

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Analytická chemie



Bc. Dorota Dudičová

DERIVATIZÁCIA MIKRO-VZORIEK PRÍRODNÝCH POLYMÉROV
PODOBNÉHO ZLOŽENIA PRE FTIR SPEKTROMETRICKÚ
ANALÝZU

Derivatization of the micro-samples of natural polymers with similar
composition for FTIR analysis

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Václav Červený, Ph.D.

Konzultant: RNDr. Eva Svobodová, Ph.D.

Praha 2021

Prehlásenie

Prehlasujem, že som túto záverečnú prácu spracovala samostatne a že som uviedla všetky použité informačné zdroje a literatúru. Táto práca, ani jej podstatná časť, nebola predložená k získaniu iného, alebo rovnakého akademického titulu.

Som si vedomá toho, že prípadné využitie výsledkov, získaných v tejto práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné jedine po písomnom súhlase tejto univerzity.

V Prahe, dňa 17. 12. 2020

Abstrakt v slovenčine

Táto diplomová práca je zameraná na overenie možnosti optimalizácie FTIR spektrometrickej analýzy terpenických živíc s použitím derivatizovaných (fluorovaných) vzoriek pomocou fluoračného činidla XtalFluor-E v kombinácii s trietylamín trihydrofluoridom.

Terpenické živice majú veľmi podobné FTIR spektrá, preto je pre ich vzájomné lepšie rozlíšenie nutná ich derivatizácia, aby sa v FTIR spektrách minimalizoval vplyv prekrývajúcich sa spektrálnych pásov. Cieľom práce bolo vytvorenie metodiky derivatizácie vzoriek prírodných polymérov pre Národné technické múzeum v Prahe, v ktorom bola práca vykonávaná.

Vzorky terpenických živíc boli merané nefluorované metódou ATR kryštálu aj transmišiou, po fluorovaní bola využívaná iba metóda ATR kryštálu. Boli testované rôzne podmienky fluorácie, rôzne časy (2, 4, 6, 24 a 96 hodín), vplyv oplachu vzorky (dietyléter, etylén tetrachlorid) a vplyv matrice na vzorku (KBr tableta).

Fluorácia sa ukázala ako účinná. Ako optimálne podmienky fluorácie boli zvolené 4 hodiny fluorovania a nutnosť oplachu vzorky dietyléterom. Po otestovaní samotných živíc boli analyzované fluorované vzorky husľových lakov a vzorky historických lakov z harfy a klavíra. Ich spektrá pred aj po fluorácii boli diskutované a konfrontované so skúsenosťami pracovníkov Národného technického múzea v Prahe.

Táto metodika v budúcnosti v laboratóriu Národného technického múzea v Prahe zvýši spoľahlivosť pri analýzach historických a degradovaných vzoriek lakov na báze terpenických živíc.

Kľúčové slová: derivatizácia, infračervená spektroskopia, prírodné polyméry, terpenické živice, XtalFluor-E

Abstract in English

This master thesis is focused on verifying the possibility of optimizing FTIR spectrometric analysis of terpenic resins using derivatized (fluorinated) samples using XtalFluor-E in combination with triethylamine trihydrofluoride as an agent.

Terpenic resins have very similar FTIR spectra, so for their better differentiation, they need to be derivatized to minimize the influence of overlapping spectral bands in FTIR spectra. This work aimed to create a methodology for derivatization of samples of natural polymers for the National Technical Museum in Prague, where the work was performed.

Samples of terpenic resins were measured non-fluorinated by the ATR crystal method and by transmission, after fluorination, only the ATR crystal method was used. Different fluorination conditions, different times (2, 4, 6, 24 and 96 hours), the effect of sample rinsing (diethyl ether, ethylene tetrachloride) and the effect of matrix on the sample (KBr pellet) were tested.

Fluorination has shown to be effective. Four hours of fluorination and the need to rinse the sample with diethyl ether were chosen as the optimal fluorination conditions. After testing the resins themselves, fluorinated samples of violin varnishes and samples of historical varnishes from harp and piano were analyzed. Their spectra before and after fluorination were discussed and confronted with the experience of the staff of the National Technical Museum in Prague.

In the future, this methodology in the laboratory of the National Technical Museum in Prague will increase the reliability in the analysis of historical and degraded samples of varnishes based on terpenic resins.

Keywords: derivatization, infrared spectroscopy, natural polymers, terpenic resins, XtalFluor-E

Pod'akovanie

Predložená práca vznikla za finančnej podpory Ministerstva kultúry v rámci inštitucionálneho financovania na dlhodobý koncepčný rozvoj výskumnej organizácie Národné technické múzeum (DKRVO, MK000023299).

Rada by som sa poďakovala svojej konzultantke RNDr. Eve Svobodovej, Ph.D., a Ing. Ivane Kopeckej, za ich ústretový a priateľský prístup, výborné rady, pripomienky a v neposlednom rade za čas, ktorý mi venovali a za možnosť pracovať v Národnom technickom múzeu v Prahe. Ďakujem môjmu školiteľovi, RNDr. Václavovi Červenému, Ph.D., bez ktorého by táto práca nevznikla. Veľká vďaka patrí mojim rodičom a starým rodičom, ktorí mi umožnili štúdium a celý čas ma pri ňom podporovali.

Obsah

Zoznam použitých skratiek a symbolov.....	- 8 -
1. Úvod.....	- 9 -
2. Teoretická časť.....	- 10 -
2.1. Živice.....	- 10 -
2.2. Terpény a terpenoidy.....	- 10 -
2.3. Terpenické živice	- 11 -
2.4. Balzamy.....	- 12 -
2.5. Popis vzoriek živíc a balzamov	- 12 -
2.5.1. Asfalt	- 12 -
2.5.2. Benátsky terpentín.....	- 13 -
2.5.3. Copaiva	- 13 -
2.5.4. Damara	- 13 -
2.5.5. Dračia krv	- 14 -
2.5.6. Kalafuna	- 14 -
2.5.7. Kopál mäkký	- 15 -
2.5.8. Kopál tvrdý.....	- 16 -
2.5.9. Laropal ®	- 16 -
2.5.10. Mastix.....	- 16 -
2.5.11. Sandarak.....	- 17 -
2.5.12. Šelak.....	- 17 -
2.6. Identifikácia prírodných živíc	- 18 -
2.7. Infračervená spektroskopia	- 20 -
2.7.1. Princíp infračervenej spektroskopie.....	- 20 -
2.7.2. Infračervená spektroskopia s Fouriérovou transformáciou.....	- 21 -
2.7.3. FTIR s ATR technikou.....	- 22 -
2.7.4. Využitie FTIR pre reštaurátorské prieskumy	- 22 -
2.8. Derivatizácia vzoriek	- 23 -
2.8.1. XtalFluor-E	- 24 -
3. Experimentálna časť	- 26 -
3.1. Použité prístroje a pomôcky	- 26 -

3.2.	Použité chemikálie	- 26 -
3.3.	Príprava vzoriek živíc	- 27 -
3.4.	Príprava lakov	- 28 -
3.5.	Príprava bromidových tabliet.....	- 28 -
3.6.	Príprava reálnych vzoriek – laky.....	- 29 -
4.	Výsledky a diskusia	- 31 -
4.1.	Nenafluorované živice	- 31 -
4.2.	Fluorované živice	- 36 -
4.3.	Optimalizácia podmienok	- 54 -
4.3.1.	Časový rad a vplyv oplachu	- 54 -
4.3.2.	Vplyv matrice.....	- 57 -
4.4.	Reálne vzorky.....	- 61 -
5.	Záver.....	- 66 -
6.	Zoznam použitej literatúry	- 67 -

Zoznam použitých skratiek a symbolov

ATR	technika zoslabeného úplného odrazu
DAST	dietylaminosíran trifluorid
DBU	1,8-diazobicyklo(5.4.0)undek-7-én
DCM	dichlórmetán
FIR	vzdialená infračervená oblasť (vlnočet 400 - 10 cm^{-1})
FTIR	infračervená spektroskopia s Furiérovou transformáciou
GC	plynová chromatografia
GC-MS	plynová chromatografia s hmotnostnou spektrometriou
HPLC	vysokoúčinná kvapalinová chromatografia
IR	infračervené žiarenie
LDPE	nízkohustotný polyetylén
MALDI-TOF	hmotnostná spektrometria s laserovou desorpciou a ionizáciou za účasti matrice s prietovým analyzátorom
MIR	stredná infračervená oblasť (vlnočet 4000 - 400 cm^{-1})
NIR	blízka infračervená oblasť (vlnočet 12 500 - 4000 cm^{-1})
Treat-HF	trietylamín trihydrofluorid
UV	ultrafialové žiarenie
VIS	viditeľné žiarenie

1. Úvod

Terpenické látky a konkrétne terpenické živice boli a sú neustále využívané v umení a nábytkárstve hlavne ako povrchové ochranné laky, respektíve nátery nielen nábytku, ale aj obrazov, fotografií a hudobných nástrojov. Častokrát sa do živice pridával ako aditívum olej, kedy vznikol zmesný, lepšie spracovateľný, olejovo-živicový lak.

Najčastejšie využívanou analytickou metódou na stanovenie živíc je plynová chromatografia, ktorá je vysoko citlivá, ale zároveň deštruktívna metóda. Infračervená spektrometria je nedeštruktívna metóda, ktorou sú často tieto látky stanovované v maľbách a iných umeleckých dielach. Problémom však je, že terpenické látky merané na FTIR spektrometri vykazujú veľmi podobnú odozvu. Dôvodom je ich podobná chemická štruktúra. Terpenické živice sú látky podobné, ale nie rovnaké, každá obsahuje rovnaké funkčné skupiny, ale v inom počte, pomere a priestorovom umiestnení v molekule (inak prístupné funkčné skupiny). Pre rozlíšenie týchto látok je vhodné zvýrazniť práve rozdielnosť priestorového usporiadania funkčných skupín, napríklad úpravou polaritu substitúciou elektronegatívnym prvkom – fluórom. Fluór sa naviaže na funkčnú skupinu danej živice, čím sa zmení rozloženie elektrónov v molekule a jej polarita, a meraním na FTIR tak získava inú odozvu. Táto metóda je vhodná aj pre zmesné olejovo-živicové laky, keďže fluorovať sa bude iba živicová časť.

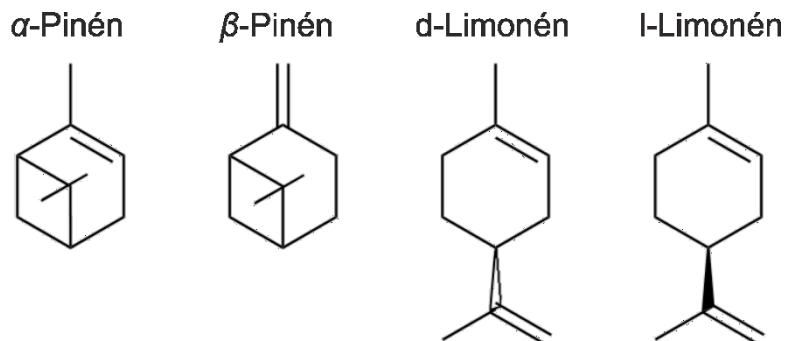
Cieľom tejto práce je vytvorenie metodiky derivatizácie (fluorovania) vzoriek prírodných polymérov pre laboratóriá, ktoré sa venujú reštaurátorským prieskumom. Pomocou tejto derivatizačnej techniky by malo byť jednoduchšie rozlíšenie individuálnych živíc FTIR spektrometriou, jednou z najvýznamnejších metód prieskumu pamiatok.

2. Teoretická časť

2.1. Živice

Prírodné živice sú číre alebo do hneda alebo do žltá sfarbené sklovité látky, ktoré sa zahrievaním topia. Väčšina z nich je organickým produktom metabolizmu vyšších rastlín, najmä ihličnatých stromov. Vznikajú z balzamov, hustých, sirupovitých tekutín, ktoré obsahujú pevnú časť – živicu a prchavú terpentínovú silicu. Poranením kôry stromu a vytečením balzamu na vzduchu vzniká vplyvom svetla a kyslíku, polymerizáciou a oxidáciou živica.

Majú amorfnú štruktúru, sú zmesou viacerých látok – živicových kyselín, esterov, fenolov, alkoholov, éterických silíc a rôznych iných uhľovodíkov.¹ Medzi významné živicové kyseliny patria kyselina jantárová, obsiahnutá v jantáre a kyseliny abietová a pimárová, ktoré obsahuje kalafuna.² Živice sa nerozpúšťajú vo vode, omnoho lepšiu rozpustnosť majú v terpentínovom oleji, benzéne, toluéne alebo xyléne. S časom začínajú krehnúť a strácajú rozpustnosť. Väčšina živíc sú terpenické látky (Obr. 1).¹

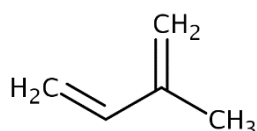


Obrázok 1 – často vyskytujúce sa látky v terpenických živiciach

2.2. Terpény a terpenoidy

Terpény sú organické vonné látky prevažne rastlinného pôvodu, ktoré sa skladajú z dvoch a viac izoprénových jednotiek. Hrajú významnú rolu nielen ako vône v parfumérii, kozmetike, farmácii, ale aj v priemysle a umení.³⁻⁵ Hlavnou zložkou živíc sú terpenoidy, deriváty terpénu.⁶ Podľa počtu izoprénových jednotiek (Obr. 2) sa

následne ďalej rozdeľujú. Mono- a seskvi-terpenoidy (obsahujúce 2 a 3 izoprénové jednotky) sú za izbovej teploty v kvapalnom stave a patrí k nim pinén, ktorý sa nachádza v olejoch mnohých druhov ihličnatých stromov, hlavne borovíc. Pevné di- a tri-terpenoidy sú rozpustné v terpentínovom oleji. Diterpenoidy sa nachádzajú v ihličnanoch, kdežto triterpenoidy sú zastúpené v kvitnúcich rastlinách a patrí medzi ne skvalén, prekursor syntézy steroidov.⁶



Obrázok 2 – štruktúrny vzorec izoprénu

2.3. Terpenické živice

Väčšina prírodných živíc sú práve terpenické živice. Vyskytujú sa v širokej škále umeleckých predmetov najmä pre ich adhezívne vlastnosti a ako súčasť lakov.

Rozdeľujú sa podľa pôvodu a podľa tvrdosti. Podľa pôvodu poznáme živice recentné, pochádzajúce zo stromov živých, a fosílné, „skamenelé“. Recentné živice sú kalafuna, mastix, damara, živice, ktoré vytekajú z poranenej kôry stromov. Fosílné živice vznikli dávno, zapadli do pôdy a z nej sa vyhrabávajú. Patria sem kopály a jantár. Podľa tvrdosti rozoznávame dve skupiny živíc – tvrdé a mäkké. Medzi mäkké radíme hlavne recentné živice, kalafuna, damara, mastix, šelak, sandarak a mäkké kopály, sú však menej stále ako tvrdé živice. Tvrdé sú fosílné kopály, jantár, majú omnoho väčšiu stálosť.²

Rozpustnosť živíc je rôzna, závisí od typu živice (od veľkosti molekuly). Mäkké živice sú dobre rozpustné v organických rozpúšťadlách aj za normálnej teploty. Naopak tvrdé živice sa ani v najsilnejších rozpúšťadlách nerozpúšťajú buď vôbec, alebo iba čiastočne. Ak sa ich aj podarí rozpustiť, tak sa po natretí lakovej vrstvy vylučujú v podobe zakalenej hubovitej hmoty. Preto sa z nich roztavením pri vysokej teplote pripravujú výlučne olejovoživicové laky.²

2.4. Balzamy

Balzamy sú sirupovité, husté a veľmi lepivé tekutiny, roztoky živíc v silici. Ich prírodným zdrojom sú niektoré druhy stromov a krov, vytekajú z ich poranenej kôry. Balzamy, ktoré sa využívali v umeleckej tvorbe pochádzajú hlavne z čeľade borovicovitých (*Pinus*).¹ Môžu byť priehľadné, zakalené, žltohnedé aj bezfarebné. Na vzduchu hustnú, oxidujú, polymerizujú a menia sa na samotné živice.

Rôzne druhy borovic sú zdrojom obyčajných balzamov, z ktorých sa vyrába terpentínová silica alebo kalafuna.⁷

2.5. Popis vzoriek živíc a balzamov

2.5.1. Asfalt

Asfalt, známy tiež pod názvom bitumen, je prírodná živica, ktorá sa v prírode vyskytuje v naftonosných sedimentoch. Má hnedočierne až čierne sfarbenie a typický zápach. Je zmesou uhlíkovodíkov, dusíkatých a sírnych organických zlúčenín a radí sa medzi nerasty. Môže byť v pevnom alebo kvapalnom skupenstve.⁸ Je rozpustný v organických rozpúšťadlách, v terpentíne.⁷

Vyskytuje sa v oblastiach Blízkeho Východu, v asfaltových doloch alebo aj v Mŕtvom mori. Náleziská sú na ostrove Trinidad, Kube, alebo v Južnej Amerike. V Európe sa našiel v Tirolsku, vo Francúzsku, Španielsku a vo Švajčiarsku, v nepatrnej miere sú nálezy aj v Českej republike, najkvalitnejšie ložiská asfaltu sú v Albánsku.

Svoj význam mal už v staroveku, slúžil ako malta a našiel sa aj na múmiách starých Egypťanov.⁸ V umeleckých dielach mal taktiež svoje významné postavenie. Je svetlocitlivý, experimentoval s ním aj objaviteľ fotografie J. N. Niepce. Od 16. storočia bol využívaný v umeleckej maľbe ako pigment, neskôr sa znovu objavil na maľbách z 19. storočia.¹

2.5.2. Benátsky terpentín

Tiež zvaný benátsky balzam. Je v dreni smrekovca opadavého (*Larix decidua*), ktorý rastie v Alpách. Jeho kmene sa hlboko navrtávajú a z nich sa získava balzam. Je bezfarebný, číry, má veľkú viskozitu a príjemnú vôňu.⁷ Je rozpustný v terpentíne, benzíne a v alkoholoch. Od renesancie sa začal uplatňovať v maliarstve, pridával sa k olejovým farbám a využíval sa tiež na prípravu lazúr a lakov na obrazy. Využívali ho viacerí svetoznámi maliari, Rubens alebo Van Dyck.¹

2.5.3. Copaiva

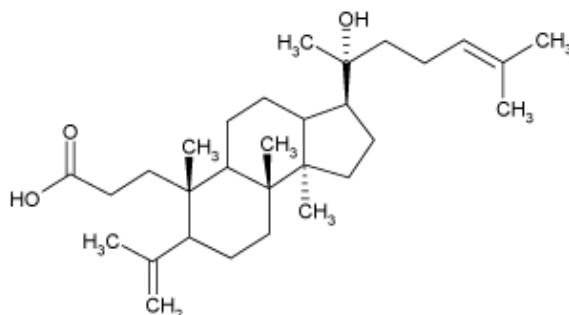
Táto živica sa získava z kmeňa stromov *Copaifera*, vyskytujúcich sa v Latinskej Amerike a západnej Afrike. Podobne ako dračia krv sa využíva v tradičnej medicíne pre svoje protizápalové účinky. Je to priehľadná viskózna tekutina žltého až žltohnedého sfarbenia, zložená najmä zo seskviterpénov a diterpénov. Vďaka seskviterpénom má svoju charakteristickú korenistú vôňu.⁹

Rozpúšťa sa v étere, benzíne, olejoch, etylalkohole a siliciach. Využíva sa ako spojivo farieb pre maľbu alebo ako zmäkčujúca prísada terpenických lakov.¹

2.5.4. Damara

Damara je súhrnný názov pre skupinu viacerých prírodných triterpenoidov. Patrí medzi mäkké živice, je bezfarebná alebo mierne žltá a vyteká zo stromov a rastlín ľubovníkovitých a araukariovitých, rastúcich najmä v tropických pásmach. Damara je veľmi využívaná hlavne kvôli jej optickej stálosti, starnutím nežltne na rozdiel od ostatných mäkkých živíc.^{1,2}

Obsahuje kyselinu damarovú (Obr. 3), alfa-damaroscén a beta-damar-rescén. Rozpúšťa sa v terpentíne na bezfarebný priehľadný film s veľmi vysokým leskom. Tento film sa ale vzdušnou vlhkosťou zmení na biely nepriehľadný. Pre väčšiu stálosť sa pridáva vosk alebo vysychavý olej. Pre umeleckú tvorbu sa ako prísada volí ľanový olej, ktorý najlepšie odoláva vlhkosti a nežltne.^{7,10,11}



Obrázok 3 – štruktúrny vzorec kyseliny damarovej

2.5.5. Dračia krv

Dračia krv je názov viacerých živíc z rôznych druhov stromov, pochádzajúcich z rôznych kontinentov. Vo všeobecnosti ide o krvavočervenú prírodnú živicu, ktorá je známa hlavne kvôli svojim využitiam v tradičnej medicíne rôznych kultúr. Pre svoju červenú farbu sa však využíva aj v umení ako farbivo alebo v lakoch. Jej farbivými zložkami sú dracorubin a dracocarmin, farbivo sa extrahuje alkoholom a nie je stále na svetle. Zdrojom sú viaceré druhy stromov, pravá dračia krv ale pochádza z plodov rotangu (*Calamus Draco*).¹²

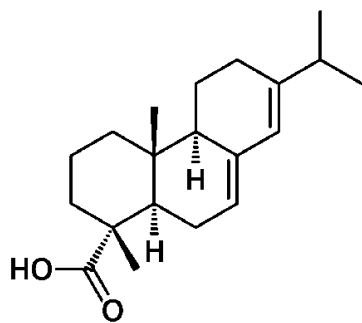
Rozpúšťa sa v terpentíne, éterických olejoch, etylalkohole. V umení slúži ako zložka zlatolakov alebo veľmi kvalitných lakov, ktorými sa potierajú hudobné nástroje.¹

2.5.6. Kalafuna

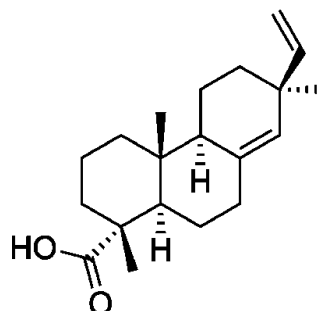
Veľmi rozšírená diterpenická živica z balzamu čeláde borovicovitých (*Pinaceae*). Tieto stromy sú rozšírené po celej Európe, Amerike aj Ázii a živica sa získava odparením terpentínovej silice z balzamu. Existuje mnoho druhov kalafuny, podľa druhu stromu, z ktorej bola získaná. Podľa toho sa líšia aj zložením. Kalafuna obsahuje asi 90 % voľných terpenických kyselín, napríklad kyselinu abietovú a pimárovú (Obr. 4), rezinoly a rezény.

