

# **PŘÍRODNÍ POLYMERY**

## **Polysacharidy II**

### **CELULÓZA**

**RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.**

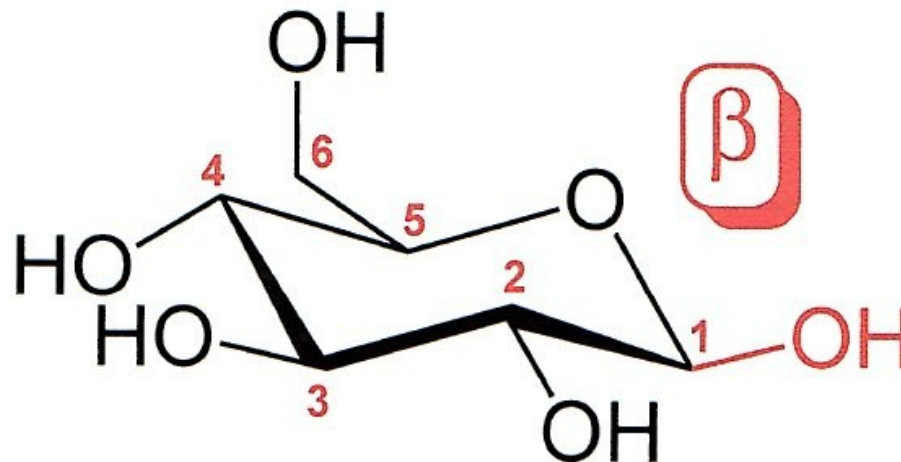
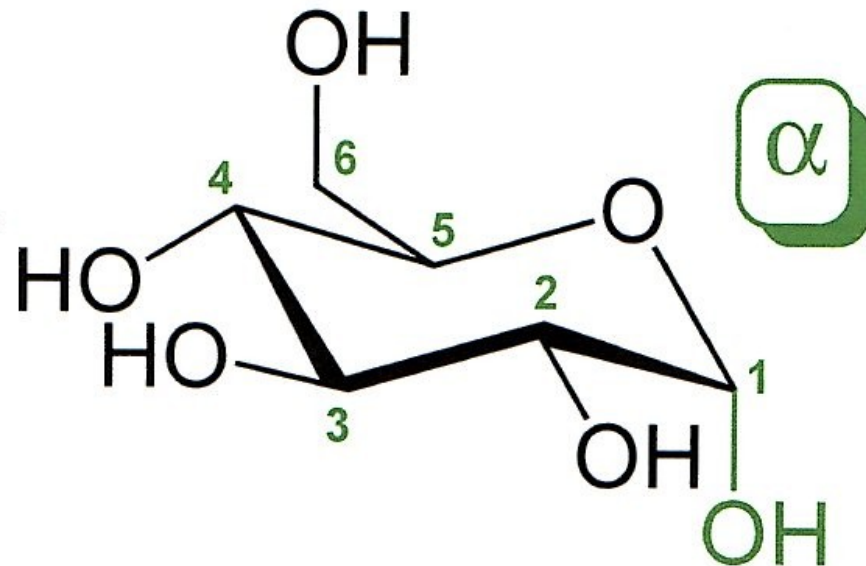
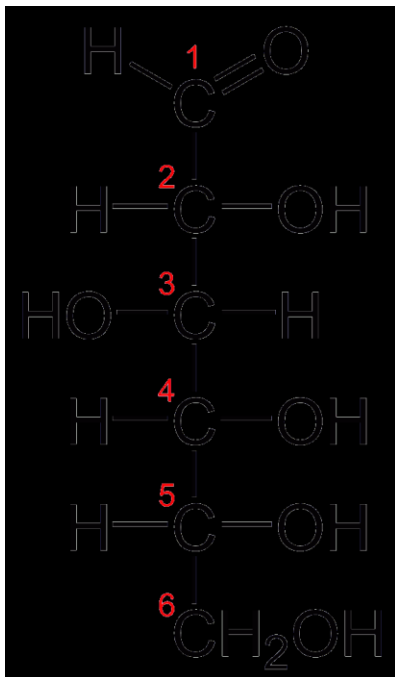
# Časový plán

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
5	Polyfenoly – lignin, huminové kyseliny
6	Polysacharidy I – škrob
<b>7</b>	<b>Polysacharidy II – celulóza</b>
8	Bílkovinná vlákna I
9	Bílkovinná vlákna II
10	Kasein, syrovátka, vaječné proteiny
11	Identifikace přírodních látek
12	Laboratorní metody hodnocení přírodních polymerů

# LITERATURA

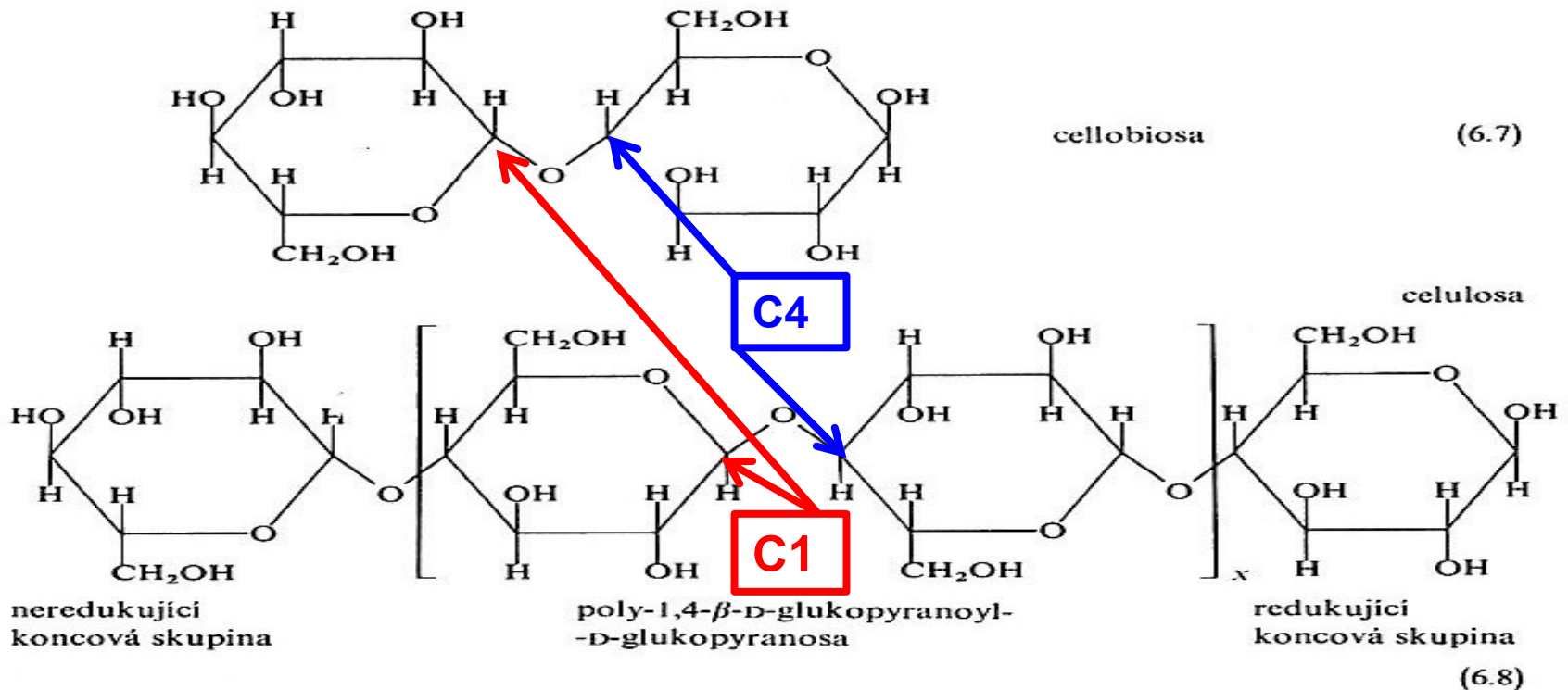
- Ing. J. Dvořáková: **PŘÍRODNÍ POLYMERY**, VŠCHT Praha, Katedra polymerů, skripta 1990
- J. Mleziva, J. Kálal: **Základy makromolekulární chemie**, SNTL Praha, 1986
- A. Blažej, V. Szilvová: **Prírodné a syntetické polymery**, SVŠT Bratislava, skripta 1985
- V. Hladík a kol.: **Textilní vlákna**, SNTL 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**

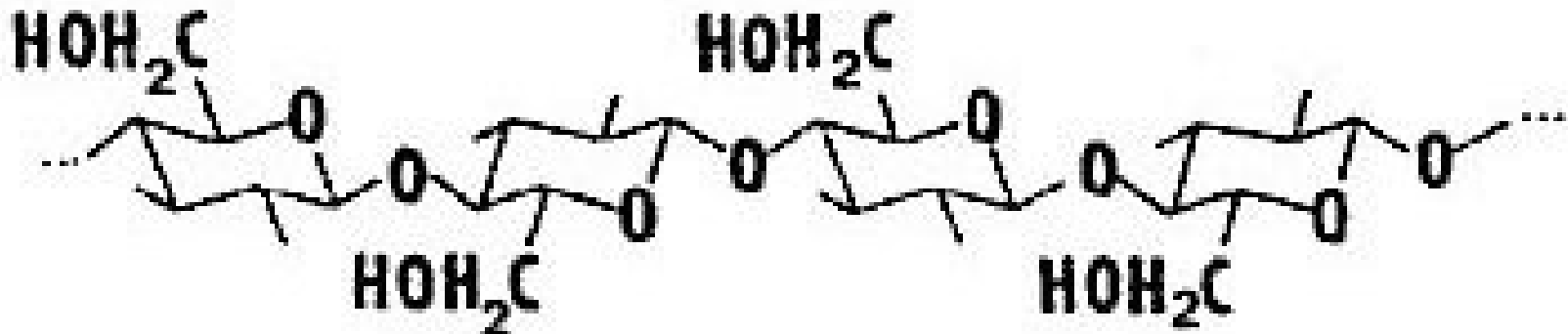
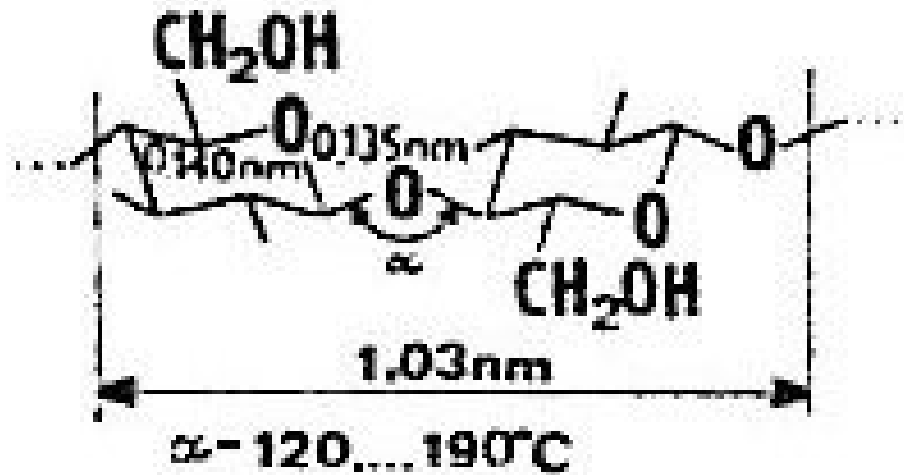


# Chemie celulózy I

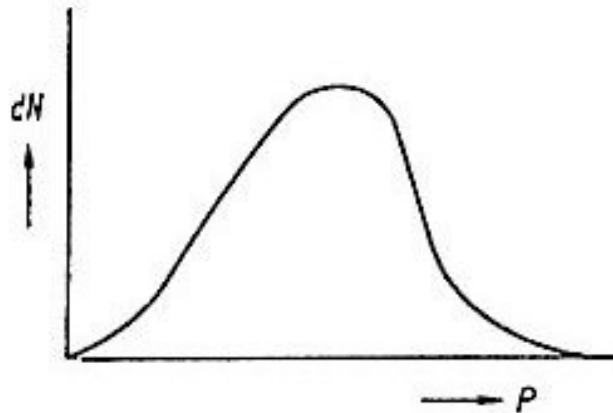
- Patří do skupiny **polysacharidů**
- **Tvoří největší podíl z biomasy**
- Poly-( $\beta$ -D-glukosa) ([zjednodušený název](#))
- **Poly-1,4- $\beta$ -D-glukopyranoyl-D-glukopyranosa**



# 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	$0,60 \times 10^6$
Viskózní vlákna	$0,23 \times 10^6$

$$P = M/162$$



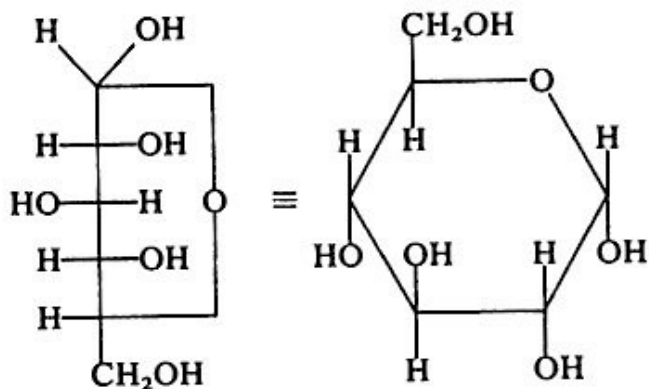
# Rozpustnost celulózy

ROZPOUŠTĚDLO	Rozpustnost	Průvodní děje
Voda	Ner rozpustná	Sorpce vody, bez změny polymeračního stupně
Roztoky některých anorganických solí (ZnCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , SnCl <sub>4</sub> atd.)	Rozpustná	Částečná hydrolýza > změny polymeračního stupně
Minerální kyseliny (HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 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

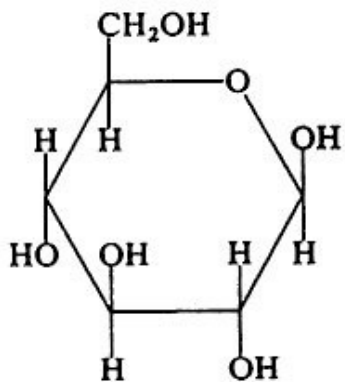
ROZPOUŠTĚDLO 17,5 % NaOH ve vodě	Rozpustnost	Průvodní děje
$\alpha$ Celulóza	nerozpustná	
$\beta$ celulóza	Rozpustná	Okyselením filtrátu kys. octovou vypadnou z filtrátu řetězce s $P_n > 200$ , vzniklé při delignifikaci
$\gamma$ celulóza	Rozpustná	Zbude v roztoku po vysrážení $\beta$ celulózy a je jí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

