

PŘÍRODNÍ POLYMERY

Polysacharidy II

CELULÓZA

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

POLYMER INSTITUTE BRNO

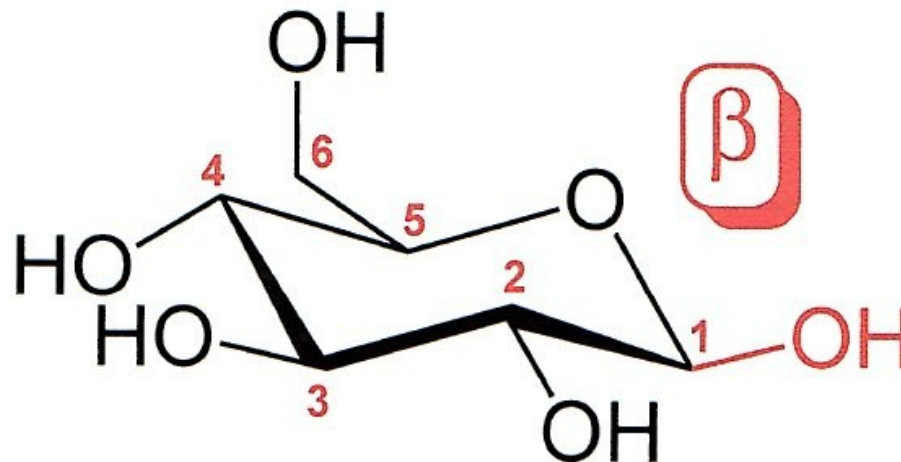
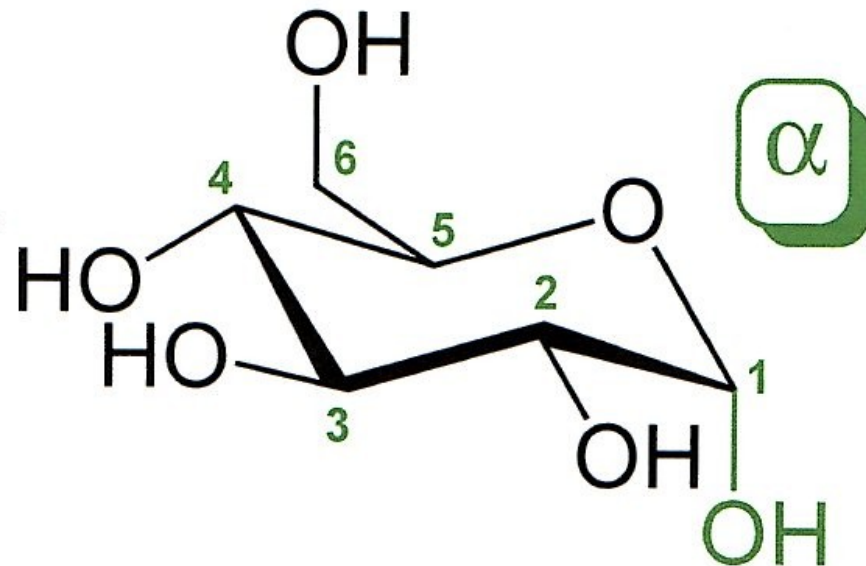
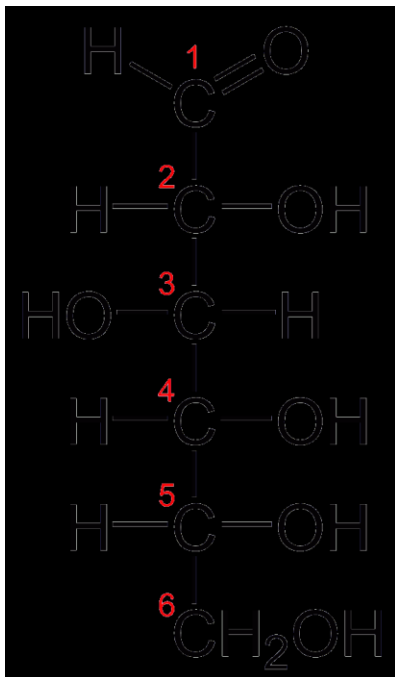
spol. s r.o.

LEKCE	datum	téma
1	19.IX.	Úvod do předmětu - Struktura a názvosloví přírodních polymerů, literatura
2	26. IX.	Deriváty kyselin, - přírodní pryskyřice, vysýchavé oleje, šelak
3	3. X.	Vosky
4	10. X.	Přírodní gummy.
5	10. X.	Polyterpeny – přírodní kaučuk, získávání, zpracování a modifikace
6	17. X.	Polyfenoly – lignin, huminové kyseliny, třísloviny
7	24. X.	Polysacharidy I – škrob
8	31. X.	Polysacharidy II – celulóza
9	7. XI.	Bílkovinná vlákna I
10	14. XI.	Bílkovinná vlákna II
11	21. XI.	Kasein, syrovátka, vaječné proteiny
12	28. XI.	Identifikace přírodních látek
13	5. XII.	Laboratorní metody hodnocení přírodních polymerů
14	29. XI.	EXKURZE – KLIHÁRNA
15	12. XII. ????	EXKURZE –ŠKROBÁRNA, VÝROBA A ZPRACOVÁNÍ ŠKROBŮ

LITERATURA

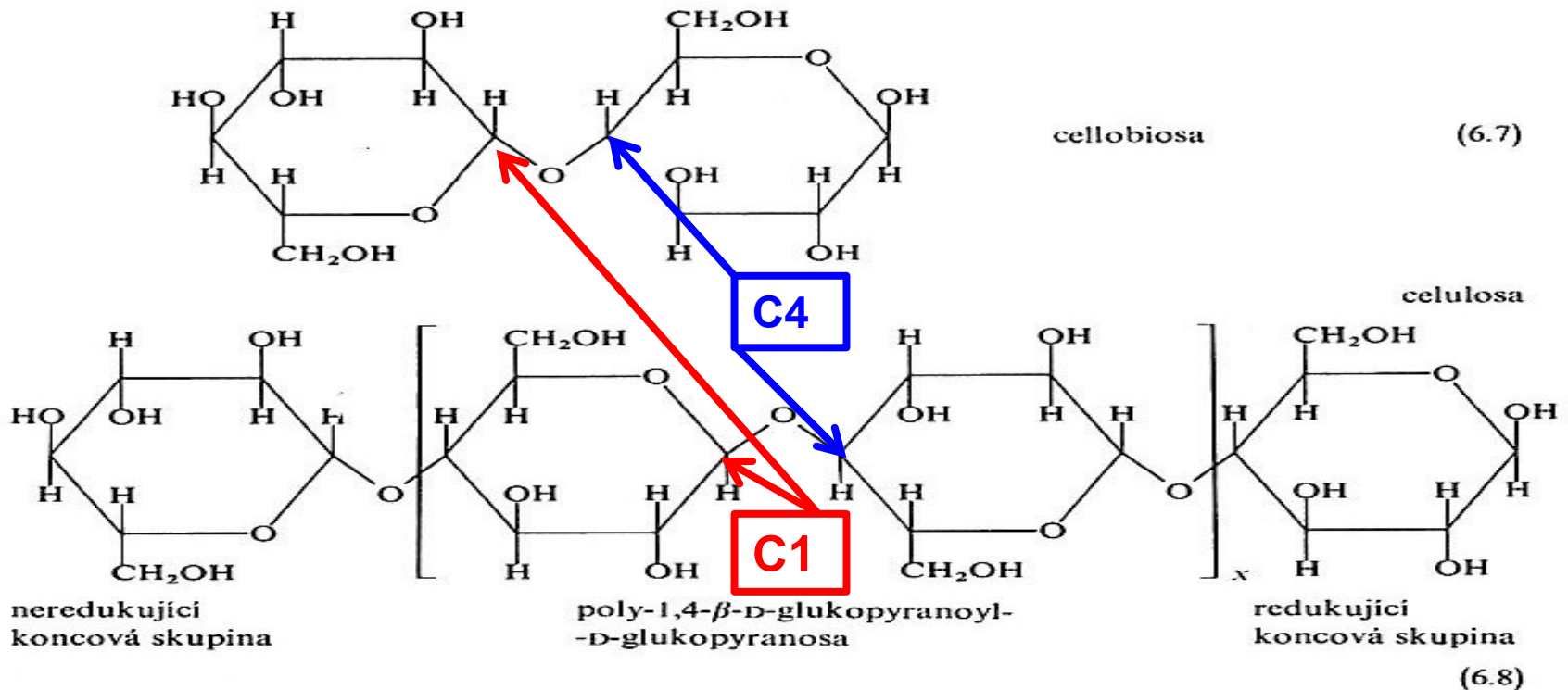
- Ing. J. Dvořáková: **PŘÍRODNÍ POLYMERY**, VŠCHT Praha, Katedra polymerů, skripta 1990
- J. Mleziva, J. Kálal: **Základy makromolekulární chemie**, SNTL Praha, 1986
- A. Blažej, V. Szilvová: **Prírodné a syntetické polymery**, SVŠT Bratislava, skripta 1985
- V. Hladík a kol.: **Textilní vlákna**, SNTL Praha, 1970
- J. Bučko, L. Šutý, M. Košík: **Chemické spracovanie dreva**, ALFA Bratislava & SNTL Praha 1988
- J. Mleziva, J. Šňupárek: **POLYMERY – výroba, struktura, vlastnosti a použití**, SOBOTÁLES, Praha 1993, ISBN 80-85920-72-7

- 1. Chemie celulózy**
- 2. Nadmolekulární stuktura celulózy**
- 3. Výskyt celulózy**
- 4. Rozpustnost celulózy**
- 5. Výroba celulózy**
- 6. Použití celulózy**
- 7. Modifikace celulózy**
- 8. Nanocelulóza**

