PŘÍRODNÍ POLYMERY

Deriváty kyselin - přírodní pryskyřice, vysýchavé oleje, šelak

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

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	Polyyfenoly – 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

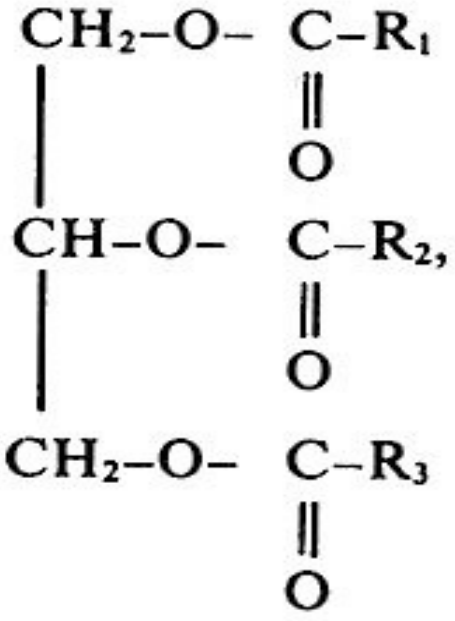
- **Přírodní produkty**
  - **Obnovitelné zdroje**
  - **NEOBNOVITELNÉ ZDROJE**
- **Modifikované přírodní produkty**
- **Syntetické produkty**

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)
    - Nasycené
    - 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:

$$IBr + KI \rightarrow I_2 + KBr$$

$$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\,NaI + Na_2S_4O_6$$

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

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

Glyceridy vyšších nenasycených mastných kyselin

Jak v praxi charakterizujeme nenasycenost vyšších mastných kyselin

- **Jodové číslo - stanovení podle Hanuše**

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

PAZNEHTOVÝ OLEJ - *jen pro zajímavost*

Dolní okončetiny dobytka obsahují zvláštní druh tuku, bohatý na olejnaté části, které mají výhodu velice nízkého bodu mrazu. Je to zejména t. zv. paznehtový olej, který je ve zvláštních váčcích nad zadní částí hovězích paznehtů. Tento olej je velice hledaným zbožím jako mazadlo pro jemnou mechaniku a zvláště pro torpeda. V některých jatkách jsou proto zařízeny zvláštní dílny na zpracování spodních končetin.

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 **ZRUŠENÁ 1. 7. 2015**

Jodové číslo

je definováno jako množství (%) halogenu přepočítaného na jód, které může zkoumaný vzorek vázat za podmínek metody. Jodové číslo (JČ) charakterizuje obsah nenasycených mastných kyselin. Lze ho proto použít pro zjištění původu a kvality tuku. Jodové číslo může sloužit ke zjištění původů sádla (např. střevní sádlo) a při podezření, že v sádlu či loji jsou přimíchány jiné tuky, nebo že došlo k oxidaci. Jodové číslo je měřítkem obsahu dvojných vazeb ve vzorku. Oleje, které mají JČ nad 150 se řadí mezi vysychavé, oleje s JČ od 100 do 150 jsou polovysychavé a oleje s JČ pod 100 jsou nevysychavé.

Jodové číslo se stanovuje metodou Hanušovou (s jódmonobromidem) či Wijasovou (s jodmonochloridem).

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	–	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	
myristová	14	–	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	
palmitová	16	–	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	
stearová	18	–	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	
olejová	18	1	$CH_3(CH_2)_7CH=CH-(CH_2)_7COOH$	90
linolová	18	2	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$	181
linolenová	18	2	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CH-CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	274

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

CHYBA! MÁ BÝT 3

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**

FERMEŽ: UPRAVENÝ LNĚNÝ OLEJ

FERMEŽ nastavovaná: obsahuje i jiné oleje než jen lněný

CHEMICKÁ PODSTATA ÚPRAVY:

Vznik –OOH skupin na dvojných vazbách nenasycených vyšších mastných kyselin

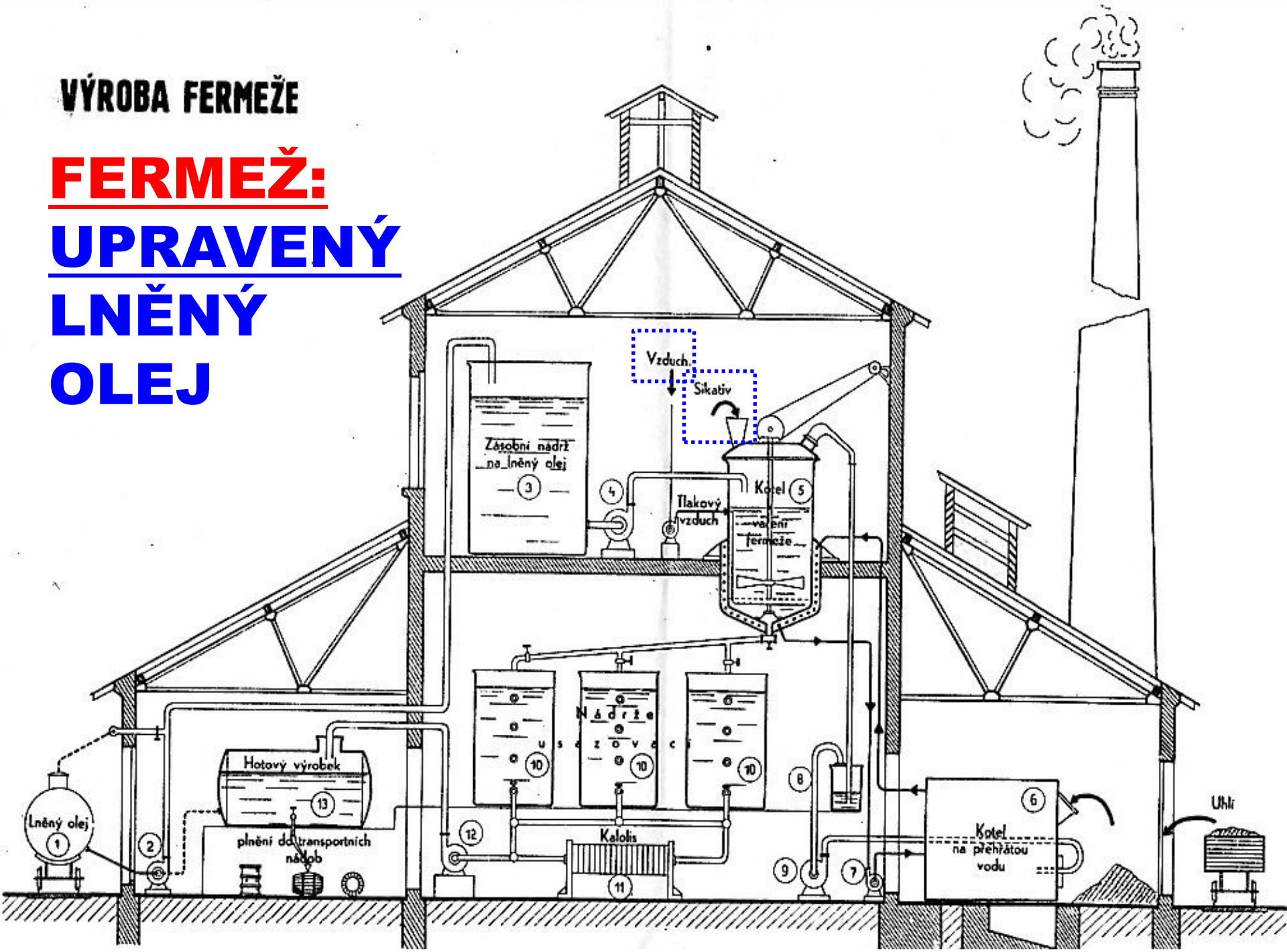
FERMEŽ napouštěcí: zředěno těkavými rozpouštědly pro snížení viskozity, tato pak vytěkají

FERMEŽ litografická: zvýšená viskozita delším vařením

VÝROBA FERMEŽE

FERMEŽ:

UPRAVENÝ LNĚNÝ OLEJ



FERMEŽ - z čeho prý pochází tento název?

PRÝ **je to z francouzského slova**

FERMER **= uzavřít, protože to uzavíralo póry ve dřevě proti hnilobě.**

VÝROBA FERMEŽE.

Barvy jsou jemné prášky ve vodě a v obvyklých rozpustidlech nerozpustné. Při jejich použití nutno je na barvený předmět upevniti t. zv. pojidlem (na př. vodou, bílkem, klihem, kaseinem). Nejznámějším pojidlem barev je fermež, která rozmíchána s práškovitými barvami, dává fermežové nátěry.

Fermež je lněný olej, jehož vysýchavost (správně tuhnutí), trvající několik dní, byla urychlena tak, že dobrá fermež vysýchá (tuhne) během 24 hodin. Děje se tak nejčastěji **vařením** lněného oleje za přídavku **minerálních sikkativů** (sušidel, vysýchadel) nebo **zahříváním** lněného oleje se **sikkativy organickými.**

1. Výrobní postup.

Lněný olej (1) se čerpá **pumpou** (2) do **sběrné nádrže na lněný olej** (3), v níž se ponechá delší dobu, aby se voda a nečistoty dokonale oddělily. Dobře ustátý olej se natahuje **pumpou** (4) do **varného kotle** (5). Ten bývá v menších závodech litinový (často smaltovaný), ve větších závodech železný, vyložený měděným nebo hliníkovým plechem, případně celý hliníkový. U starších zařízení je kotel vytápěn přímým plamenem, v moderních závodech parním hadem nebo přehřátou vodou, která se přehřívá v **kotli** (6) a jejíž cirkulace je podporována **pumpou** (7).

