

PŘÍRODNÍ POLYMERY

Polysacharidy II

CELULÓZA

**Celulóza je nejrozšířenějším
BIOPOLYMEREM na
zemském povrchu, ročně jí
vzniká až $1,5 \times 10^9$ tun**

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 gummy, Polyterpeny – přírodní kaučuk, získávání, zpracování a modifikace
5	Polyfenoly – lignin, huminové kyseliny
25.10. & 1. 11.	Polysacharidy I – škrob
8.11. & 15. 11.	Polysacharidy II – celulóza
22. & 29. 11.	Bílkovinná vlákna I
29. 11. & 6. 12.	Bílkovinná vlákna II
13. & 20. 12.	Kasein, syrovátka, vaječné proteiny
20. 12.	Identifikace přírodních látek
	Laboratorní metody hodnocení přírodních polymerů

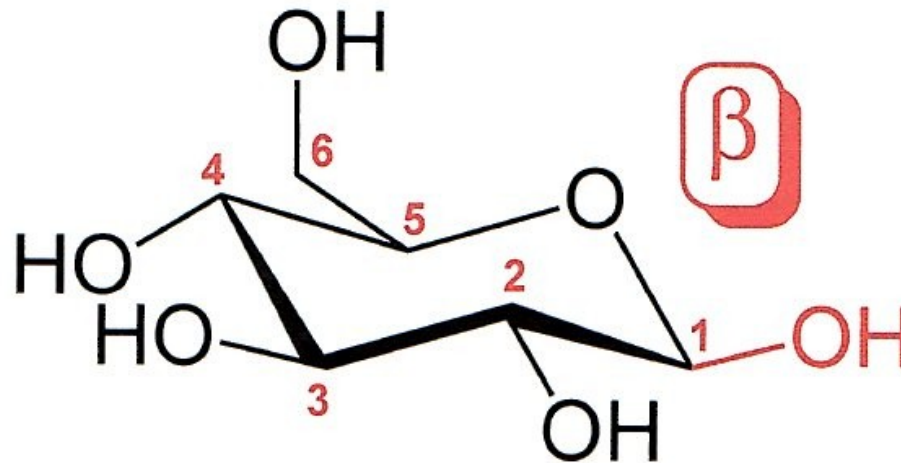
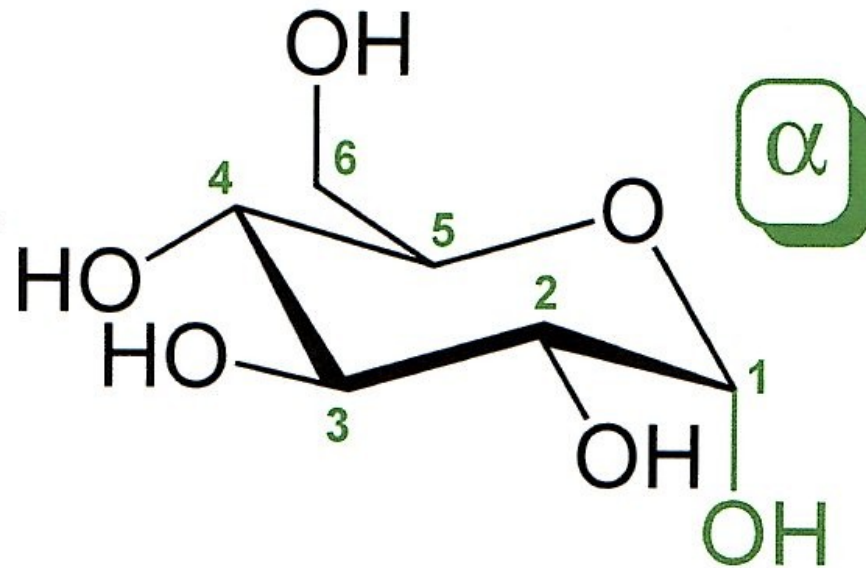
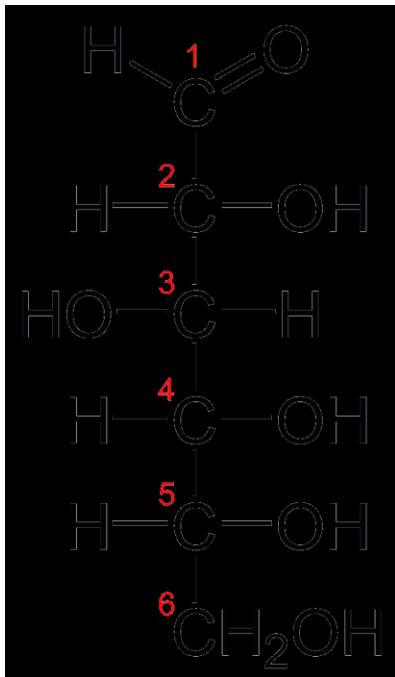
LITERATURA

- 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**

Přírodní vlákna





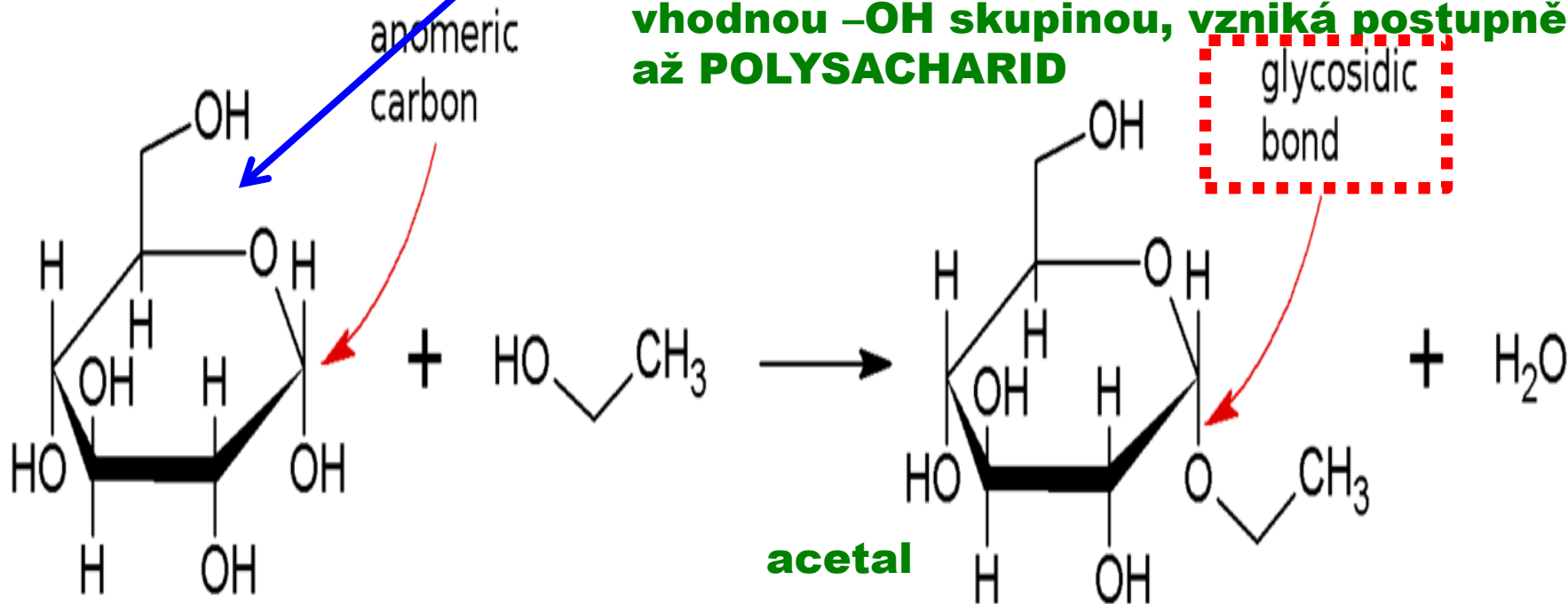
Vznik glykosidové vazby

VZNIK HEMIACETALU

Sacharidy obsahují karbonylovou skupinu (aldehydovou nebo ketonovou), která je schopná reagovat s -OH za tvorby **hemiacetalů**. Jedná se o nukleofilní adici, volný elektronový pár na kyslíku v -OH skupině atakuje parciálně kladně nabitý karbonylový uhlík. Vzniká cyklický hemiacetal (z důvodů stability cyklu vzniká buď pětičlenný kruh-nazývaný furanóza, nebo šestičlenný kruh – nazývaný pyranóza) vznik acetalu – glykosidu

