

PŘÍRODNÍ POLYMERY

Vysýchavé oleje

oxidace, degradace, tepelné úpravy, FERMEŽE

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@gascontrolplast.cz

www.gascontrolplast.cz

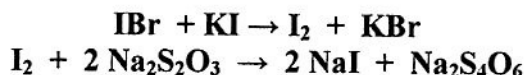
UČO:29716

Glyceridy vyšších nenasycených mastných kyselin

Jak v praxi charakterizujeme nenasycenost vyšších mastných kyselin

- Jodové číslo - stanovení podle 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 |

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

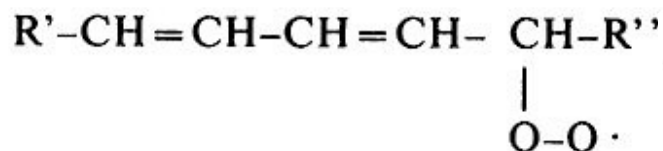
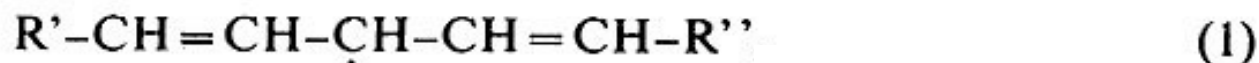
Tabulka 7 Složení mastných kyselin typických druhů rostlinných olejů

| 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**

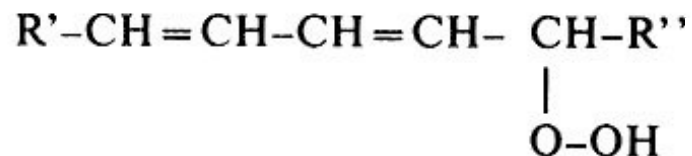
Radikálové reakce tzv. VYSÝCHÁNÍ 1

Vznik volného radikálu teplem, UV zářením, radioaktivním zářením,



Vznik peroxoradikálu reakcí s kyslíkem

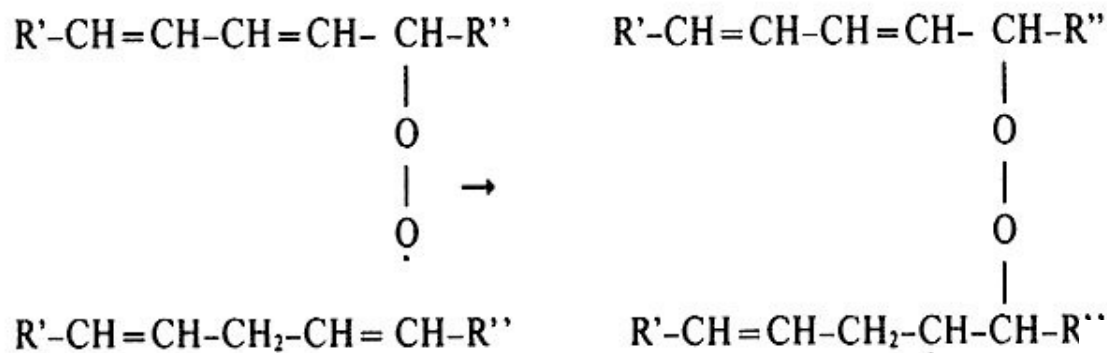
(3)



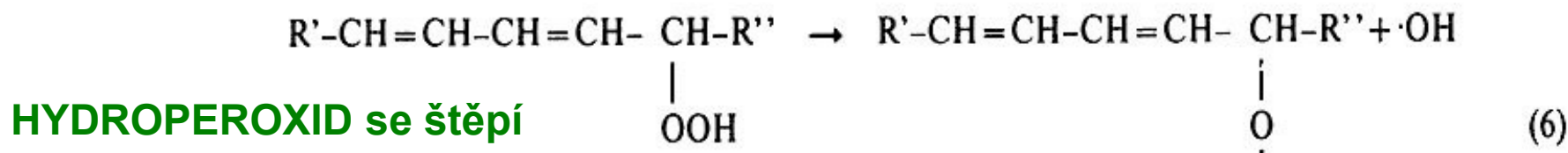
Peroxoradikál si „utrhne“ vodík z jiné molekuly a vznikne HYDROPEROXID

(4)

