



Επιστήμη Υλικών II (Θ)

Ενότητα 5 : Λιπαρές Ύλες.

Σταμάτης Μπογιατζής, επίκουρος καθηγητής
Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων & Έργων Τέχνης



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



Βασικοί όροι

- Εστέρες,
- Τριγλυκερίδια,
- Ενωμένα (συνδεδεμένα) λιπαρά οξέα,
- Ελεύθερα λιπαρά οξέα,
- Όξινη υδρόλυση,
- Οξύτητα,
- Βαθμός οξύτητας,
- Ακορεστότητα,
- Αριθμός ιωδίου.

Ερωτήματα που θα απαντηθούν στο μάθημα αυτό

- Γιατί τα λάδια προτιμώνται σαν συνδετικό μέσο στη ζωγραφική;
- Τι είναι αυτό που κάνει τα «ξηραινόμενα» έλαια να είναι κατάλληλα για το σκοπό αυτό;
- Τι επίδραση έχει στο ζωγραφικό στρώμα ένα παλαιωμένο λάδι;
- Πώς επιδρά ο χρόνος στο ελαιώδες ζωγραφικό στρώμα;
- Ποιο χαρακτηριστικό του «περιβάλλοντος» είναι καλό και ποιο επιβλαβές για τη ζωγραφική επιφάνεια κατά την παραμονή της;
- Πώς ερμηνεύεται η ανίχνευση των λιπαρών υλών στα αρχαιολογικά ευρήματα;

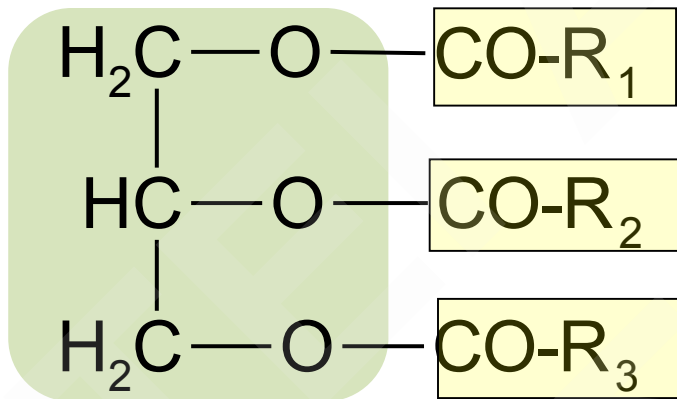
Λίπη και έλαια

- Τα λίπη είναι μια από τρεις μεγάλες κατηγορίες ενώσεων με βιολογικό ενδιαφέρον και που απαντώνται με μεγάλη συχνότητα στα οργανικά υλικά των αντικειμένων τέχνης, καθώς και σε αρχαιολογικά λείψανα (υπολείμματα).
- Ανάλογα με την προέλευσή τους, κατατάσσονται σε:
 1. φυτικά λίπη (ή έλαια),
 2. ζωικά λίπη.

Τι είναι τα λίπη;

(από χημικής πλευράς)

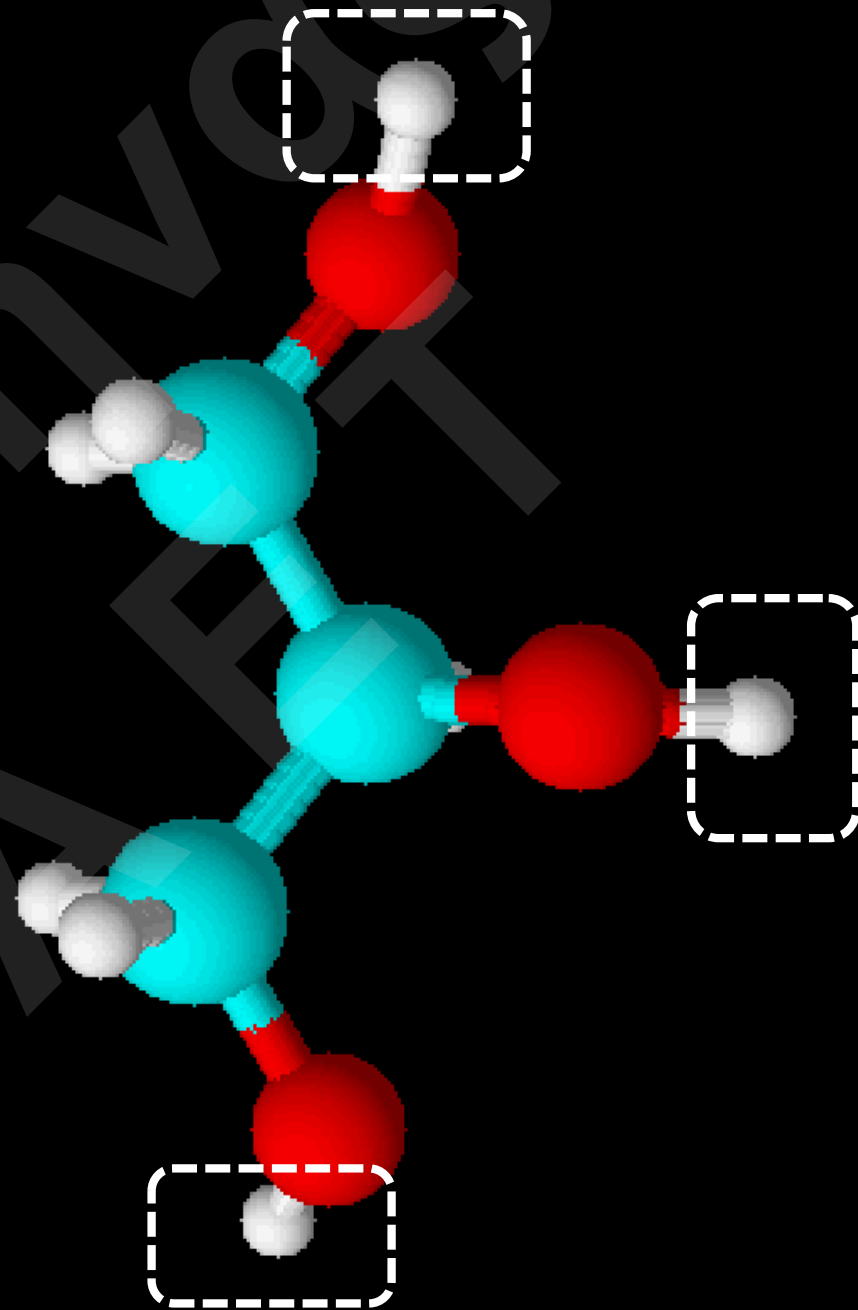
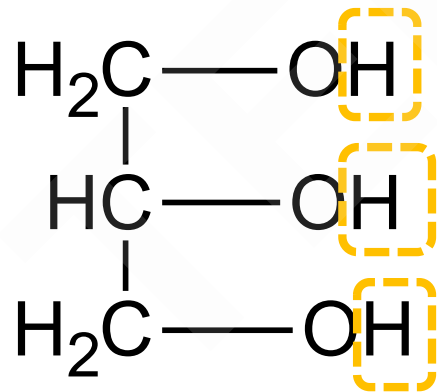
Γλυκερίνη (ή γλυκερόλη)
(προπανοτριόλη-1,2,3)



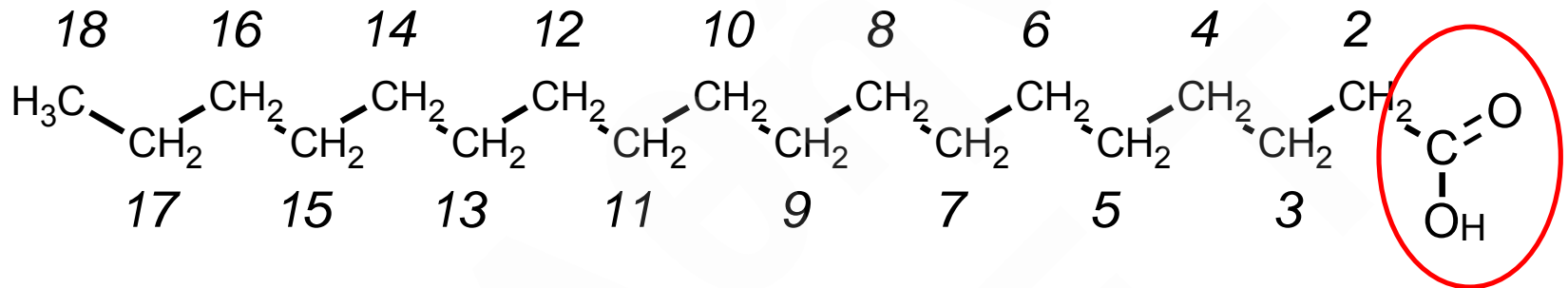
- Τα λίπη (φυτικής και ζωικής προέλευσης) είναι **τριεστέρες της γλυκερίνης**

Η γλυκερίνη

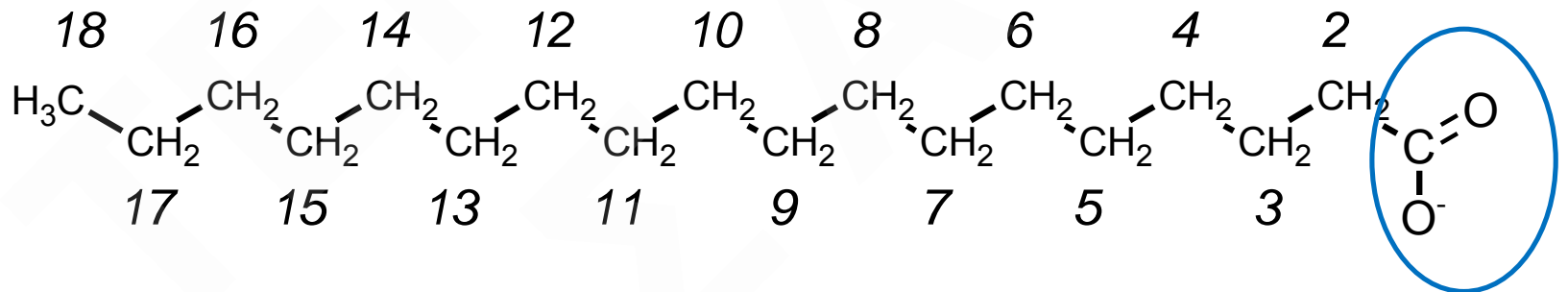
- Η γλυκερίνη είναι μια τριδύναμη αλκοόλη
- Δηλαδή έχει 3 ομάδες $-OH$
- Είναι εξαιρετικά πολική ένωση με μεγάλο ιξώδες