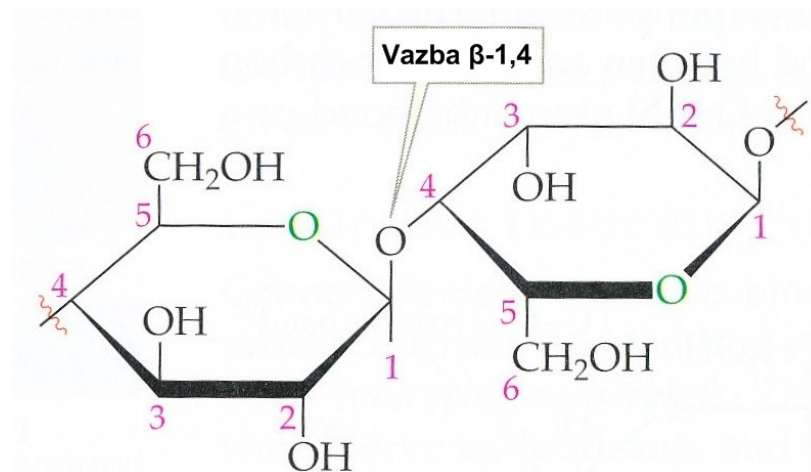
Hemiacetál je schopný dále reagovat s další nukleofilní skupinou za tvorby **acetalu** a vyloučení vody.

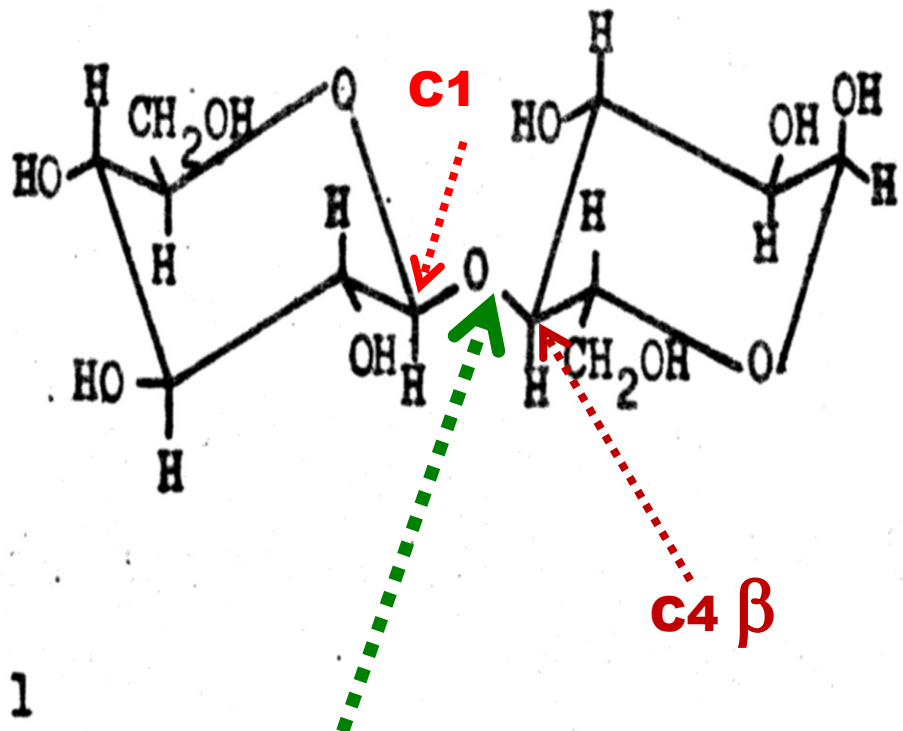
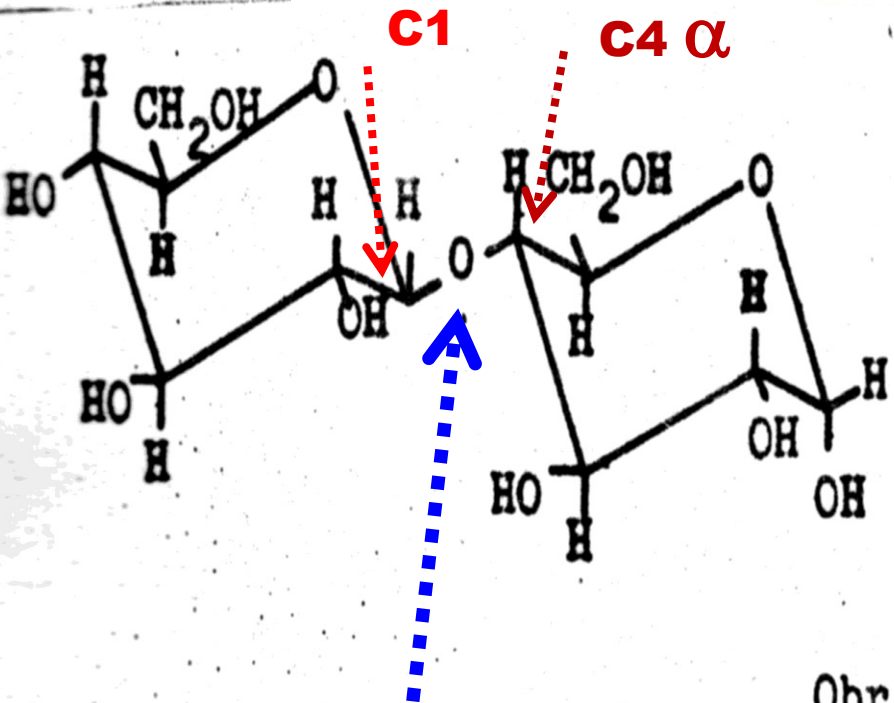
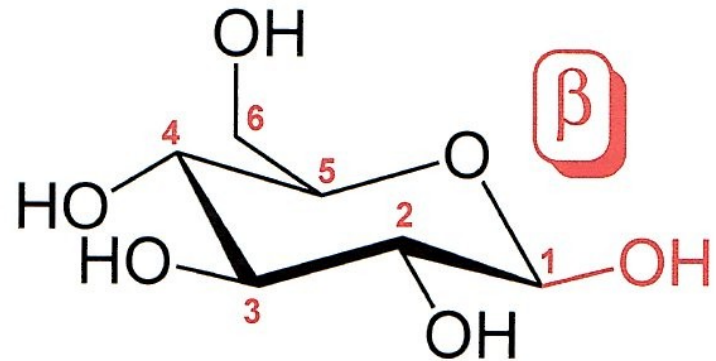
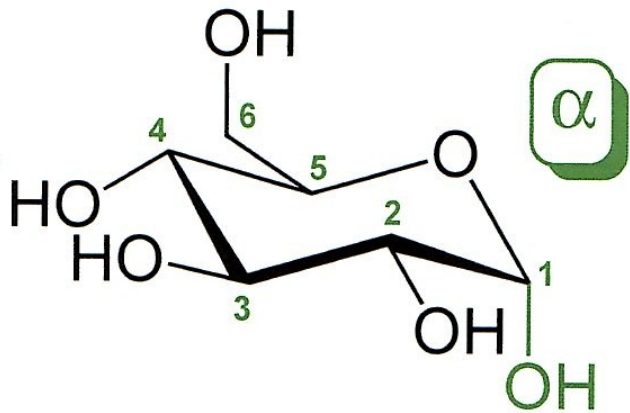
Když je dalším reagentem sacharid s vhodnou -OH skupinou, vzniká postupně až POLYSACHARID