Kotel plní se do $^3/_4$, neboť asi při teplotě 130° nastává slabé pěnění, způsobené unikáním vody. Potom se přidává sikkativ, rozmíchaný (nebo rozpuštěný) v malém množství oleje a za stálého míchání se teplota zvyšuje na 170 — 220°. V některých závodech se během vaření vhání pod dirkované dno tlakový vzduch. Unikající páry a plyny jsou odssávány přes **kondensační nádobu** s vodou (8) **exhaustorem** (9) do topeniště.

Vaření fermeže vyžaduje zkušenosti; během vaření nutno neustále kontrolovati teplotu teploměrem. Dlouhé vaření zhoršuje jakost výrobku. Zpravidla se výše teploty a délka vaření řídí druhem sikkativu a jakostí suroviny.

Po ukončeném vaření se nechá fermež vychladnouti a vypouští se do **usazovacích nádrží** (10). Z těchto se hotový výrobek, dokonale usazený, případně zfiltrovaný přes **kalolis** (11), dopravuje **pumpou** (12) do **sběrné nádrže** (13), z níž se plní do transportních nádob.

Dobrá fermež nemá býti příliš tmavá a nakápnuta na skleněnou desku má během 24 hodin utvořiti tak pevný povlak (t. zv. film), aby se dal nožem škrabati v podobě elastických hoblinek. Během 48 hodin má film ztuhnouti úplně.

2. Chemie výroby.

Lněný olej se vyrábí lisováním nebo extrakcí rozmělněných lněných semen. Za studena lisovaný olej je slabě nažloutlý, olej lisovaný za tepla je tmavožlutý, olej vyrobený extrakcí zelenožlutý. Lněný olej patří mezi t. zv. **oleje vysýchavé** (správněji řečeno tuhnoucí), mezi něž patří také olej makový, konopný, slunečnicový, ořechový a oleje rybí.

Tyto oleje obsahují vedle glyceridů kys. olejové ještě glyceridy kyseliny linolové a linolenové.

Strukturní vzorce těchto kyselin jsou:

kys. olejové:

$$CH_3 . (CH_2)_7 . CH = CH . (CH_2)_7 . COOH$$

kys. linolové:

$$CH_3 . (CH_2)_4 . CH = CH . CH_2 . CH = CH . (CH_2)_7 . COOH$$

kys. linolenové:

$$CH_3 . CH_2 . CH = CH . CH_2 . CH = CH . CH_2 . CH = CH . (CH_2)_7 . COOH$$

Glyceridy kys. olejové se na vzduchu nemění (pouze žluknou, ale netuhnou), kdežto glyceridy mastných kyselin, obsahující více dvojných vazeb, přijímají ze vzduchu kyslík (tedy nevysýchají, naopak přibývají na váze) a mění se ve hmoty pryskyřičné povahy, které jsou podstatou filmu, který vzniká při použití fermeže nebo fermežových nátěrů.

Názory na chemické reakce při tuhnutí těchto olejů a fermeží z nich vyrobených probíhající, nejsou jednotné. Bylo zjištěno, že jde o okysličování, při němž část kysliku ruší dvojné vazby (vznikají buď ketohydroxy - sloučeniny nebo sloučeniny ještě složitější) a druhá část kyslíku se spotřebuje k rozkladnému okysličování, jehož výsledkem jsou nižší mastné kyseliny a látky těkavé (jako kyselina mravenčí, nižší aldehydy, voda a kysličník uhličitý). Při tom nevzniká nikdy glycerin, nýbrž zbývají vždy mono- nebo di-glyceridy. Není pravděpodobné, že by při tuhnutí olejů probíhala polymerace, aspoň ne v míře postižitelné.

Tuhnutí olejů a fermeží urychluje se vyšší teplotou a působením světla. Také druh sikkativu a vlhkost okolního vzduchu tuhnutí olejů ovlivňují.

Zatím co původní tuhnoucí oleje tuhnou velmi pomalu (tuhnutí lněného oleje, roztřeného na skleněné destičce trvá 6—8 dní), tuhnou fermeže a fermežové nátěry velmi rychle. Tohoto urychlení se dociluje

a) působením sikkativů (sušidel, vysýchadel),

b) delším vařením (polymerací) nebo foukáním vzduchu do zahřátého oleje.

Rozeznáváme sikkativy:

1. **nerozpustné** (minerální kovové sloučeniny, jako PbO, Pb_3O_4, MnO_2, CoO, boritan manganatý atd.). Přidávají se v množství 0,1 až 2% na váhu oleje a aby se v oleji rozpustily, potřebují delšího varu až 260°.

...ská knihovna

2. **rozpustné** (resináty, oleáty a naftenáty zinečnaté, olovnaté, manganaté nebo kobaltnaté). Oproti nerozpustným sikkativům se tyto v oleji snadno rozpouští, nevyžadují delšího varu, stačí teplota do 130°; naftenáty se rozpouštějí i za studena. Podle způsobu výroby rozeznáváme: **rozpustné sikkativy tavené** (vyrábí se tavením pryskyřice nebo org. kyselin s kovovými kysličníky nebo hydroxydy) a **rozpustné sikkativy srážené** (vyrábějí se srážením vodních roztoků alkalických solí organické kyseliny, t. zv. mýdel, příslušnými kovovými solemi, na př. dusičnany, octany, chloridy atd.).

V dnešní době se nerozpustných sikkativů používá čím dále tím méně, takže většina obchodních druhů fermeže je fermež vyrobená za použití rozpustných sikkativů. Těmto fermežím se také říká fermeže **přípravkové** či **preparátové.** Ponévadž k rozpuštění sikkativu stačí zahřáti olej na krátký čas jen na 130°, jsou tyto fermeže také světlejší.

Jiný způsob výroby fermeží je zahřívání lněného oleje s rozpustnými sikkativy za současného foukání vzduchu. Tyto fermeže jsou světlejší, hustější a rychleji vysýchají; označují se jako fermeže **připravované čili preparované.**

Chemické změny, kterým lněný olej varem se sikkativem podléhá, jsou nepatrné a přirozeně záleží na délce varu, na výšce teploty a na povaze sikkativu. Za použití nerozpustných sikkativů, které vyžadují vyšší teploty a délky varu, se znatelně zvyšuje viskosita, specifická váha a index lomu: silně klesá jodové číslo. Při použití sikkativů rozpustných jsou změny spec. váhy, viskosity, indexu lomu a jodového čísla nepatrné. Bylo zjištěno, že rozpouštění sikkativů v oleji není pouhým fysikálním rozpouštěním, nýbrž že při něm nastává do jisté míry podvojný rozklad mezi kovovou solí a glyceridy.

Původní surovinou k výrobě fermeží byl lněný olej. Zboží označené jako **lněná fermež** jest nejhodnotnějším výrobkem; smí obsahovati jen lněný olej a nejvýše 2% nerozpustných nebo 5% rozpustných sikkativů.

Vysoké ceny lněného oleje a velká spotřeba nátěrů v poslední době donutily výrobce k výrobě t. zv. **fermeží nastavovaných.** Jsou to výrobky, v nichž část nebo všechen lněný olej je nahrazen oleji levnějšími (sojovým, konopným, řepkovým, kukuřičným, oleji rybími i oleji minerálními). T. zv. **fermeže umělé** neboli **fermežové náhražky** jsou roztoky kalafuny nebo umělých pryskyřic v těkavých rozpustidlech (případně roztoky kovových resinátů nebo kovových solí vyšších mastných kyselin). Jsou to vlastně laky, neboť vytvářejí film tím, že těkavé rozpustidlo vytěká.

Zvláštní druh fermeže je fermež **lithografická** (knihtiskařská). Je to lněný olej **zhuštěný,** t. j. lněný olej, jehož vysýchání bylo urychleno delším vařením při teplotě až 300°, takže nastala polyme-

race. Zhuštěného oleje se užívá k výrobě knihtiskařské černi a do olejových laků. Nátěry s obsahem zhuštěného oleje dávají lesklý, hladký povrch (bez rýh po štětci).

Vysýchání olejů lze také urychliti foukáním vzduchu do oleje zahřátého na 60—80°. Tím se získají oleje foukané, které se zužitkují při výrobě olejových laků.

3. Literatura.

Rosendorf: Laky a natěradla. (Základy chemické výroby, 1944).

Teysler-Kotyška: Technický slovník.

Morrell-Wood: Chemistry of Drying Oils. 1927.

Bauer: Die trocknenden Öle. 1928.

Seeligmann-Zicke: Handbuch der Lack- und Firnisindustrie, 1930.

Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 1930 (V.)

Stock: Taschenbuch für die Farben- und Lackindustrie, 1943.

Wilborn: Die Trockenstoffe, 1933.