# ŠKROB versus CELULÓZA I



$\alpha$ -D-glukopyranosa  
( $\alpha$ -glukosa)

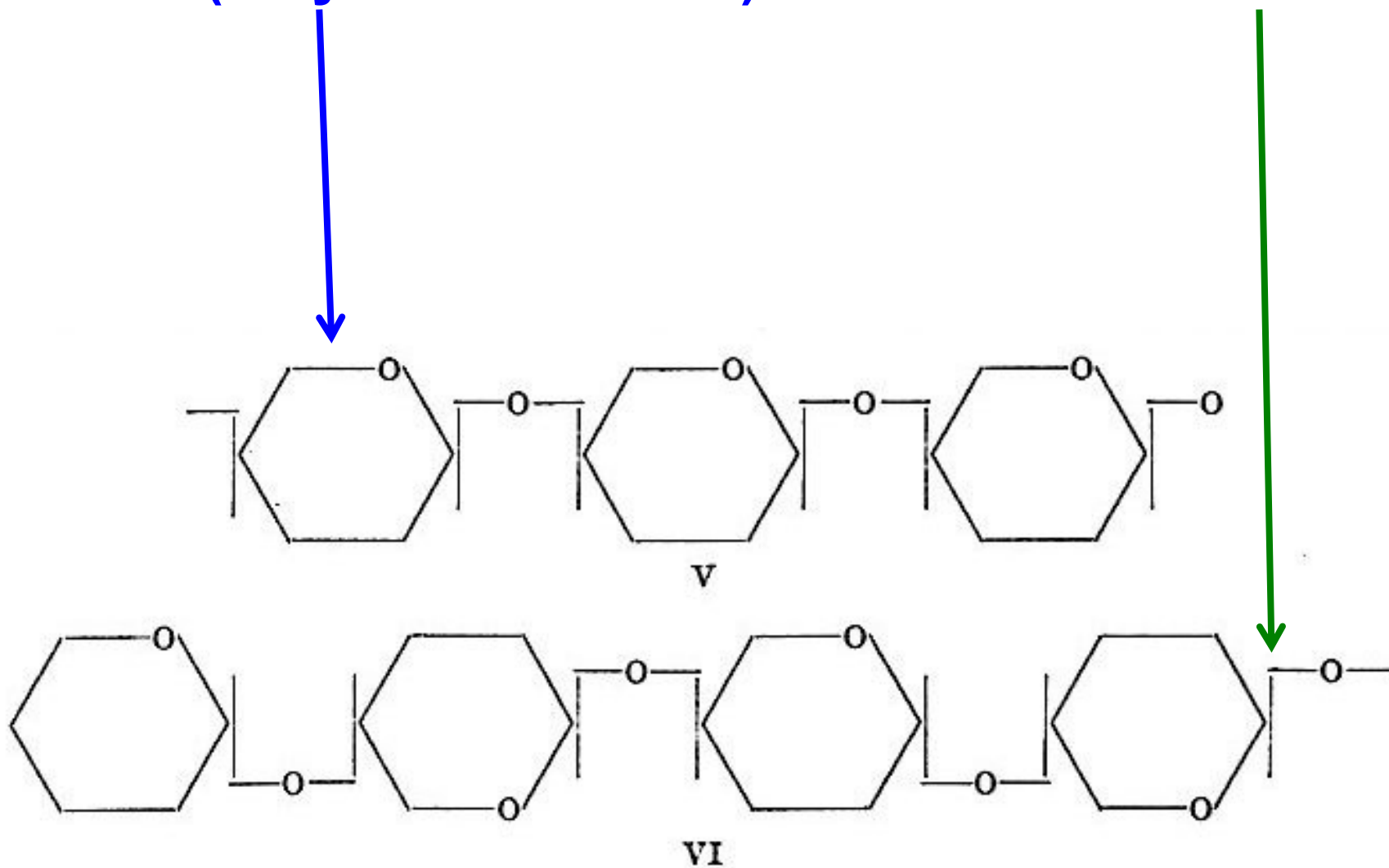
**ŠKROB je polymer z  $\alpha$ -D-glukopyranosy**

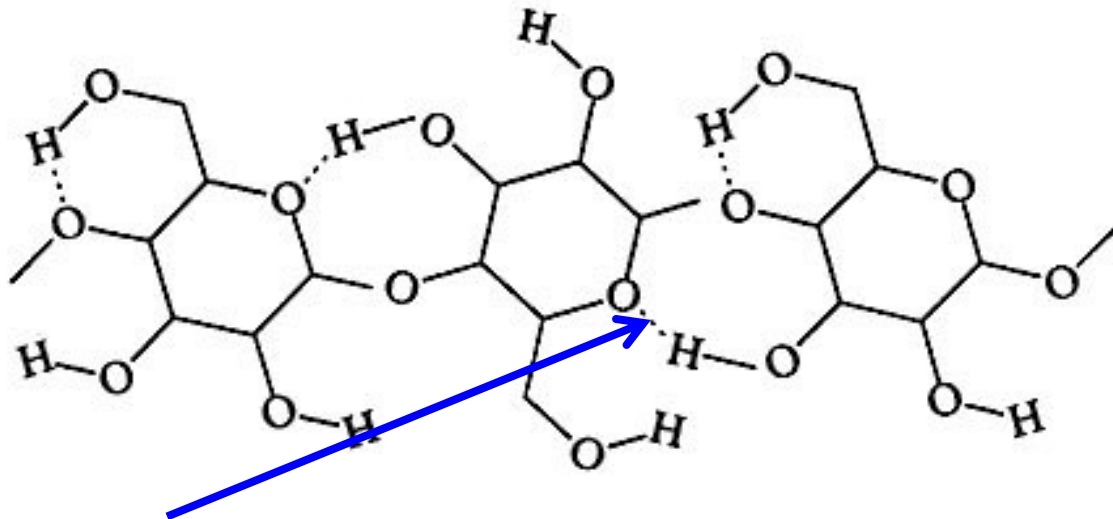


$\beta$ -D-glukopyranosa  
( $\beta$ -glukosa)

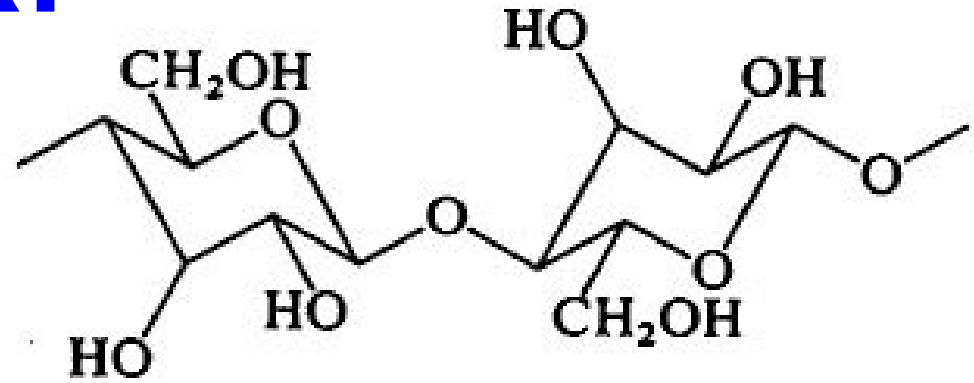
**CELULÓZA je polymer z  $\beta$ -D-glukopyranosy**

# ŠKROB (amylósa - lineární) versus CELULÓZA II



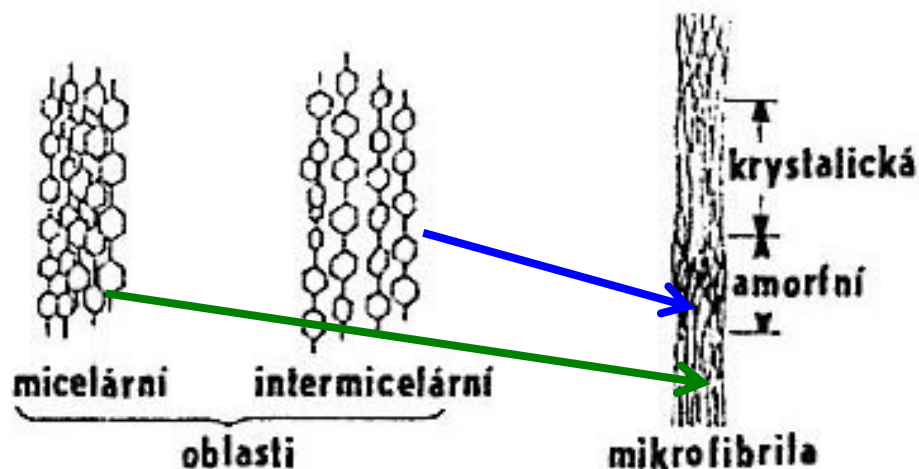


**Silné interakce přes  
VODÍKOVÉ MŮSTKY**



**Další možnosti  
znázornění  
celulózy**

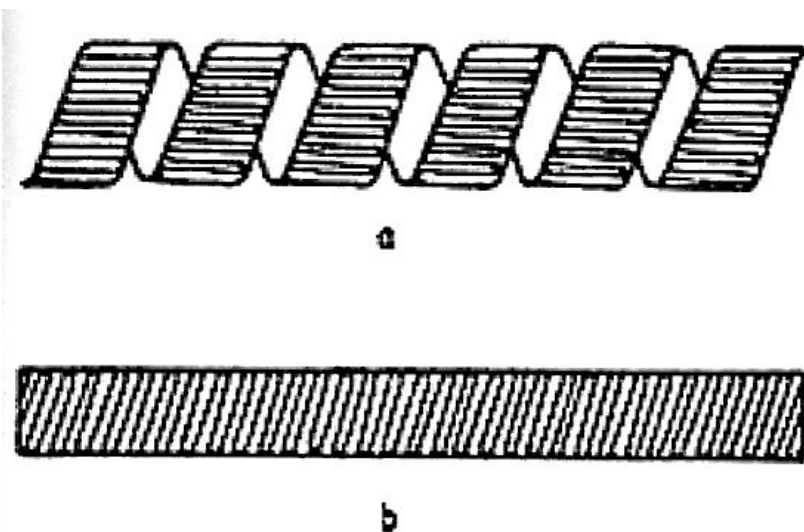
# Nadmolekulární struktura celulózy I



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

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

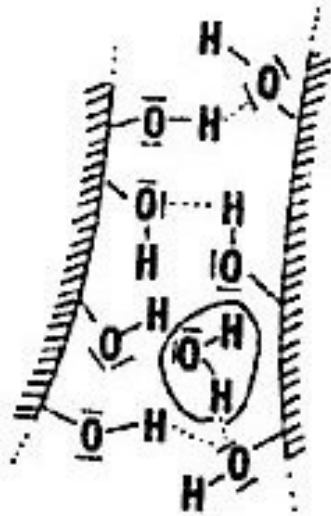
**AMORFNÍ CELULÓZA**  
snáze bobtná a je  
reaktivnější než **krystalická**



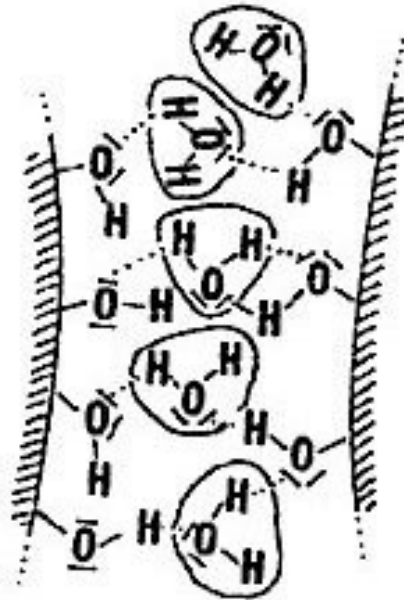
Obr. 2.15

Závitnicová konformácia celulózy

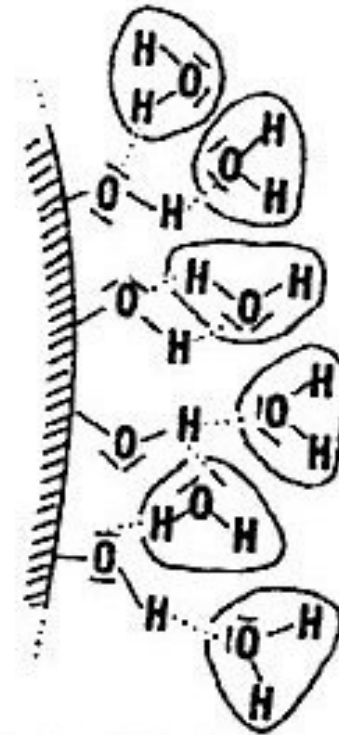
# Nadmolekulární struktura celulózy II



nativní celuloza



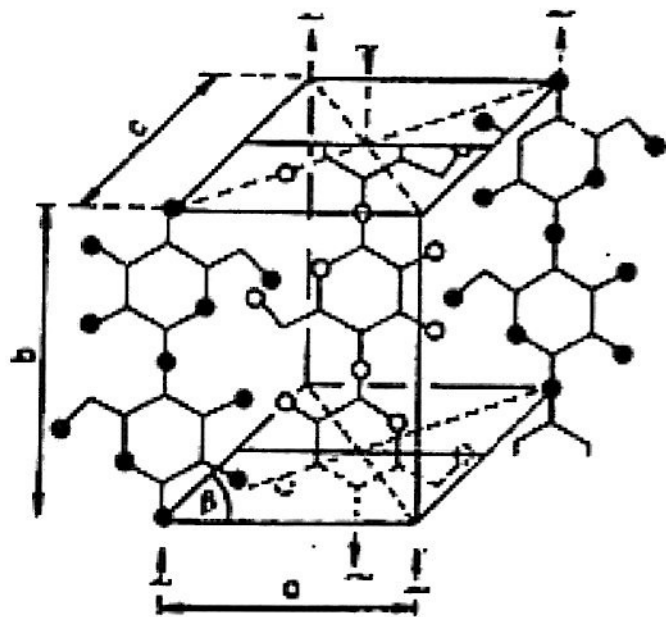
zbohnalé celuloza



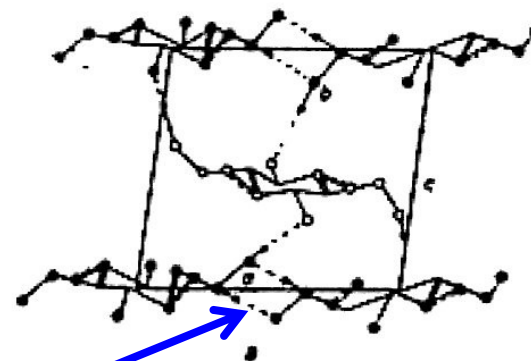
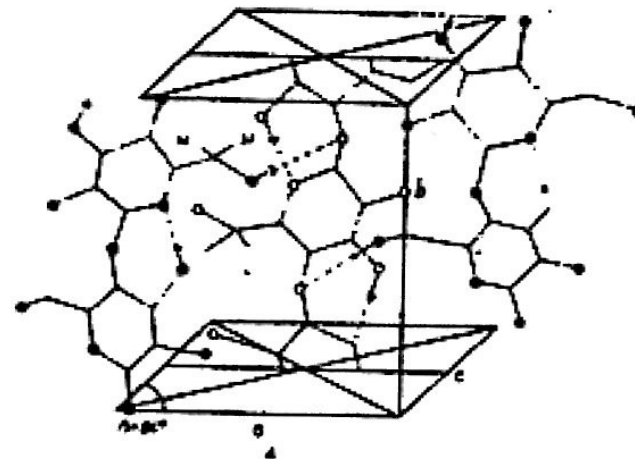
koloidně rozpuštěná celuloza