Je amorfná, krehká, sklovitá, nerozpustná vo vode, ale dobre sa rozpúšťa v terpentíne alebo alkoholoch. Starnutím sa jej rozpustnosť stráca. Má významné využitie v hudbe, nanáša sa na sláky z dôvodu zvýšeniu trecieho odporu.^{1,2,7,13}

A



B

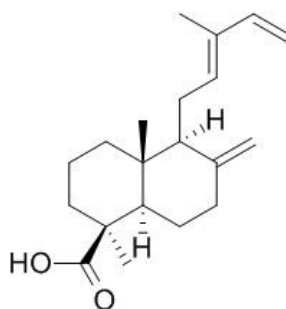


Obrázok 4 – A – kyselina abietová, B – kyselina pimárová

2.5.7. Kopál mäkký

Mäkké alebo nepravé kopály sú skupinou viacerých druhov živíc. Medzi mäkké kopály sa radia hlavne indické, manilské a kauri a využívajú sa na prípravu liehových a terpentínových lakov.¹

Zdrojom najznámejších mäkkých kopálov – manilských a kauri – sú tropické ihličnany rastúce na južnej pologuli. Obsahujú agátovú kyselinu a polymér kammúnovej kyseliny (Obr. 5), hlavnou zložkou je polymér kyseliny ozovej a jej zlúčeniny. Sú pomerne ľahko roztaviteľné, a miešaním s olejom sa z nich pripravujú olejové obrazové laky alebo sa využívajú ako prísada k olejovému spojivu farieb.^{2,7}



Obrázok 5 – kyselina kammúnová

2.5.8. Kopál tvrdý

Pravé živice fosílného pôvodu. Dlhým ležaním v pôde získali svoje charakteristické vlastnosti – sú veľmi tvrdé, ťažko rozpustné a majú veľmi vysoký bod tavenia. Nie sú rozpustné v organických rozpúšťadlách. Sú amorfné, žlté a podobné jantáru aj vzhľadom aj vlastnosťami. Medzi najtvrdšie patria kopály z východnej Afriky – zanzibarský, madagaskarský a mozambický. Čiastočne sa rozpúšťajú v liehu, terpentíne alebo v chloroforme.^{2,7,14}

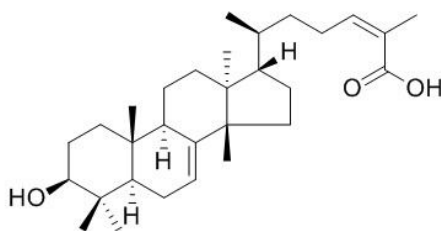
2.5.9. Laropal ®

Komerčná aldehydická živica, vznikajúca kondenzáciou močoviny a alifatických aldehydov, ktorá sa vyznačuje svojou vysokou stálosťou. Je biela, používa sa na povrchové laky, je odolná voči žltnutiu. Dobré sa rozpúšťa v alkoholoch, esteroch a ketónoch. Nie je rozpustná vo vode.^{15,16}

Táto živica nie je terpenickej povahy, medzi analyty bola zahrnutá pre porovnanie, keďže je veľmi často používanou syntetickou živicom.

2.5.10. Mastix

Recentná mäkká, triterpenická živica, získavaná zo stredomorského stromu *Pistacia lentiscus*. Najkvalitnejší pochádza z ostrova Chios. Balzam samovoľne vyteká a na vzduchu tuhne do charakteristického žltého slzovitého tvaru. Zo 42 % je zložený zo živicových kyselín, napr. kyseliny mastixadiénovej (Obr. 6) a na 50 % ho tvoria rezény. Obsahuje esenciálne oleje, alfa a beta pinény (viz Obr. 1). Služi k tvorbe obrazových lakov, tie však časom žltnú a tmavnú. Je rozpustný v alkohole, acetóne. Po čase stráca pružnosť a krehne.^{1,2,7,17}

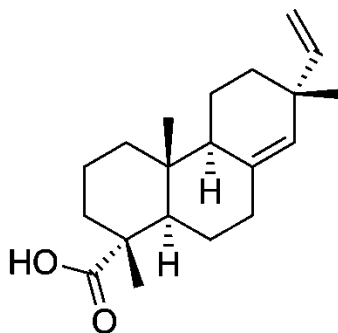


Obrázok 6 – kyselina mastixadiénová

2.5.11. Sandarak

Diterpenická živica, ktorá vyteká zo stromov cyprusovitých, alebo afrického „sandarakového stromu“ (*Tetraclinis articulata*). Obsahuje kyseliny podobné kopálom, kyselinu kammúnovú (viz Obr. 5) a ozovú, a navyše kyselinu sandarakopimárovú (Obr. 7). Je to mäkká, transparentná, krehká, nažltlá živica so slabou arómou. Pripravovali sa z neho obrazové laky a olejoživicové laky na ochranu drevených aj kovových povrchov.

Rozpúšťa sa v liehu, s ktorým tvorí lesklý a krehký film. V terpéne je slabo rozpustný. Olejo-sandarakové laky sú síce odolné, ale časom hnednú.^{1,2,7,18}



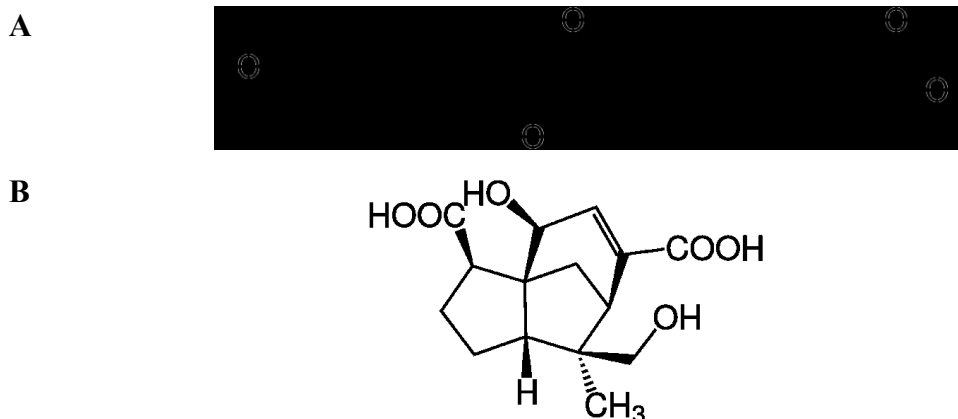
Obrázok 7 – sandarakopimárová kyselina

2.5.12. Šelak

Na rozdiel od ostatných živíc nie je rastlinným produktom ale živočíšnym. Je produktom látkovej výmeny červcov (*Tachardia lacca*, *Lacifer lacca*, *Kerria Lacca*). Samičky tohto druhu parazitujú na stromoch a obalujú svoje larvy ochrannou živicom. Je oranžový, krehký a transparentný. Obsahuje najmä alueritovú kyselinu, lakkaovú a šelolikovú, (Obr. 8) vosk a farbivo, cukry a sliz. Je dobre rozpustný v etanole, nerozpúšťa sa vo vode.

Šelakové laky boli veľmi využívané ako politúry na nábytok, na obrazy sú nevhodné. Pri pozlacovaní sa využíva ako izolácia.

Podľa prípravy existujú rôzne varianty šelaku, bielený, tzv. citrónový, alebo červený (rubínový). Rubínový obsahuje málo vosku. Bielený sa získava pridaním chlóru, tým sa šelak zbaví vosku a odfarbí sa. Využíva sa na nátery svetlého dreva.^{1,2,7,19}



Obrázok 8 – A – kyselina alueritová, B – kyselina šeloliková

2.6. Identifikácia prírodných živíc

Najčastejšími metódami na charakterizáciu prírodných živíc sú separačné metódy a to najmä plynová chromatografia (GC). Jej veľkými výhodami sú vysoká citlivosť a selektivita. Nevýhodou je invazívnosť metódy, teda nutnosť odobrať vzorku, ktorá sa väčšinou rozpustí a následne prevedie do plynného stavu. Problém s identifikáciou zlúčenín na GC môže nastať, ak sú vzorky príliš degradované, znečistené, alebo sú v rôznych zmesiach. Tieto problémy sa dajú vyriešiť spojením plynovej chromatografie s pyrolýzou a s hmotnostnou spektrometriou (GC-MS, py-GC-MS).^{6,18-20}

Marinach *a kol.*¹⁸ využili na stanovenie viacerých spojív bežne využívaných v umení metódu GC-MS. Okrem rôznych polysacharidov, proteínov, olejov a voskov sa im podarilo identifikovať damaru, kalafunu, kopál, mastix a sandarak. Identifikácia kalafuny sa podarila vďaka fragmentu kyseliny abietovej, v hmotnostnom spektre sandaraku sa nachádzal fragment kyseliny sandarakopimárovej. V hmotnostnom spektre mastixu sa vyskytovali mastixadiénové kyseliny, spektrum damary obsahovalo zároveň damaradiénovú, damaradiénón a damaradiénol. Rovnakú metódu na identifikáciu čerstvých aj historických lakov z prírodných terpenických živíc využili aj autori Cartoni *a kol.*⁶ Identifikovali damaru, kopál a elemi v obrazoch z 15. a 17. storočia. Russo *a kol.*¹⁹ metódou GC-MS identifikovali v obraze „*Madonna con Bambino e Angeli*“ od Antonella da Messina z 15. storočia pôvodný lak zo zmesi ľanového oleja a benátskeho terpentínu.

Pitthard *a kol.*²¹ identifikovali pomocou GC-MS v diele „*Lucretia*“ Jacopa

Negrettiho zo 16. storočia mastix a copaivu. Mastix sa podarilo identifikovať na základe triterpenických živcových kyselín a ich esterov, copaiva naopak obsahovala diterpenické látky.

Metódou pyrolýznej plynovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou v prítomnosti hydroxidu tetrametylamónneho sa autorom Wang *a kol.*²² podarilo identifikovať kyselinu alurietovú, lakkaovú, šelolikovú a ich deriváty vo vzorkách šelaku s rôznym pôvodom. Rovnakou metódou analyzovali autori Chiavari *a kol.*²³ živice kalafunu, sandarak a manilský kopál, avšak nepodarilo sa im rozlíšiť manilský kopál a sandarak, pretože živice majú veľmi podobné zloženie.

Na charakterizáciu prírodných živíc sa dá využiť aj metóda vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (HPLC) s fluorimetrickou alebo UV/VIS detekciou. Je to rýchla a pomerne citlivá metóda na analýzu komplexných organických zlúčenín. Pre prevedenie tejto metódy sa vyžaduje veľké množstvo mobilných fáz, čo môže byť nevýhodou. HPLC s UV/VIS detekciou nie je dostatočne citlivá metóda na rozlíšenie veľmi podobných zlúčenín. Na analýzu živíc je teda vhodnejšia fluorimetrická detekcia, keďže konjugované zlúčeniny sú schopné fluorescencie a táto metóda dokáže odhaliť aj stopové množstvo nielen terpenických látok.²⁴⁻²⁶

Martin *a kol.*²⁴ identifikovali metódou HPLC s fluorimetrickou a UV/VIS detekciou kalafunu a sandarak. Obe tieto živice sú diterpenické, s podobným zložením a podarilo sa ich rozlíšiť iba pomocou fluorimetrickej detekcie.

Metódou laserovej desorpcie s hmotnostnou detekciou (MALDI-TOF) analyzovali Scalarone *a kol.*²⁷ terpenické živice mastix, damaru a kalafunu v lakoch, ktoré nechávali urýchlene starnúť. Všetky tri živice sa im podarilo stanoviť a rozlíšiť fragmenty terpenických látok v spektre. V spektrách starnutých živíc sa objavovali fragmenty oxidovaných di a triterpenických látok, ktoré sú veľmi citlivé na fotooxidáciu.

Všetky vyššie uvedené metódy majú jednu veľkú nevýhodu, ktorou je nutnosť odberu vzorky a jej zničenie pri samotnej analýze. Napriek všetkým nesporným kvalitám separačných metód stojí v popredí záujmu v reštaurátorskej praxi neinvazívnosť danej metódy. Riešením sú spektrometrické metódy, ktoré síce nie sú natoľko presné, ale umožňujú meranie umeleckých diel bez odberu vzorky, prípadne s odberom veľmi malej vzorky a meranie buď iba s minimálnou, alebo bez predchádzajúcej úpravy vzorky.

2.7. Infračervená spektroskopia

Infračervená spektroskopia (IR) je metóda, ktorá sa dlhodobo využíva na štúdium historických materiálov a pri reštaurovaní najmä vďaka jej neinvazívnosti. Záujem o ňu narastá nielen v oblasti prieskumu umeleckých diel, ale aj vo farmácii a potravinárstve.

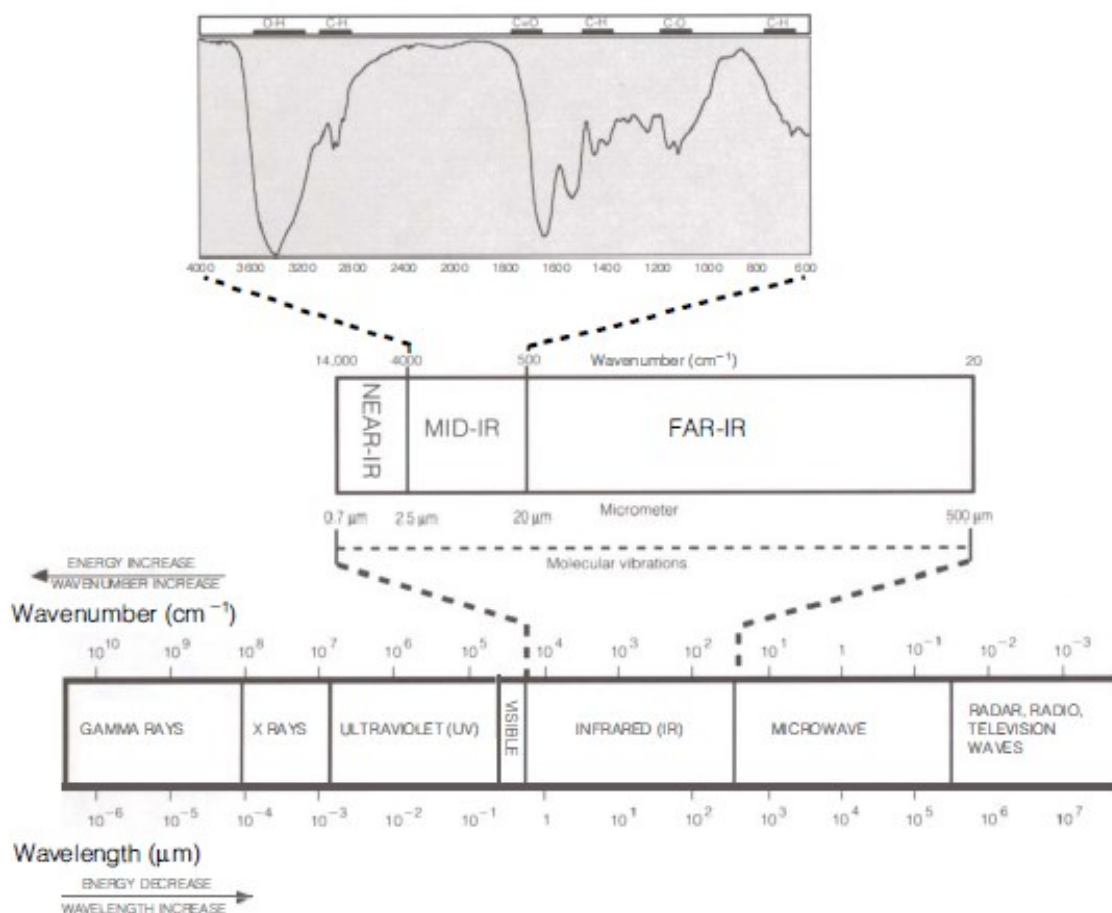
Ako už bolo zmienené, aj táto analýza má svoje limity. Problémom pri analýze bioorganických materiálov na FTIR spektrometri sú prekrývajúce sa vibračné pásy mnohých organických látok, pretože väčšina z nich obsahuje podobné chemické väzby. Pre rozlíšenie rotačne-vibračných pásov v FTIR spektrách sa často využíva dekonvolúcia spektier, praktickejšia je však úprava vzoriek pred samotnou analýzou, v tomto prípade fluorovanie funkčných skupín daných terpenických živíc a balzamov.

2.7.1. Princíp infračervenej spektroskopie

Infračervená spektroskopia, molekulová spektrálna analytická metóda, sa využíva najmä k identifikácii čistých organických a niektorých anorganických zlúčenín, pretože veľká väčšina z nich absorbuje infračervené žiarenie a vykazuje unikátne absorpčné IR spektrum. Pre kvantitatívnu analýzu je však vhodnejšia UV/VIS spektrometria, IR je menej citlivá a má častejšie odchýlky od Lambert-Beerovho zákona.²⁸

Podstatou infračervenej spektroskopie je interakcia infračerveného žiarenia s hmotou vzorky. Ak hmota pohltí fotón, ide o absorpčnú infračervenú spektroskopiu, ak vyžiari fotón, ide o emisnú. Energia infračerveného žiarenia excituje molekulu vzorky, pričom sa mení jej dipólový moment, resp. jej rotačný a vibračný stav, ale energia nie je postačujúca na excitáciu elektrónov.

Región infračerveného žiarenia sa rozdeľuje na NIR (blízke infračervené žiarenie), MIR (stredné infračervené žiarenie) a FIR (ďaleké infračervené žiarenie), znázornené na Obr. 9. Najčastejšie sa pre analytické aplikácie využíva práve stredný MIR s vlnčtom od 500 do 4000 cm^{-1} .



Obrázok 9 – rozdelenie žiarení podľa vlnových dĺžok, respektíve vlnočtov²⁸

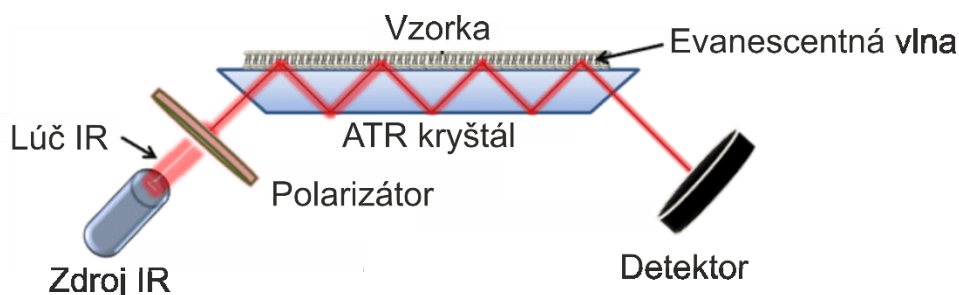
2.7.2. Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou

Jedná sa o interferometrický spektrometer, ktorý využíva ako zdroj žiarenia keramickú tyčinku, okolo ktorej je navinutý odporový drôt, ktorý žhavením emituje IR žiarenie. Neobsahuje disperzný prvok a k meraniu a detekcii vlnových dĺžok prichádza súčasne s použitím Michelsonovho interferometru. FTIR spektrometre poskytujú veľmi vysoké rozlíšenie, citlivosť a rýchly zber dát. Moduláciou signálu zo zdroja sa oddelujú vlnové dĺžky a prechod vzorkou je nastavený tak, aby sa mohol zaznamenať ako interferogram. Signál sa potom spracováva matematickou metódou – Fourierovou transformáciou.

Vzorky pomocou FTIR spektrometru sa dajú merať viacerými technikami, transmisou (meranie žiarenia prepusteného vzorkou), reflexiou (meranie žiarenia odrazeného vzorkou) a technikou ATR.

2.7.3. FTIR s ATR technikou

ATR – Attenuated Total Reflection, technika zoslabeného úplného odrazu. Je založená na princípe odrazu žiarenia, viacnásobného alebo jednoduchého, na fázovom rozhraní meracieho ATR kryštálu a vzorky. Kryštál musí mať dostatočne vysoký index lomu a meraná vzorka s ním musí byť v dokonalom kontakte, kvôli prieniku žiarenia do vzorky vo forme evanescentnej vlny (Obr. 10). V prípade, že vzorka absorbuje žiarenie s určitou frekvenciou, tak táto zložka bude zoslabená v totálne odrazenom žiarení. Na výrobu kryštálov sa najčastejšie používa selenid zinočnatý, germánum, kremík alebo diamant. Touto technikou je možné merať aj vodné roztoky.



Obrázok 10 – podstata techniky zoslabeného úplného odrazu, prevzaté²⁹, preložené

2.7.4. Využitie FTIR pre reštaurátorské prieskumy

Identifikácia zlúčenín nielen v maľbách, ale aj v iných múzejných objektoch, je kľúčovým krokom ako pre podmienky vystavenie, pre dlhodobé uloženie zbierkových predmetov, tak aj pre správny reštaurátorský zásah.^{30–33} Analýza a správne určenie spojív sú nevyhnutné pre správne určenie techniky maľby a vždy patrili k dôležitým cieľom v konzervačných štúdiách. Častým problémom pri tejto analýze býva heterogenita, veľkosť študovanej vzorky a rovnako neznalosť stavu prípadnej degradácie vzoriek, ktorej príčinou býva najčastejšie nevhodné uloženie či vystavenie predmetu nevhodným klimatickým podmienkam. Spojivovými materiálmi sú zvyčajne komplexné prírodné látky, ktoré sa využívajú na vytvorenie ochranného filmu, fixáciu pigmentu na podkladový materiál a ochranu diela pred znehodnotením.³⁴

Cartoni *a kol.*⁶ použili pri stanovovaní lakov z obrazov z 17. a 18. storočia FTIR ako prvotnú analýzu, ktorou zistili obsah terpenickej živice, ale nie jej bližšiu štruktúru.

Ako druhú techniku použili GC-MS na charakterizáciu živíc. Martín-Ramos *a kol.*³⁵ použili FTIR s technikou ATR na roztriedenie niektorých terpenických živíc podľa obsahu konkrétnych látok. Podarilo sa im vytvoriť 4 skupiny – živice s kómmúnovou kyselinou (sandarak), živice s abietovou kyselinou (kalafuna, mastix), živice s ketónovou skupinou (kopál) a živice s esterovou skupinou (šela). Azémard *a kol.*³⁶ použili živice sandarak, kalafunu, kopály, mastix, damaru a šela a pripravili z nich podľa starých receptov laky, ktoré merali na FTIR a snažili sa o konkrétnejšiu charakterizáciu týchto živíc vytvorením tabuľky s pásmi jednotlivých živíc. Identifikácia chemického zloženia neznámej vzorky sa podľa ich záveru dá určiť typom živice (di/triterpenická) alebo kombináciou špecifických absorpčných pásov. Triterpenické živice po určitom štádiu degradácie nešli určiť.

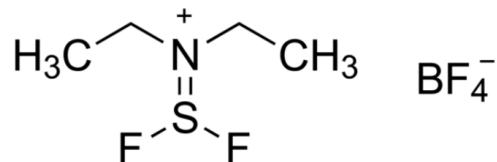
Zumbühl *a kol.*³⁷ narazili na problém prekrývajúcich sa spektrálnych pásov a malú citlivosť FTIR na rozlíšenie konkrétnych živíc, preto živice pred meraním derivatizovali.

2.8. Derivatizácia vzoriek

Keďže FTIR spektrá jednotlivých vzoriek živíc a balzamov sú si veľmi podobné, na ich rozlíšenie je potrebné zaistiť, aby sa neprekrývali ich spektrálne pásy a spektrá bolo možné od seba rozlíšiť. Vzorky je teda potrebné derivatizovať. Zumbühl *a kol.*³⁷ využili na derivatizáciu živíc plynný SF₄. Fluorovaním karbonylových skupín, ktoré sú v terpenických látkach významne zastúpené, sa im podarilo napríklad nafluorovať karboxylovú skupinu R(O)OH na acylfluorid R(O)F, čo sa v FTIR spektre prejavilo posunom spektrálneho pásu karbonylu k vyšším vlnočtom. Pri fluorácii terciárnej karboxylovej skupiny sa pás z ~1700 cm⁻¹ posunul na vlnočet ~1820 cm⁻¹. Problémom využitia tohto plynu je, že pri reakcii so vzdušnou vlhkosťou sa uvoľňuje kyselina fluorovodíková. HF je za normálnej teploty bezfarebný, vysoko toxický plyn, ktorý je zároveň veľmi žieravý a silne leptá kožu a sliznice.³⁸ Fluorácia živíc sa ukázala byť vhodná metóda na rozlíšenie vibračných pásov jednotlivých živíc, ale kvôli nevhodným podmienkam na prácu s takto nebezpečnými látkami bolo zvolené iné fluoračné činidlo – XtalFluor-E.

