



Επιστήμη Υλικών II (Θ)

Ενότητα 8 : φυσικές ρητίνες

Σταμάτης Μπογιατζής, επίκουρος καθηγητής
Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων & Έργων Τέχνης



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



Φυσικές ρητίνες



- Οι φυσικές ρητίνες χρησιμοποιήθηκαν από την αρχαιότητα ως σήμερα ως

- υλικά κατασκευής κοσμημάτων, κτερισμάτων, κλπ.



- μέσα ταρίχευσης

- συγκολλητικά μέσα

- συνδετικά υλικά χρωστικών

- Επικαλυπτικά

- Βερνίκια



Κατηγορίες ρητινών (1 από 3)

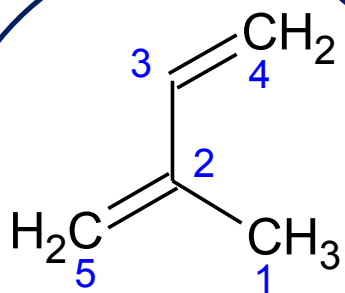
- Από πλευράς μορφολογίας και φυσικής κατάστασης:
- **Ελαιορητίνες – βάλσαμα** (εκκρίσεις δέντρων, ημίρρευστες, «διαφανείς» κιτρινωπές) από έλατο και λάρικα. Τερεβινθίνες (turpentines)
- **Μαλακές ρητίνες** (ημιρρευστες, π.χ. μαστίχα, δάμμαρη)
- **Σκληρές ρητίνες** (μακρομόρια – πολυμερή, π.χ. σανδαράχη)
- **Απολιθωμένες ρητίνες** (σχηματίζονται υπό την επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας στο υπέδαφος, κατά την διάρκεια γεωλογικών αιώνων), π.χ. κοπάλια, ήλεκτρο



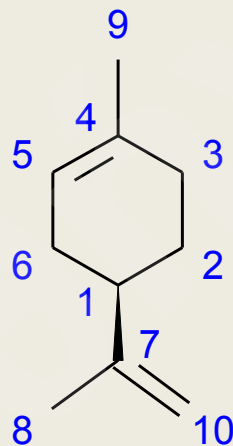
Κατηγορίες ρητινών (2 από 3)

- Από πλευράς προέλευσης:
- **Φυτικές ρητίνες**
 - *Κωνοφόρων* → πευκίδες, κυπαρισσίδες, αρωκαρίδες
 - *Ψυχανθών* (κοπάλια)
 - *Πλατύφυλλων αγγειόσπερμων* (μαστίχα δάμμαρη)
- **Ζωικές ρητίνες**
 - *Γομαλάκα*

Κατηγορίες ρητινών (3 από 3)



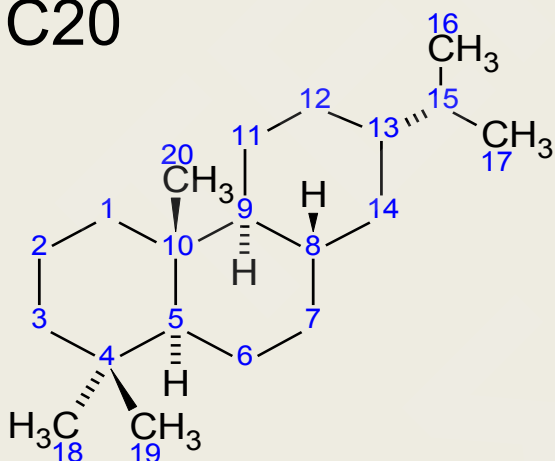
Ισοπρένιο
C₅



(+)-λεμονένιο

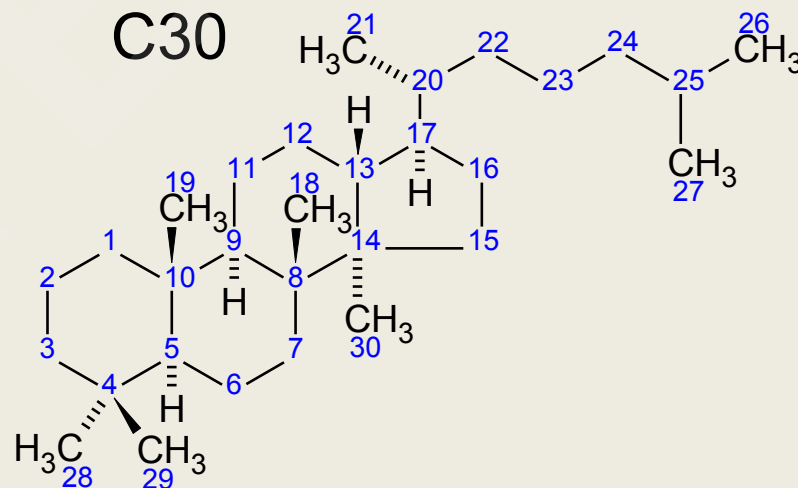
Μονοτερπενικές ρητίνες
C₁₀

Διτερπενικές ρητίνες
C₂₀



αβιτανόιο

Τριτερπενικές ρητίνες
C₃₀



δαμμαράνιο

Διαλυτότητα

- Οι φυσικές ρητίνες είναι γενικά διαλυτές σε **οργανικούς διαλύτες**
 - Τερεβινθέλαιο (μίγμα μονοτερπενικών μορίων) → διαλύτης
 - Βάλσαμα ή «ελαιορητίνες» (διτερπενικές ρητίνες) : white spirit, αιθανόλη, αιθέρας, τολουόλιο, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες
 - Μαλακές ρητίνες (τριτερπενικές ρητίνες) : τολουόλιο
 - Σκληρές ρητίνες: ακετόνη, αιθανόλη, οξικός αιθυλεστέρας
 - Ζωικές ρητίνες (γομαλάκα): αιθανόλη, ακετόνη
 - Απολιθωμένες ρητίνες (διτερπενικές): μικρή διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες

Ισοπρένιο και τερπενικά μόρια

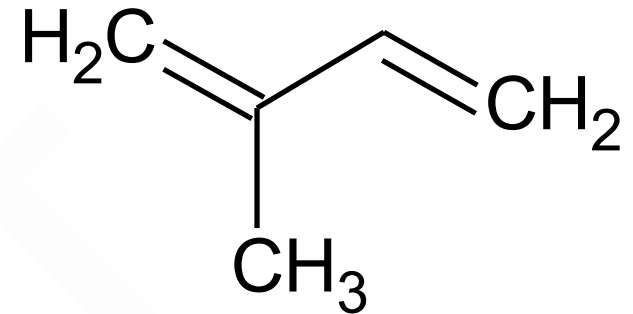
- Όλα τα τερπενικά μόρια προέρχονται από το ισοπρένιο (C₅)

- ΙΣΟΠΡΕΝΙΟ:

- σ.ζ.: 34°C

- Παράγεται και εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα από πολλά φυτά (βελανιδιά, ευκάλυπτος, κλπ.)