## 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)	$\beta$ (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

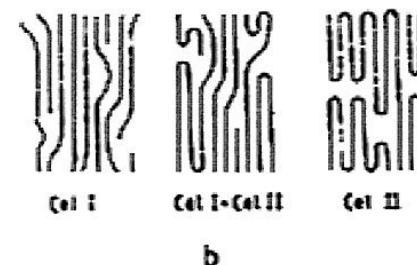
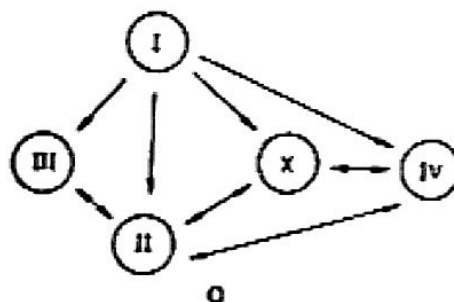
**I – nativní celulóza**

**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, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**



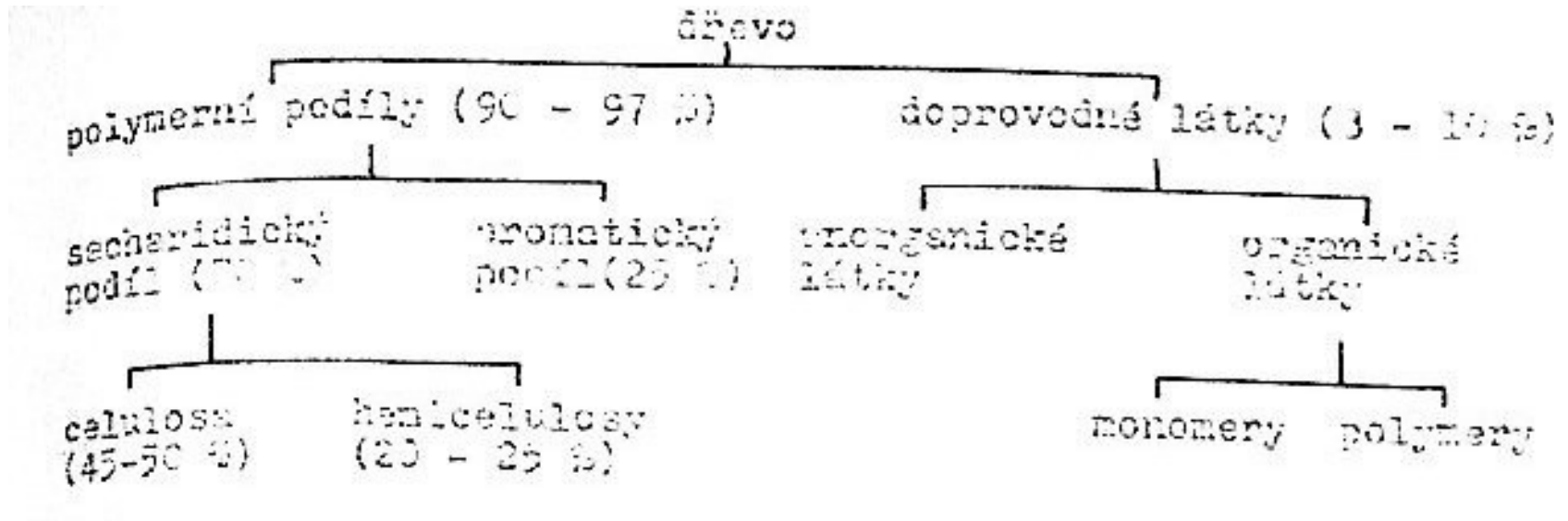
Obr. 2.18

Schematický prechod medzi jednotlivými  
polymorfmi formami celulózy

a-z hľadiska základnej bunky,

b-z hľadiska konformácie reťazcov

# Výskyt celulózy



**Stonky bylin – len, konopí, juta**

**Listy bylin – sisal**

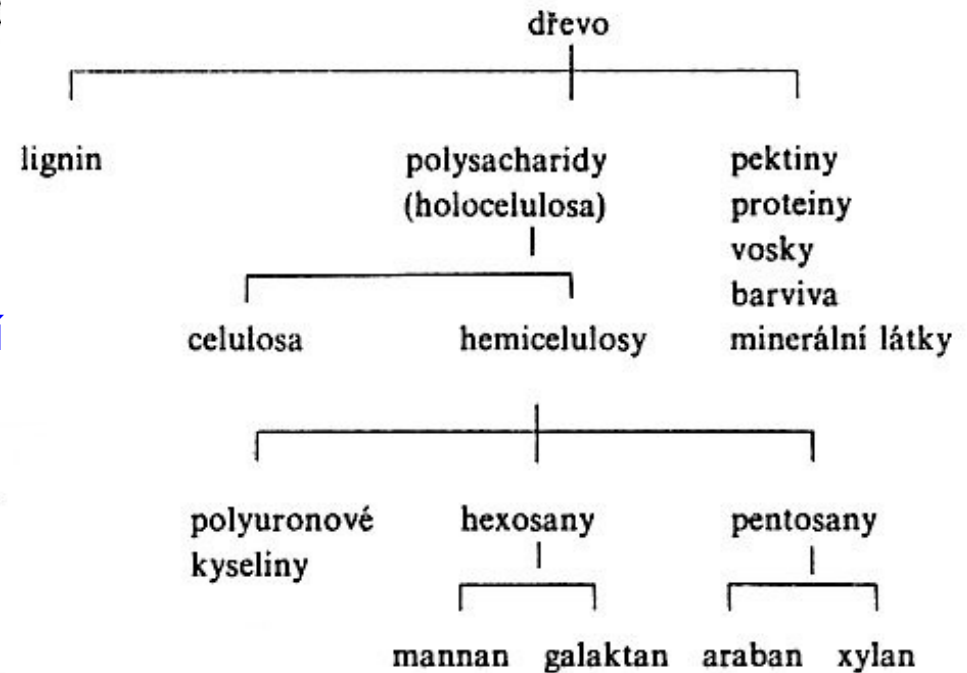
**Semenná vlákna - bavlna**

# Výskyt celulózy

Chemické složení bavlny a dřeva

Komponenta	Bavlněné <b>lintry</b>	Jehličnaté dřevo	Listnaté dřevo
celulosa/%	90 až 94	50 až 58	52 až 54
pentosany/%	1,5 až 2,0	11,0	25,0
lignin/%	2,0 až 3,0	26,0 až 28,0	17,0
pektinové látky/%	2,0	1,0	1,5 až 2,0
bílkoviny/%	1,5 až 2,0	0,5 až 0,8	0,5 až 0,8
tuky a vosky/%	0,5 až 1,0	1,0 až 2,0	1,0 až 2,0
popel/%	1,0	(	

**LINTRY =**  
**KRÁTKÁ VLÁKNA**  
**BAVLNY, NEVHODNÁ**  
**PRO TEXTILNÍ**  
**ZPRACOVÁNÍ**



**PPS = průměrný polymerační stupeň**

Druh celulózy	PPS
bavlna	1750—3356
drevná celulóza	650—1256
regenerovaná celulóza	200—500

# HLAVNÍ průvodní látky celulózy 1

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

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

# HLAVNÍ průvodní látky celulózy 2

## Chemické zloženie bavlny

Zložka	Obsah (%)
Celulóza	95,30
Sacharidy	0,18
Redukované cukry	0,04
Dusíkaté látky	0,17
Vosky	0,73
Pektíny	1,20
Vodou vylúhovateľné látky	3,07
Organické kyseliny	0,20
Popol	0,86

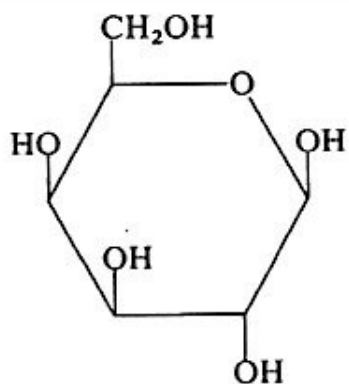
Údaje z rôznych zdrojů se mohou trochu lišit!  
Možná je to i druhem bavlny.

Zbytek do 100,0 % hmot. je ASI VLHKOST

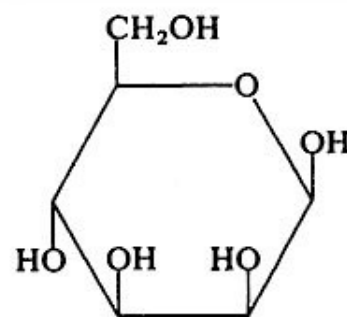
## Obsah celulózy a sprievodných látok v morfológických zložkách bavlny (%)

Zložka	Celulóza	Pektíny	Bielkoviny	Vosky	Popol
Primárna stena	54	9,0	14,0	8,0	3,0
Sekundárna stena	96	1,0	1,1	0,4	1,0
Vlákná bavlny	94	1,2	1,3	0,6	1,2