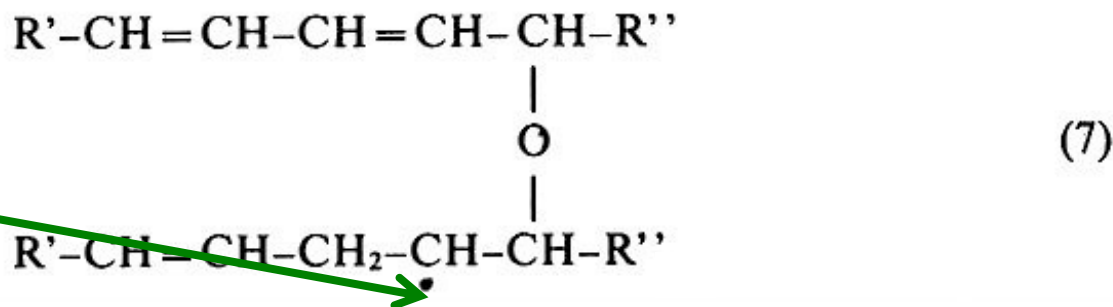
Radikálové reakce tzv. VYSÝCHÁNÍ 2



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

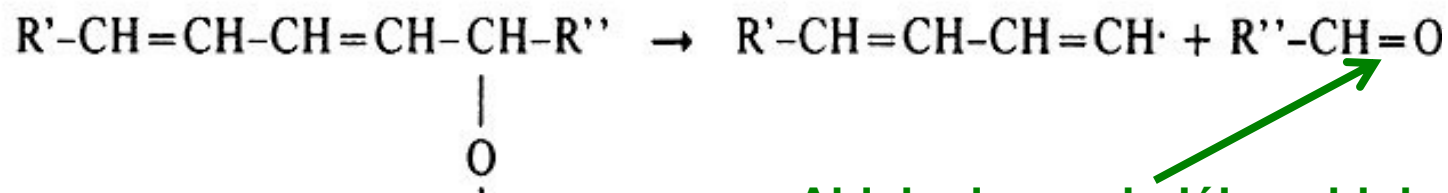


Vznik vazby přes éterový můstek a vznik dalšího radikálu na uhlíku



Radikálové reakce DERGADACE VYSCHLÉHO FILMU

Vznik volného radikálu teplem, UV zářením, radioaktivním zářením,



(8)

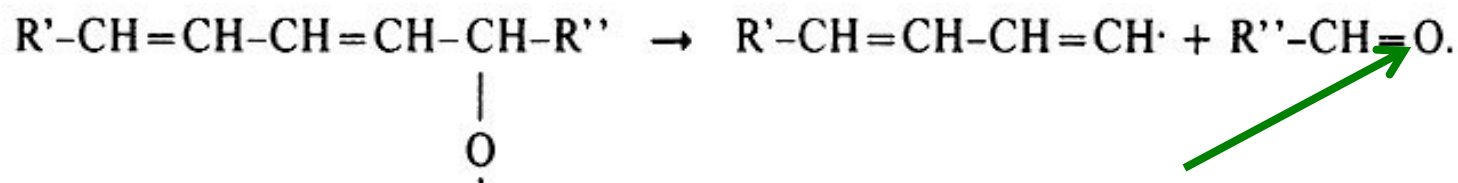
Aldehyd se pak dále oxiduje na kyselinu (KARBOXYL) a tím se zvyšuje ČÍSLO KYSELOSTI

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

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 zmydelnění (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 zmydelnění udává množství hydroxidu draselného nutného k neutralizaci volných mastných kyselin a dále k zmydelnění tuku.

⁴ – Jodové číslo charakterizuje nenasycenost tuku.

⁵ – Stanoveno dle ČSN 67 3011.

⁶ – Stanoveno osmometrií v parní fázi.

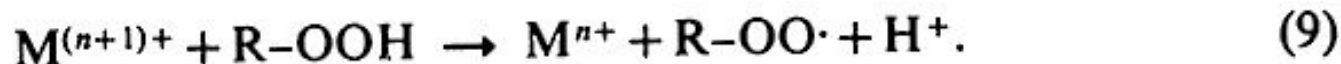
⁷ – Způsob přípravy napodobující v laboratorních podmínkách technologii starých mistrů.

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

**Měl jsem na to
jednu diplomantku
z vašeho oboru a
dopadlo to výborně!**