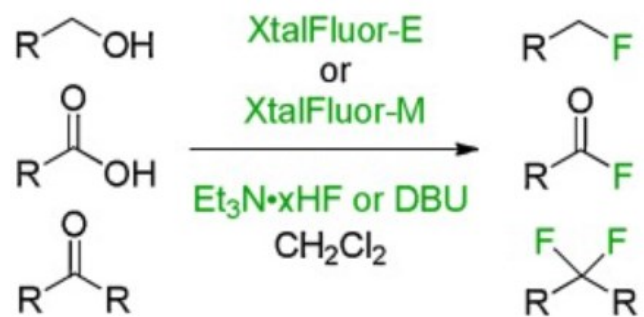
2.8.1. XtalFluor-E

XtalFluor-E, (dietylamino)difluorosulfónium tetrafluoroboritan, je kryštalické fluoračné činidlo, ktoré bolo vytvorené ako bezpečnejšia alternatíva k starším, užívateľsky menej príjemným činidlám, vyžadujúcim si omnoho zložitejšie podmienky na použitie a bezpečnosť. Fluoračnými vlastnosťami je XtalFluor-E veľmi podobný starším činidlám ako napríklad dietylaminosíran trifluorid (DAST) alebo Deoxo-Fluor, nereaguje prudko s vodou, negeneruje voľnú HF pod bezvodými reakčnými podmienkami a môže byť použitý v bežných borosilikátových nádobách. V roku 2009 ho autori Beaulieu *a kol.*³⁹ použili v spojení s externým zdrojom fluóru. Reakčný mechanizmus tohto činidla nie je úplne objasnený a skúma sa, avšak princípom je aktivácia C-O väzby bez súčasného uvoľnenia fluoridu. Až po vystavení promotoru ako napríklad 1,8-diazobicyklo(5.4.0)undek-7-én (DBU), trietylamín trihydrofluorid (Treat-HF) alebo trietylamín dihydrofluorid, fluorid napáda atóm uhlíka.³⁹ Kľúčovým prvkom zodpovedným za reaktivitu je polarizovaná dvojité väzba atómu dusíka a atómu síry nesúci dva elektronegatívne atómy fluóru (Obr.11).



Obrázok 11 – štruktúra fluoračného činidla XtalFluor-E

Toto činidlo funguje na fluoráciu rôznych substrátov³⁹, najmä alkoholov, karboxylových kyselín, aldehydov a ketónov (Obr. 12). Pre dosiahnutie lepších výsledkov sa činidlo používa v zmesi s trietylamín x-hydrofluoridom alebo DBU a rozpúšťadlom býva dichlórmetán (DCM).⁴⁰



Obrázok 12 – deoxyfluorácia za použitia XtalFluor-E, $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{xHF}$ označuje trietylamín di/tri-hydrofluorid, prevzaté⁴⁰

3. Experimentálna časť

3.1. Použité prístroje a pomôcky

- Infračervený spektrometer pre makro vzorky Nicolet iZ10 (Thermo Scientific, USA) – ATR kryštál (diamant – jednodrazový, rozsah vlnočtov 525 - 4000 cm^{-1} , rozlíšenie 4 cm^{-1} , priemerne 32 scanov) a nadstavec na meranie tabliet v priechode (transmisia – rozsah vlnočtov 400 - 4000 cm^{-1} , rozlíšenie 4 cm^{-1} , priemerne 32 scanov), chladenie vzduchom (detektor DTGS)
- Infračervený spektrometer s mikroskopom pre mikro vzorky Nicolet iN10 MX (Thermo Scientific, USA) – ATR kryštál (germánium – jednodrazový, rozsah vlnočtov 650-4000 cm^{-1} , rozlíšenie 8 cm^{-1} , priemerne 128 scanov), chladenie kvapalným dusíkom (detektor MCT), jedno zväčšenie cca 120 \times
- Leica mikroskop – fluorescenčný stereomikroskop Leica M165 FC (Leica, Švajčiarsko), zoom 16:1 (zväčšenie 7.1 \times – 115 \times), použité filtre UV žiarenia: filter UV ET (modrá časť spektra) – excitácia 350/50 nm, bariéra 420/ ∞ nm; filter ET GFP (zelená časť spektra) – excitácia 470/40 nm, bariéra 525/50 nm

3.2. Použité chemikálie

Chemikálie:

argón (zvárací plyn, Messer, Bad Soden, Nemecko)

benzín lekársky R (Lach-Ner, s.r.o., Neratovice, Česká republika)

bromid draselný pre IČ (čistota 99+ %, Acros Organics B.V.B.A., Fair Lawn, NJ, USA)

dichlórmetán bezvodý (max 0,001 % vody, stabilizovaný amylénom, VWR International, Radnor, PA, USA)

dietyléter (čistota 99,85 %, Lach-Ner, s.r.o., Neratovice, Česká republika)

etanol (čistota 96 %, PENTA s.r.o., Praha, Česká republika)

hydrogénuhličitan sodný (čistota 99,8 %, Erba Lachema s.r.o., Brno, Česká republika)

silikagél s modrým indikátorom vlhkosti (P-LAB a.s., Praha, Česká republika)

terpentínový olej, technický (VWR International, Radnor, PA, USA)

tetrachlór etylén (čistota \geq 99 %, VWR International, Radnor, PA, USA)

trietylamín trihydrofluorid (čistota 98 %, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)
 XtalFluor-E (čistota \geq 100 %, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)

Vzorky:

asfalt – laboratórium NTM
 benátsky terpentín – Talens
 copaiva – A. Schutzmann
 damara – laboratórium NTM
 dračia krv – laboratórium NTM
 kalafuna – laboratórium NTM
 kopál mäkký (Sandragon, s.r.o., Praha, Česká republika)
 kopál spirit manilla – laboratórium NTM
 kopál tvrdý (Sandragon, s.r.o., Praha, Česká republika)
 laropal (Sandragon, s.r.o., Praha, Česká republika)
 mastix – laboratórium NTM
 sandarak – laboratórium NTM
 šelak – laboratórium NTM
 šelak bielený – laboratórium NTM

3.3. Príprava vzoriek živíc

Príprava fluoračného činidla a samotné fluorovanie prebiehali v digestore. Najskôr bol na fluorovanie použitý bezvodý dichlórmetán (DCM) ako rozpúšťadlo. Fluoračné činidlo bolo pripravené z práškového XtalFluor-E a trietylamín trihydrofluoridu (Treat-HF) v hmotnostnom pomere jedna ku dvom. Boli pripravené tri rôzne koncentrácie činidla, rozpísané v tabuľke 1.

Tabuľka 1 – presné zloženie troch koncentrácií fluoračného činidla.

	XtalFluor-E / mg	Treat-HF / mg	DCM / ml
c1	51	100	2,5
c2	107	210	2,5
c3	154	330	2,5

Vzorky živíc sa v tejto fluoračnej zmesi rozpustili, preto bol DCM pri príprave nasledujúcich zmesí vynechaný.

Pri všetkých ostatných pokusoch bolo použitých iba 300 mg XtalFluor-E a 600 mg Treat-HF, výsledkom čoho bolo približne 1,5 ml fluoračného činidla, postačujúceho na zaliatie všetkých štrnástich vzoriek. Vzorky všetkých živíc boli na všetky pokusy pripravené rovnako. 1-2 mg vzorky živice v LDPE Eppendorf mikroskúmavke boli zaliatie 100 µl fluoračného činidla.

Fluorácia prebiehala pod argónovou atmosférou v exsikátore. Exsikátor bol vysypaný uhličitanom sodným pre prípadné zachytávanie a následnú neutralizáciu fluorovodíka s miskou sušidla (silikagél), evakuovaný a bol doňho vpustený argón. Pri vyberaní vzoriek bola atmosféra v digestore kontrolovaná vlhkým pH papierikom.

Po vybratí boli vzorky osušené fénom a zmerané na FTIR spektrometri technikou ATR kryštálu. Pri niektorých vzorkách bolo vyskúšané otretie po fluorácii, aby sa zminimalizovali pásy Treat-HF. Porovnávali sa spektrá, ktoré boli bez otretia, otreté dietyléterom a tetrachlóretylénom.

3.4. Príprava lakov

Vzorky živíc boli použité aj na prípravu lakov. Postup zodpovedal receptom uvedeným v literatúre.⁴¹ Do etanolu sa dali rozpustiť všetky živice. V etanole sa rozpustili – benátsky terpentín, copaiva, kalafuna, kopál mäkký, laropal, mastix, sandarak. Šelak a dračia krv sa v etanole rozpustili čiastočne, damara sa v etanole odfarbila, ale nerozpustila. Asfalt bol ako jediný zaliaty aj benzínom, ale nerozpustil sa a benzín aj napriek skladovaniu pod parafilmom vyprchal. Damara, kalafuna, mastix a tvrdý kopál sa dali rozpustiť navyše do terpentínu, všetky sa rozpustili.

Takáto príprava lakov nebola dostatočná a laky použité na ďalšiu prácu boli získané od reštaurátorov dreva a hudobných nástrojov – Karla Poupěte a Jana Bečičky.

3.5. Príprava bromidových tabliet

Pre potreby získania najkvalitnejších FTIR spektier boli všetky živice zmerané nielen na ATR kryštále, ale aj na priechod – transmisiu – v zalisovaných bromidových

tabletách. 2 mg živice boli zmiešané s 0,29 g cez noc vyžíhaného KBr a bola zlisovaná tableta, ktorá bola následne zmeraná na FTIR spektrometre, aby obsahovala čo najmenej vzdušnej vlhkosti. FTIR spektrá živíc zalisovaných v bromidovej tablete a priame zmeranie živice na FTIR spektrometri technikou ATR kryštálu poskytli veľmi zhodné výsledky a pre ďalšiu prácu boli používané už iba FTIR spektrá zmerané technikou ATR kryštálu.

Pri fluorovaní s vyskúšaním vplyvu matrice KBr na výsledné fluorované FTIR spektrá s časmi fluorácie 2, 4 a 6 hodín boli pripravené tri bromidové tablety, každá obsahovala všetkých 14 vzoriek. Tablety boli dané do fluoračného exsikátoru v Petriho miskách a boli ponorené do fluoračného činidla. Exsikátor bol evakuovaný a bol doň vpustený argón. Po vybratí tablety po 2 hodinách bol exsikátor znovu evakuovaný a znovu doň bola vpustená argónová atmosféra. Tento postup bol zopakovaný aj po výbere tablety po 4 hodinách. Pri týchto fluoráciách bol na otieranie povrchu vzoriek používaný dietyléter.

3.6. Príprava reálnych vzoriek – laky

Ako reálne vzorky boli použité rôzne laky. Štyri husľové laky (tekuté) s neznámym zložením (č. 1-4), pri ktorých je ale predpoklad, že by mohli obsahovať mastix, jeden husľový lak so známym zložením (č. 5) (etanol 1000 ml, šelak 200 g, sandarak 6 g, benzoe 6 g), lak z harfy z polovice 18. storočia (č. 6) (harfa pedál, Jean Henri Nadermann, 1735-1799 Paríž) a dve vzorky z klavírneho laku (Steinway) na dreve (č. 7-8). Všetky vzorky boli zmerané na FTIR spektrometri technikou ATR kryštálu ako pred fluorovaním, rovnako aj po ňom. Laky č. 1-4 boli nanesené v tenkej vrstve na podložné sklíčko a takto boli ponechané 4 dni, aby vrstva zaschla a dala sa zlúpnuť. Po 4 dňoch boli zlúpnuté a približne 2 mg vzorky boli vložené do Eppendorf mikroskúmavky. Lak č. 5 bol dostatočne tuhý, aby sa z neho dala odlúpiť priamo časť do mikroskúmavky. Lak z harfy bol v pevnom stave, takže taktiež bol priamo prenesený do mikroskúmavky. Klavírne laky boli na drevenom podklade, vzorky boli priamo položené do Petriho misky.

Na fluoráciu bolo pripravené fluoračné činidlo v pomere XtalFluor-E a Treat-HF 1:2. Vzorky lakov č. 1-6 boli zaliate v mikroskúmavkách približne 100 μ l fluoračného činidla, vzorky klavírnych lakov na drevenom podklade boli zakvapnuté v Petriho miske,

aby bol pokrytý celý povrch. Takto pripravené vzorky boli vložené do exsikátora, ktorý bol evakuovaný a následne doňho bola vpustená argónová atmosféra. Fluorovanie trvalo 4 hodiny.

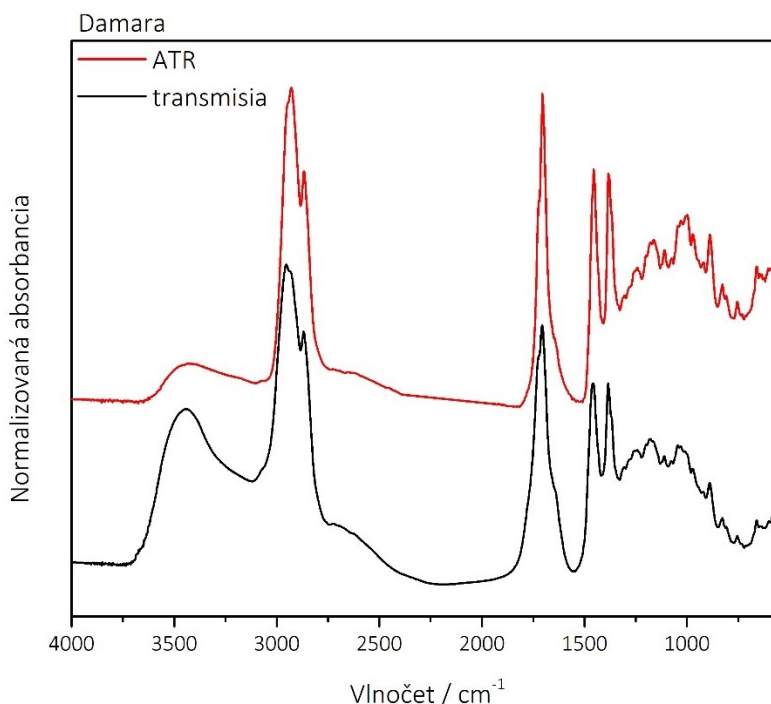
Po 4 hodinách boli vzorky vybrané, osušené fénom, opláchnuté v dietylétere a boli pripravené na zmeranie na FTIR spektrometri technikou ATR kryštálu.

4. Výsledky a diskusia

4.1. Nenafluorované živice

Živice môžeme rozdeliť podľa počtu izoprénových jednotiek na mono (C_{10}), seskvi (C_{15}), di (C_{20}), a tri (C_{30}) - terpenické živice. Keďže nie každá živica má bližšie definovanú štruktúru, pre potreby ďalšej práce budú rozdelené na mäkké živice (benátsky terpentín, copaiva, damara, kalafuna, kopál mäkký, kopál Spirit Manilla, mastix a sandarak) a tvrdé živice (kopál tvrdý). Zvyšné budú radené zvlášť, asphalt je živica vyskytujúca sa v naftonosných sedimentoch, šelaky sú živočíšneho pôvodu, dračia krv obsahuje červené farbivá a laropal je živica syntetická, aldehydická (nepatrí medzi terpenické živice).

Všetky živice boli pred samotnou derivatizáciou (fluoráciou) zmerané na FTIR spektrometri ako technikou ATR kryštálu, tak aj na priechod (transmisia), pre získanie čo najkvalitnejšieho FTIR spektra. Pre podobnosť výsledných spektier z oboch techník merania (Obr. 13), a keďže v praxi sa najčastejšie využíva technika ATR kryštálu, bolo pracované už iba s FTIR spektrami meraných metódou ATR kryštálu.



Obrázok 13 – FTIR spektrá damary, porovnanie techniky ATR kryštálu (červená) a transmisie (čierna)

Oblasť s vlnočtami 3000 - 3500 cm^{-1} zodpovedá valenčným vibráciám OH skupín a tieto pásy slabej až veľmi slabej intenzity obsahujú FTIR spektrá všetkých živíc. Rovnako všetky živice obsahujú C-H väzby, predovšetkým skupiny CH_2 a CH_3 , ktorých valenčné symetrické a antisymetrické vibrácie sa prejavujú pásmi v oblasti vlnočtov 2800 - 3000 cm^{-1} . Symetrické a antisymetrické valenčné vibrácie C=O skupiny (karbonylov) sú v oblasti vlnočtov $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$. Valenčné a deformačné vibrácie C=C skupín, ktoré sa v terpenických živiciach často vyskytujú, najmä z izoprénu, sú na vlnočtoch od 1450 - 1650 cm^{-1} . Okrem valenčných vibrácií CH_2 a CH_3 skupín sa na tvorbe signálu podieľajú aj ich deformačné vibrácie v oblasti 1300 - 1450 cm^{-1} , za ktorými nasledujú deformačné vibrácie CH a OH skupín od 1250 - 1350 cm^{-1} . Symetrické aj antisymetrické valenčné vibrácie éterov (COC) a karbonylov (CO) v karboxylových skupinách -COOH, ktoré sa v živiciach často vyskytujú, odpovedajú vlnočtom 1150 - 1250 cm^{-1} . Približne na vlnočtoch 1030 - 1150 cm^{-1} sa vyskytujú valenčné vibrácie CO v primárnych a sekundárnych alkoholoch. Mimorovinné vibrácie CH v $\text{CH}=\text{CH}_2$ a $\text{C}=\text{CR}$ skupinách zodpovedajú väčšiemu rozsahu vlnočtov, od 800 - 1000 cm^{-1} . Pásy mimorovinných vibrácií OH skupín v COOH sa vyskytujú na vlnočtoch 900 - 950 cm^{-1} . Kolísavé vibrácie CH_2 v $-\text{CH}_2-\text{CH}_x$ skupinách, kde $x \neq 2$, zodpovedajú vlnočtu $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$. Pásy benzenových jadier (arylov) sa vyskytujú na vlnočtoch 700 - 720 cm^{-1} . V oblasti odtlačkov prstov nájdeme pásy deformačných vibrácií CH skupín pri trojitej väzbe, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, s vlnočtom 600 - 670 cm^{-1} .

Spektrá všetkých týchto terpenických živíc sú si veľmi podobné, podrobný prehľad všetkých vibračných pásov s orientačným priradením funkčných skupín je zhrnutý v Tab. 2.

Tabuľka 2 – orientačné priradenie funkčných skupín k pásom nenafluorovaných živíc meraných na FTIR spektrometri technikou ATR kryštálu

orientačné priradenie pásov ^{42,43}	benátsky terpentín	copaiva	damara	kalafuna	kopál mäkký	kopál spirit manilla	mastix	sandarak	kopál tvrdý	asfalt	šlak bielený	šlak	dračia krv	laropal
$\nu(\text{OH})/\nu(\text{C}=\text{O})$ intramol. H-väzba	3394 w	3406 w	3430 vw	3407 vw	-	3406 ww	3394 vw	3396 w	3394 w	-	3415 vw	3417 vw	-	3438 ww
$\nu(\text{OH})-\text{OH} / \nu(\text{CH}) \nu-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3290 vw	-	-	3310 w	-
$\nu(\text{OH})-\text{OH} / \nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)-\text{C}=\text{CH}_2$	-	3072 vw	3070 vw	3076 vw	3077 vw	3080 vw	-	3078 w	3080 vw	-	-	-	3018 vw	2962 w
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$	2926 vs	2927 vs	2929 vs	2929 m	2929 m	2937 m	2941 s	2933 m	2927 s	2917 vs	2929 s	2922 s	2937 w	2931 w
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2910 w
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$	2860 m	2867 m	2865 s	2867 m	2871 w	2873 m	2871 m	2871 m	2868 m	-	-	-	-	2871 w
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$	-	-	-	-	2846 m	-	-	-	-	2852 s	2858 m	2854 m	2841 vw	-
$\nu(\text{CH})+ -\text{CHO}$	-	-	-	-	2729 vw	-	-	-	-	2726 vw	-	-	-	2717 vw
$\nu(\text{CH})+ -\text{CHO}$	2635 vw	2630 vw	2651 vw	2632 vw	-	2630 vw	2636 vw	2625 vw	-	2629 vw	2619 vw	2619 vw	-	2640 vw
$\nu(\text{CH})+ -\text{CHO}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2447 vw	-	-	-	-
$\nu_{\text{as}} / \nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1732 vs	-	1730 w
$\nu_{\text{as}} / \nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}$	1705 vs	1696 vs	1704 vs	1691 vs	1689 vs	1693 vs	1703 vs	1695 vs	1705 s	1689 m	1709 vs	1712 vs	-	-
$\nu(\text{C}=\text{O}) / \nu(\text{C}=\text{C})$	-	-	-	-	1643 m	1647 m	-	1645 m	1643 m	1649 w	1635 w	1635 w	-	1647 vs
$\nu(\text{C}=\text{C}) / \nu(\text{NH}_2)$	1604 w	1605 w	-	-	-	-	-	-	-	1599 w	-	-	1597 vs	-
$\nu(\text{C}=\text{C})$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1549 vw	-	-
$\delta(\text{NH}) / \nu(\text{C}=\text{C})$	-	-	-	1496 vw	-	-	-	-	-	-	-	-	1511 s	1487 s
$\delta(\text{CH}_3) / \delta(\text{CH}_2)$	-	1454 s	1457 s	1458 m	1466 m	-	1456 m	1462 m	-	1455 s	1464 w	1464 w	-	-
$\delta(\text{CH}_2) / \delta(\text{OH})$	1442 s	-	-	-	1441 m	1448 m	-	1446 m	1444 m	-	-	-	1440 m	1439 m
$\delta(\text{OH})-\text{COOH}$	-	1407 m	-	-	1410 w	-	-	-	-	-	1408 w	1415 w	-	1406 w
$\delta(\text{CH}_2) / \delta(\text{OH})$	1376 m	1379 s	1384 s	1385 m	1383 m	1383 m	1377 s	1385 m	1385 s	1379 s	1375 w	1373 m	-	1381 w
$\delta(\text{CH}) / \delta(\text{C}-\text{OH})$ alkohol	-	-	-	1363 w	-	-	-	-	1365 m	-	-	1354 w	1360 m	1367 w
$\delta(\text{CH}) / \delta(\text{C}-\text{OH})$ alkohol	-	-	-	-	-	-	-	-	1344 m	-	-	-	1336 m	-
$\delta(\text{CH}) / \delta(\text{C}-\text{OH})$ alkohol	-	-	1307 w	-	1315 w	1313 w	-	1317 w	-	-	-	-	-	1308 w
$\delta(\text{CH}) / \delta(\text{C}-\text{OH})$ alkohol	-	-	1282 w	-	-	-	-	-	-	-	1286 m	1286 m	-	1277 m
$\delta(\text{CH}) / \delta(\text{C}-\text{OH})$ alkohol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1257 s	1263 m