Λιπαρά οξέα 1/2

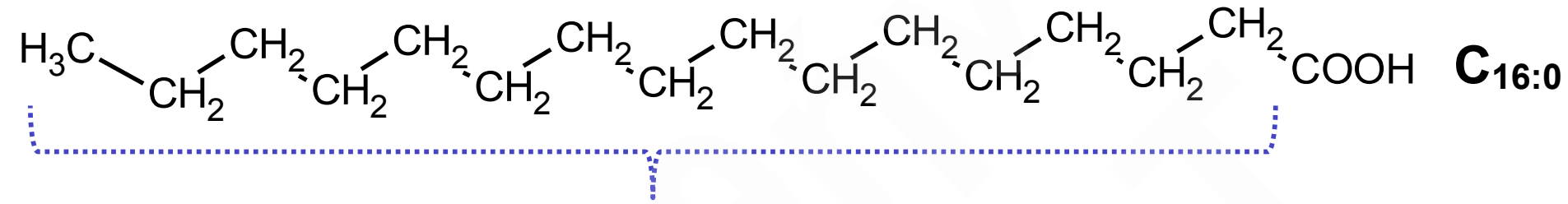


Αδιάστατη μορφή



Ανιονική μορφή
(σχετικά ευδιάλυτη σε πολικούς διαλύτες)

Λιπαρά οξέα 2/2



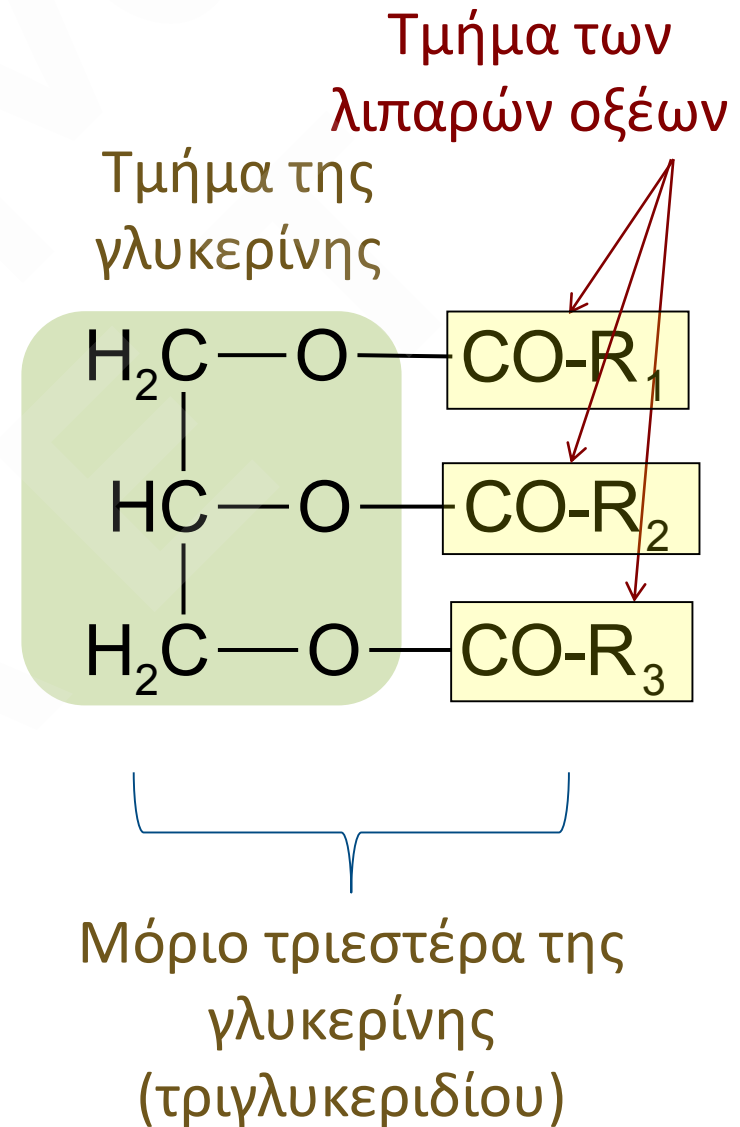
Τα συνηθισμένα λιπαρά οξέα μπορεί να είναι

- **κορεσμένα** (π.χ. παλμιτικό C_{16:0}, στεατικό C_{18:0})
- **ακόρεστα** με ένα διπλό δεσμό C=C (π.χ. ελαιικό C_{18:1})
- **ακόρεστα** με δύο διπλούς δεσμούς (π.χ. λινελαϊκό, C_{18:2})
- **ακόρεστα** με τρεις διπλούς δεσμούς (π.χ. λινολενικό C_{18:3}) διπλούς δεσμούς.

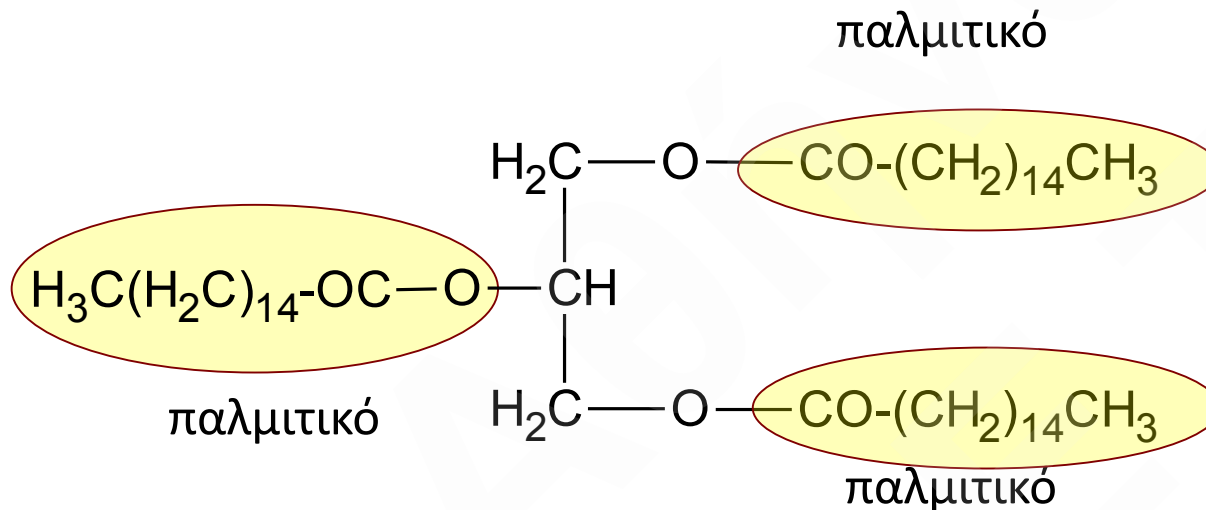
Τα **φυτικά λίπη** σε αντίθεση με τα ζωικά, περιέχουν σημαντικό ποσοστό **ακόρεστων οξέων**.

Λίπη – έλαια: τριεστέρες της γλυκερίνης

- Οι λιπαρές ύλες από χημική άποψη είναι τριεστέρες της γλυκερίνης (ή όπως αλλιώς λέγονται, τριγλυκερίδια),
- Οι τριεστέρες αυτοί σχηματίζονται από την ένωση της γλυκερίνης με τρία μόρια λιπαρού οξέος,
- Δηλαδή, εστέρες λιπαρών οξέων και στις τρεις θέσεις της γλυκερίνης.



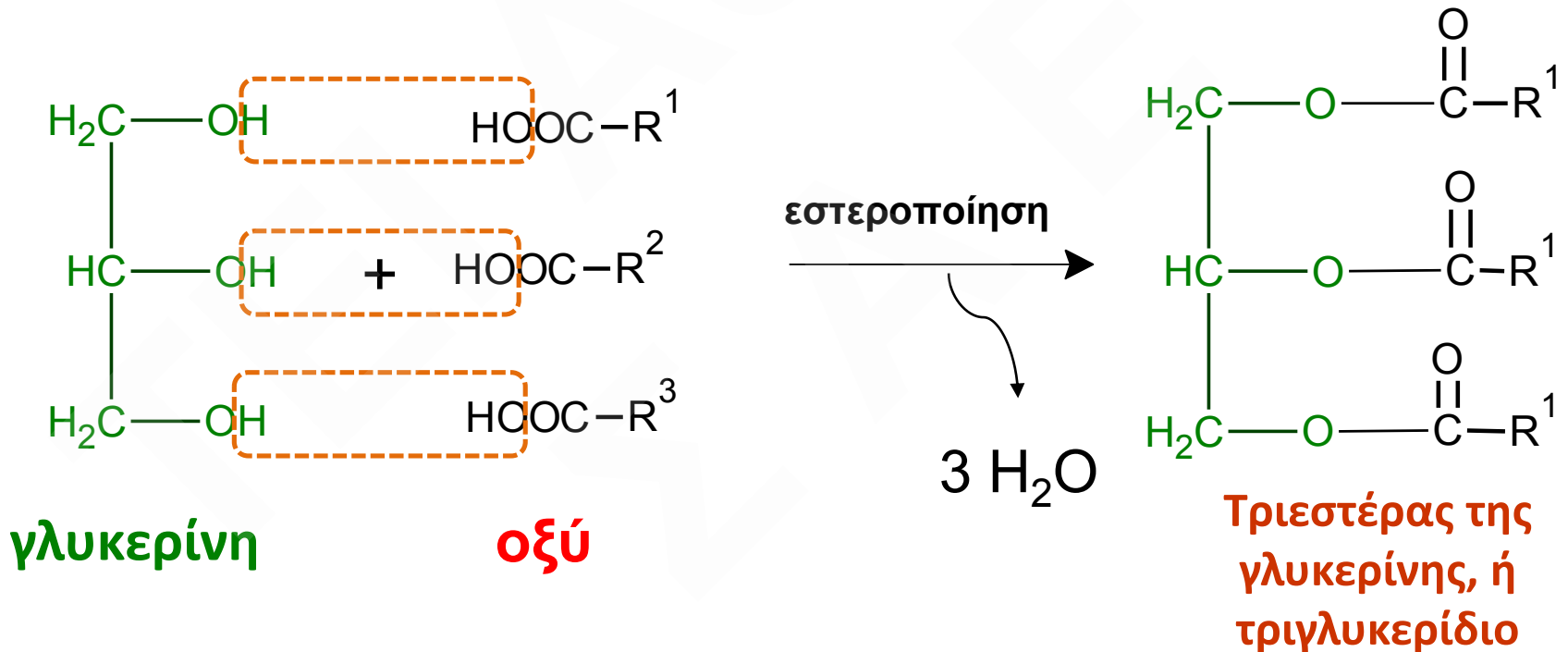
Λίπη – έλαια: ορισμοί



- Ανάλογα με το είδος των λιπαρών οξέων (**κορεσμένα**, ή **ακόρεστα**), οι λιπαρές ύλες μπορούν να είναι:
 - ✓ **Ζωικής** προέλευσης (περιέχουν μόνο κορεσμένα λιπαρά οξέα).
 - ✓ **Φυτικής** προέλευσης (περιέχουν λιπαρά οξέα με τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό σε κάποιες από τις 3 θέσεις εστεροποίησης).

