

PŘÍRODNÍ POLYMERY

Polyfenoly: lignin, třísloviny, humínové kyseliny

**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	12. XII.	EXKURZE –ŠKROBÁRNA, VÝROBA A ZPRACOVÁNÍ ŠKROBŮ & KLIHÁRNA

LITERATURA

- Ing. J. Dvořáková: **PŘÍRODNÍ POLYMERY**, VŠCHT Praha, Katedra polymerů, skripta 1990
- J. Mleziva, J. Kálal: **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

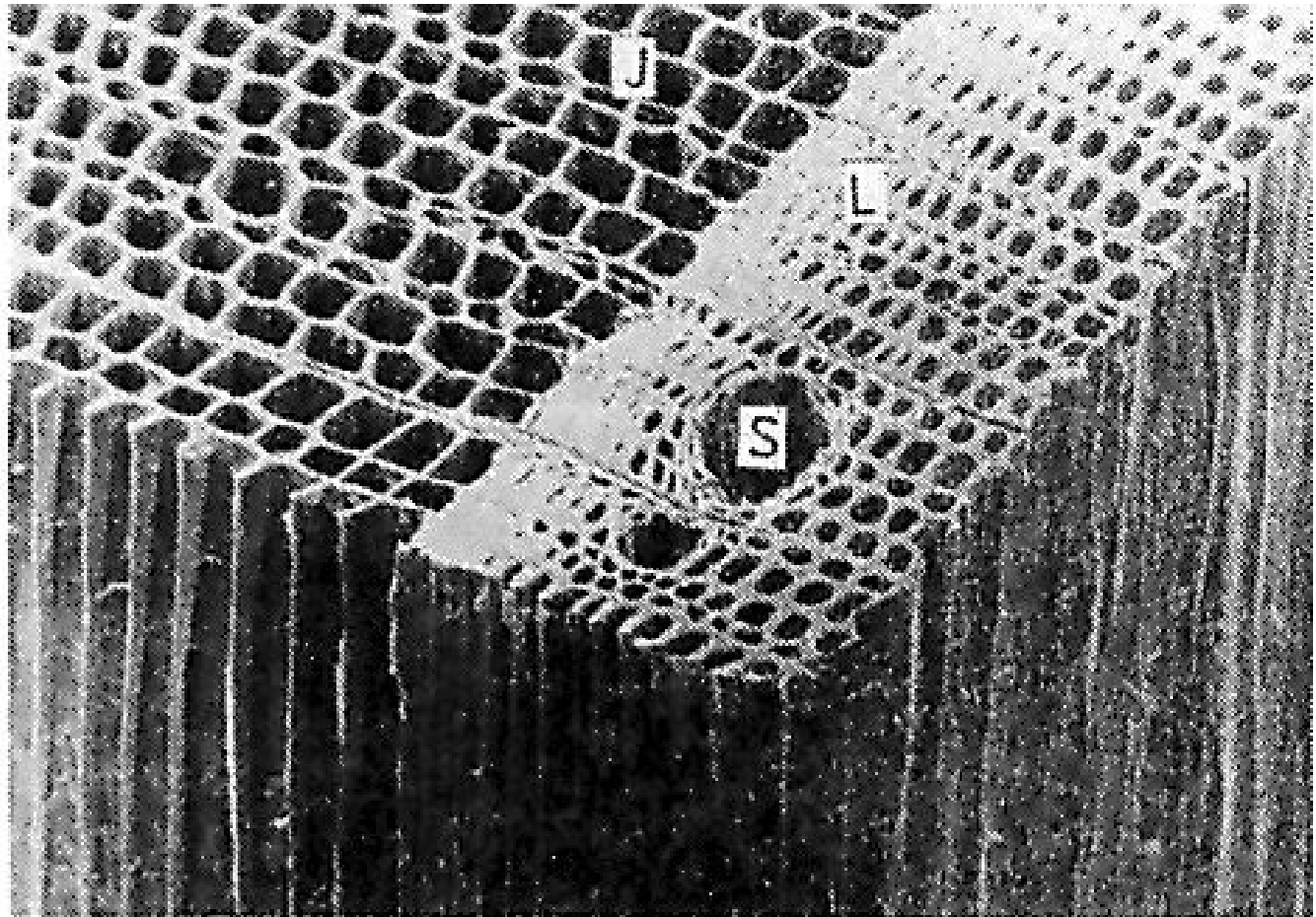
ČÁST	cca. %hmot.
Pařez + kořenový systém	20
Větve	15
Kmen – dále rozděleno	65
Vrchol	5
Kůra	5

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.

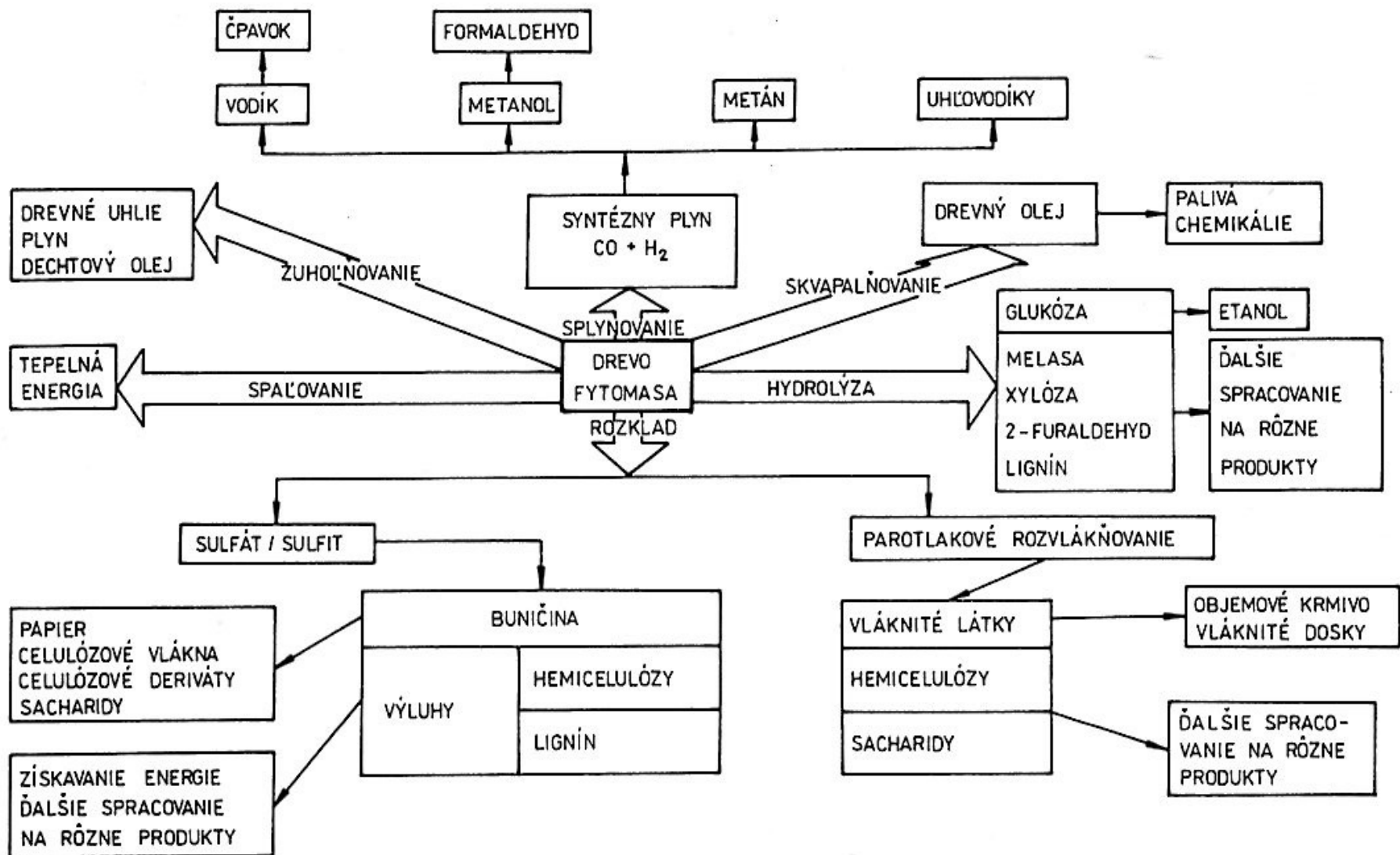
DŘEVO – ukázka struktury



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, %	prum
O ₂ ve vzorku*	1,815
CO₂	10,946
H ₂	18,600
CO	22,050
CH ₄	1,620
N₂	44,000
Ar**	0,569
ethan	0,018
ethylen	0,128
<i>ostatní složky</i>	<i>0,254</i>
SUMA	100,000