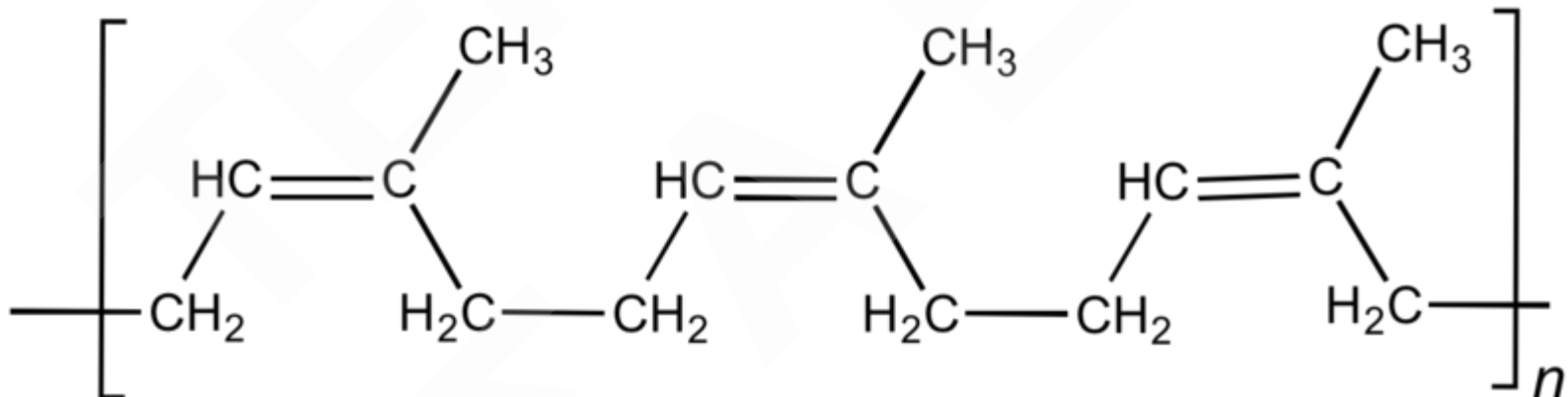
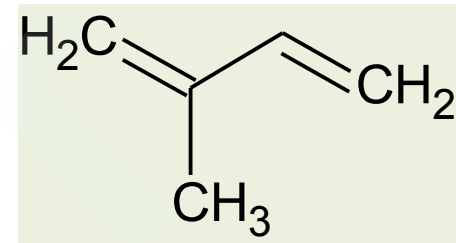
- Εκτιμάται ότι ετησίως εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα **600.000.000** τόνοι ισοπρενίου από φυτά όλης της γης



Ισοπρένιο

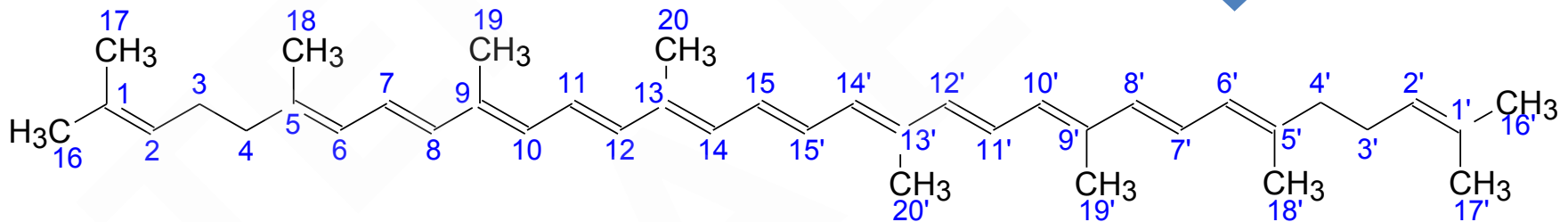
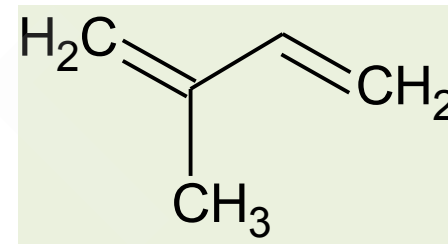
Ισοπρένιο και καουτσούκ

- Τα ισοπρενοειδή μόρια καλύπτουν τεράστιο εύρος ανάμεσα στα φυσικής προέλευσης υλικά
- Ένα από τα πιο γνωστά: καουτσούκ



Ισοπρένιο και καροτένιο

- Το καροτένιο είναι τετρατερπενικό μόριο, δηλαδή σχηματίζεται από 8 μονάδες ισοπρενίου

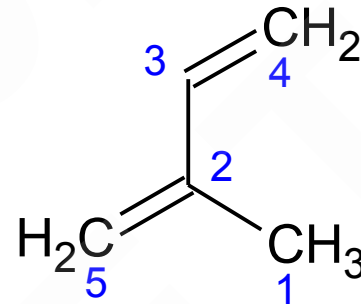


καροτένιο: $\lambda_{\text{abs}} = 425 \text{ nm}$

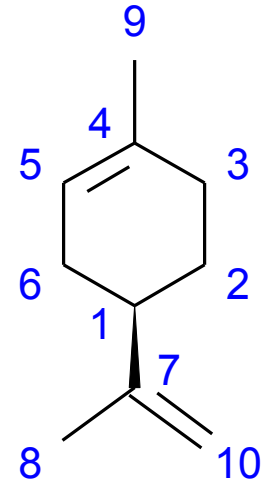
11 συζυγιακοί διπλοί δεσμοί C=C

Μονοτερπενικές ρητίνες

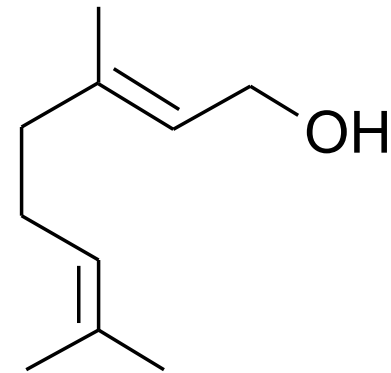
- Αποτελούνται από **δύο** μονάδες ισοπρενίου: **C10**
- Αιθέρια έλαια φυτών
- Οξειδωμένα μονοτερπένια