Celulóza

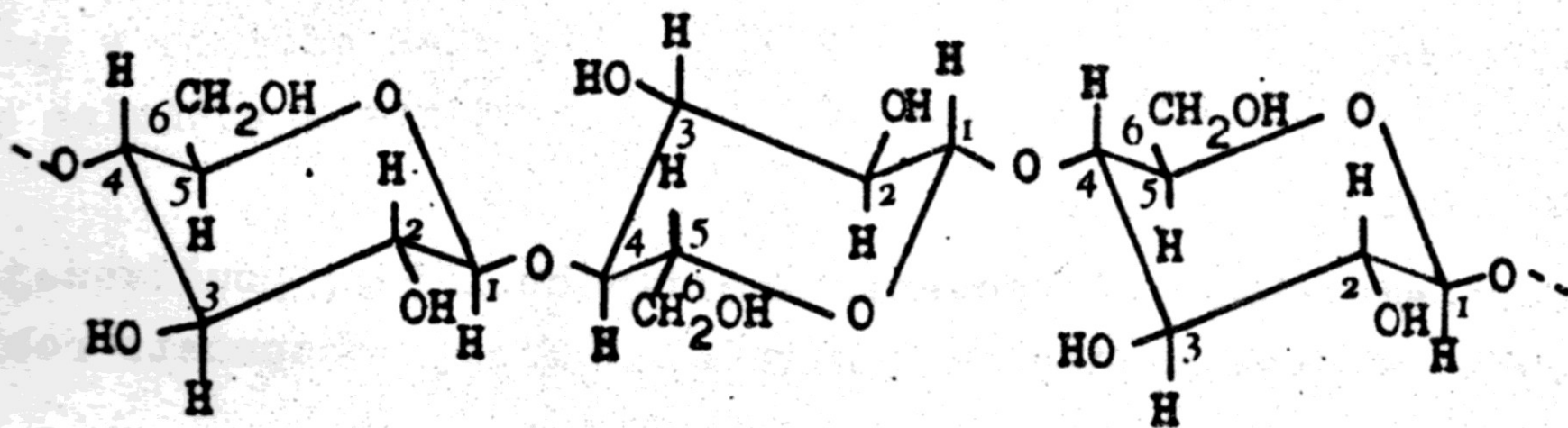
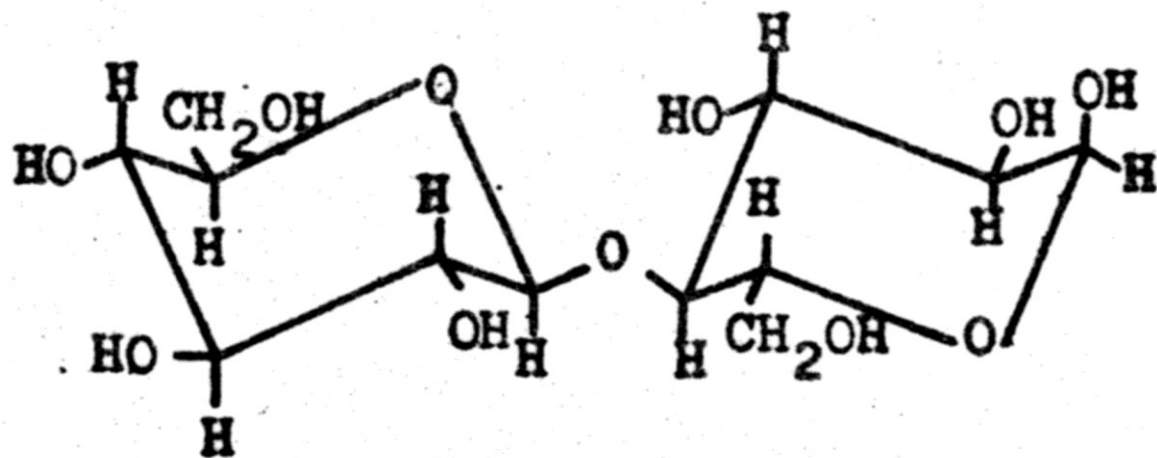
- β -D-Glukóza, β -1,4 **glykosidová vazba**
- tvoří strukturní kostru rostlin
- člověk neštěpí





Obr. 1

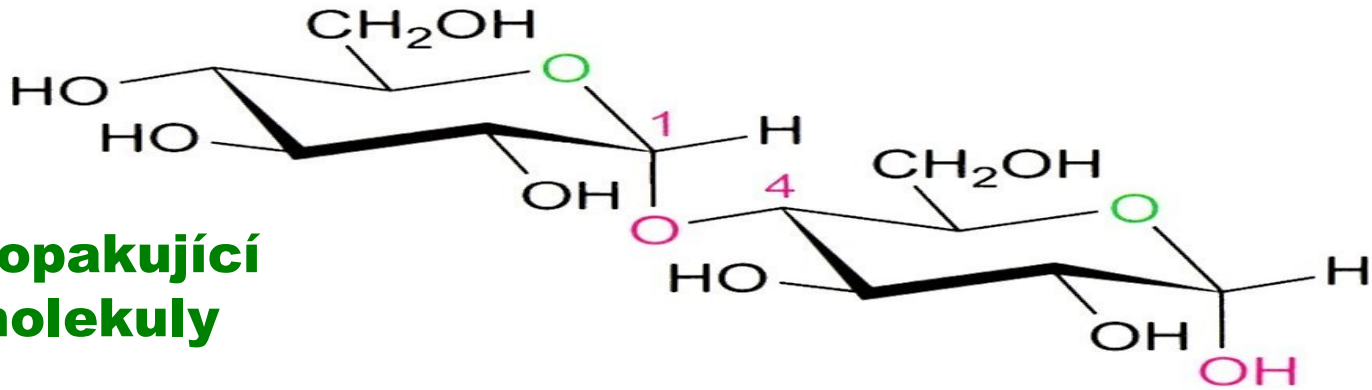
Maltóza $\alpha(1-4)$ -dimér glukózy Celobióza $\beta(1-4)$ -dimér glukózy



Obr. 5

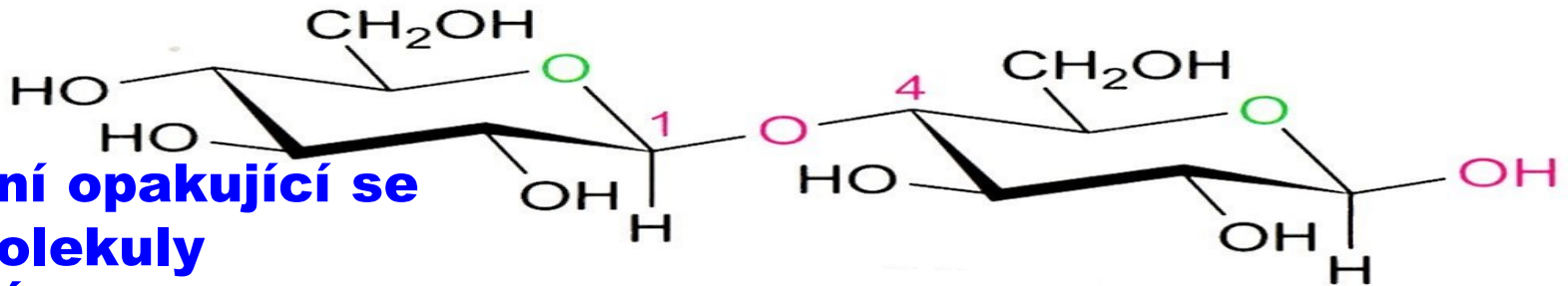
Lineárne usporiadanie celulózy

Základní opakující se část molekuly ŠKROBU



**maltosa je (1→4)- α -glykosid,
 α -D-glukopyranosyl-(1→4)- α -D-glukopyranosa
nebo
4-O- α -D-glukopyranosyl- α -D-glukopyranosa**

Základní opakující se část molekuly CELULÓZY

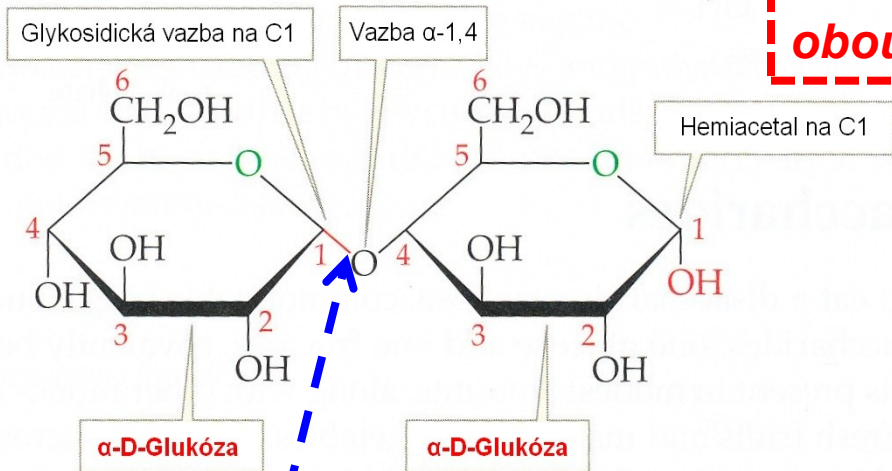


**cellobiosa je (1→4)- β -glykosid,
 β -D-glukopyranosyl-(1→4)- β -D-glukopyranosa
nebo
4-O- β -D-glukopyranosyl- β -D-glukopyranosa**

