

Ivan Božičko, Vesna Tišler, Vladimir Sertić

Prirodne smole

Natural resins

Stručni rad - Professional paper

Prispjelo - received: 03. 05. 1999. • Prihvaćeno - accepted: 10. 06. 1999.

*UDK 630*813.2*

SAŽETAK • *Prirodne smole i produkti smola poznati su još iz vremena egipatske civilizacije, a spoznaje o smolama i njihovoj uporabi širile su se tako brzo kako su putovali trgovci i obrtnici.*

Prirodne smole su tvari koje ubrajamo u sekundarne metabolite živih sustava i smjesa su smolnih kiselina.

Rezino smole sadrže smolne alkohole - rezinole, fenole i smjese nezasićenih tvari.

U članku su opisane najvažnije prirodne smole: kolofonij, sandarak, mastiks, damar, šelak, kopal i jantara, njihovi izvori, fizikalno-kemijska svojstva i uporaba.

Ključne riječi : *smola, premazi, obnavljanje*

SUMMARY • *Natural resins and products of the resins have been known since the time of civilisation in Egypt and the knowledge about resins and their use has spread as quickly as shopkeepers and craftsman have travelled.*

Natural resins are secondary metabolites of living systems and mixture of the resins acids.

The resin resins contain alcohols, phenols and a mixture of unsaturated substances.

In this paper are described the most important natural resins: colophony, sandarac, mastic, damar, shellac, copal and amber, source, the physical and chemical properties and the uses.

Key words: *resin, coats, reparation*

1. UVOD

1. INTRODUCTION

Prirodne smole i proizvodi od smola, kao što su ljepila i lakovi, poznati su još iz vremena egipatske civilizacije. Feničani su za dekoracije na platnu i drvu upotrebljavali emulzije sandaraka i jantara, u srednjem se vijeku osim sandaraka upotrebljavao mastiks, te terpentinsko i laneno ulje, a poznat je bio premaz sandaraka u lanenom ulju u omjeru 1 : 3. Tu su emulziju u Italiji nazvali vernice liquida, a na engleskome govornom području common resin. Lak na os-

novi jantara nazvan je vernice liquide gentile, a na njemačkome govornom području bernstein (Kraigher-Hozo, 1991; Kregar, 1988). U doba Marka Pola "modni krik" u površinskoj obradi drva bio je lak na osnovi mastiksa otopljenoga u strasbourgskom terpentinu. Površine obrađene tim lakom bile su svijetložute.

Današnji se proizvodi prilagođuju modnim trendovima i ekološkim standardima, koji moraju stalno pratiti zahtjeve tržišta. Razvijaju se tzv. biopovršinski premazi koji se proizvode od prirodnih smola.

Autori su asistent i redovita profesorica Biotehniške fakultete Sveučilišta u Ljubljani te redoviti profesor Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Autors are a research assistant, a professor at the Biotechnical Faculty of the Ljubljana University and a professor at the Faculty of Forestry of the Zagreb University

**2. PRIRODNE SMOLE
2. NATURAL RESINS**

Prirodne smole (njem. Naturhartz, engl. natural resin, franc. resine naturelle) organski su spojevi koje ubrajamo u sekundarne metabolite živih sustava koji osim smola sadrže i različite fenole, kinone, terpenene, alkaloide, biljne pigmente i mikroorganizme. Mnogi su spojevi otrovni za organizme koji ih proizvode i zato ih otpuštaju u okoliš, npr. iglice otpuštaju hlapljive monoterpenene.

Osim toga, ti su spojevi važni za evoluciju biljaka, insekata i životinja. Otrovnosti sastojci spojeva u organizmima nekih vrsta omogućuju njezino postojanje (Peter, Schore, 1994; Sjöström, 1993).

Prema načinu dobivanja prirodne smole dijelimo na :

1. fosilne smole - polimere visokog stupnja polimerizacije i oksidacije, koje su u tlu provele više milijuna godina (jantar);
2. recentno-fosilne smole, tj. smjese smola i fosila, koje su u tlu više tisuća godina (kopal);
3. recentne smole, tj. smole koje dobivamo smolarenjem.

Sve prirodne smole, osim šelaka, biljnog su podrijetla (Tišler, 1991). Recentne smole, koje novija literatura spominje kao rezin, otopljene su u terpentinskom ulju.