ισοπρένιο



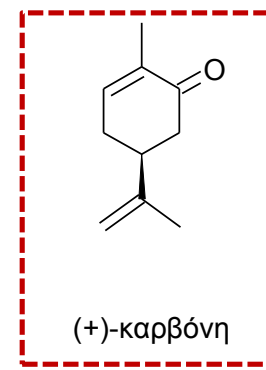
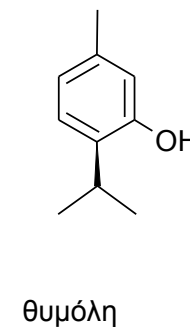
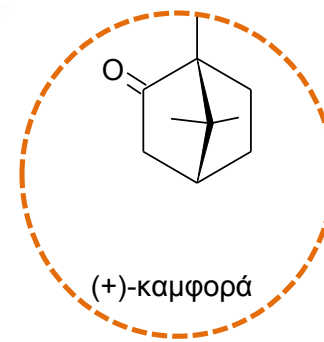
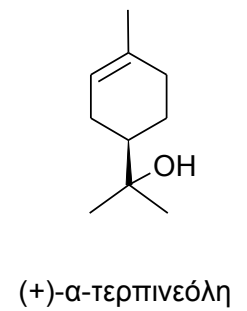
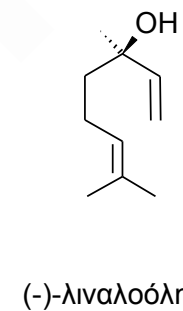
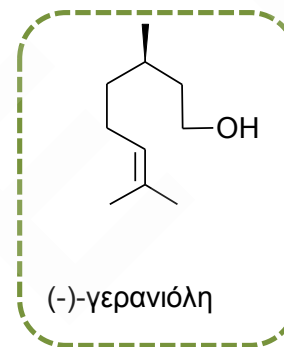
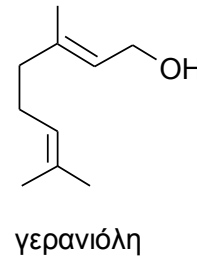
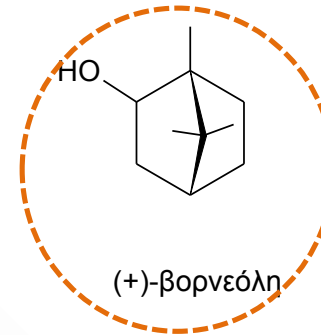
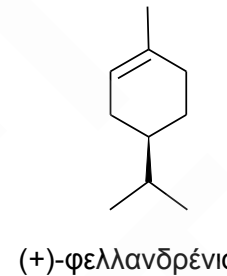
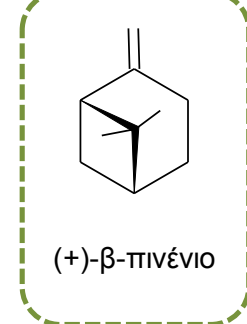
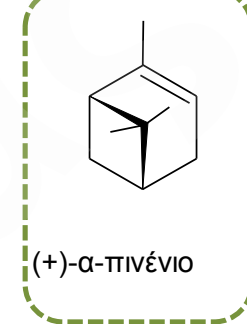
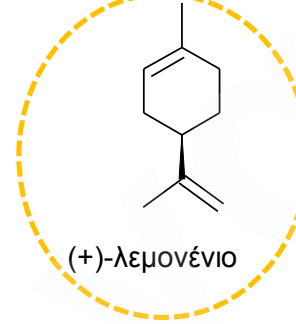
(+)-λεμονένιο



γερανιόλη

Μονοτερπενικές ρητίνες

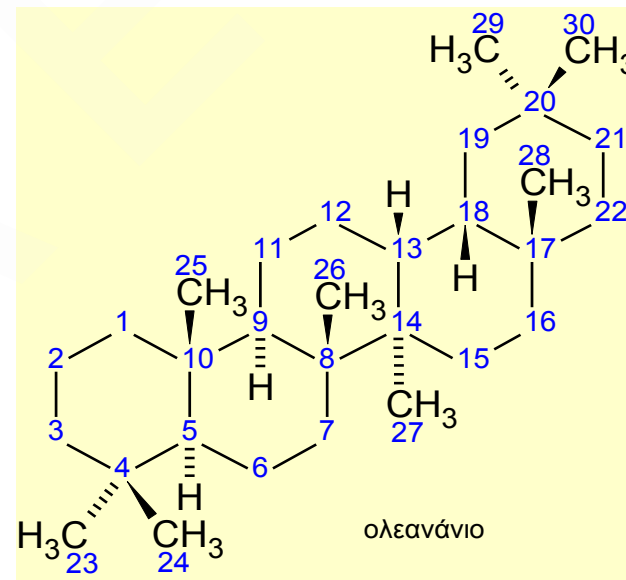
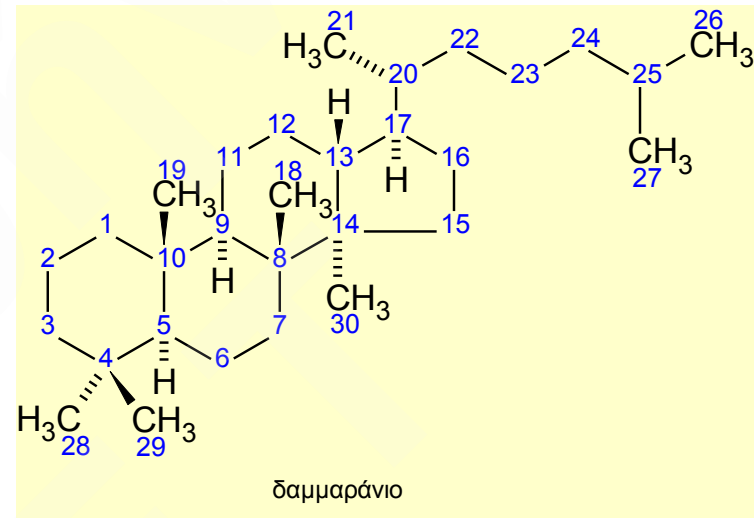
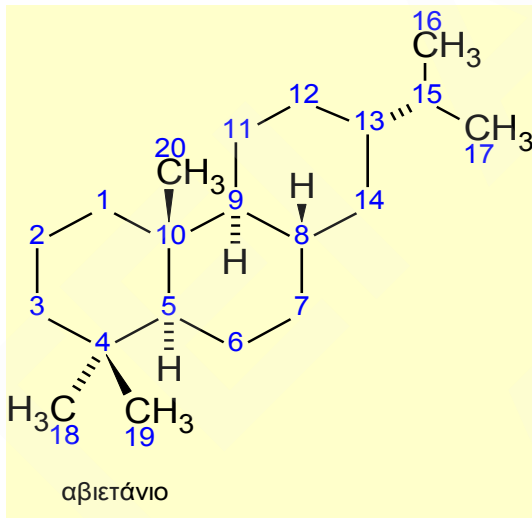
- **Λιμονένιο:** αιθέρια έλαια λεμονιού, *pinus pinea*:
- **Πινένια:** τερεβινθέλαιο, ρητίνες πεύκων
- **Βορνεόλη:** *Dipterocarpaceae*, Αρτεμισία (απωθητικό για έντομα)
- **Καμφορά:** *cinnamotum camphora*
- **Γερανιόλη:** κιτρονέλα, ροδέλαιο, γεράνι, λεμόνι
- **Καρβόνη:** κύμινο