Tabuľka 2 – pokračovanie 1

orientačné priradenie pásov ^{42,43}	benátsky terpentín	copaiva	damara	kalafuna	kopál mäkký	kopál spirit manilla	mastix	sandarak	kopál tvrdý	asfalt	šlak bielený	šlak	dračia krv	laropal
$\delta(\text{CH}) / \nu_{\text{as}}(\text{COC})$	-	-	1244 m	1242 s	-	-	1244 m	-	-	-	-	1246 vs	-	-
$\delta(\text{CH}) / \nu_{\text{as}}(\text{COC})$	1237 vs	1239 vs	-	-	1234 s	1226 s	-	1234 s	1238 m	1222 m	1234 vs	1234 vs	-	-
$\nu_{\text{as}}(\text{COC}) / \nu(\text{CO})$	-	-	1206 m	-	-	-	-	1213 s	-	-	-	-	1201 vs	1215 m
$\nu_{\text{as/s}}(\text{COC}) / \nu(\text{CO}) - \text{COOH}$	1178 vs	1171 vs	-	1178 s	1174 s	-	1182 s	1173 s	1174 s	-	-	-	-	1190 m
$\nu_{\text{as/s}}(\text{COC}) / \nu(\text{CO}) - \text{COOH}$	-	-	1159 m	1151 s	1149 s	1149 s	1159 s	1151 s	-	1147 m	1165 vs	1165 vs	1157 vs	1151 s
$\nu(\text{CO})$ sekund. alkohol	-	1127 vs	-	1130 s	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{CO})$ sekund. alkohol	1119 s	1107 s	1109 m	1107 m	1091 m	1091 m	1113 s	1092 m	1099 s	-	1111 s	1113 s	1103 vs	-
$\nu(\text{CO})$ sekund. / prim. alkohol	-	-	-	1076 m	-	-	1074 s	-	-	-	-	-	-	1082 vs
$\nu(\text{CO})$ sekund. / prim. alkohol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1057 vs	1063 s	-	1059 vs
$\nu(\text{CO})$ prim. alkohol	1029 vs	1037 vs	1029 m	1036 m	1030 m	1030 s	-	1030 s	1038 vs	1021 m	1034 vs	1032 vs	1030 vs	-
$\gamma(\text{CH}) - \text{CH}=\text{CH}_2$	-	-	999 s	999 m	-	-	1011 s	-	1010 vs	-	999 vs	999 vs	-	1003 s
$\gamma(\text{CH}) - \text{CH}=\text{CH}_2$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	991 s	989 s
$\gamma(\text{CH}) - \text{CH}=\text{CH}_2 / \gamma(\text{OH}) - \text{COOH}$	977 vs	-	971 m	-	972 m	974 m	-	974 s	980 s	-	-	-	-	974 s
$\gamma(\text{CH}) - \text{CH}=\text{CH}_2 / \gamma(\text{OH}) - \text{COOH}$	-	-	-	951 m	-	-	-	-	943 s	-	945 s	945 s	-	-
$\gamma(\text{CH}) \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-	-	-	-	926 m	926 m	930 m	920 s	-	-	928 s	928 s	-	-
$\gamma(\text{CH}) \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-	-	917 m	906 m	-	-	-	-	-	-	-	-	-	914 w
$\gamma(\text{CH}) - \text{CH}=\text{CH}_2 / \text{C}=\text{CH}_2$	894 s	886 s	886 m	881 m	887 vs	887 s	887 m	887 s	887 vs	881 m	899 m	897 m	-	-
$\gamma(\text{CH}) \text{C}=\text{CH}_2$	856 s	-	-	860 m	849 m	849 m	-	852 m	-	-	-	-	-	845 w
$\gamma(\text{CH}) \text{C}=\text{CR}$ (substit.)	828 m	828 s	828 m	823 m	822 m	823 m	839 m	823 m	822 m	-	-	-	831 vs	-
$\gamma(\text{CH}) \text{C}=\text{CR}$ (substit.)	-	-	808 m	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	810 w
$\gamma(\text{CH}) \text{C}=\text{CR}$ (substit.)	-	-	-	-	795 m	789 m	-	791 m	793 m	794 w	795 m	795 m	-	-
$\rho(\text{CH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_x \ x \neq 2$	-	-	-	-	-	-	785 m	-	-	-	779 m	779 m	-	-
$\rho(\text{CH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_x \ x \neq 2$	-	-	-	-	-	-	760 m	-	-	-	-	-	764 s	-
$\rho(\text{CH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_x \ x \neq 2$	-	742 m	753 m	742 w	748 m	750 m	-	746 m	742 m	744 w	-	-	-	754 m
$\gamma(\text{CH})$ aryl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	721 m	719 m	731 m	-

Tabuľka 2 – pokračovanie 2

orientačné priradenie pásov ^{42,43}	benátsky terpentín	copaiva	damara	kalafuna	kopál mäkký	kopál spirit manilla	mastix	sandarak	kopál tvrdý	asfalt	šlak bielený	šlak	dračia krv	laropal
$\gamma(\text{CH})$ aryl	692 m	700 s	-	706 m	-	696 m	708 m	696 m	694 s	-	-	-	694 s	706 w
$\delta(\text{CH})$ -C \equiv C-H	-	-	663 m	-	673 m	669 m	-	-	667 s	-	-	-	-	661 w
$\delta(\text{CH})$ -C \equiv C-H	644 s	648 s	-	650 m	-	-	644 m	-	-	-	636 m	642 m	-	646 w
$\delta(\text{CH})$ -C \equiv C-H	-	-	-	-	621 m	-	-	-	617 s	-	-	-	-	-
$\delta(\text{CH})$ -C \equiv C-H	606 s	607 s	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Vysvetlivky vibračných kmitov: v_s - valenčný symetrický, v_{as} - valenčný antisymetrický, δ - deformačný, γ - mimorovinný, ρ - kolísavý (anglicky rocking); označenie intenzít: vw - veľmi slabá, w - slabá, m - stredná, s - silná, vs - veľmi silná

4.2. Fluorované živice

Pri prvom fluoračnom pokuse boli pripravené 3 rôzne koncentrácie fluoračného činidla za použitia bezvodého DCM ako rozpúšťadla. Pri všetkých troch koncentráciách sa všetky vzorky živíc rozpustili. Väčšina vzoriek živíc je rozpustných v etanole, prípadne v terpentínovom oleji, ktoré majú nižšiu polaritu než DCM. Keďže sú živice nepolárne látky, nemali by byť rozpustné v polárnych rozpúšťadlách, teda nebol predpoklad, že by DCM mohol vzorky rozpustiť.

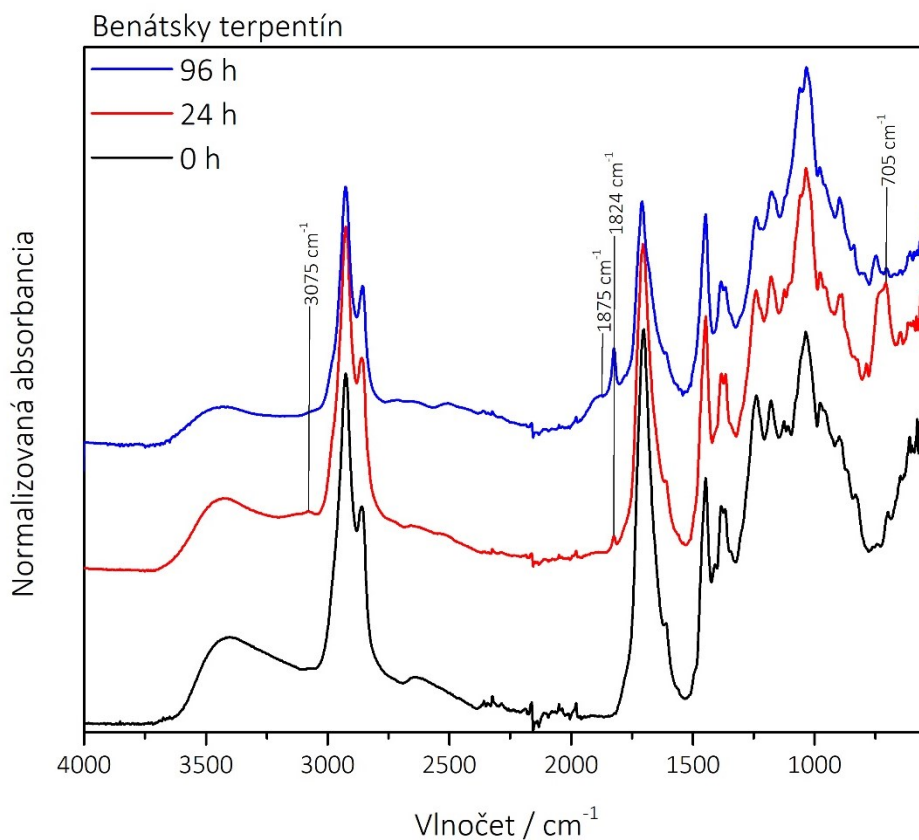
V druhom pokuse bol DCM úplne vynechaný. Treat-HF je kvapalná látka, ktorá postačuje na rozpustenie kryštalického XtalFluor-E, takže činidlo obsahovalo iba tieto dve látky v pomere 1:2. Čas fluorácie bol zvolený na 24 hodín, pre zaistenie úplnej fluorácie všetkých vzoriek živíc. Po 24 hodinách boli vzorky vybraté, osušené fénom a zmerané. Fluorácia prebiehala, avšak okrem laropalu pri takmer všetkých vzorkách rovnako, čo nie je úplne postačujúce na ich identifikáciu. V FTIR spektrách všetkých živíc, okrem laropalu, sa objavili pásy prislúchajúce fluorovaným skupinám - najmä acylfluorid ($\sim 1820 \text{ cm}^{-1}$), pásy mimorovinných vibrácií C-F ($1850 - 1950 \text{ cm}^{-1}$) a takmer každá živica mala v FTIR spektre viditeľné vibračné pásy odpovedajúce Treat-HF. Samotný kvapalný Treat-HF nebol zmeraný kvôli riziku poškodenia bromidových súčiastok FTIR spektrometra, pásy boli porovnané so štandardom trietylamín hydrochloridu z knižnice Thermo Fischer Scientific, ktoré sa štruktúrne najviac približuje Treat-HF.

Trietylamín hydrochlorid pásy - 807, 851, 1037, 1073, 1172, 1331, 1365, 1384, 1398, 1444, 1477, 2359, 2495, 2531, 2604, 2624, 2678, 2740, 2883, 2941, 2978, 3440 cm^{-1} ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_1\text{HCl}$ CAS: 554-68-7, meraný v KBr, Štandard HR Hummel Polymer and Additives. Knižnica Thermo Fischer Scientific incl Nicolet FTIR).

Keďže po 24 hodinách sa nafluorovala iba skupina C(O)OH, bola fluorácia predĺžená na 96 hodín, s cieľom ukázať, či sa budú fluorovať aj ostatné funkčné skupiny jednotlivých živíc – OH skupiny, estery. Doba fluorovania 96 hodín sa neukázala ako vhodné riešenie, argónová atmosféra sa počas takto dlhého času neudržala, opätovne sa fluorovali najmä C(O)OH skupiny a rozdiely medzi 24 a 96 hodín boli opäť príliš malé, aby stačili na rozlíšenie jednotlivých živíc.

Na obrázkoch 14-27 je vidieť porovnanie FTIR spektier nenafluorovaných

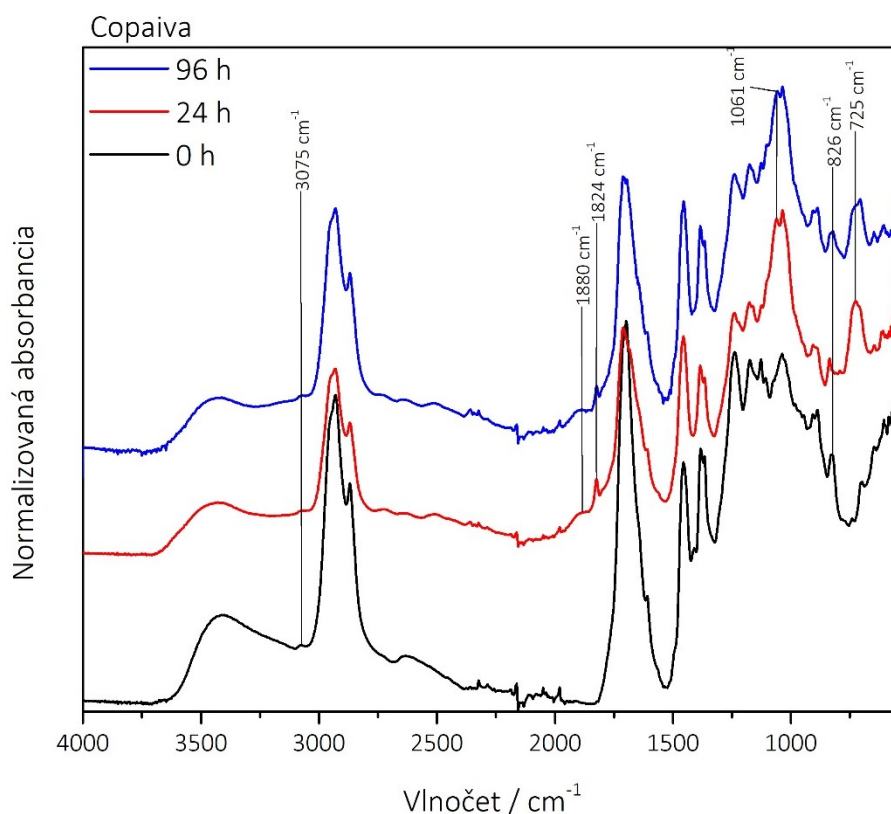
vzoriek, vzoriek po fluorovaní po dobu 24 hodín a po 96 hodinovej fluorácii pre každú vzorku samostatne, všetko bolo merané technikou ATR kryštálu.



Obrázok 14 – FTIR spektrá benátskeho terpentínu – nefluorované (čierna), fluorácia 24 hodín (červená) a fluorácia 96 hodín (modrá)

Oblasť pásov valenčných vibrácií OH väzieb sa po fluorovaní benátskeho terpentínu zásadne nezmenila (Obr. 14), iba v oblasti vlnôčtu ~ 3100 cm⁻¹ pribudol malý nevýrazný pás. Rovnako pásy odpovedajúce valenčným vibráciám CH₃ väzieb, symetrickým aj antisymetrickým (2800 - 3000 cm⁻¹), zostávajú zachované. V oblasti 2500 - 2800 cm⁻¹ pribudli málo intenzívne pásy Treat-HF. Po 96 hodinách fluorovania pribudol široký vibračný pás v rozsahu vlnôčov 1950 - 1850 cm⁻¹ s maximom 1875 cm⁻¹, odpovedajúci vibráciám overtonov a substituovaného aromatického kruhu. Tento pás je po 24 hodinách fluorovania nevýrazný. Po obidvoch fluorovaniach pribudol nový pás na vlnôčte 1824 cm⁻¹, ktorý odpovedá acylfluoridu a môže spôsobovať mierny pokles intenzity valenčných vibrácií OH väzieb. Intenzívnejší je pri 96 hod. fluorovania. Pozícia

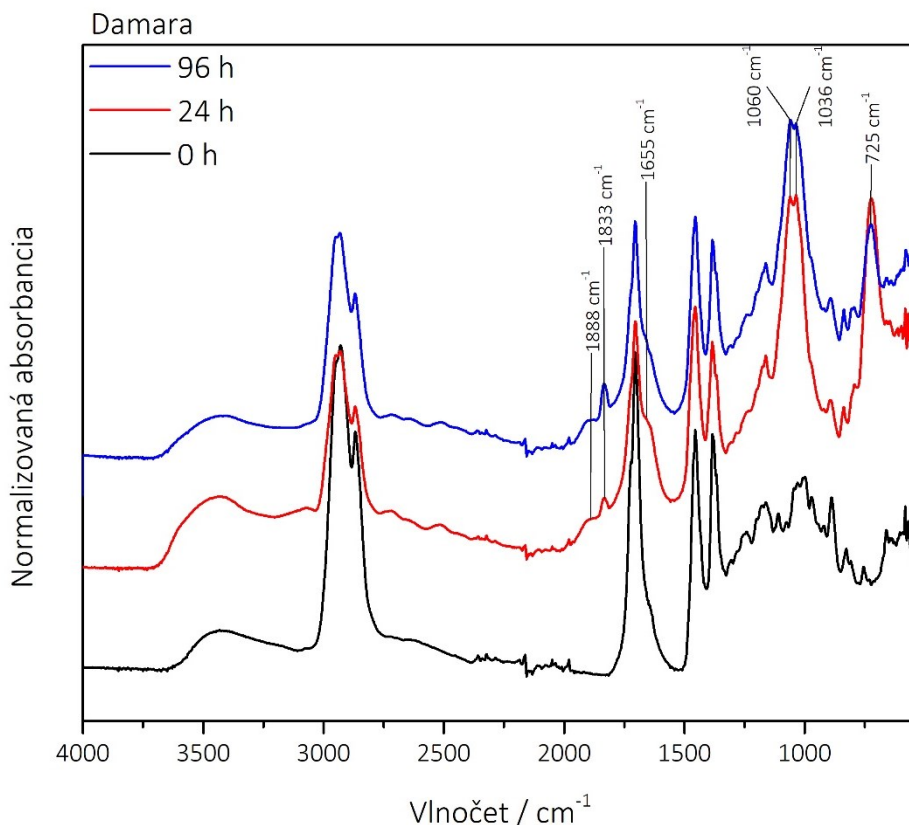
valenčných vibrácií pásov primárnych a sekundárnych alkoholov v oblasti $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ je nezmenená, ale pásy sú intenzívnejšie, zosilnené o valenčné vibrácie monofluorovaného alifatického reťazca (C-F väzba). Po oboch fluoráciách narástol široký pás v oblasti $700 - 750 \text{ cm}^{-1}$, ktorý je po 24 hod. fluorácii intenzívnejší. Mohlo by ísť o deformačné vibrácie fluorovaných alifatických reťazcov (C-F väzba).



Obrázok 15 – FTIR spektrá copaivy – nefluorované (čierna), fluorácia 24 hodín (červená) a fluorácia 96 hodín (modrá)

Copaiva je zložená najmä zo seskvi a diterpénov. Jej spektrum (Obr. 15) je veľmi podobné spektru benátskeho terpentínu a táto živica sa podobne správa aj po fluorácii. Oblasť pásov valenčných vibrácií OH a CH_2/CH_3 väzieb sa po fluorovaní copaivy zásadne nezmenila, a v oblasti vlnôčtu $\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ zostáva malý nevýrazný pás. V oblasti $2500 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ pribudli vibračné pásy Treat-HF. Po oboch fluoráciách pribudol široký pás v oblasti $1850 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ s maximom 1880 cm^{-1} . Tento zodpovedá vibráciám overtonov a C-C a CH väzieb substituovaného aromatického kruhu. Pás acylfluoridu na 1824 cm^{-1} je lepšie vidieť po 24 hod ako po 4 dňoch. V oblasti s vlnôčtom $1000 -$

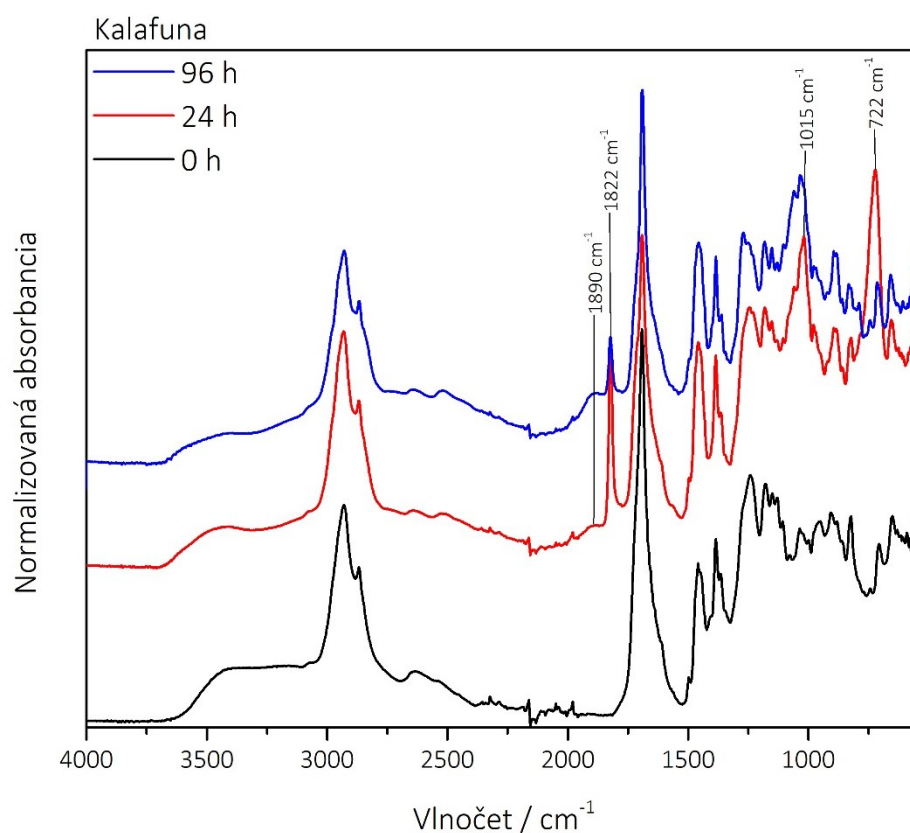
1100 cm^{-1} je zvýšená intenzita pásov (zosilnená o vibrácie C-F väzieb) a lepšie sa prekreslil pás 1061 cm^{-1} , ktorý zostal aj po 4 dňoch a mohol by zodpovedať valenčným vibráciám C-O väzby v primárnych a sekundárnych alkoholoch. Pás 837 cm^{-1} sa buď lepšie prekreslil alebo sa posunul, čistá copaiva ho má na 826 cm^{-1} . V oblasti 650 - 750 cm^{-1} s maximom na 725 cm^{-1} vyrástol veľmi široký pás, prislúchajúci deformačným vibráciám C-F väzby.



Obrázok 16 – FTIR spektrá damary – nefluorované (čierna), fluorácia 24 hodín (červená) a fluorácia 96 hodín (modrá)

Oblasť pásov valenčných vibrácií OH väzieb (3000 - 3600 cm^{-1}) sa fluoráciou damary zásadne nezmenila, po 24 hod fluorácie sa mierne zvýšila intenzita (Obr. 16). Pásky valenčnej symetrickej a antisymetrickej vibrácie CH_2 a CH_3 skupín sú bez zmeny. V oblasti 2500 - 2800 cm^{-1} po fluorovaní pribudli nevýrazné pásky Treat-HF, ktorému zodpovedajú aj pásky 1036 cm^{-1} a 1060 cm^{-1} . Po 24 hod fluorovania pribudol široký pás (1850 - 1950 cm^{-1}) overtonov a vibrácií substituovaného aromatického kruhu s maximom 1888 cm^{-1} a pás acylfluoridu na 1833 cm^{-1} . Pôvodný pás valenčnej vibrácie karbonylu

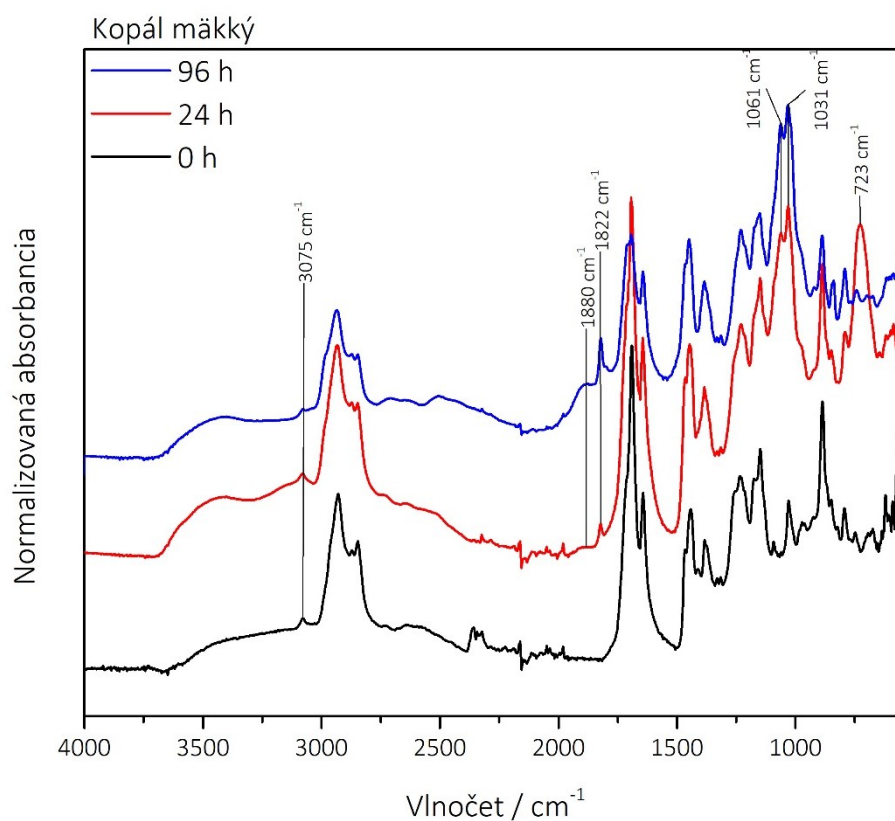
v oblasti 1700 cm^{-1} sa znížil a má ramienko pri 1655 cm^{-1} , ktoré tiež zodpovedá valenčnej vibrácii karbonylu, pravdepodobne v $-\text{COOH}$ skupine (príp. dimérnej forme), a je výraznejší. Po 4 dňoch fluorovania je pás acylfluoridu na 1833 cm^{-1} intenzívnejší, a pás valenčnej vibrácie karbonylu na 1650 cm^{-1} intenzitu znížil (karbonyl zreagoval na acylfluorid). Damara má po fluorácii v oblasti $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$ dva ostré pásy, ktoré odpovedajú valenčným vibráciám CO väzby v alkoholoch a C-F väzby, rovnaké pre fluoráciu po 24 aj 96 hod. V oblasti $700 - 900\text{ cm}^{-1}$ vyrástol na 725 cm^{-1} pás deformačných vibrácií C-F väzby aj po 24 aj 96 hod, po 96 hod je menej intenzívny.