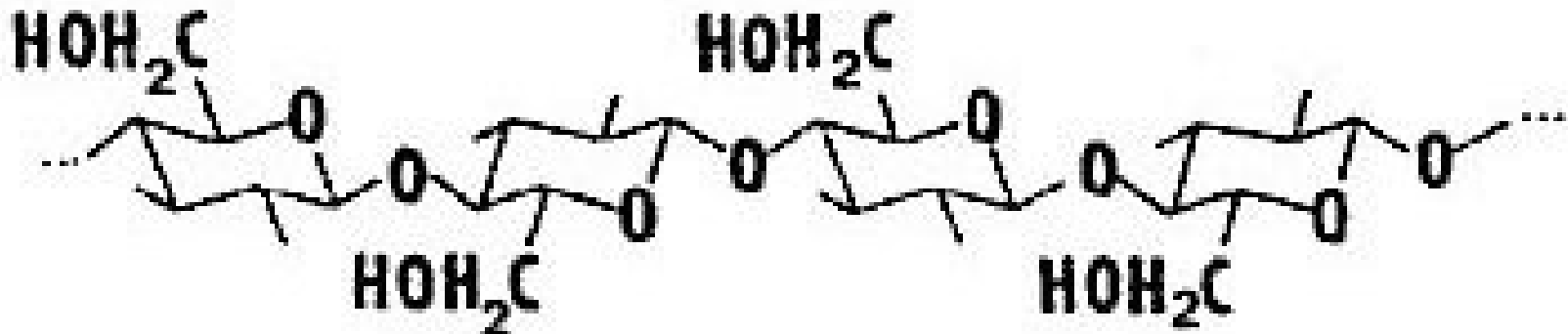
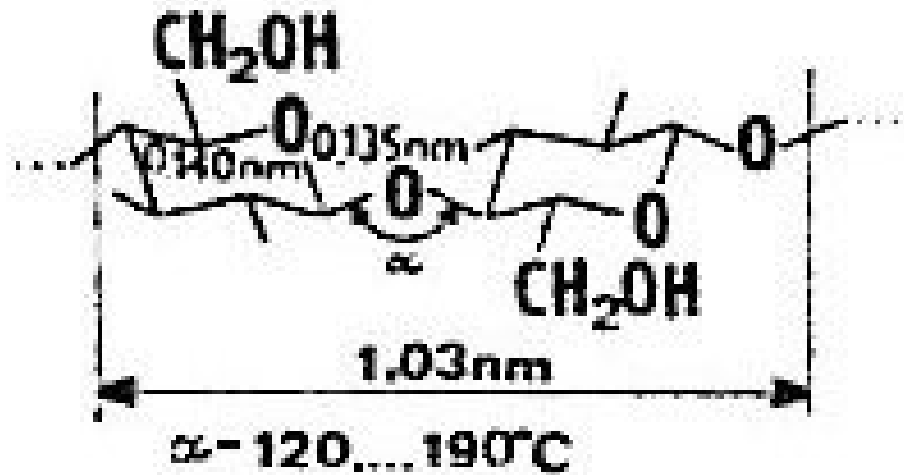


Chemie celulózy I

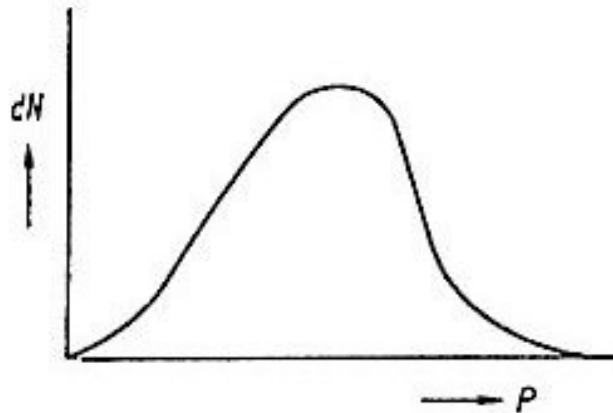
- Patří do skupiny **polysacharidů**
- **Tvoří největší podíl z biomasy**
- Poly-(β -D-glukosa) ([zjednodušený název](#))
- **Poly-1,4- β -D-glukopyranoyl-D-glukopyranosa**



Chemie celulózy II



Chemie celulózy III



Obr. XI.2. Distribuce molekul podle polymerizačního stupně

Novější údaje, získané moderními metodami, tyto hodnoty u nativních celulóz značně zvyšují. Tak např. Gralén udává pro průměrný polymerizační stupeň \bar{P} tyto hodnoty:

surová bavlna	10 800
linters	9 300
len	37 000
ramie	12 400
kopřivová vlákna	11 600
sulfitová celulóza	3 100

M_w (podle jiného zdroje)

Bavlna	$1,78 - 2,43 \times 10^6$
Sulfitová buničina	$0,60 \times 10^6$
Viskózová vlákna	$0,23 \times 10^6$

$$P = M/162$$

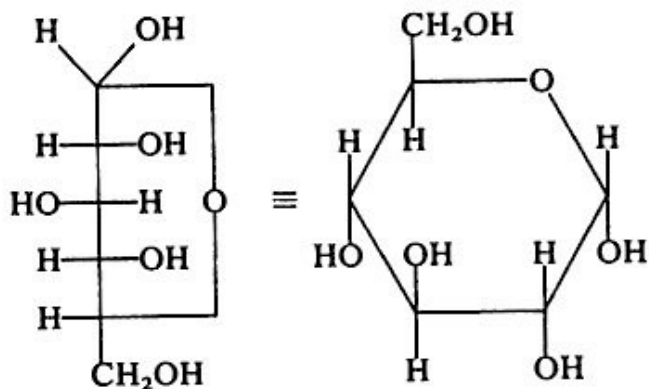
Rozpustnost celulózy

ROZPOUŠTĚDLO	Rozpustnost	Průvodní děje
Voda	Ner rozpustná	Sorpce vody, bez změny polymeračního stupně
Roztoky některých anorganických solí (ZnCl ₂ , AlCl ₃ , SnCl ₄ atd.)	Rozpustná	Částečná hydrolýza > změny polymeračního stupně
Minerální kyseliny (HCl, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ atd.)	Rozpustná	Částečná hydrolýza > změny polymeračního stupně
Hydroxidy alkalických kovů	Rozpustná	Vznik alkoholátů
Aminové komplexy – Schweitzerovo činidlo	Rozpustná	Vznik komplexů mědi
Alkylaminy	Rozpustná	NEVÍM

Rozpustnost celulózy ZÍSKANÉ DELIGNIFIKACÍ DŘEVA v 17,5 % NaOH ve vodě

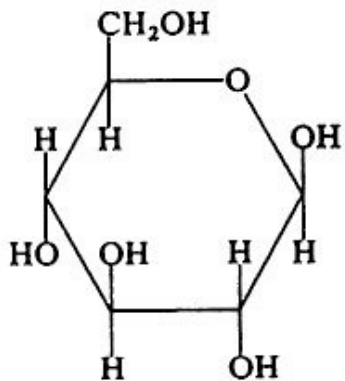
ROZPOUŠTĚDLO 17,5 % NaOH ve vodě	Rozpustnost	Průvodní děje
α Celulóza	nerozpustná	
β celulóza	Rozpustná	Okyselením filtrátu kys. octovou vypadnou z filtrátu řetězce s $P_n > 200$, vzniklé při delignifikaci
γ celulóza	Rozpustná	Zbude v roztoku po vysrážení β celulózy a je jí nutno vysrážet EtOH. Obsahuje hemicelulzy.

ŠKROB versus CELULÓZA I



α -D-glukopyranosa
(α -glukosa)