**Co lze ze stromu
využít na
DŘEVOPLYN?**

**Jaké jsou VÝHODY
versus
NEVÝHODY
DŘEVOPLYNU?**

**DŘEVOPLYN v
tuzemské historii ?**

VÝROBA CELULÓZY

- NÁTRONOVÝ
- SULFITOVÝ
- SULFÁTOVÝ

PODROBNĚJI PROBEREME POZDĚJI

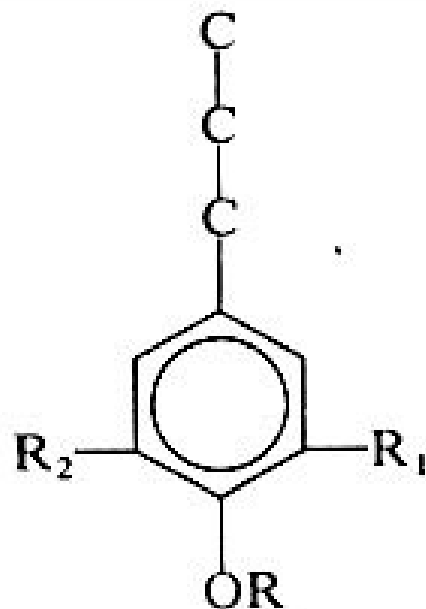
Polyfenolické sloučeniny

- **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 celulózovými vlákny > dřevo je KOMPOZITNÍ MATERIÁL!**
- **Amorfní 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



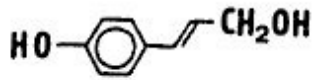
kde R = H nebo alkyl, aryl, acyl aj.

R₁ = —OCH₃ nebo H

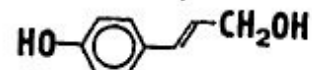
R₂ = —OCH₃ nebo H, —C (bifenyl, fenyلكumaron) aj.

deriváty FENYLPROPANU

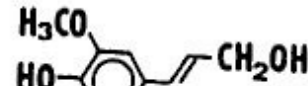
LIGNIN 3



p-kumar-

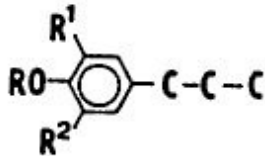


koniferyl-



sinapinalkohol

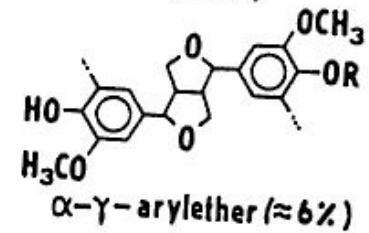
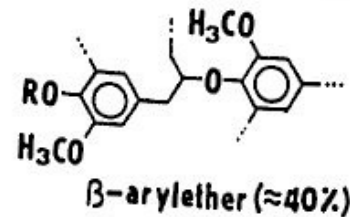
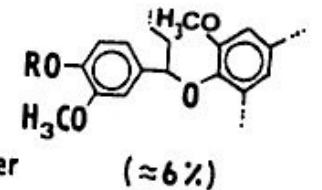
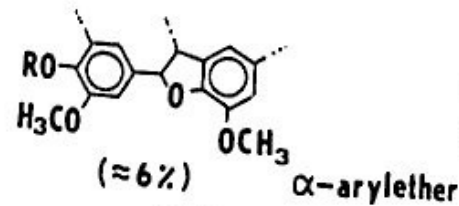
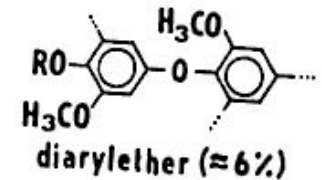
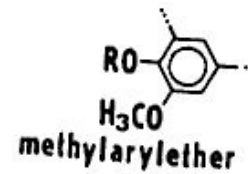
Deriváty FENYLPROPANU tvořící LIGNIN