Obrázok 17 – FTIR spektrá kalafuny – nefluorované (čierna), fluorácia 24 hodín (červená) a fluorácia 96 hodín (modrá)

Kalafuna, ktorá je zložená najmä z kyselín abietovej a pimárovej, má po fluorovaní v oblasti valenčných vibrácií OH väzieb nižšiu intenzitu, ale pásy valenčných symetrických a antisymetrických vibrácií CH_2 a CH_3 skupín zostali nezmenené (Obr. 17). Po fluorovaní sa v oblasti $2800 - 2500\text{ cm}^{-1}$ vyskytujú mierne pásy odpovedajúce pásom Treat-HF. Po 24 hod. fluorovania pribudol široký pás overtonov a

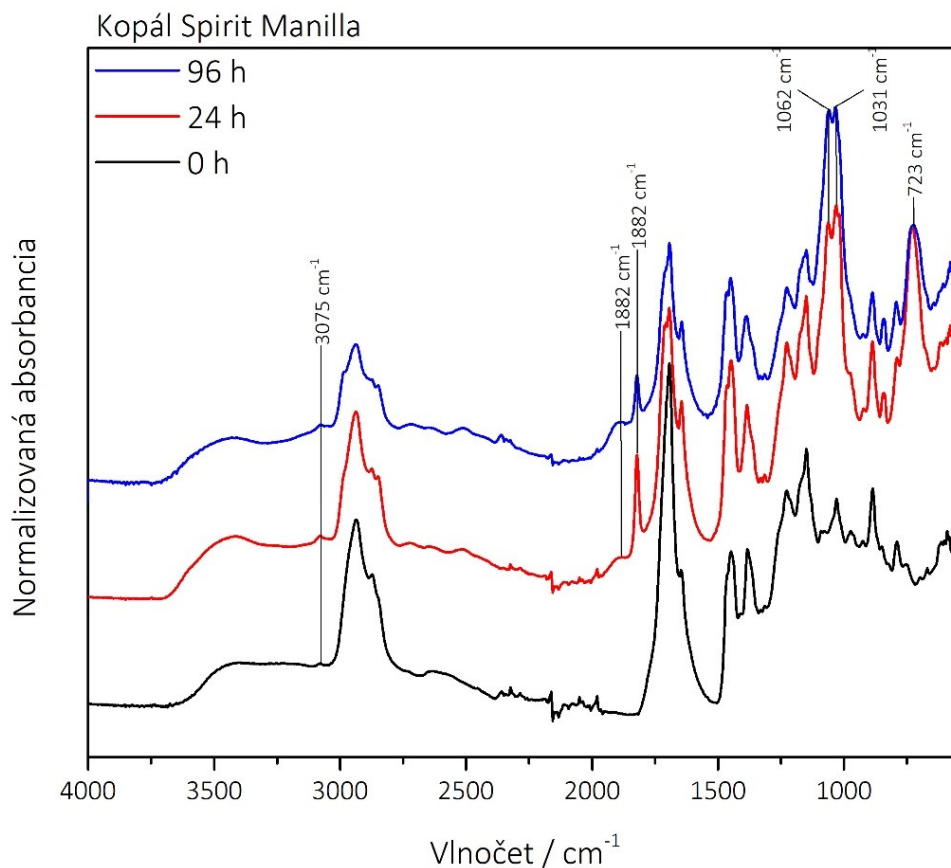
vibrácií aromatického kruhu medzi 1850 - 1950 cm^{-1} s maximom 1890 cm^{-1} a vyrástol veľmi intenzívny pás na 1822 cm^{-1} , ktorý zodpovedá acylfluoridu a zodpovedal by mu aj pokles intenzity valenčných vibrácií OH väzieb. Po 4 dňoch fluorovania pás acylfluoridu už čiastočne hydrolyzoval späť a jeho intenzita sa znížila. Pás karbonylu $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ zostáva aj po fluorácii rovnaký. V oblasti vlnočtov 1000 - 1100 cm^{-1} sa opäť zvýšila intenzita pásov valenčných vibrácií CO väzby v alkoholoch o vibrácie C-F väzieb. V oblasti okolo 950 cm^{-1} , v ktorej sa nachádzajú valenčné pásy CO väzieb éterov a -COOH skupín, majú po fluorovaní vibračné pásy zmenené intenzity. Po 24 hodinovom fluorovaní v oblasti 700 - 800 cm^{-1} vyrástol pás na 722 cm^{-1} deformačných vibrácií C-F väzieb, ktoré po 4 dňoch hydrolyzovali späť.



Obrázok 18 – FTIR spektrá mäkkého kopálu – nefluorované (čierna), fluorácia 24 hodín (červená) a fluorácia 96 hodín (modrá)

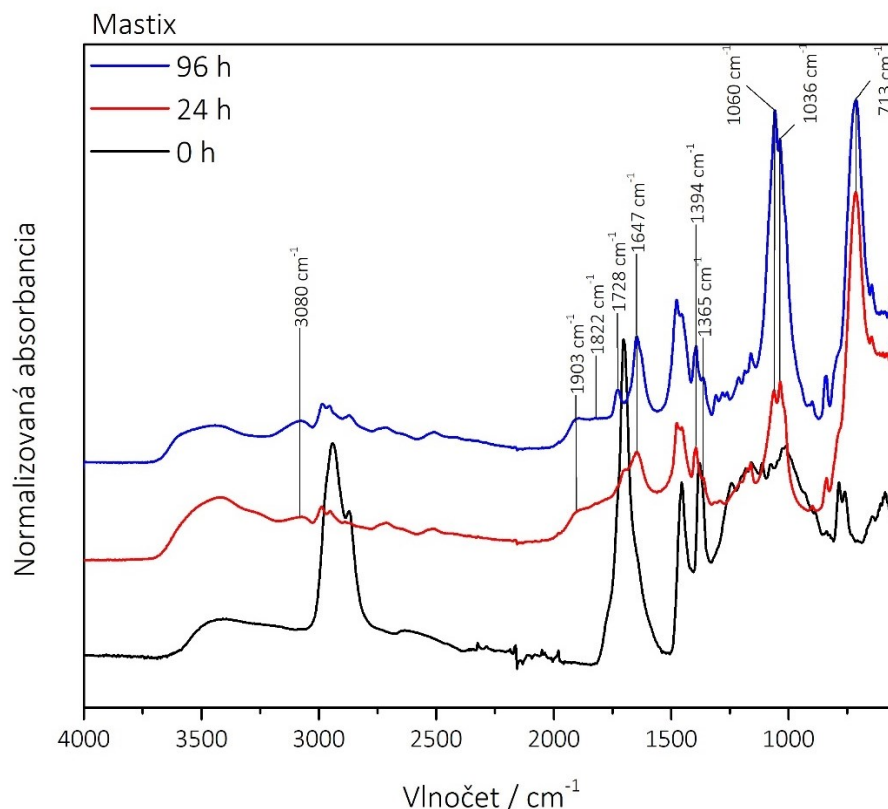
Kopál mäkký (FTIR spektrá Obr. 18) sa správa pri fluorovaní obdobne ako kalafuna (Obr. 17). Je to živica, ktorá obsahuje kyselinu kómmúnovú. Pásky v oblasti valenčných vibrácií OH väzieb po 24 hod. fluorovania vzrástli. Nižší ostrý pás

s maximom na 3075 cm^{-1} (antisymetrická vibrácia CH_2 v $\text{C}=\text{CH}_2$ skupine) aj pásy v oblasti vibrácií CH_2/CH_3 skupín ($2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$) zostali po fluorovaní nezmenené. V oblasti $2500 - 2800\text{ cm}^{-1}$ sa vyskytujú pásy Treat-HF, ktorému patrí pás na 1031 cm^{-1} . Po 24 hod. fluorovania pribudol pás acylfluoridu na 1822 cm^{-1} , široký pás overtonov a vibrácií substituovaného aromatického kruhu od $1850 - 1950\text{ cm}^{-1}$ takmer nemá, pričom po 96 hod. fluorovania pribudol pás acylfluoridu (1822 cm^{-1}), ako aj široký pás s maximom v 1880 cm^{-1} . Pásy zodpovedajúce vibráciám karbonylu v oblasti okolo 1700 cm^{-1} znížili intenzitu. Oblasť $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$ v nenafluorovanom kopále zodpovedá valenčným vibráciám CO väzby v primárnych a sekundárnych alkoholoch, po fluorovaní tu však narástol pás 1061 cm^{-1} prislúchajúci vibráciám C-F väzieb. Po 4 dňoch fluorovania narástol pás $\sim 900\text{ cm}^{-1}$, ktorý zodpovedá mimorovinným vibráciám CH väzieb, a po 24 hod. fluorovania narástol vibračný pás deformačných vibrácií C-F väzieb 723 cm^{-1} .



Obrázok 19 – FTIR spektrá kopálu Spirit Manilla – nenafluorované (čierna), fluorácia 24 hodín (červená) a fluorácia 96 hodín (modrá)

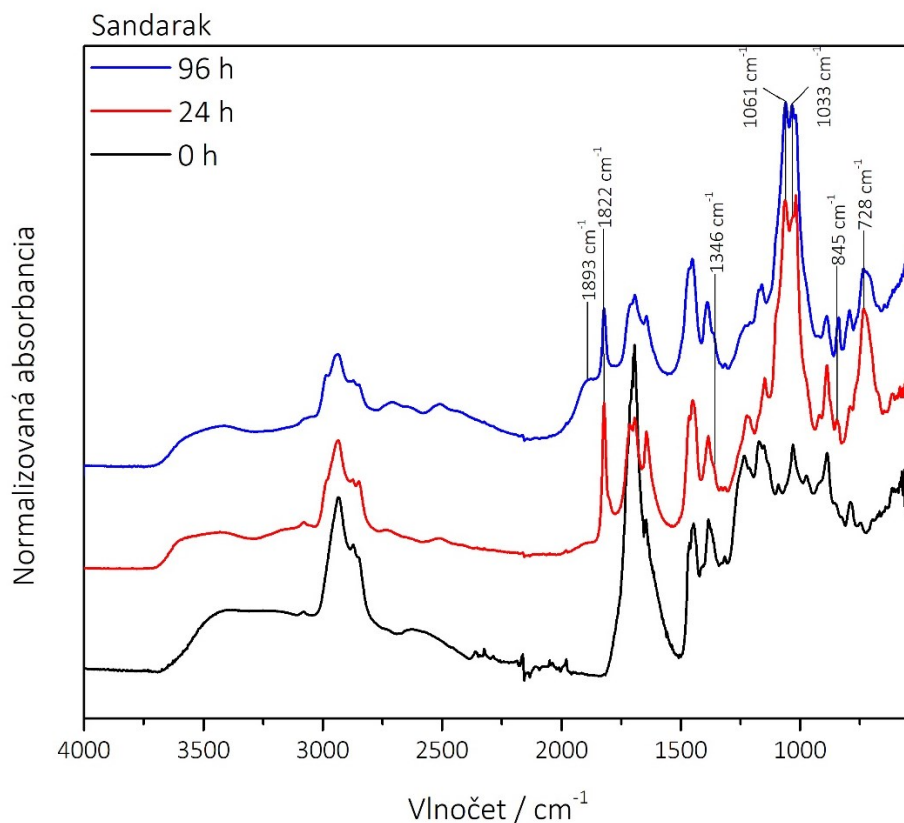
Kopál Spirit Manilla je zástupca mäkkých recentných kopálov a rovnako ako kopál mäkký obsahuje najmä kyselinu kómmúnóvú. Pásy v oblasti valenčných vibrácií OH väzieb po 24 hod. fluorovania vzrástli, resp mierne sa zvýšila ich intenzita (Obr. 19). Pás na vlnóčte $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ zodpovedá valenčnej antisymetrickej vibrácii CH_2 v $\text{C}=\text{CH}_2$ skupine. V oblasti valenčných symetrických a antisymetrických vibrácií CH_2/CH_3 skupín ($2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$) došlo po oboch fluorovaniach k zníženiu intenzity pásov CH_3 vibrácií, a tým k zviditeľneniu pásov CH_2 väzieb. Táto živica má taktiež pásy Treat-HF v oblasti $2500 - 2800\text{ cm}^{-1}$ a patrí jej aj pás na 1031 cm^{-1} . Široký pás vibrácií substituovaného aromatického kruhu v oblasti $1850 - 1950\text{ cm}^{-1}$ majú obe spektrá po fluorovaní, po 24 hod. má oblasť maximum na 1892 cm^{-1} a po 96 hod. na 1895 cm^{-1} . Obe fluorované spektrá majú ostrý pás na 1822 cm^{-1} zodpovedajúci acylfluoridu. Oblasť $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$ zodpovedá valenčným vibráciám CO väzby v primárnych a sekundárnych alkoholoch a po fluorovaní aj vibrácii C-F väzieb. Najintenzívnejšie pásy po 24 hod. fluorovania sú pri vlnóčtoch $1062, 1031$ a 1020 cm^{-1} , po 96 hod. $1062, 1031\text{ cm}^{-1}$, tretí pás je v ramienku. Ostrý pás na 900 cm^{-1} zodpovedá mimorovinným vibráciám CH väzieb a rovnako tu nájdeme po oboch fluoráciách pás deformačných vibrácií C-F väzieb, vlnóčet 723 cm^{-1} .



Obrázok 20 – FTIR spektrá mastixu – nefluorované (čierna), fluorácia 24 hodín (červená) a fluorácia 96 hodín (modrá)

Mastix je mäkká terpenická živica, ktorá okrem iných zložiek obsahuje aj kyselinu mastixadiénovú. Po fluorácii mastixu prišlo k výraznejším zmenám FTIR spektra (Obr. 20). V oblasti valenčných vibrácií OH skupín pribudol široký pás C=CH₂ väzieb, ktorého maximum bolo rovnaké po oboch časoch fluorácie na 3080 cm⁻¹. Po fluorácii zostali valenčné symetrické a antisymetrické vibrácie CH₃/CH₂ väzieb veľmi potlačené, čo sa prejavuje zmenou spektra v oblasti 2800 - 3000 cm⁻¹, a najmä v oblasti 1000 - 1600 cm⁻¹. V oblasti 2400 - 2800 cm⁻¹ sú mierne pásy odpovedajúce Treat-HF. Široký pás overtonov a vibrácií substituovaného aromatického kruhu v oblasti 1850 - 1950 cm⁻¹ s maximom 1903 cm⁻¹ je omnoho intenzívnejší než vibračný pás acylfluoridu 1822 cm⁻¹, ktorý je v oboch fluorovaných spektrách takmer nerozpoznateľný. Pôvodný pás karbonylu na vlnočte 1703 cm⁻¹ je v minimálnej miere po 24 hod. fluorácie zachovaný, po 96 hod. sa nevyskytuje vôbec. Zvýraznili sa tak vibračné pásy 1728 a 1647 cm⁻¹, ktoré boli v nefluorovanom spektre iba ramienka pásu karbonylu, a ktoré odpovedajú valenčným vibráciám C=O skupín v esteroch/ketónoch. Pôvodný pás deformačnej

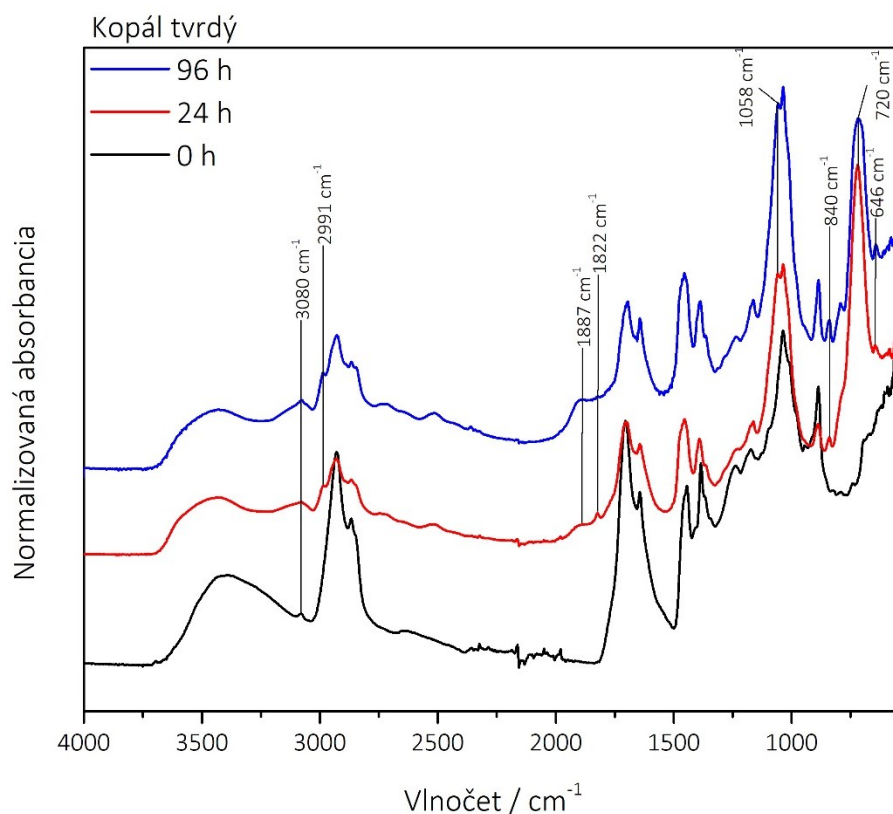
vibrácie OH alebo CH₂ na 1400 cm⁻¹ takmer zmizol a naopak pribudli dva pásy, ktoré zodpovedajú deformačným vibráciám CH₂ a CH₃ skupín pri vlnočte 1394 a 1365 cm⁻¹. V oblasti 1000 - 1100 cm⁻¹ opäť vyrástli intenzívne pásy C-F vibrácii a deformačné vibrácie C-F sa prejavili intenzívnym vibračným pásom pri vlnočtu 713 cm⁻¹.



Obrázok 21 – FTIR spektrá sandaraku – nefluorované (čierna), fluorácia 24 hodín (červená) a fluorácia 96 hodín (modrá)

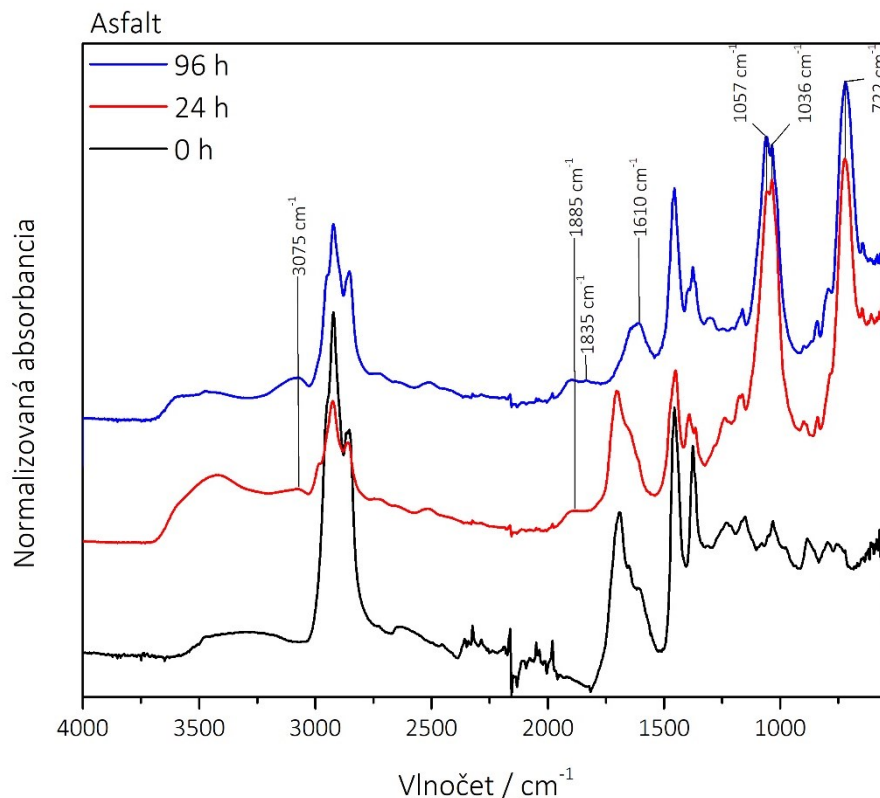
Sandarak je mäkká živica, ktorá obsahuje diterpény a kyselinu sandarakopimárovú. V FTIR spektrách sandaraku (Obr. 21) prišlo k zmene pásov valenčných vibrácii OH skupín pri obidvoch fluoračných časoch, pás sa rozšíril do 3650 cm⁻¹ a výraznejší je po 24 hod. Oblasť symetrických a antisymetrických vibrácii CH₂/CH₃ skupín (2800 - 3000 cm⁻¹) má po fluorovaní nižšiu intenzitu (najmä CH₃ väzby) a pásy CH₂ väzieb sa lepšie prekreslili. Pásy v oblasti 2500 - 3000 cm⁻¹ zodpovedajú Treat-HF. Široký pás overtonov a vibrácii substituovaného aromatického kruhu v oblasti 1850 - 1950 cm⁻¹ je po 96 hod. veľmi výrazný, maximum má na vlnočte 1893 cm⁻¹,

kdežto po 24 hod. fluorovania nie je takmer vôbec viditeľný. Výrazný pás acylfluoridu na 1822 cm^{-1} majú obe spektrá, po 24 hod. fluorovania ešte ramienko pri 1800 cm^{-1} . Intenzívny pás karbonylu v nefluorovanom spektre sa v oboch prípadoch fluorovania výrazne znížil, čo korešponduje so vznikom výrazného pásu acylfluoridu na 1822 cm^{-1} . Po 96 hodinách sa vykreslilo ramienko pri 1346 cm^{-1} a celá oblasť zodpovedajúca valenčným vibráciám CO-O a C-C väzieb $1150 - 1300\text{ cm}^{-1}$ má po fluorovaní výrazne znížené intenzity pásov oproti čistému sandaraku. V oblasti valenčných vibrácií CO väzby v primárnych a sekundárnych alkoholoch ($1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$) pribudli tri pásy C-F vibrácií po oboch fluorovaniach, po 4 dňoch sú markantnejšie. V oblasti pásov odpovedajúcich mimorovinným vibráciám CH väzieb ($800 - 900\text{ cm}^{-1}$) sa pás na 884 cm^{-1} oproti nefluorovanému spektru po 24 hod. fluorovania mierne znížil, po 96 hod. fluorovania sa znížil výrazne a naopak ostrý pás na 845 cm^{-1} sa s rastúcou dobou fluorovania zvýšil. V oboch fluorovaných spektrách je zreteľný aj vibračný pás deformačných vibrácií C-F väzieb pri vlnočte 728 cm^{-1} .