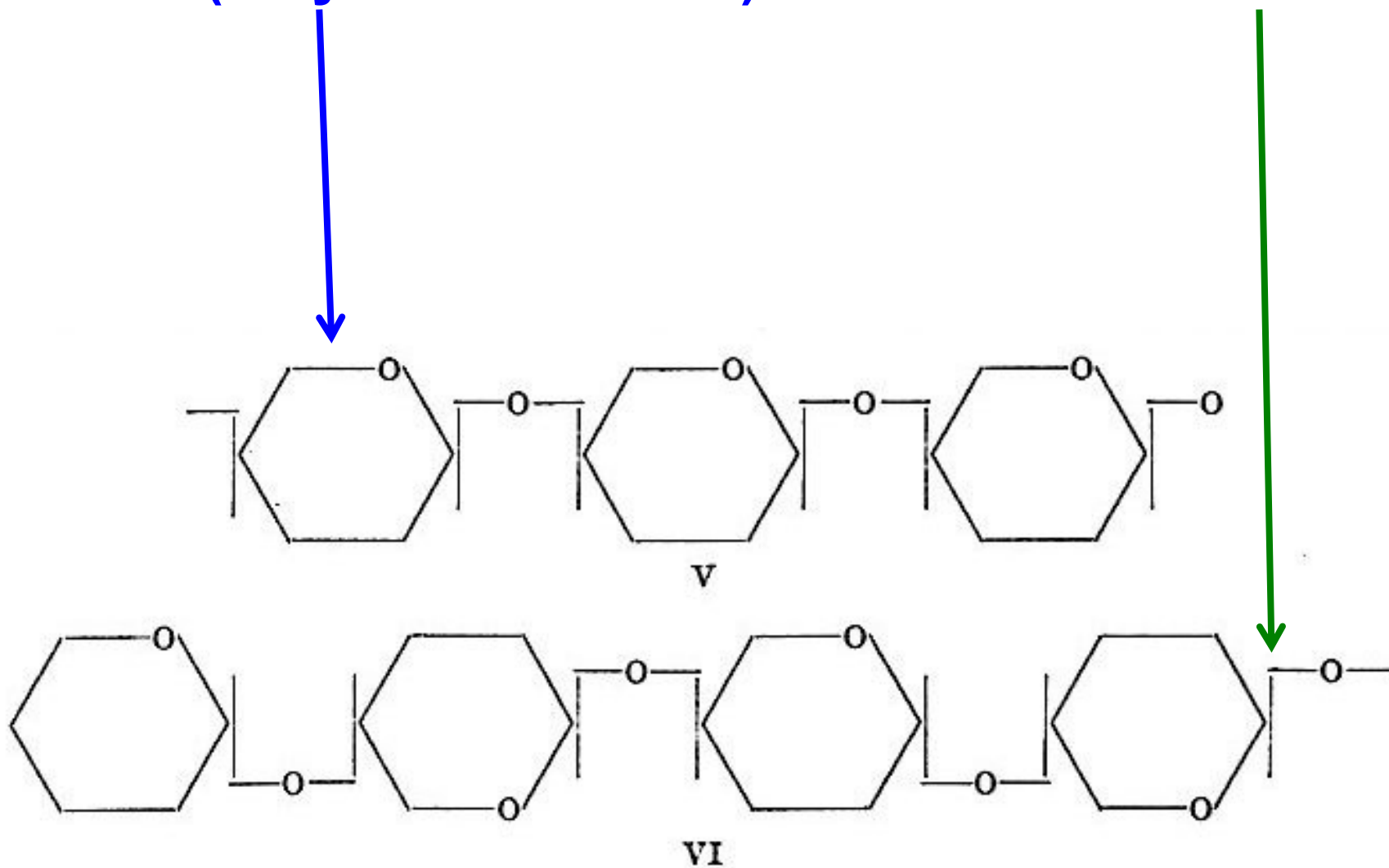
ŠKROB je polymer z α -D-glukopyranosy

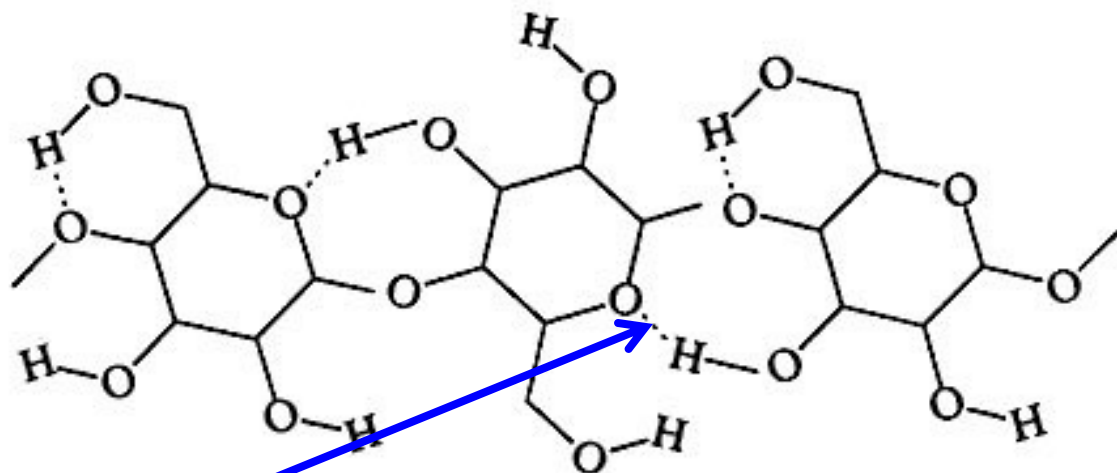


β -D-glukopyranosa
(β -glukosa)

CELULÓZA je polymer z β -D-glukopyranosy

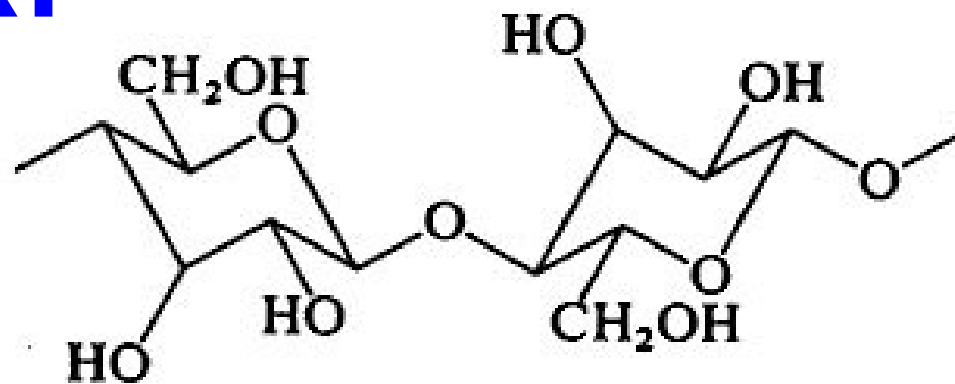
ŠKROB (amylósa - lineární) versus CELULÓZA II



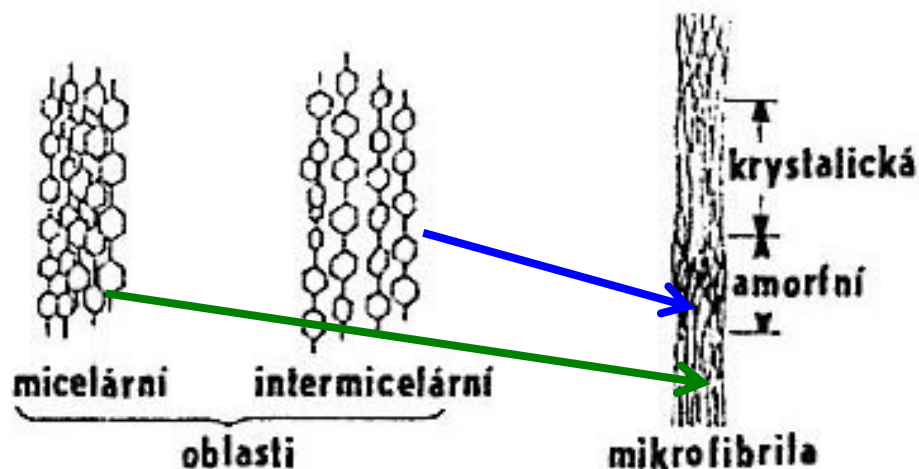


**Silné interakce přes
VODÍKOVÉ MŮSTKY**

**Další možnosti
znázornění
celulózy**



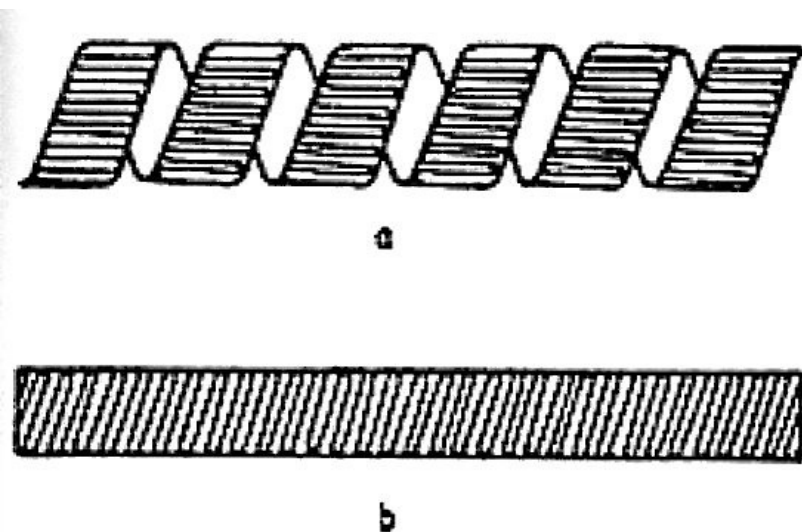
Nadmolekulární struktura celulózy I



Prostor mezi
mikrofibrilami je
vyplněn
**HEMICELULÓZAMI
& LIGNINEM**

Bezbarvá inertní látka
nerozpustná ve vodě,
hustota $1,55 \text{ g/cm}^3$

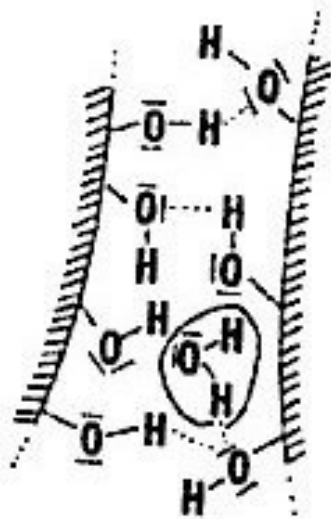
AMORFNÍ CELULÓZA
snáze bobtná a je
reaktivnější než **krystalická**



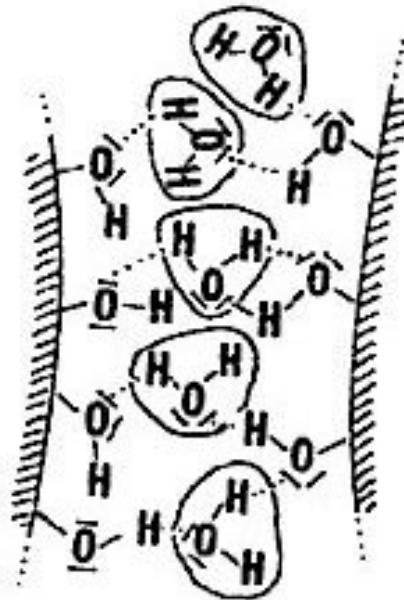
Obr. 2.15

Závitnicová konformácia celulózy

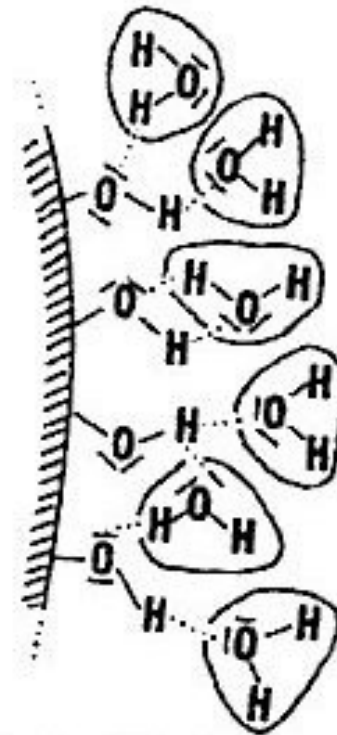
Nadmolekulární struktura celulózy II



nativní celuloza



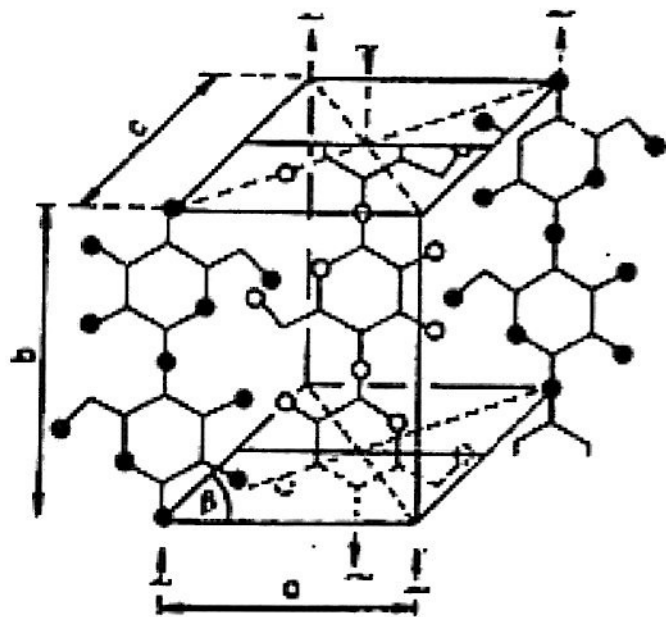
zbohnalé celuloza



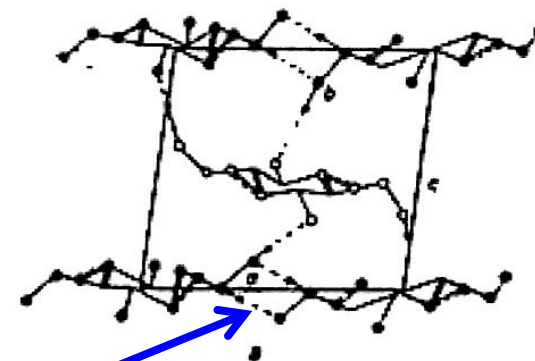
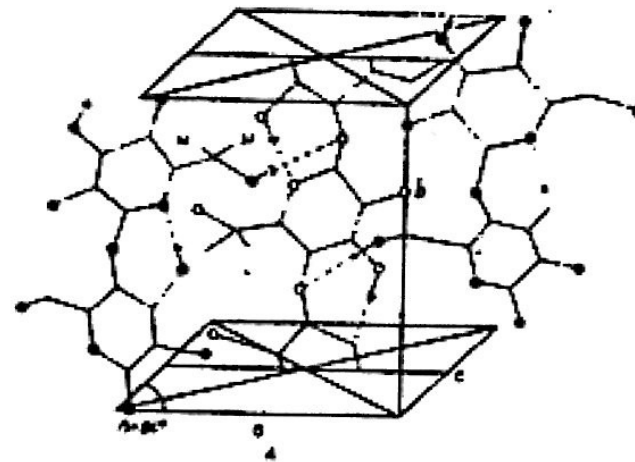
koloidně rozpuštěná celuloza