δι & τρι-τερπενικές ρητίνες

τριτερπενικά μόρια (C₃₀)

διτερπενικό μόριο (C₂₀)



Διτερπενικές ρητίνες

[τέσσερις μονάδες ισοπρενίου C₂₀]

Τάξη

Οικογένεια

Γένος

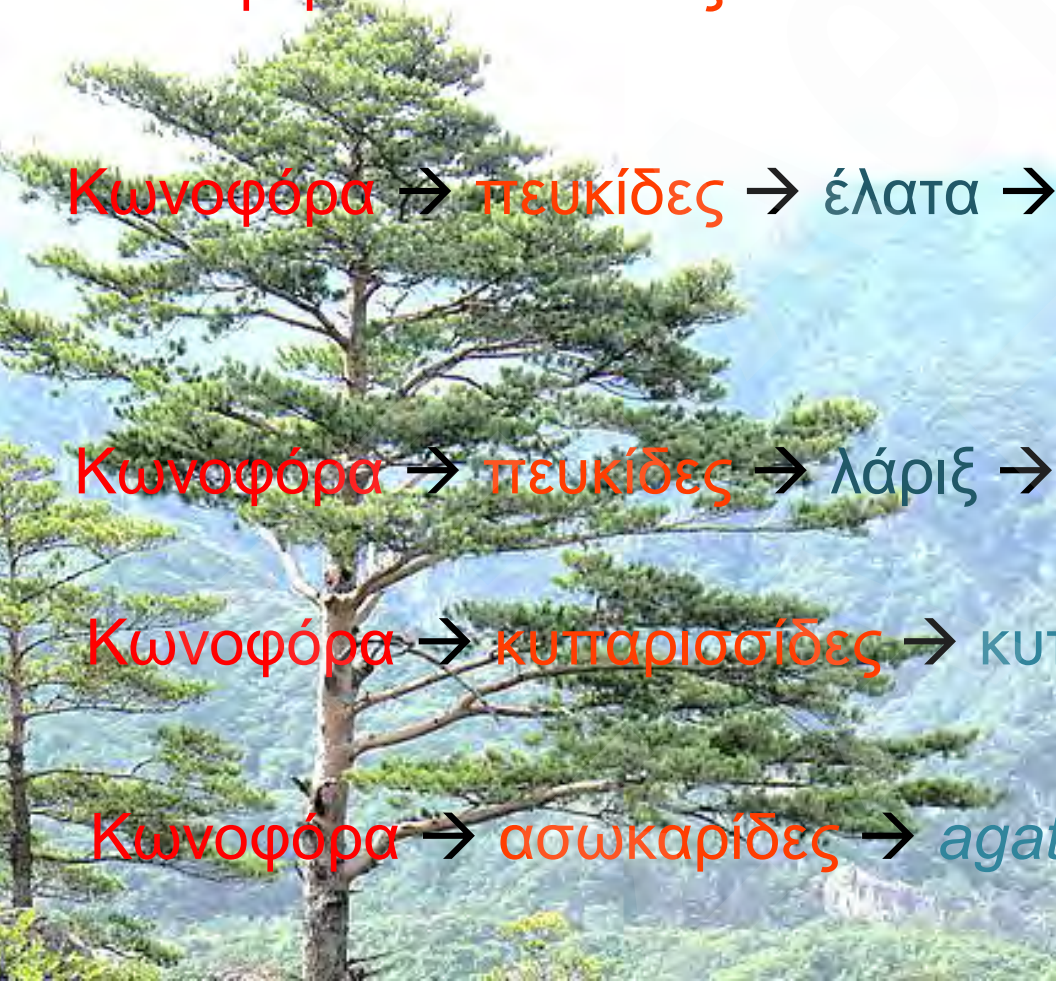
Κωνοφόρα → πευκίδες → πεύκα → κολοφώνιο (τερεβινθίνη)

Κωνοφόρα → πευκίδες → έλατα → τερεβινθίνη Στρασβούργου
βάλσαμο του Καναδά

Κωνοφόρα → πευκίδες → λάριξ → Βενετσιάνικη τερεβινθίνη

Κωνοφόρα → κυπαρισσίδες → κυπαρίσσια → σανδαράχη

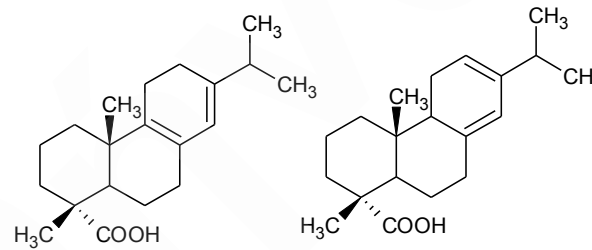
Κωνοφόρα → ασωκαρίδες → *agathis* → κοπάλια