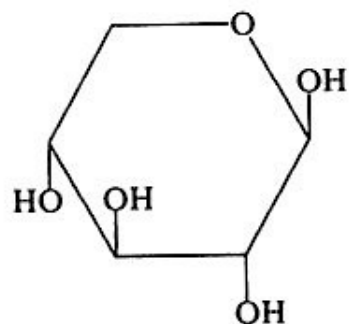
# Hemicelulózy – z čeho se skládají I



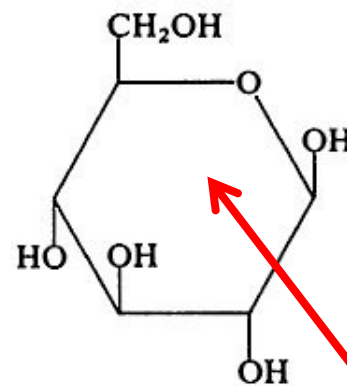
$\beta$ -D-galaktopyranosa



$\beta$ -D-mannopyranosa



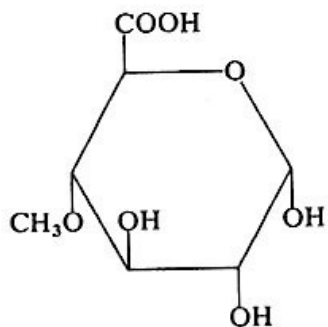
$\beta$ -D-xylopyranosa



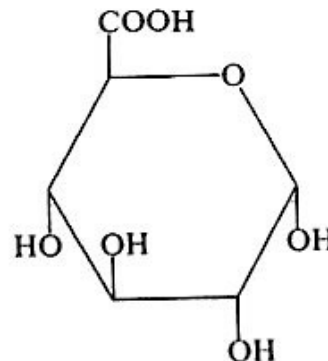
$\beta$ -D-glukopyranosa

**Stejná základní  
jednotka jako  
CELULÓZA**

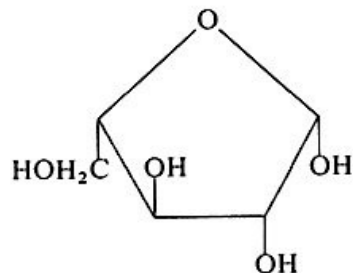
# Hemicelulózy – z čeho se skládají II



4-O-methyl- $\beta$ -D-glukuronová kyselina



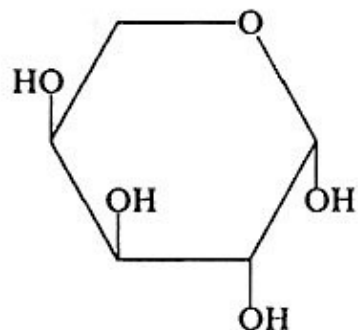
$\alpha$ -D-glukuronová kyselina



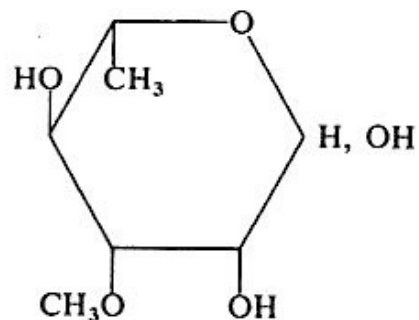
$\alpha$ -L-arabinofuranosa

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

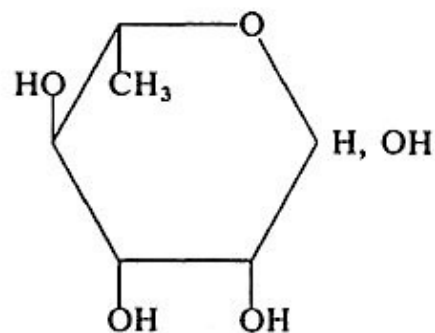
# Hemicelulózy – z čeho se skládají III



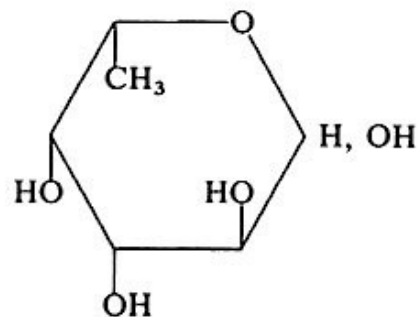
$\alpha$ -L-arabinopyranosa



3-O-methyl-L-rhamnopyranosa



L-rhamnopyranosa



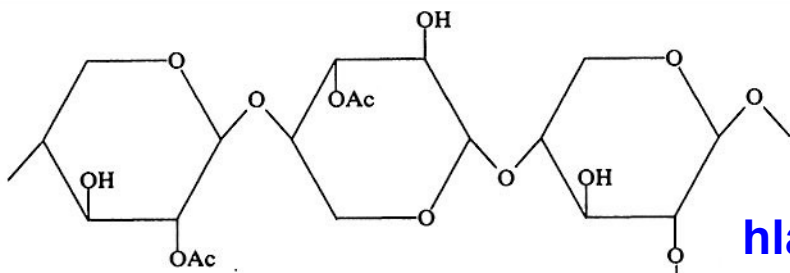
L-fukopyranosa



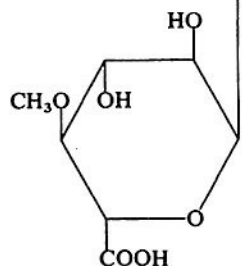
# Hemicelulózy

- **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)*

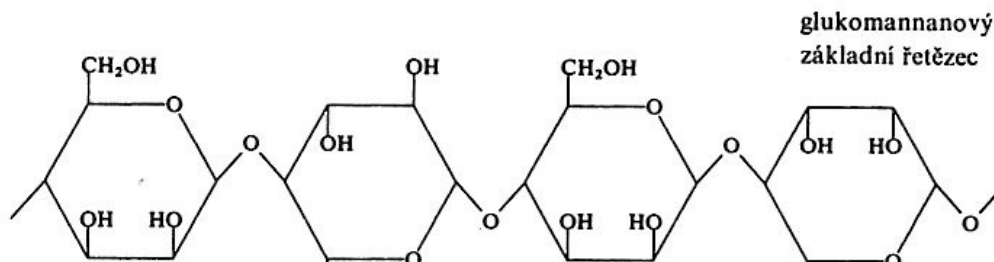
# Hemicelulózy



4-O-methylglukuronoxylan

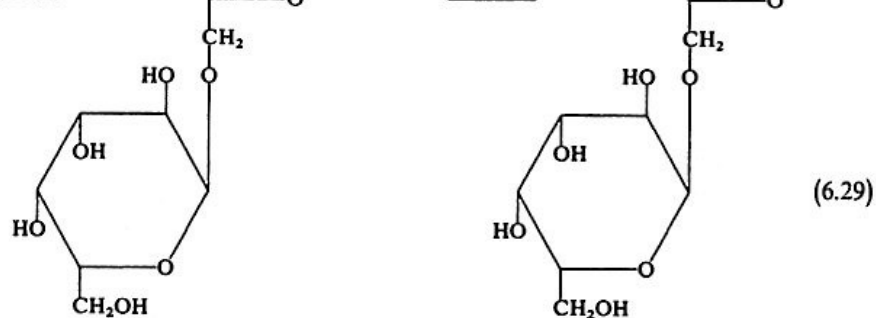


hlavně  
listnatá  
dřeva



glukomannanový  
základní řetězec

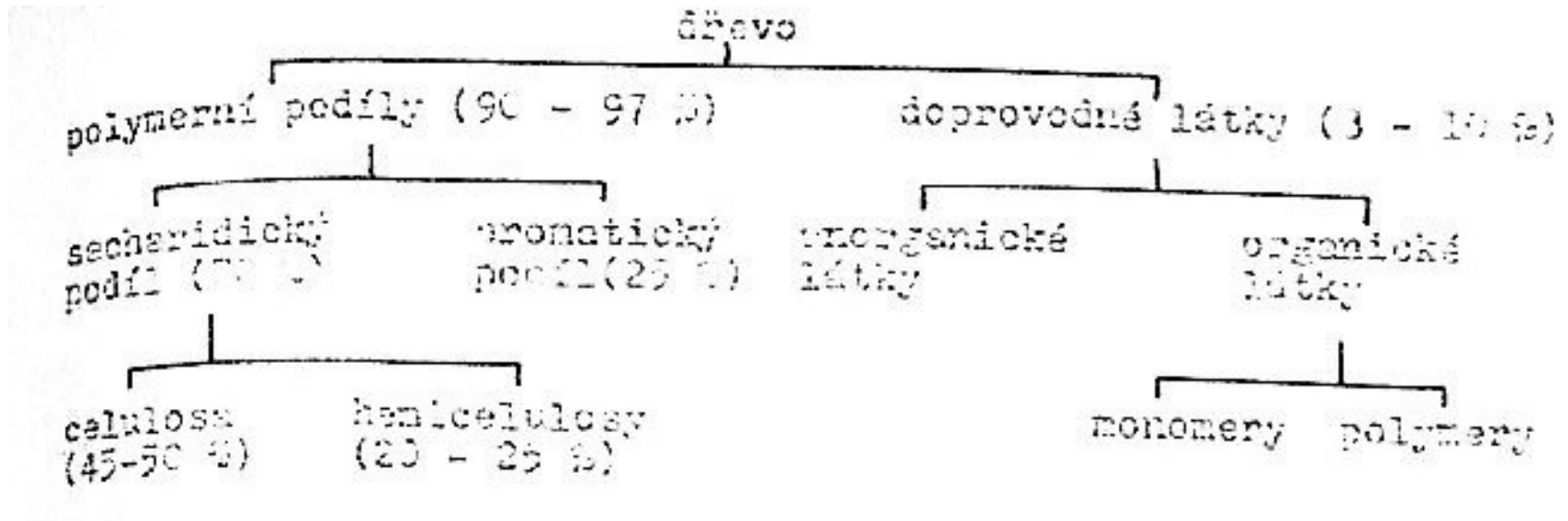
hlavně  
jehličnatá  
dřeva



(6.29)

galaktoglukomannan

# Výroba celulózy I



**Stonky bylin – len, konopí, juta**

**Listy bylin – sisal**

**Semenná vlákna – bavlna**

**Kmeny dřevin**

# Výroba celulózy II

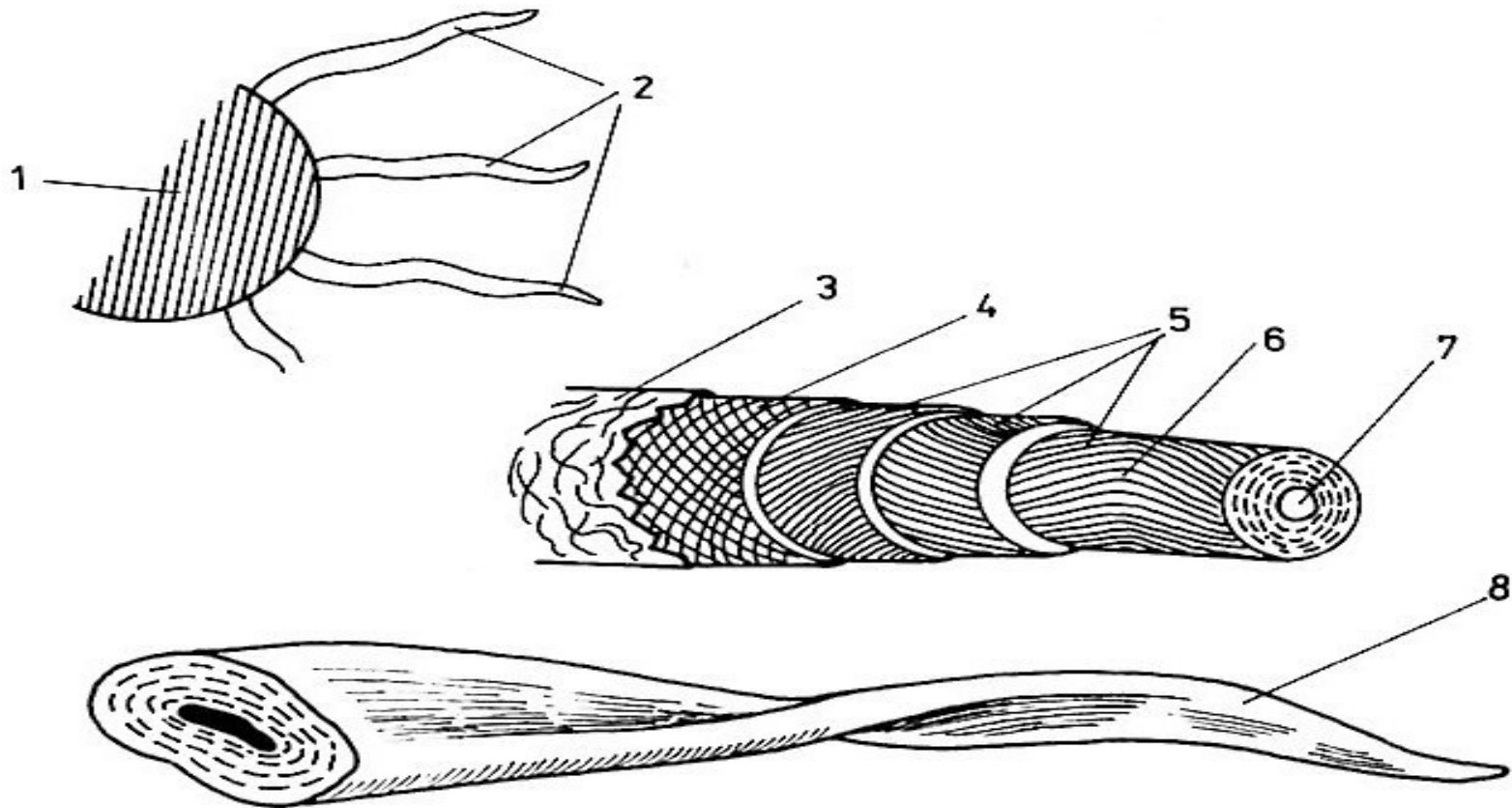
- Semenná vlákna – bavlna > jen sběr a přečištění

**Vlákno má už dostatečnou jemnost, tj. průměr vláken**

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



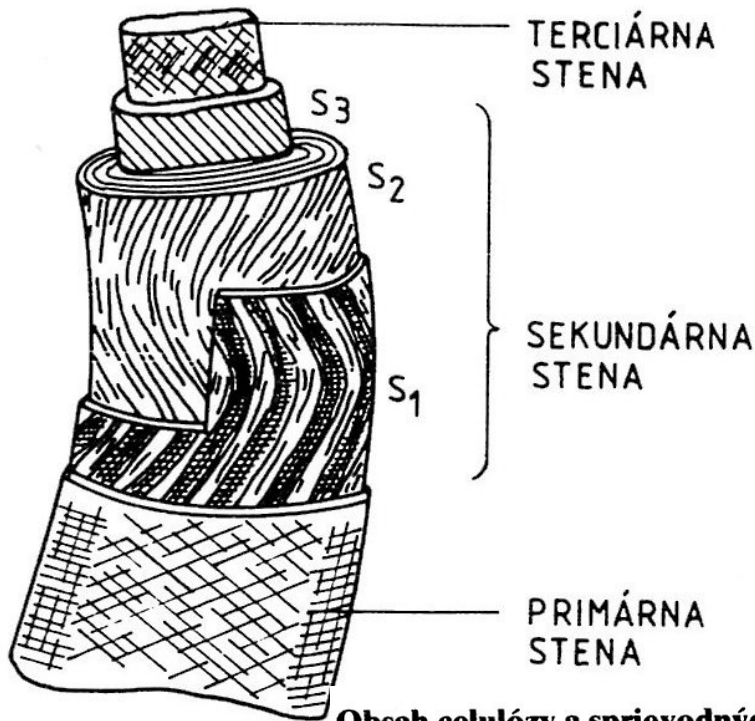
# Morfologie celulózového vlákna



Obr. 38. Bavlněné vlákno

1 – semeno bavlníku, 2 – vlákno, 3 – pokožka, 4 – primární stěna (o tloušťce  $0,1 \mu\text{m}$ ),  
5 – růstové vrstvy sekundární stěny (o tloušťce celkem asi  $4 \mu\text{m}$ ), 6 – změna směru otáčení  
fibril, 7 – lumen, 8 – vlákno po ztrátě vody

# Morfologie celulózového vlákna



**Obsah celulózy a sprievodných látok v morfológických zložkách bavlny (%)**

Zložka	Celulóza	Pektíny	Bielkoviny	Vosky	Popol
Primárna stena	54	9,0	14,0	8,0	3,0
Sekundárna stena	96	1,0	1,1	0,4	1,0
Vlákna bavlny	94	1,2	1,3	0,6	1,2

## **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 III A

### historický způsob získávání lněného vlákna

Aby se nezcuchala stébla, trhal se len ručně v "hrstích", které zdejší hospodáři kladli dobře urovnané křížem přes sebe do půlmetrových hraniček. Z nich se pak rozkládal do řádků, většinou na strniska. Po uležení se sebral, svázal do snopků, svezl do kůlen (pazderen). Tam se odrhl na drhlenech (hřeben s dlouhými kovovými hroty), až se zbavil kuliček se semeny.

Po odsemenění se len opět rozložil, a to na jeteliště nebo louku k "urosení" na 3 - 4 týdny a po této proceduře k sušení do kůlen a pazderen. Po usušení se len tloukl na dřevěném špalku palicí, aby se lépe "třel" na mēdlicích. Po vytření, když se vlákno zbavilo svého obalu, se na "hachli" česalo (hachlovalo). Lněné vlákno se svazovalo do svazků (kloubů). Len zpracovaný jen na mēdlici se používal na koudelné plátno - pytlové. Ze lnu hachlovaného bylo plátno pačesné. Len hachlovaný ještě na jemnějších hachličkách se používal ke tkaní nejjemnějšího plátna.