R^1 : H, OCH₃

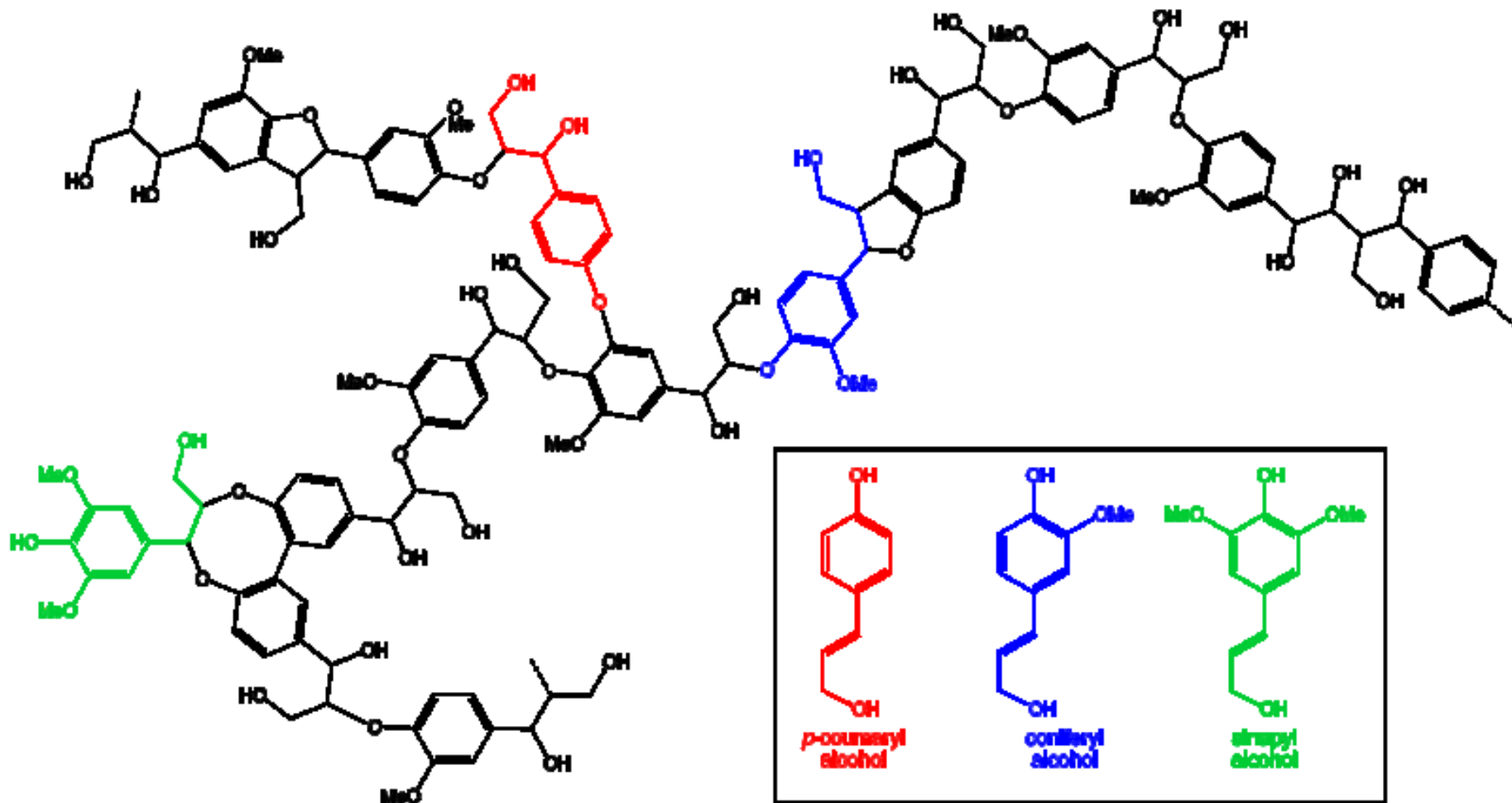
R : H, Alkyl, Aryl, Acyl

R^2 : H, OCH₃, bifenylyl

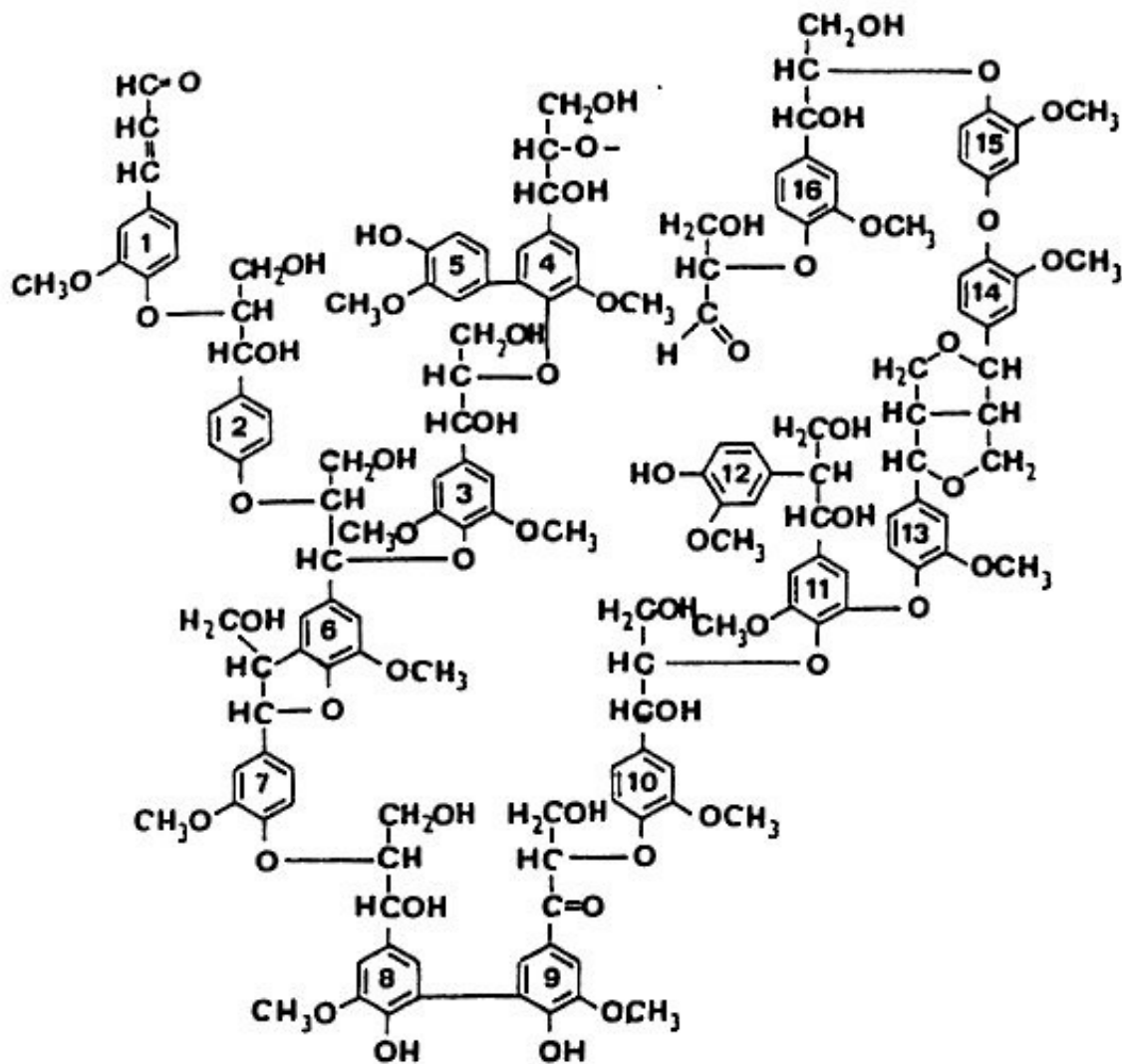


Sít'ování ligninu přes ETHEROVÉ MŮSTKY

LIGNIN 4 – MOŽNÉ VZORCE I

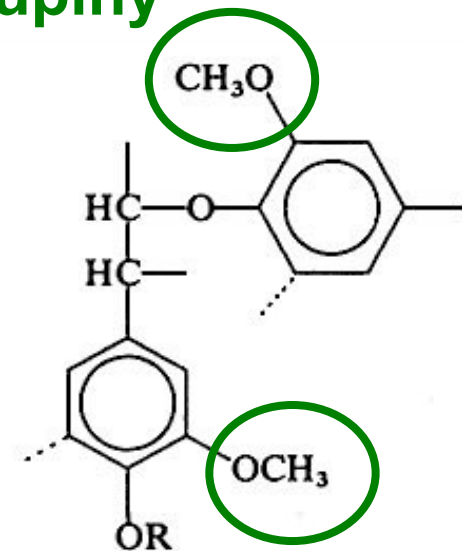
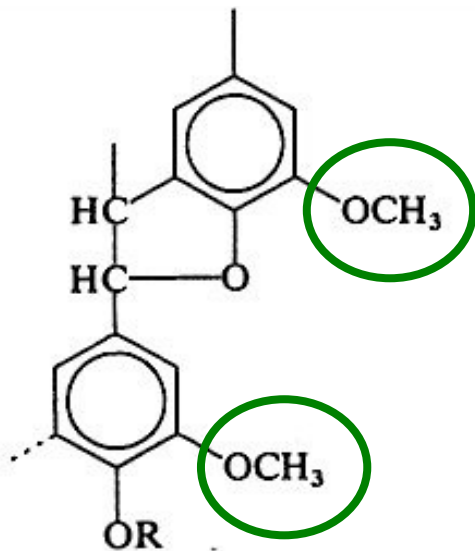


LIGNIN 5 – MOŽNÉ VZORCE II



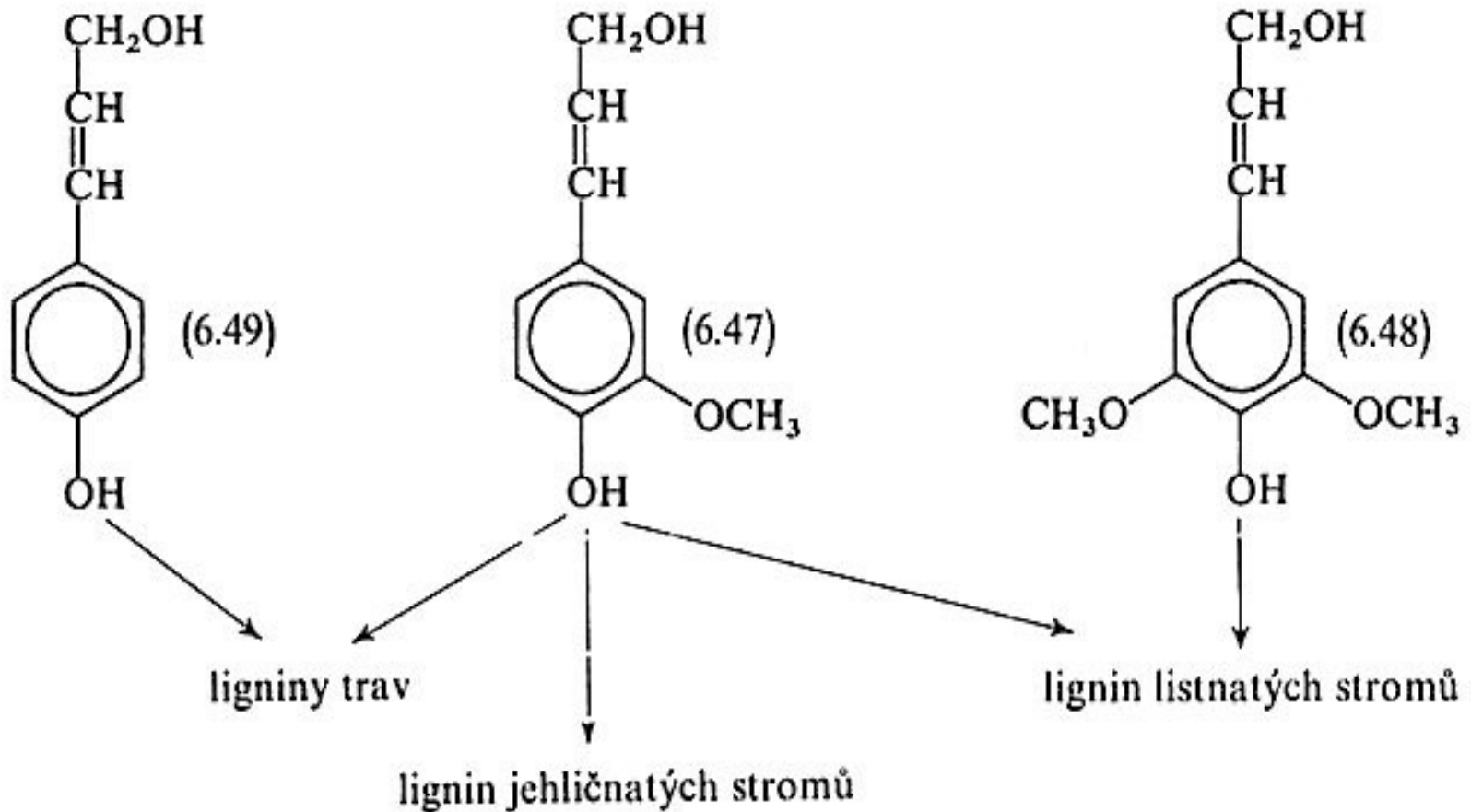
LIGNIN 6 – JAK SE ZÍSKÁVÁ?