Πώς σχηματίζονται οι τριεστέρες: Εστεροποίηση

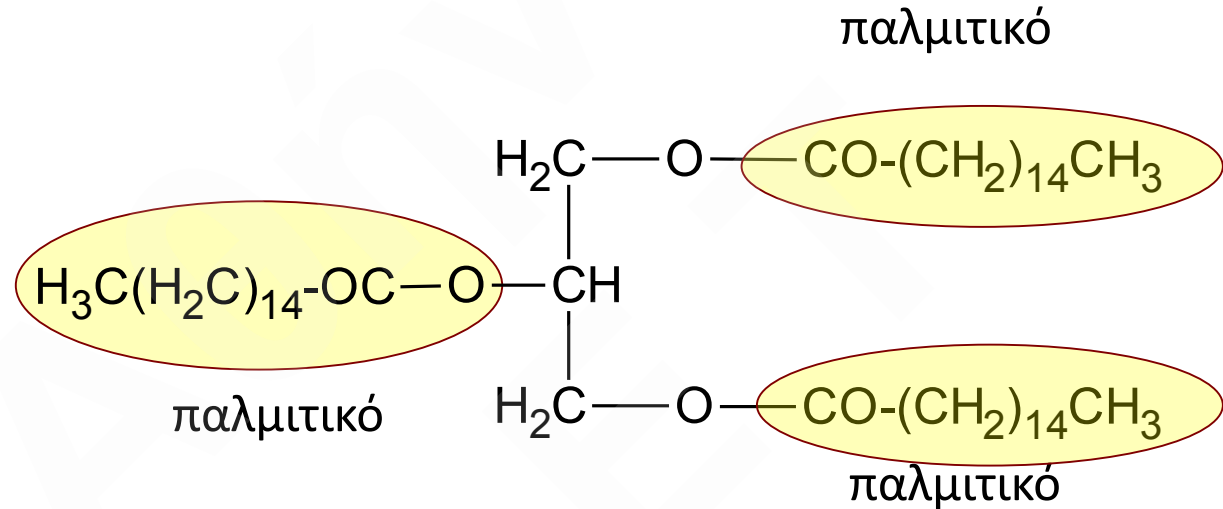
- Εστεροποίηση είναι η αντίδραση σχηματισμού ενός εστέρα από μια αλκοόλη και ένα οξυγονούχο οξύ (π.χ. οξικό, ή άλλο λαρβοξυλικό, αλλά και ανθρακικό, θειικό, κλπ.)



Τα τριακυλο-γλυκερίδια τριγλυκερίδια

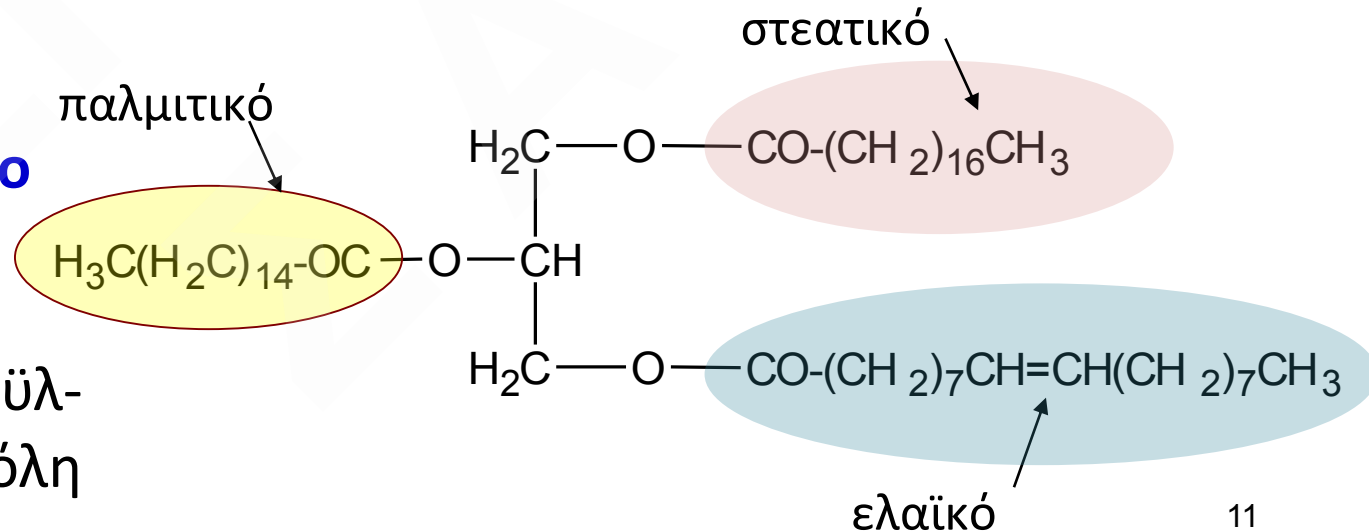
Απλό τριγλυκερίδιο

Τριπαλμιτοϋλ-
γλυκερίνη






Μικτό τριγλυκερίδιο

Παλμιτοϋλ-, στεατοϋλ-
ελαϋλ-γλυκερόλη



Πως σχηματίζονται τα λιπίδια στη φύση;

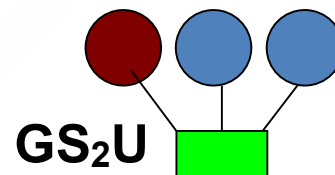
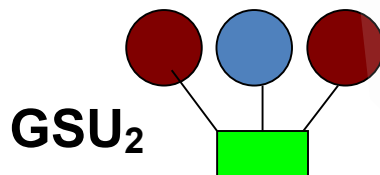
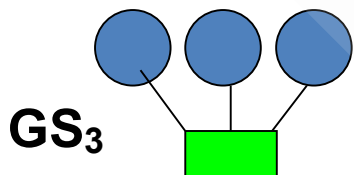
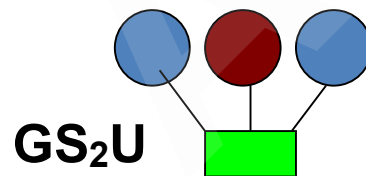
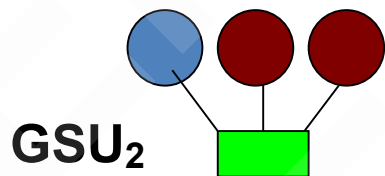
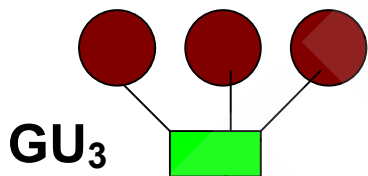
Εάν υπάρχουν διαθέσιμα:

- Γλυκερίνη (G) 
- ένα ακόρεστο λιπαρό οξύ (U) 
- ένα κορεσμένο λιπαρό οξύ (S) 

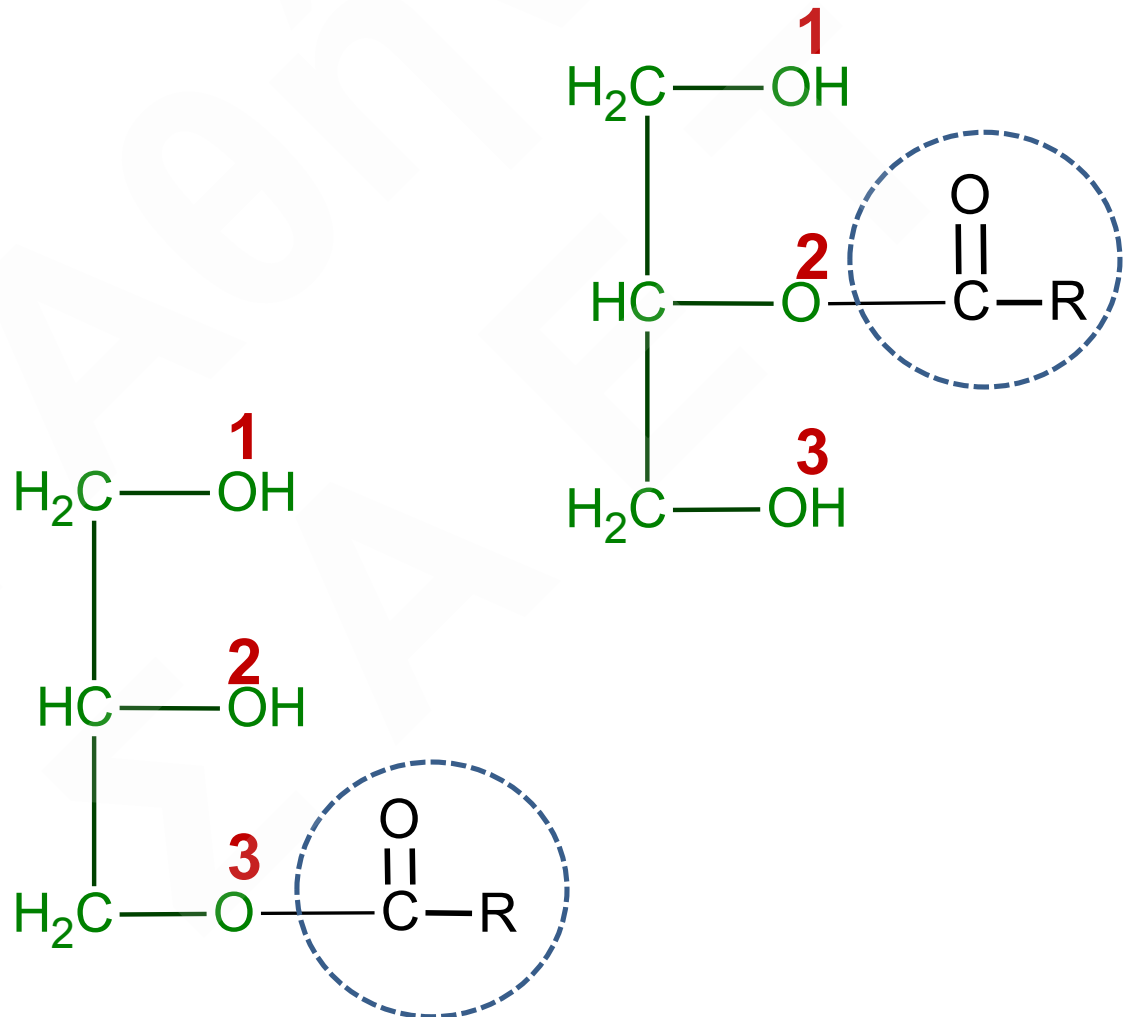
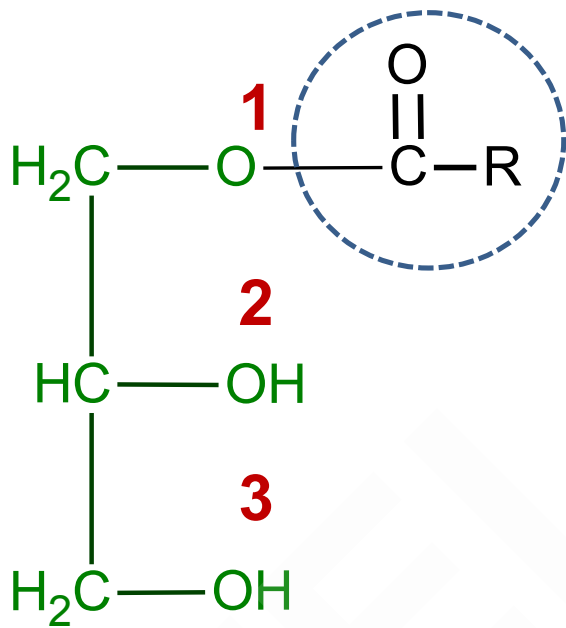
Ποιοι είναι οι δυνατοί συνδυασμοί τους;