# Výroba lněného vlákna v České republice

- **Výroba lněného vlákna v České republice ZANIKLA**
- **Podniky jako byly:**
  - Čemolen,
  - Moravolen,
  - Tatalan
  - **NEEXISTUJÍ**
- **LEN je pěstován pouze jako olejnína > FERMEŽ**
- **Bude problém se zachováním kulturního dědictví**

## **Výroba celulózy IV – ze dřeva**

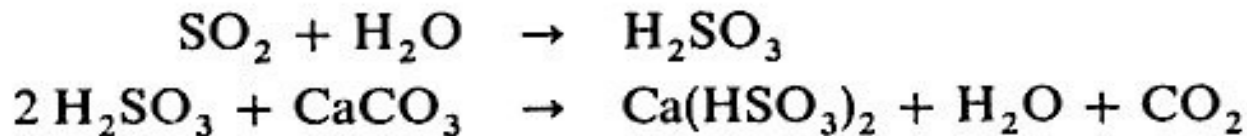
- **Natronový postup s NaOH (listnaté dřevo, sláma, odpad)**
- **Sulfitový postup (smrk, listnaté dřevo)**
- **Sulfátový postup (buk, bříza, borovice, sláma, odpad)**
- **Výtěžky jsou jen cca. 25 % z celkové ve dřevě obsažené celulóze**

# **Natronový postup s NaOH – ze dřeva**

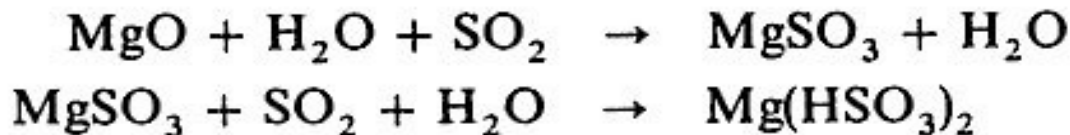
- **5 – 12 % NaOH**
- **150 – 180 °C**
- **700 – 1000 kPa**
- **3 – 6 hodin**

# Sulfitový postup – ze dřeva

- $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ,  $\text{SO}_2$
- $130\text{ }^\circ\text{C}$
- $300 - 400\text{ kPa}$
- $3 - 6\text{ hodin}$



Věžová kyselina se dále sytí oxidem siřičitým. Vápenaté soli je možno nahradit jinými, nejvíce se rozšířila příprava věžové kyseliny na bázi hořečnatých solí:

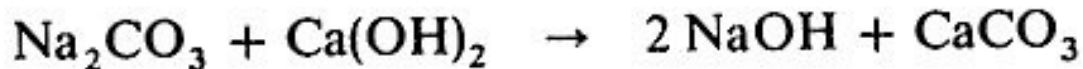


## Sulfátový postup – ze dřeva

- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na OH}$
- 150 – 180 °C
- 700 – 1000 kPa
- 3 – 6 hodin



Spálením se získá tavenina obsahující určité množství sulfidu sodného, ale hlavně uhličitan sodný, který se kaustifikuje (zelený louh):



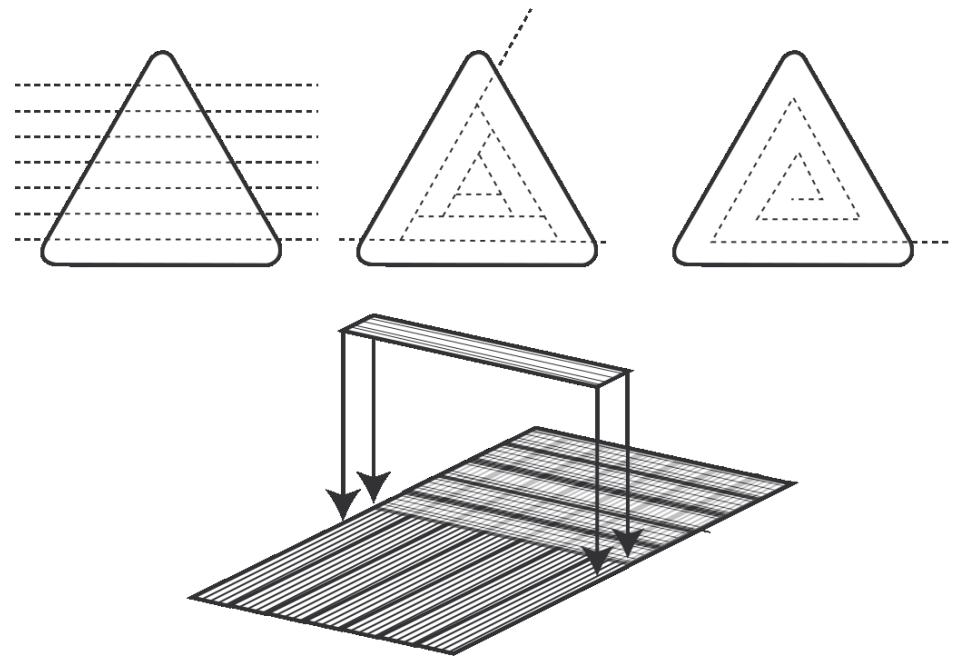
Po doplnění účinnými látkami se získá nový varný louh.

Sulfátovým způsobem je možno zpracovávat všechny druhy dřeva a je ekonomicky výhodnější.

# **Použití celulózy**

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

# Od PAPYRUSU k papíru





## Od PAPHYRUSU k papíru

# Nejdelší papyrus

Jedním z předchůdců papíru byl papyrus. Šáchor papírodárný, z něhož se vyráběl, rostl v hojném množství v úrodné deltě Nilu, a proto jsou jeho dějiny spjaty zejména se starým Egyptem. Nejdelší papyrus měří úctyhodných 42 metrů (zatímco jeho šířka je desetkrát menší) a je na něm 1 500 řádek textu > Bc. Klára Stejskalová

### VÍTE, ŽE...

Z rostliny papyrusu se získávaly archy, které se lepily do svitků. Archy vznikaly z tenkých proužků stonků šáchoru, které se kladly vedle sebe tak, aby se lehce překrývaly, nejdříve vodorovně a pak kolmo na první vrstvu. Obě vrstvy se pak stlačily lisem a lepkavá šťáva ze stonků je slepila dohromady tak, že vytvořily jednotnou masu. Tak vznikl arch, který byl usušen na slunci, jeho povrch se pak vyhlazoval a vytepával. Jednotlivé kusy o rozměrech 20–50 a 15–40 cm se slepovaly obvykle po dvaceti do dlouhých pásů.

1-2/2014 – Živá historie – 25



# Výroba papíru

## PAPÍR

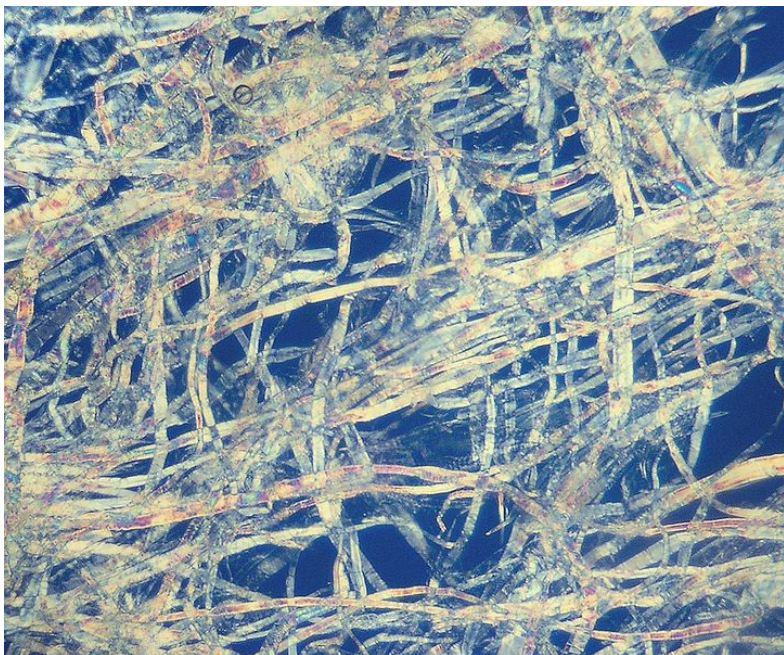
Plošný listový materiál s plošnou hmotností do  $250 \text{ g/m}^2$ , složený z vláken a dalších přísad, které určují jeho specifikaci

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

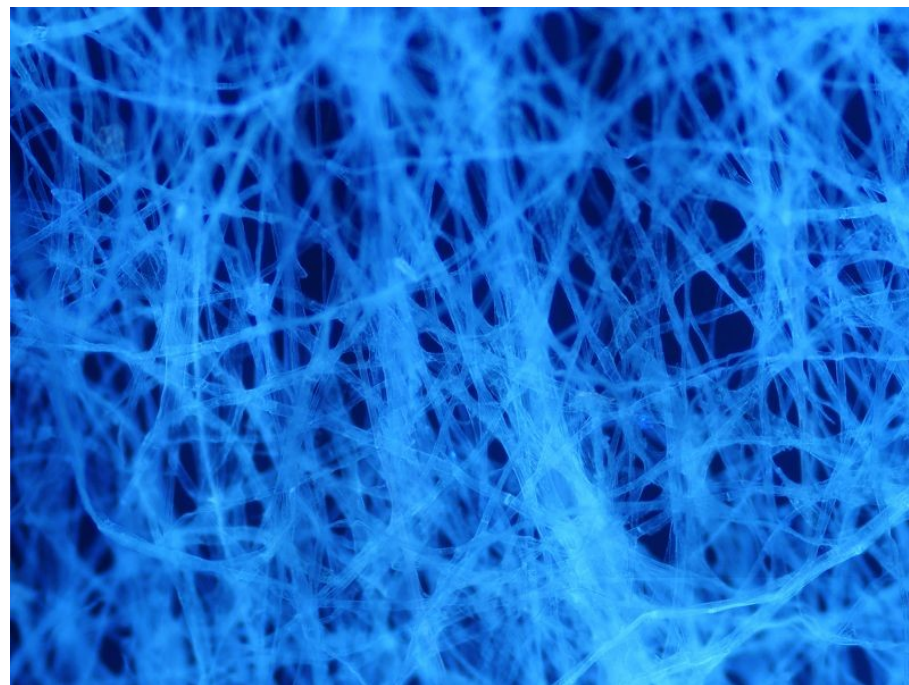
# Výroba papíru

## PAPÍR

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



**Buničina 200x**

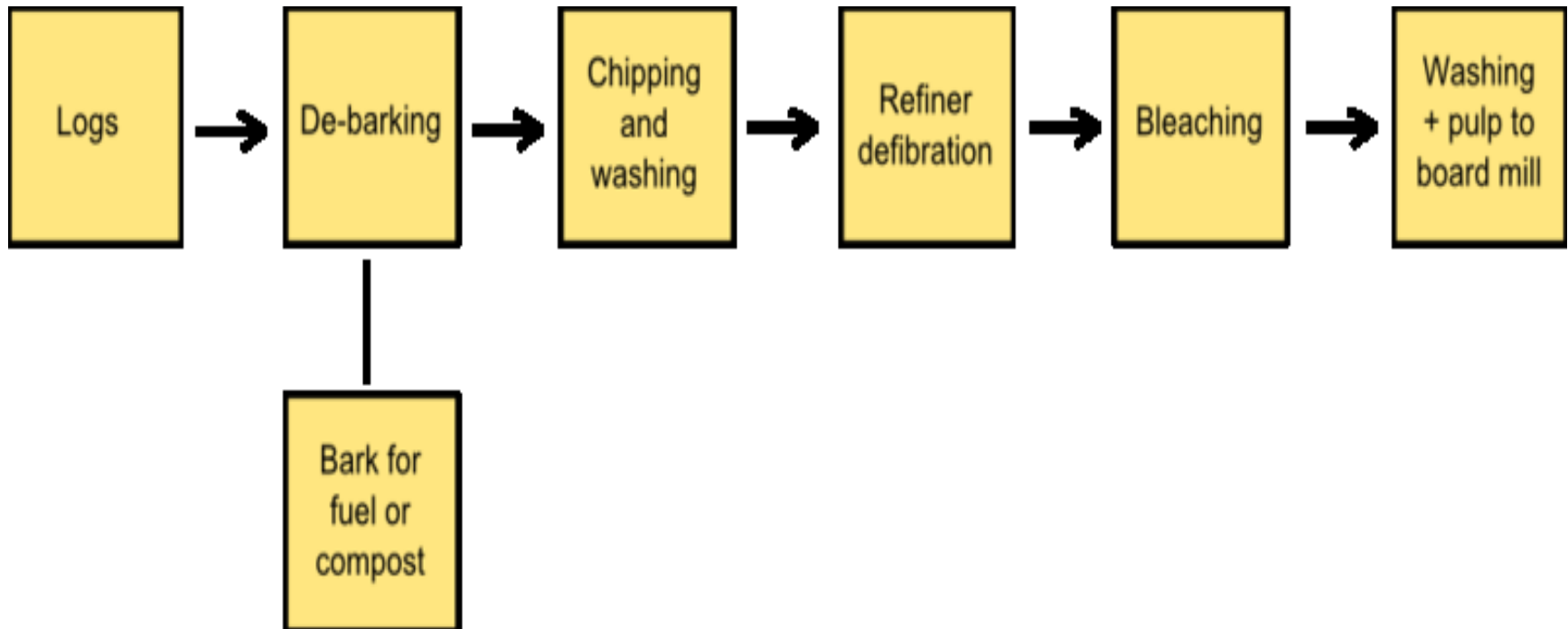


**Papír 800x**



# 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**

# Výroba viskóзовého hedvábí

**INŽ. JAN ŘEPŇÁK,**  
nositel Řádu republiky

Schváleno ministerstvem chemického průmyslu dne  
27. května 1964 č. 23/V-249/64 jako učební text  
pro přípravu dělníků ve školách dělnických povolání,  
učební obory skupiny chemie

**Praha 1966**

**STÁTNÍ NAKLADATELSTVÍ TECHNICKÉ LITERATURY**

# Modifikace celulózy I

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



# Modifikace celulózy II

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

# Modifikace celulózy III

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

# Výroba viskóзовého hedvábí z celulózy v České a Slovenské republice

- 1919 – Moravská Chrastavá (250 t/rok)
- 1920 – Senica nad Myjavou
- 1920 – Rudník u Hostinného nad Labem
- 1921 – Lovosice
- 1935 – Svit u Popradu (**S**lovenská **v**iskózová **t**ovárěň), vlákna i celofán (fólie)
- 1951 – Bratislava

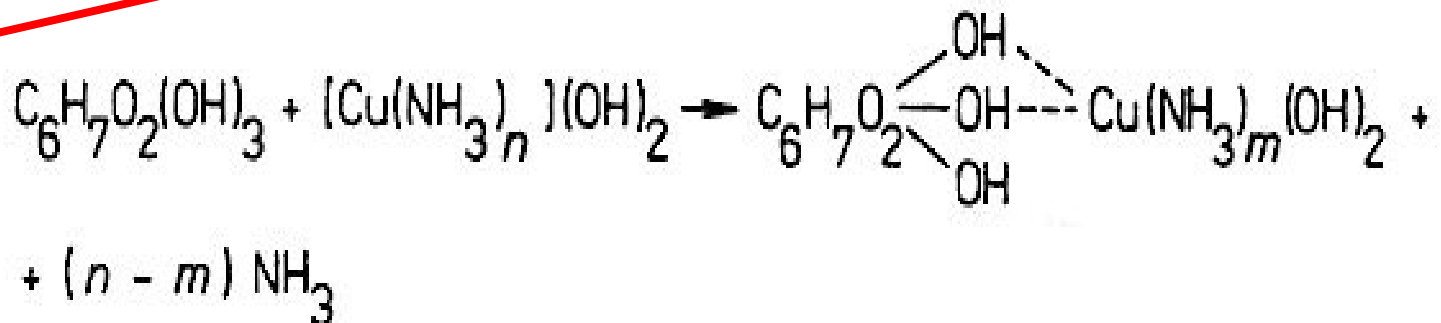
**V současné době už žádný závod  
není v provozu (problémy s CS<sub>2</sub>)**