Silné interakce přes VODÍKOVÉ MŮSTKY

Krystalická struktura celulózy I



Obr. 2.17
Základná bunka celulózy I



Obr. 2.16
Kryštalická mriežka celulózy s vyznačením vodíkových väzieb
A-pohľad spredu, B-pohľad zhora

**Silné interakce přes
VODÍKOVÉ MŮSTKY**

Krystalická struktura celulózy II

Parametre pre základné bunky celulózy

Tabela 2.5

	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (stupne)
I	0,82	1,03	0,79	83
II	0,80	1,03	0,91	63
III	0,77	1,03	0,99	58
IV	0,81	1,03	0,81	90
X	0,81	1,03	1,57	96

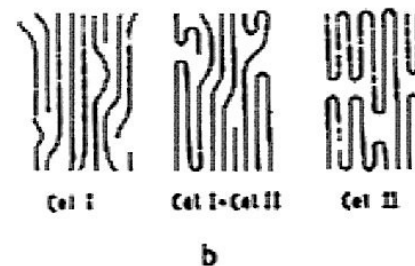
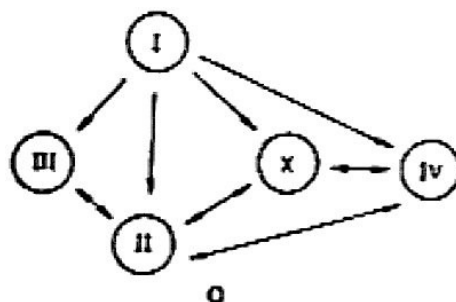
I – nativní celulóza

**II – REGENEROVANÁ
CELULÓZA**

**III – vzniká působením
amoniakem nebo aminy na I
nebo II celulózu**

**IV – teplo + glycerín na I
nebo II celulózu**

**X – působením HCl, H₂SO₄,
H₃PO₄**



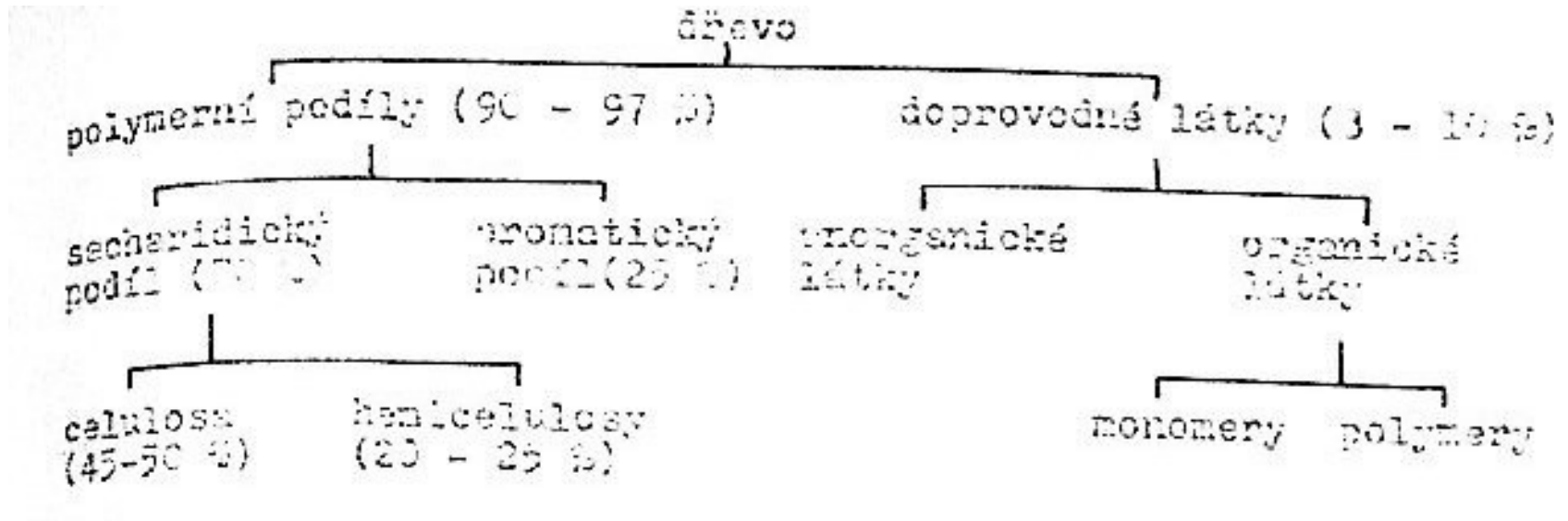
Obr. 2.18

Schematický prechod medzi jednotlivými
polymorfnými formami celulózy

a-z hľadiska základnej bunky,

b-z hľadiska konformácie reťazcov

Výskyt celulózy



Stonky bylin – len, konopí, juta

Listy bylin – sisal

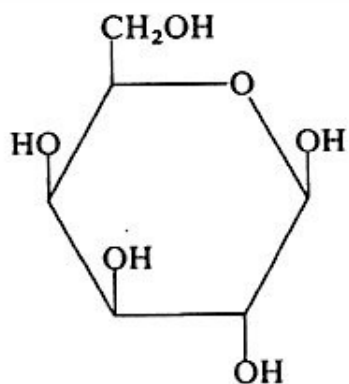
Semenná vlákna - bavlna

HLAVNÍ průvodní látky celulózy

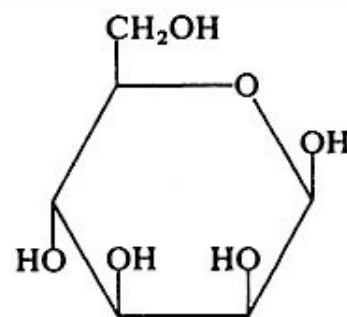
- Hemicelulózy
- *Lignin*
- *Pryskyřice (ve dřevě)*