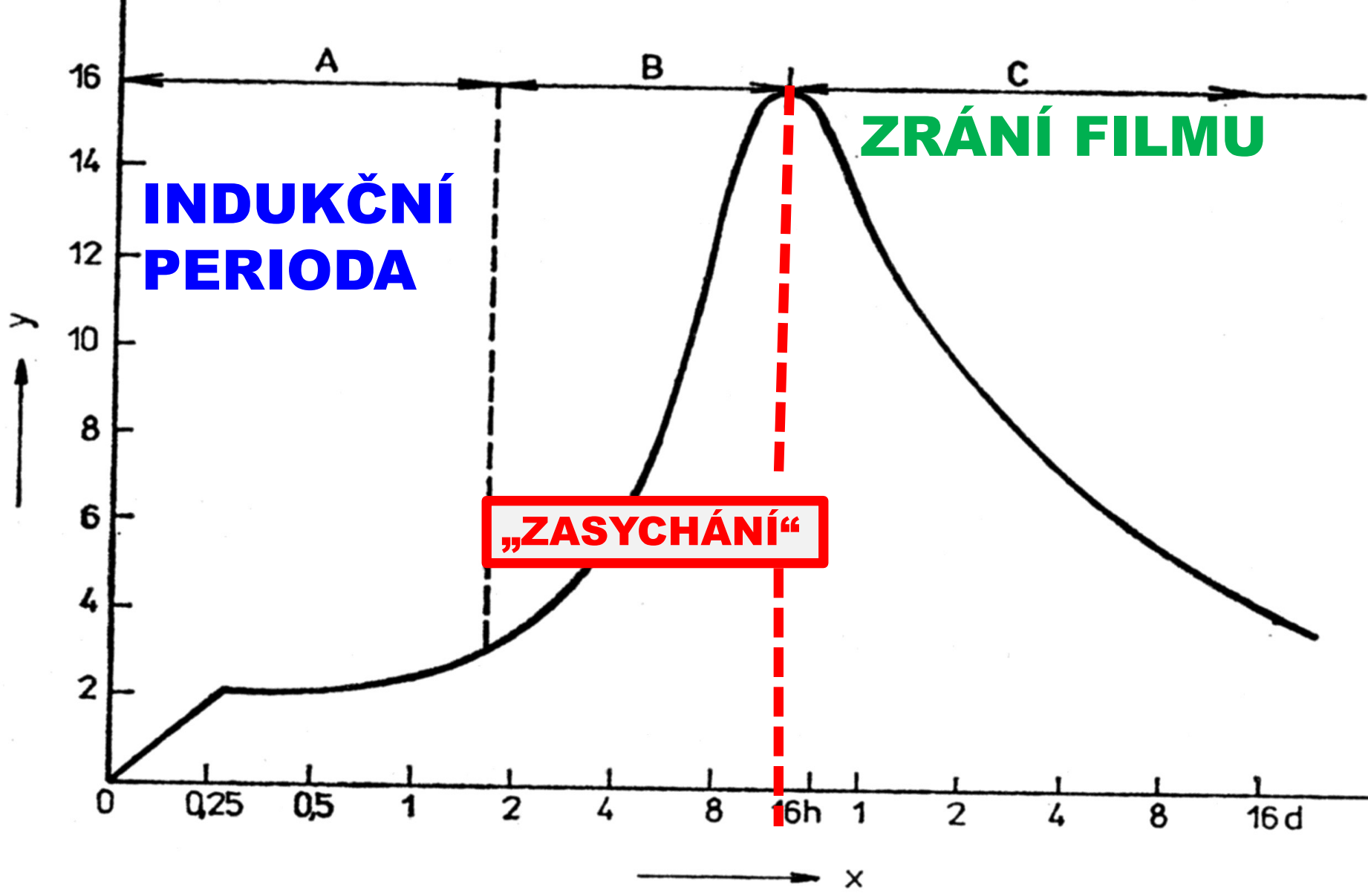
TOT JE STARÁ LITERATURA, ALE STÁLE PLATNÁ

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

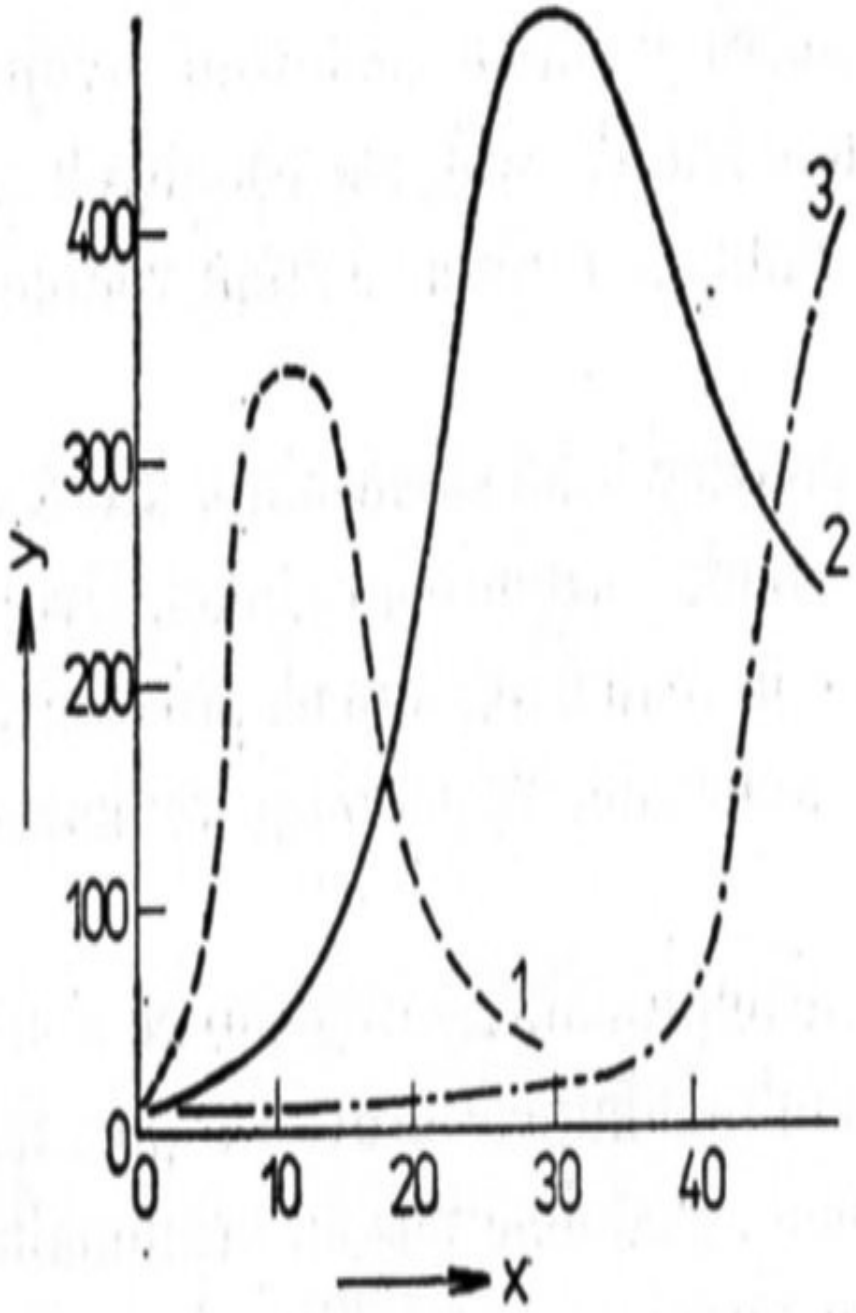


Obr. 130. Závislost hmotnostního přírůstku filmu na čase; lněný olej 0,02 % Co + 0,1 % Zn, 20 °C

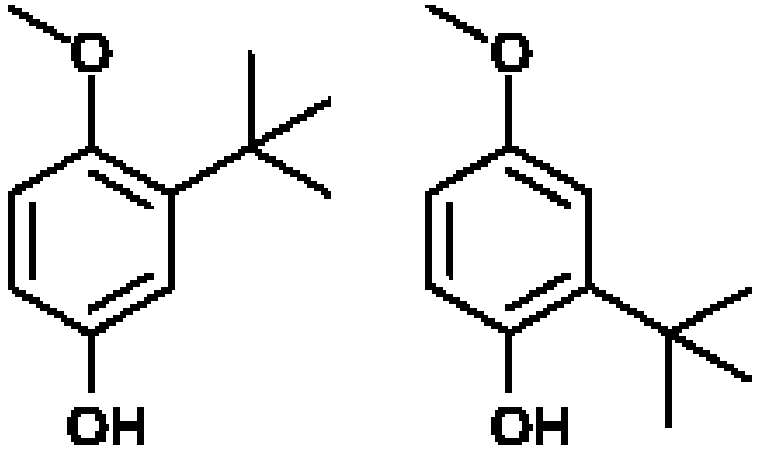
x — čas — upravená osa (h, d); y — hmotnostní přírůstek (%)

Průběh tvorby filmu a jeho další vývoj můžeme rozdělit do několika fází. Sledujeme-li hmotnost zasychajícího filmu v závislosti na čase, pozorujeme v prvých 15 min její vzrůst asi o 2 %. Toto období odpovídá nasycení kyslíkem do rovnovážného stavu. Pak následuje různě dlouhé období, v němž nejsou na charakteru filmu patrny žádné změny. Toto období je *indukční perioda*, při které se hlavně rozkládají antioxidanty a vznikají autoxidačně působící látky. Vhodnou úpravou olejů lze indukční periodu zkrátit, až zcela odstranit. V druhém období, v tak zvané

fázi zasychání, začne hmotnost filmu prudce stoupat, film zaschne a krátce nato dosáhne své maximální hmotnosti. V třetím období, ve fázi *zrání filmu*, hmotnost opět klesá, z filmu difundují do okolí těkavé zplodiny oxidace oleje. Pevnost, tvrdost, pružnost a odolnost filmu proti vnějším vlivům se zlepšují, až dosáhnou maximálních hodnot. Ve čtvrtém období, ve fázi *stárnutí filmu*, dochází k postupné degradaci filmu spojené s dalším, i když velmi pomalým klesáním hmotnosti. Rovněž se horší mechanické vlastnosti, především pružnost. Přechod mezi třetí a čtvrtou fází nelze s jistotou určit. Průběh tvorby filmu je patrný z grafu na obrázku 130, na němž je zachyceno zasychání lněného oleje.



