

# **PŘÍRODNÍ POLYMERY**

**Polyfenoly:  
lignin, třísloviny,  
humínové kyseliny**

**RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.**

# Časový plán

| LEKCE    | téma   |
|----------|--|
| 1        | Úvod do předmětu - Struktura a názvosloví přírodních polymerů, literatura        |
| 2        | Deriváty kyselin, - přírodní pryskyřice, vysýchavé oleje, šelak                  |
| 3        | Vosky  |
| 4        | Přírodní gumy, Polyterpeny – přírodní kaučuk, získávání, zpracování a modifikace |
| <b>5</b> | <b>Polyyfenoly – lignin, huminové kyseliny</b>                                   |
| 6        | Polysacharidy I – škrob  |
| 7        | Polysacharidy II – celulóza  |
| 8        | Bílkovinná vlákna I  |
| 9        | Bílkovinná vlákna II   |
| 10       | Kasein, syrovátka, vaječné proteiny  |
| 11       | Identifikace přírodních látek  |
| 12       | Laboratorní metody hodnocení přírodních polymerů                                 |

# LITERATURA

- Ing. J. Dvořáková: **PŘÍRODNÍ POLYMERY**, VŠCHT Praha, Katedra polymerů, skripta 1990
- J. Mleziva, J. Káral: **Základy makromolekulární chemie**, SNTL Praha, 1986
- J. Bučko, L. Šutý, M. Košík: **Chemické spracovanie dreva**, ALFA Bratislava, 1988
- A. Blažej, L. Šutý : **Rastlinné fenolové zlúčeniny**, ALFA Bratislava, 1973
- A. Blažej, V. Szilvová: **Prírodné a syntetické polymery**, SVŠT Bratislava, skripta 1985

# STROM – PŘIBLIŽNÉ SLOŽENÍ

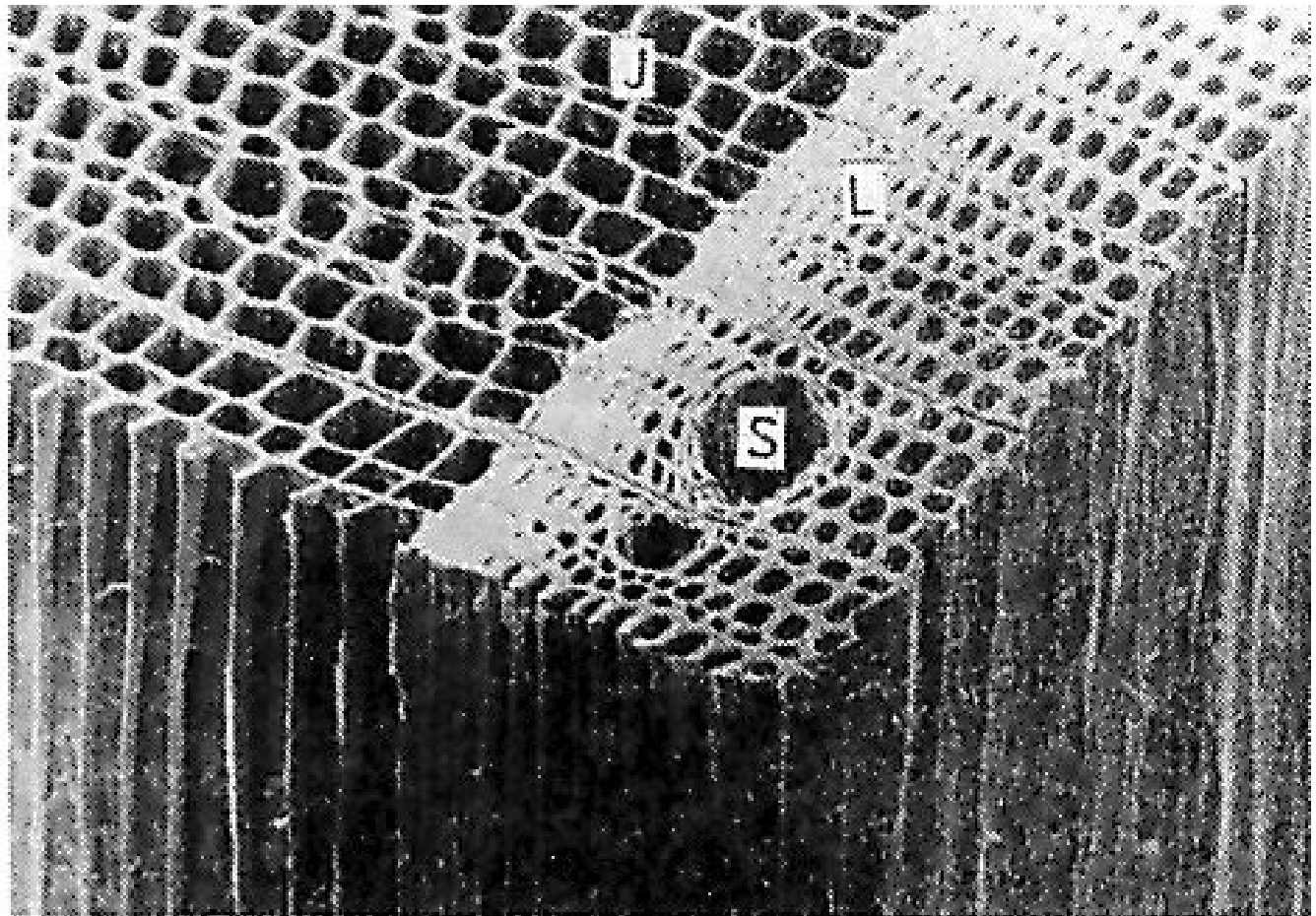
| ČÁST                    | cca. %hmot. |
|-------------------------|-------------|
| Pařez + kořenový systém | 20          |
| Větve                   | 15          |
| Kmen – dále rozděleno   | 65          |
| Vrchol                  | 5           |
| Kůra                    | 5           |

**Z BIOMASY stromu tedy zpracováváme na řezivo či buničinu jen cca. 55 % hmot. !**

# DŘEVO – PŘIBLIŽNÉ SLOŽENÍ

- celulóza (40–50 %)
- lignin (20–30 %)
- hemicelulózy (20–30 %)
- doprovodné složky
  - další organické látky (1–3 %, u tropických dřevin až 15 %): terpeny, tuky, vosky, pektiny, třísloviny (pouze u listnáčů), steroly, pryskyřice
  - anorganické látky (0,1–0,5 %, u tropických dřevin až 5 %) – po spálení tvoří popel
- voda v různém množství (podle ročního období, stupně vyschnutí dřeva atd.) AŽ 14 % HMOT.
- Celulóza a hemicelulózy patří mezi polysacharidy a bývají souhrnně označovány jako holocelulóza.

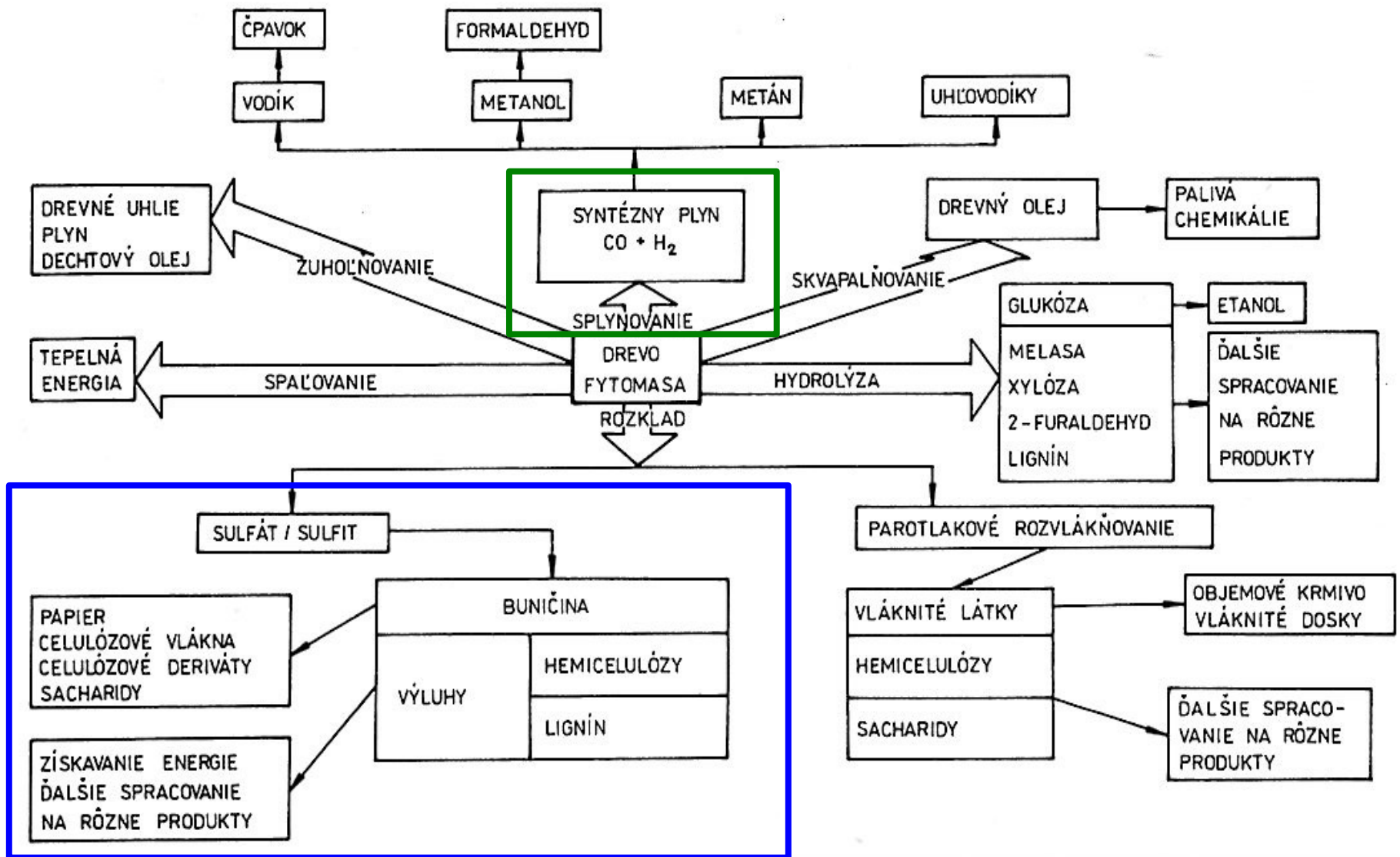
# DŘEVO – ukázka struktury



*Obr. 2.2. Anatomická stavba ihličnatej dreviny*

J — tracheidy jarného dreva, L — tracheidy letného dreva, S — vertikálny smolný kanálik