Η εικόνα αυτή θα ίσχυε εάν η φύση ήταν απόλυτα «δίκαιη» στην επιλογή της:

Για κάθε ποσότητα λίπους από G, S, και U
Θα βρίσκαμε
50% S και
50% U

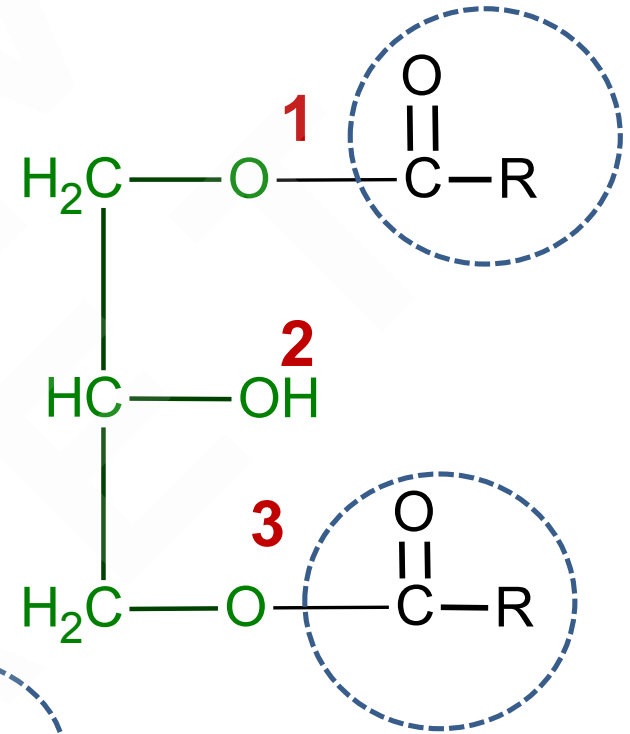
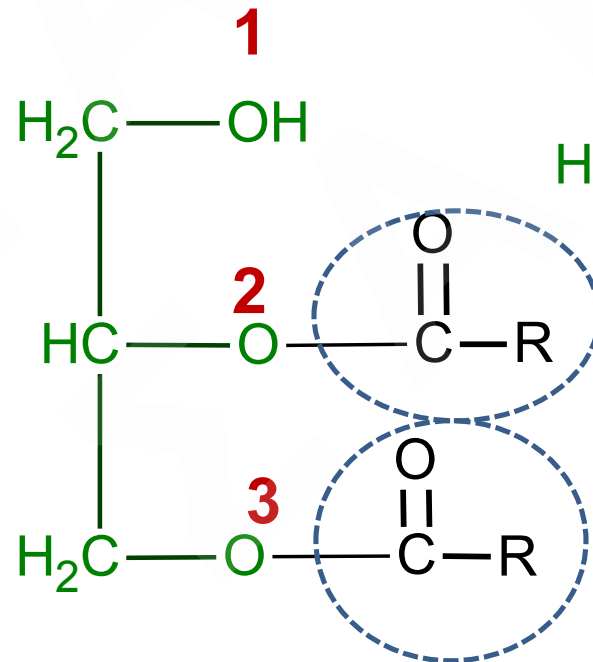
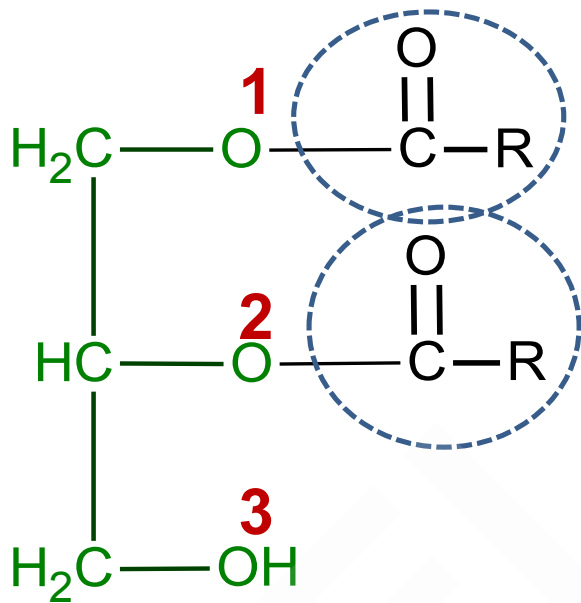