BHA = t-butylhydroxyanisol

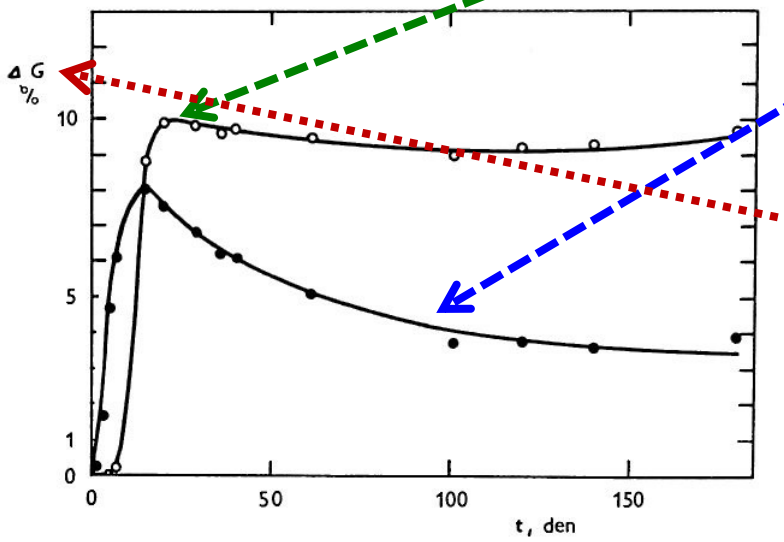


Obr. 5. Průběh autooxidace slunečnicového oleje při 60 °C
y — obsah hydroperoxidů (mmol kg^{-1}); *x* — doba oxidace (d); *1* — olej obsahující 0,1 mg kg^{-1} Cu^{2+}; *2* — olej bez přísad; *3* — olej obsahující 10 mg kg^{-1} BHA

Co to je VYSÝCHÁNÍ OLEJE

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

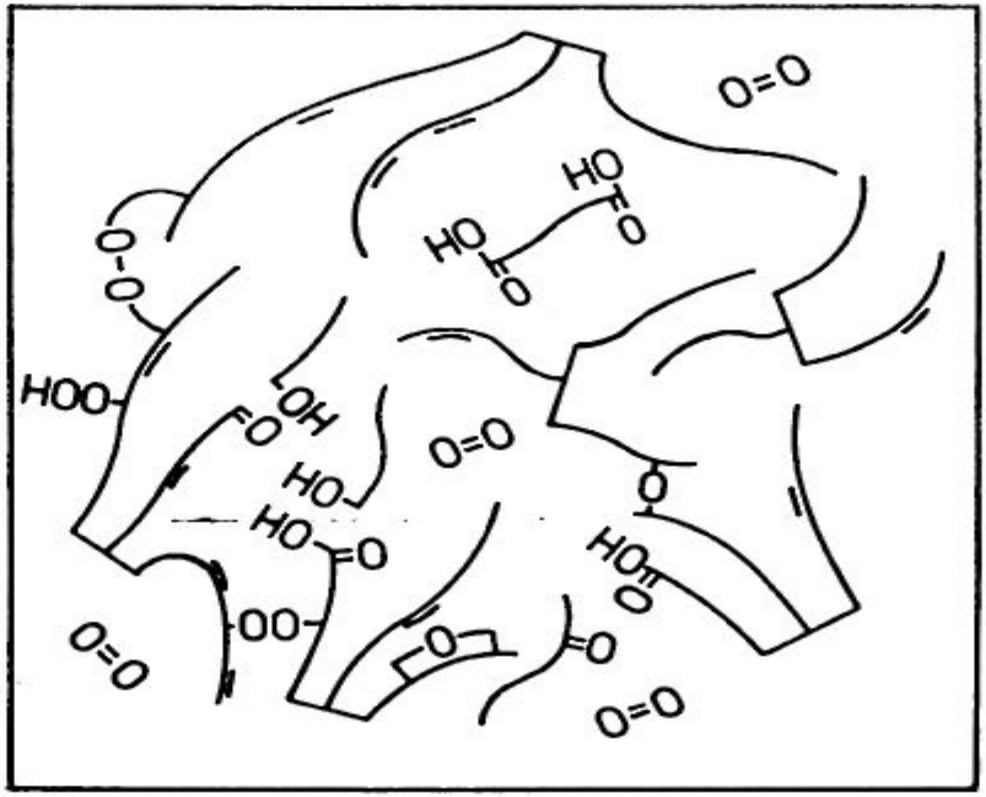
Jedná se o mnohastupňovou radikálovou reakci, kde napřed vzniká struktura s -OOH, která pak může ale iniciovat rozpadem sesíťování a tím hmotnost zase klesá



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

Δ G je zde změna HMOTNOSTI, nikoli změna VOLNÉ ENTHALPIE!

Co to je VYSÝCHÁNÍ OLEJE
správněji TUHNOUCÍ



Obr. 16 Schematické znázornění oxidace a degradace filmu lněného oleje[19]. 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}

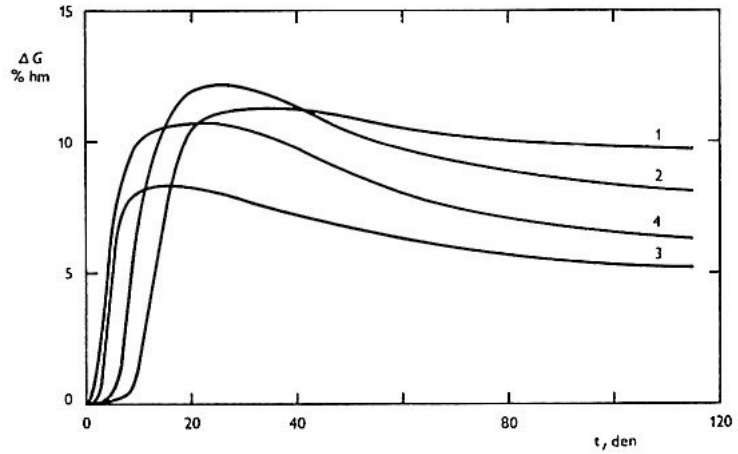
Tzv. **SIKATIVY**

$$M^{(n+1)+} + R\text{–}OOH \rightarrow M^{n+} + R\text{–}OO\cdot + H^{+}. \qquad (9)$$

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

$$M^{n+} + ROOH \rightarrow M^{(n+1)+} + RO\cdot + HO^{-}. \qquad (10)$$

Data z literatury

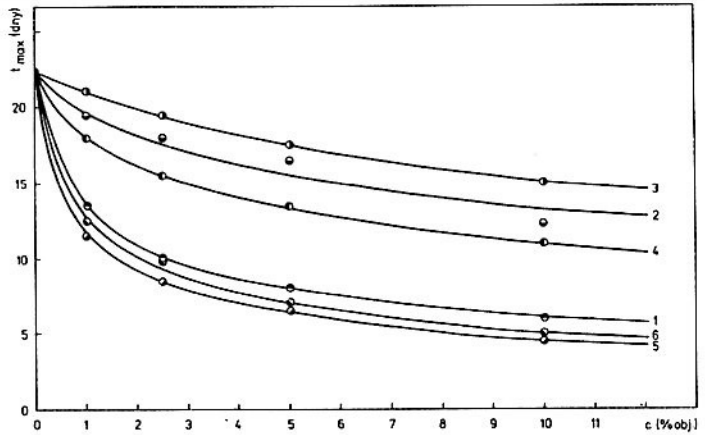


Obr. 17 Závislost přírůstku hmotnosti Δ *G* na době stárnutí *t* při 20 °C filmů lněného oleje s různými pigmenty. 1 – lněný olej bez pigmentu, 2 – lněný olej s blanc fixem, 3 – lněný olej s kobaltovou modří, 4 – lněný olej s anglickou červení.