# DŘEVO JAKO CHEMICKÁ SUROVINA



# DŘEVOPLYN JAKO CHEMICKÁ SUROVINA & PALIVO Z OBNOVITELNÝCH ZDROJŮ

| sloučenina, (% obj.)      | průměrně       |
|---------------------------|----------------|
| O <sub>2</sub> ve vzorku* | 1,815          |
| CO <sub>2</sub>           | 10,946         |
| H <sub>2</sub>            | 18,600         |
| CO                        | 22,050         |
| CH <sub>4</sub>           | 1,620          |
| N <sub>2</sub>            | 44,000         |
| Ar**                      | 0,569          |
| ethan                     | 0,018          |
| ethylen                   | 0,128          |
| <i>ostatní složky</i>     | 0,254          |
| <b>SUMA</b>               | <b>100,000</b> |

Co lze ze stromu  
využít na  
**DŘEVOPLYN**  
**(Wood gas)?**

Jaké jsou **VÝHODY**  
versus  
**NEVÝHODY**  
**DŘEVOPLYNU?**

**DŘEVOPLYN v**  
**tuzemské historii?**





22. 10. 2015

PŘÍRODNÍ POLYMERY PŘF MU  
5 2015

# VÝROBA CELULÓZY

- **NÁTRONOVÝ**
- **SULFITOVÝ**
- **SULFÁTOVÝ**

**PODROBNĚJI PROBEREME**  
**POZDĚJI**

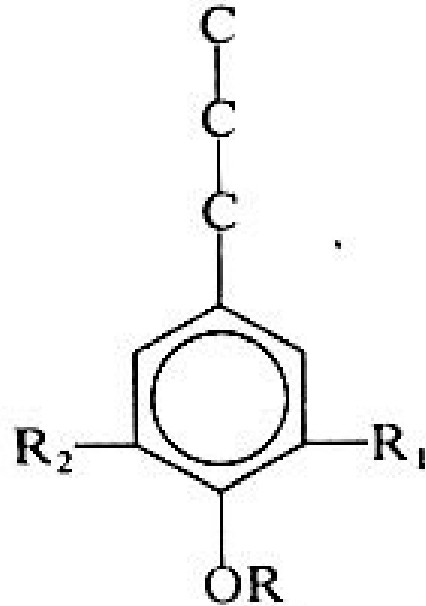
# Polyfenolické sloučeniny

- **Polyfenoly** jsou skupina chemických sloučenin obsažených v rostlinách. Jsou charakterizovány přítomností více než jedné fenolové jednotky nebo stavebního bloku v molekule.
- **Polyfenoly** se obecně dělí na:
  - **hydrolyzovatelné taniny** (estery kyseliny gallové a glukózy nebo jiných cukrů)
  - **fenylpropanoidy**, například **ligniny**,
  - **flavonoidy**
  - **kondenzované taniny**.

# LIGNIN 1

- Hlavní necelulózová složka dřeva (20 – 30 %), jehličnaté dřevo má více ligninu než listnaté
- Vytváří adhezivní složku mezi celulóзовými vlákny > dřevo je **KOMPOZITNÍ MATERIÁL!**
- Amorfni makromolekulární látka, směs dosud ne zcela známého složení > existuje řada vzorců ligninu (ukázka)
- Ve dřevě pravděpodobně chemicky vázán na **POLYSACHARIDY**
- Za základní stavební jednotku jsou považovány deriváty **FENYLPROPANU**

# LIGNIN 2



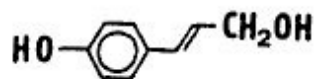
kde R = H nebo alkyl, aryl, acyl aj.

R<sub>1</sub> = -OCH<sub>3</sub> nebo H

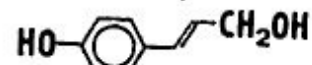
R<sub>2</sub> = -OCH<sub>3</sub> nebo H, -C (bifenyl, fenyلكumaron) aj.

## deriváty FENYLPROPANU

# LIGNIN 3



p-kumar-

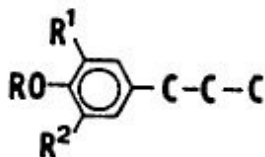


koniferyl-



sinapinalkohol

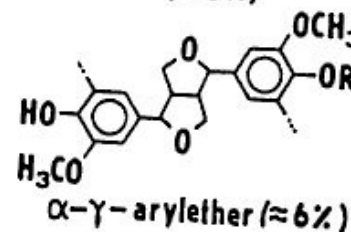
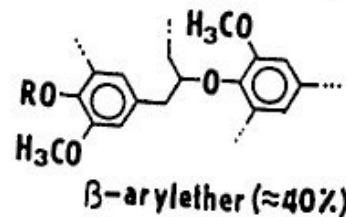
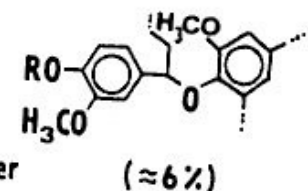
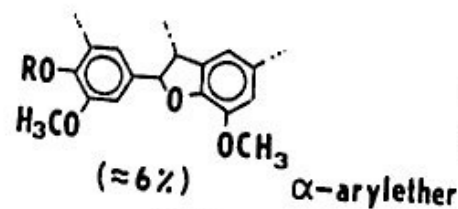
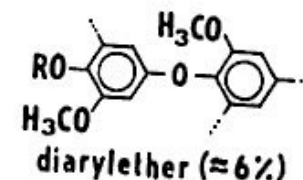
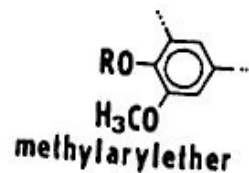
## Deriváty FENYLPROPANU tvořící LIGNIN