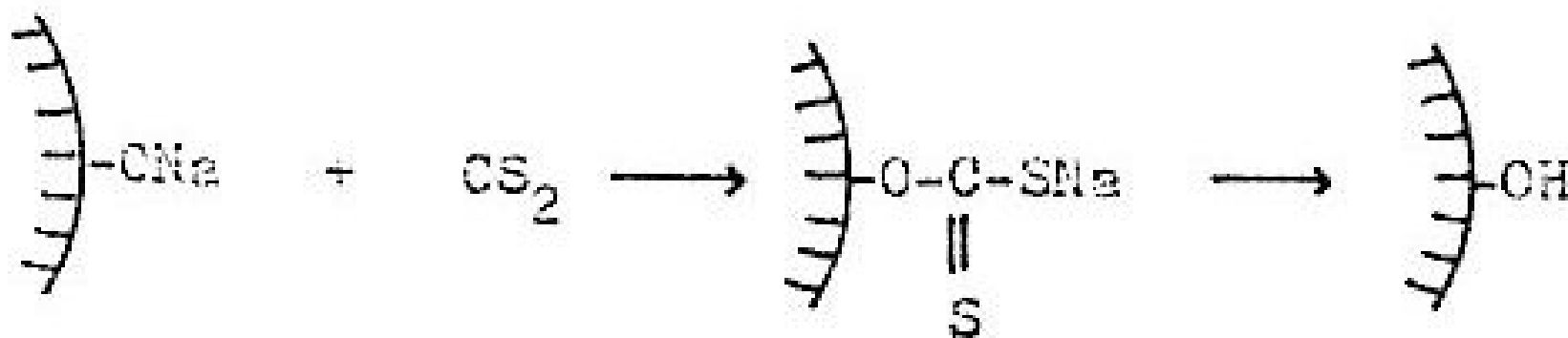
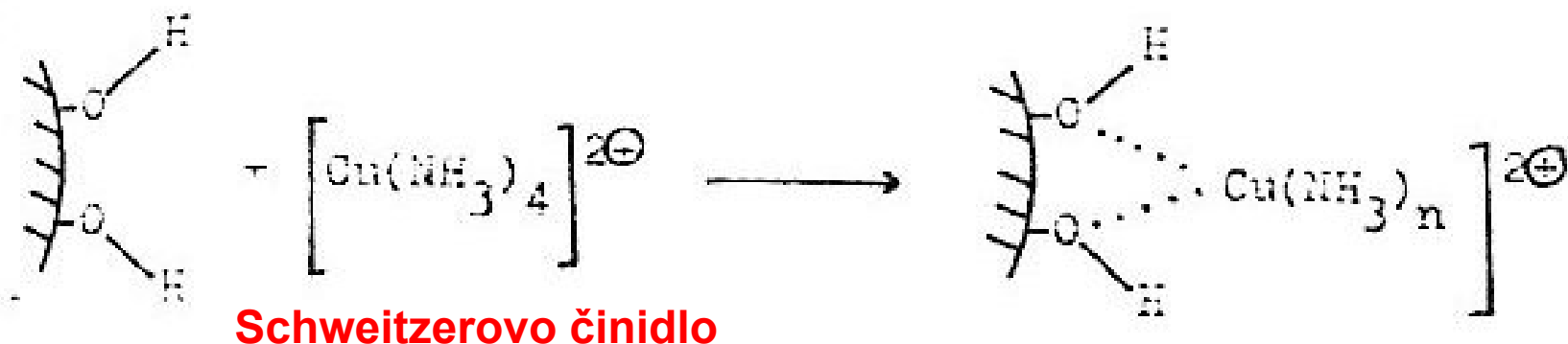
Jako zásaditá měďnatá sůl se používá zásaditý síran měďnatý obecného vzorce  $m \text{CuSO}_4 \cdot n \text{Cu(OH)}_2$  a připravuje se podle reakce



Při rozpouštění celulosy v **měďnatoamoniakálních roztocích** se předpokládá tento průběh reakce:

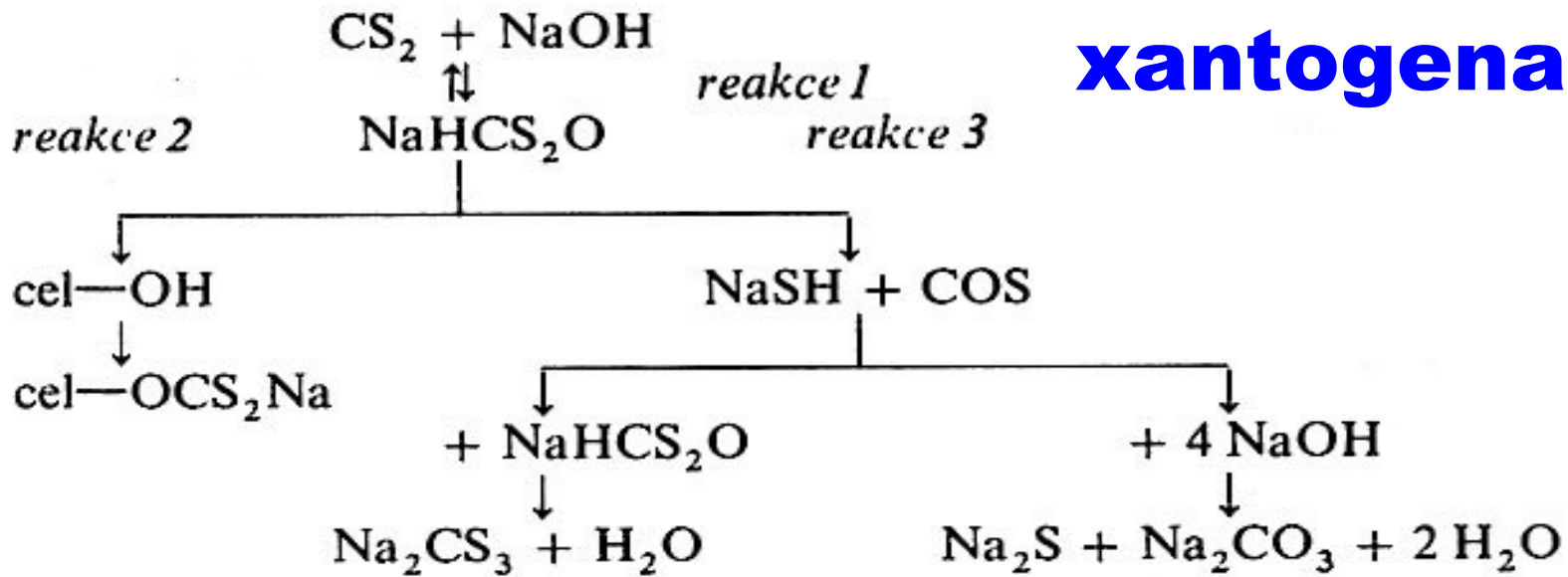


**Schweitzerovo činidlo**

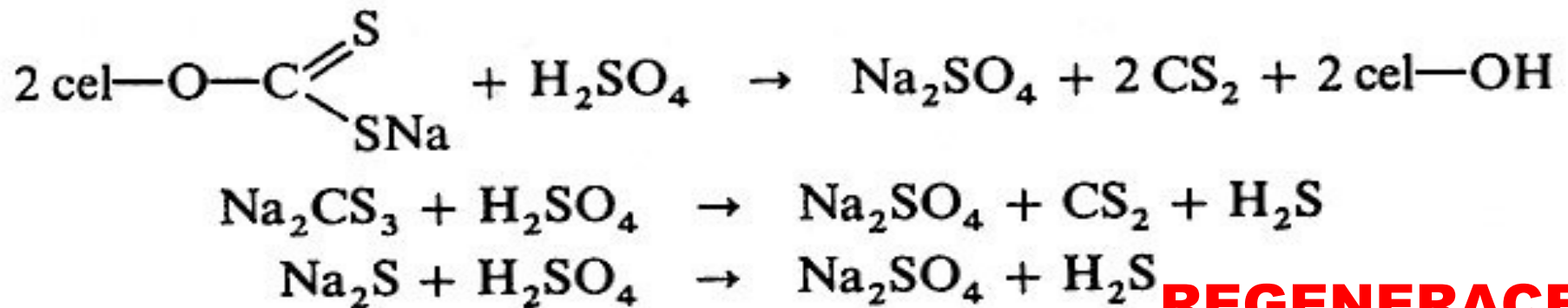
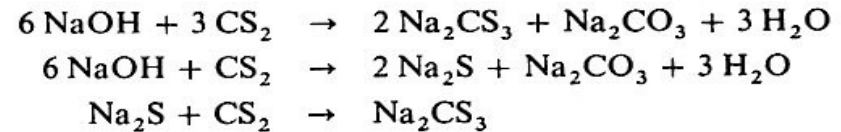


**Roztok celulózy v NaOH přechází působením CS<sub>2</sub> na XANTOGENÁT  
CELULÓZY**

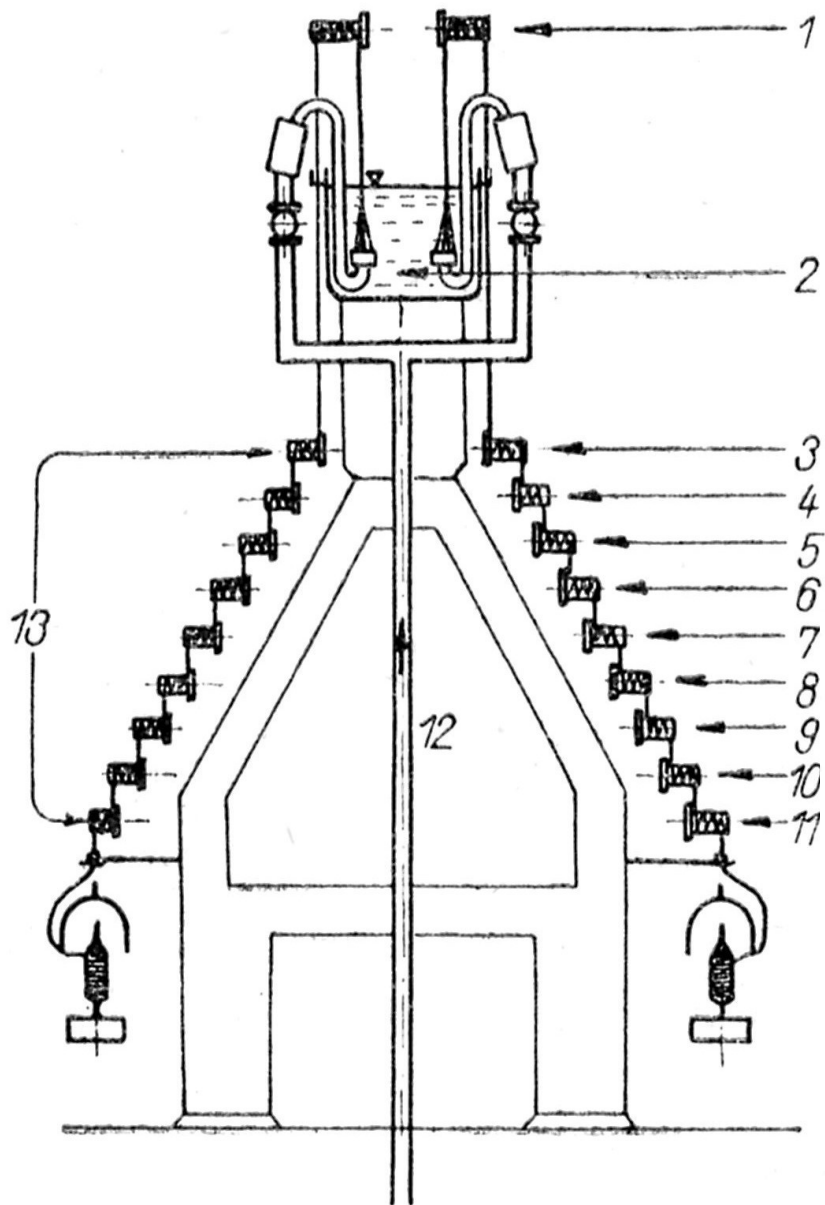
# xantogenace



## VEDLEJŠÍ REAKCE



## REGENERACE



## Před zhruba 50 lety:

- viskóзовé vlákno bylo dominantním chemickým vláknem
- technologie byla dovedena k téměř dokonalosti

## PROČ JE DNES VLÁKNEM MINORITNÍM?

*Obr. 14. Schéma kontinuálního zvlákňovacího stroje na viskóзовé hedvábí typu Industrial Rayon (IRC)*

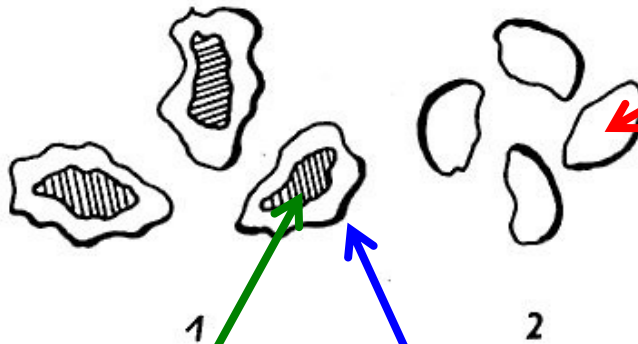
1 - odtahový váleček; 2 - koagulační lázeň; 3 - zředěná kyselina; 4 - voda; 5 - roztok siřníku sodného; 6 - voda; 7 - roztok chlornanu sodného; 8 - voda; 9 - olejová emulze; 10 - odkapávání; 11 - sušení na vyhříváném válečku; 12 - přívod viskózy; 13 - upravovací válečky.