Železité červeně jsou kysličníky železa s odstíny červenohnědými

www.precheza.cz

Pigmenty FEPREN



Obr. 18 Doba potřebná k dosažení maxima na křivce tuhnutí lněného oleje v závislosti na koncentraci pigmentu železitá červeň [26]. 1 – anglická červeň, 2 – caput mortuum, 3 – puzuola, 4 – železitá červeň 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,
  - Zhášeče excitovaných stavů
  - ……..
- Inhibitory radikálových reakcí proti „vysýchání“

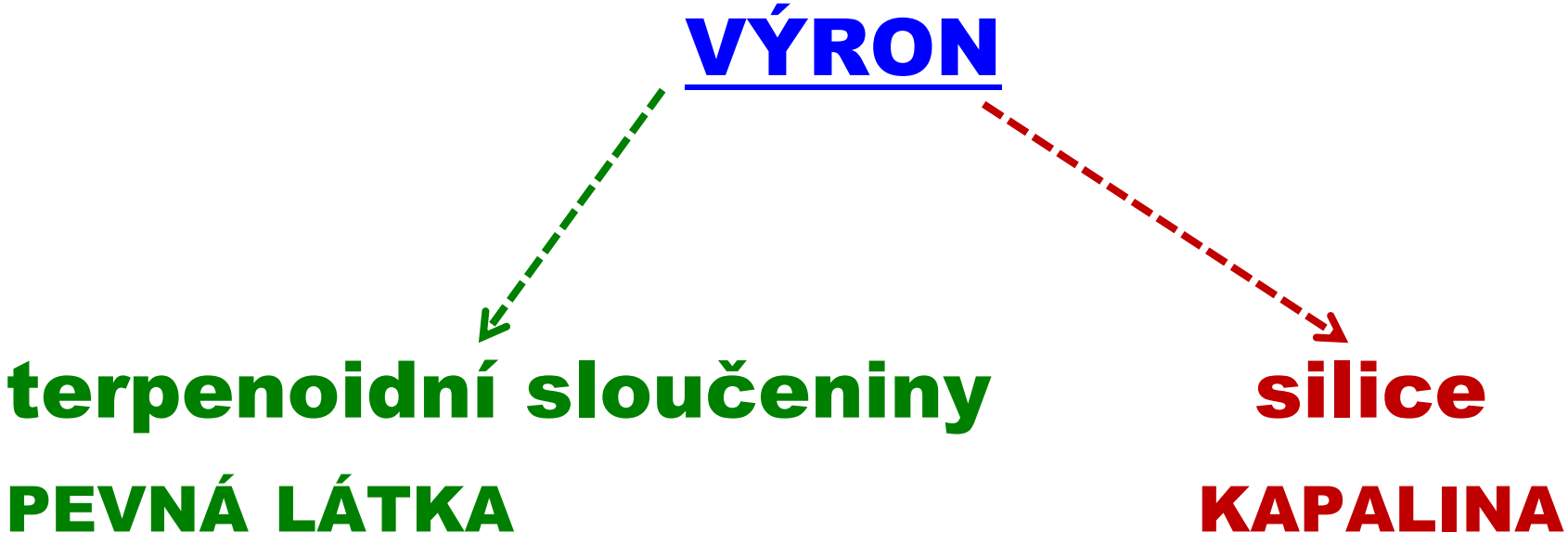
Mladý a vzdělaný chemik & vysýchavé oleje

- Organické pigmenty a „vysýchání“
- Vliv sikativů u organických pigmentů
- Ochrana olejomaleb proti UV záření
- Ochrana olejomaleb proti umělým zdrojům světla s různým spektrálním rozložením záření
- ……

Přírodní PRYSKYŘICE (*eng. Resins*)

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

Přírodní PRYSKYŘICE (*eng. Resins*)



PRYSKYŘICE versus SILICE

PRYSKYŘICE jsou látky **oligomerní**, viskózní, **málo těkavé**

Silice jsou **těkavé**, ve vodě nerozpustné, olejovité látky nebo směsi látek, často jsou vonné a mají palčivou chuť. Jsou velmi těkavé i při nízkých teplotách.

V obou přídech se jedná o TERPENOIDY

Šelak (*eng. Shellac*)

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

  $HOCH_2(CH_2)_5CH(OH)CH(OH)(CH_2)_7COOH$
- **SILNĚ POLÁRNÍ > rozpustnost v alkoholu (EtOH i jiné) a glykolech**
- **Nerozpustný ve vodě, ale za horka v alkalických roztocích > pojivo tuší**

Šelak (*eng. Shellac*)

Šelak (*eng. Shellac*) - použití

HISTORICKÉ POUŽITÍ

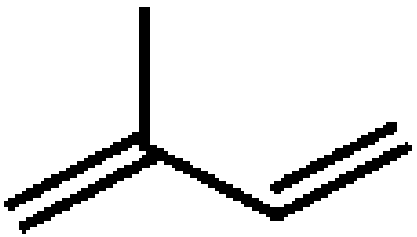
- GRAMOFONOVÉ DESKY, ještě před kopolymery vinylchloridu!
- **ALE PLNĚNO MLETOU BŘIDLICÍ!**

SOUČASNÉ POUŽITÍ

- Ve výrobě hudebních nástrojů se používá k ručnímu lakováni houslí a i na některé dřevěně dechové nástroje vyráběné ze světlého dřeva.
- Povrchová úprava dřeva pomoci šelakově politury při restaurátorských pracích. Dřevo se jim lakuje, což mu dodává vynikající vzhled.
- Leštění nábytku (v 18.–19. stoleti).
- V potravinářském průmyslu s označením E904, např. na čokoládově dražé. Také na impregnaci povrchů ovoce a zeleniny pro zachováni 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 vatu alebo bavlnenú plsť, bavlnenú látku a ľanové plátno. Veľkosť lopty prispôsobíme veľkosti politúrovanej plochy, pri väčších plochách si vyrobíme loptu, ktorá sa nám bude dobre držať v dlani. Plsť alebo vatu 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 dovtedy, 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 prispôsobíme ju dlani. Medzi jednotlivými fázami nanášania politúry uschovávame polírovaciu loptu v dobre uzatvárateľnej, sklenenej nádobe, aby nám politúra v tampóne nestvrdla.

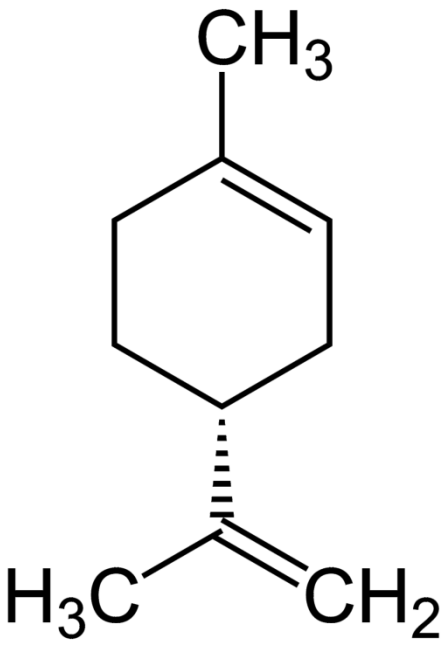
Izopren – základní jednotka TERPENOIDŮ

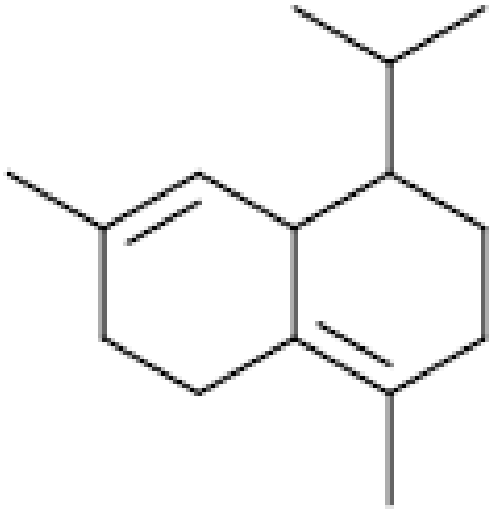


Systematický název	2-methyl-buta-1,3-dien
Ostatní názvy	2-methyl-1,3-butadien
Sumární vzorec	C_5H_8

TERPENOIDY – HLAVNÍ SLOŽKY PRYSKYŘIC

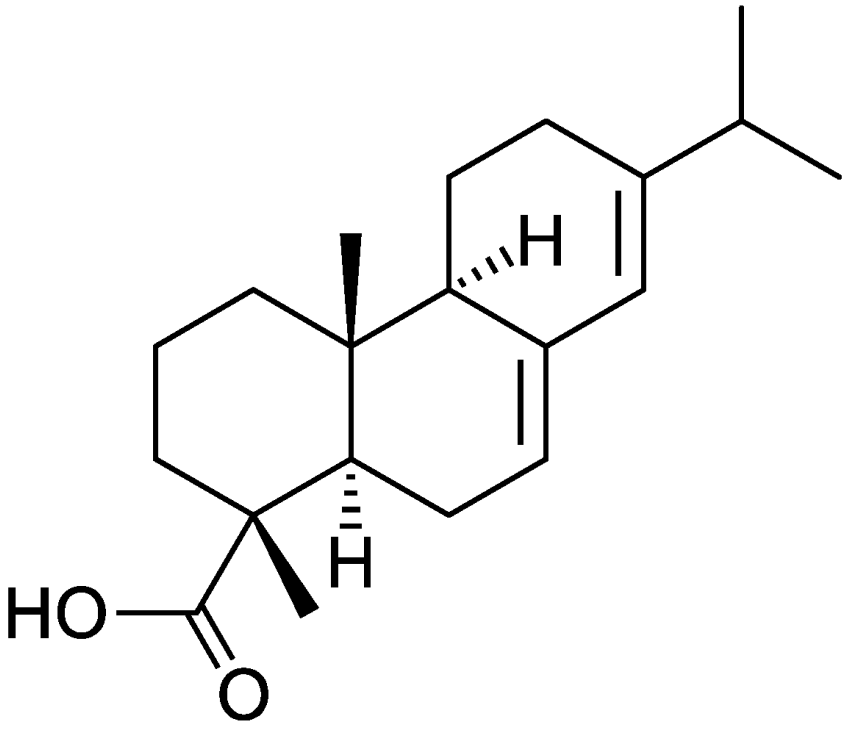
OZNAČENÍ	POČET UHLÍKŮ	SKUPENSTVÍ za normální teploty (tj. 23 °C)
Monoterpenoid	**10**	**kapalina**
SESQUITERPENOID	**15**	**kapalina**
Diterpenoid	**20**	**Pevná látka**
TRITERPENOID	**30**	**Pevná látka**





MONOTERPEN LIMONEN (v pomerančové kůře)