Přehled důležitých disacharidů

- štěpný produkt škrobu

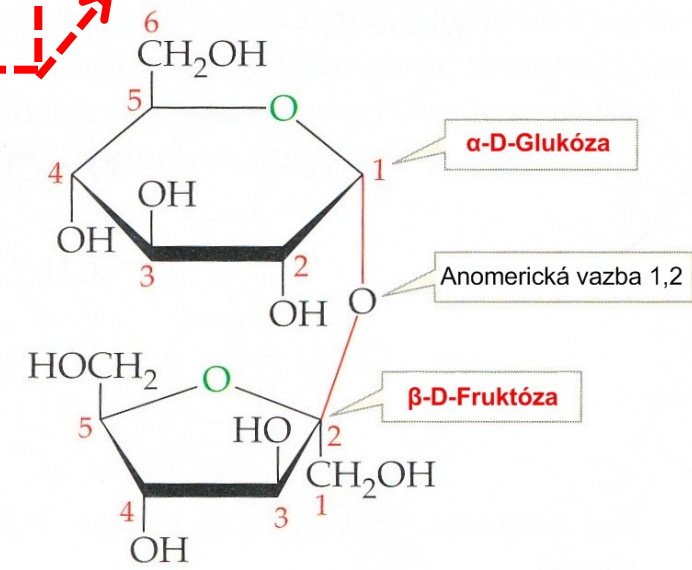
Maltóza



Vazba vzniknula přes polocetalové HYDROXYLY z obou složek

Sacharóza

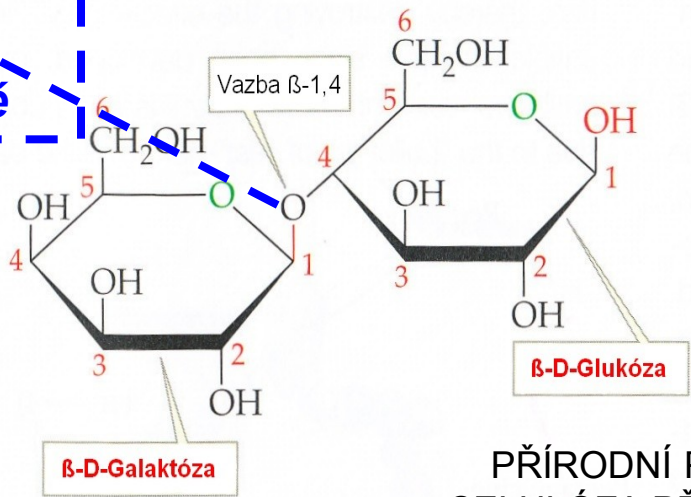
- třtinový cukr, řepný cukr
- **neredukující**



Vazba vzniknula přes polocetalové HYDROXYL z jedné složky a jiný z druhé

Laktóza

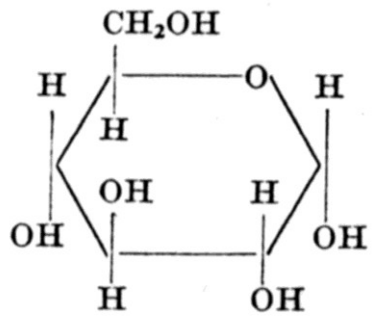
- mléčný cukr (4,5% - 7%)
- intolerance (absence laktázy)



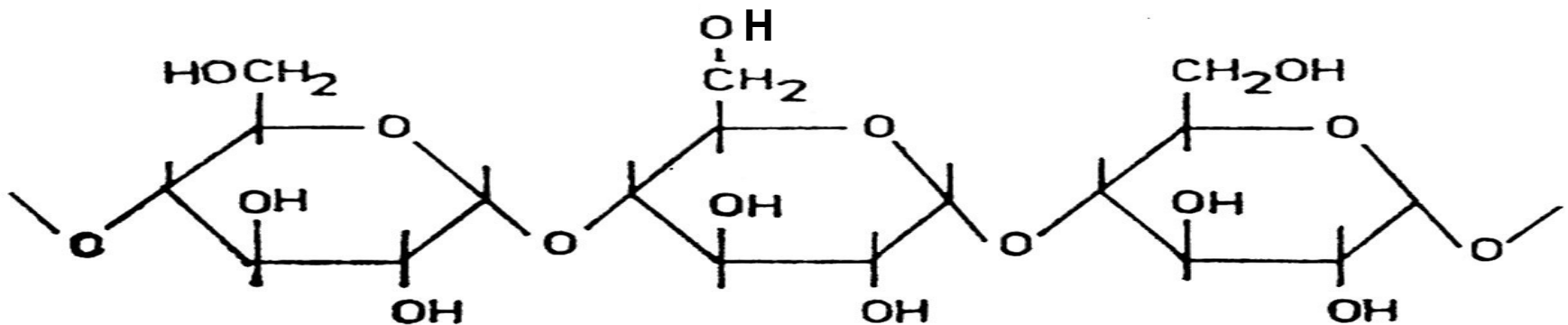
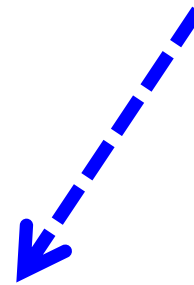
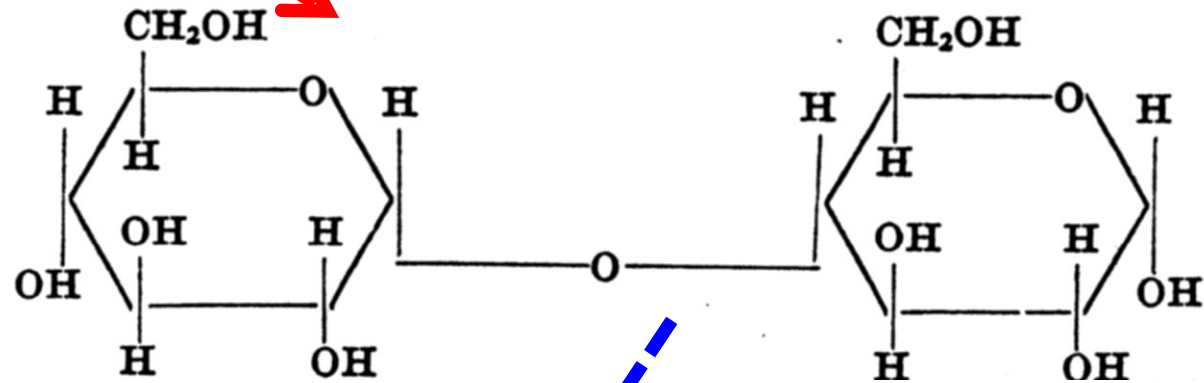
Redukující cukry