$R^1$  : H, OCH<sub>3</sub>

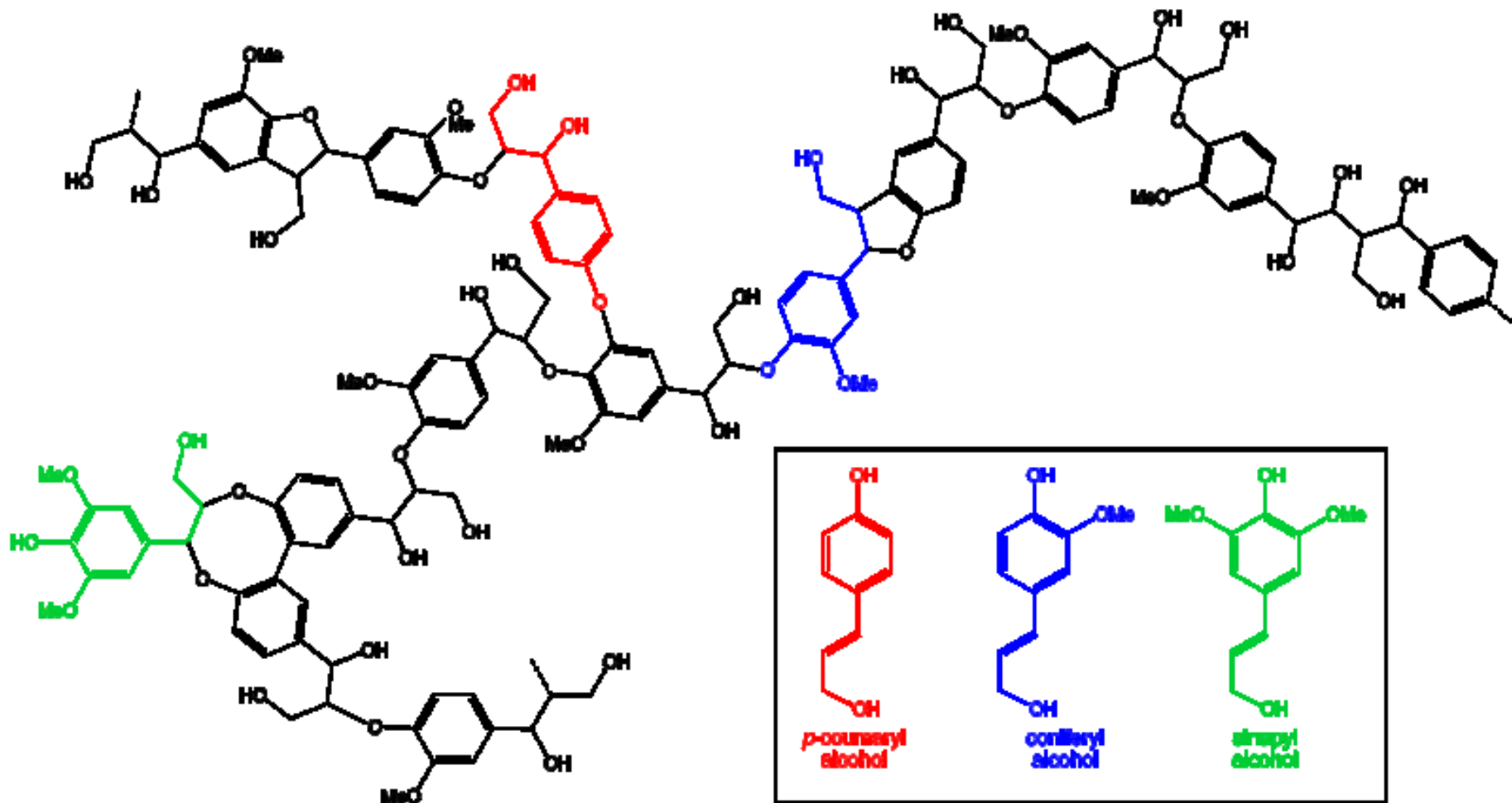
R : H, Alkyl, Aryl, Acyl

$R^2$  : H, OCH<sub>3</sub>, bifenylyl

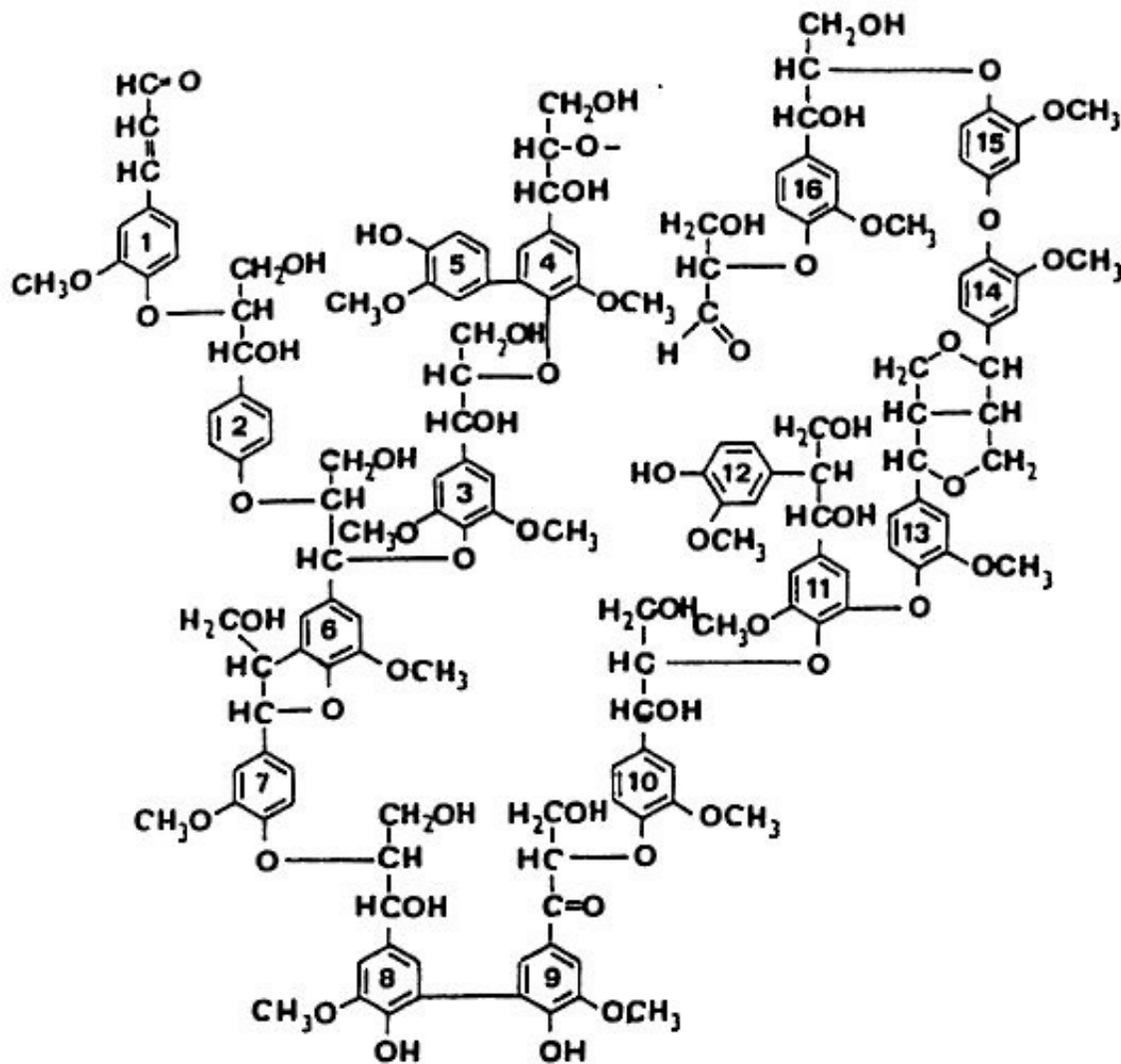


## Sít'ování ligninu přes ETHEROVÉ MŮSTKY

# LIGNIN 4 – MOŽNÉ VZORCE I



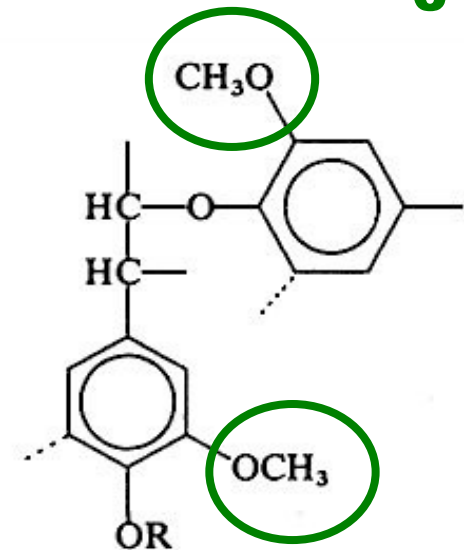
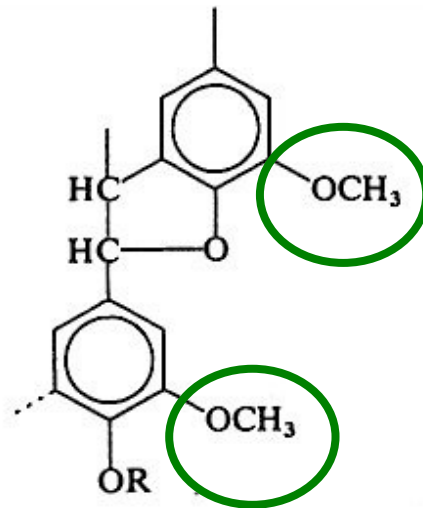
# LIGNIN 5 – MOŽNÉ VZORCE II





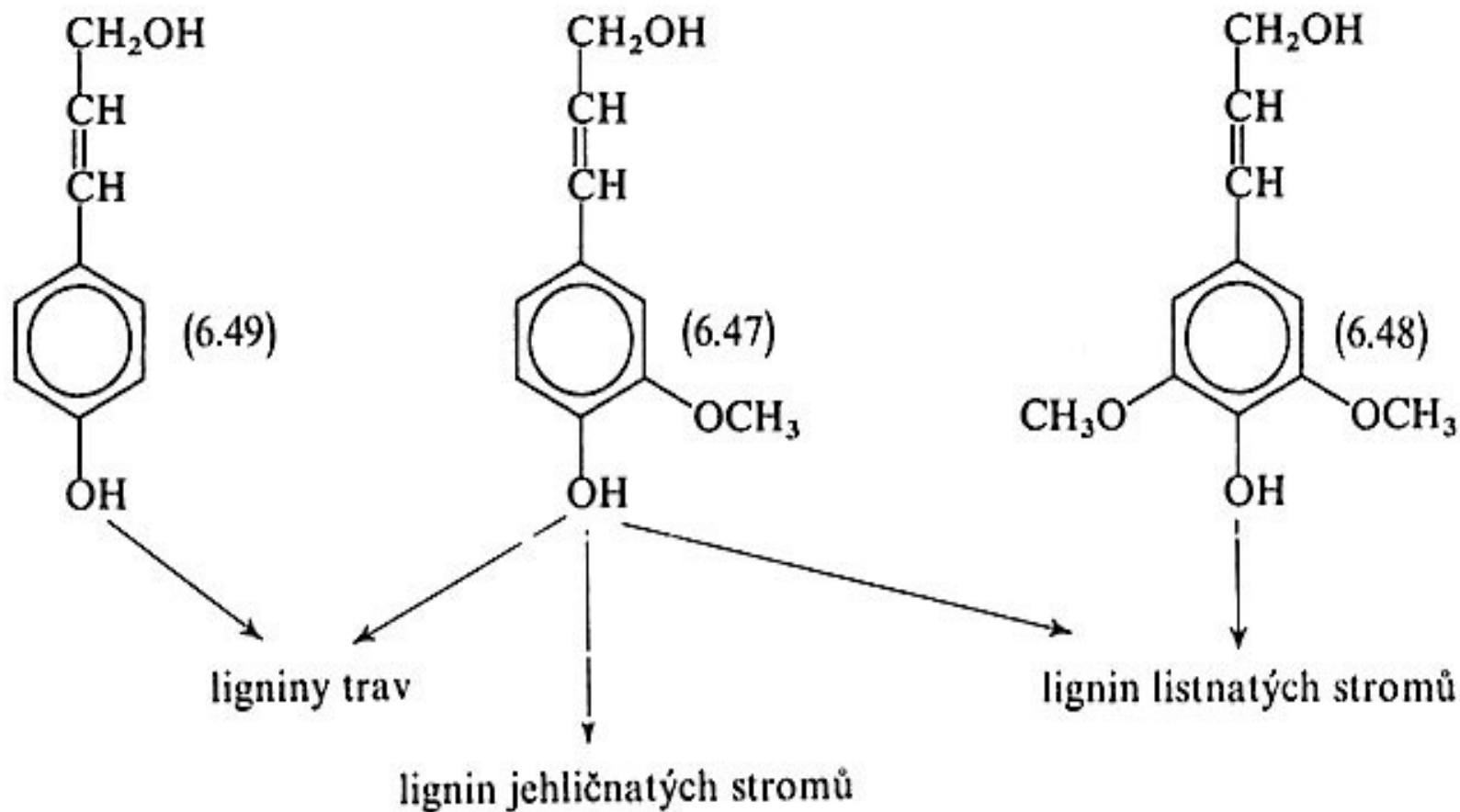
# LIGNIN 6 – JAK SE ZÍSKÁVÁ?