Obrázok 22 – FTIR spektrá tvrdého kopálu – nefluorované (čierna), fluorácia 24 hodín (červená) a fluorácia 96 hodín (modrá)

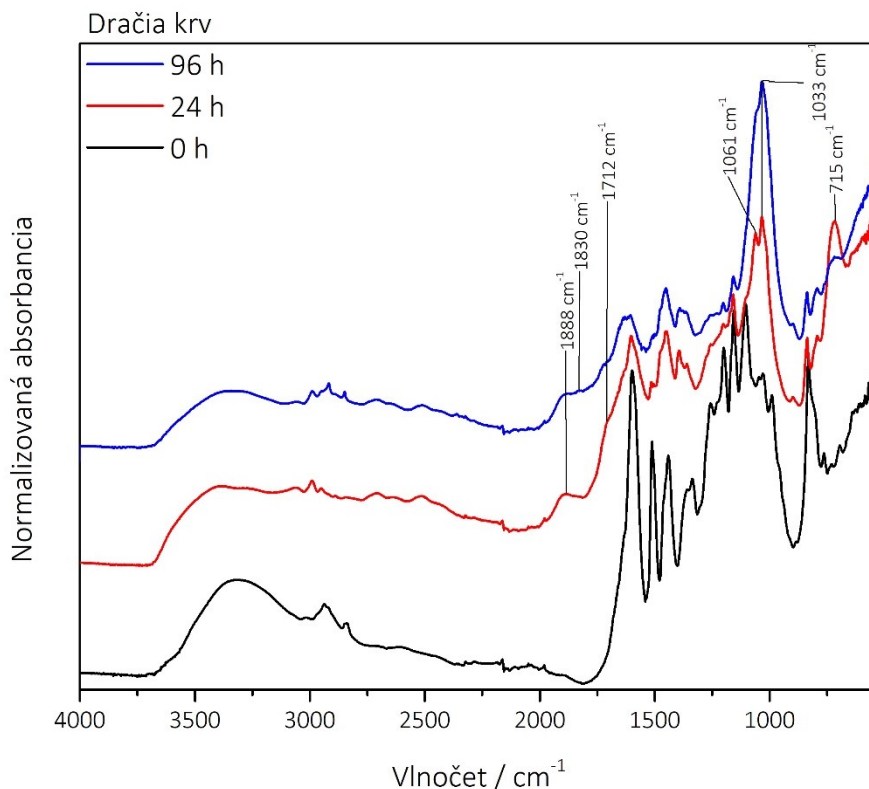
Tvrдый kopál je jediný zástupca fosílnej tvrdej živice. Pozícia pásov valenčnej vibrácie OH skupín zostáva po fluorovaní nezmenená, znížila sa iba intenzita (Obr. 22). Pás vibrácie C=CH₂ väzieb na vlnočte 3080 cm⁻¹, ktorý je aj v nefluorovanom FTIR spektre tvrdého kopálu, sa fluoráciou mierne zvýšil. Pribudol pás na 2991 cm⁻¹, ktorý bol pôvodne skrytý v ramienku a ktorý zodpovedá valenčnej antisymetrickej vibrácii CH₂ väzby, pričom vibrácie CH₃ väzieb intenzitu znížili. V oboch prípadoch fluorácie sa objavujú pásy Treat-HF, hlavne v oblasti okolo 2500 cm⁻¹, a potom jednotlivé pásy na 1058 cm⁻¹, 840 cm⁻¹ a vysoký ostrý pás na vlnočte 720 cm⁻¹, ktorý zodpovedá deformačným vibráciám C-F väzieb. Po fluorácii pribudol široký pás overtononov a vibrácií substituovaného aromatického jadra v oblasti 1850 - 1950 cm⁻¹, po 24 hod. má maximum na 1887 cm⁻¹ a ďalej narástol pás acylfluoridu na 1822 cm⁻¹. Mierny pokles intenzity valenčných vibrácií OH skupín a karboxylovej skupiny (~1700 cm⁻¹) oproti nenafluorovanému spektru môže súvisieť práve s novými pásmi acylfluoridu (fluorácia C(O)OH skupiny na C(O)F skupinu). Po 4 dňoch fluorovania acylfluorid čiastočne zhydrolyzoval a zostal iba široký vibračný pás substituovaného aromatického kruhu s maximom 1895 cm⁻¹. V oblasti odtlačkov prstov pribudol málo intenzívny pás na 646 cm⁻¹ v obidvoch prípadoch fluorácie.



Obrázok 23 – FTIR spektrá asfaltu – nefluorované (čierna), fluorácia 24 hodín (červená) a fluorácia 96 hodín (modrá)

Asfalt je hnedočierna až čierna prírodná živica, ktorá je zmesou uhl'ovodíkov, dusíkatých a sírnych organických zlúčenín a radí sa medzi nerasty. V FTIR spektre (Obr. 23) v oblasti valenčných vibrácií OH a NH skupín, okolo 3500 cm^{-1} nastal po fluorácii mierny posun, široký vibračný pás sa rozťahol k vyšším vlnočtom a zvýšil svoju intenzitu, čo je výraznejšie po 4 dňoch fluorovania a podobne v oblasti $\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ pribudol pás $\text{C}=\text{CH}_2$ väzieb. Spektrálne pásy v oblasti $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, ktoré odpovedajú valenčným a deformačným vibráciám CH_2 a CH_3 , po 24 hodinovej fluorácii výrazne znížili intenzitu, čiže prišlo k úbytku týchto voľných skupín. Po 96 hod. fluorovania sa intenzita vracia späť k intenzite týchto pásov v nefluorovanom FTIR spektre asfaltu, čo naznačuje, že prípadné nafluorované skupiny zhydrolyzovali späť. Po fluorácii v oboch prípadoch pribudol široký plochý pás overtonov a vibrácií substituovaného aromatického kruhu v oblasti vlnočtov $1850 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ a v prípade 96 hod. fluorovania aj pás 1835 cm^{-1} . Asfalt obsahuje aj dusíkaté látky, takže v oblasti $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ po 96 hod. fluorovania vymizli pásy karbonylu a zostal široký pás deformačných vibrácií NH väzieb.

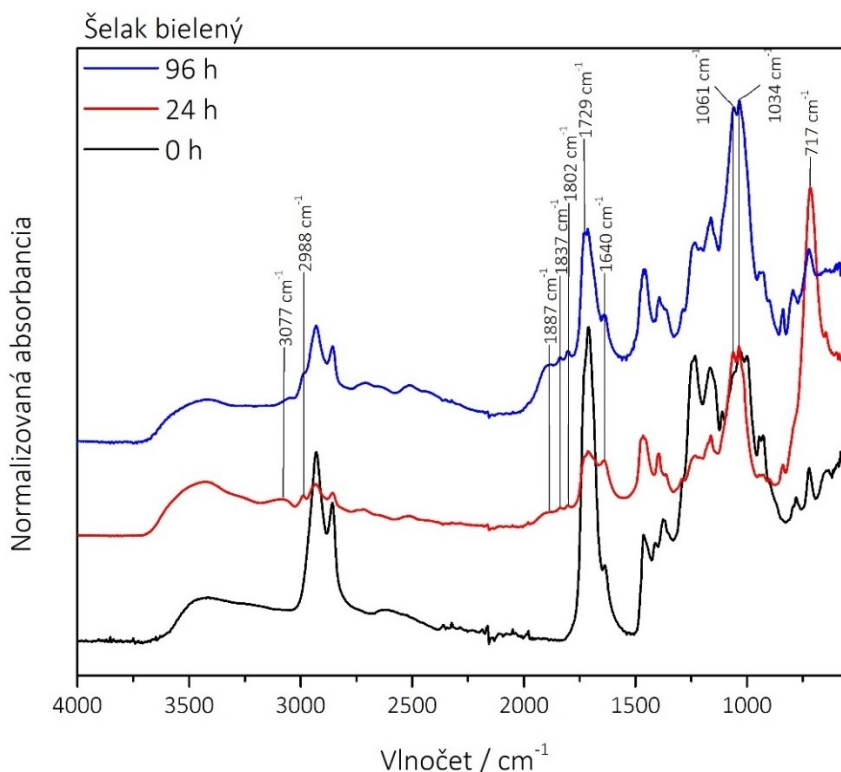
V oblasti $800 - 900 \text{ cm}^{-1}$ prišlo k zmene intenzít pásov a tam, kde bol pôvodne pás, po fluorácii nie je. V oboch fluorovaných spektrách pribudli tri veľmi intenzívne pásy 1057 , 1036 a 722 cm^{-1} , ktoré zodpovedajú zrejme nielen pásom Treat-HF, ale aj valenčným a deformačným vibráciám OH a C-F väzieb.



Obrázok 24 – FTIR spektrá dračej krvi – nefluorované (čierna), fluorácia 24 hodín (červená) a fluorácia 96 hodín (modrá)

Dračia krv je živica, ktorá okrem kyselín obsahuje aj červené farbivá a jej FTIR spektrum sa tým značne líši od iných živíc (Obr. 24). Široký spektrálny pás v oblasti od $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ zodpovedajúci valenčným vibráciám OH skupín sa po fluorovaní rozdelil na 2 pásy s nižšou intenzitou, čo je viac viditeľné pri 24 hod. fluorácii. Spektrálne pásy odpovedajúce valenčným a deformačným vibráciám CH_2 a CH_3 skupín ($2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) má dračia krv veľmi málo intenzívne, teda nebude sa v nej nachádzať veľa voľných CH_2 a CH_3 skupín. V spektre sa po fluorovaní objavili nové pásy v oblasti od $2500 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, ktoré zodpovedajú pásom Treat-HF. Sú viditeľnejšie v FTIR spektre po 24 hodinovej fluorácii, po 96 hodinách je ich intenzita nižšia. Pri 24 hodinovej aj

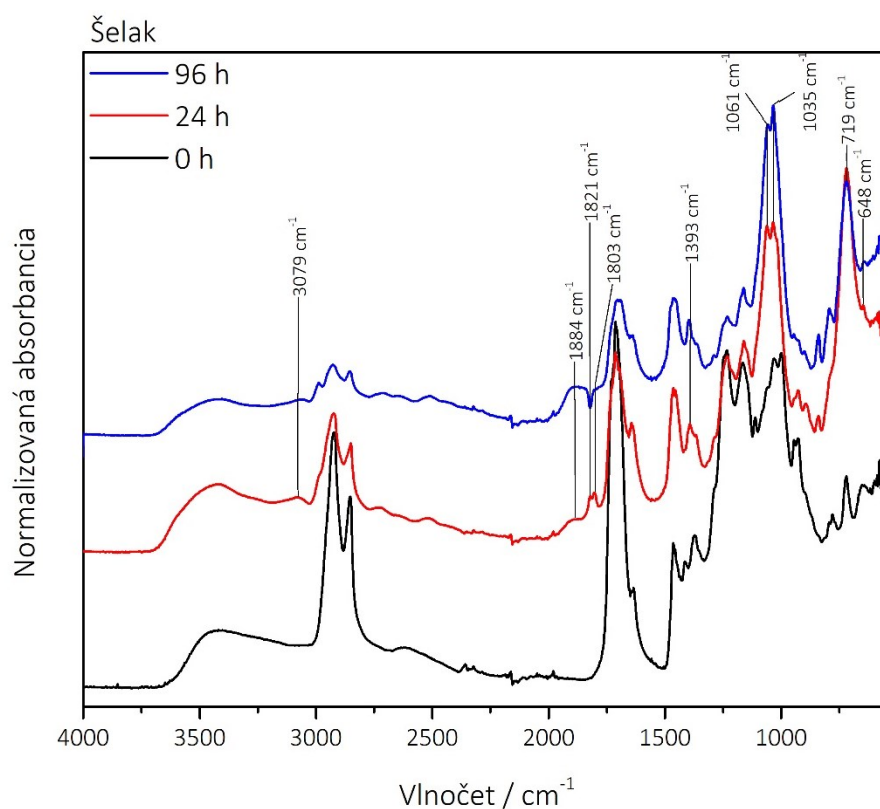
96 hodinovej fluorácii pribudol široký pás overtonov a vibrácie substituovaného aromatického kruhu s maximom 1888 cm^{-1} , veľmi slabý pás acylfluoridu na 1830 cm^{-1} a ramienko 1712 cm^{-1} , ktoré zodpovedá pásu Treat-HF. V oblasti $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$ majú pásy oproti nefluorovanému spektru vyššiu intenzitu, k vibráciám CO väzieb v alkoholoch sa pridali aj vibrácie C-F väzieb, a pribudol pás v oblasti okolo 700 cm^{-1} , deformačných vibrácií C-F väzieb či Treat-HF.



Obrázok 25 – FTIR spektrá bieleného šelaku – nefluorované (čierna), fluorácia 24 hodín (červená) a fluorácia 96 hodín (modrá)

Šelak bielený sa získava bielením šelaku chlóróm, čím sa šelak zbaví vosku. Oblasť valenčných vibrácií OH väzieb zostáva po fluorovaní rovnaká (Obr. 25). Symetrické a antisymetrické vibrácie CH väzieb ($2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$), sú celkovo po fluorovaní 24 hod potlačené a pribudol malý pás na 2988 cm^{-1} CH_2 väzieb, po 4 dňoch fluorovania sa vracia späť. Oblasť $2500 - 2800\text{ cm}^{-1}$ má pásy Treat-HF. Po oboch fluorovaniach pribudol široký pás overtonov a vibrácií substituovaného aromatického kruhu v oblasti $1850 - 1950\text{ cm}^{-1}$ s maximom 1879 cm^{-1} po 24 hodinách a po 96 hod. maximum na 1887 cm^{-1} . Šelak bielený má po fluorácii namiesto jedného pásu

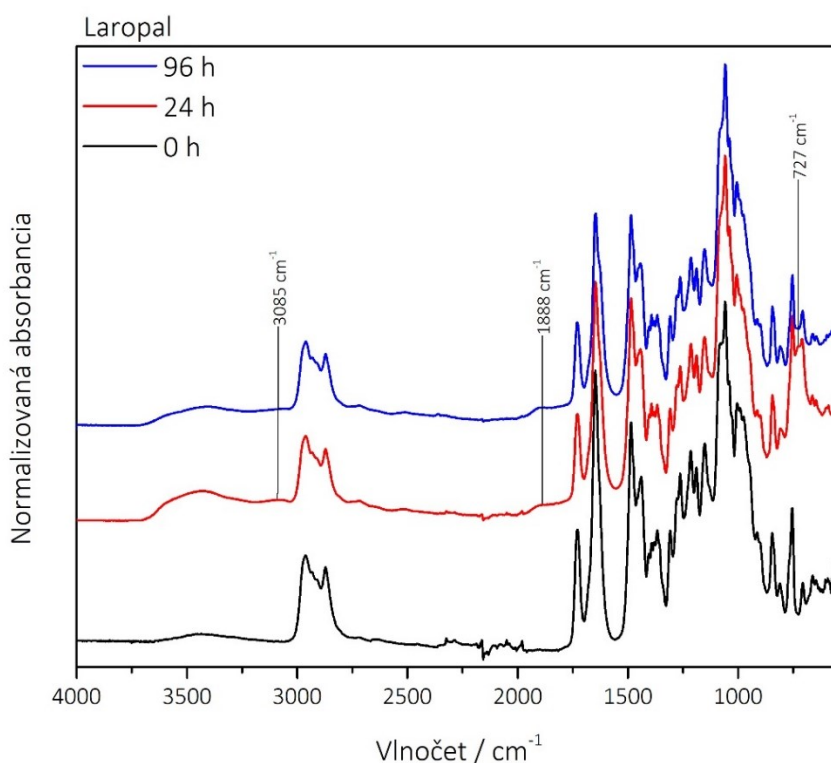
acylfluoridu dva menej intenzívne pásy na 1837 cm^{-1} a 1802 cm^{-1} . Pôvodný najvyšší pás odpovedajúci valenčným vibráciám CO na 1709 cm^{-1} zostal, ale výrazne sa znížila jeho intenzita a pribudli bočné pásy 1640 cm^{-1} a 1729 cm^{-1} , ktoré boli skryté v ramienku. V oblasti $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ majú pásy opačnú intenzitu oproti pôvodnému nefluorovanému spektru a v oblasti $1100 - 1250\text{ cm}^{-1}$ majú slabšiu intenzitu. Po fluorovaní narástol pás vibrácií C-F väzieb a CO väzieb v alkoholoch pri vlnočtoch v oblasti $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$. Tri pásy v oblasti okolo $900 - 950\text{ cm}^{-1}$ prislúchajúce vibráciám CO v dimérnej forme COOH, čo zodpovedá sieťovaniu kyseliny alueritovej, majú znížené intenzity po 24 hod. fluorovania, po 96 hod. fluorovania rastú späť. Výrazný pás na 717 cm^{-1} zodpovedá Treat-HF či deformačným vibráciám C-F väzieb.



Obrázok 26 – FTIR spektrá šelaku – nefluorované (čierna), fluorácia 24 hodín (červená) a fluorácia 96 hodín (modrá)

Šelak má FTIR spektrá po obidvoch fluoráciách približne rovnaké (Obr. 26), okrem oblasti okolo 1800 cm^{-1} a CH väzieb ($2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$). Oblasť valenčných vibrácií OH zostáva rovnaká, mierne sa zmenila intenzita a po 24 hod fluorovania

pribudol pás 3079 cm^{-1} , pravdepodobne $\text{C}=\text{CH}_2$ vibrácia. V oboch prípadoch fluorovania sa v oblasti 2500 - 2800 cm^{-1} vyskytujú tri menej výrazné pásy Treat-HF. Po 4 dňoch fluorovania sa zvýšil široký pás overtonov a vibrácie substituovaného aromatického kruhu pri 1850 - 1950 cm^{-1} a zmizli pásy acylfluoridu. V spektre po 24 hod fluorácii pribudol nový pás overtonov s maximom pri 1884 cm^{-1} a ďalej dva pásy - acylfluorid na 1821 cm^{-1} a pás pri 1803 cm^{-1} . Pásy valenčných vibrácií CO v karbonyle okolo 1700 cm^{-1} zostávajú na rovnakej pozícii, po fluorácii sa však znížila ich intenzita. Pás 1393 cm^{-1} , ktorý pravdepodobne odpovedá Treat-HF, vyrástol medzi 2 pôvodnými, ktoré sú na 1373 a 1415 cm^{-1} . V oblasti valenčných vibrácií CO väzby v primárnych a sekundárnych alkoholoch narástli pásy 1035 a 1061 cm^{-1} zvýšením o vibrácie C-F väzieb, pôvodný pás 1004 cm^{-1} sa schoval do ramienka. Pásy v oblasti 900 - 950 cm^{-1} po fluorovaní zostali, ale klesla ich intenzita. V pôvodnom spektre v oblasti deformačných vibrácií CH je pred fluoráciou pás s vlnčtom 719 cm^{-1} , ktorý sa po 24 aj 96 hod. fluorovania zvýraznil o príspevok deformačných vibrácií C-F väzieb a ďalej sa vyostřil pás v oblasti odtlačkov prstov pri vlnčtu 648 cm^{-1} .



Obrázok 27 – FTIR spektrá laropalu – nefluorované (čierna), fluorácia 24 hodín (červená) a fluorácia 96 hodín (modrá)

Pre porovnanie bola začlenená aj syntetická aldehydická živica laropal, ktorá nie je terpenická a ktorej FTIR spektrum zostáva aj po fluorovaní takmer rovnaké (Obr. 27). Širší pás zodpovedajúci valenčným vibráciám C=CH₂ skupín s maximom na 3085 cm⁻¹ sa nachádza v oboch nafluorovaných spektrách, ale po 4 dňoch je menej viditeľný. V oblasti 1850 - 1950 cm⁻¹ overtonov a vibrácií substituovaných aromatických kruhov po fluorovaní vznikol málo intenzívny široký pás. Mierna zmena nastala po 24 hodinách fluorovania, zdvihol sa pás na 727 cm⁻¹, zodpovedajúci deformačným vibráciám C-H či C-F väzieb, ale po 96 hodinách fluorovania takmer zhydrolyzoval späť.

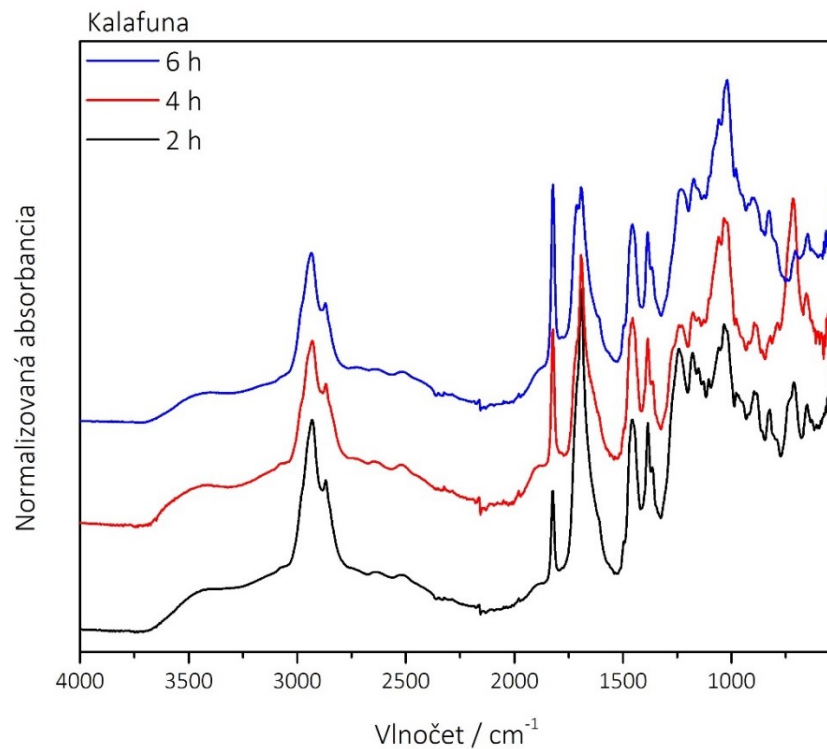
4.3. Optimalizácia podmienok

Ako už bolo uvedené vyššie, fluorácia pri 24 hodinách bola dostatočná pre fluoráciu karbonylovej skupiny za vzniku acylfluoridu u všetkých živíc okrem laropalu, každopádne keďže pri väčšine živíc vznikajú totožné nové vibračné pásy, úplná fluorácia nie je dostatočná pre vzájomné rozlíšenie jednotlivých živíc. 96 hodinová fluorácia bola naopak príliš dlhá na udržanie argónovej atmosféry, kedy viacero nafluorovaných skupín zhydrolyzovalo späť a neposkytla lepšie rozlíšenie živíc. Preto sa pokračovalo v optimalizácii fluorácie tak, aby sa dosiahli väčšie rozdiely v FTIR spektrách jednotlivých živíc. Zvolené teda boli kratšie časy fluorovania, čím by malo byť zaistené, že fluorácia prebehne u niektorých živíc iba čiastočne, u iných úplne a iné sa nenafluorujú vôbec.