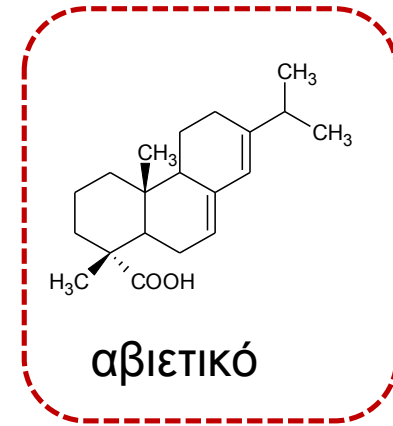
Ρητίνες κωνοφόρων

Περιέχουν:

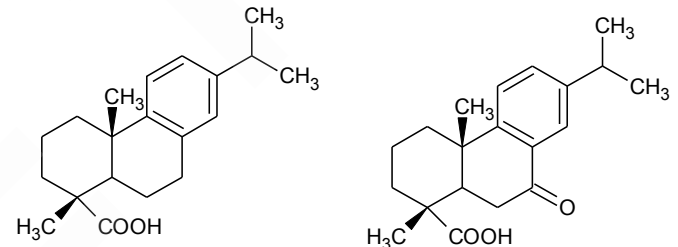
- 1. αβιεταδιενικά οξέα
- 2. πιμαραδιενικά οξέα
- 3. λαβδανικές ενώσεις



παλουστρικό λεβοτιμαρικό

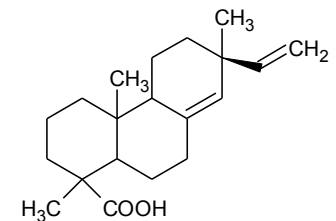
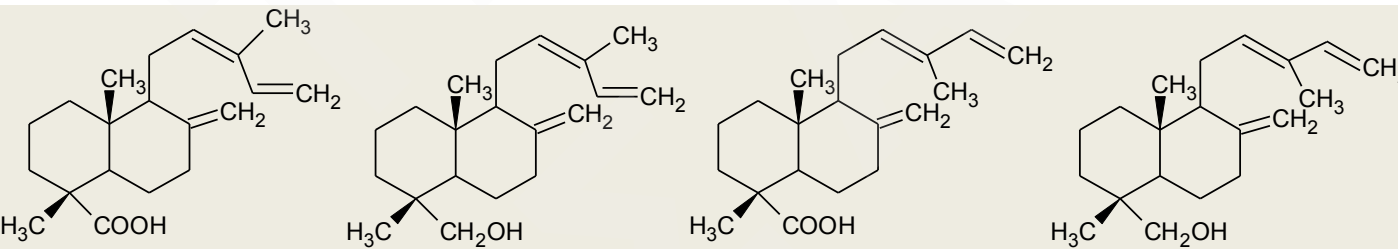


αβιετικό



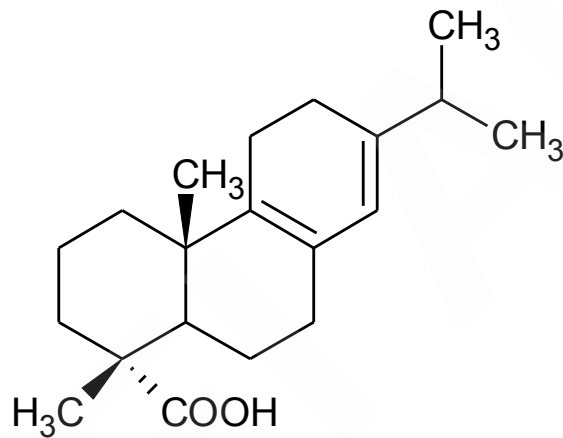
αφυδρο-αβιετικό

7-οξο-αφυδρο-αβιετικό

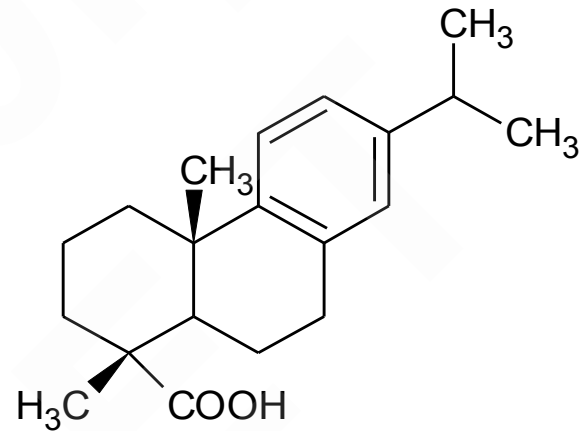


πιμαρικό

Ρητίνες κωνοφόρων



αβιετικό οξύ



αφυδρο-αβιετικό οξύ

Ρητίνες πεύκων: κολοφώνιο

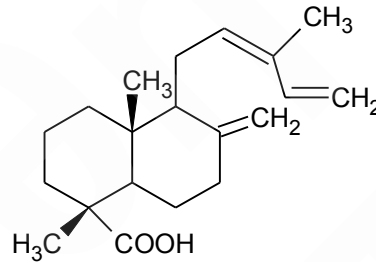


- Κολοφώνιο (tall oil rosin)
 - Αβιετικό οξύ 50%
 - Παλουστρικό οξύ 14%
 - Νεοαβιετικό οξύ 13%
 - Ισοπιμαρικό οξύ 11%
 - Αφυδροαβιετικό οξύ 5%
- Βαλσαμοκολοφώνιο (gum rosin)
- Ξυλοκολοφώνιο (wood rosin)