- **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**

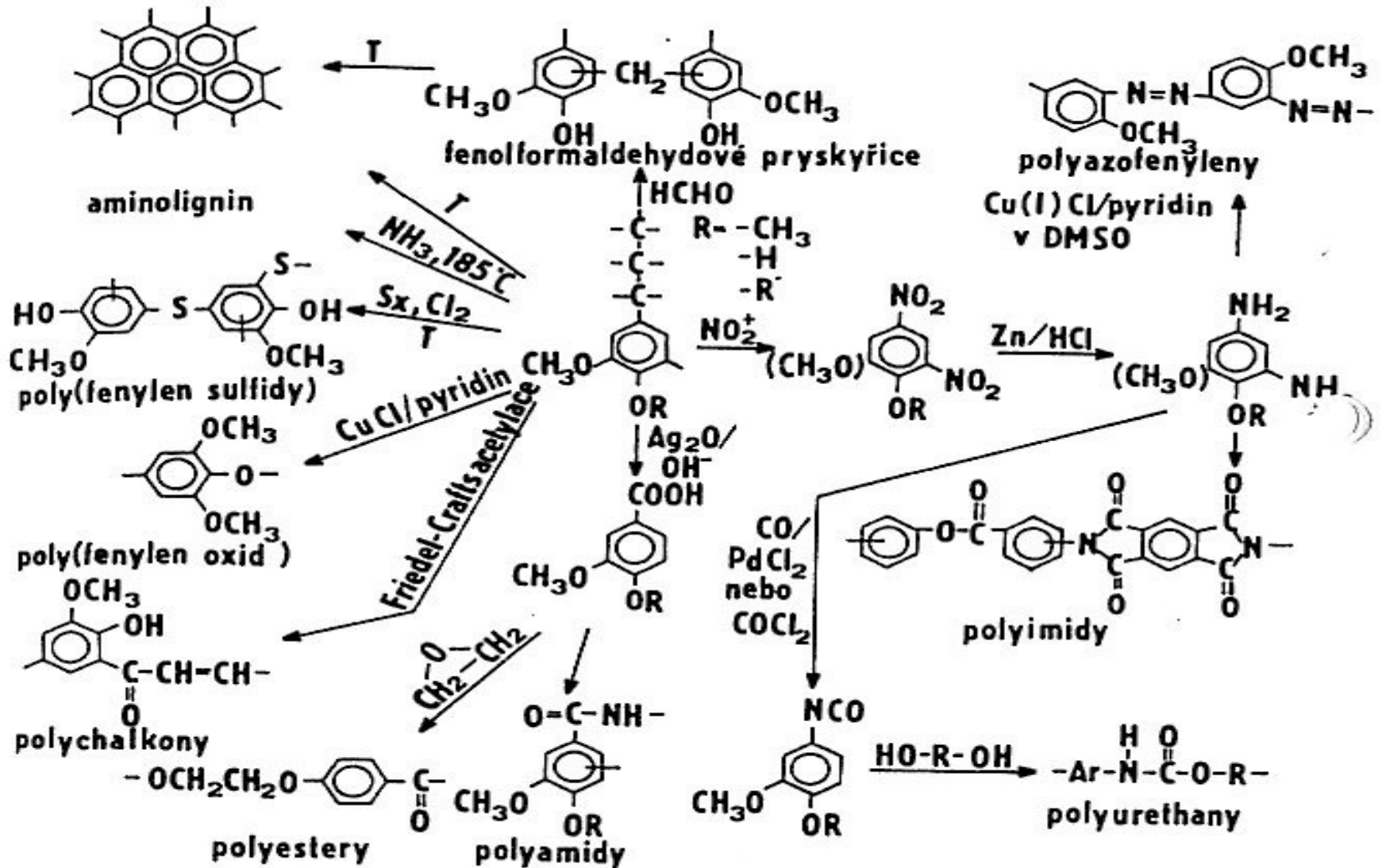


β -arylether
~ 40 %

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

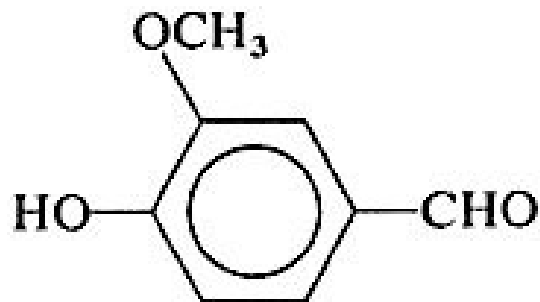


LIGNIN 7 – co s ním dělat ?