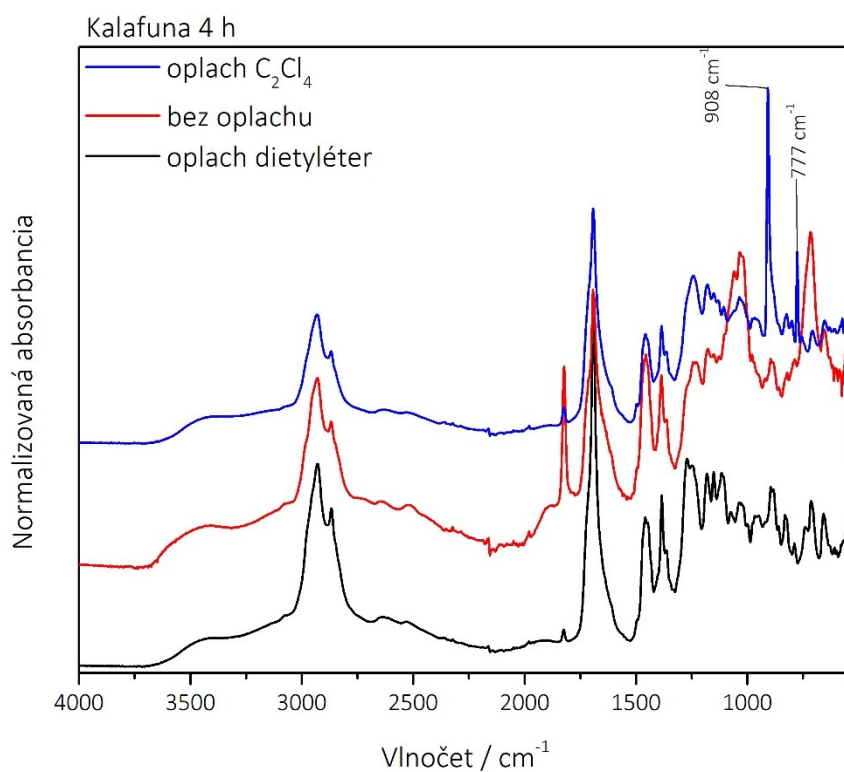
4.3.1. Časový rad a vplyv oplachu

Ako reprezentačná živica na vyskúšanie nových podmienok bola vybraná kalafuna pre jej vhodné vlastnosti. Je veľmi rozšírená, často sa používa v lakoch, má dobre čitateľné spektrum a pri 24 a 96 hodinovej fluorácii sa ukázalo, že sa aj veľmi dobre fluoruje. Na časovú optimalizáciu boli zvolené časy 2, 4 a 6 hodín (Obr. 28), a ďalej bol sledovaný aj vplyv oplachu na výsledné FTIR spektrum, predovšetkým z hľadiska odstránenia zvyšku Treat-HF. Ako oplach sa použil dietyléter a etylén tetrachlorid (Obr. 29).

Deväť vzoriek kalafuny bolo fluorovaných v exsikátore rovnako ako pri 24 a 96 hodinovej fluorácii. Po 2 hodinách fluorovania boli z exsikátoru vybrané 3 vzorky a zvyšných 6 bolo ponechaných pre ďalšie dva cykly fluorovania (po dobu 4 a 6 hod.) opäť pod novou argónovou atmosférou. Všetky tri vybrané vzorky kalafuny boli najskôr osušené fénom. Následne bola jedna vzorka zakvapnutá dietyléterom, druhá etylén tetrachloridom a tretia ponechaná bez oplachu, a znovu boli všetky vysušené fénom. Potom boli všetky tri vzorky zmerané na FTIR spektrometri technikou ATR kryštálu. Postup sa opakoval aj po 4 a 6 hodinách.



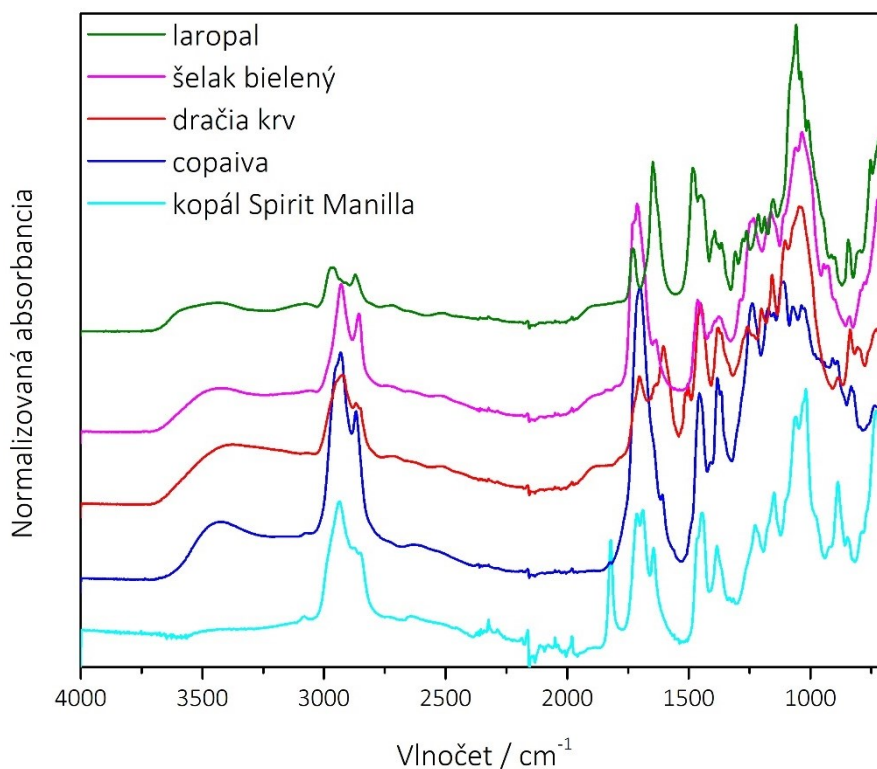
Obrázok 28 – FTIR spektrá kalafuny, fluorovanie 2 hodiny (čierna), 4 hodiny (červená), 6 hodín (modrá)



Obrázok 29 – FTIR spektrá kalafuny, fluorovanie 4 hod., oplach dietyléterom (čierna), bez oplachu (červená), oplach etylén tetrachloridom (modrá)

Vzorky kalafuny sa fluorovali už po 2 hodinách, ale opláchnutím sa vibračné pásy odpovedajúce fluorácii veľmi znížili, po 4 hodinách boli pásy výraznejšie. Medzi 4 a 6 hodinami nebol veľmi výrazný rozdiel (viz Obr. 28). Po opláchnutí dietyléterom bolo získané najčistejšie spektrum, pásy acylfluoridu na $\sim 1820 \text{ cm}^{-1}$ boli síce menej intenzívne, neboli v ňom ale tak výrazne vidieť pásy Treat-HF. Oplach etylén tetrachloridom sa neukázal ako vhodný, v spektre boli veľmi viditeľné pásy tejto zlúčeniny pri vlnočtoch 908 a 777 cm^{-1} (viz Obr. 29). Ako optimálne podmienky fluorovania boli zvolené 4 hodiny fluorovania a oplach dietyléterom.

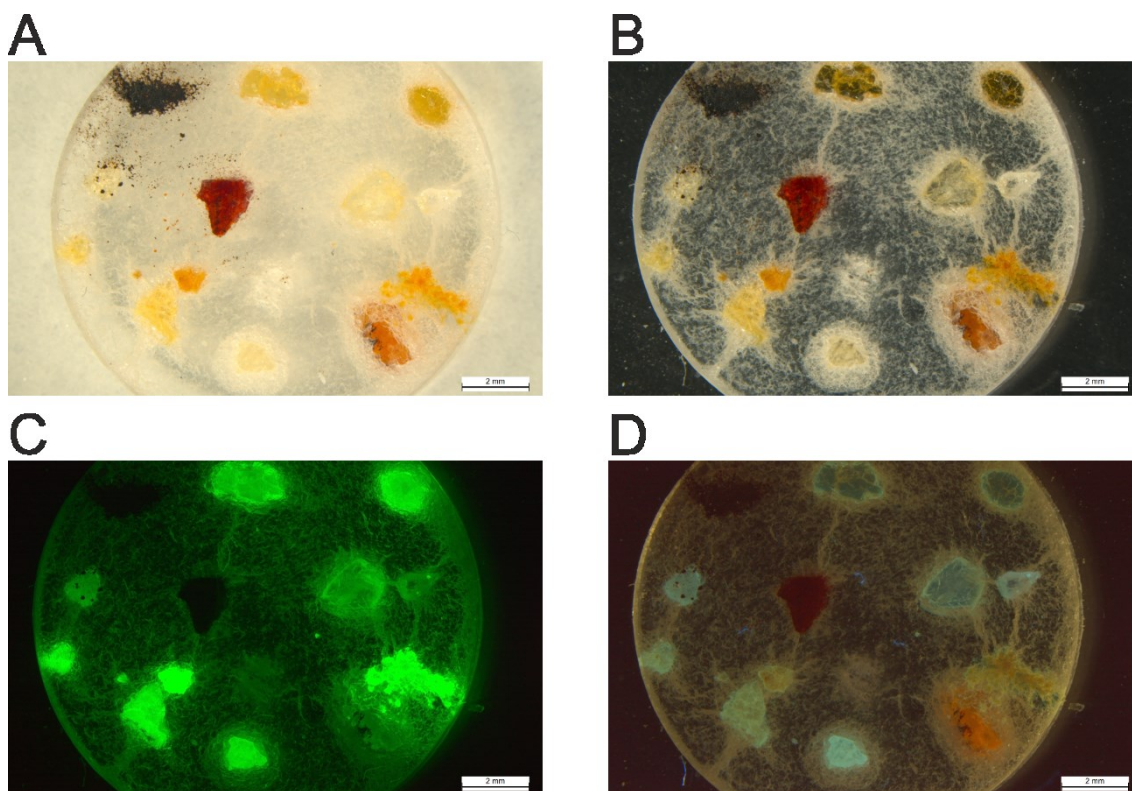
Všetky živice boli premerané v optimálnych podmienkach. Po 4 hodinách fluorovania sa dajú živice rozdeliť do 5 hlavných kategórií – takmer sa nefluoruje (laropal, asfalt), má výrazný pás acylfluoridu na $\sim 1824 \text{ cm}^{-1}$ (kopál Spirit Manilla, kopál mäkký, sandarak, kalafuna), má dva pásy okolo 1830 cm^{-1} (šelak bielený, damara), má nevýrazný pás acylfluoridu na $\sim 1824 \text{ cm}^{-1}$ (copaiva, benátsky terpentín, kopál tvrdý), a má iba kombináciu širokého pásu pri $\sim 1850 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ a pás pri $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$ (dračia krv, mastix, šelak). FTIR spektrum zástupcu živice z každej kategórie vidieť na obrázku 30.



Obrázok 30 – FTIR spektrá živíc, vždy 1 zástupca z 5 skupín, 4 hodiny fluorovania, oplach dietyléterom.

4.3.2. Vplyv matrice

Ďalej bol skúmaný ďalší faktor – vplyv matrice. Keďže pri bežnej praxi sa vzorky často zalisovávajú do bromidových tabliet, bol sledovaný vplyv prítomnosti bromidu draselného na výslednú fluoráciu živíc, presnejšie na ich FTIR spektrá. Všetkých 14 vzoriek živíc bolo zalisovaných do jednej KBr tablety. Takéto tablety boli pripravené tri, aby sa overil aj vplyv doby fluorovania na prípadnú reakciu fluóru s brómom. Fluorácia prebiehala po dobu 2, 4 a 6 hodín, ako oplach bol zvolený dietyléter. Na obrázku 31 sú zobrazené mikroskopické snímky tablety pred fluoráciou v rôznych svetelných podmienkach.



Obrázok 31 – fotky tablety so všetkými živicami. A – viditeľné svetlo na bielom pozadí, B – viditeľné svetlo na čiernom pozadí, C – UV žiarenie so zeleným filtrom, D – UV žiarenie

Výsledky zo skúšania časového radu na vplyv matrice sú uvedené v Tabuľke 3. Opätovne sa potvrdilo, že 4 hodiny sú najvhodnejší čas fluorácie pro rozlíšenie živíc aj v KBr tablete. Avšak vplyv bromidu draselného sa preukázal, pretože všetky živice vo svojich FTIR spektrách obsahujú pásy minerálnej draselnej soli, spektru najviac

zodpovedal hexafluorosilikát draselný (štandard F_6K_2Si , CAS – 16871-90-2, knižnica Thermo Fischer Scientific incl Nicolet FTIR).

Tabuľka 3 – prehľad zmien FTIR spektier živíc behom fluorovania v KBr tablete

vzorka	Fluorácia 2h	Fluorácia 4h	Fluorácia 6h
1. skupina - živica má výrazný pás acylfluoridu			
kalafuna	Treat-HF	široký pás 1880 cm ⁻¹ , acylfluorid	draselná soľ, široký pás 1880 cm ⁻¹ , acylfluorid, Treat-HF
	takmer bez zmeny, 1500-800 cm ⁻¹ zmena intenzít	ako po 2h	1600-800 cm ⁻¹ zmena intenzít
kopál mäkký	draselná soľ, Treat-HF	draselná soľ, široký pás 1880 cm ⁻¹ , acylfluorid, Treat-HF	draselná soľ, široký pás 1880 cm ⁻¹ , acylfluorid, Treat-HF
	zmena intenzít v celom spektre, pásy 1000-900 cm ⁻¹ zmizli	~1700 a 900 cm ⁻¹ zmena intenzít pásov, pribudol pás 1068 cm ⁻¹	pribudol pás 2990 cm ⁻¹ , zmena intenzít v celom spektre
kopál Spirit Manilla	draselná soľ, acylfluorid, Treat-HF	draselná soľ, široký pás 1880 cm ⁻¹ , acylfluorid, Treat-HF	draselná soľ, acylfluorid, Treat-HF
	zmena intenzít v celom spektre, 1450 a 888 cm ⁻¹ zmizli, pribudol pás 877 cm ⁻¹	~1700 a 1300-1100 cm ⁻¹ zmena intenzít pásov, pribudli pásy 1066 cm a 1024 cm ⁻¹	~1700, 1500 cm ⁻¹ zmena intenzít, pribudol pás 1066 cm ⁻¹
sandarak	draselná soľ, široký pás 1880 cm ⁻¹ , Treat-HF	draselná soľ, široký pás 1880 cm ⁻¹ , acylfluorid, Treat-HF	draselná soľ, acylfluorid, Treat-HF
	takmer zhodné s Treat-HF, zmizol pás 1694 cm ⁻¹	~1700-1300 cm ⁻¹ zmena intenzít, pribudli pásy 1651 a 1069 cm ⁻¹	zmena intenzít ~1100 cm ⁻¹ , zmizol pás 1694 cm ⁻¹ , pribudli pásy 1644, 1608 a 1066 cm ⁻¹
2. skupina - živica má nevýrazný pás acylfluoridu			
benátsky terpentín	draselná soľ, Treat-HF	nepodarilo sa zmerať, vzorka bola pod silnou vrstvou KBr	draselná soľ, široký pás 1880 cm ⁻¹ , acylfluorid, Treat-HF
	~900 cm ⁻¹ zmena intenzít, prekreslený pás 875 cm ⁻¹		~1700, 1400 cm ⁻¹ zmena intenzít, pribudol pás 1068 cm ⁻¹
copaiva	draselná soľ, Treat-HF	široký pás 1880 cm ⁻¹ , acylfluorid, Treat-HF	Treat-HF
	1400-900 cm ⁻¹ zmena intenzít	1700-1100 cm ⁻¹ zmena intenzít	
kopál tvrdý	draselná soľ, Treat-HF	draselná soľ, acylfluorid, Treat-HF	draselná soľ, široký pás 1880 cm ⁻¹ , Treat-HF
	spektrum takmer rovnaké, 1700 – 1600 cm ⁻¹ zmena intenzít	spektrum takmer rovnaké, 1700-1600 cm ⁻¹ zmena intenzít	1700-900 cm ⁻¹ zmena intenzít, pribudol pás 1666 cm ⁻¹
3. skupina - živica má dva pásy okolo 1830 cm⁻¹			
damara	draselná soľ, Treat-HF	draselná soľ, široký pás 1880 cm ⁻¹ , dva pásy ~1830 cm ⁻¹ , Treat-HF	Treat-HF
	z pôvodného spektra zostali iba pásy 1200-1300 cm ⁻¹	~1700, 1400, 1100 cm ⁻¹ zmena intenzít	~1700, 1400, 1100 cm ⁻¹ zmena intenzít
šelak bielený	draselná soľ, široký pás 1880 cm ⁻¹ , Treat-HF	draselná soľ, dva pásy ~1830 cm ⁻¹ , Treat-HF	draselná soľ, dva pásy ~1830 cm ⁻¹ , Treat-HF
	zmena intenzít v celom spektre	~1700, 1100 cm ⁻¹ zmena intenzít, pribudli pásy 1608, 1413 a 1064 cm ⁻¹	ako po 4h, menej intenzívne

Tabuľka 3 – pokračovanie 1

vzorka	Fluorácia 2h	Fluorácia 4h	Fluorácia 6h
4. skupina - živica má kombináciu širokého pásu 1950-1850 cm ⁻¹ a pás 720 cm ⁻¹			
dračia krv	draselná soľ, Treat-HF	široký pás 1880 cm ⁻¹ , Treat-HF	široký pás 1880 cm ⁻¹ , Treat-HF
	zmena intenzít v celom spektre, pribudli pásy 1726 a 1695 cm ⁻¹	1600-1100 cm ⁻¹ zmena intenzít, zmizol pás 990 cm ⁻¹	1600-1000 cm ⁻¹ zmena intenzít
mastix	draselná soľ, Treat-HF	draselná soľ, široký pás 1880 cm ⁻¹ , Treat-HF	draselná soľ, široký pás 1880 cm ⁻¹ , Treat-HF
	zmena intenzít v celom spektre, pribudli pásy 1464 a 1432 cm ⁻¹	zmena intenzít v celom spektre, pribudli pásy 1648 a 1064 cm ⁻¹	zmena intenzít v celom spektre
šelak	draselná soľ, Treat-HF	draselná soľ, Treat-HF	draselná soľ, široký pás 1880 cm ⁻¹ , Treat-HF
	zmena intenzít v celom spektre	zmena intenzít v celom spektre, pribudol pás 1062 cm ⁻¹	zmena intenzít v celom spektre, pribudol pás 1062 cm ⁻¹
5. skupina - živica sa takmer nefluoruje a má nevýrazný široký pás 1950-1850 cm ⁻¹			
asfalt	draselná soľ, Treat-HF	draselná soľ, široký pás 1880 cm ⁻¹ , Treat-HF	draselná soľ, široký pás 1880 cm ⁻¹ , Treat-HF
	~1700, 1400, 1100 cm ⁻¹ zmena intenzít	~1400, 1100 cm ⁻¹ zmena intenzít, zmizol pás 1693 cm ⁻¹ , pribudol pás 1068 cm ⁻¹	~1400, 1200 cm ⁻¹ zmena intenzít, zmizol pás 1693 cm ⁻¹ , pribudol pás 1068 cm ⁻¹
laropal	draselná soľ, Treat-HF	draselná soľ, Treat-HF	draselná soľ, Treat-HF
	zmena intenzít v celom spektre	identické spektrum	identické spektrum

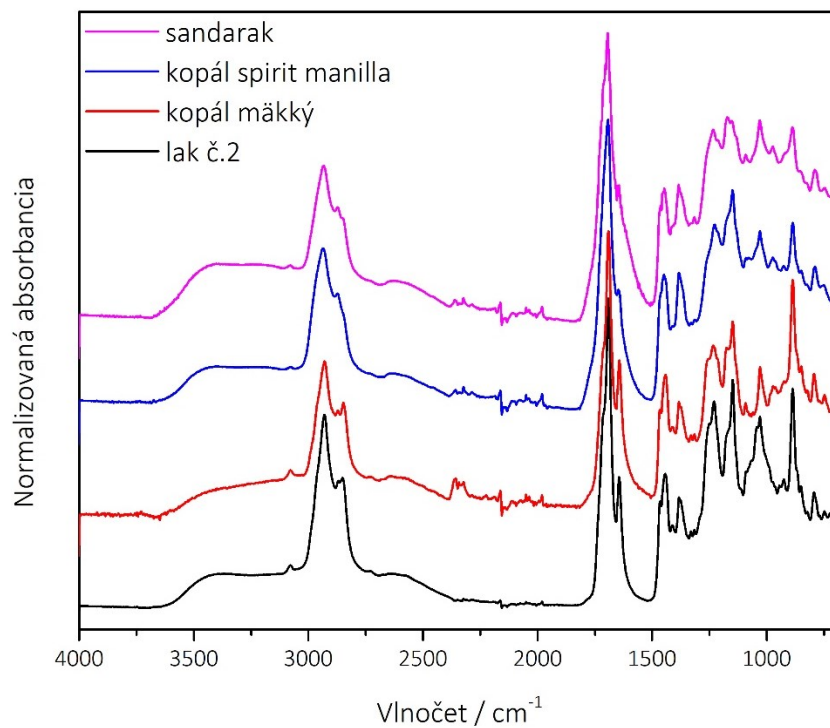
4.4. Reálne vzorky

Reálne vzorky lakov boli analyzované na FTIR spektrometri technikou ATR kryštálu aj bez fluorovania, a potom po fluorovaní za optimálnych podmienok (4 hodiny, oplach dietyléterom). Husľové, čerstvo pripravené laky č. 1-4 nemali definované zloženie, bol však predpoklad, že v nich bude v istej miere zastúpený mastix. Oproti tomu čerstvo pripravený lak č. 5 mal definované zloženie (zmes šelaku, sandaraku a benzoe), a lak z harfy č. 6 a klavírne laky č. 7 a 8 boli vybraté ako vzorky historických lakov neznámeho zloženia.

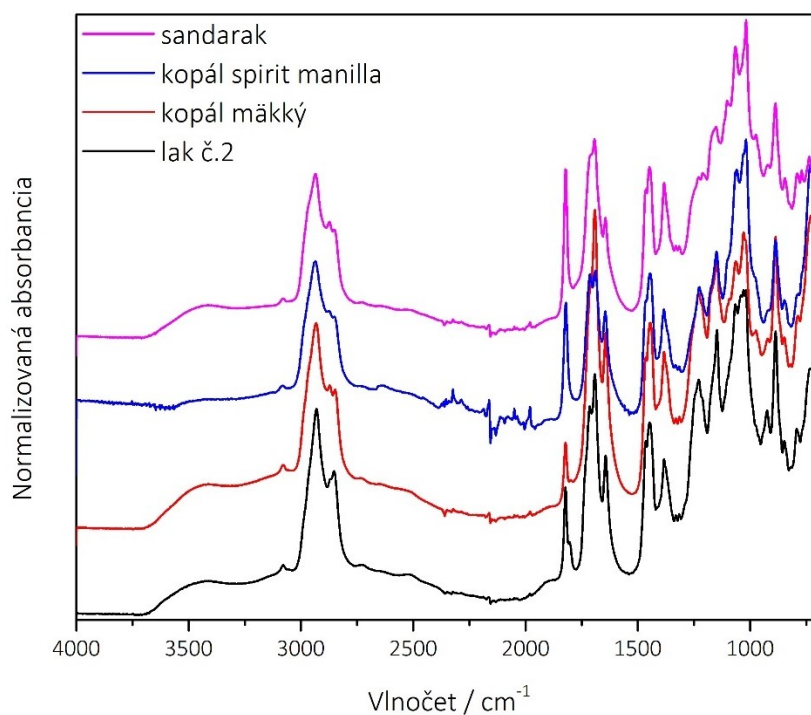
FTIR spektrá lakov boli porovnávané so spektrami z databázy, uvedené percentá vyjadrujú zhodu (číslo poskytnuté softvérom ovládajúcim prístroj) spektra s databázou, nevyjadrujú obsah živice v laku.