Iako je izraz rezin neprecizan, njime se često označavaju lipofilne ekstraktivne tvari topljive u nepolarnim organskim otapalima, a netopljive u vodi. Iznimka su fenolne tvari (Sjöström, 1993.).

U tablici 1. dana je podjela prirodnih smola na fosilne, recentno-fosilne i recentne smole. Recentne su smole podijeljene na krute recentne smole ili rezine i tekuće recentne smole ili oleorezine (Fengel, Wegener, 1989). Starija literatura spominje oleorezine kao balzam.

Za izradu emulzija koje nakon sušenja tvore na površini lak-film zanimljive su prirodne smole kolofonij, sandarak, mastiks, damar, šelak, kopal i jantar.

**3. EMULZIJE PRIRODNIH SMOLA
3. EMULSIONS OF NATURAL RESINS**

**3.1. BALZAM
3.1. BALSAM**

Balzam (grč. prirodna smjesa drvene smole i eteričnih ulja; lat. balsamum) vrlo je viskozna, prozirna ili mutna tekućina. To je zapravo emulzija smole u terpentinskom ulju (Kraigher-Hozo, 1991). Na zraku se promijeni u svijetložutu ili zelenu krhku i krutu tvar. Topljivi su u alkoholu, eteru, kloroformu i octenoj kiselini. Premazi su elastični, glatki i postoje u boje.

Balzami su emulzije koje su se upotrebljavale za zaštitne premaze u slikarstvu. Pripremale su se od tri masena dijela venecijanskoga ili strasbourgškoga balzama i jednog masenog dijela terpentinskog ulja.

Najvažnije su vrste balzama:

- oleorezin (venecijanski, strasbourgški, grčki, francuski, kanadski)
- kopaiva (španjolski, portugalski)
- parabalzam (brazilski)
- elemi balzam iz Amerike, Afrike i Azije.

**3.1.1. Terpentinsko ulje
3.1.1. Turpentine oil**

Terpentinsko ulje, tj. terpenin (njem. Terpentiol, engl. turpentine oil, lat. terpenin-thina resina) dobiva se destilacijom balzama bora, smreke i ariša. Terpenin sadrži monoterpenene: α -pinen, β -pinen, limonen i dr. Sastav terpenina važan je za drvenu vrstu i ovisi o uvjetima staništa (Biffel, 1986; Fengel, Wegener, 1989; Tišler, 1989; Unger, 1988). Većina ima jak i ugodan miris koji se razlikuje ovisno o sastavu hlapljivih sastojaka (Peter, Schore, 1994). Osim cikličkih terpena i terpenoida, sadrži alkohole, etere, aldehide, ketone, kiseline, laktoone, alifatske ugljikovodike i fenole. To su tekućine, iako su neki sastojci pri sobnoj temperaturi kruti. Specifična gustoća ulja kreće se od 0,65 do 1,05 g/cm³, ovisno o podrijetlu i sastojcima. Većina sastojaka optički je ak-

Tablica 1.
Podjela prirodnih smola • Portation of natural resins

Fosilne smole Fossil resins	Recentno-fosilne smole Recent -fossil resins	Krute recentne smole Hard recent resins	Tekuće recentne smole-balzam Fluent recent resins-Balsam
jantar Amber	kopal Copal resin	kolofonij, sandarak, mastiks, damar, šelak Colophony, sandarac, mastic, dammar, shellac	kolofonij u terpentinskom ulju, kanada, kopaiva, elme, storaks Colophony in turpentine oil, canada balsam, copaiba, elemi, storax

tivna i skreće ravninu polarizirane svjetlosti. Specifična se rotacija kreće od +55 do -122° (Fengel, Wegener, 1989; Francis, 1996).

Terpentinsko se ulje na zraku brzo oksidira i zato se dodaje premazima da ubrza otvrdnjivanje premaza i povećava jakost veze lak-filma s podlogom. Dobro se miješa s prirodnim smolama. Zbog tih svojstava terpentinsko se ulje upotrebljava kao otapalo i razrjeđivač za pripremu emulzija prirodnih smola.