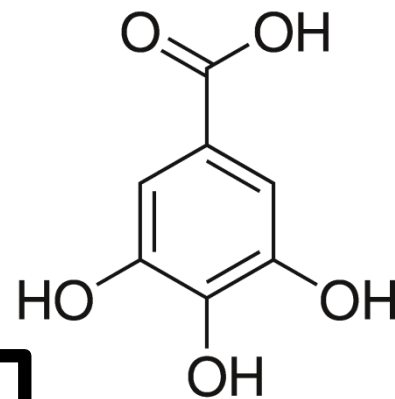


LIGNIN 8 – chemické a jiné využití

Chemické je ZATÍM minimální



vanilin



Kyselina gallová

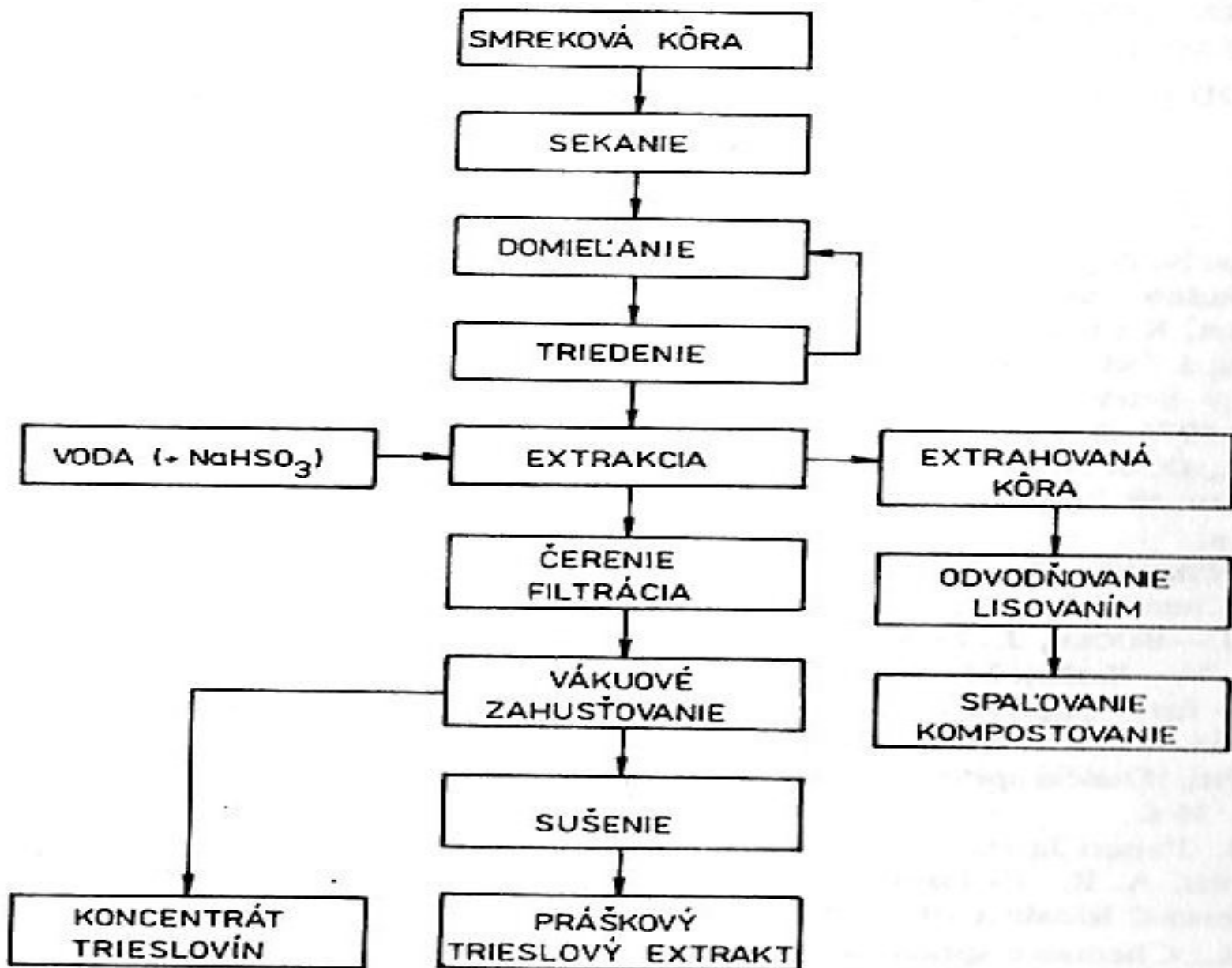
Jiné využití

Hlavní část, tzv. černé louhy, se dosud spaluje

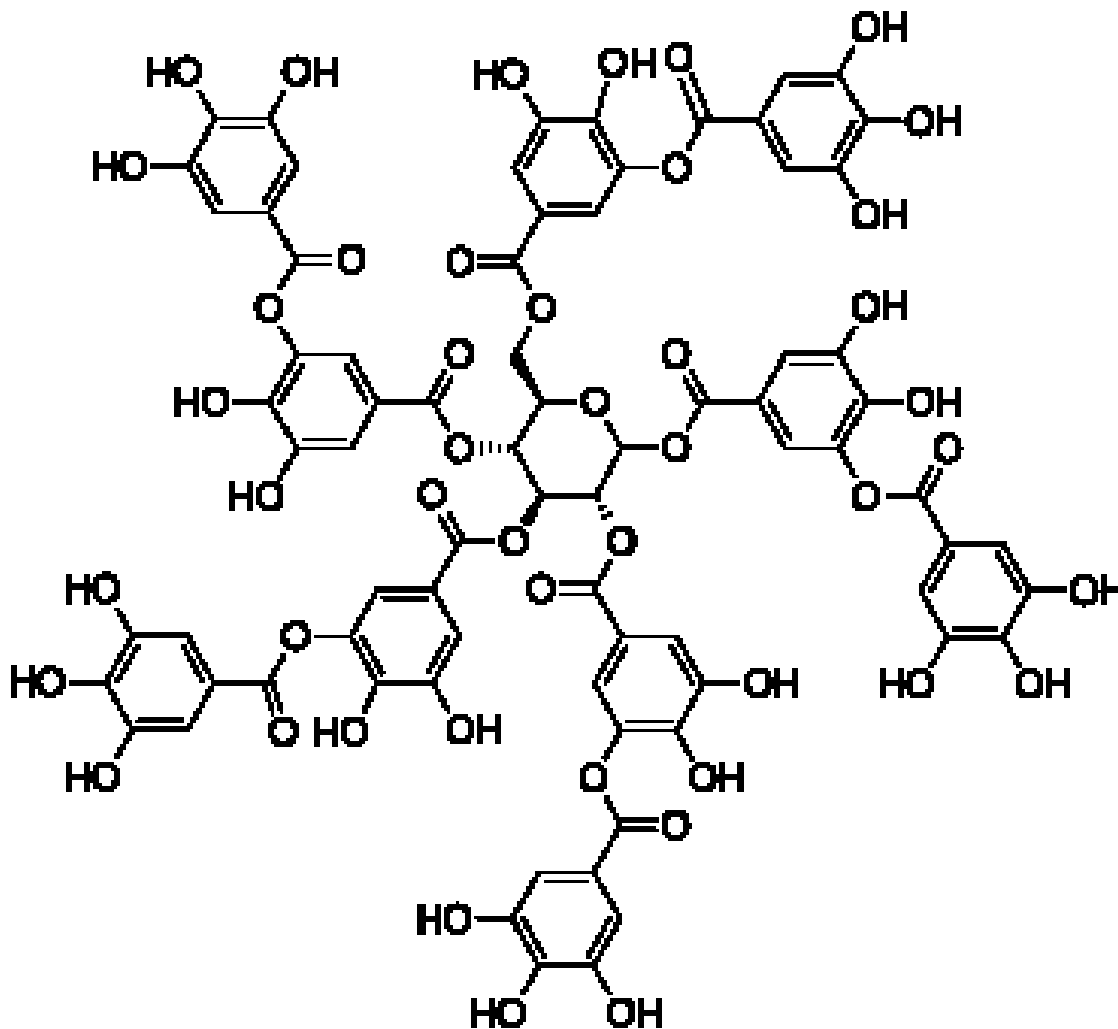
**ZHODNOCENÍ LIGNINU – LEVNÉHO
ODPADNÍHO POLYMERU ČEKÁ
PRÁVĚ NA VÁS!**