Lak č. 1 sa takmer nefluoroval, má iba veľmi nepatrný pás na $\sim 1824\text{ cm}^{-1}$, a po fluorácii neprišlo k významnému posunu pásov v FTIR spektre. Pred fluorovaním FTIR spektrum najviac zodpovedalo živiciam: šelak bielený so zhodou z 88,6 %, mastix 88,1 % a sandarak 84,5 %. Po fluorácii sa percentuálne zastúpenie zmenilo na – sandarak 83,2 %, šelak bielený 81 %, kopál mäkký 76,1 %, benátsky terpentín 74,4 % a kopál tvrdý 69,4 %. Kopál tvrdý zrejme v laku obsiahnutý nebol, je príliš tvrdý na to, aby bol v laku samotný, často sa miešal so zmäkčovadlom, na čo sa veľmi často používal práve benátsky terpentín. Lak pravdepodobne obsahuje zmes šelaku a sandaraku.

Lak č. 2 by zastúpením najviac zodpovedal niektorému druhu mäkkého kopálu: kopál mäkký 96,9 %, kopál manilla 96,7 %, sandarak 95,1 %, mastix 89,7 %. Po fluorovaní v FTIR spektre pribudol výrazný pás na 1824 cm^{-1} , čo naozaj odpovedá aj kopálom po fluorácii. Zastúpenie flourovaného laku odpovedá najviac: kopál mäkký 86,1 % sandarak 79,9 %, kopál spirit manilla 74,3 %, kalafuna 60,2 % a benátsky terpentín 54,8 %. Lak je zložený zo zmesi kopálov a sandaraku, prípadne mastixu. Porovnanie laku č. 2 a živíc najviac zodpovedajúcich jeho spektru pre nefluorovanú aj nafluorovanú vzorku sú zobrazené na obrázkoch 32 a 33.



Obrázok 32 – FTIR spektrá laku č. 2 a živíc najpravdepodobnejšie zastúpených v danom laku, pred fluoráciou

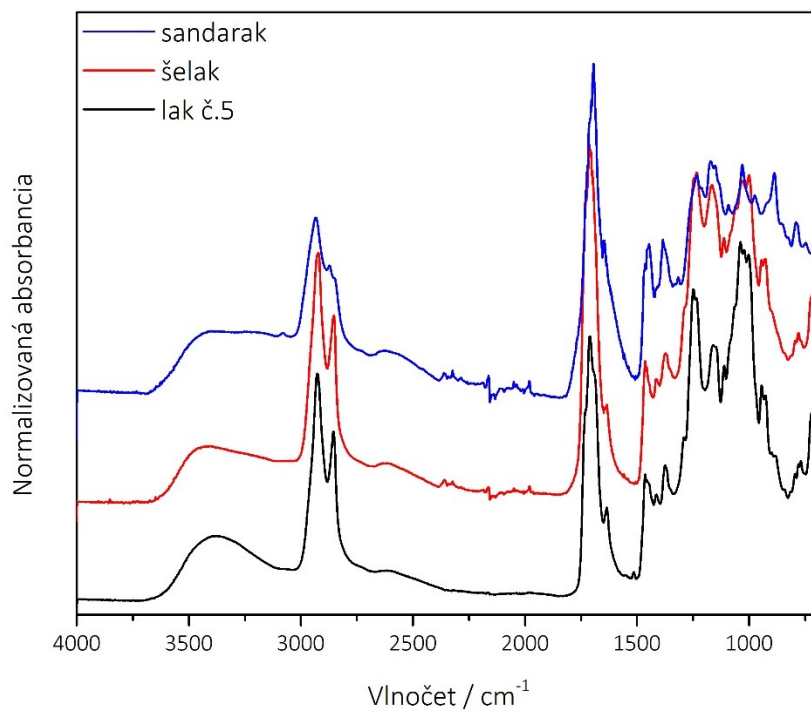


Obrázok 33 – FTIR spektrá laku č. 2 a najpravdepodobnejšie zastúpených živíc v danom laku. Fluorácia v ideálnych podmienkach – čas 4 hod, oplach dietyléterom

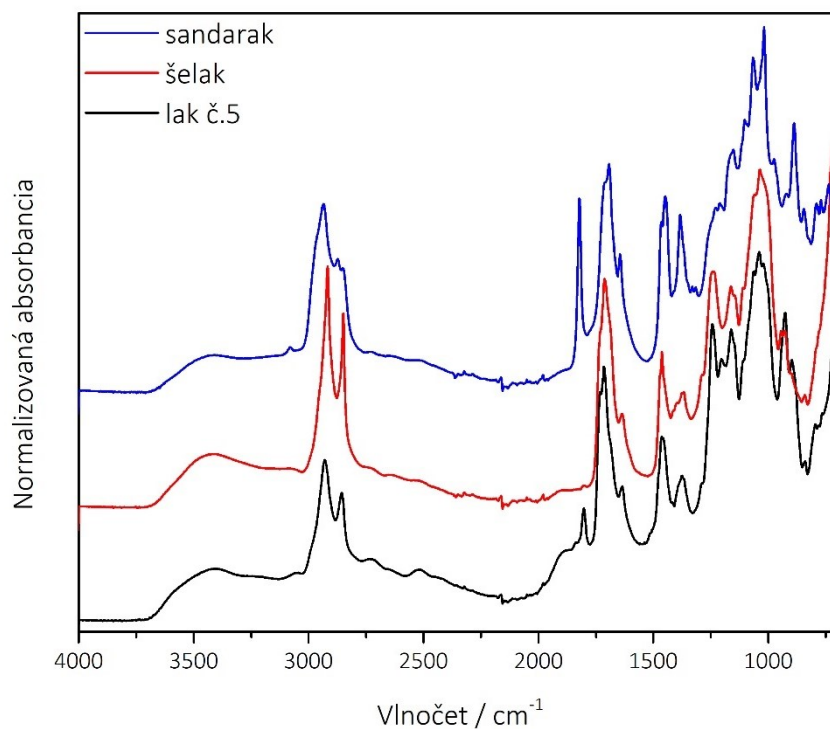
Lak č. 3 má pred fluorovaním najvyššie percentuálne zastúpenie mastixu, čo by zodpovedalo predpokladanému zloženiu laku. Okrem mastixu zodpovedajúcemu so zhodou 89,2 %, laku zodpovedajú aj copaiva 83 %, kopál mäkký 82,3 % a sandarak 79,8 %. Po fluorácii sa FTIR spektrum zmenilo a najviac by odpovedalo copaive na 67 %, ďalej boli identifikované živice damara 66,4 %, kopál tvrdý 65,2 %, kopál mäkký 64,3 %, benátsky terpentín 57 %, šelak 55,6 %, dračia krv 52,6 % a sandarak 51 %. Keďže percentuálna zhoda je takto nízka, ide veľmi pravdepodobne o zmesný lak z viacerých živíc a bez bližších informácií nie je možné zloženie určiť.

Lak č. 4 pred fluoráciou najviac odpovedá damare z 90,1 %, kalafune 88,5 % a mastixu z 85,6 %. Lak sa takmer nefluoroval, neprišlo ani k výraznému posunu pásov a ich intenzít, a aj po fluorácii najviac odpovedá damare z 81,1 %, a ďalej benátskemu terpentínu 74,7 %, copaive 69,6 %, sandaraku 62 %, mastixu 57,6 %, šelaku bielenému 57 % a kopálu mäkkému 56,7 %. Samotné damarové laky sú však veľmi drahé, je teda vysoko pravdepodobné, že lak je znovu zmesou viacerých živíc.

Lak č. 5 je jediný lak so známym zložením. Bol pripravený z 1000 ml etanolu, 200 g šelaku, 6 g sandaraku, a 6 g benzoe. Benzoe nie je možné k laku priradiť, nakoľko táto živica nebola fluorovaná a meraná. Pred fluoráciou lak naozaj zodpovedá z 99 % šelaku, konkrétne šelaku bielenému. Po fluorovaní šelak bielený svoju percentuálnu zhodu v zastúpení znížil na 82 %, šelak sa zhoduje na 71,9 %, a ukázalo sa, že sandarak sa zhoduje na 49,2 %. Keďže pomer šelaku a sandaraku je približne 30:1, nie je pravdepodobné, aby bol sandarak výraznejšie percentuálne zastúpený, avšak fluorácia vzorky výrazne zvýšila percentuálnu zhodu sandaraku s fluorovaným spektrom laku, napriek tomu, že v nefluorovanej vzorke sandarak vôbec nebol identifikovaný. Prímes benzoe do laku taktiež môžu zohrať úlohu pri posune pásov. Porovnanie laku a živíc najviac zodpovedajúcich jeho spektru sú pre nefluorovanú aj nafluorovanú vzorku zobrazené na obrázkoch 34 a 35.



Obrázok 34 – FTIR spektrá laku č. 5 a živíc zastúpených v laku, pred fluoráciou



Obrázok 35 – FTIR spektrá laku č. 5 a živíc zastúpených v danom laku. Fluorácia v ideálnych podmienkach – čas 4 hod, oplach dietylérom

Lak z harfy č. 6, vyrobenej v 18. storočí v Paríži, vybraný ako zástupca historickej živice, pred fluoráciou zodpovedal najviac živiciam: copaiva 90,5 %, mastix 89 % a copaiva (iná) 84,4 %. Copaiva je príliš mäkká živica a keďže ide o lak z pedálu harfy, čo je veľmi namáhané miesto, je vysoko nepravdepodobné použitie náteru z copaivy na ochranu takéhoto miesta. Najviac pravdepodobný je mastix, ktorý sa v 18. storočí často využíval. Po fluorácii tohto laku vyšiel ako najpravdepodobnejší zástupca na 96,8 % asphalt a na 92,9 % mastix, ktoré sa veľmi málo fluorujú. Keďže asphalt je veľmi silné čierne farbivo a tento lak nebol čierny, aj fluorovaním sa potvrdilo, že lak je s veľkou pravdepodobnosťou naozaj mastixový.

Dve vzorky klavírnych lakov č. 7 a 8 z klavírov Steinway najviac zodpovedajú šelakovým lakom. Vzorka č. 7 pred fluoráciou najviac zodpovedala šelaku na 84,2 %. Po fluorovaní sa zastúpenie zmenilo: dračia krv 81,7 %, šelak 74,6 % a mastix 60,8 %. Dračia krv sa často používala ako prímies do lakov na dodanie červeného odtieňa pre nástroje, takže jej prítomnosť v laku nie je vylúčená, čo potvrdzuje aj rozpúšťanie červenohnedého farbiva po zaliatí fluoračným činidlom. Druhá vzorka č. 8 pred fluorovaním taktiež najviac zodpovedala šelaku, ale tentokrát šelaku bielenému so zhodou na 94,1 %. Po fluorovaní sa ukázali pomerne nízke percentuálne zhody so živiciami: damara 60,1 %, sandarak 58,6 %, šelak 56,3 %, benátsky terpentín 52 % a dračia krv 27,5 %. Je nepravdepodobné, že by šelak bol súčasťou zmesi. Šelakové politúry obsahovali buď šelak samotný alebo šelak s prímiesou vosku a nanášali sa vo viacerých (až v šestnástich) vrstvách. Táto vzorka taktiež po zaliatí fluoračným činidlom pustila červenohnedú farbu, čo svedčí o prítomnosti dračej krvi. Lak bude veľmi pravdepodobne zmesný, benátsky terpentín je na samotný lak veľmi mäkká živica a používal sa v lakoch skôr na zmäkčenie, alebo ako rozpúšťadlo, čo taktiež napovedá zmesnému laku.

5. Záver

Cieľom tejto práce bolo vytvorenie metodiky fluorovania vzoriek prírodných polymérov. FTIR spektrá čistých nefluorovaných vzoriek živíc boli merané metódou transmisie (na priechod) aj metódou ATR kryštálu, neskôr sa pracovalo iba s metódou ATR kryštálu. Boli testované rôzne podmienky fluorovania, všetky vzorky sa merali metódou ATR. 24 a 96 hodinová fluorácia sa neukázala ako vhodná, vzorky sa fluorovali všetky rovnako a 96 hodín bola príliš dlhá doba na udržanie argónovej atmosféry v exsikátore. Následne sa skúšal časový rad 2, 4 a 6 hodín a oplachy dietyléterom a tetrachlór etylénom, aby sa zminimalizoval vplyv pásov Treat-HF v FTIR spektre, metóda bez oplachu nebola vhodná. Ako optimálne podmienky boli zvolené 4 hodiny a oplach dietyléterom. Vplyv matrice KBr v tablete bol otestovaný znovu v časovom rade s oplachom dietyléterom, potvrdilo sa vhodné zvolenie času 4 hodín a oplachu. Vplyv matrice však bol významný, tableta sa pokrývala vrstvou minerálnej draselnej soli, ktorej pásy boli v spektre veľmi výrazné.

V optimálnych podmienkach boli testované reálne vzorky, husľové laky so známym aj neznámym zložením a vzorky historických lakov, lak z pedálu harfy z 18. storočia a klavírne laky Steinway.

Čas 4 hodiny fluorácie a potreba oplachu boli opätovne potvrdené. Po meraní lakov bez fluorovania a následné stanovenie laku potvrdili potrebu derivatizácie (fluorácie) vzoriek. Po fluorovaní boli v FTIR spektrách týchto lakov lepšie rozpoznateľné jednotlivé živicové zložky daných lakov.

6. Zoznam použitej literatúry

- (1) Kubička, R.; Zelinger, J. *Výkladový slovník malířství, grafiky a restaurátorství*. 1. vydání, Praha, Grada Publishing, a.s., (2004).
- (2) Slánský, B. *Technika v malířské tvorbě*. 2. vydání, Praha, SNTL - Státní nakladatelství technické literatury, (1976).
- (3) Breitmaier, E. *Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones*. Hoboken, NJ, John Wiley & Sons, (2006).
- (4) de Matos, S. P.; Teixeira, H. F.; de Lima, Á. A. N.; Veiga-Junior, V. F.; Koester, L. S. Essential Oils and Isolated Terpenes in Nanosystems Designed for Topical Administration: A Review. *Biomolecules* **9** (4), 138 (2019).
- (5) de Carvalho, C. C. C. R.; da Fonseca, M. M. R. Biotransformation of Terpenes. *Biotechnology Advances* **24** (2), 134–142 (2006).
- (6) Cartoni, G.; Russo, M. V.; Spinelli, F.; Talarico, F. GC-MS Characterisation and Identification of Natural Terpenic Resins Employed in Works of Art. *Annali di Chimica* **94** (11), 767–782 (2004).
- (7) Slánský, B. *Technika malby I.-II*. 1. vydání, Praha, Paseka, (2003).
- (8) Svoboda, L. *Stavební Hmoty*. 1. vydání, Praha, Jaga Group s.r.o., (2007).
- (9) Leandro, L. M.; De Sousa Vargas, F.; Barbosa, P. C. S.; Neves, J. K. O.; Da Silva, J. A.; Da Veiga-Junior, V. F. Chemistry and Biological Activities of Terpenoids from Copaiba (*Copaifera* Spp.) Oleoresins. *Molecules* **17** (4), 3866–3889 (2012).
- (10) Mills, J. S.; Werner, A. E. A. The Chemistry of Dammar Resin. *Journal of the American Chemical Society* No. 0, 3132–3140 (1995).
- (11) Feller, R. L. Dammar and Mastic Varnishes—Hardness, Brittleness, and Change in Weight upon Drying. *Studies in Conservation* **3** (4), 162–174 (1958).
- (12) Gupta, D.; Bleakley, B.; Gupta, R. K. Dragon’s Blood: Botany, Chemistry and Therapeutic Uses. *Journal of Ethnopharmacology* **115** (3), 361–380 (2008).
- (13) Gören, A. C.; Bilsel, G.; Öztürk, A. H.; Topçu, G. Chemical Composition of Natural Colophony from *Pinus Brutia* and Comparison with Synthetic Colophony. *Natural Product Communications* **5** (11), (2010)
- (14) McCoy, V. E.; Boom, A.; Solórzano Kraemer, M. M.; Gabbott, S. E. The Chemistry of American and African Amber, Copal, and Resin from the Genus *Hymenaea*. *Organic Geochemistry* **113**, 43–54 (2017).
- (15) Arslanoglu, J.; Learner, T. The Evaluation of Laropal A81: Paraloid B-72 Polymer Blend Varnishes for Painted and Decorative Surfaces – Appearance and Practical Considerations. *The Conservator* **25** (1), 62–72 (2001).
- (16) BASF Corporation. Laropal A 81 Safety Data Sheet.
- (17) Papanicolaou, D.; Melanitou, M.; Katsaboxakis, K. Changes in Chemical Composition of the Essential Oil of Chios “Mastic Resin” from *Pistacia Lentiscus* Var. Chia Tree during Solidification and Storage. In *Developments in Food Science* **37**, 303–310 (1995).
- (18) Marinach, C.; Papillon, M.-C.; Pepe, C. Identification of Binding Media in Works of Art by Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Cultural Heritage* **5** (2), 231–240 (2004).
- (19) Russo, M. V.; Avino, P. Characterization and Identification of Natural Terpenic Resins Employed in “Madonna Con Bambino e Angeli” by Antonello Da Messina Using Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Chemistry Central Journal* **6** (1),

- 59 (2012).
- (20) Mills, J.; White, R. *Organic Chemistry of Museum Objects*. 2nd ed., Abingdon, Routledge, (2012).
 - (21) Pitthard, V.; Griesser, M.; Stanek, S.; Bayerova, T. Study of Complex Organic Binding Media Systems on Artworks Applying GC-MS Analysis: Selected Examples from the Kunsthistorisches Museum, Vienna. *Macromolecular Symposia* **238** (1), 37–45 (2006).
 - (22) Wang, L.; Ishida, Y.; Ohtani, H.; Tsuge, S.; Nakayama, T. Characterization of Natural Resin Shellac by Reactive Pyrolysis–Gas Chromatography in the Presence of Organic Alkali. *Analytical Chemistry* **71** (7), 1316–1322 (1999).
 - (23) Chiavari, G.; Montalbani, S.; Otero, V. Characterisation of Varnishes Used in Violins by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **22** (23), 3711–3718 (2008).
 - (24) Martin, P.; Archier, P.; Vieillescazes, C.; Pistre, M. S. HPLC Coupled with Fluorimetric Detection for the Identification of Natural Resins in Archaeological Materials. *Chromatographia* **53** (7), 380–384 (2001).
 - (25) Jameson, D.; Reinhart, G. *Fluorescent Biomolecules: Methodologies and Applications*. 1st ed., New York, NY, Plenum, (1989).
 - (26) Lloyd, J. B. F. Partly Quenched, Synchronously Excited Fluorescence Emission Spectra in the Characterisation of Complex Mixtures. *Analyst* **99** (1184), 729–738 (1974).
 - (27) Scalarone, D.; Duursma, M. C.; Boon, J. J.; Chiantore, O. MALDI-TOF Mass Spectrometry on Cellulosic Surfaces of Fresh and Photo-Aged Di- and Triterpenoid Varnish Resins. *Journal of Mass Spectrometry* **40** (12), 1527–1535 (2005).
 - (28) Derrick, M.; Stulik, D.; Landry, J. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. 1st ed., Los Angeles, CA, The Getty Institute, (1999).
 - (29) Ausili, A.; Sánchez, M.; Gómez-Fernández, J. C. Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy: A Powerful Method for the Simultaneous Study of Structure and Spatial Orientation of Lipids and Membrane Proteins. *Biomedical Spectroscopy and Imaging* **4** (2), 159–170 (2015).
 - (30) Casoli, A.; Palla, G. Proteinaceous Binding Media Characterization and Age Estimation of Mediaeval Wall Paintings. *Science and technology for cultural heritage* **3**, 177–183 (1994).
 - (31) Chiantore, O.; Riedo, C.; Scalarone, D. Gas Chromatography–Mass Spectrometric Analysis of Products from on-Line Pyrolysis/Silylation of Plant Gums Used as Binding Media. *International Journal of Mass Spectrometry* **284** (1), 35–41, (2009).
 - (32) Sciutto, G.; Dolci, L. S.; Buragina, A.; Prati, S.; Guardigli, M.; Mazzeo, R.; Roda, A. Development of a Multiplexed Chemiluminescent Immunochemical Imaging Technique for the Simultaneous Localization of Different Proteins in Painting Micro Cross-Sections. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **399** (9), 2889–2897 (2011).
 - (33) Sarmiento, A.; Pérez-Alonso, M.; Olivares, M.; Castro, K.; Martínez-Arkarazo, I.; Fernández, L. A.; Madariaga, J. M. Classification and Identification of Organic Binding Media in Artworks by Means of Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Principal Component Analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **399**

-
- (10), 3601–3611 (2011).
- (34) Peris-Vicente, J.; Gimeno Adelantado, J. V.; Carbó, M. T. D.; Castro, R. M.; Reig, F. B. Characterization of Proteinaceous Glues in Old Paintings by Separation of the O-Phtalaldehyde Derivatives of Their Amino Acids by Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. *Talanta* **68** (5), 1648–1654 (2006).
- (35) Martín Ramos, P.; Ruíz Potosme, N. M.; Fernández Coppel, I. A.; Martín Gil, J. Potential of ATR-FTIR Spectroscopy for the Classification of Natural Resins. *BEMS reports* **4** (1), 03-06 (2018).
- (36) Azémard, C.; Vieillescazes, C.; Ménager, M. Effect of Photodegradation on the Identification of Natural Varnishes by FT-IR Spectroscopy. *Microchemical Journal* **112**, 137–149 (2014).
- (37) Zumbühl, S.; Brändle, A.; Hochuli, A.; Scherrer, N. C.; Caseri, W. Derivatization Technique To Identify Specifically Carbonyl Groups by Infrared Spectroscopy: Characterization of Photooxidative Aging Products in Terpenes and Terpeneous Resins. *Analytical Chemistry* **89** (3), 1742–1748 (2017).
- (38) Bertolini, J. C. Hydrofluoric Acid: A Review of Toxicity. *The Journal of Emergency Medicine* **10** (2), 163–168 (1992).
- (39) Beaulieu, F.; Beauregard, L.-P.; Courchesne, G.; Couturier, M.; LaFlamme, F.; L'Heureux, A. Aminodifluorosulfonium Tetrafluoroborate Salts as Stable and Crystalline Deoxofluorinating Reagents. *Organic Letters* **11** (21), 5050–5053 (2009).
- (40) Mohammadkhani, L.; Heravi, M. M. XtalFluor-E: A Useful and Versatile Reagent in Organic Transformations. *Journal of Fluorine Chemistry* **225**, 11–20 (2019).
- (41) Hřebíčková, B. *Recepty starých mistrů*. 1. vydání, Praha, CPress, (2017).
- (42) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 3rd ed., Hoboken, NJ, John Wiley & Sons, (2004).
- (43) Dostupné z URL: <<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>> [cit. 27.11. 2020]