8. 11. 2017

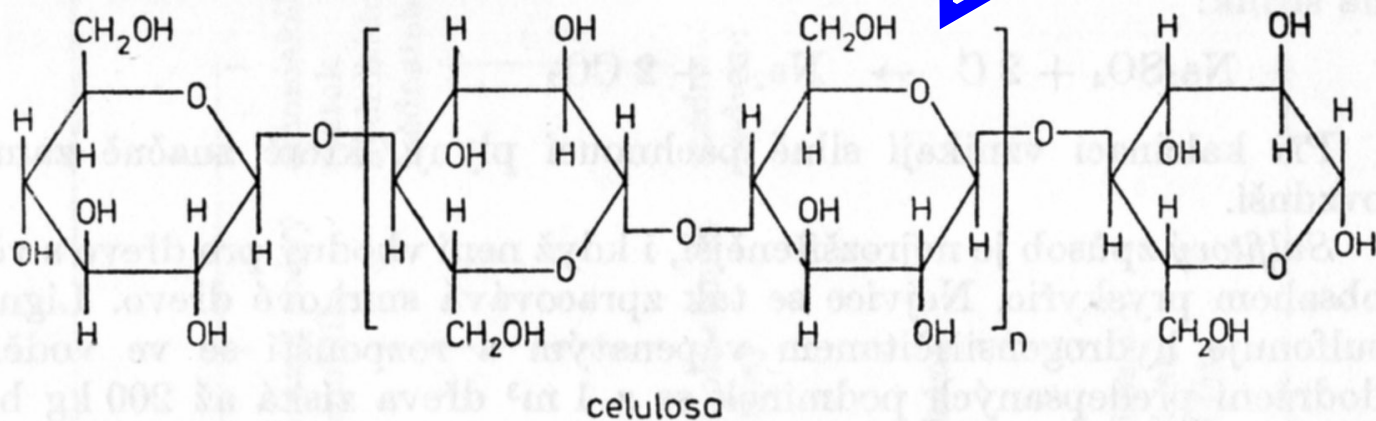
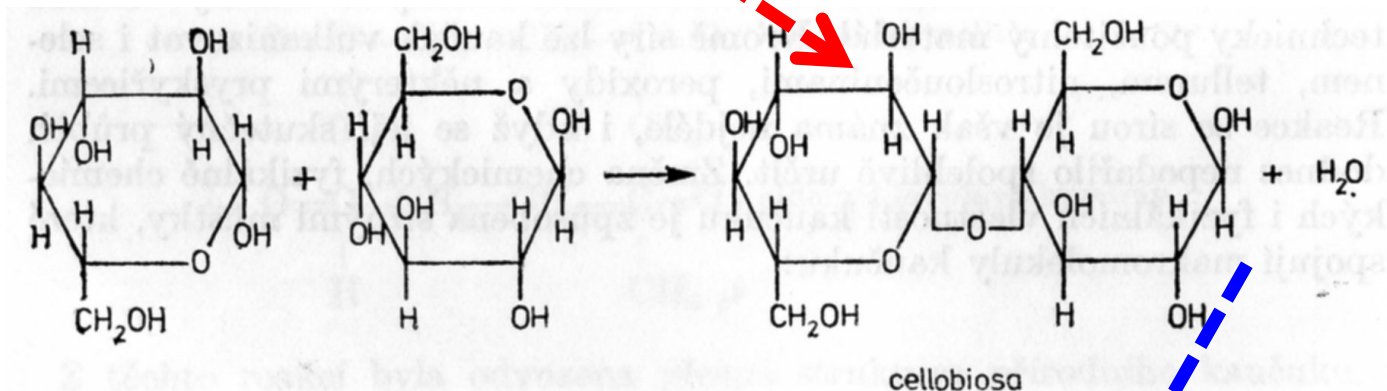
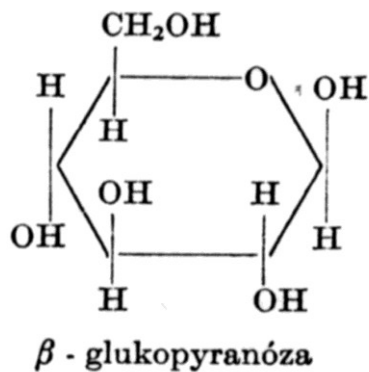
Od GLUKÓZY k MALTÓZE a od ní ke ŠKROBU