Μονο-εστέρες



- Ένα είδος οξέος:
 RCOOH

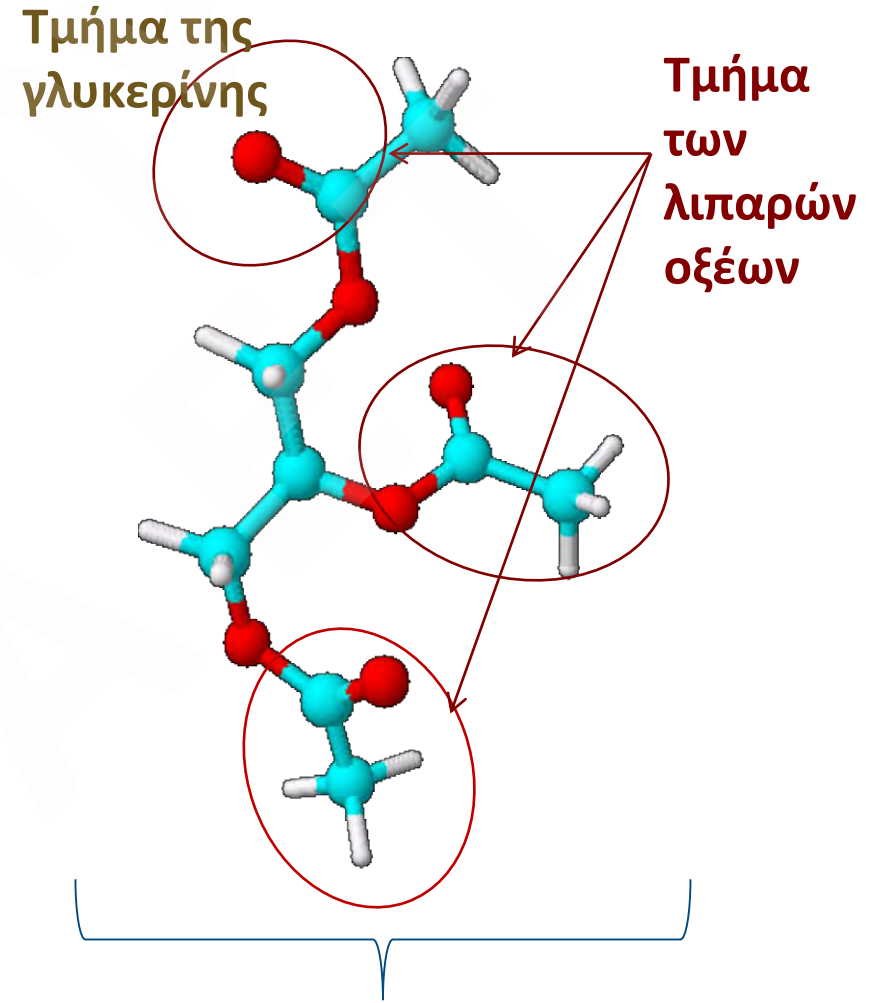
Δι-εστέρες



- Ένα είδος οξέος:
RCOOH

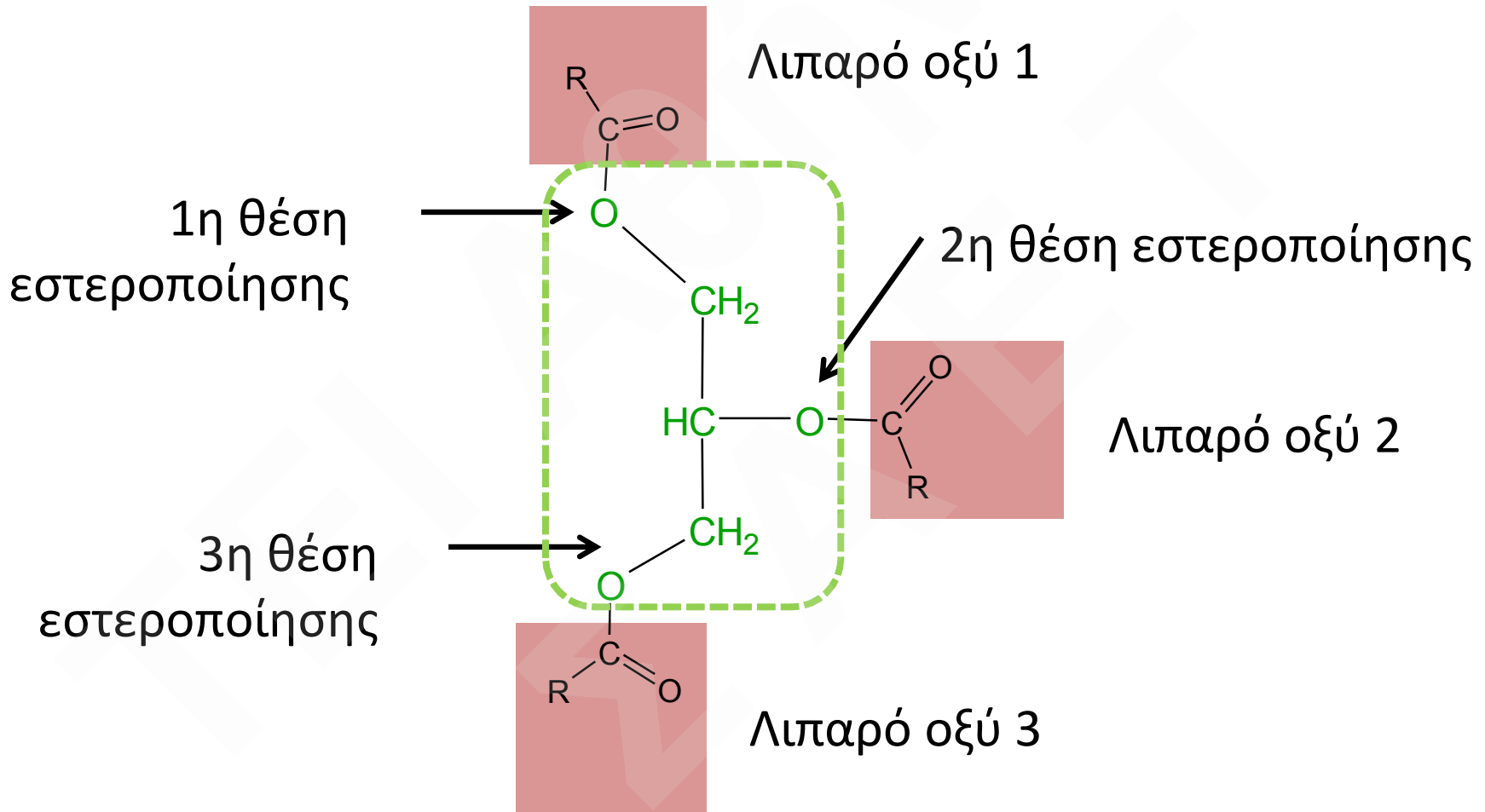
Διάταξη ενός τριεστέρα στο χώρο

- Στη θέση του οξέος μπορεί θεωρητικά να βρίσκεται οποιοδήποτε οργανικό οξύ (π.χ. το οξικό οξύ που περιέχει ένα μόνο άνθρακα πλέον της καρβοξυλομάδας).
- Στην περίπτωση όμως, των λαδιών, τα οξέα πρέπει να είναι λιπαρά οξέα (δηλαδή να έχουν ένα σημαντικό αριθμό ανθράκων).

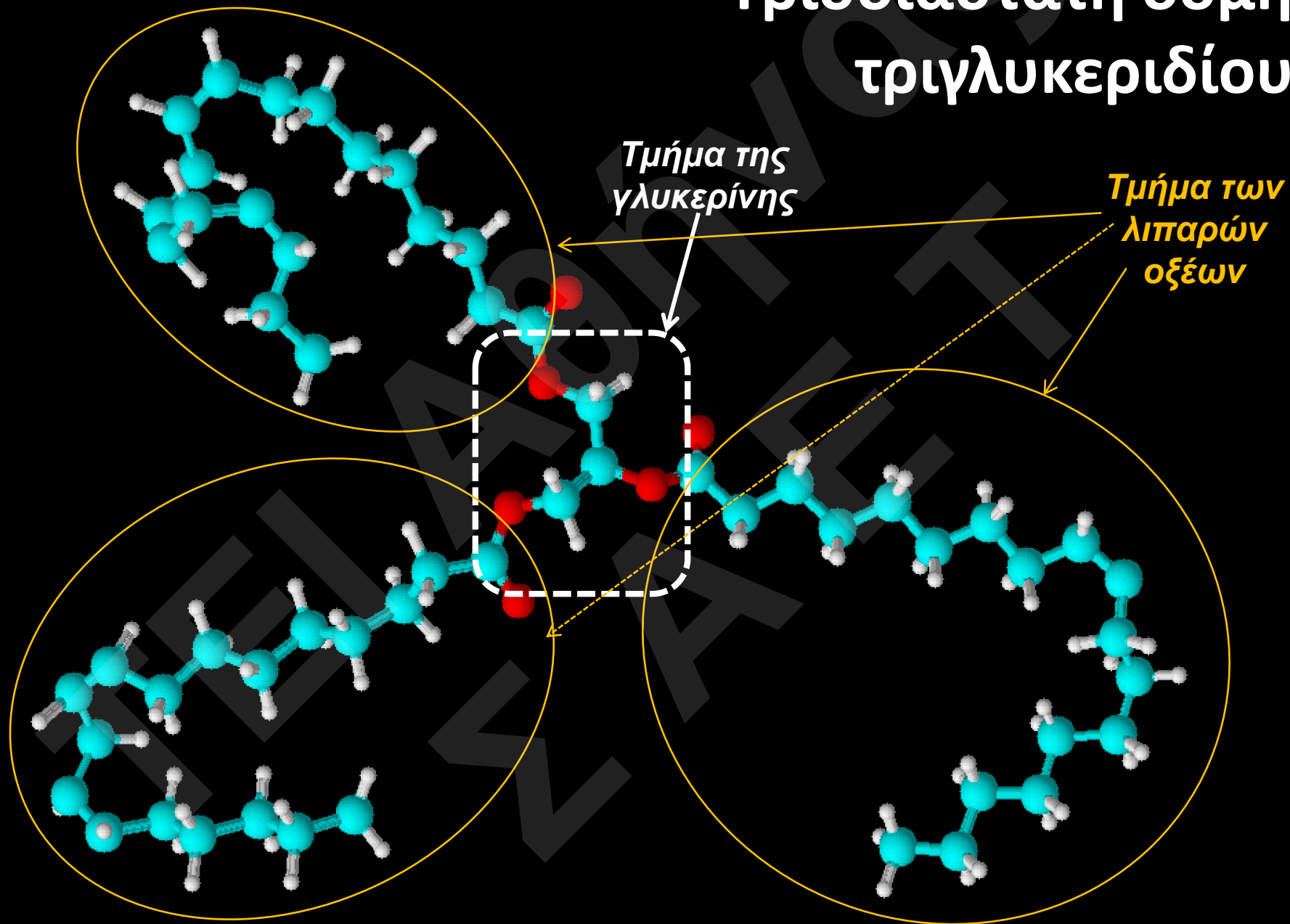


Τρισδιάστατη δομή τριεστέρα της γλυκερίνης με οξικό οξύ

Γενική δομή ενός τριεστέρα της γλυκερίνης (τριγλυκεριδίου)



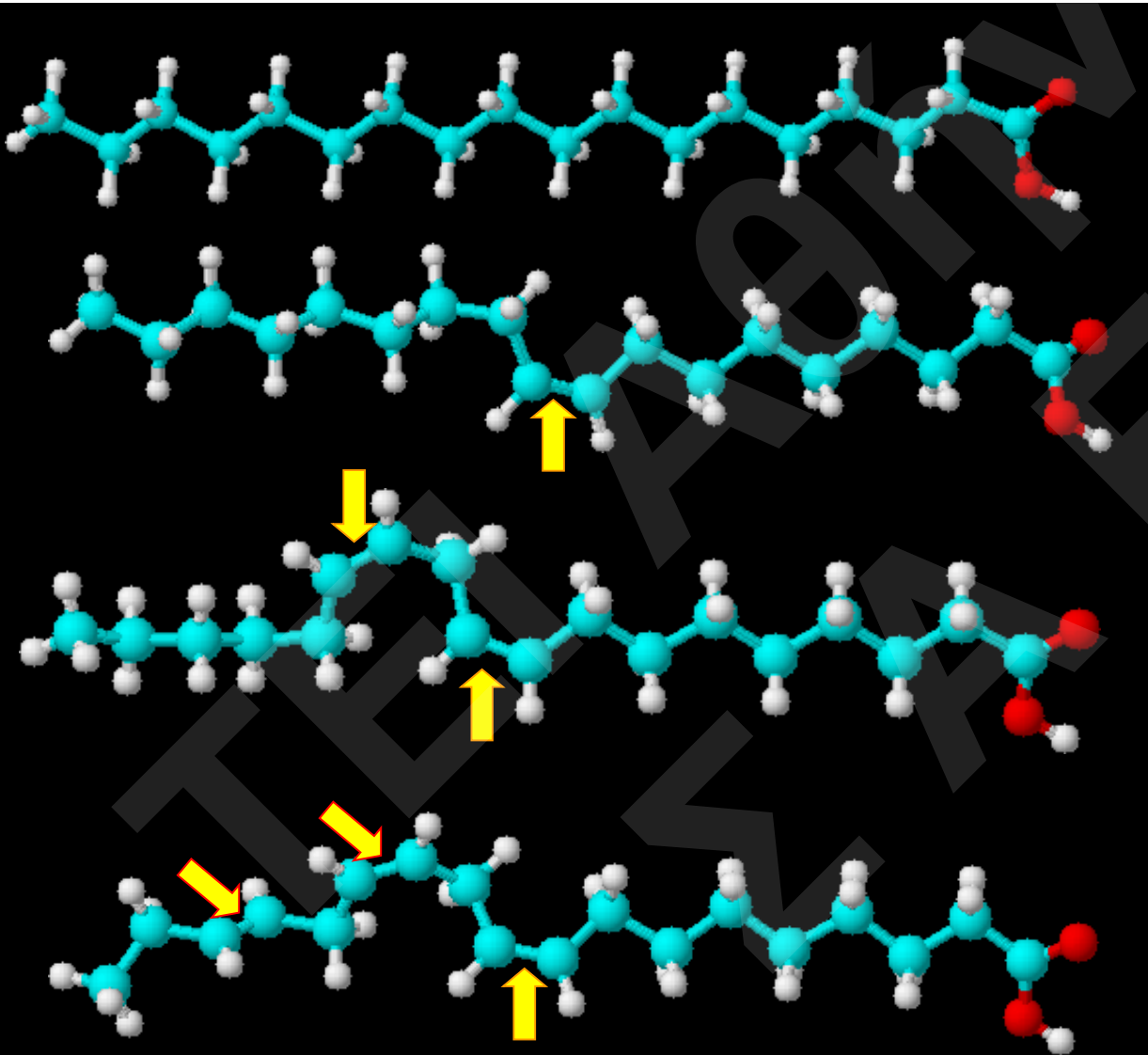
Τρισδιάστατη δομή τριγλυκεριδίου



Λιπαρά οξέα στις φυτικές λιπαρές ύλες (έλαια) 1/3

- Στις φυτικής προέλευσης λιπαρές ύλες (κοινώς λάδια, ή έλαια) είναι δυνατόν να περιέχονται λιπαρά οξέα με :
 - ✓ 1 διπλό δεσμό (π.χ. το **ελαϊκό οξύ**, C18:1).
 - ✓ 2 διπλούς δεσμούς (π.χ. το **λινελαϊκό οξύ**, C18:2).
 - ✓ 3 διπλούς δεσμούς (π.χ. το **λινολενικό οξύ**, C18:3).