3.2. KOLOFONIJ 3.2. COLOPHONY

Kolofonij (njem. Kolophonium, engl. colophony, lat. colophonia) nazvan je po grčkom otoku Colophonu i recentni je balzam Conifera. Sastoji se uglavnom od monokarboksilnih kiselina fenantrenske strukture. Dobiva se destilacijom balzama, a zapravo je ostatak pri destilaciji. Ima oko 70% suhe tvari kolofonija. Glavni sastojak kolofonija je abietinska kiselina (C₂₀H₃₀O₂) (Biffel, 1986; Kraigher-Hozo, 1991).

Premazi na osnovi kolofonija tvrdi su i krhki i lako pucaju pa se kolofonij kao premaz malo upotrebljava. Nedostatak kolofonija je nisko talište i nizak pH. Zbog kisele reakcije ima slabu postojanost prema vodi (Tišler, 1989).

Proces otvrdnjivanja je fizikalno-kemijski. Površine obrađene s kolofonijem su svjetložute.

U tablici 2. navedena su osnovna svojstva kolofonija.

Poznata je emulzija za zatvaranje izlaznih otvora insekata na drvu koja je sastavljena od jednog dijela pčelinjeg voska, dva dijela kolofonija i toliko terpentinskog ulja da se dobije pasta (Unger, 1988).

3.3. SANDARAK 3.3. SANDARAC

Sandarac (njem. Sandarach, engl. sandarac) smolasta je izlučevina sjevernoafričke biljke *Tetraclinis articulata* (Unger, 1988). Sandarak je sličnog sastava kao mastiks (arapska guma) (Kraigher-Hozo, 1991). Najpoznatija smola je sandaraca electa. Premazi na bazi sandaraka postojani su, ali tvrdi i krhki.

Najvažnija svojstva sandaraka predočena su u tablici 3.

Poznata emulzija kao dodatak za pripremu zamaza za drvo sastoji se od jednog dijela sandaraka, jednog dijela terpentinskog ulja i jednog dijela ricinusovog ulja (Kraigher-Hozo, 1991).

3.4. MASTIKS 3.4. MASTIC

Mastiks (njem. Mastixharz, engl. mastic, lat. resina mastix) izlučevina je grma *Pisacia lentiscus L.* koji raste u mediteranskim državama. Najpoznatiji je grčki mastiks (Kraigher-Hozo, 1991).

Gustoća / gcm ⁻³ Density / gcm ⁻³	Talište / °C Melting point / °C	Oblik Form	Boja Colour	Otapala i razrjeđivači Dissolvents and diluent
1,07 – 1,08	100 - 130	prah, granule Powder, granula	žuta, smeđa Yellow, brown	etanol, metanol, terpentinsko ulje Ethanol, methanol, turpentine oil

Gustoća / gcm ⁻³ Density / gcm ⁻³	Talište / °C Melting point / °C	Oblik Form	Boja Colour	Otapala i razrjeđivači Dissolvents and diluent
1,05 – 1,15	135 - 145	Granule Granula	Žuta Yellow	Etanol, aceton Ethanol, acetone

Gustoća / gcm ⁻³ Density / gcm ⁻³	Talište / °C Melting point / °C	Oblik Form	Boja Colour	Otapala i razrjeđivači Dissolvents and diluent
1,04 – 1,07	105 - 120	granule Granula	žuta, zelena Yellow, green	metanol, etanol, terpentinsko ulje Methanol, ethanol, turpentine oil

Tablica 2.

Fizikalno-kemijska svojstva kolofonija •
Physical and chemical properties of colophony

Tablica 3.

Fizikalno-kemijska svojstva sandaraka •
Physical and chemical properties of sandarac

Tablica 4.

Fizikalno-kemijska svojstva mastiksa •
Physical and chemical properties of mastic

Mastiks sadrži 50% oleorezina, 38% mastikonske kiseline, 4% masticinske kiseline i eteričnih ulja (Kraigher-Hozo, 1991).

Svojstva mastiksa dana su u tablici 4.

Premazi izrađeni na bazi mastiksa imaju dobru prionjivost i daju elastične premaze koji s vremenom požute.

Mastiks se najviše upotrebljava kao dodatak u pripremi drugih emulzija prirodnih smola. Poznata je 25%-tna emulzija mastiksa u terpentinskom ulju. Nazvana je mastiks lak i upotrebljava se kao lak za slike i kao ljepilo u kostimografiji.