α - glukopyranóza

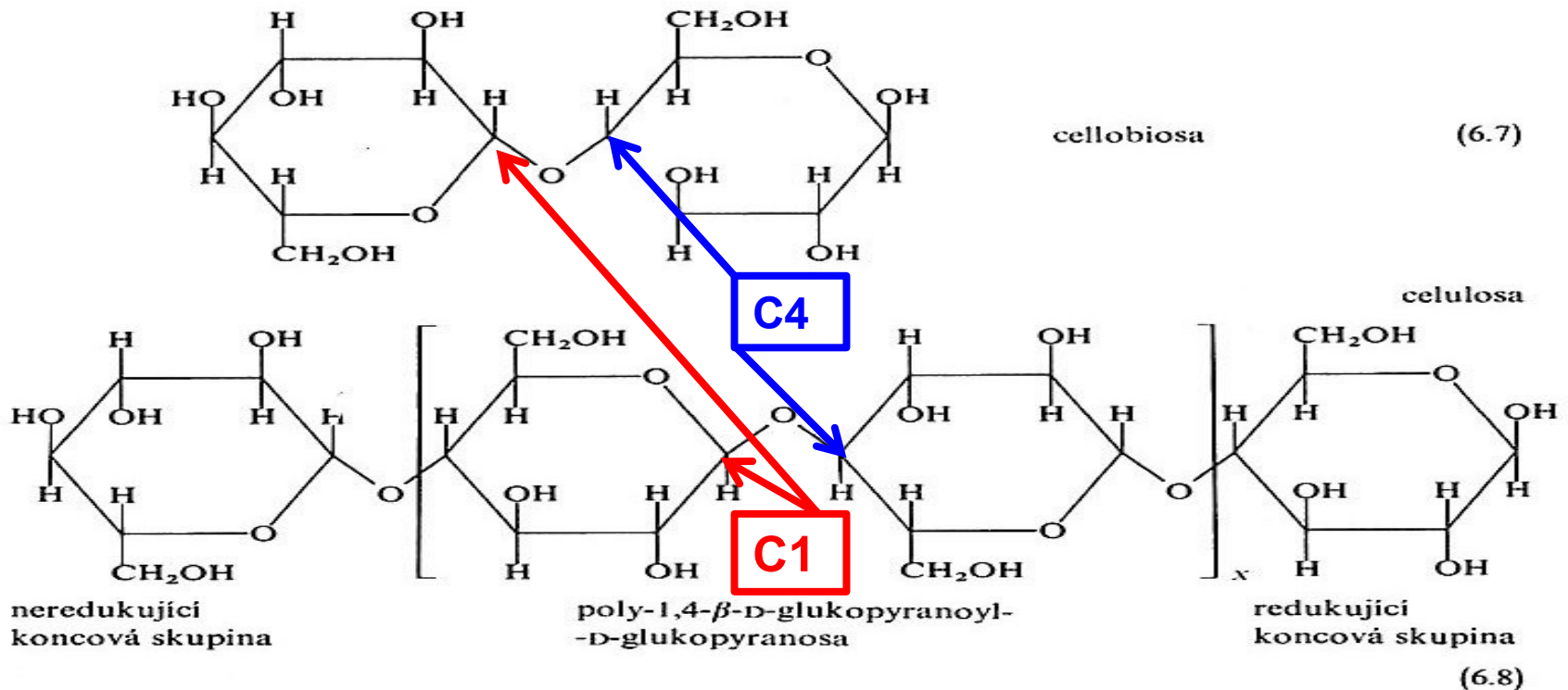


Od GLUKÓZY k CELOBIÓZE a od ní k CELULÓZE



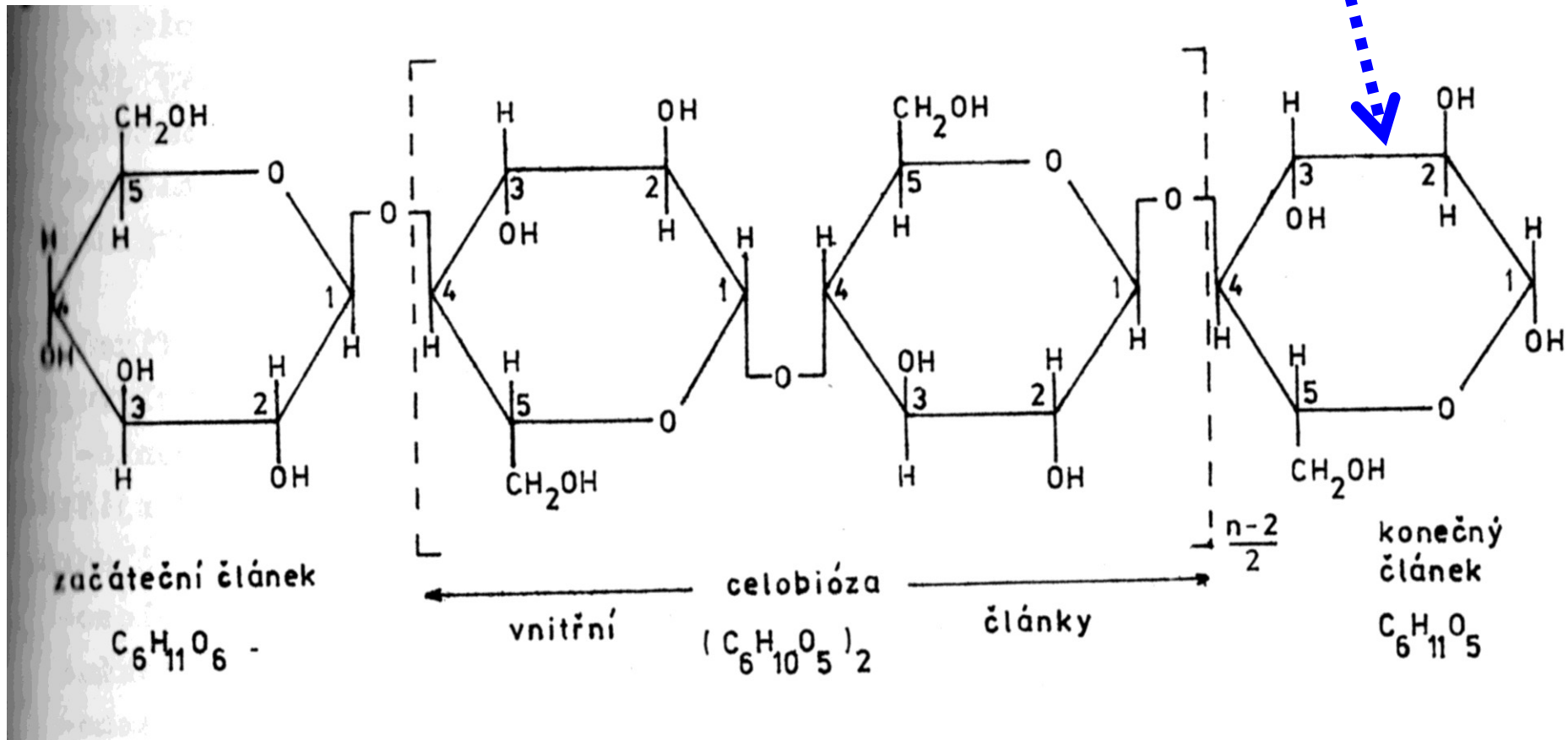
Chemie celulózy I/1

- 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 I/2

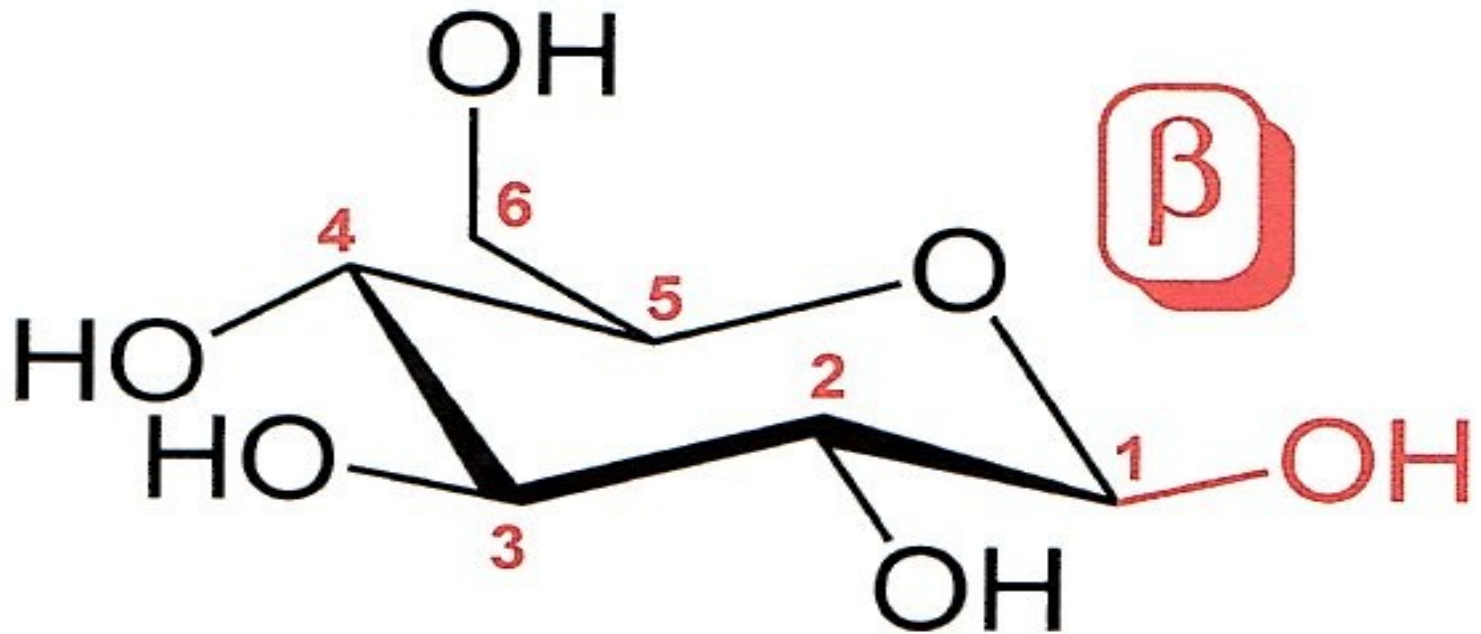
Strukturně se jedná o **REDUKUJÍCÍ FORMU**, ale vzhledem k malé koncentraci (*jen konce makromolekul*) **CELULÓZA JE JEN MÁLO REDUKUJÍCÍ POLYSACHARID**



Chemie celulózy I/3

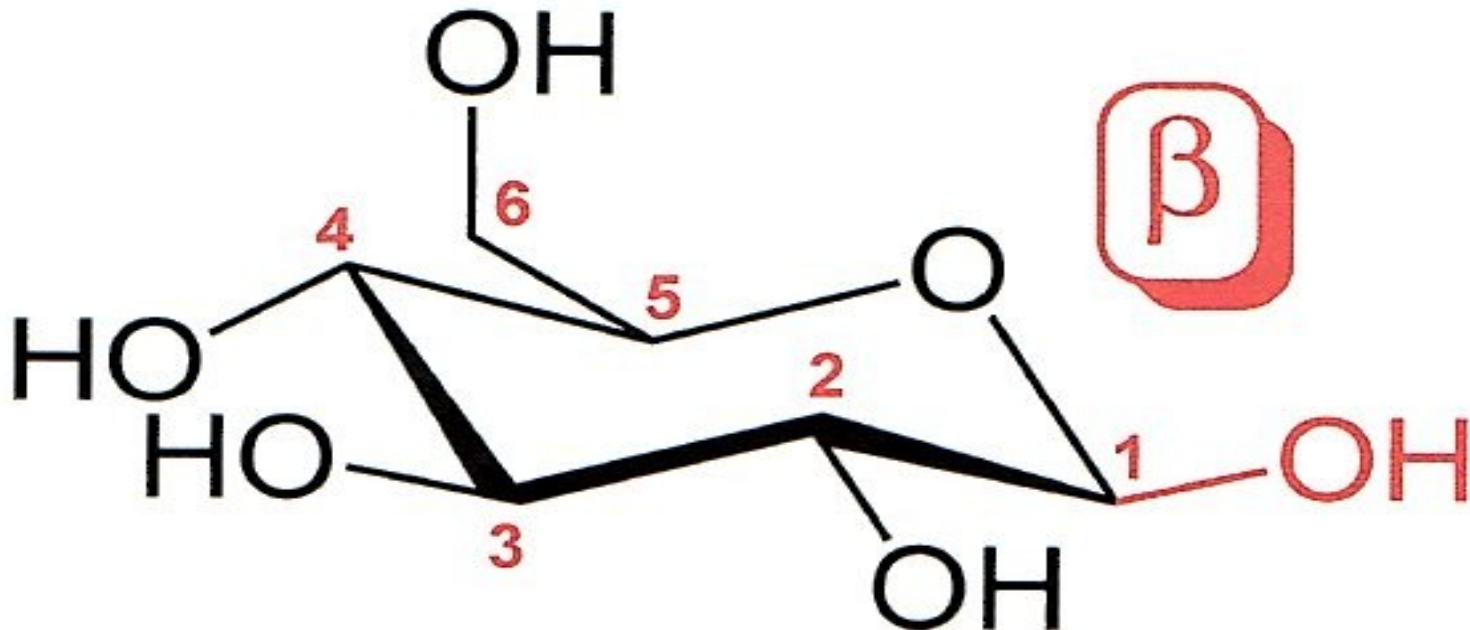
CELULÓZA JE HODNĚ REDUKUJÍCÍ POLYSACHARID