SESQUITERPEN δ KADILEN



DITERPEN
Kyselina abietová

Nejdůležitější pryskyřice

Tabulka 10 Fyzikální a chemické vlastnosti pryskyřic[8, 28, 38]

	Číslo kyselosti (mg KOH/g)	Číslo zmýdelnění (mg KOH/g)	Jodové číslo (% J_2/g)	Nezmýdelnitelný 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 (VÝRON)**
- > DESTILACE silice > **TERPENTÝN > ředidlo fermežových a olejových barev**
- > DESTILAČNÍ ZBYTEK **je pryskyřice** > **KALAFUNA**

KALAFUNA

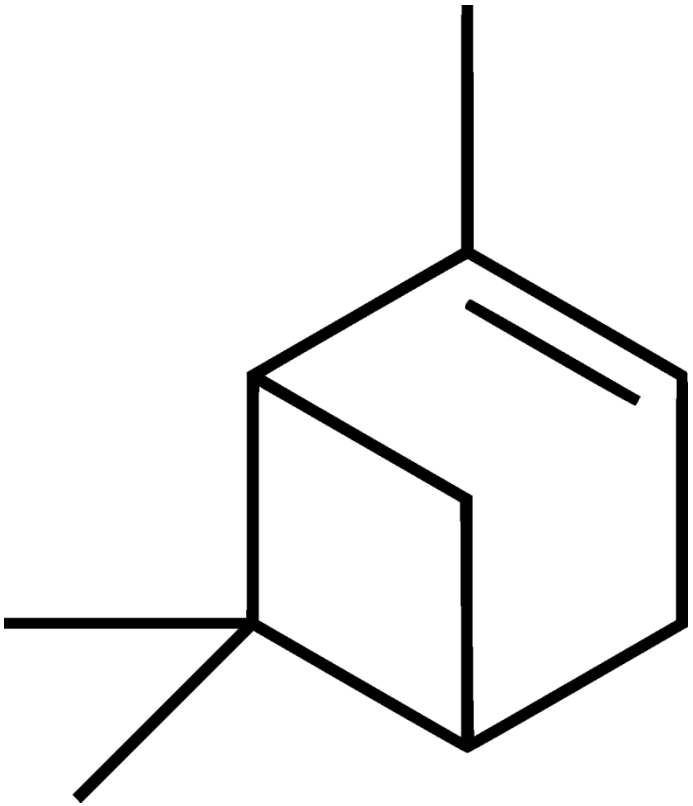
- Za normální teploty tvrdá a křehká
- Měkne při cca. 70 °C
- Taje při cca. 120 °C
- Rozpustná v alkoholech, esterech, aromátech, chlorovaných rozpouštědlech, ketonech, terpentýnu
- Obsahuje převážně kyselinu abietovou > oxidace, křehnutí, omezení rozpustnosti
- Rozpouští se v alkáliích > PRYSKYŘIČNÁ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

KALAFUNA (*eng. Rosin or Colophony or Greek Pitch, Yellow Rosin)*)

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

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

PŘÍKLAD silice **TERPENTÝN**
(*eng. Turpentine*)



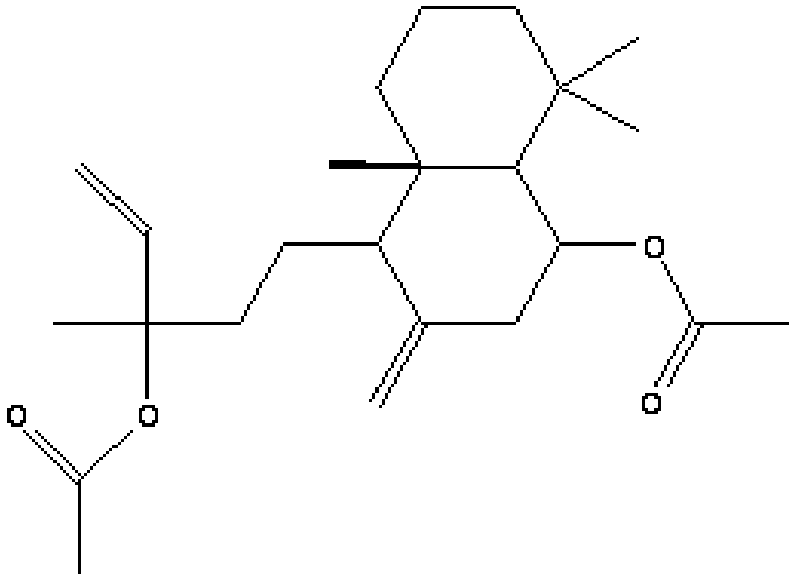
Hlavní složky jsou PINENY (α, β)

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

BENÁTSKÝ TERPENTÝN

(*eng. Venic (Venetian) Turpentine*)

Add to oil paints, mediums and varnishes for an exquisite jewel-like quality and tough, enamel-like surface. Derived from European larch trees, this resin has the CONSISTENCY OF HONEY and is offered in its pure, undiluted state. Dilute with 20% turpentine and use sparingly to a 5% maximum of the total paint mixture.



BENÁTSKÝ TERPENTÝN

(*eng. Venic (Venetian) Turpentine*)

Modřín

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 subfosilní 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.

Kopál versus NOVOLAKY?
NOVOLAK = syntetický kondenzát fenolu + formaldehydu

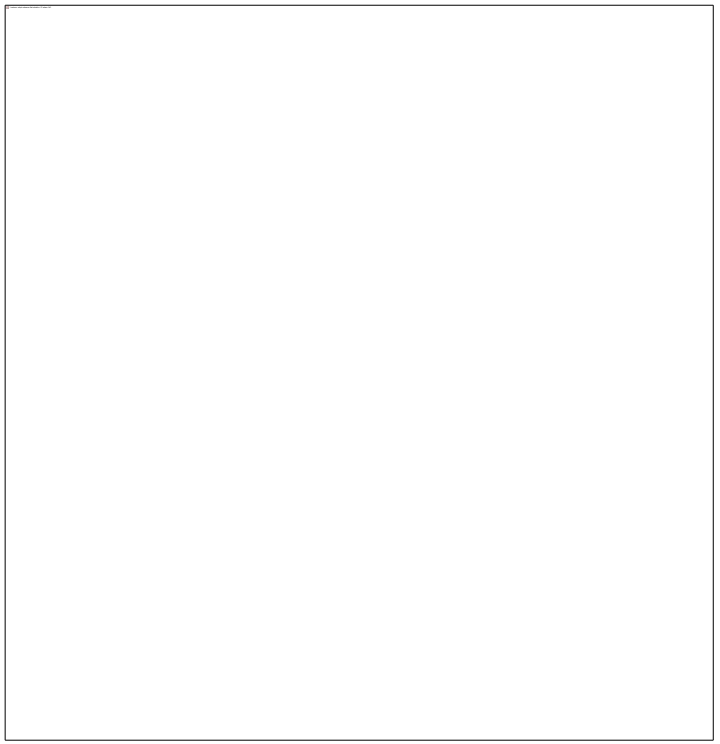
- **DOBŘE ROZPUSTNÉ V LIHU (ETANOL),**
- **Lesklé a tvrdé nátěry,**
- **Náhrada KOPÁLU v lihových lacích, nazývaných dříve „KOPÁLY“,**
- **NĚKDY FALŠOVÁNÍ KOPÁLU V LIHOVÝCH LACÍCH,**

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*)

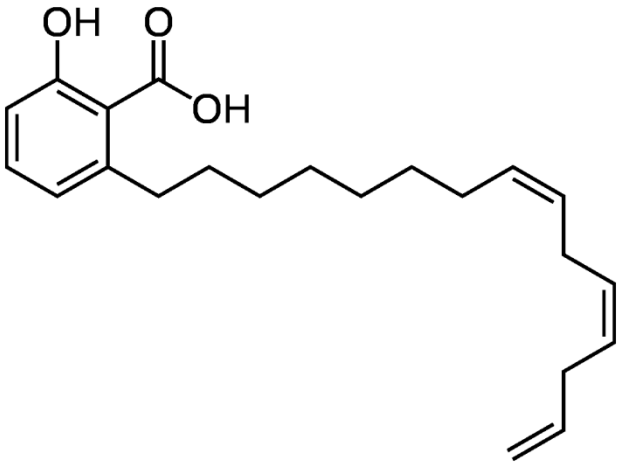
Masticha byla v mnoha směrech využívána již ve starověku, zejména pro vonný dech a bělící účinky na zuby. V současnosti má masticha široké využití v potravinářském průmyslu, v lékařství a kosmetice. Používá se při přípravě mastí na ekzémy, popáleniny, omrzliny. Je vynikající pro ústní hygienu, působí 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.

