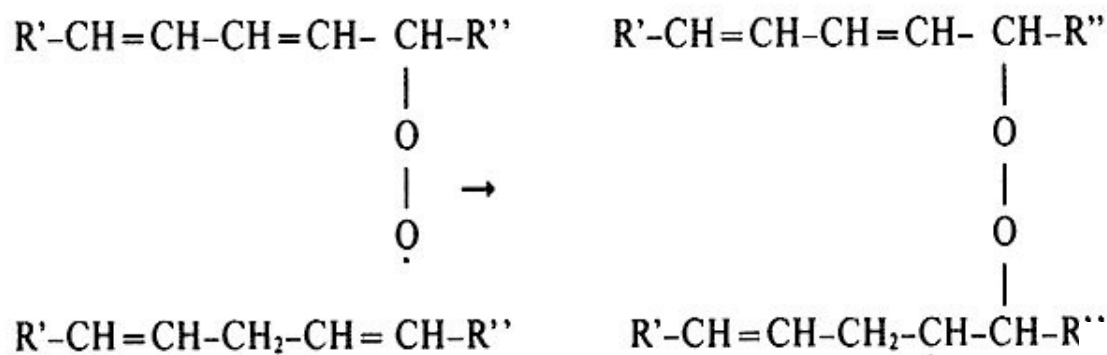
(3)



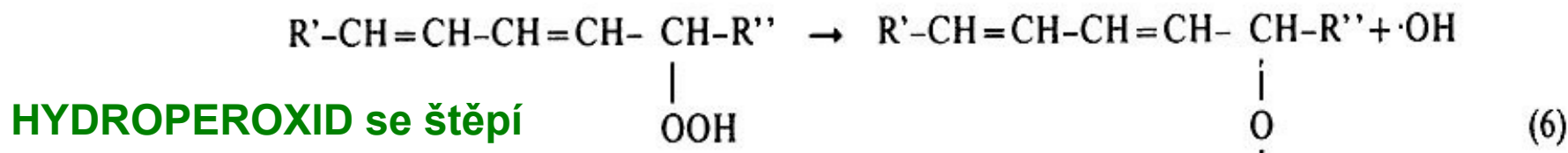
Peroxoradikál si „utrhne“ vodík z jiné molekuly a vznikne HYDROPEROXID

(4)

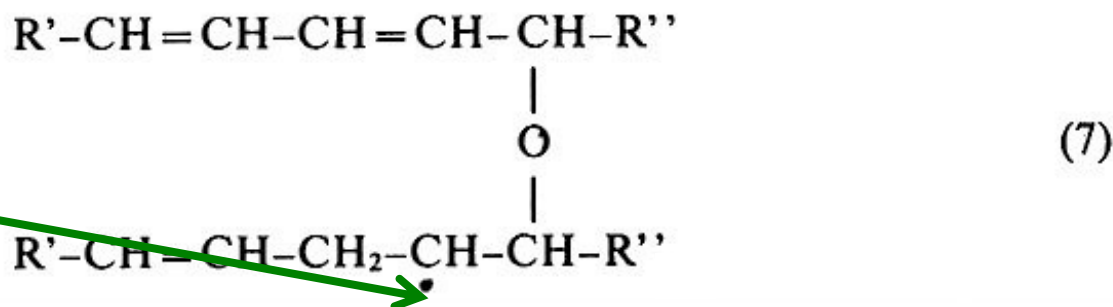
Radikálové reakce tzv. VYSÝCHÁNÍ 2



(5) **Vazba mezi molekulami přes nestabilní peroxoradikál**

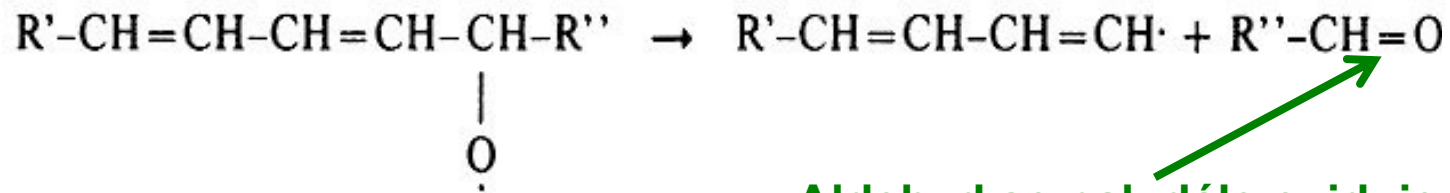


Vznik vazby přes éterový můstek a vznik dalšího radikálu na uhlíku



Radikálové reakce DERGADACE VYSCHLÉHO FILMU

Vznik volného radikálu teplem, UV zářením, radioaktivním zářením,



Aldehyd se pak dále oxiduje na kyselinu (KARBOXYL) a tím se zvyšuje ČÍSLO KYSELOSTI