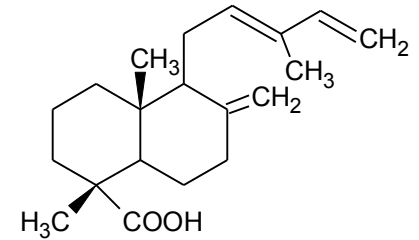
Λαβδανικές ενώσεις

Απαντώνται στα δέντρα των οικογενειών

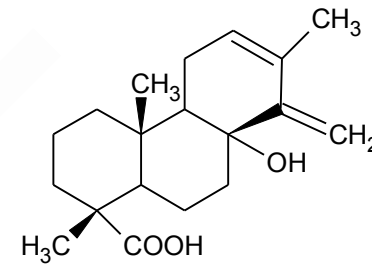
- Κυπαρισσίδες
- Πευκίδες
- Αρωκαρίδες



cis-communic

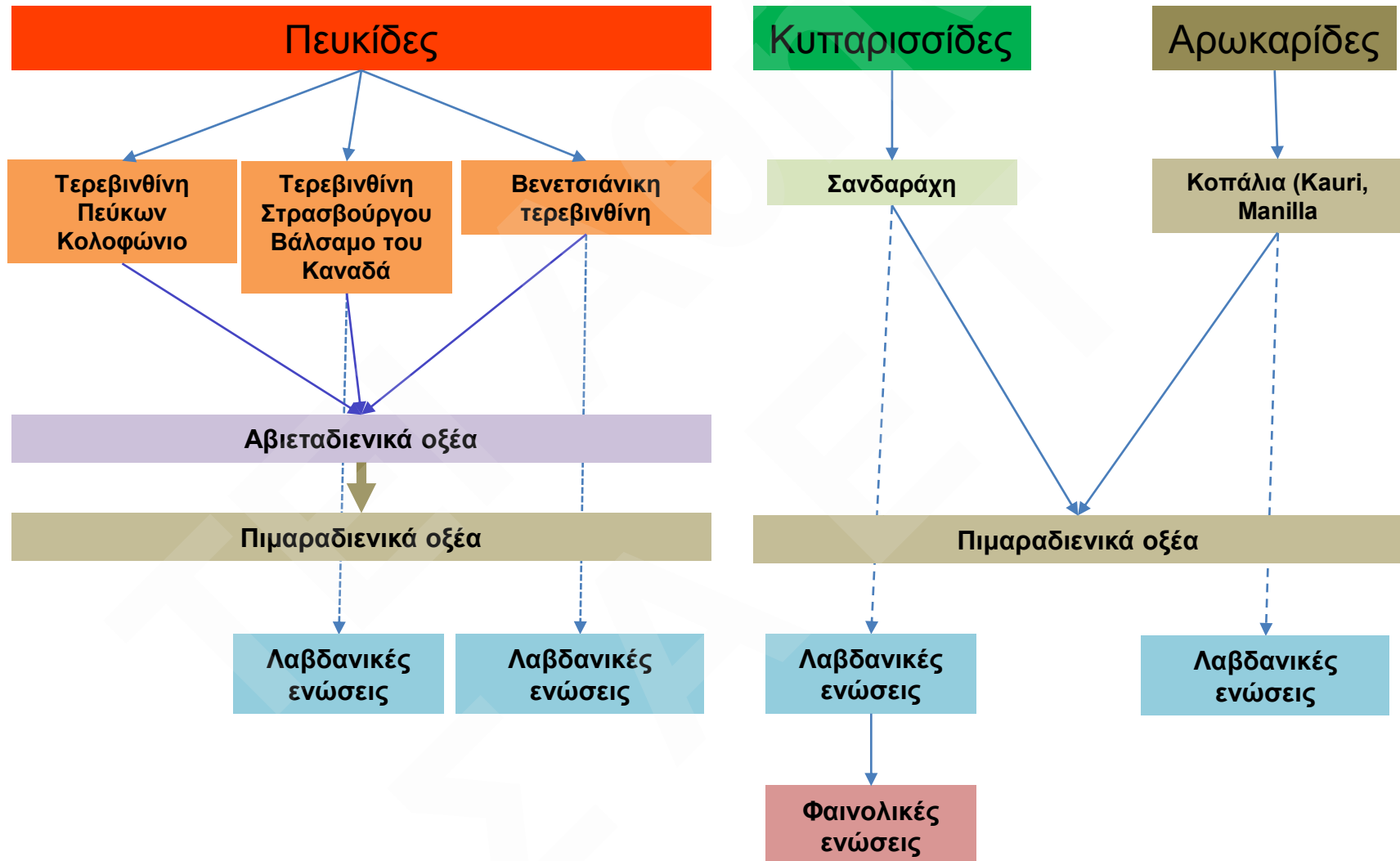


trans-communic



cis-abienol

Ρητίνες κωνοφόρων



Τριτερπενικές Ρητίνες

- Μαστίχα Χίου
pistacia lentiscus

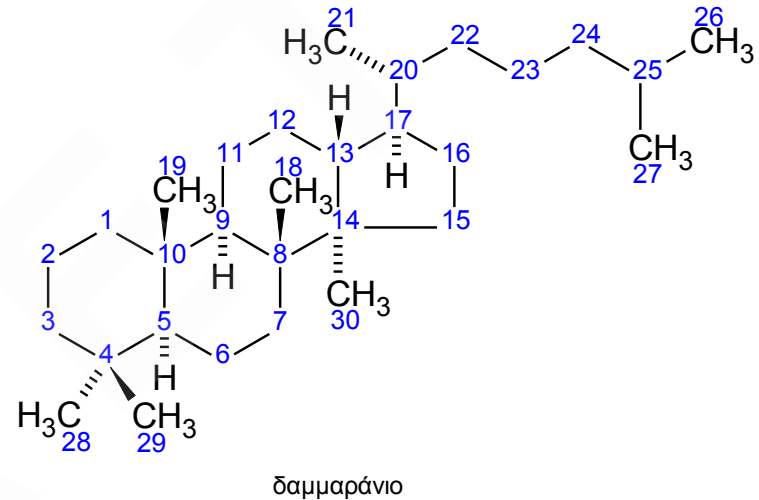
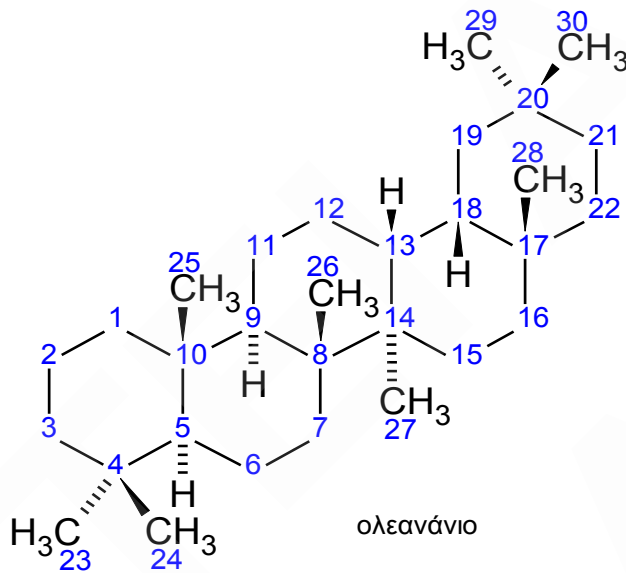