**! Vlákna BAVLNY
neobsahují téměř žádné
hemicelulózy ani lignin !**

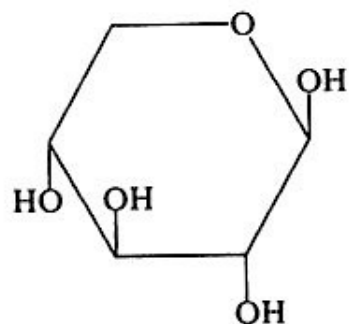
Hemicelulózy – z čeho se skládají I



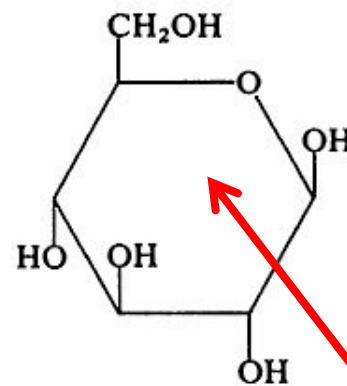
β -D-galaktopyranosa



β -D-mannopyranosa



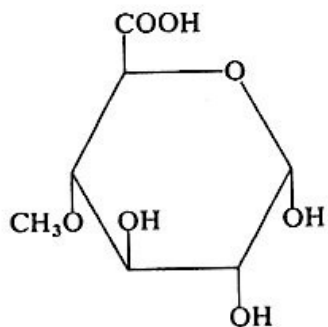
β -D-xylopyranosa



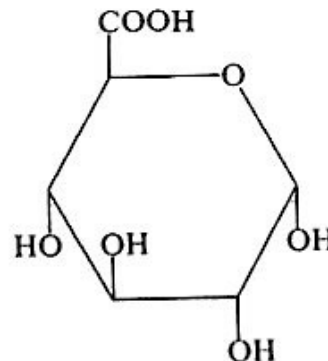
β -D-glukopyranosa

**Stejná základní
jednotka jako
CELULÓZA**

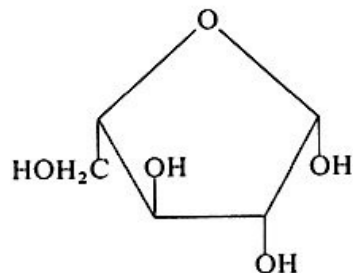
Hemicelulózy – z čeho se skládají II



4-O-methyl- β -D-glukuronová kyselina



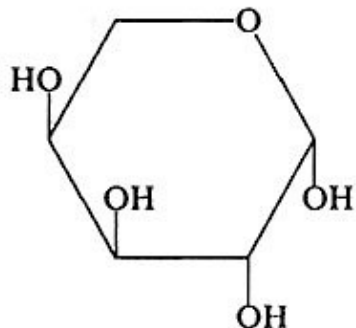
α -D-glukuronová kyselina



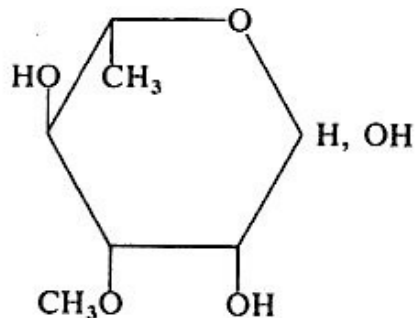
α -L-arabinofuranosa

**POZOR: toto je
FURANÓZA!
Jen pětičlenný kruh!**

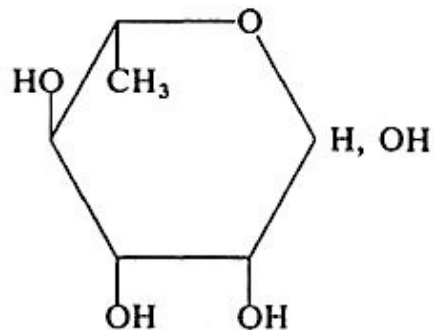
Hemicelulózy – z čeho se skládají III



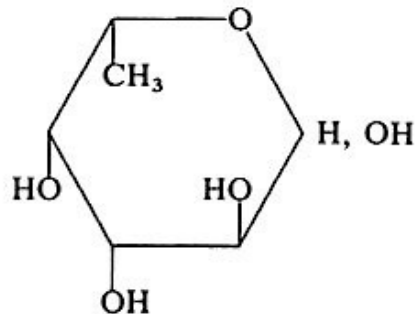
α -L-arabinopyranosa



3-O-methyl-L-rhamnopyranosa



L-rhamnopyranosa

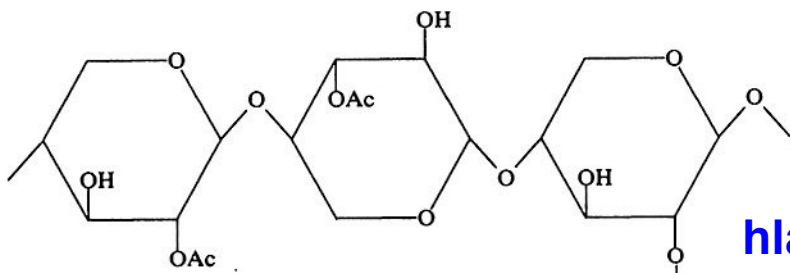


L-fukopyranosa

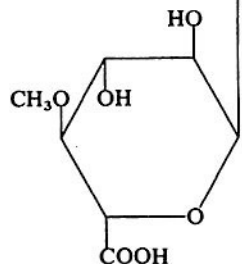
Hemicelulózy

- **Ve dřevě jich je 17 – 41 % hmot., listnáčích více**
- Polysacharidy s nižším polymeračním stupněm (100 – 200)
- Snadněji hydrolyzovatelné kyselinami i zásadami
- Často krátké boční řetězce = větvení
- **Podle hlavních stavebních jednotek je dělíme takto:**
 - **Xylany (hlavně listnatá dřeva)**
 - *Mannany (hlavně jehličnatá dřeva)*
 - *Galaktany (hlavně jehličnatá dřeva)*

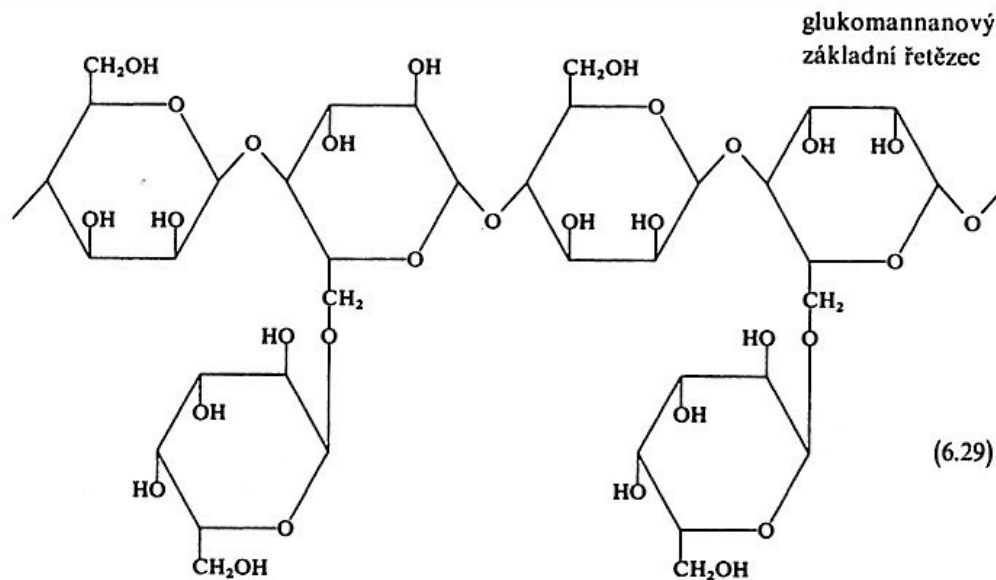
Hemicelulózy



4-O-methylglukuronoxylan



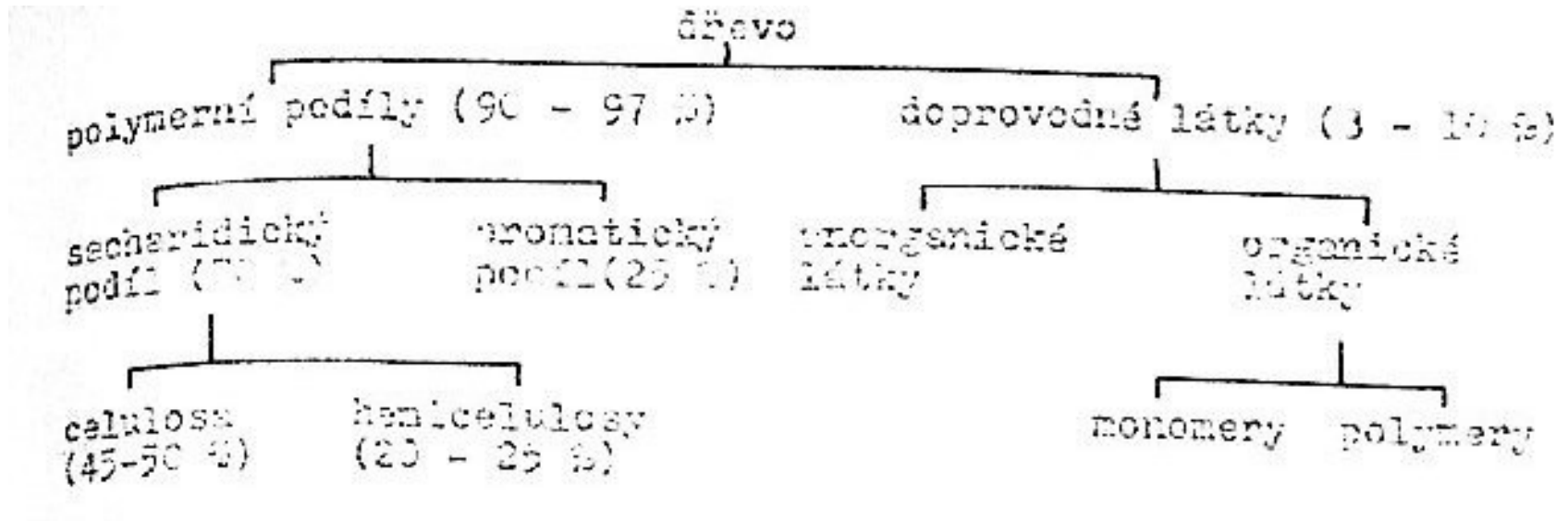
hlavně
listnatá
dřeva



hlavně
jehličnatá
dřeva

galaktoglukomannan

Výroba celulózy I



Stonky bylin – len, konopí, juta

Listy bylin – sisal

Semenná vlákna – bavlna

Kmeny dřevin

Výroba celulózy II

- Semenná vlákna – bavlna > jen sběr a přečištění

Vlákno má už dostatečnou jemnost, tj. průměr vláken

Délka vláken i jemnost Se liší podle místa Pěstování (Egypt, Asie)



Výroba celulózy III

- **Stonky bylin – len, konopí, juta**
- **Nutno BIOLOGICKY odstranit dřevovinu**
- **Vlákno je dlouhé, ale hrubé**
- **Pevnější než bavlna**
- **Nutno pro textilní účely ZJEMNIT**
- **VÝTĚŽNOST VLÁKNA JEN cca. 10 %**
- **v tuzemsku se už nepěstuje**

Výroba celulózy IV – ze dřeva

- Natronový postup s NaOH (listnaté dřevo, sláma, odpad)
- Sulfitový postup (smrk, listnaté dřevo)
- Sulfátový postup (buk, bříza, borovice, sláma, odpad)
- **Výtěžky jsou jen cca. 25 % z celkové ve dřevě obsažené celulóze**

Natronový postup s NaOH – ze dřeva

- **5 – 12 % NaOH**
- **150 – 180 °C**
- **700 – 1000 kPa**
- **3 – 6 hodin**

Sulfitový postup – ze dřeva

- **$\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, SO_2**
- **130 °C**
- **300 – 400 kPa**
- **3 – 6 hodin**

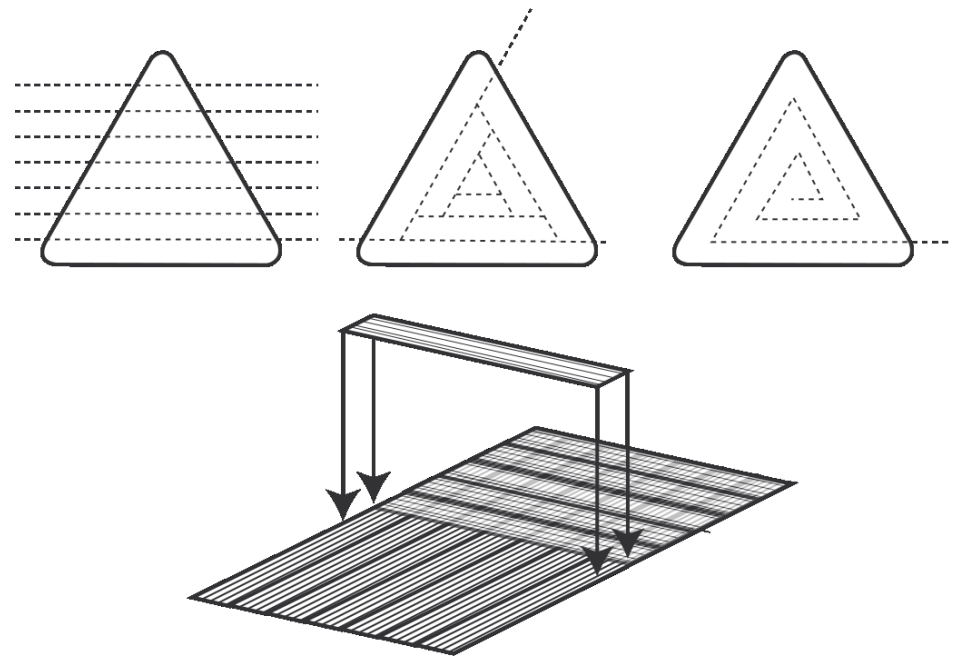
Sulfátový postup – ze dřeva

- **Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2S , Na OH**
- **150 – 180 °C**
- **700 – 1000 kPa**
- **3 – 6 hodin**