3.5. DAMAR

3.5. DAMMAR

Damar (njem. Dammar) prirodna je smola koju izlučuje tropsko stablo iz porodice *Dipterocarpaceae* na Borneu, Javi i Sumatri (Kraigher-Hozo, 1991; Torelli 1991). Recentna smola sadrži 40% α -damarrezinola, 22,5% β -damarrezinola (Unger, 1988)

Fizikalno-kemijska svojstva damara uvrštena su u tablicu 5.

Smola se upotrebljava za pripremu lakova ili kao dodatak drugim lakovima (Tišler, 1989). Premazi na bazi damara su elastični, a s vremenom požute. Poznat je smolni lak i uljni lak. Smolni je lak 25%-tna emulzija damara u terpentinskom ulju (Kraigher-Hozo, 1991), a uljni je lak 5%-tna emulzija damara u lanenom ulju.

3.6. ŠELAK

3.6. SHELLAC

Šelak (njem. Schellack, engl. shellac, franc. laque en ecailles) životinjsko-biljnog

je podrijetla (Kraigher-Hozo, 1991), a proizvode ga insekti (*Laccifer lacca*) koji žive na stablima (*Ficus religiosa*) i hrane se drvnim sokom. U njihovim izlučevinama ima smolastih tvari koje se na zraku pretvore u recentnu smolu.

Smola sadrži 65-80% smolnih tvari, 4-8% šelak voska, 7-17% biljnih i životinjskih primjesa, 2-6% bjelančevina, 0,6-3% bojila i 1-4% vode.

Šelak sadrži estere srednjih i viših masnih kiselina s glicerinom ili aminoalkoholima otopljenim u terpentinskom i eteričnom ulju (Biffi, 1986).

Premazi na bazi šelaka imaju dobru prionjivost i daju tvrde i elastične filmove. Šelakove emulzije upotrebljavaju se za pripremu lakova i politura, premaza u slikarstvu i za završne radove u restauraciji, kao i u proizvodnji prestižnog namještaja (Dolak, 1961; Kregar, 1956).

Za poliranje drva upotrebljava se 10%-tna otopina šelaka u etanolu, nazvana šelak politura (Kregar, 1956).

Ako se želi postići izgled stare površine, pripremi se 20%-tna otopina šelaka kojoj se doda lužilo ili bronca.

3.7. KOPALI

3.7. COPAL RESIN

Kopali su naziv velikog broja različitih prirodnih smola. Poznati su fosilni kopali koji su tvrdi, a nastali su u ranijim geološkim razdobljima od tadašnjih botaničkih vrsta, i meki kopali koji su nastali ili nastaju od postojećih botaničkih vrsta (Unger, 1988).

Kopali su smole drvnih vrsta, većinom

Tablica 5.

Fizikalno-kemijska svojstva damara •
Physical and chemical properties of dammar

Gustoća / gcm ⁻³ Density / gcm ⁻³	Talište / °C Melting point / °C	Oblik Form	Boja Colour	Otapala i razređivači Dissolvents and diluent
1,03 – 1,05	75 - 150	granule Granula	žuta, bezbojno Yellow, colourless	terpentinsko ulje, laneno ulje, etanol, test- benzin Turpentine oil, flax oil, ethanol, test gasoline

Tablica 6.

Fizikalno-kemijska svojstva šelaka •
Physical and chemical properties of shellac

Gustoća / gcm ⁻³ Density / gcm ⁻³	Talište / °C Melting point / °C	Oblik Form	Boja Colour	Otapala i razređivači Dissolvents and diluent
1,02 – 1,12	115 - 120	listići, granule, niti Leaflets, granula, threads	žuta, narančasta, crvena, bijela Yellow, orange, red, white	etanol, metanol, butanol, etilacetat Ethanol, methanol, butanol, ethyl acetate

Gustoća / gcm ⁻³ Density / gcm ⁻³	Talište / °C Melting point / °C	Oblik Form	Boja Colour	Otapala i razrjeđivači Dissolvents and diluent
1,00 – 1,15	180 - 360	granule Granula	žuta, crvena, bezbojno Yellow, red, colourless	etanol, aceton, terpentinsko ulje Ethanol, acetone, turpentine oil

Tablica 7.