- LIGNIN je ODPANÍ LÁTKOU při chemické výrobě buničiny
- Problémem jeho využití je jeho mnohotvárnost, tj. lignin z různých zdrojů má různé složení
- **Reaktivním místem je etherový můstek > možná výroba MeOH odštěpením  $-OCH_3$  skupiny**

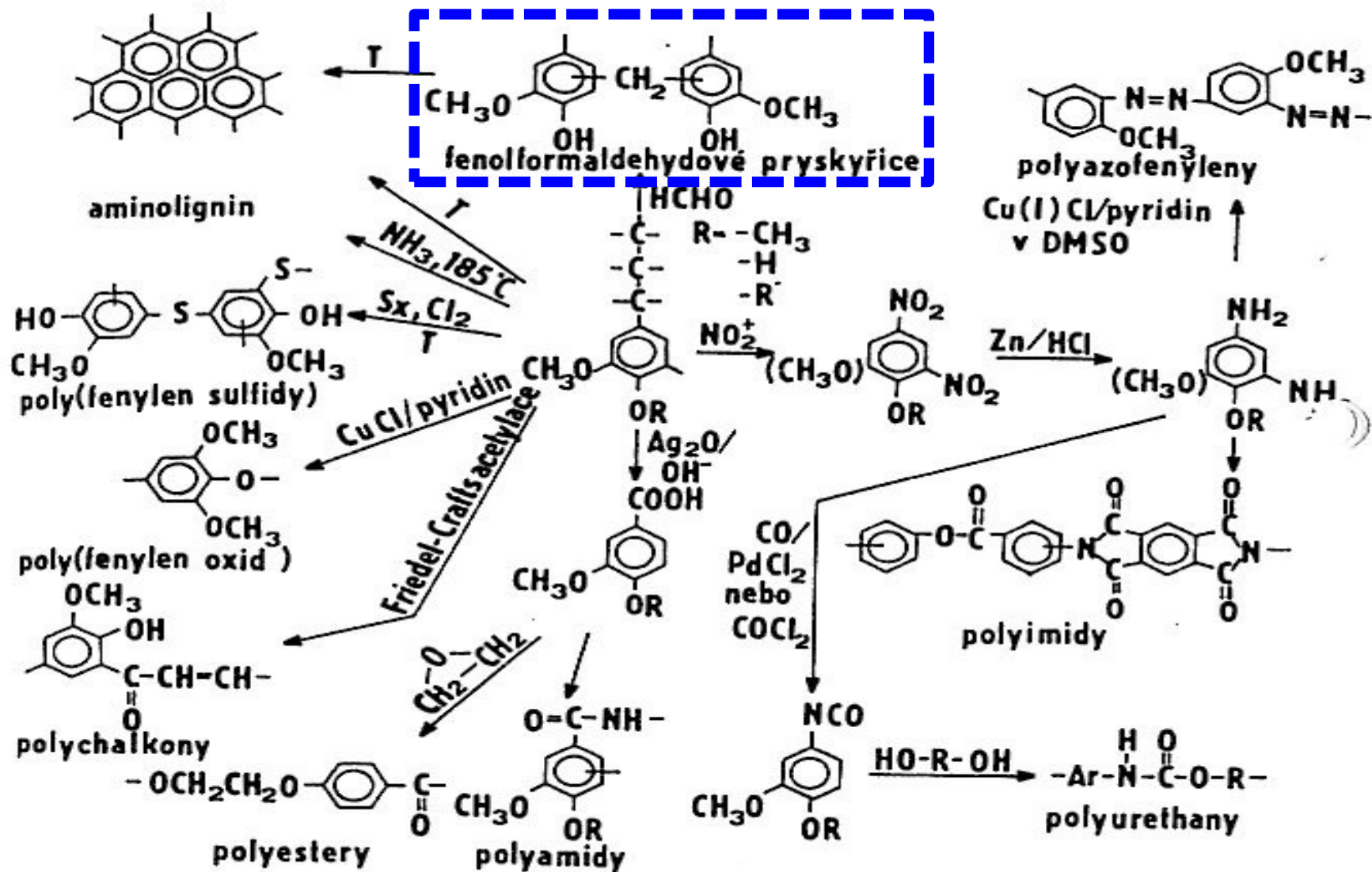


$\beta$ -arylether  
~ 40 %

# LIGNIN 7 – Problémem jeho využití je jeho mnohotvárnost, tj. lignin z různých zdrojů má různé složení

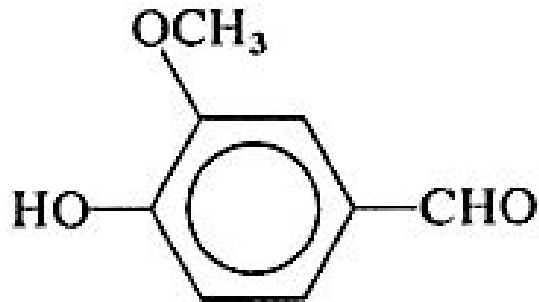


# LIGNIN 8 – co s ním dělat ?

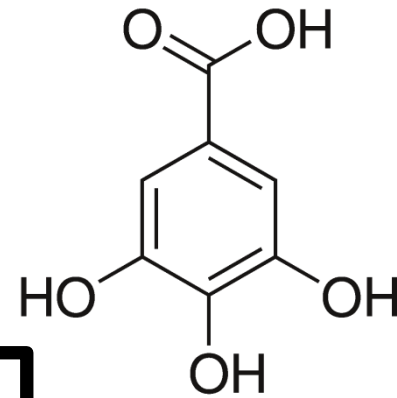


# LIGNIN 9 – chemické a jiné využití

Chemické je ZATÍM minimální



vanilin



Kyselina gallová

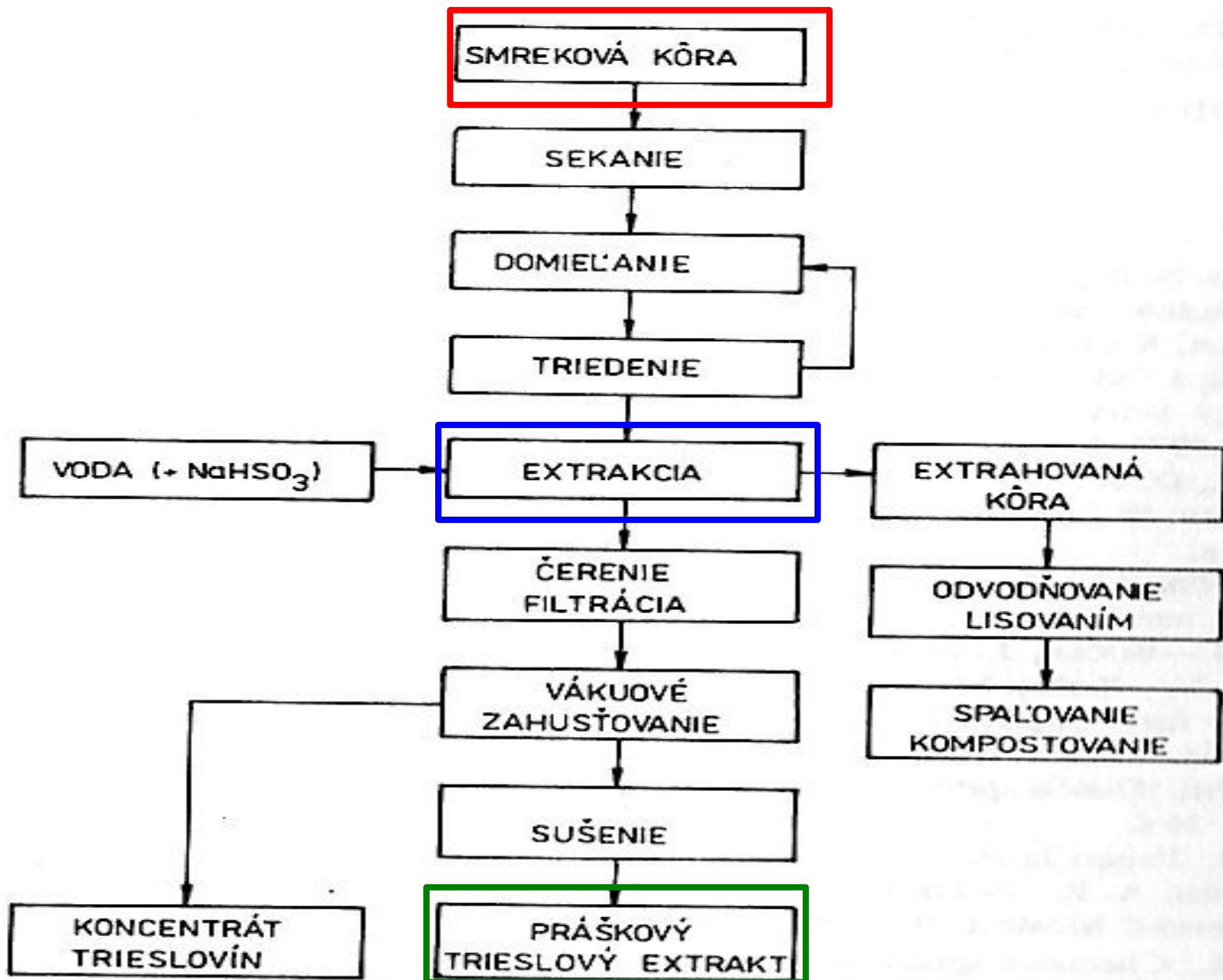
## Jiné využití

Hlavní část, tzv. černé louhy, se dosud spaluje

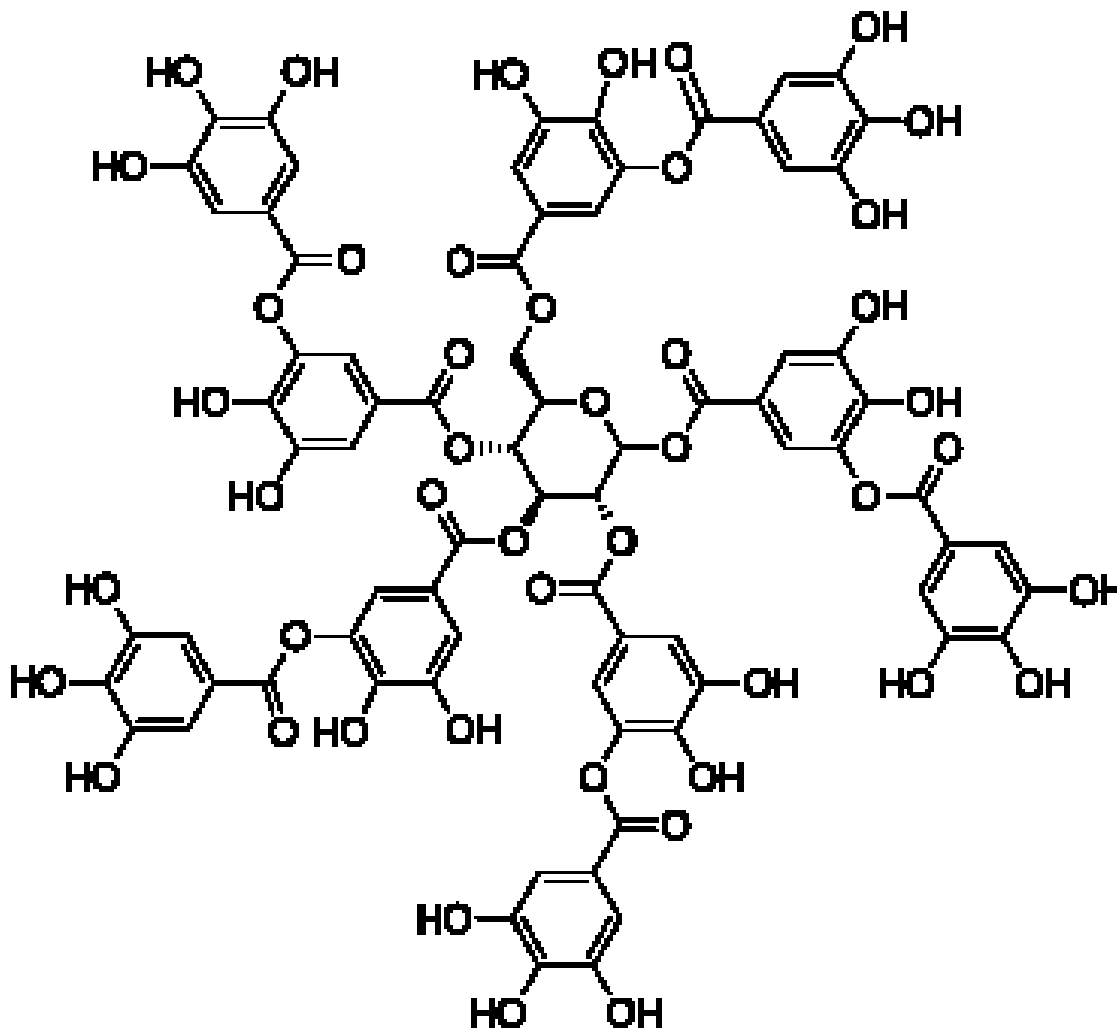
**ZHODNOCENÍ LIGNINU – LEVNÉHO  
ODPADNÍHO POLYMERU ČEKÁ  
PRÁVĚ NA VÁS!**

# Třísloviny

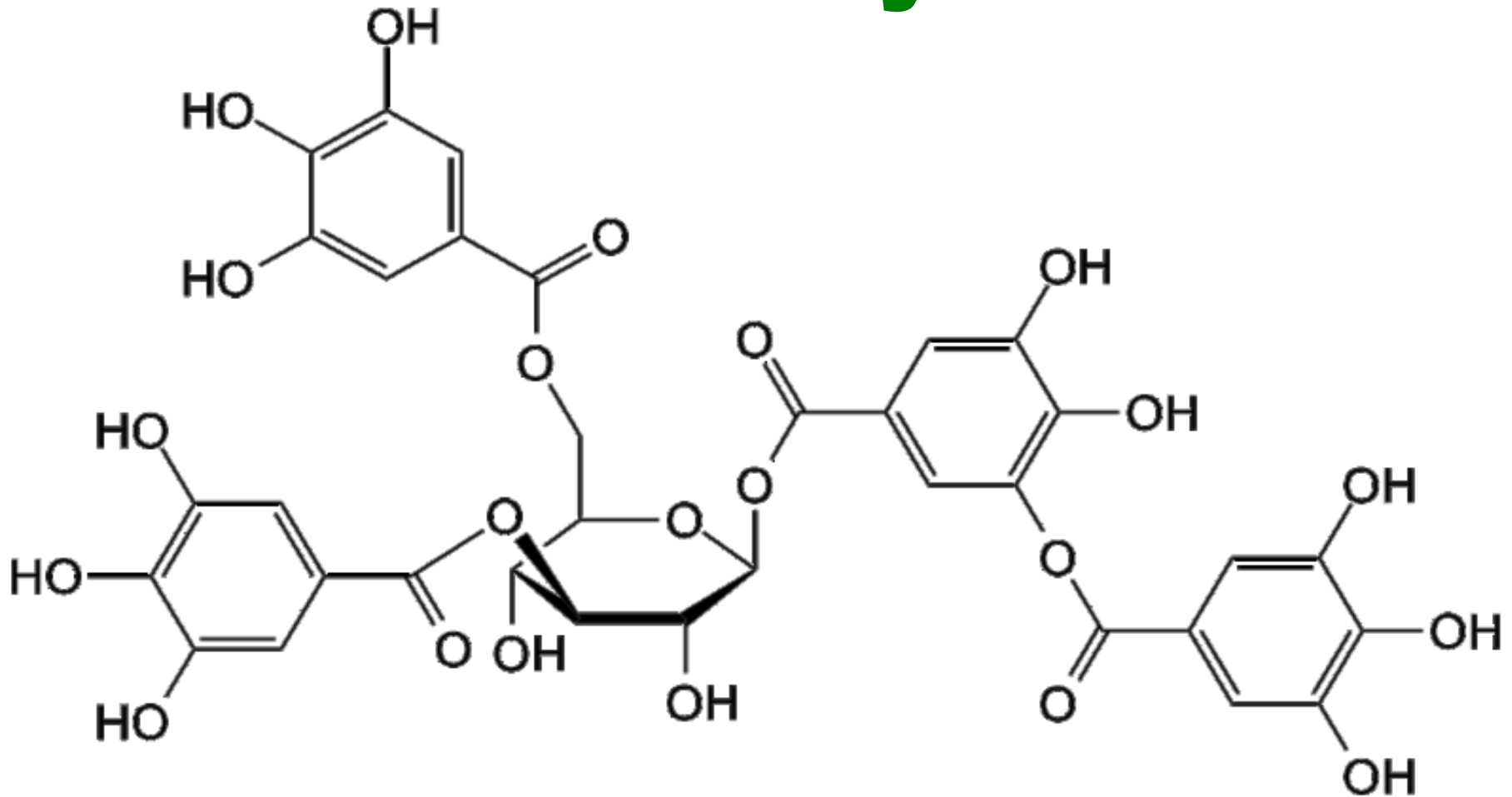
- **Třísloviny (taniny)** jsou rostlinné polyfenoly trpké, svíravé či hořké chuti, které sráží proteiny a alkaloidy.
- **Vyčiňují kůži na useň**
- Z chemického hlediska jsou to velké **polyfenolické sloučeniny**, které obsahují hydroxylové a karboxylové skupiny vázající se na proteiny a jiné makromolekuly.