Použití celulózy

- **Výroba papíru**
- **Textilní výroba**
- **Farmacie**
- **Regenerovaná celulóza**
- **DERIVÁTY CELULÓZY**
 - **Estery**
 - **Nitráty**
 - **Alkyl (aryl)celulóza**
 - **Karbaxymethylcelulóza**
 - **Hydroxyethylcelulóza**

Od POPYRUSU k papíru



31. 10. 2013

PŘÍRODNÍ POLYMERY PŘF MU
8 2013

33

Výroba papíru

PAPÍR

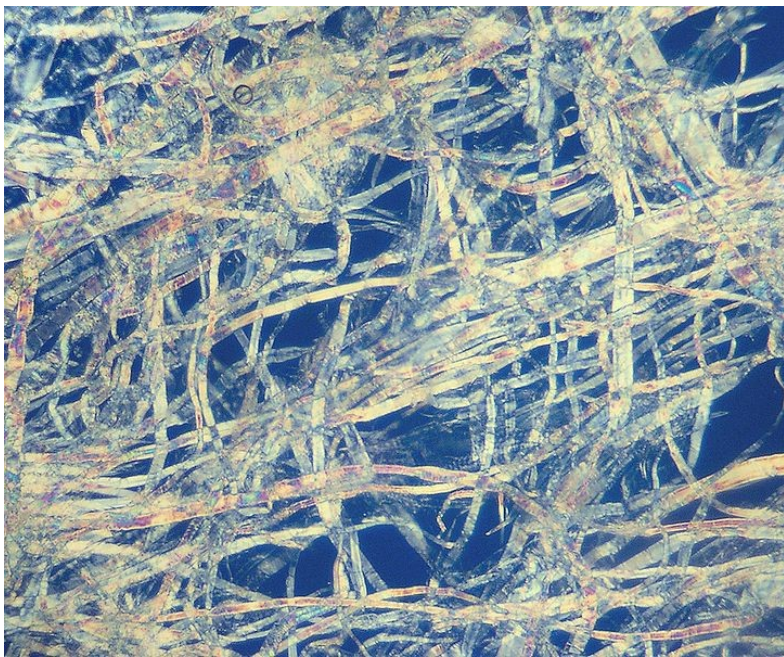
Plošný listový materiál s plošnou hmotností do 250 g/m^2 , složený z vláken a dalších přísad, které určují jeho specifikaci

- **Kartón a lepenka $> 250 \text{ g/m}^2$**

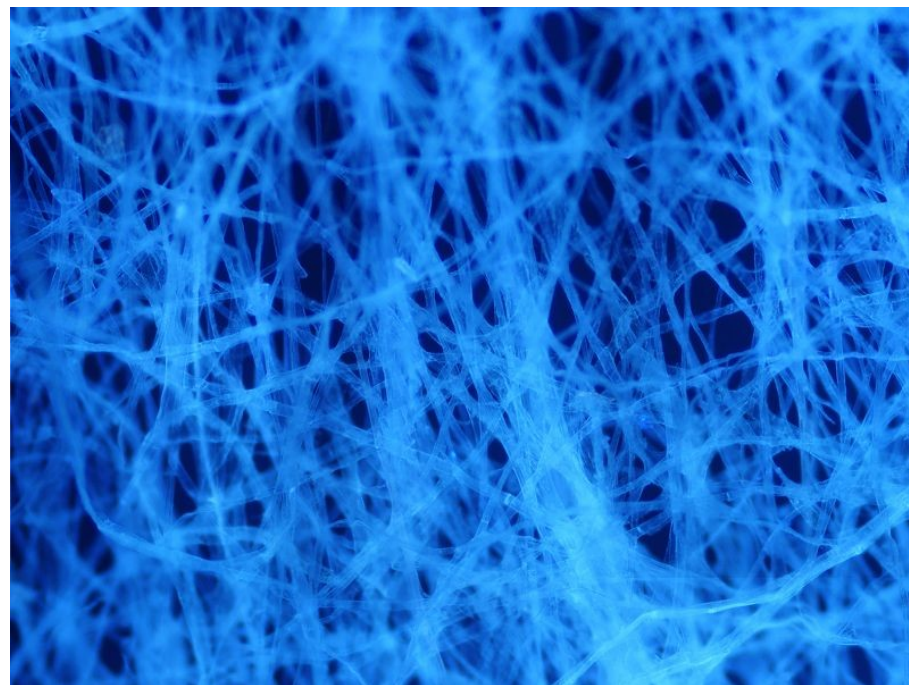
Výroba papíru

PAPÍR

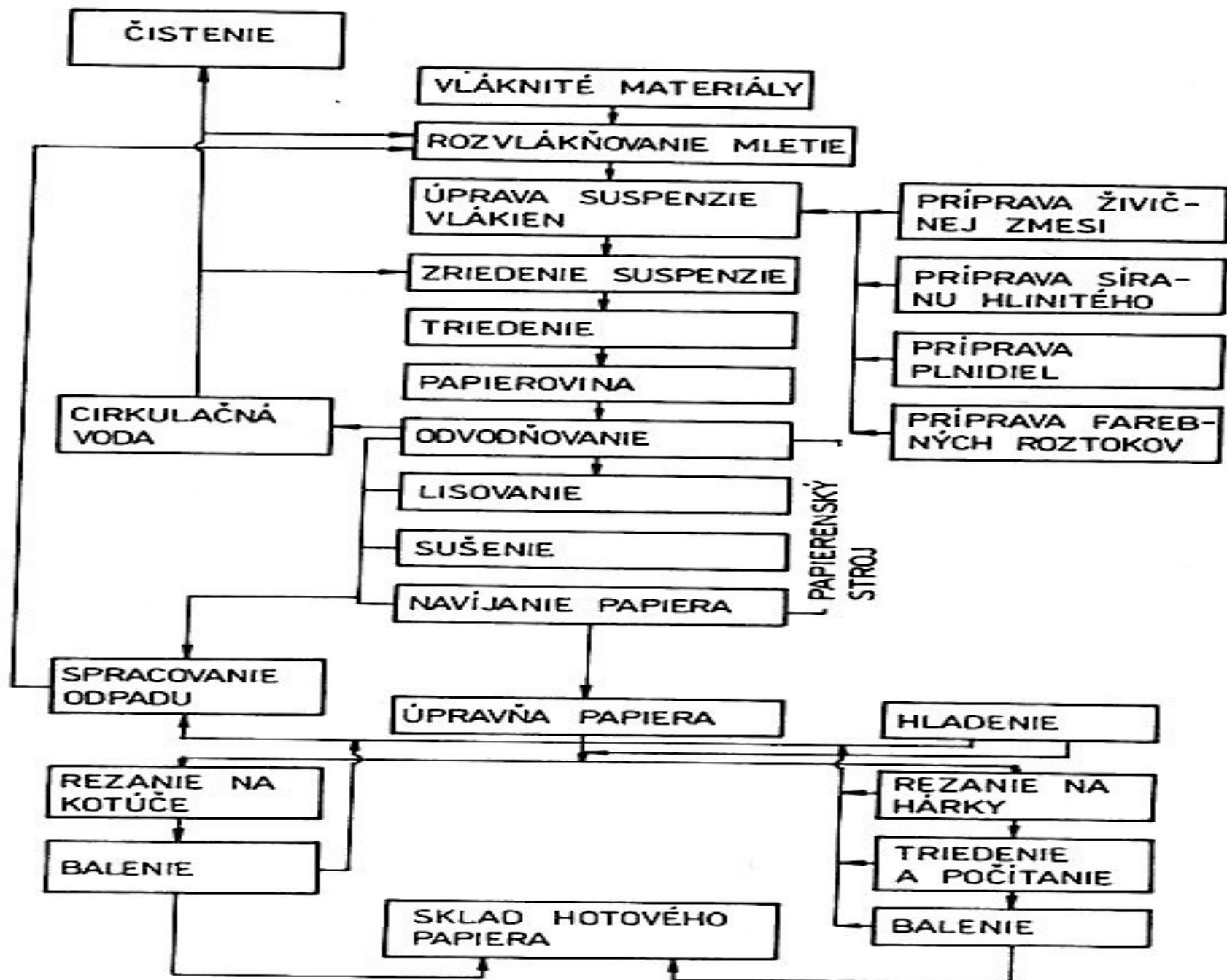
Plošný listový materiál s plošnou hmotností do 250 g/m², složený z vláken a dalších přísad, které určují jeho specifikaci