Τα συνήθη λιπαρά οξέα



Στεατικό οξύ, C18:0

Ελαϊκό οξύ, C18:1

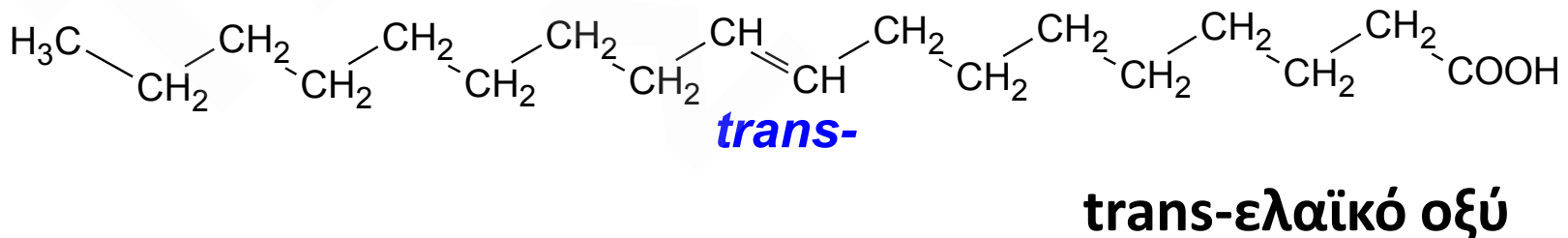
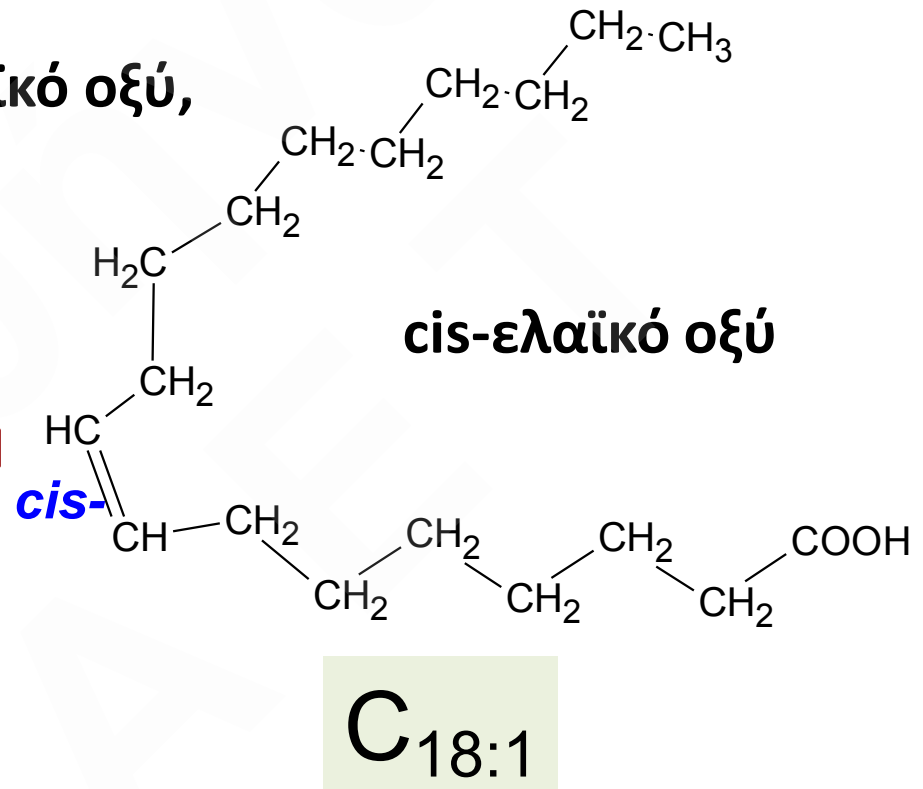
Λινελαϊκό οξύ, C18:2

Λινολενικό οξύ, C18:3

Λιπαρά οξέα στις φυτικές λιπαρές ύλες (έλαια) 2/3

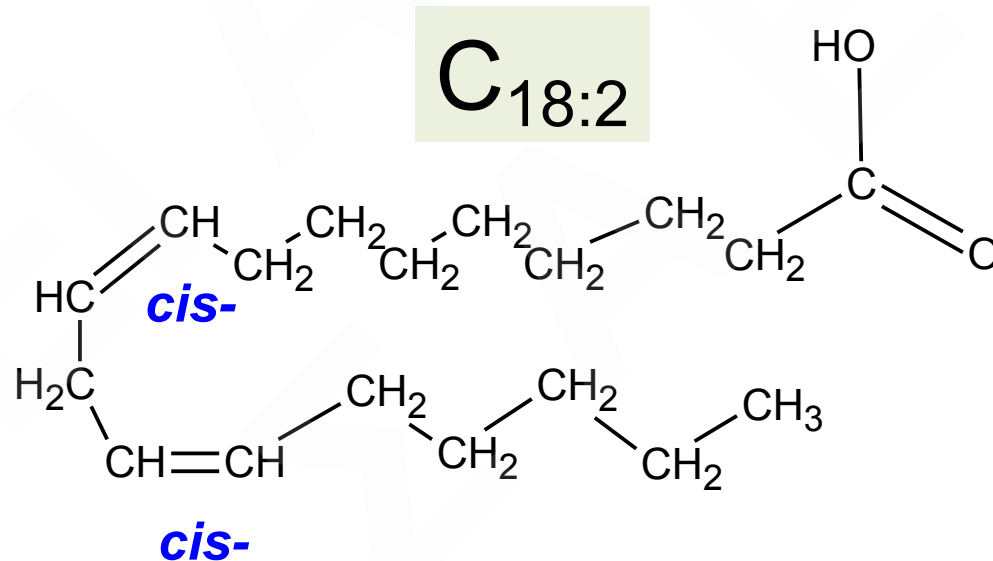
- 1 διπλός δεσμός (π.χ. το **ελαϊκό οξύ**, C18:1)
- Απαντάται σε δυο μορφές:
 - *cis*-ελαϊκό οξύ.
 - *trans*-ελαϊκό οξύ.

Το *cis*- μετατρέπεται
θερμικά στο *trans*-
ισομερές



Λιπαρά οξέα στις φυτικές λιπαρές ύλες (έλαια) 3/3

- 2 διπλοί δεσμοί (π.χ. το **λινελαϊκό οξύ**, C18:2).
- Οι διπλοί δεσμοί είναι στις θέσεις 9 και 12.
- Και οι δυο διπλοί δεσμοί είναι *cis*-.



cis, cis- Λινελαϊκό οξύ

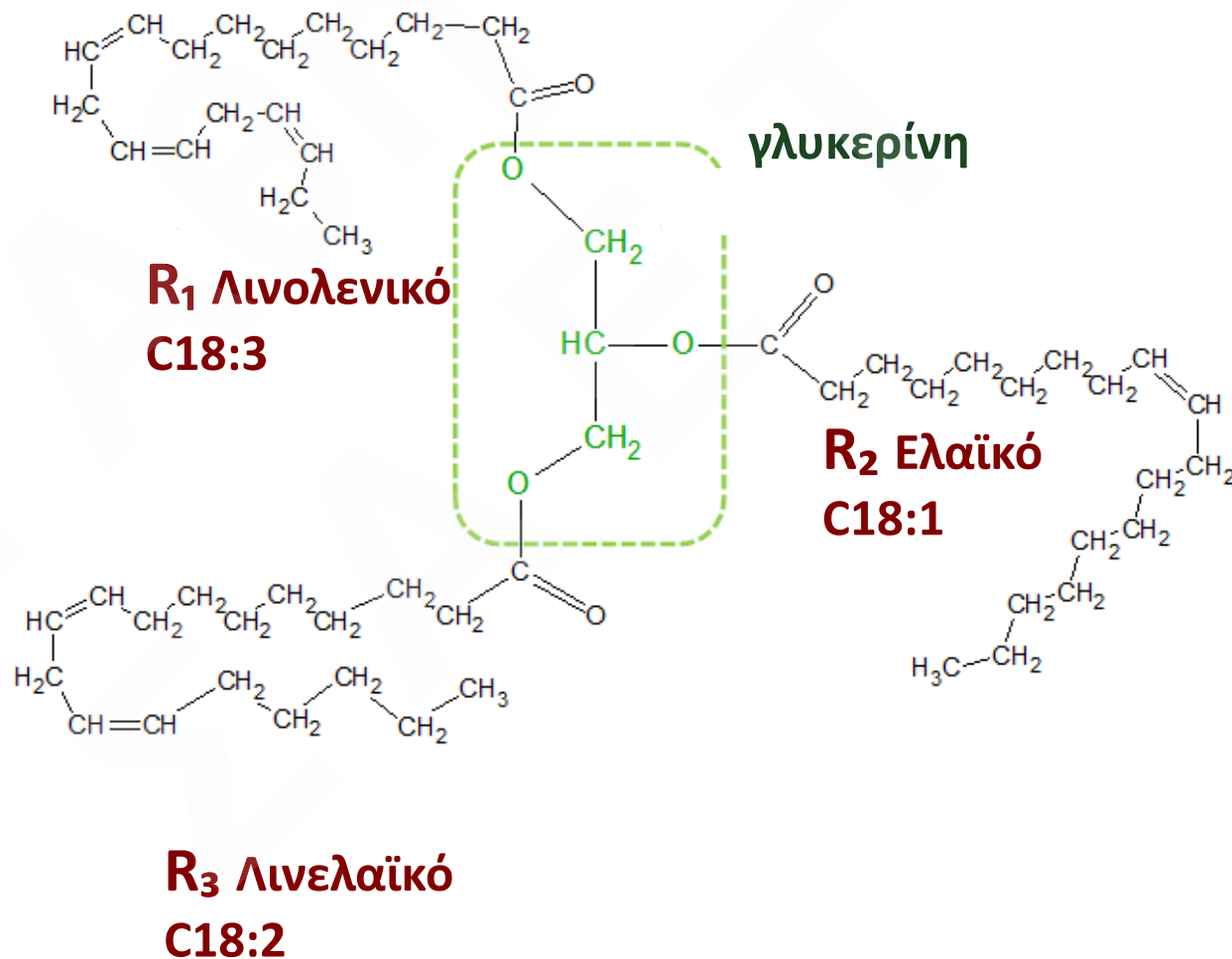
Είδη φυτικών λιπαρών υλών

Η % σύσταση σε λιπαρά οξέα είναι χαρακτηριστική για κάθε τύπο λαδιού, αλλά δεν είναι αυστηρά καθορισμένη, αφού κυμαίνεται στατιστικά μεταξύ ορισμένων ορίων.