- Mívají molekulovou hmotnost od 500 do 3 000 g/mol.



# Tanin – jedna z možných struktur



# Tanin –další z možných struktur





# Tannin = kyselina tříslová



# Tanin = kyselina tříslová

100773 Kyselina tříslová (Tannin)

prášek, vhodný k použití jako pomocná látka EMPROVE® exp Ph Eur,JP,USP

V případě dotazů prosím kontaktujte naše  
Zákaznické centrum:

Merck KGaA  
Frankfurter Str. 250  
64293 Darmstadt  
Germany  
Telefon: +49 6151 72-0  
Fax: +49 6151 72 2000

15 říjen 2013

## Katalogové číslo

1007731000

1007739024

## Balení

Plastová láhev

Dvojitý PE pytel

## Qty/Pk

1 kg

20 kg

## Informace o produktu

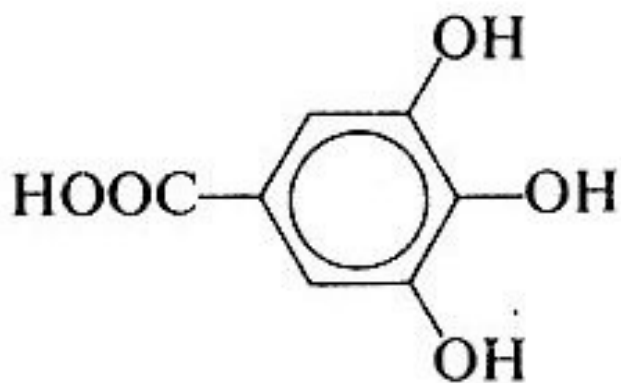
|           |               |
|-----------|---------------|
| Grade     | Ph Eur,JP,USP |
| Synonyms  | Tannin        |
| Kód HS    | 3201 90 90    |
| Číslo EC  | 215-753-2     |
| Číslo CAS | 1401-55-4     |

## Fyzikálně chemická data

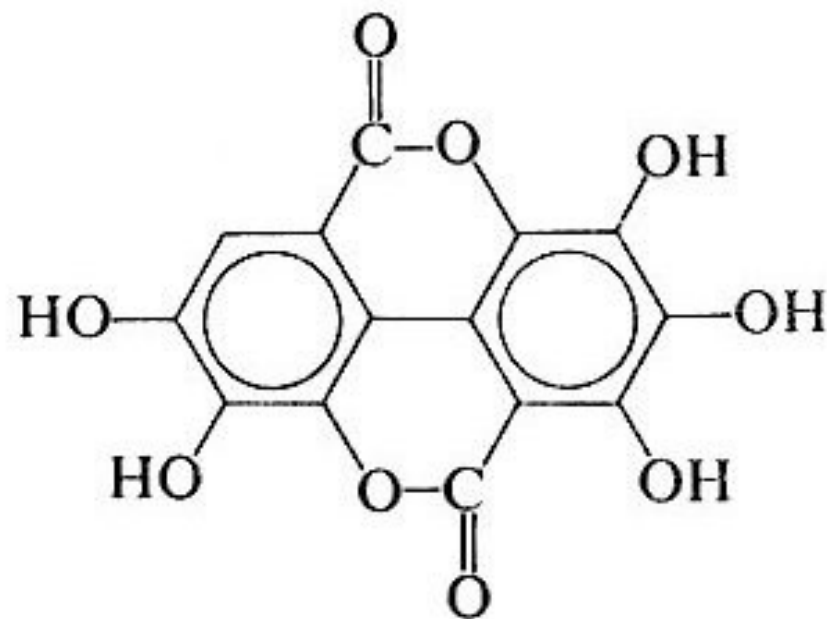
|                     |  |
|---------------------|--|
| Rozpuštnost ve vodě | 250 g/l (20 °C)                        |
| Bulk density        | 220 kg/m <sup>3</sup>                  |
| Hodnota pH          | 3.5 (100 g/l, H <sub>2</sub> O, 20 °C) |