Třísloviny

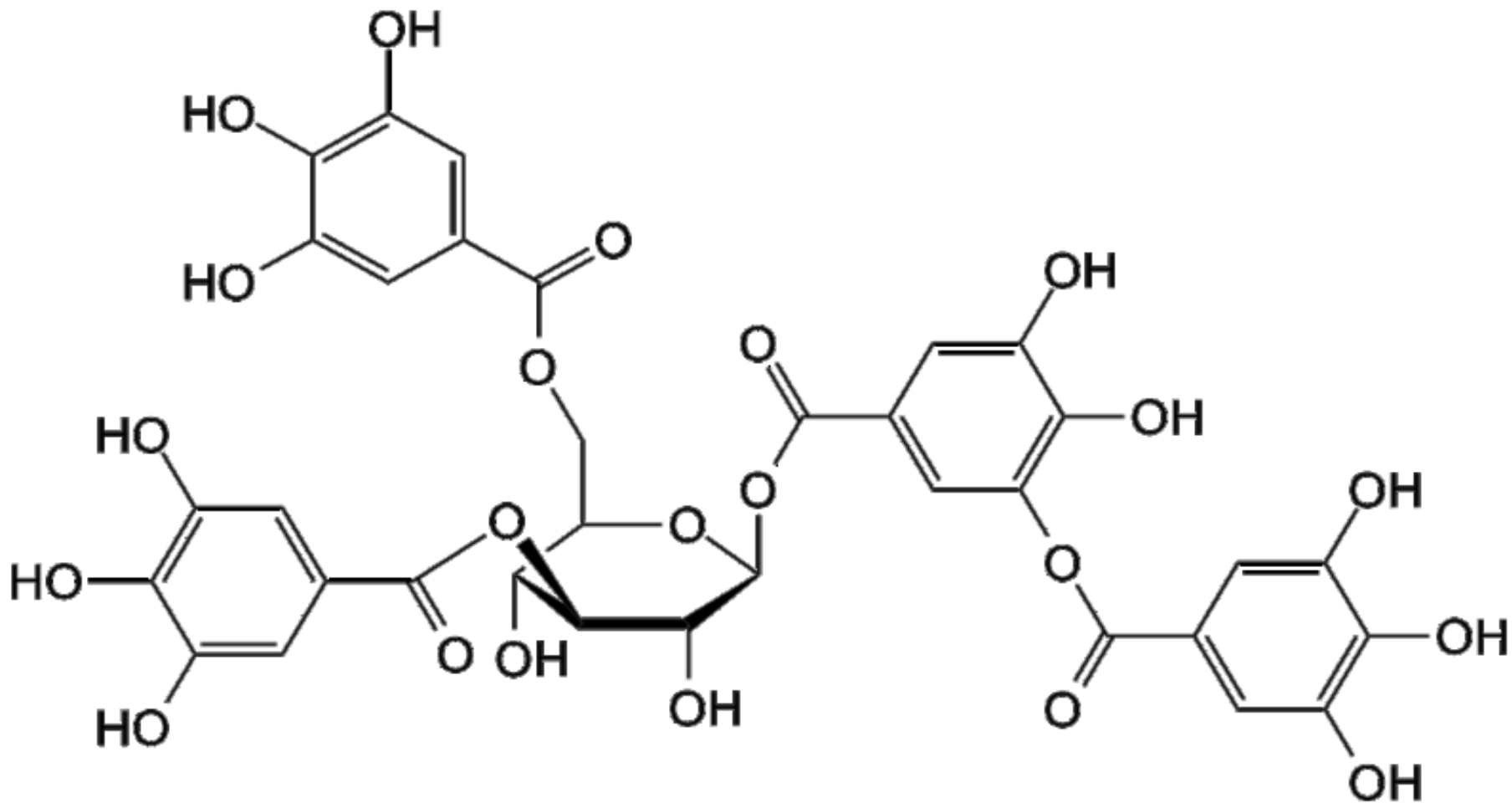
- **Třísloviny (taniny)** jsou rostlinné polyfenoly trpké, svíravé či hořké chuti, které sráží proteiny a alkaloidy.
- **Vyčiňují kůži na useň**
- Z chemického hlediska jsou to velké **polyfenolické sloučeniny**, které obsahují hydroxylové a karboxylové skupiny vázající se na proteiny a jiné makromolekuly.
- 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 ³
Hodnota pH	3.5 (100 g/l, H ₂ O, 20 °C)

Bezpečnostní informace

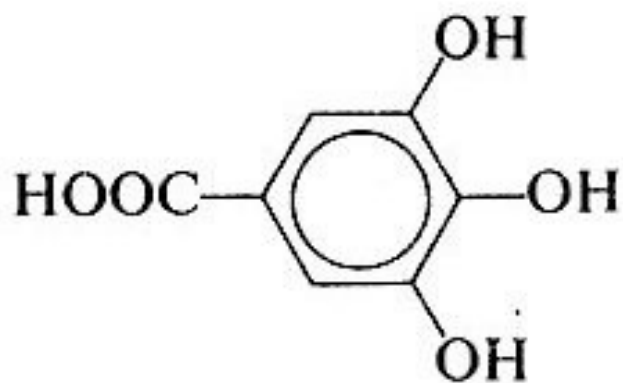
LGK	10 - 13 Ostatní kapalné a tuhé látky
WGK	WGK 1 látka mírně ohrožující vody
Disposal	3 Relativně nereaktivní organické reagentie mohou být shromažďovány v kontejneru A. Pokud jsou halogenované, musí být umístěny v kontejneru B. U pevných reziduí použijte kontejner C.

17. 10. 2013

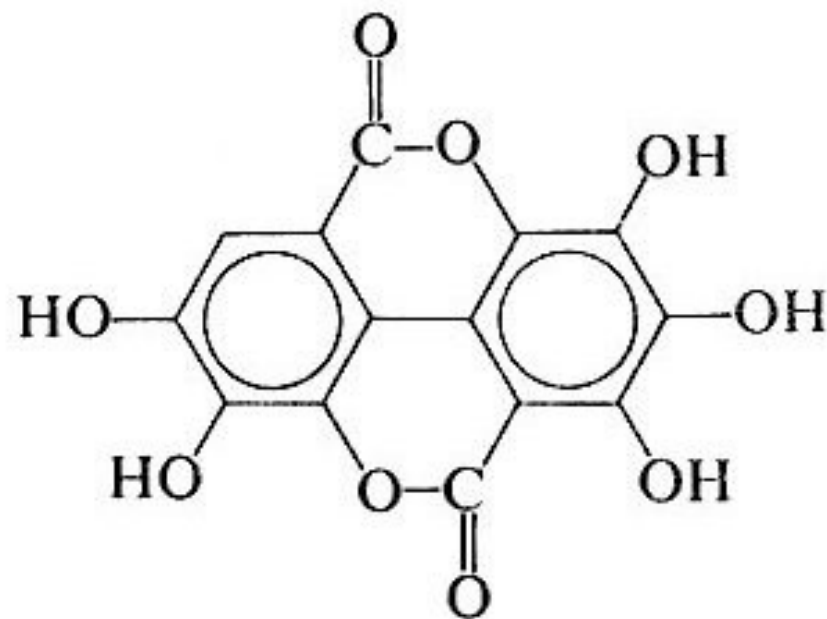
PRÍRODNÍ POLYMERY PRF IMU

6 2013

20



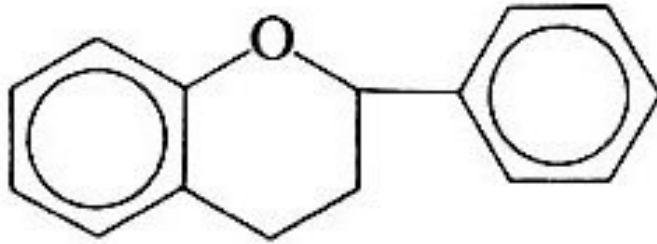
kyselina galová



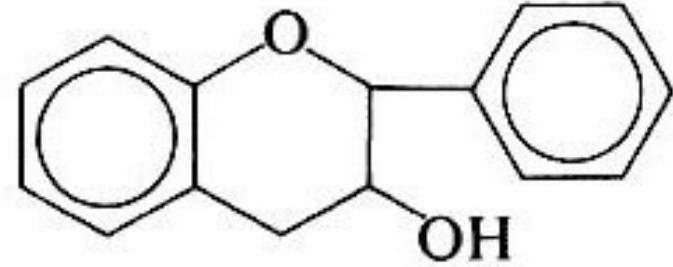
kyselina elagová

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

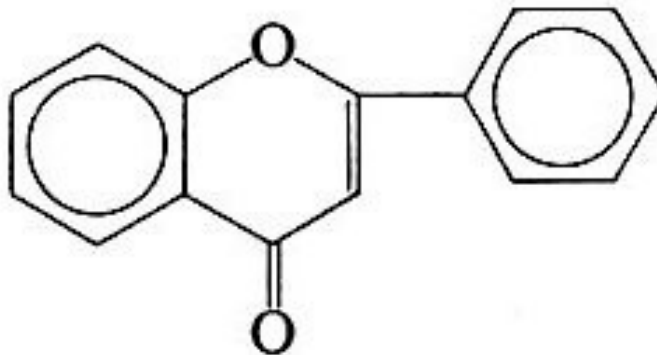
Flavonoidy > kondenzované taniny



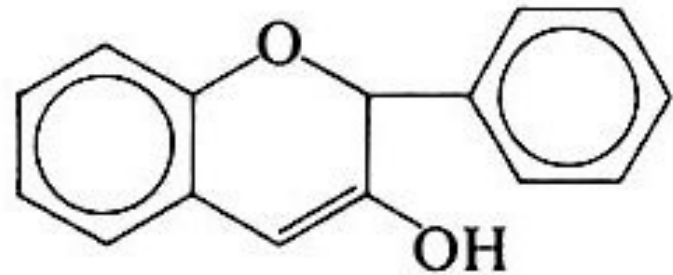
flavan



flavan-3-ol (catechin)