- Δάμμαρη
dipterocarpaceae



τρι-τερπενικές ρητίνες

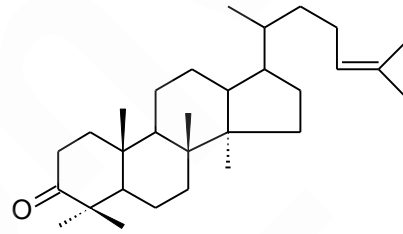
- Αποτελούνται από τριτερπενικές ενώσεις
- (αποτελούνται από 3 μονάδες C10)



Τριτερπενικές Ρητίνες

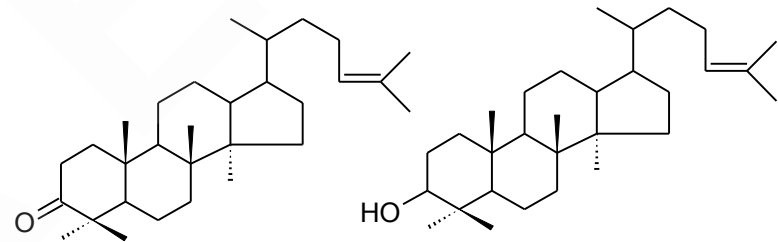
[έξι μονάδες ισοπρενίου C30]

- **Τετρακυκλικές** (δαμμαρανικός, ευφανικός σκελετός)



dammarenone, **426.7**

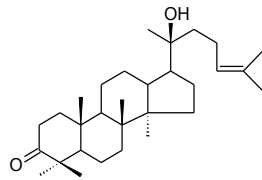
- **Πεντακυκλικές** (ολεανανικός, ουρσανικός σκελετός)



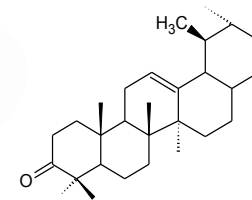
dammarenone, **426.7**

dammarenenol, **428.7**

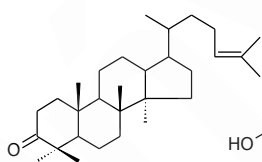
Τα συστατικά της δάμμαρης



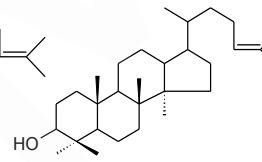
hydroxy-dammarenone (dipterocarpol), 442.7



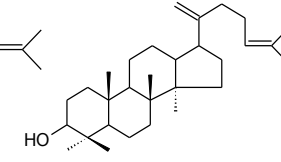
nor-α-amyrone, 410.6



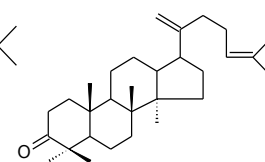
dammarenone, 426.7



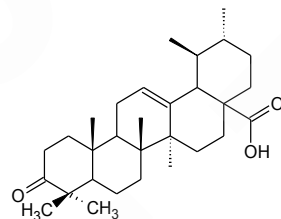
dammarenol, 428.7



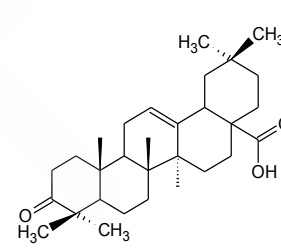
dammaradienol, 426.7



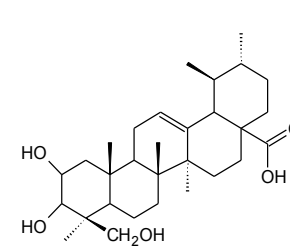
dammaradienone, 424.7



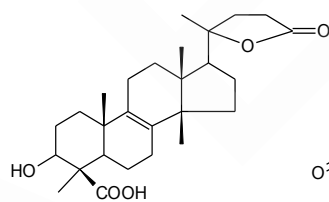
ursonic acid, 454.7



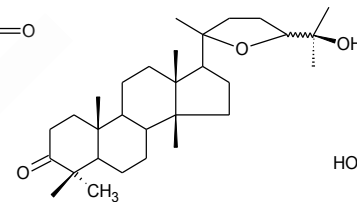
oleanonic acid, 454.7



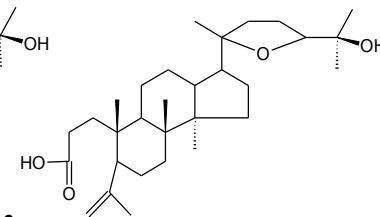
asiatic acid, 488.7



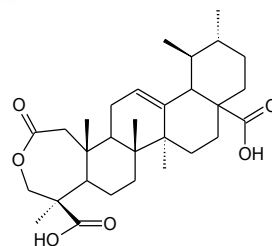
444.6



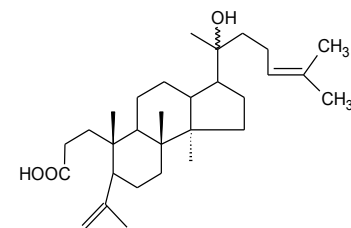
20,24-epoxy-25-hydroxy-dammarane 444.6



shoreic/eischlerianic acid 474.72



23-hydroxy-2,3-seco-urs-12ene-2,3,28-trioic acid (2-23) lactone, 500.7



dammarenolic acid, 458.72

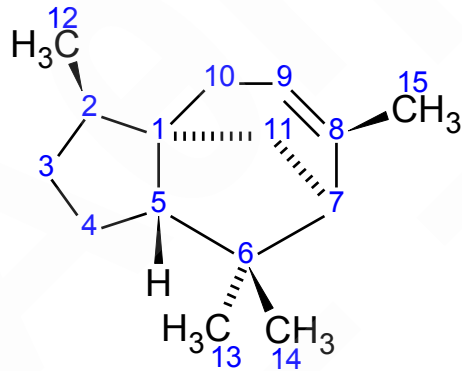
Ζωική φυσική ρητίνη: γομαλάκα (shellac)

- Ρητίνη **ζωικής** προέλευσης
- Προέρχεται από τις εκκρίσεις του εντόμου *laccifer lacca* (Ινδία) επάνω στο φύλλωμα των δέντρων κατά την περίοδο της κυοφορίας τους.
- **Σύσταση:**
 - Ρητινικά μόρια
 - Φυσικές κόκκινες χρωστικές
 - Φυσικά κεριά