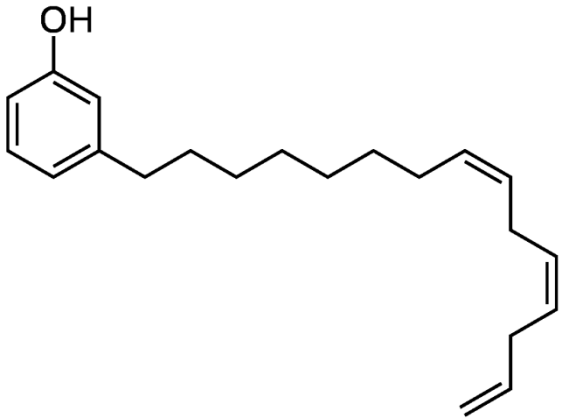
Damara (*eng. Dammar gum*)

- **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**

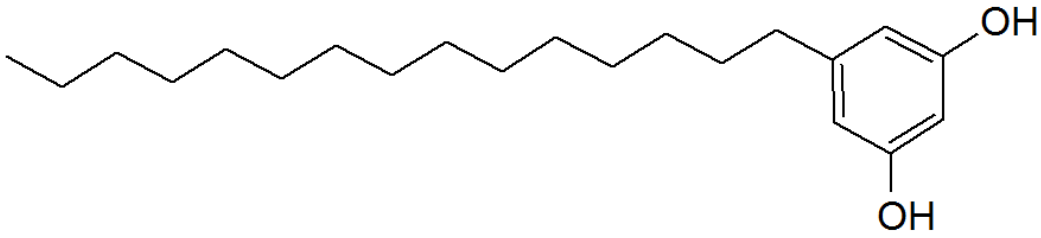
Ještě další zajímavé OLEJE
KEŠU OLEJ (*eng. Cashew Oil*)



Anacardic acid



Carnadol



Adipostatin A

Já a KEŠU OLEJ (*eng. Cashew Oil*)

Pracoval jsem na projektu „FENOLFORMALDEHYDOVÉ PRYSKYŘICE“, neboli na „bakelitu“.

Speciální pryskyřice na spojky do tanků se tyto modifikují KEŠU OLEJEM.

Přišla hrozná zpráva ze ZTS Martin, že spojky tanků nemají trvanlivost! VYŘEŠIT A TO OKAMŽITĚ!

Mě chodily vzorky KEŠU OLEJE z Brazílie, Bornea atd. a já je analyzoval pomocí GPC. NEZJISTIL JSEM NIC.

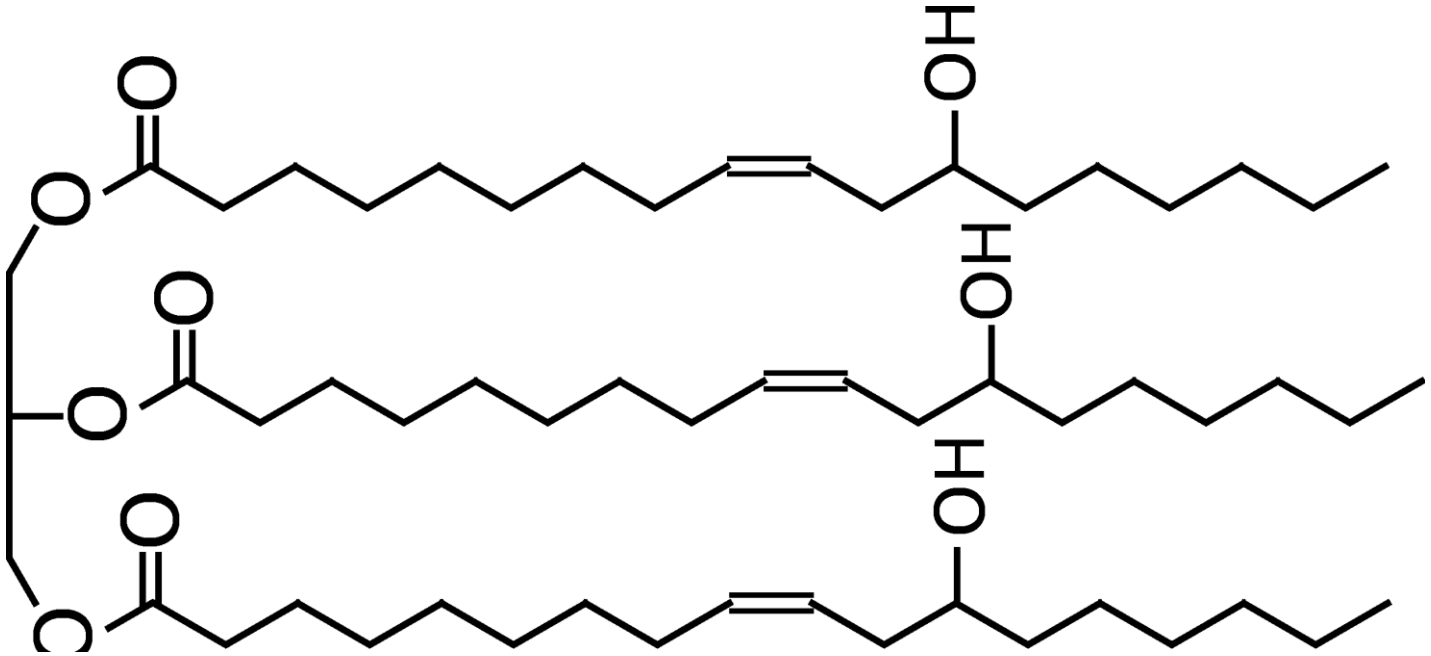
Problém vymizel sám od sebe.

MOJE HYPOTÉZA:

Zapomněli to tam přidat, což samozřejmě nikdo nepřiznal.

Ještě další zajímavé OLEJE

RICINOVÝ OLEJ (*eng. Castor Oil*)



Používal se jako mazivo do benzínu dvoudobých motocyklových motorů > charakteristická vůně výfukových plynů

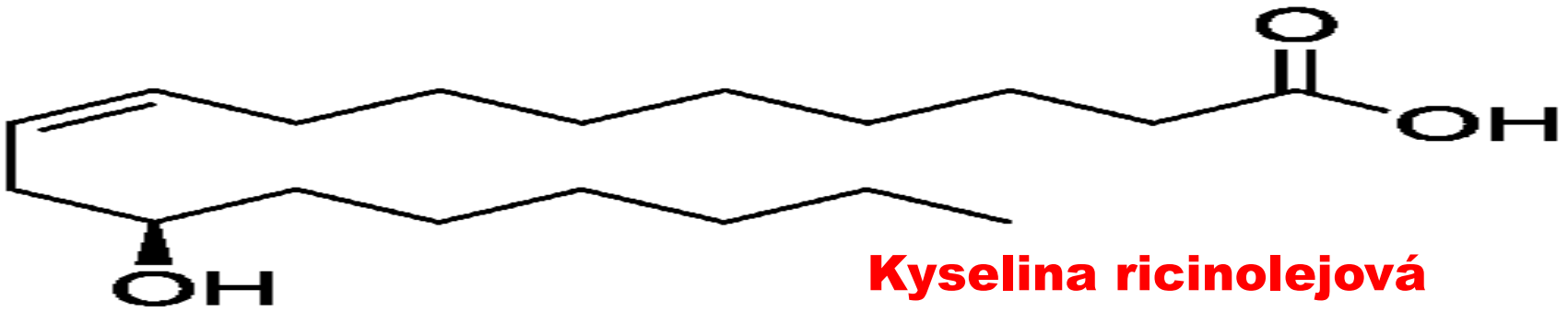
Velkou výhodou tohoto oleje jsou reakční místa v podobě –OH skupin

RICINOVNÍK – Skočec obecný slovensky RICIN OBYČAJNÝ

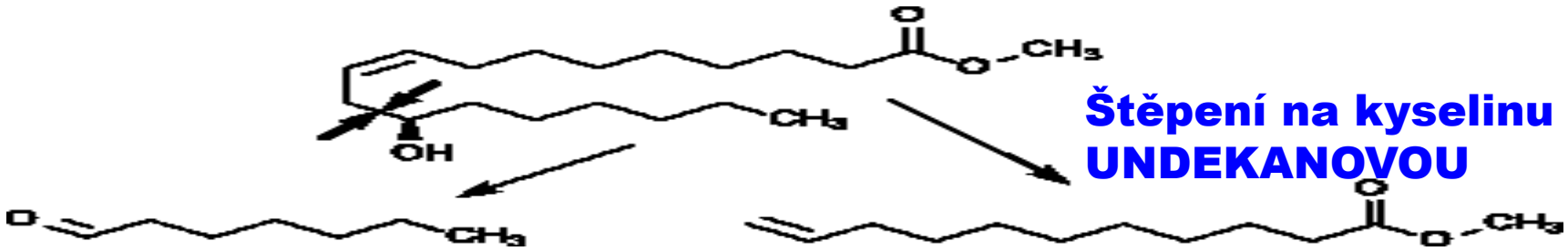
Oproti např. PLA má tyto výhody:

- **není využitelný pro výživu lidí či zvířat,**
- **jed je jen v slupkách semen, ale to je asi hlavní problém využívání**
- **je to keř a ne bylina**
- **roste na půdách zemědělsky nevyužitelných**

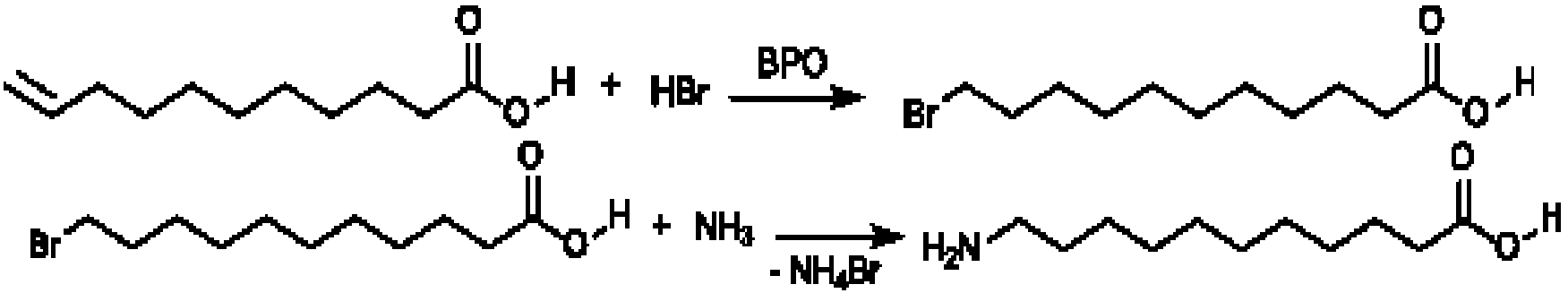
RICINOVÝ OLEJ & spojitost přírodních a syntetických polymerů