až po **HYDROLÝZE NA GLUKÓZU (β -D-Glukózu)**

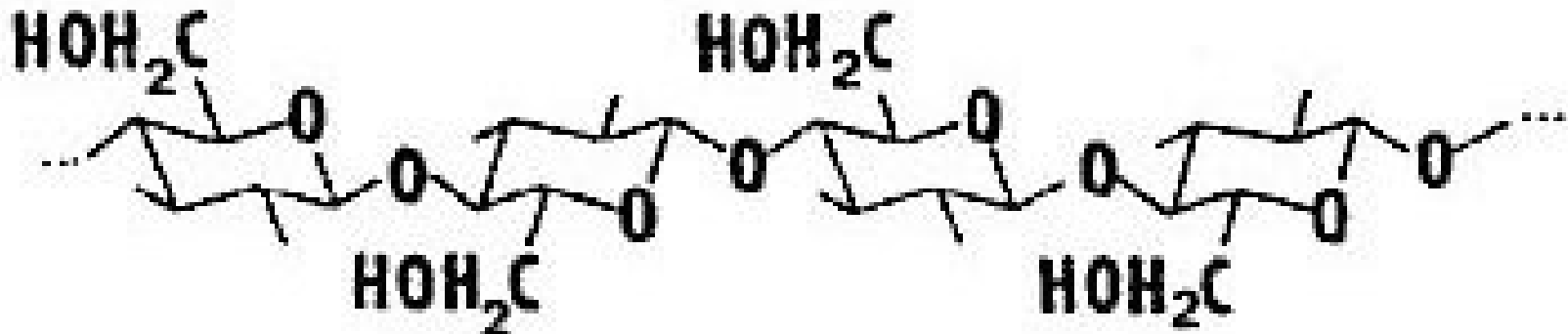
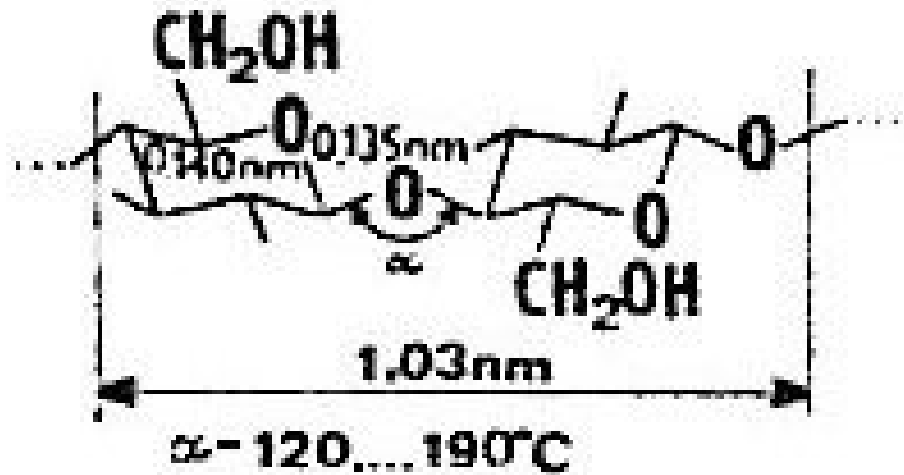


Chemie celulózy I/4

CELULÓZA jako REDUKUJÍCÍ POLYSACHARID se používá ke STANOVENÍ PRŮMĚRNÉHO POLYMERACNÍHO STUPNĚ METODOU STANOVENÍ KONCOVÝCH SKUPIN, která ale je považována za MÁLO PŘESNOU

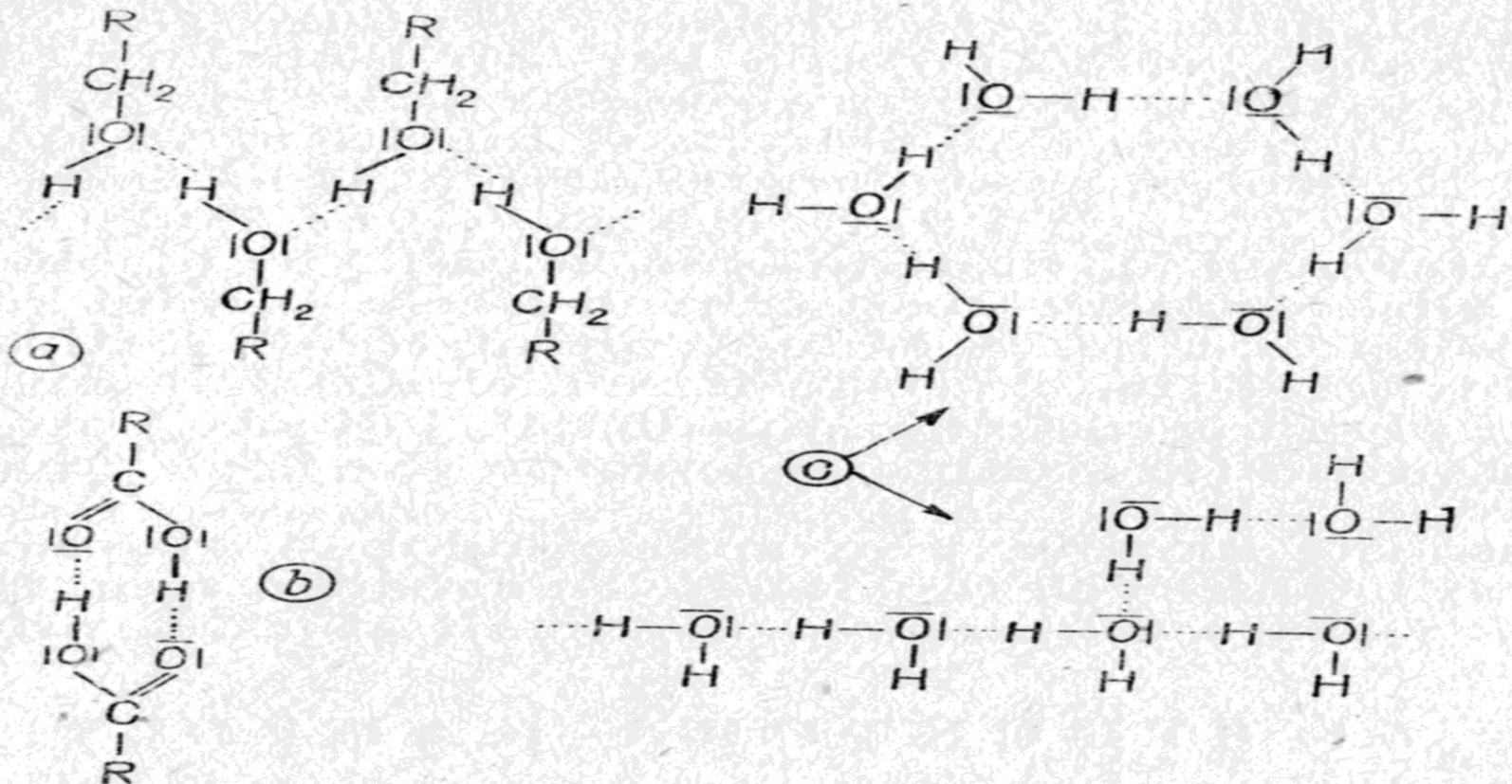


Chemie celulózy II



OPAKOVÁNÍ JE MATKA MOUDROSTI

Vodíkové můstky NEMAJÍ pevnost chemické vazby a snadno se trhají. Vzápětí se ale navazují nové a tak existuje za dané teploty stálý stupeň asociace přes vodíkové můstky