Fizikalno-kemijska svojstva kopala •
Physical and chemical properties of copal resin

Gustoća / gcm ⁻³ Density / gcm ⁻³	Talište / °C Melting point / °C	Oblik Form	Boja Colour	Otapala i razrjeđivači Dissolvents and diluent
1,05 – 1,096	340 - 385	granule Granula	bezbojno, plava, crvena Colourless, blue, red	etanol, eter, terpentinsko ulje Ethanol, ether, turpentine oil

Tablica 8.

Fizikalno-kemijska svojstva jantara •
Physical and chemical properties of amber

iz porodice *Leguminosae*, a imaju različite nazive s obzirom na podrijetlo ili luke: Zanzibar, Madagaskar, Kongo, Kauri, Borneo, Singapur.

Kopali se upotrebljavaju za pripremu lakova. Poznat je lak za kočije koji se priprema dispergiranjem jednog dijela kopala u tri dijela lanenog ulja. Prema engleskom receptu, za brzo otapanje kopala upotrebljava se tetrakloretan koji kasnije ispari. Emulzija kopala može se upotrebljavati za temeljni ili završni premaz.

Emulzije na bazi kopala daju lak-film koji je tvrd i otporan na vlagu, lužine i slabe kiseline.

3.8. JANTAR

3.8. AMBER

Jantar (njem. Bernstein) amorfni je materijal, tj. smjesa različitih fosilnih smola. Često se naziva i organskim staklom, a proizvod je četinjača iz tercijsara (Kraigher-Hozo, 1991). U smoli se mogu naći fosilni ostaci raznih mikroorganizama. Svijetli se jantar upotrebljava za izradu nakita, a neki su zbog svoje boje nazvani modra zemlja. Ostaci od izrade nakita i ukrasnih predmeta upotrebljavaju se za izradu visokokvalitetnih lakova koji imaju svojstva kopal lakova (Tišler, 1989).

Odlikuju se prije svega visokim sjajem i tvrdoćom a prikladni su za obradu podnih obloga.

4. ZAKLJUČAK

4. CONCLUSION

Prirodne su smole tvari poznate iz davnine, a služile su čovjeku kao prvi materijal za oplemenjivanje brojnih proizvoda.

Osim kasnijeg razvoja sintetičkih smola, danas se uočava težnja za povratkom prirodnim sastojcima i za poboljšanjem nji-

hove uporabljivosti.

U literaturi su opisane najčešće prirodne smole i neki postupci njihove pripreme.

Danas u površinskoj obradi prevladava sintetički materijal, iako bi ponovna uporaba prirodnih smola vratila izvornost proizvoda i time obradu približila premazima iz prošlosti.

5. LITERATURA

1. Biffi, M. 1986: Poznavanje materijala II, Šumarski fakultet, Zagreb : 61-114
2. Browning, B.L. 1967: Methods of wood chemistry, J. Wiley and sons, New York : 75-110.
3. Dolak, A. 1961: Mizarska tehnologija, DZS, Ljubljana : 211-225.
4. Fengel, D., Wegener, G. 1989 : Wood chemistry, ultrastructure, reactions, Walter de Gruyter, Berlin : 184 - 227.
5. Francis, A. 1996 : Organic chemistry, Department of chemistry University of Virginia, New York : 1072 -1075.
6. Kraigher-Hozo, M. 1991: Slikarstvo, metode slikanja, materijali, Mladinska knjiga, Ljubljana : 388 - 408.
7. Kregar, R. 1956 : Površinska obrada lesa II, Naš les, Ljubljana : 160 - 265
8. Merk, L. 1988 : Monoterpen in Nadeln der Picea abies (L.) Karst, Dissertation, TU München, Institut für Botanik und Mikrobiologie, München
9. Peter, K., Schore, N. 1994: Organic chemistry, New York : 100- 130.
10. Tišler, M. 1982 : Organska kemija, DZS, Ljubljana : 336.
11. Tišler, V. 1989 : Bio-površinski premazi, Biotehniška fakulteta, Ljubljana : 103.
12. Torelli, N. 1991 : Makroskopska in mikroskopska identifikacija lesa, Biotehniška fakulteta, Ljubljana : 69.
13. Sjöström, J. 1993 : Wood chemistry, Academic press, San Diego : 90 -109.
14. Unger, A. 1988 : Holzkonservierung, Veb Fachbuchverlag, Leipzig : 70 - 92.