# PROČ JE DNES VLÁKNEM MINORITNÍM?

- Technologická náročnost
  - Mnoho kroků výroby
  - Časově náročné
  - Rozpouštědla nutná regenerovat
- Náklady
  - Zařízení má mnoho strojů
  - Regenerace rozpouštědel
- Ochrana životního prostředí
  - Sirouhlík ( $CS_2$ )
  - Evropa nechtěla investovat do např. víceplášťových budov a záchytu  $CS_2$

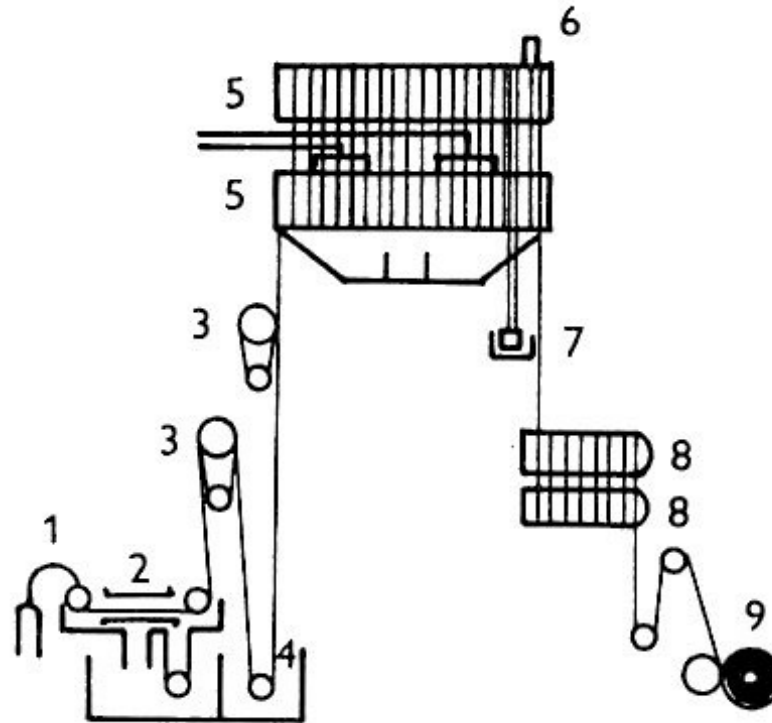
**Pomalé srážení > stejnoměrná  
struktura napříč vláknem > VYŠŠÍ  
PEVNOST > KORDOVÉ HEDVÁBÍ**



**Jádro s  
jinou  
strukturou**

**SLUPKA**

Obr. 34. Příčné řezy viskózových vláken  
1 – normální typ vlákna,  
2 – vysokopevné vlákno



Obr. 37. Schéma zvlákňovacího stroje  
pro viskózové kordové hedvábí  
1 – zvlákňovací tryska,  
2 – zvlákňovací trubice, 3 – galety,  
4 – plastikační lázeň, 5 – vypírací  
válce, 6 – odmačkávací část válce,  
7 – aviváž, 8 – sušící válce,  
9 – cívka

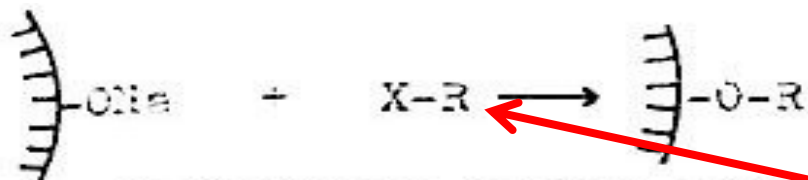
# KDE MÁ VISKÓZOVÝ KORD JEŠTĚ DNES ŠANCI?

- **KORD** = hedvábí s extrémně vysokou pevností

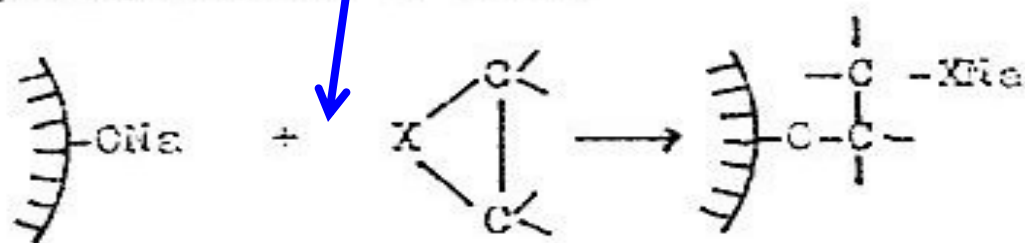
## VÝROBA UHLÍKOVÝCH VLÁKEN

- PAN (polyakrylonitril) – hlavní surovina
- Smoly z karbonizace černého uhlí (vedlejší produkt v koksovňě) – minoritní surovina
- **Viskóзовý kord** – nyní spíše opomíjená surovina > **ŠANCE PRO VÁS!**

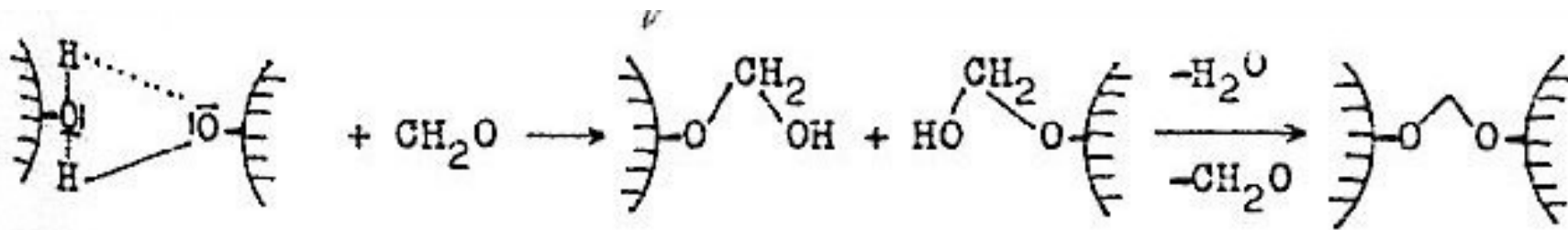
## Ukázka sekaných vláken



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

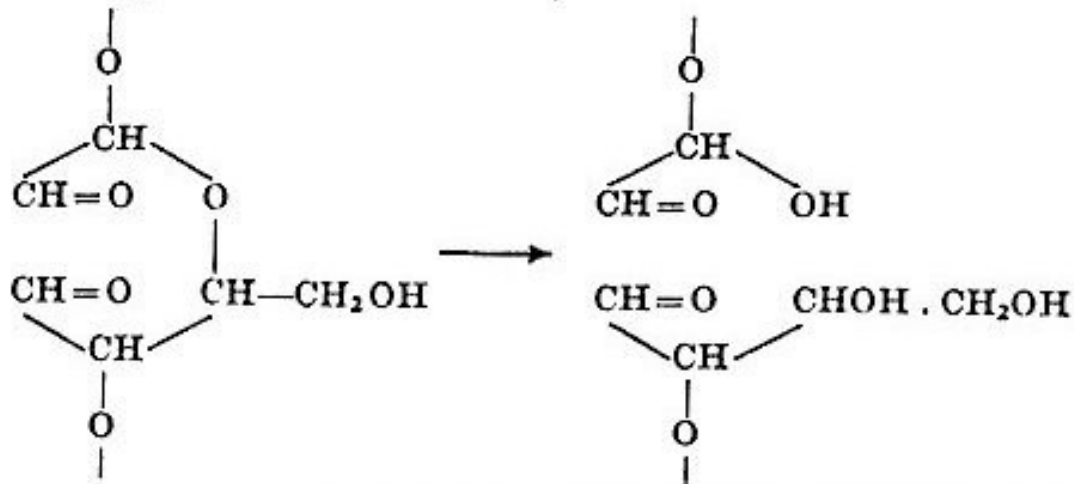


Působením  
ALKYLAČNÍCH  
ČINIDEL na  
ALKALICELULÓZU  
vznikají C-  
ALKYLDERIVÁTY  
CELULÓZY

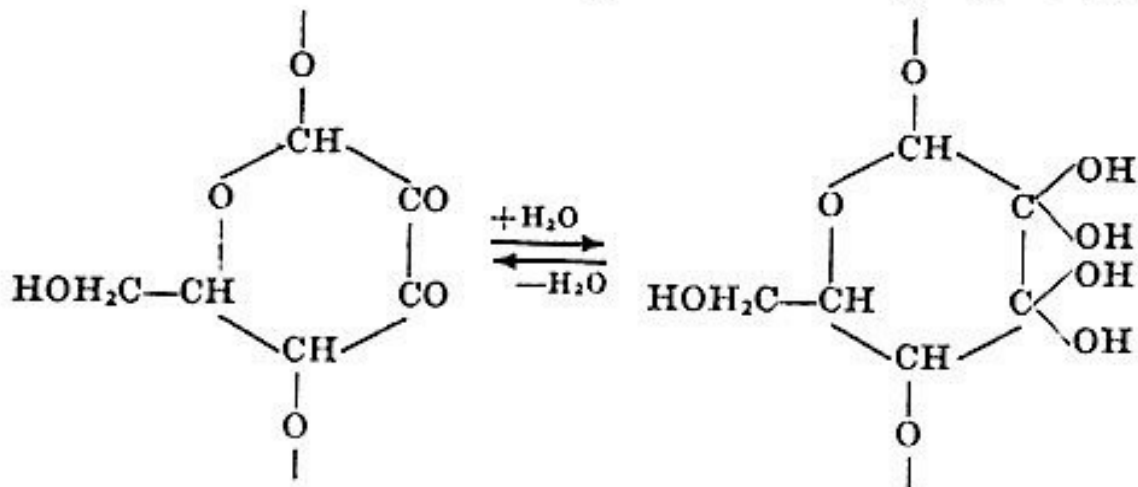


Působením aldehydu vzniká **POLOACETAL** a pak může reagovat na **ACETAL**.

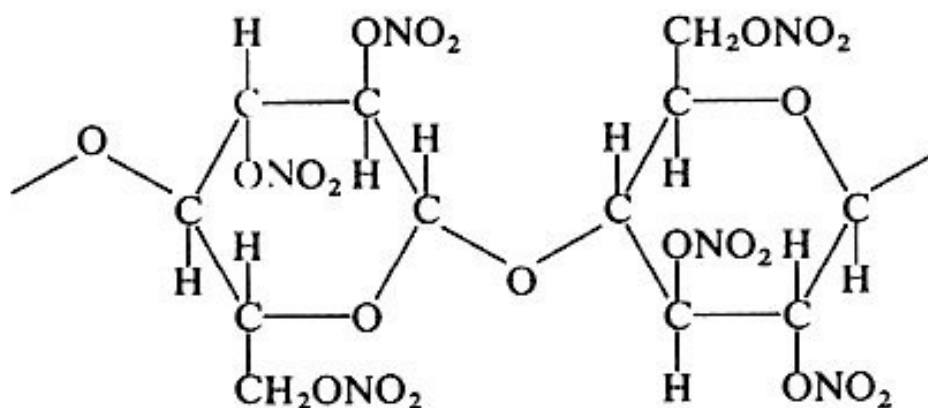
Oxycelulózy se dvěma aldehydickými skupinami v poloze 2 a 3 se velmi snadno hydrolyzují v alkalickém prostředí



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.



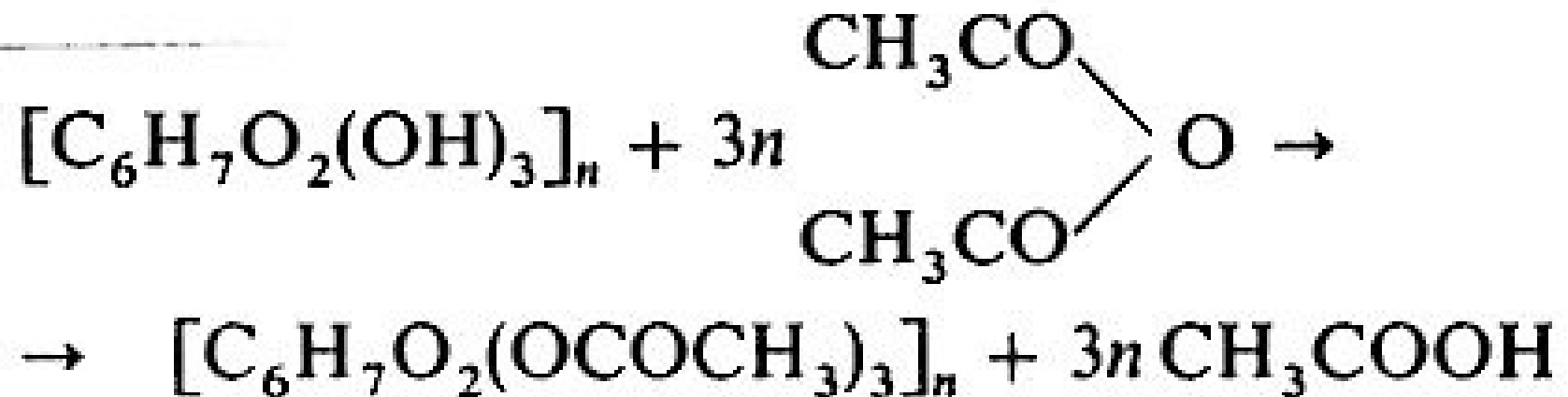
(21.7)

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

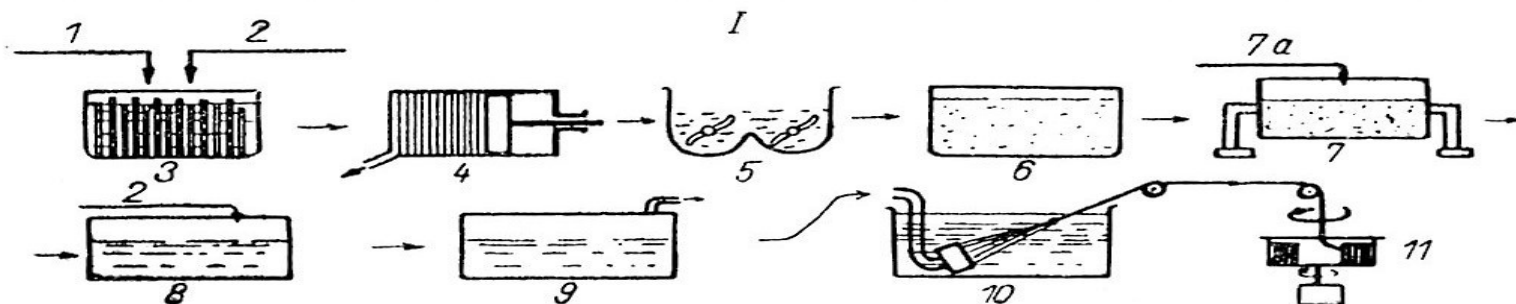
Typ CN	Obsah dusíku %	Nejpoužívanější rozpuštědla	Použití
A	10,5 až 11,2	ethanol	celuloid, nátěrové hmoty
M	11,2 až 11,7	estery, ketony, směs diethylether-ethanol	—
E	11,8 až 12,5 12,0 až 13,5	dtto —	nátěrové hmoty, lepidla bezdýmé prachy