## Bezpečnostní informace

|          |   |
|----------|---|
| LGK      | 10 - 13 Ostatní kapalné a tuhé látky  |
| WGK      | WGK 1 látka mírně ohrožující vody   |
| Disposal | 3<br>Relativně nereaktivní organické reagentie mohou být shromažďovány v kontejneru A. Pokud jsou halogenované, musí být umístěny v kontejneru B. U pevných reziduí použijte kontejner C. |



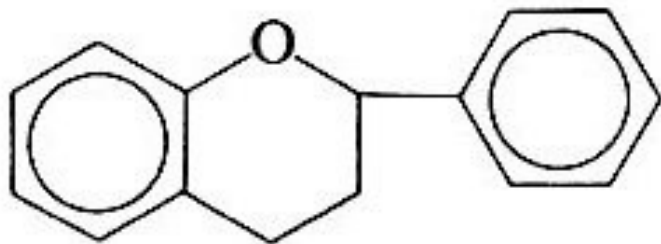
kyselina galová



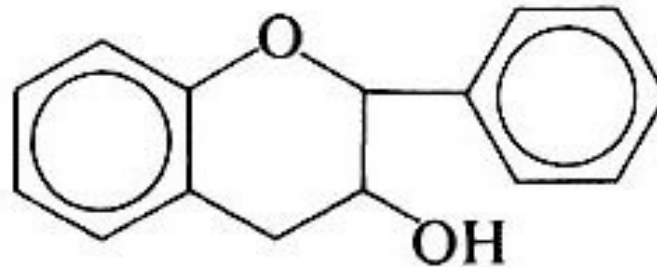
kyselina elagová

**hydrolyzovatelné taniny = kys. gallová +  
navázané sacharidy**

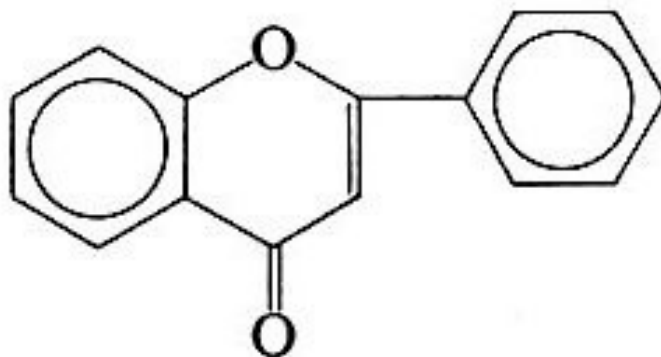
# Flavonoidy > kondenzované taniny



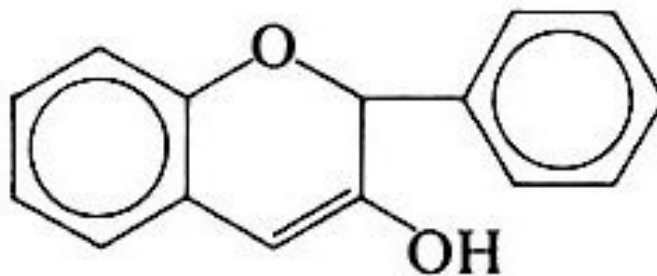
flavan



flavan-3-ol (catechin)

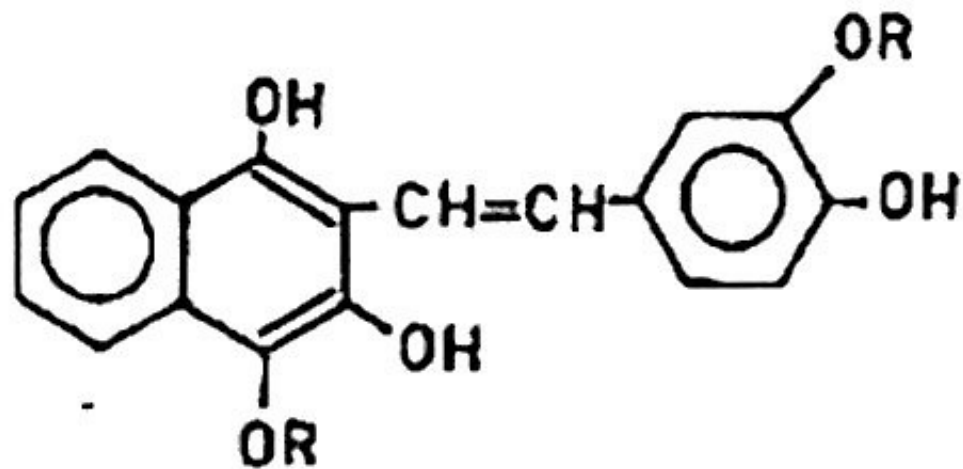
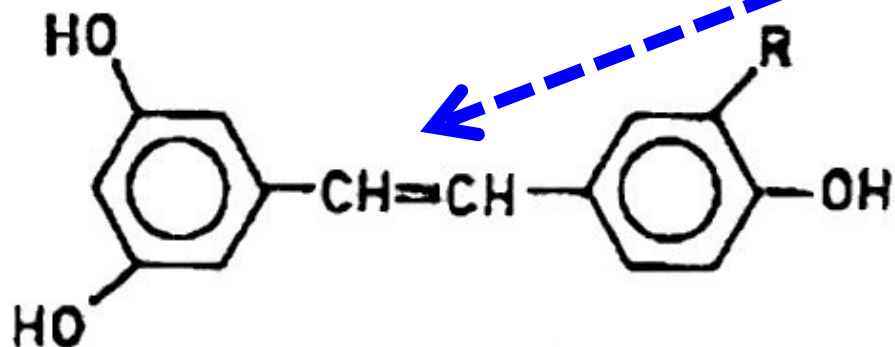