Λιπαρή ύλη	Παλμιτικό $C_{16:0}$	Στεατικό $C_{18:0}$	Ελαϊκό $C_{18:1}$	Λινελαϊκό $C_{18:2}$	Λινολενικό $C_{18:3}$
Ελαιόλαδο	8-18 %	2-5 %	56-82%	4-19%	0.3-1.0
Λινέλαιο	6-7%	3-6%	14-24%	14-19%	48-60%
Παπαρουνέλαιο	10%	2%	11%	72%	5%
Καρυδέλαιο	3-7%	0.5-3.0%	9-30%	57-76%	2-16%
Ηλιέλαιο	5-6%	4-6%	17-51%	38-74%	ίχνη

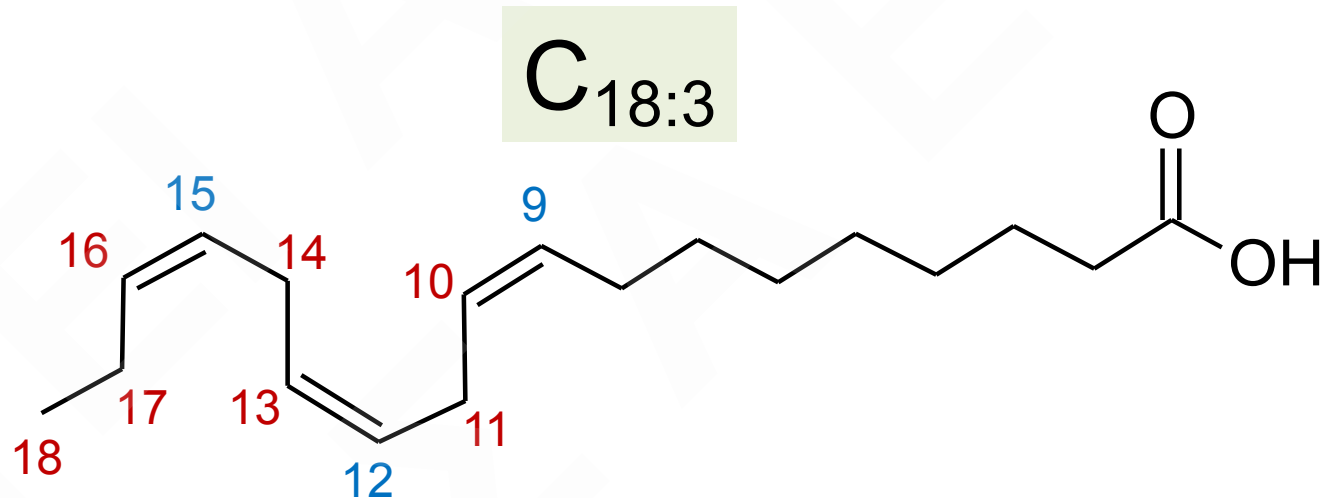
Πολυακόρεστα έλαια

Στα λάδια ζωγραφικής χρησιμοποιούνται φυτικά έλαια τα οποία μάλιστα, περιέχουν σε μεγάλο ποσοστό πολυακόρεστα λιπαρά οξέα.



Πολυακόρεστα ω -3 λιπαρά οξέα

- 3 διπλοί δεσμοί (π.χ. το **λινολενικό οξύ**, C18:3).
- Οι διπλοί δεσμοί είναι στις θέσεις **9, 12 και 15**.
- Και οι τρεις διπλοί δεσμοί είναι *cis*-.



cis, cis, cis - λινολενικό οξύ

Λινέλαιο (linseed oil) 1/2

- Ακόρεστο λάδι που προέρχεται από τον καρπό το λιναριού (σε όλη την Ανατολική Μεσόγειο).
- Το σημαντικό ξηραινόμενο έλαιο με εφαρμογές στη ζωγραφική.



“Brown Flax Seeds”, by Sanjay ach available under [CC BY-SA 3.0](#)

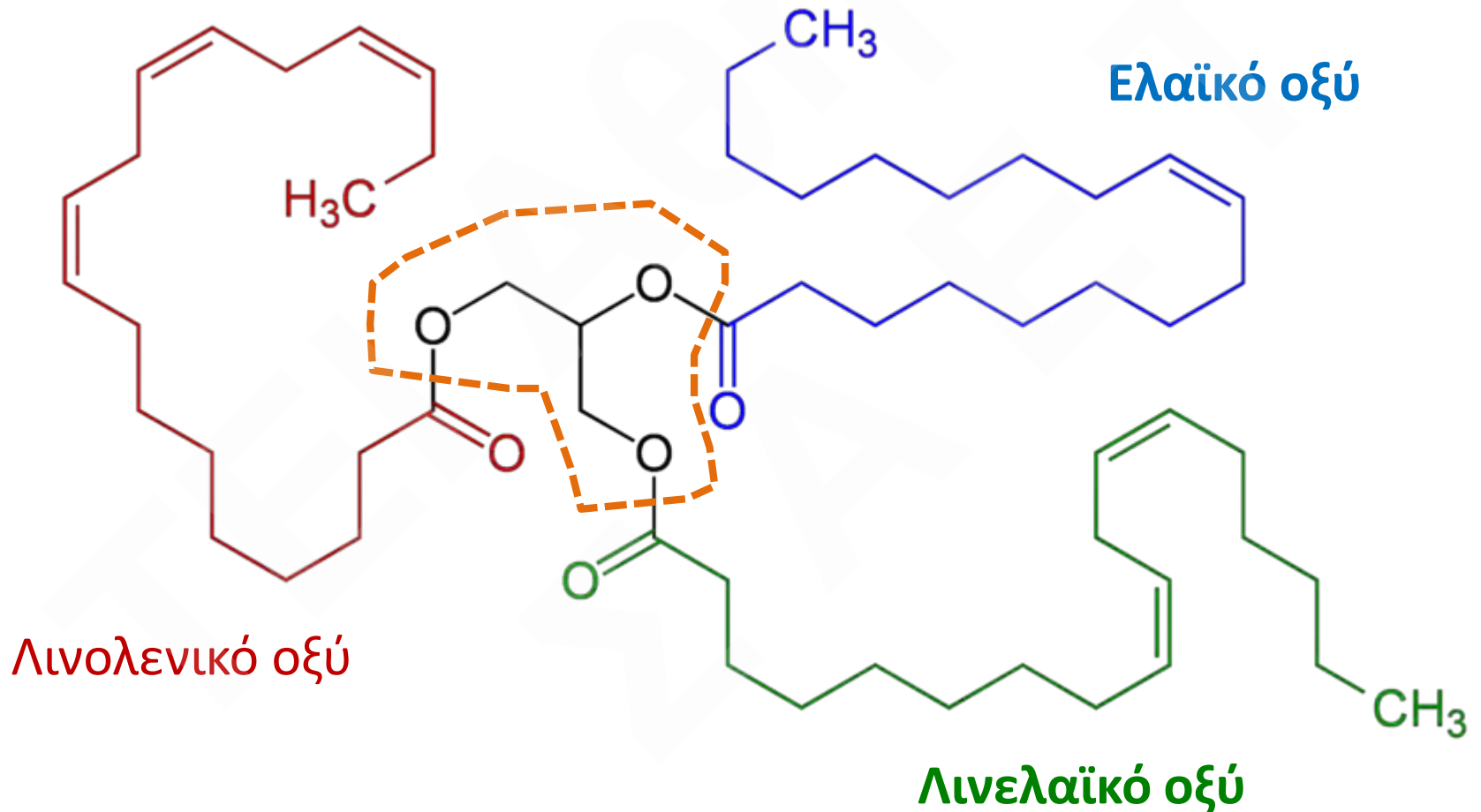
Ελαϊκό οξύ 17%
Λινελαϊκό οξύ 22%
Λινολενικό οξύ 55%



“Linum usitatissimum capsules, vlas zaadbollen”, by Rasbak available under [CC BY-SA 3.0](#)

Λινέλαιο (linseed oil) 2/2

Τυπικός τριεστέρας της γλυκερίνης στο λινέλαιο.



Καρυδέλαιο (walnut oil)

Ελαϊκό οξύ 22%
Λινελαϊκό οξύ 53%
Λινολενικό οξύ 10%



"Juglans regia Echte Walnussfrucht 3", by
Böhringer available under CC BY-SA 2.5

Παπαρουνέλαιο (poppyseed oil)

Ελαϊκό οξύ 22%
Λινελαϊκό οξύ 74%
Λινολενικό οξύ 0%



“Poppy seeds”, by [OsamaK](#)
available under Public Domain



“Poppy-1”, by [Centpacrr](#) available
under [CC BY-SA 3.0](#)

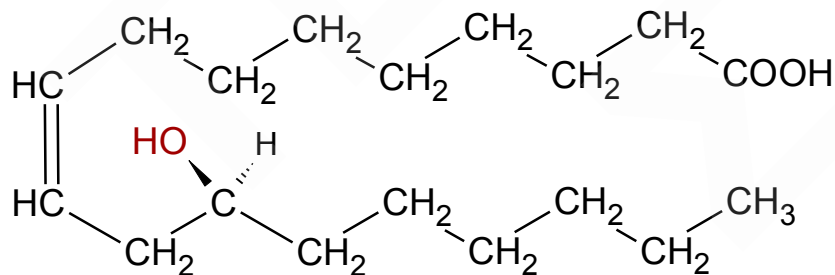
Κικινέλαιο

(ρετσινόλαδο, castor oil)

- Ακόρεστο λάδι που προέρχεται από το φυτό *Ricinus communis* (σε όλη την Ανατολική Μεσόγειο).
- Βρίσκει πολλές χρήσεις στη βιομηχανία με κυριότερη στα χρώματα και τα βερνίκια.