# Acetát celulózy > vlákna

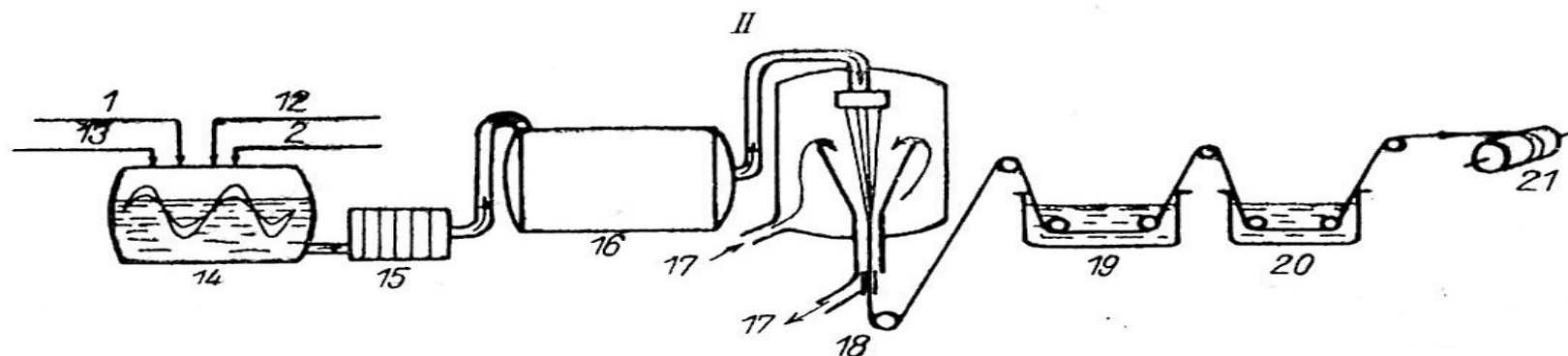




# Vlákna na bázi celulózy výrobní schémata I



I - výroba viskóзовého hedvábí

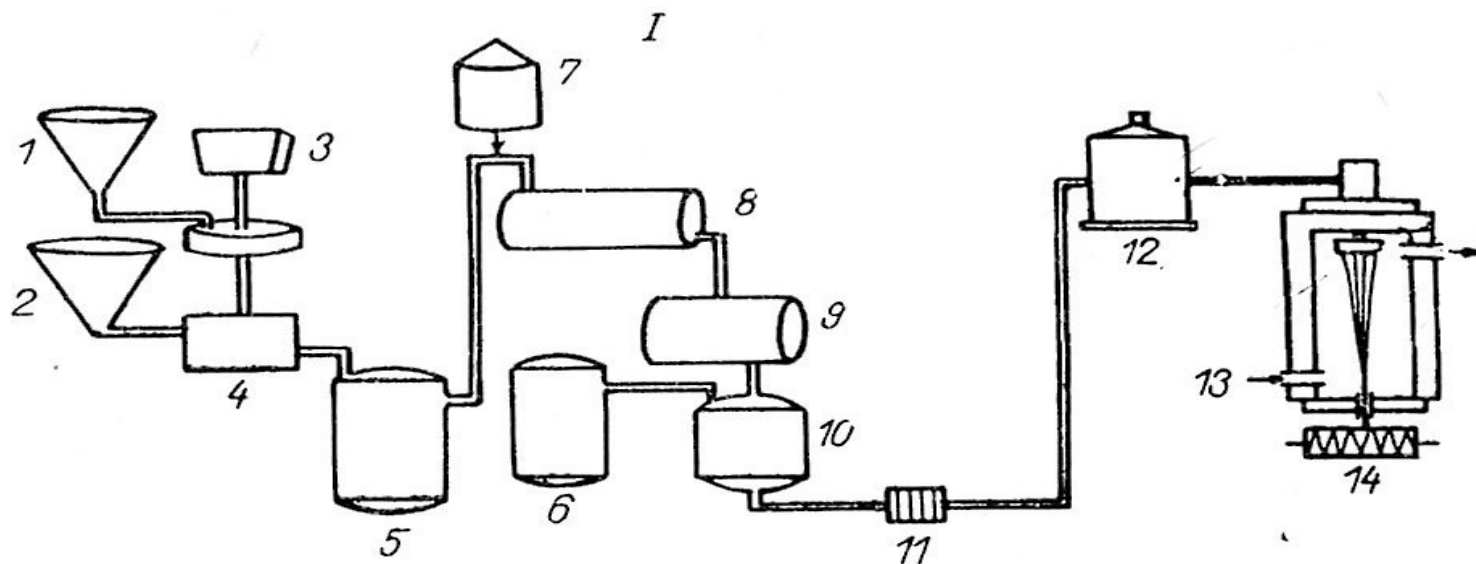


II - výroba mědnatého hedvábí

Obr. 16a. Schémata výroby viskóзовého a mědnatého hedvábí

1 - celulóza; 2 - louh sodný; 3 - namáčení; 4 - lisování; 5 - rozvlákňování; 6 - zrání alkaliceleulózy; 7 - sulfidace; 7a - sirouhlík; 8 - rozpouštění xantogenátu na viskózu; 9 - odvzdušňování a zrání viskózy; 10 - zvlákňování; 11 - navíjení do přadného koláče; 12 - síran mědnatý; 13 - čpavek; 14 - rozpouštění celulózy; 15 - filtrace; 16 - zásobník; 17 - voda; 18 - dlouhíci zvlákňování; 19 - kyselá lázeň; 20 - praní; 21 - navíjení.

# Vlákna na bázi celulózy výrobní schéma II

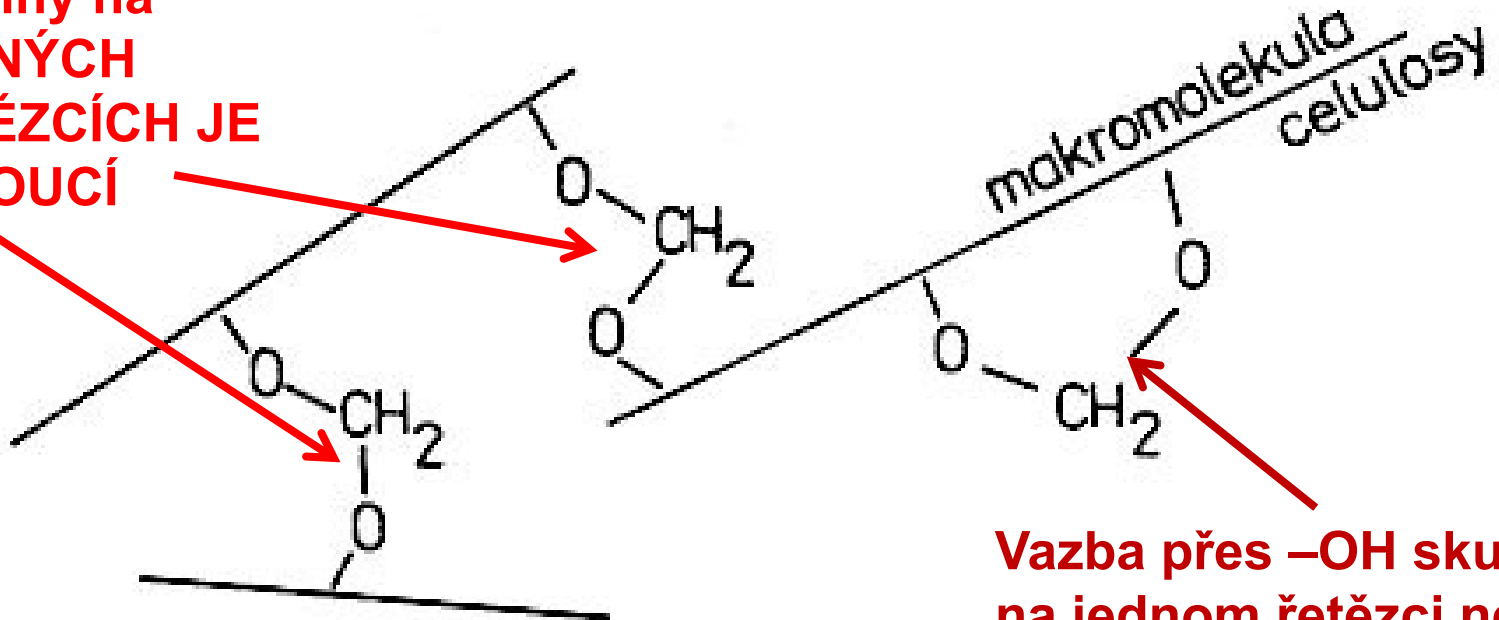


## I - Výroba acetátového hedvábí

1 - kyselina octová; 2 - acetanhydrid; 3 - celulóza; 4 - hnětení; 5 - zásobník triacetátu; 6 - aceton; 7 - voda; 8 - srážení; 9 - hydrolyza; 10 - rozpouštění sekundárního acetátu; 11 - filtrace; 12 - zásobník zvlákňovacího roztoku; 13 - teplý vzduch; 14 - zvlákňování a navíjení;

# Vazba molekul celulózy > sesít'ovaná vlákna

Vazba přes  $-OH$  skupiny na RŮZNÝCH ŘETĚZCÍCH JE ŽÁDOUCÍ



Vazba přes  $-OH$  skupiny na jednom řetězci není žádoucí

# **Mikrokrystalická celulóza**

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

# Nanocelulóza

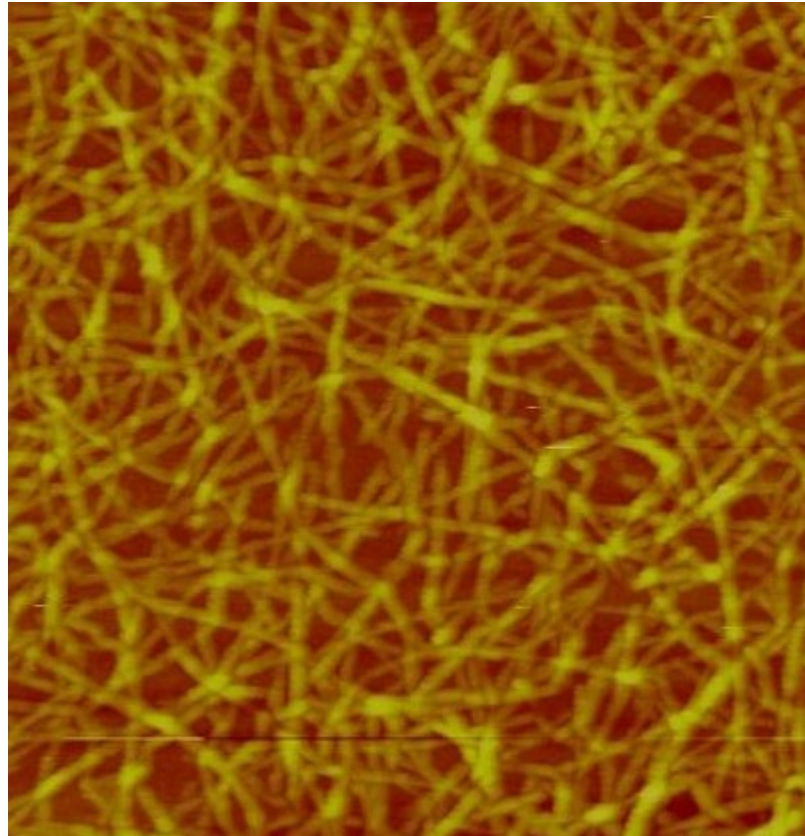
## Nanocellulose, or microfibrillated cellulose (MFC)

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
<b>Nativní celulóza</b>	Vlákna	Doplňovací materiál pro papír a kartónu	Případně dobarvit do odstínu restaurovaného dokumentu
<b>Nitrocelulóza</b>	Roztok	Lepidlo, tmel	Výplňový tmel plněný dřevitou moučkou
<b>Karboxymethylcelulóza</b>	Roztok	Lepidlo	Restaurování tapet, lepení papíru
<b>Propionát celulózy Acetobutyrát celulózy</b>	Tuhá látka	Imitace přírodních lesklých hmot	Zpracování v tavenině



## Karosérie z přírodních vláken

Německý institut WKI (Wilhelm Klauditz Institut) Braunschweig, představil na mezinárodním veletrhu Internationale Grüne Woche (IGW) 2015, který se koná v Berlíně, své nové textilie na bázi hybridních bio materiálů jejichž velkou část tvořila vlákna z bavlny, konopí a dřeva.

Díky dovedné kombinaci plastů s bio textilními materiály a uhlíkovými vlákny vznikají extrémně lehké a přesto velmi stabilní díly, které jsou vhodné k výrobě karosérií. Výrobci automobilů, stejně jako odborníci pro letectví a kosmonautiku, se také stále více orientují na plasty vyztužené různými vlákny.

Skleněná vlákna jsou cenově také výhodná, ale jsou ve srovnání s přírodními poměrně těžká. Výzkumní pracovníci proto stále více sázejí na přírodní vlákna rostlinného původu, která však ve srovnání s uhlíkovými vlákny mají menší pevnost. Podle způsobu použití se proto kombinují uhlíková vlákna s bio textilními.

Vlákna zde často slouží jako rohože, které se na sebe navzájem kladou, a tato část se zafixuje plastovou matricí. Tam, kde se předpokládá, že díly budou silně namáhány, jsou používána uhlíková vlákna, která nahradí přírodní. Ta zůstávají pouze tam, kde se nepředpokládá enormní zatížení. Takto vyrobené díly mají vysokou pevnost, dobré akustické vlastnosti a jsou ekologičtější než čistě uhlíkové díly.

Obvykle se povrch přírodních vláken upravuje tak, aby se dala snadno zpracovávat běžnými textilními stroji. Jedná se zejména o ošlichtování (lubrikaci) povrchu vlá-

ken. Zatímco pro výrobu textilií je tento proces důležitý, většinou je kontraproduktivní, pokud mají být zpracovávány kompozity. Proto se optimalizuje povrch vláken z technického hlediska. Speciální povlaky jsou navrženy tak, aby se vlákna optimálně vázala na matrici nebo zvolený plast. Za těchto předpokladů se může zvýšit pevnost materiálů až o 50 %.