flavón



antokyanidin

# Taniny odvozené od STILBENU



piceatanol

**Flavonoidy > kondenzované taniny**

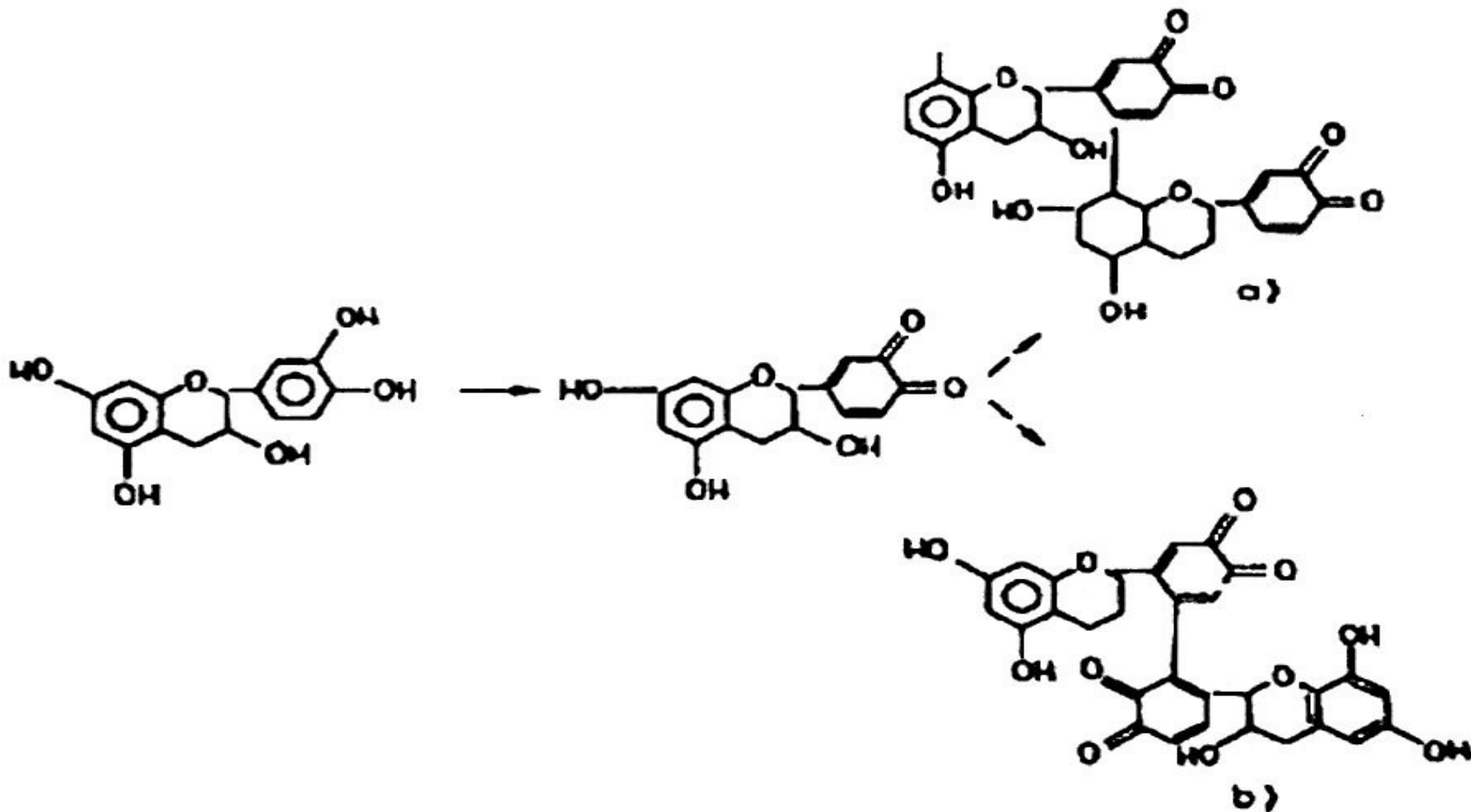
**&**

**hydrolyzovatelné taniny = kys. gallová  
(kys. Elagová) + navázané sacharidy**

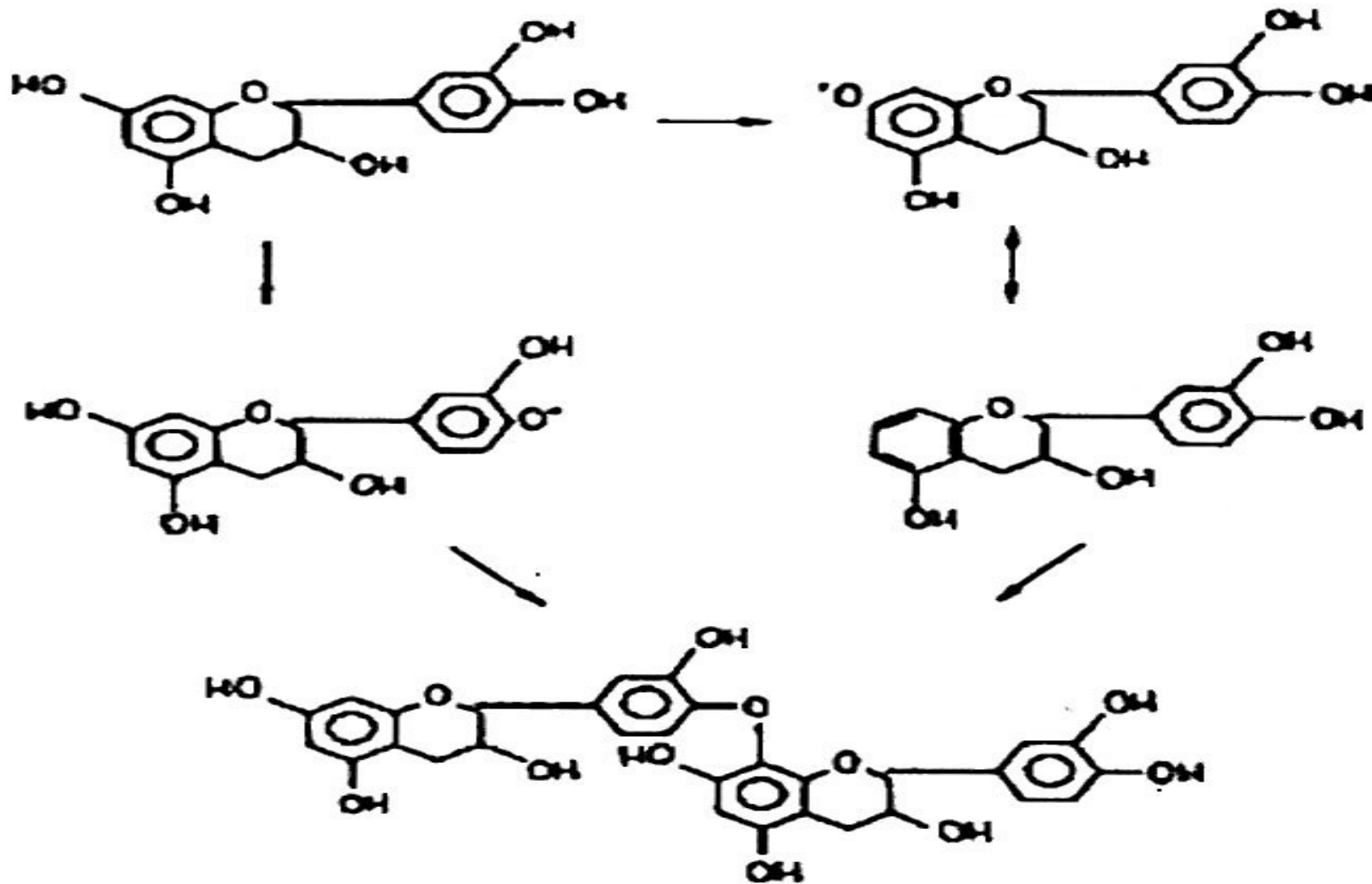
**&**

**Taniny odvozené od STILBENU**

**Se často vyskytují společně v jednom  
rostlinném extraktu**



**Obr. 2.25**  
**Oxidačná polymerizácia katechínu**  
**a-väzba spôsobom hlava-päta,**  
**b-spôsobom hlava-hlava, päta-päta**

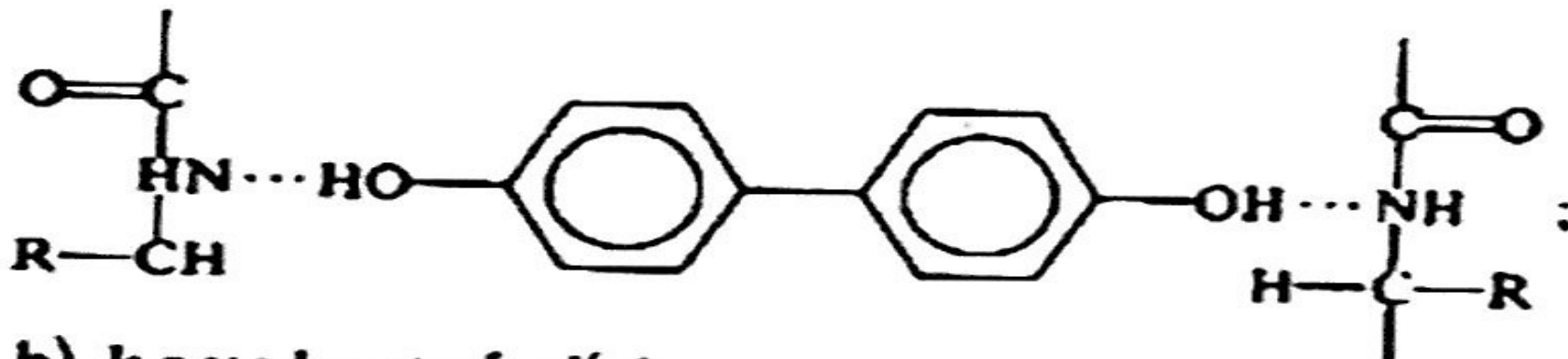


Obr. 2.26

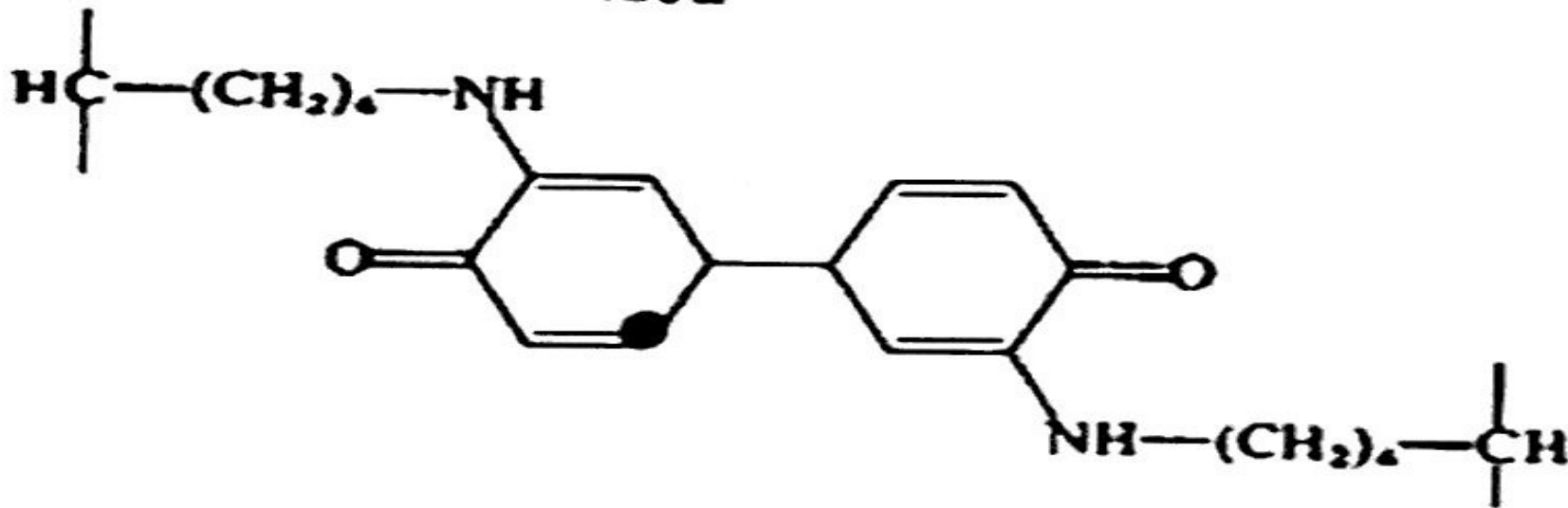
**Radikálová polymerizácia polyfenolov**



# a) vodíková vazba **ČINĚNÍ KŮŽÍ NA USEŇ**



# b) kovalentná vazba



Obr. 2.28

Interakcia trieslovín s kolegencz

# Duběnkový inkoust 1

**Duběnkový inkoust (také železoduběnkový, železogalový inkoust)** je inkoust fialovo-černé barvy, vyráběný ze solí železa a taninu z rostlinných zdrojů. Jde o organokovovou sloučeninu rozptýlenou ve vodě, ve které je stabilizována pojivem, který zajišťuje rozptýlení pigmentu v roztoku. V Evropě byl běžně používán od 12. do 19. století.