"Castor beans1", by HediBougghanmi2014
available under [CC BY-SA 3.0](#)



Ρικινελαϊκό οξύ 89%

Λινελαϊκό 4%

Ελαϊκό 3%

Παλμιτικό

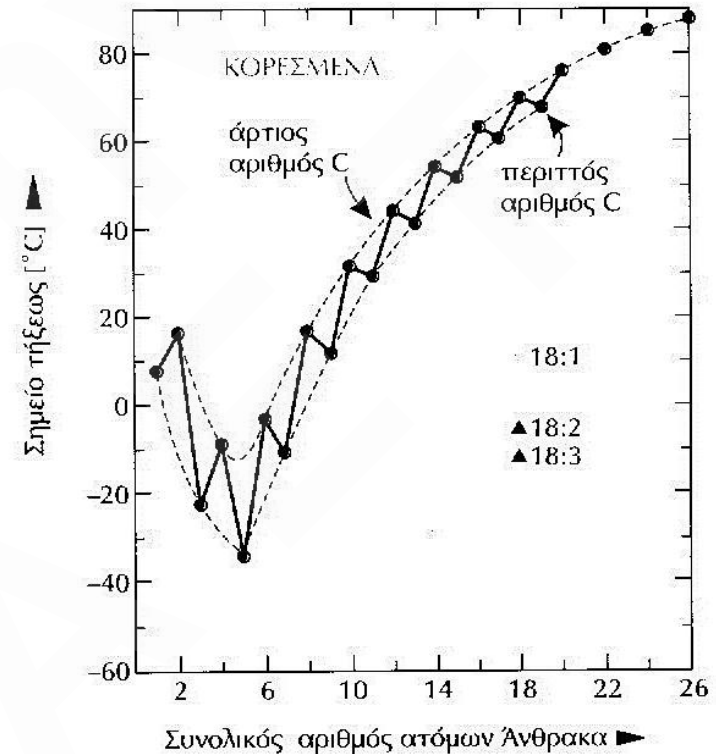
Στεατικό

Φυσικές ιδιότητες των λιπαρών υλικών

1. Σημείο τήξης.
2. Πυκνότητα & ειδικό βάρος.
3. Διαλυτότητα.
4. Δείκτης διάθλασης.
5. Ιξώδες.

1. Σημείο τήξης ($\sigma. \tau.$)

- Το $\sigma. \tau.$ είναι χαρακτηριστικό για όλες τις οργανικές ενώσεις.
- Όσο αυξάνει ο αριθμός ανθράκων, αυξάνει και το $\sigma. \tau.$
- Τα **ακόρεστα** λιπαρά οξέα έχουν χαμηλότερο $\sigma. \tau.$ από τα **κορεσμένα**.
- Τα **ακόρεστα** λίπη (τριεστέρας) έχουν χαμηλότερο $\sigma. \tau.$ από τα **κορεσμένα**.



Σημείο τήξεως των λιπαρών οξέων, συναρτήσει του συνολικού αριθμού ατόμων άνθρακα του μορίου τους(8).

Σημείο τήξης ορισμένων λιπαρών οξέων

1/2

Χημική ονομασία		Εμπειρική ονομασία	Σημείο τήξεως [C°]
Κορεσμένα οξέα			
n-Δωδεκανοϊκό	C _{12:0}	Δαφνικό	44,2
n-Δεκατετρανοϊκό	C _{14:0}	Μυριστικό	54,4
n-Δεκαεξανοϊκό	C _{16:0}	Παλμιτικό	62,9
n-Δεκαοκτανοϊκό	C _{18:0}	Στεατικό	69,6
n-Εικοσανοϊκό	C _{20:0}	Αραχιδικό	75,4
n-Εικοσιδυανοϊκό	C _{22:0}	Βεχενικό	80,0
n-Εικοσιτετρανοϊκό	C _{24:0}	Λιγνοκηρικό	84,2
n-Εικοσιεξανοϊκό	C _{26:0}	Κηρωτικό	87,7

Σημείο τήξης ορισμένων λιπαρών οξέων

2/2

Χημική ονομασία		Εμπειρική ονομασία	Σημείο τήξεως [C°]
Ακόρεστα οξέα			
9-Δεκαεξενοϊκό	C _{16:2}	Παλμιτελαϊκό	0,5
9-Δεκαοκτενοϊκό	C _{18:1}	Ελαϊκό	16,3
9,12-Δεκαοκταδιενοϊκό	C _{18:2}	Λινελαϊκό	-6,5
9,12,15-Δεκαοκτατριενοϊκό	C _{18:3}	Λινολενικό	-12,8
cis,trans,trans 9-Δεκαοκτατριενοϊκό	C _{18:3}	Ελαιοστεατικό	49,0
12-υδροξύ, 9-Δεκαοκτενοϊκό		Κικινελαϊκό	5,5
5,8,11,14-Εικοσιτετρανοϊκό	C _{20:4}	Αραχιδονικό	-50,0
13, Εικοσιδυενοϊκό	C _{22:1}	Ερουκικό	33,4

2. Πυκνότητα (d) & ειδικό βάρος

- Η πυκνότητα είναι τόσο **μεγαλύτερη**, όσο **χαμηλότερο** είναι το M.B. (και ο αριθμός C).
- Η πυκνότητα είναι τόσο **μεγαλύτερη**, όσο **εντονότερος** είναι ο ακόρεστος χαρακτήρας του τριγλυκεριδίου.

3. Διαλυτότητα (1 από 2)

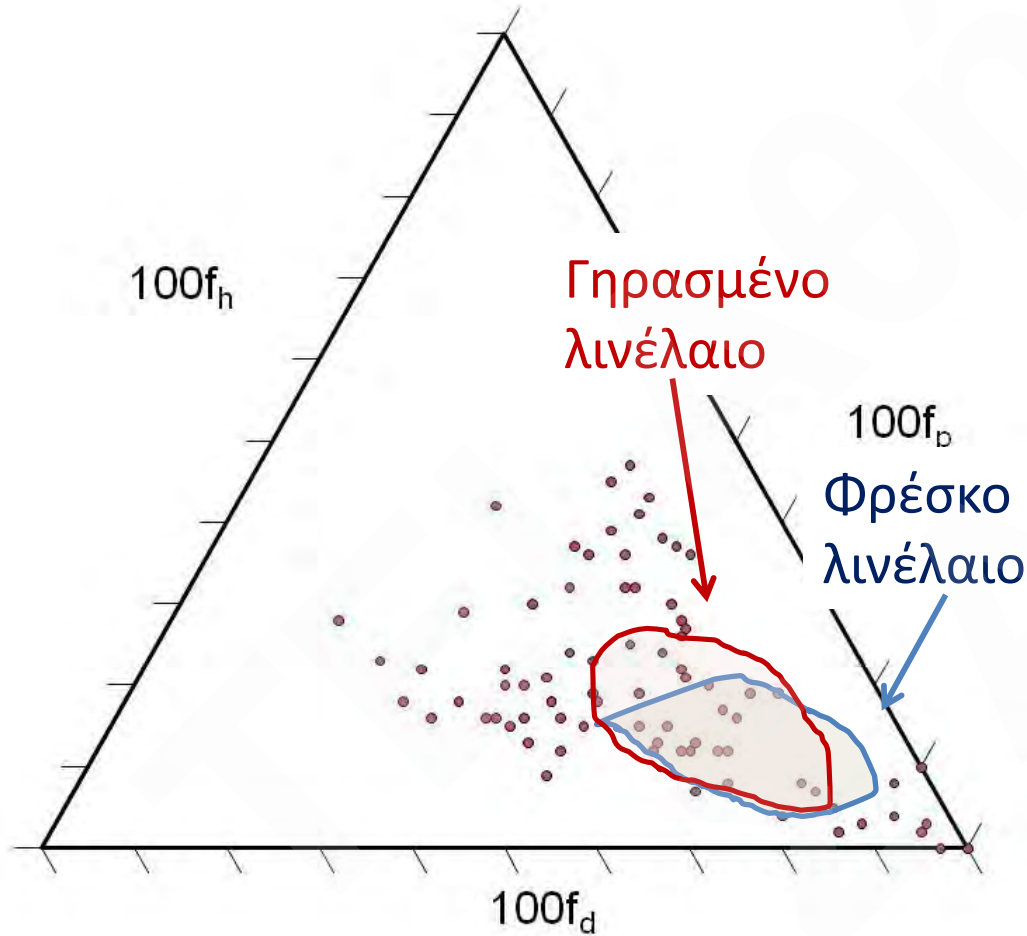
Σε φρέσκια μορφή, τα λίπη είναι διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες μικρής σχετικά πολικότητας:

- υδρογονάνθρακες,
- αιθέρες,
- χλωριωμένους υδρογονάνθρακες,
- Κετόνες.

Μετά την παραμονή τους στον καμβά (όπου «ξηραίνονται» και ταυτόχρονα **οξειδώνονται**) τα λίπη είναι διαλυτά σε πιο πολικούς διαλύτες (π.χ. κετόνες, αλκοόλες).

Όταν η φθορά τους συνδέεται και με **υδρολυτική διάσπαση** (σχηματισμός ελεύθερων λιπαρών οξέων) η διαλυτότητα σε πολικούς διαλύτες αυξάνει.

3. Διαλυτότητα (1 από 2)



- Το **φρέσκο λινέλαιο** διαλυτοποιείται σε χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, αιθέρες, κλπ.
- Το **γηρασμένο λινέλαιο**, επειδή περιέχει επί πλέον ομάδες, $C=O -OH$ αποκτά μεγαλύτερη πολικότητα και διαλύεται σε κετόνες, εστερικούς διαλύτες

Βιβλιογραφία

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

Τέλος Ενότητας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