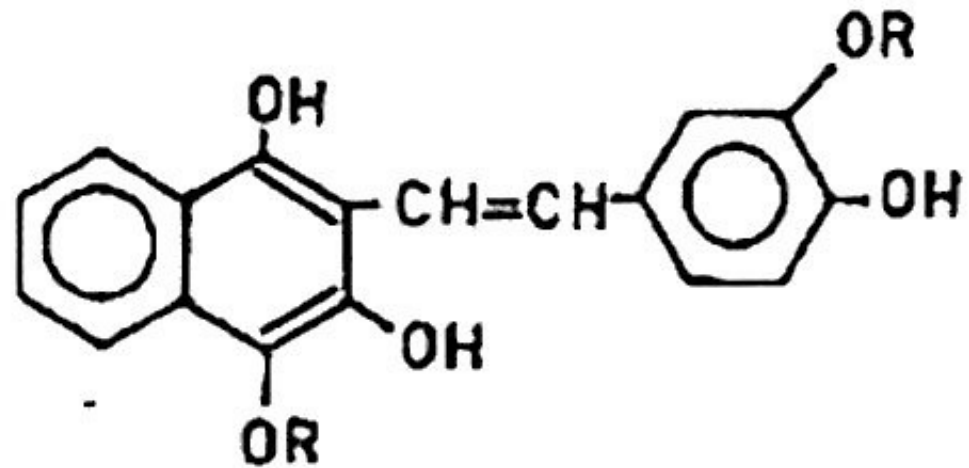
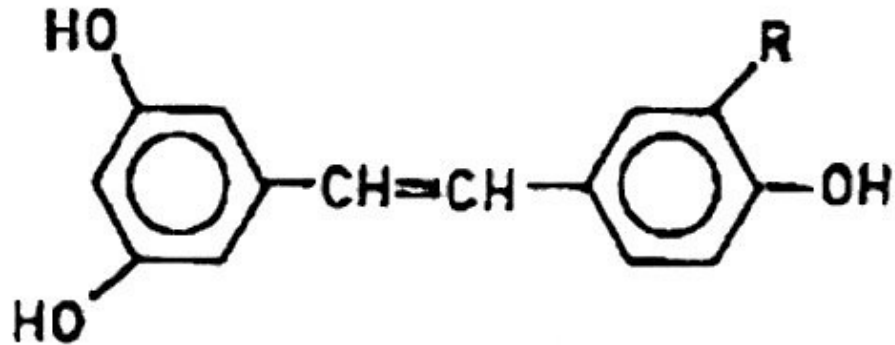