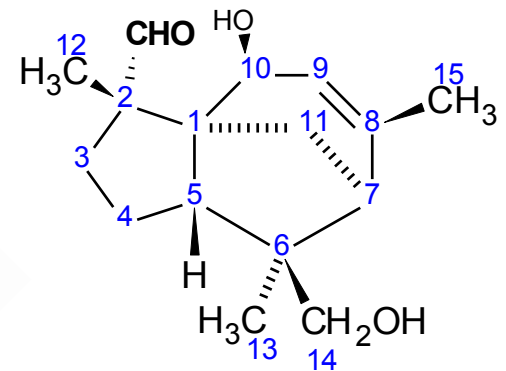


Συστατικά γομαλάκας

- Ρητινικά μόρια: κυκλικό οξύ (jaloric acid), κεδρένιο



κεδρένιο



κυκλικό οξύ

(jaloric acid)

- Πολυ-υδροξυοξέα (εστεροποιούνται μεταξύ τους)

9,10,16-τριυδροξυ-παλμιτικό οξύ

6-υδροξυ-μυριστικό

Απολιθωμένες ρητίνες

- Οι απολιθωμένες ρητίνες στην περιοχή της Ευρώπης περιλαμβάνουν
- το ήλεκτρο της Βαλτικής
- την οικογένεια *Agathis*



- Οι απολιθωμένες ρητίνες στην Αφρικανική και Αμερικανική ήπειρο προέρχονται από το πιο σύγχρονο γένος *Hymenaea*.

Ήλεκτρο



- Το ήλεκτρο είναι απολιθωμένη ρητίνη, η οποία προέρχεται κυρίως από κωνοφόρα δέντρα της οικογένειας των πευκίδων, της Βόρειας Ευρώπης.

Ήλεκτρο της Βαλτικής



- Τα μεγαλύτερα αποθέματα ήλεκτρου υπάρχουν σήμερα στην περιοχή της Βαλτικής θάλασσας, και προέρχονται από δέντρα του είδους *Pinus succinifer*, το οποίο έχει κοινά χαρακτηριστικά με τα σήμερα ζωντανά δέντρα του γένους *Pseudolarix*.

- Το ήλεκτρο της Νότιας Βαλτικής Συλλέγεται από την περιοχή την επονομαζόμενη «*γαλάζια γη (blue earth)*» η οποία ανήκει σήμερα στην Πολωνία και στην Λιθουανία. Τα αποθέματα αυτά, υπολογίζεται να είναι 40-50 εκατομμυρίων χρόνων.

Εγκλεισμός σε ήλεκτρο



Πηγές ήλεκτρου



Προέλευση και σχηματισμός του ήλεκτρου (1/3)

Ρητίνες κωνοφόρων  κοπάγια  ήλεκτρο

- Η διαδικασία υπό την οποία η ρητίνη μετατρέπεται σε ήλεκτρο, δεν είναι ακόμα πλήρως γνωστή.
- Το ήλεκτρο προέρχεται από κωνοφόρα δέντρα, από τα οποία έχει εκκριθεί εκατομμύρια χρόνια πριν, ως προϊόν της αυτοάμυνας του δέντρου στην επίθεση κάποιου εντόμου ή στην ανάπτυξη μυκήτων.
- Στην αρχική της φάση, η ρητίνη είναι μαλακιά, και κολλώδης.
- Πρώτο στάδιο: μερικός πολυμερισμός, ο οποίος κάνει τους δεσμούς ισχυρότερους (σκλήρυνση της ρητίνης: **κοπάλιο**).
- Εάν αυτό το προϊόν τριφτεί βίαια, δίνει δυνατή οσμή ρητίνης, καθώς περιλαμβάνει ακόμα αιθέρια έλαια στη μοριακή του δομή.

Προέλευση και σχηματισμός του ήλεκτρου (2/3)

- Το επόμενο στάδιο πολυμερισμού, είναι η **εξάτμιση** των **πτητικών** ελαίων (μονοτερπενίων).
- Ο απαιτούμενος χρόνος για να απομακρυνθούν τα μονοτερπένια από τη ρητίνη εξαρτάται κυρίως από το γύρω περιβάλλον της ρητίνης, καθώς και από την ίδια τη φύση της τη στιγμή παραγωγής της.
- Η τελευταία διαδικασία μπορεί να κρατήσει εκατομμύρια χρόνια μέχρι να σχηματιστεί ήλεκτρο από το κοπάλιο.
- Προκειμένου να σχηματιστεί το ήλεκτρο, και τα δύο στάδια που περιγράψαμε, πρέπει να εκτυλιχθούν σε **αναερόβιο** περιβάλλον.

Προέλευση και σχηματισμός του ήλεκτρου (3/3)

- Μία περίοδος παραμονής της ρητίνης κάτω από θαλασσινό νερό είναι δυνατόν να δημιουργήσει ιδανικές συνθήκες.
- Παράδειγμα σχηματισμού ήλεκτρου κάτω από το θαλάσσιο νερό έχουμε με αυτό της Βαλτικής και της Δομινικανής Δημοκρατίας.
- Η πίεση και η σχετικά υψηλή θερμοκρασία παίζουν σημαντικό ρόλο, αλλά δεν είναι ακόμη γνωστό με ποιο τρόπο.
- Πιθανότατα επιδρούν στον πολυμερισμό και στην εξάτμιση των τερπενίων.

Βιβλιογραφία

- McMurry John, Οργανική Χημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012 (ενιαίος τόμος) Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης,
- Mills J. S., The Organic Chemistry of Museum Objects, 2nd Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford., 2004, σελ. 31-48,
- Ε. Ιωακείμογλου, Τα οργανικά υλικά των Έργων Τέχνης, Αθήνα 2013
- W. STANLEY TAFT, JR., JAMES W. MAYER, The Science of Paintings, Springer-Verlag Inc., New York, 2000
- Scientific Examination of Art: Modern Techniques in Conservation and Analysis, Proceedings of the National Academy of Sciences (Sackler NAS Colloquium), The National Academy of Sciences, Washington, DC, 2003.
- Centeno, S. A. and Mahon, D., "The Chemistry of Aging in Oil Paintings: Metal Soaps and Visual Changes." The Metropolitan Museum of Art Bulletin”, Summer 2009, pp. 12-19],
- Boon J. and. Ferreira, E. S. B. Eds, Reporting Highlights_De Mayerne Programme, NWO, The Hague, 2006.

Τέλος Ενότητας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