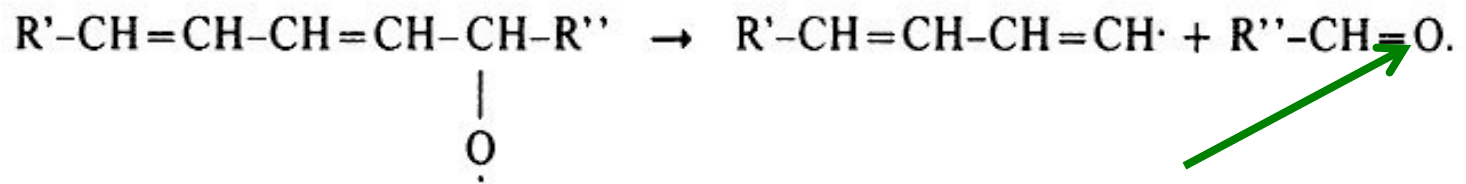
(8)

Tepelné úpravy vysýchavých olejů > ZAHUŠTĚNÉ OLEJE (*eng. Stand Oil*)

Zahřívání vysýchavých olejů pod inertní atmosférou. Vznikají převážně dimery původních nenasycených kyselin a snižuje se jodové číslo. Číslo kyselosti se naopak zvyšuje pro vznik –COOH skupin. Konjugované systémy jsou narušeny.

VÝSLEDEK:

- POMALEJŠÍ DALŠÍ POLYMERACE (VYSÝCHÁNÍ),
- OXIDAČNĚ STÁLEJŠÍ > MENŠÍ TENDENCE KE ŽLOUTNUTÍ



Aldehyd se pak dále oxiduje na kyselinu (KARBOXYL) a tím se zvyšuje ČÍSLO KYSELOSTI

(8)

Tabulka 8 Vlastnosti původního lněného oleje a olejů zahuštěných

Vlastnosti	Původní olej	Oleje zahuštěné při 300 – 305 °C		
		pod atm. par ⁷	pod vakuem ⁸	pod CO ₂ ⁸
index lomu ¹	1,4800	1,4906	1,4907	1,4920
hustota (kg/m ³) ¹	929,1	966,1	966,2	972,6
viskozita (Pa s) ¹	0,0246	7,950	8,535	47,891
číslo kyselosti (mg KOH/g) ^{1, 2}	0,1	16,0	11,4	11,5
číslo zmydlnění (mg KOH) ^{1, 3}	190	190	187	192
Hanušovo jodové číslo (% J ₂ /g) ^{1, 4}	185,5	55,5	50,0	69,0
obsah peroxidů za horka (μg/g) ¹	40	4	10	18
číslo barevné stupnice (mg J ₂ /100 ml) ⁵	5	5	4	5–7
číselná molekulová hmotnost ⁶	649	1184	1342	1803

¹ – Stanoveno dle ČSN 58 0101.

² – Číslo kyselosti vyjadřuje množství volných mastných kyselin.

³ – Číslo zmydlnění udává množství hydroxidu draselného nutného k neutralizaci volných mastných kyselin a dále k zmydlnění tuku.

⁴ – Jodové číslo charakterizuje nenasycenost tuku.

⁵ – Stanoveno dle ČSN 67 3011.

⁶ – Stanoveno osmometrií v parní fázi.

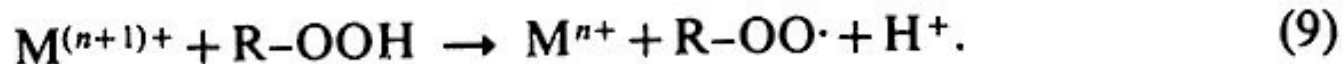
⁷ – Způsob přípravy napodobující v laboratorních podmínkách technologii starých mistrů.

⁸ – V laboratorních podmínkách provedené současné průmyslové technologie.

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:



FERMEŽE

- **ZÁKLADEM JE LNĚNÝ OLEJ (je nejlevnější)**
- **FERMEŽ ČISTÁ**
 - JEN OLEJ + SIKATIVY, žádné pigmenty ani filmotvorné látky
- **FERMEŽ NAPOUŠTĚCÍ**
 - OLEJ + ROZPOUŠTĚDLA (levnější než lněný olej), někdy i sikativy či trochu filmotvorných látek