flavón



antokyanidín

Taniny odvozené od STILBENU



piceatannol

Flavonoidy > kondenzované taniny

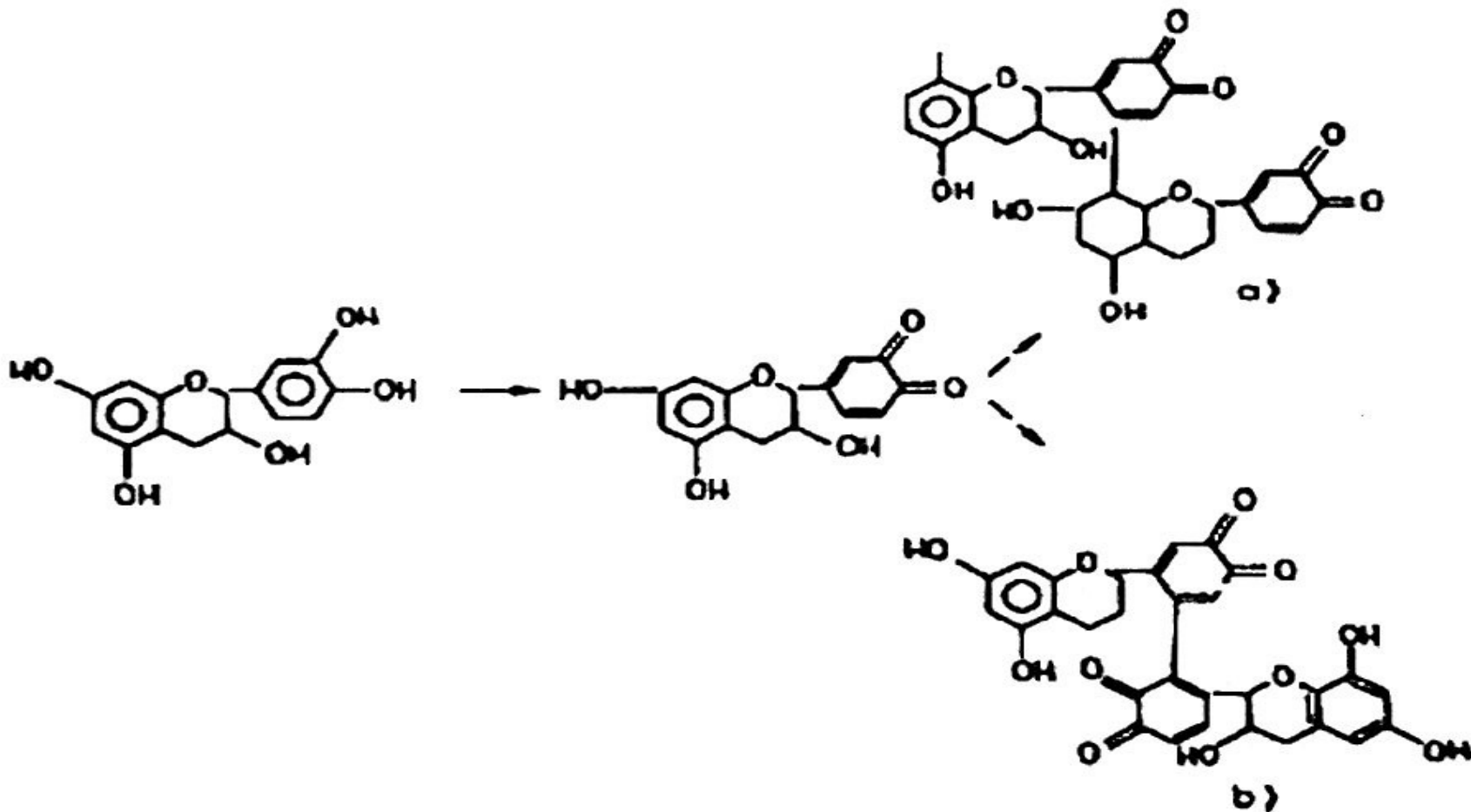
&

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

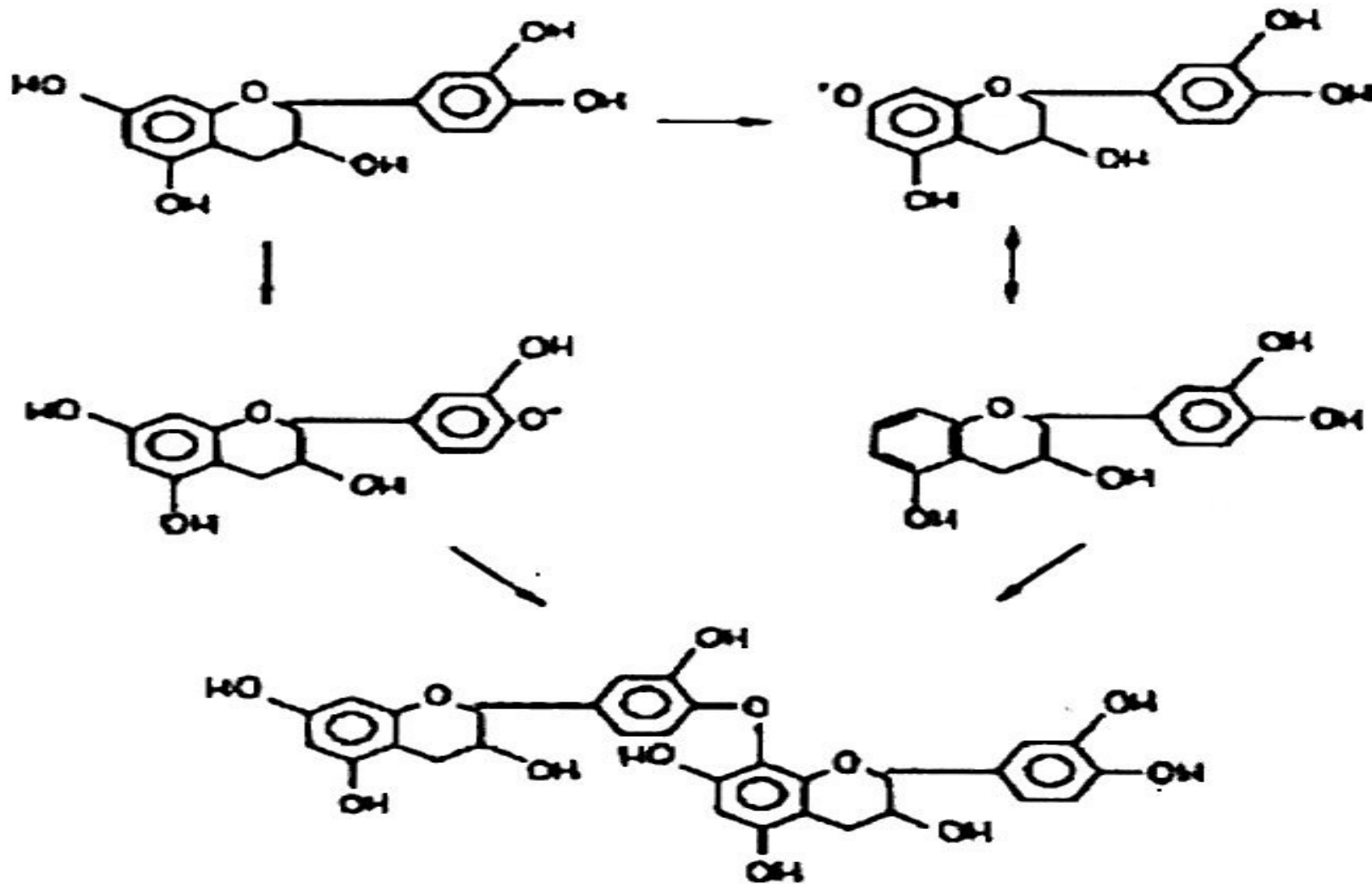
&

Taniny odvozené od STILBENU

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



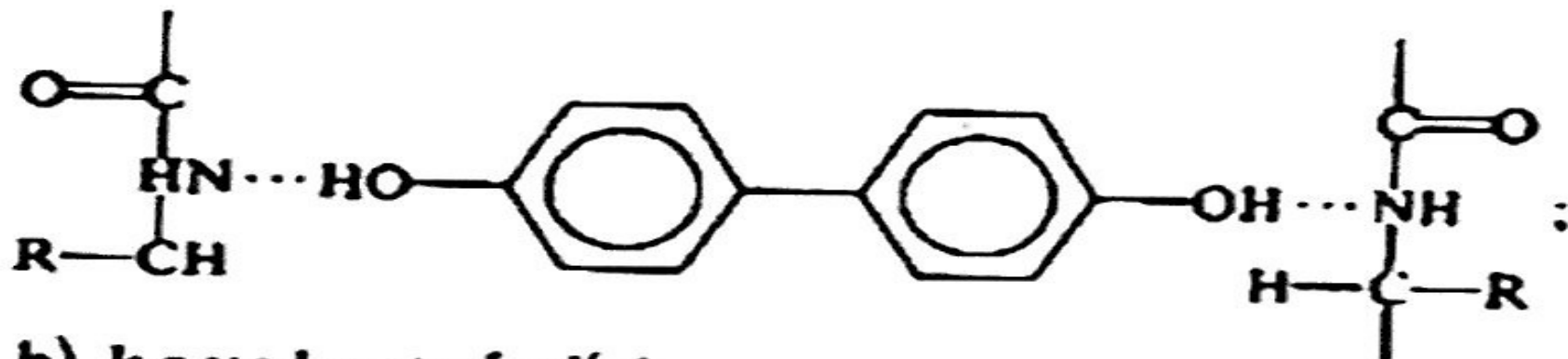
Obr. 2.25
Oxidačná polymerizácia katechínu
a-väzba spôsobom hlava-päta,
b-spôsobom hlava-hlava, päta-päta



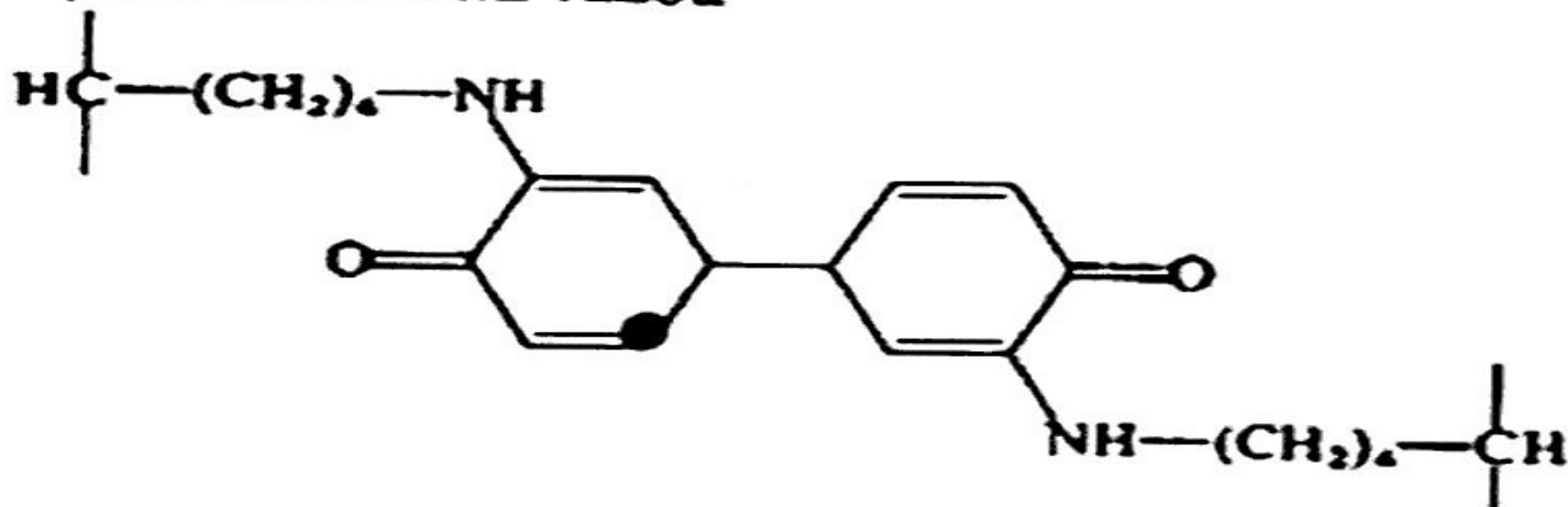
Obr. 2.26

Radikálová polymerizácia polyfenolov

a) vodíková väzba



b) kovalentná väzba



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

- Reakce změny oxidačního stupně železa a tím černé barvy
- Příčiny blednutí inkoustu a reakce iontu železa při této změně
- Obnovování duběnkového inkoustu

**TOTO BUDE V OTÁZKÁCH
NA ZKOUŠCE!**

INKOUST versus TUŠ

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

Huminové látky

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

- **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