Buničina 200x

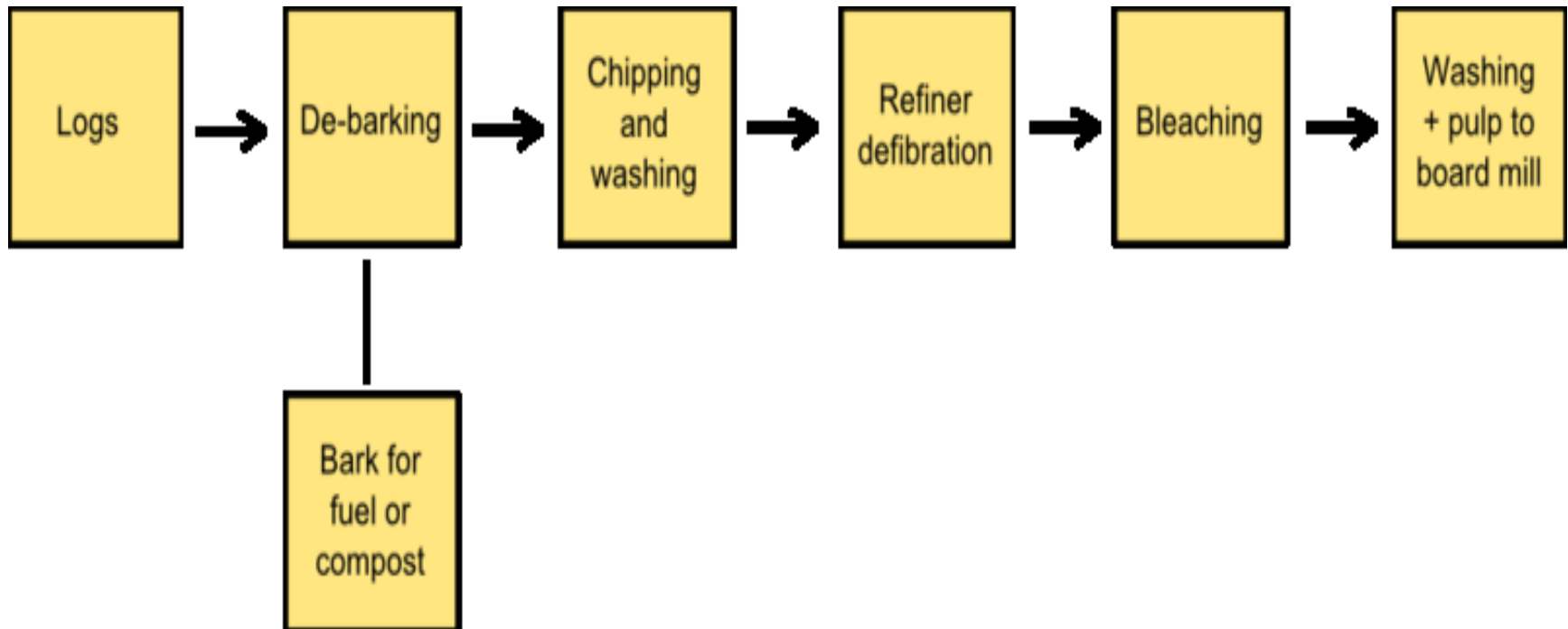


Papír 800x



Výroba papíru

- **Dřevovina** – mechanické rozvláknění dřeva & třídění vláken & bělení vláken > levné papíry, např. novinový a toaletní



2

564.489

G 11

*Makromolekulární
látky*

25

J. KOMÁREK, J. MRÁZEK, M. ŠRÁMEK

DERIVÁTY CELULÓZY

SNTL



V. RYCHLÍK

Stroje
a zařízení
ve výrobě
chemických
vláken

SNTL

Modifikace celulózy I

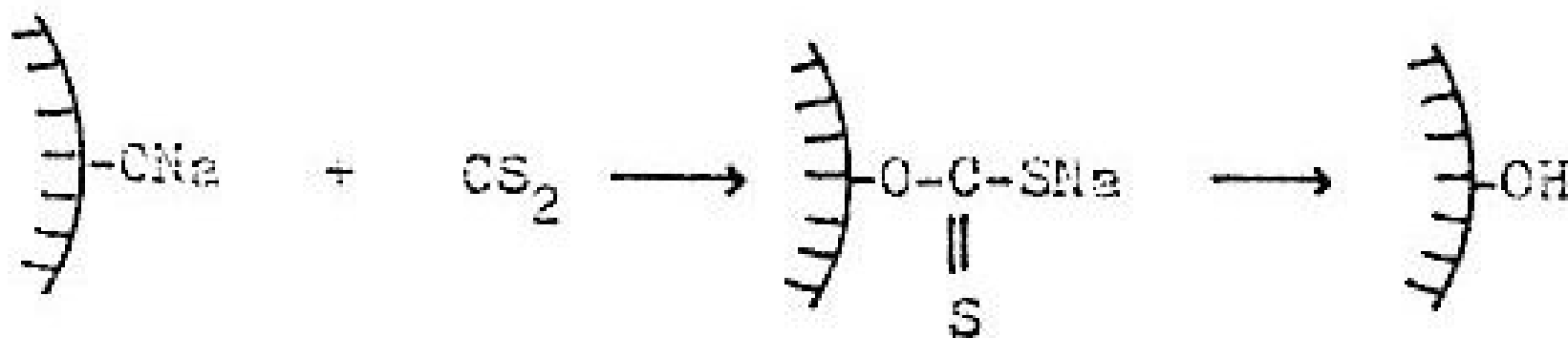
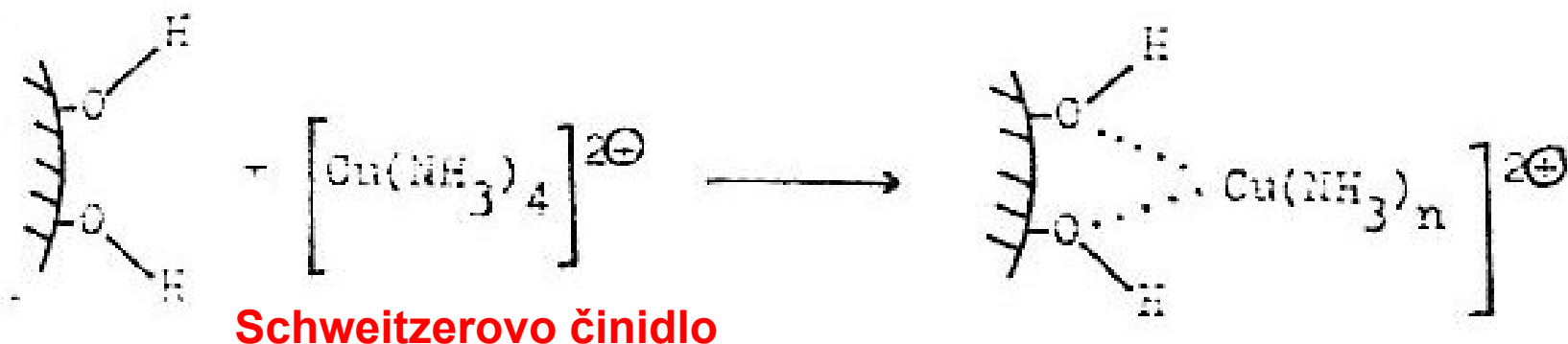
PRODUKT	VLASTNOST	POUŽITÍ
Regenerovaná celulóza		
viskóza	Podobná nativní celulóze	Vlákna
celofán	Transparentní, bezbarvý, ..	Fólie pro potravinářství i techniku
Acetát celulózy	Transparentní, bezbarvý, rozpustný v organických rozpouštědlech	Laky, lepidla, fólie, kinofilmy, vlákna,
Propionát celulózy	Podobné jako acetát, ale vyšší tepelná odolnost a pevnost	Termoplast pro strojní výroby a elektrotechniku
Acetobutyrát celulózy	Lesk, rozměrová stálost, odolnost proti světlu, ..	Laky, brýle, nábytkové kování

Modifikace celulózy II

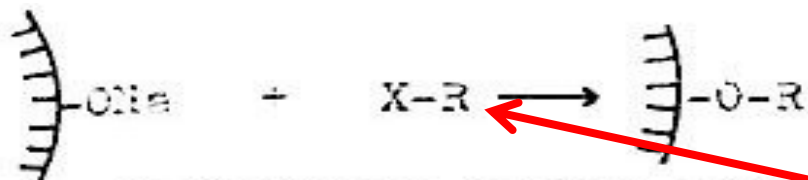
PRODUKT	VLASTNOST	POUŽITÍ
Nitrát celulózy	Podle stupně nitrace, změkčovatelný kafrem > CELULOID	Laky, fólie, termoplast, VÝBUŠNINA
Methylcelulóza, ethylcelulóza	Podle stupně methylace rozpustnost ve vodě nebo v organických rozpouštědlech, filmotvorná, emulgační schopnosti	Lepidla, emulátory textilní šlichty, fotopapíry,
Benzylcelulóza	Jako methylcelulóza a ethylcelulóza	Laky, elektroizolace
Karboxymethylcelulóza	Koloidní a emulgační vlastnosti, rozpustná v horké vodě, Na sůl i ve studené vodě	Lepidla, textilní šlichty, ochranné= koloidy, zahušťovadla

Modifikace celulózy III

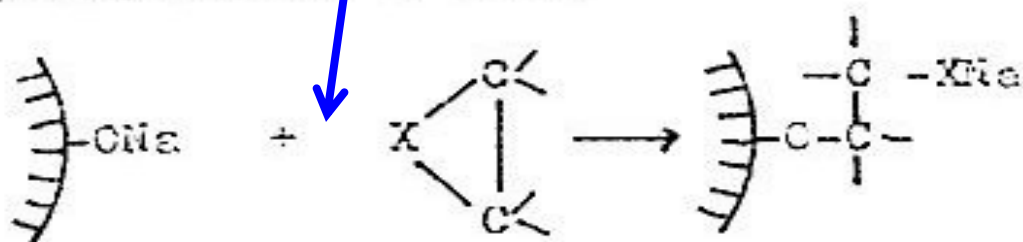
PRODUKT	VLASTNOST	POUŽITÍ
Hydroxyethylcelulóza	Filmotvornost, rozpustnost ve vodě a ve směsích voda + ethanol	Laky na vlasy, zahušť'ovadlo pro barvy (TIXOTROPNÍ EFEKT)



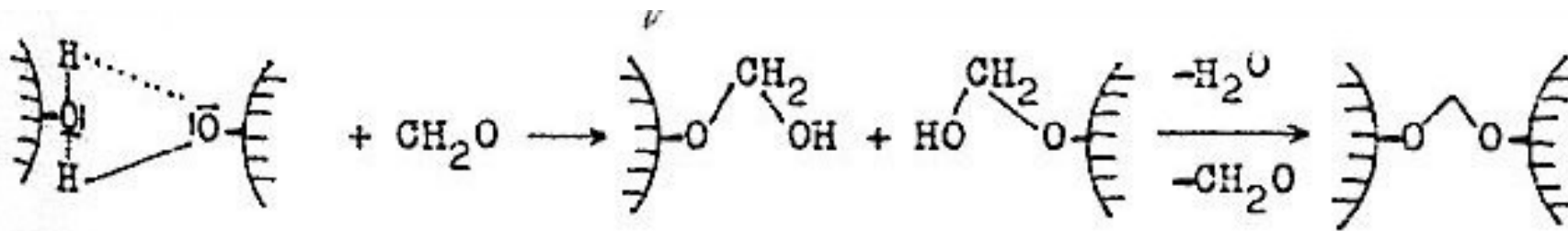
**Roztok celulózy v NaOH přechází působením CS₂ na XANTOGENÁT
CELULÓZY**



nebo tzv. Michaelovou reakcí (reakcí s nestabilními cykly jako je ethylenoxid a pod.)