Kyselina ricinolejová

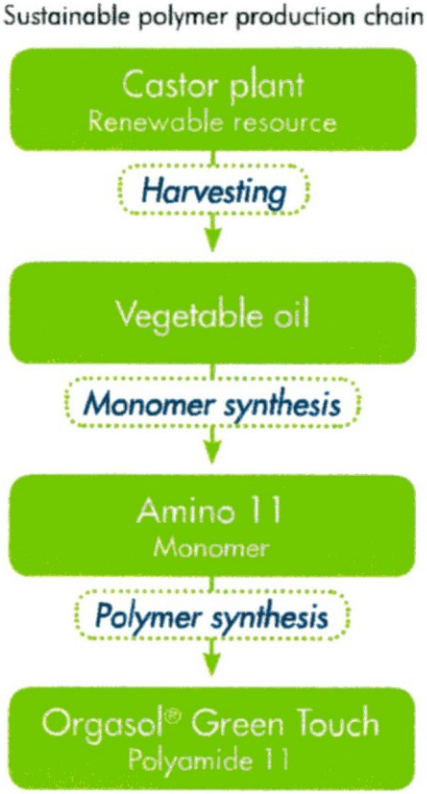


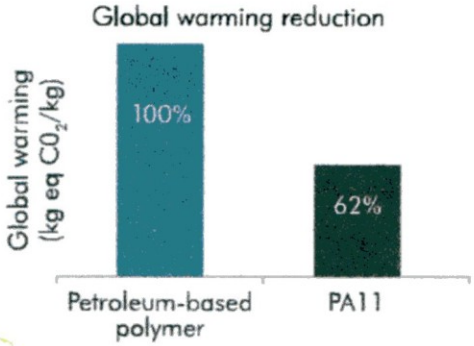
Štěpení na kyselinu UNDEKANOVOU



11-AMINOUNDEKANOVÁ KYSELINA > POLYAMID 11

Použití v kosmetice





LCA – ISO 14040-14044 standards
PA11 – Arkema's internal evaluation
Petroleum-based polymer: Ecoinvent database.

A POLYAMIDE POWDER FROM A VEGETABLE SOURCE

Orgasol® Green Touch is a Polyamide 11, the first polyamide entirely based on a vegetable material.

Its manufacturing process has been largely inspired by the key principles of Green Chemistry and is fully handled by Arkema.

Renewable feedstock: Orgasol® Green touch is based on castor plant (Ricinus Communis), a non-edible and robust crop that does not compete with food crops and grows mostly on poor soils in semi-arid areas.

Non-fossil origin: 100% of the carbon atoms contained in the polymer come from the CO_2 absorbed by the castor plant and are thus organic and renewable (ASTM D6866).

Atom economy (89%): the synthesis has been designed to maximize the conversion of raw materials into finished products.

E Factor (0.1%): the yield of the processes at every stage is optimized to reduce the generation of waste.

CO_2 footprint (-38%): the process allows a genuine reduction of greenhouse gas emissions compared to a polymer of fossil origin. (-2.7mT of CO_2 for 1mT of polymer).

The environmental performance of polyamide 11 has been assessed through Life Cycle Analysis (LCA), according to the ISO 14040-14044 standards.

DEZA, A.S., UTB ZLÍN / Bohumír Sotorník, Karel Kolomazník, Jiří Pecha

Výroba bionafty z odpadních koželužských tuků

Na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně byla vyvinuta rafinační technologie, která z odpadních tuků a olejů produkuje jakostní oleje, případně tuky, pro přímé použití na výrobu bionafty. Výsledná cena rafinované suroviny je pak podstatně nižší, než je tomu u klasických rostlinných olejů.

Pohled z praxe

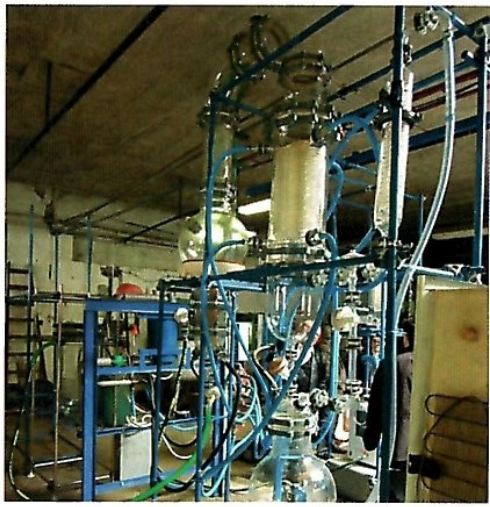
Na konci měsíce června 2012 jsem se jako člen oponentní rady zúčastnil na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně závěrečného jednání ve věci výzkumného úkolu Eureka-Eurostars „Lipidiesel" – Adding value to lipid waste streams through a new production process for biodiesel (Využití tukových odpadů při výrobě bionafty). Výstupem projektu měla být průmyslově využitelná technologie. Šlo tedy o úzký vztah mezi univerzitním výzkumem a průmyslovou aplikací.

Celý projekt trval tři roky. Provoz Organik Otrokovice firmy DEZA, a. s. byl Baťovou univerzitou osloven v počátcích projektu za účelem možné spolupráce při případném průmyslovém odzkoušení technologie. Jelikož se Organik Otrokovice již v 90. letech minulého století zabýval výrobou klasické bionafty z řepkového oleje a následně i zpracováním mastných kyselin odpadajících z výroby MEŘO (výroba byla ukončena v roce 2003), nabízenou spolupráci jsem jako vedoucí provozu přivítal. I když v konečné fázi k odzkoušení výroby u nás nedošlo, neboť náš reaktor má vyšší kapacitu než bylo pro pokusnou výrobu nutné, účastnil jsem se kontrolních dnů projektu, stejně jako oponentních řízení. Jako zástupce průmyslové oblasti jsem mohl sdělit svoje poznatky a postřehy k řešené problematice ve vztahu k průmyslové výrobě.

Vzhledem k tomu, že daná problematika by mohla zajímat celou řadu pracovníků v jednotlivých firmách skupiny Agrofert, požádal jsem klíčové pracovníky výzkumného projektu - profesora Karla Kolomazníka a doktoranda Jiřího Pechu o shrnutí výsledků uvedeného projektu.

Pohled z univerzity

Výzkumný tým Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně vyvinul technologii pro výrobu bionafty z odpadních tuků a olejů. Vývoj technologie se soustředil na zpracování netradičního tukového odpadu - tzv. mázdry. Tento odpad vzniká v koželužnách při mízdření, což je operace, během níž je ze surové kůže odstraněn podkožní tuk a vazivo. Přímé zpracování mázdry tradiční technologií výroby bionafty je prakticky neproveditelné. Důvodem je vysoký obsah vody, solí, podkožního vaziva i chlupů. Problémy také působí přítomné volné mastné kyseliny. Karel Kolomazník k tomu dodává: „Návrh technologie, která je schopna zpracovat tento odpad na kvalitní bionaftu za konkurenceschopnou cenu byl pro nás opravdovou výzvou." Využití technologie však není omezeno pouze na mázdru. Podobně je možno zpracovat i další odpadní suroviny, např. přepálené potravinářské oleje, odpadní tuky masného průmyslu či kafilerní tuky.



Profesora Kolomazníka k tomuto problému přivedla jeho dlouhodobá spolupráce s Výzkumným centrem Ministerstva zemědělství federální vlády USA, která řešení zpracování mázdry na bionaftu iniciovala. Aby bylo možné tento problém řešit i na univerzitě, výzkumný tým se zúčastnil soutěže v rámci programu Evropské unie - Obnovitelné energetické zdroje EUROSTARS. V silné konkurenci, kdy bylo podáno více jak dva a půl tisíce projektů, odborná komise doporučila k financování 120 projektů, mezi nimi i projekt Univerzity Tomáše Bati. Letos v červnu byly výsledky vývoje úspěšně obhájeny a závěrečná výzkumná zpráva byla oponentní radou hodnocena nejvyšším stupněm jako excelentní.

Základem inovace je vyvinutá rafinační technologie, která produkuje jakostní oleje, případně tuky, pro přímé použití na výrobu bionafty. Výsledná cena rafinované suroviny je pak podstatně nižší, než je tomu u klasických rostlinných olejů. Pro vlastní technologii výroby bionafty byl navržen nový katalytický systém, jehož základem je směs silných organických bází, které lze z velké části regenerovat. Inovační technologie produkuje kvalitní bionaftu a glycerin a zároveň snižuje tvorbu odpadních solí. V průběhu řešení bylo podáno několik patentových přihlášek, technologie byla rovněž úspěšně poloprovozně testována ve VUCHT, a. s., Šaľa. Výzkumný tým, povzbuzen dosaženými výsledky, vybudoval poloprovozní demonstrační jednotku přímo v prostorách koželužny Tarex, s. r. o. v Otrokovicích. Zde se mohou případní zájemci přesvědčit o funkčnosti navržené technologie ve větším měřítku, a to i v případě vlastních tukových odpadů.