# Duběnkový inkoust 2

*„Opatři stejné váhové množství duběnek a višňové pryskyřice, pryskyřici namoč za dorůstajícího měsíce – 5. nebo 11. dne – do medoviny v množství, které se vejde do tří vaječných skořápek, nebo do vody a nech máčet dva týdny.*

*Duběnkы roztluč na prášek a prosej sítem. Pak vezmi nevelké železné desky, dlouhé dva nebo tři prsty a široké jeden prst a v počtu dvaceti nebo třiceti je pomocí provázku upevni na dřívko a zavěs do nádoby (s připravenou tekutinou).*

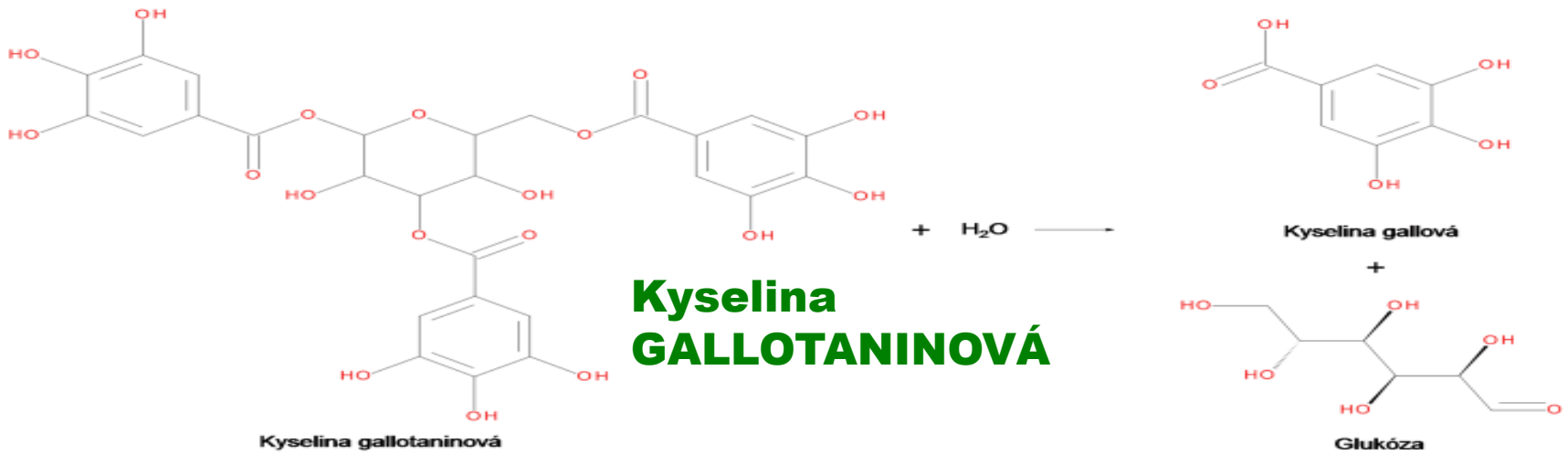
*Míchej dvakrát denně po dva týdny. Pak přilej tři lžíce vína a dvě lžíce čerstvého medu bez voštin. Inkoust slij tehdy, až získá černou barvu, když je nebe čisté a jasné. Vydrží pak dva nebo tři roky i déle.“*

# Duběnkový inkoust 3

## SLOŽKY

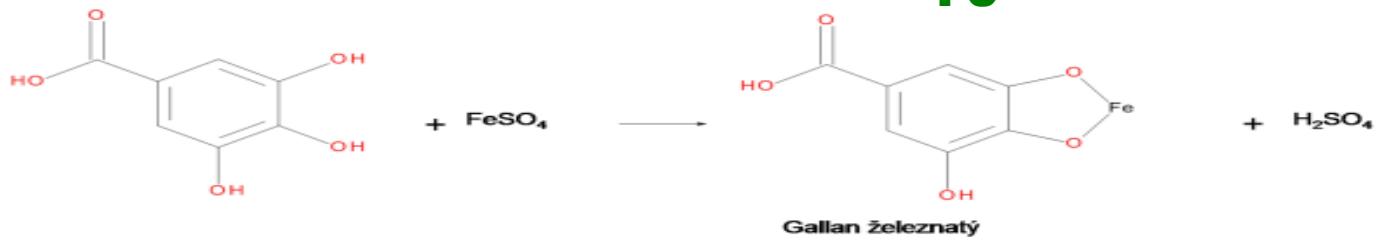
- TANIN > tříslovina
- ZELENÁ SKALICE
- ARABSKÁ GUMA > rostlinná guma
- VODA

# Duběnkový inkoust 4

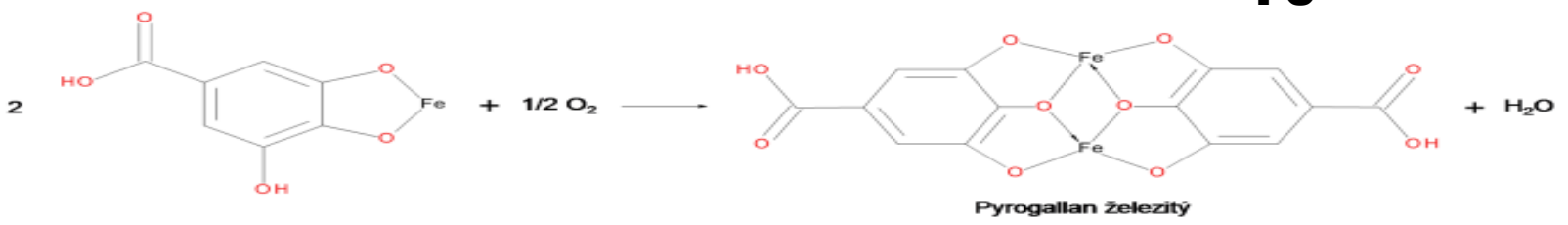


## Kyselina GALLOTANINOVÁ

**Fe<sup>+2</sup>**



**Fe<sup>+3</sup>**



# Duběnkový inkoust 5

- Reakce změny oxidačního stupně železa a tím černé barvy
- Příčiny blednutí inkoustu a reakce iontu železa při této změně je **REDUKCE**  $\text{Fe}^{+3}$
- Obnovování duběnkového inkoustu je **OXIDACE**  $\text{Fe}^{+2}$
- **TRVANLIVOST** duběnkového inkoustu tkví v reakci s celulózou nebo kolagenem

# **INKOUST versus TUŠ**

- **INKOUST je složen z: .....**
- **TUŠ je složena z: .....**

# Taniny & konzervace kovů 1

42

POVRCHOVÉ ÚPRAVY ŽELEZNÝCH KOVŮ

---

## STABILIZACE ZKORODOVANÝCH ŽELEZNÝCH PŘEDMĚTŮ TANINY

**Alena Selucká • Michal Mazík**

Metodické centrum konzervace – Technické muzeum v Brně



# Taniny & konzervace kovů 2 >

## duběnkový inkoust

### REAKCE TANINŮ S KOROZNÍ VRSTVOU ŽELEZA

Jestliže zjednodušeně uvažujeme korozní produkty železa složené zejména ze dvou hlavních vrstev – relativně kompaktní vnitřní vrstvy magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a druhé méně přilnavé vnější vrstvy, tvořené převážně lepidokrocitem ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), lze předpokládat, že reakce taninu s ionty železa probíhá převážně v horní vrstvě rzi a spodní část obsahující magnetit zůstává taninem méně ovlivněna. Mechanismus tvorby tanátu železa lze vysvětlit následujícími reakcemi.

Nejprve dochází k vytváření komplexů taninů s ionty  $\text{Fe}^{2+}$  za vytváření tanátů železnatých, které jsou za přístupu kyslíku následně oxidovány na tanáty železité. Dalším typem reakce, která může probíhat, je přímá reakce taninů s  $\text{Fe}^{3+}$  za vzniku tanátů železitých. Navíc, vlivem redukční schopnosti taninů, ionty trojmocného železa mohou být redukovány na  $\text{Fe}^{2+}$ , které jsou komplexovány na tanáty železnaté a dále oxidovány na železité tanáty. Přeměna rzi se posuzuje podle změny barvy z červenohnědé na temně modrou až černou [Kreisllová 2011]. Výsledkem reakce taninů se rzí je tedy vznik nerozpustného produktu – taninu železitého, mající ochrannou protikorozní funkci [Selucká – Mazík 2011].

# Taniny & konzervace kovů 3

## ZÁVĚR

Konzervace roztoky taninů je prospěšná z hlediska zajištění stability železných předmětů, u nichž nelze odstraňovat z povrchu produkty rzi. Vytvořením pevných komplexů tanátů železitých se zlepšují jejich ochranné hydrofobní vlastnosti. Účinnost stabilizátorů rzi je ovlivněna řadou faktorů. Závisí zejména na charakteru korozních produktů (tloušťka, stáří, složení) a dodržení podmínek správné aplikace. Důležitá je příprava povrchu – odstranění nepřilnavých složek rzi, odmaštění a následná kontrola pH připraveného roztoku taninu. Během nanášení je nutné zajistit dostatečný přísun kyslíku a zamezit rychlému vysychání vrstvy povlaku. Pokud nejsou respektovány tyto požadavky, hrozí nebezpečí, že ve spodních vrstvách rzi zůstává větší podíl nezreagovaného taninu zhoršující celkovou odolnost takto ošetřených předmětů proti další korozi.

# Huminové látky 1

**Huminové látky** jsou přírodní organické látky vznikající rozkladem převážně rostlinných zbytků. Huminové látky jen obtížně podléhají dalšímu rozkladu a jsou ve velkém množství obsažené v půdě, rašelině, uhlí a některých vodách. Podle rozpustnosti se dělí na huminy, huminové kyseliny a fulvonové (též fulvinové) kyseliny.

# Huminové kyseliny 2

- Huminové kyseliny jsou nerozpustné ve vodě s pH 2 a nižším, naopak při vyšším pH se rozpouštějí. Typická barva je hnědá až hnědočerná
- Obsahují  $-OH$  a  $-COOH$  skupiny

# 1. generace - uhelné humáty: s tím jsem já pracoval!

- Na konci 19. století byly humáty objeveny a od počátku 20. století vyráběny huminové preparáty z přírodní látky zvané leonardit, která je součástí některých uhelných nalezišť. Jde o organickou neprouhelnatělou hmotu. Protože tyto materiály vznikaly dlouhodobě a ležely miliony let v zemi, jsou obvykle vodou rozpustné složky (nízkomolekulární část a huminové soli) vyplavené a naopak huminové kyseliny na sebe za tuto dobu navázaly značné množství těžkých kovů.
- Uhelné humáty se skládají převážně z vysokomolekulárních látek, takže nejsou zcela rozpustné. Obsahují 17-70 % huminových látek.

## • **EXTRAKCE Z HNĚDÉHO UHLÍ**

**CÍLEM BYLA ADITIVACE LDPE A DOCÍLENÍ BIODEGRADOVATELNÉ FÓLIE**