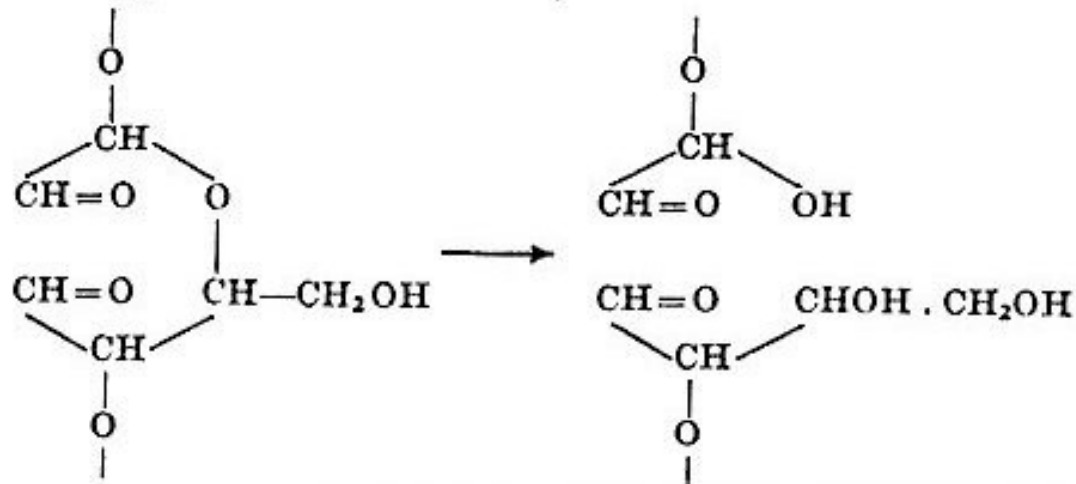


Působením
ALKYLAČNÍCH
ČINIDEL na
ALAKLICELULÓZU
vznikají C-
ALKYLDERIVÁTY
CELULÓZY

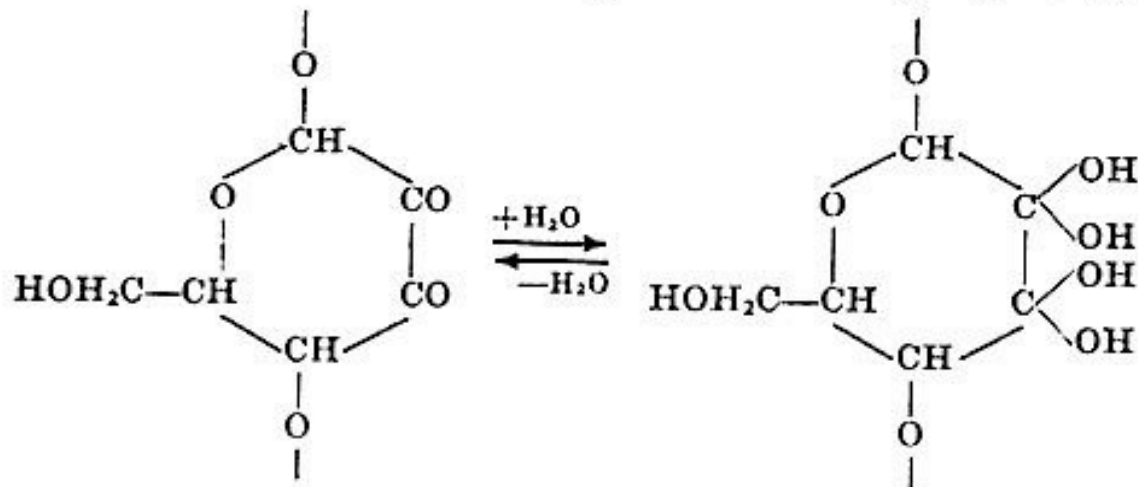


Působením aldehydu vzniká **POLOACETAL** a pak může reagovat na **ACETAL**.

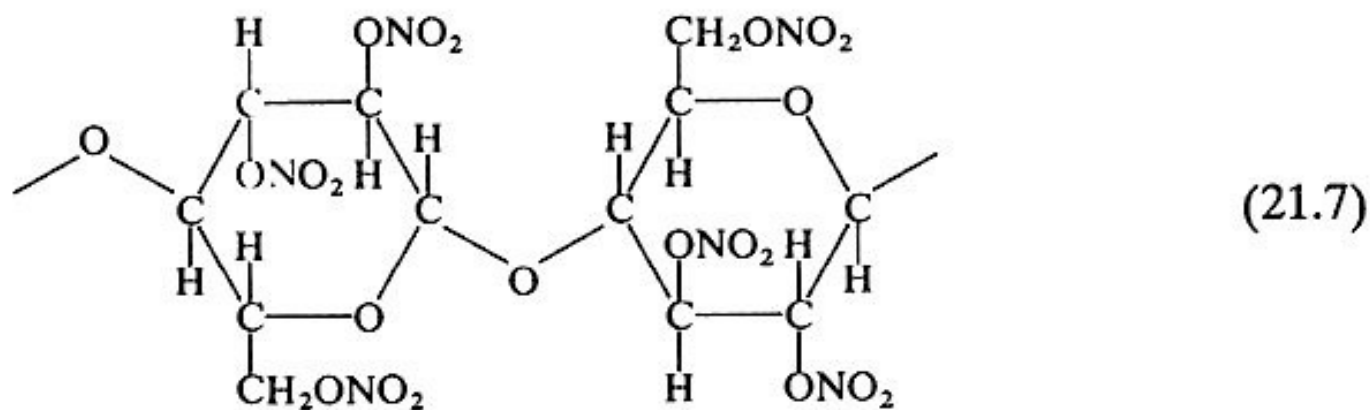
Oxycelulózy se dvěma aldehydickými skupinami v poloze 2 a 3 se velmi snadno hydrolyzují v alkalickém prostředí



Diketonická oxycelulóza (vzorec 2a) je vzhledem ke konjugaci obou ketoskupin žlutá, při působení vody barva mizí. To by snad mohlo být způsobeno reverzibilní hydratací



Také tento typ oxycelulózy se v alkalickém prostředí snadno hydrolyzuje.



Běžně používané nitrocelulosy mají obsah dusíku nižší (10,5 až 12,5 %, pro výbušniny až 13,5 %).

Tab. 21.1. Rozdělení technických nitrocelulos podle obsahu dusíku

Typ CN	Obsah dusíku %	Nejpoužívanější rozpuštědla	Použití
A	10,5 až 11,2	ethanol	celuloid, nátěrové hmoty
M	11,2 až 11,7	estery, ketony, směs diethylether-ethanol	—
E	11,8 až 12,5 12,0 až 13,5	dtto —	nátěrové hmoty, lepidla bezdýmé prachy

Mikrokrystalická celulóza

- Inertní látka pro přenos účinné látky léčiv a potravinových doplňků
- Nakypřovací prostředek v potravinách
- Vlákniťá přísada do potravin

Nanocelulóza

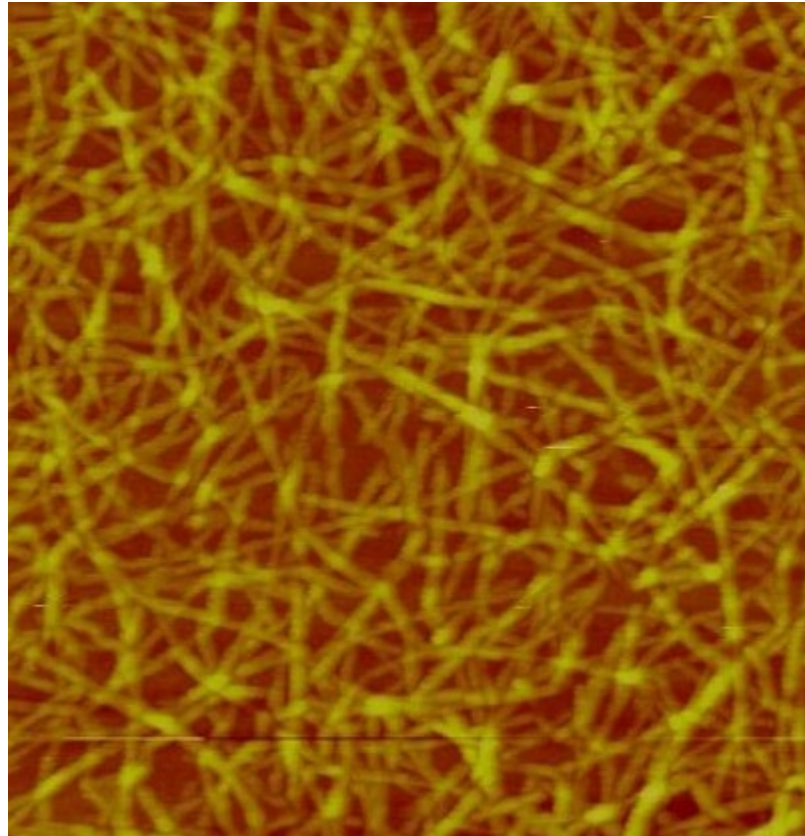
Nanocellulose, or microfibrillated cellulose (MFC)

is a material:

composed of nanosized cellulose fibrils with a high aspect ratio (length to width ratio). Typical **lateral dimensions are 5–20 nanometers** and **longitudinal dimension is in a wide range from tens of nanometers to several micrometers**. It is pseudo-plastic and exhibits the property of certain gels or fluids that are thick (viscous) under normal conditions, but flow (become thin, less viscous) over time when shaken, agitated, or otherwise stressed. This property is known as thixotropy. When the shearing forces are removed the gel regains much of its original state. The fibrils are isolated from any cellulose containing source including wood-based fibers (pulp fibers) through high-pressure, high temperature and high velocity impact homogenization (see manufacture below).

Nanocellulose can also be obtained from native fibers by an acid hydrolysis, giving rise to highly crystalline and rigid nanoparticles (generally referred to as **nanowhiskers**) which are shorter (**100s to 1000 nanometers**) **than the** nanofibrils obtained through the homogenization route. The resulting material is known as **nanocrystalline cellulose (NCC)**.

Nanocelulóza



AFM height image of carboxymethylated nanocellulose adsorbed on a silica surface. The scanned surface area is $1 \mu\text{m}^2$.

Celulózy v práci konzervátora a restaurátora

Typ celulózy nebo jejího derivátu	Fyzikální forma	Použití	poznámka
Nativní celulóza	Vlákna	Doplňovací materiál pro papír a kartónu	Případně dobarvit do odstínu restaurovaného dokumentu
Nitrocelulóza	Roztok	Lepidlo, tmel	Výplňový tmel plněný dřevitou moučkou
Karboxymethylcelulóza	Roztok	Lepidlo	Restaurování tapet, lepení papíru
Propionát celulózy Acetobutyrate celulózy	Tuhá látka	Imitace přírodních lesklých hmot	Zpracování v tavenině