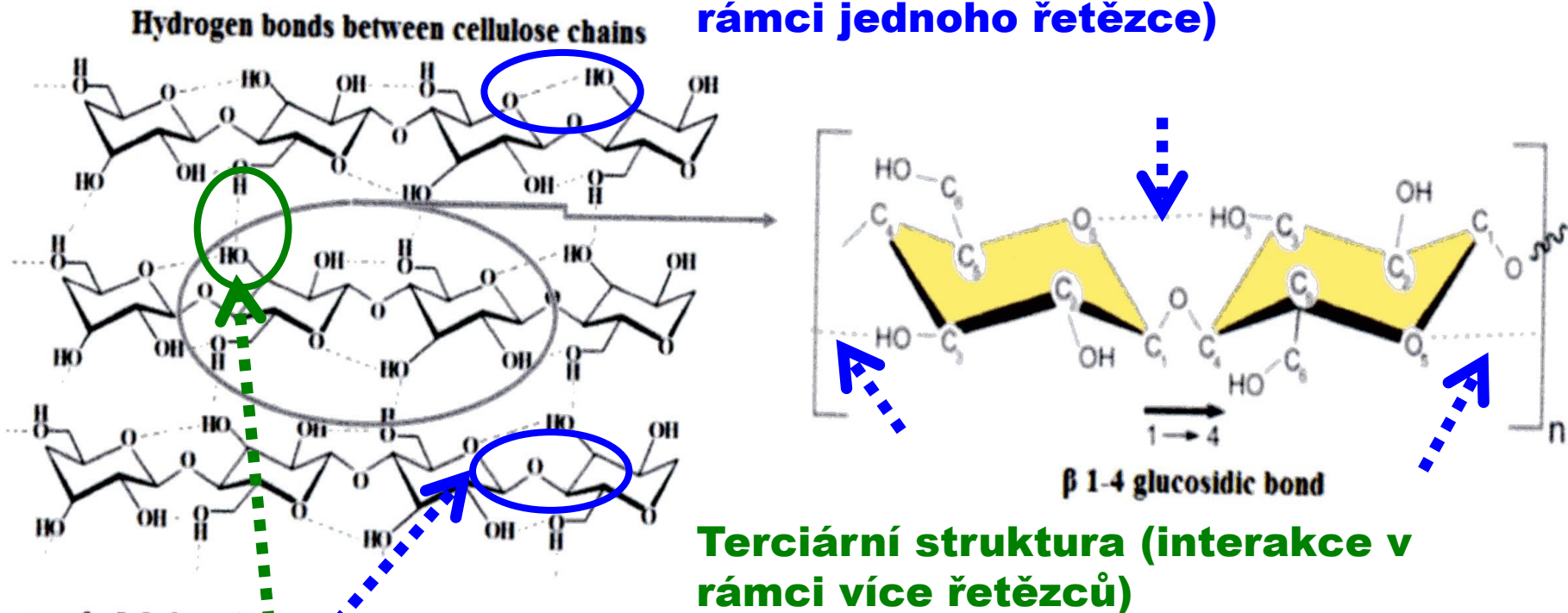


Obr. 27. Vodíkové můstky v kapalinách
a - alkohol, b - organická kyselina, c - voda

Chemie celulózy III/1

VODÍKOVÉ VAZBY jsou jak **v rámci jedné makromolekuly**, tak **v rámci dvou sousedních molekul**

Sekundární struktura (interakce v rámci jednoho řetězce)

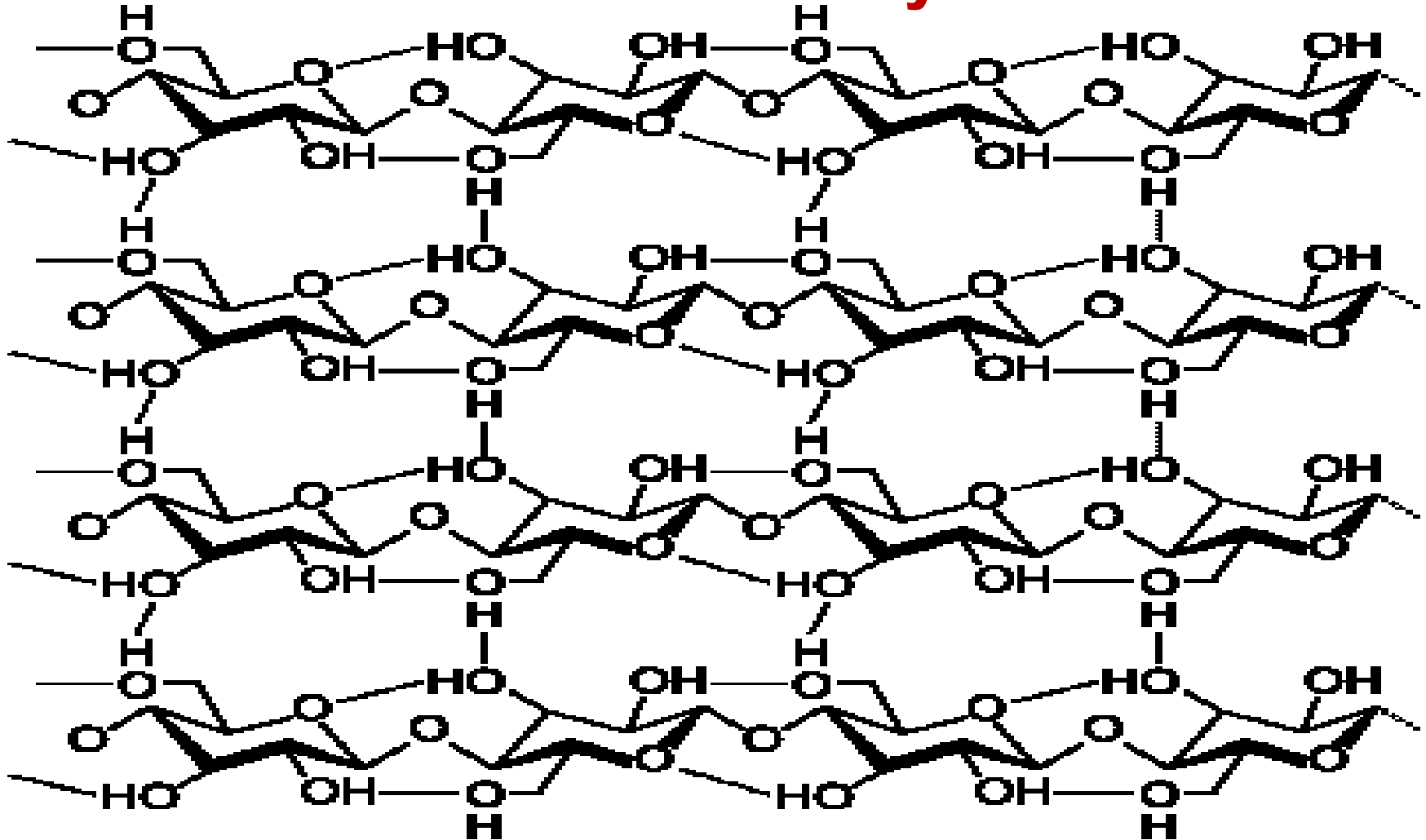


Terciární struktura (interakce v rámci více řetězců)

Figure 1. Molecular structure of a cellulose unit, showing the β 1-4 glucosidic bond and the intrachain hydrogen bonding (dotted line) (Adapted from [3]).

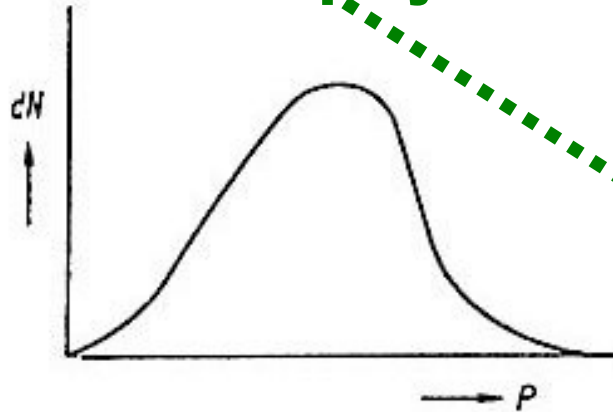
Chemie celulózy III/2

Ještě jednou interakce mezi řetězci i v rámci jedné makromolekuly



Chemie celulózy IV

Krátká nespřádátná vlákna v bavně (odpadní vlákna, používaná např. k chemické POLYMERANALOGICKÉ MODIFIKACI polymeru – celulózy)



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 polymerační 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	$0,23 \times 10^6$

$$P = M/162$$

DALŠÍ ZDROJ (P):

- bavlna 15 000
- celulóza ze dřeva 5 – 9000
- viskózová vlákna 300

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

Chemie celulózy III b

OBECNĚ:

- stonková vlákna a bavlna > **VYSOKÉ P,**
 - **DŘEVINY – NIŽŠÍ P,**
 - **REGENEROVANÁ**
- ### **CELULÓZA - nízký P**

Linters = krátká, nespřádatelná vlákna z bavlny

Průměrný polymerační stupeň různých celulóz

Látka	P	Látka	P
Celulóza z ramie	3 500—4 600	Celulóza borovicová	1 000—1 200
Celulóza z egyptské bavlny	3 000—4 000	Celulóza z viskózo- vých vláken	250—800
Linters	asi 1 400	α -celulóza	> 50—100
Linters vyvařené	1 200—1 300	β -celulóza	asi 10—50
Linters bělené	asi 700	γ -celulóza	< 10
Celulóza smrková	1 200—1 600	Celulóza bílená z buko- vého dřeva	700—1 300
Celulóza buková	1 200—1 400	Celulóza ze slámy	asi 800
Celulóza topolová	1 200—1 400		

Chemie celulózy IV

- **Údaje o MW se dost liší, KROMĚ BAVLNY**
- **Může to být:**
 - různé přírodní zdroje,
 - různé viskózy (**VELMI PRAVDĚPODOBNĚ**),
 - různé metody měření.
- **Co chybí:**
 - MWD
 - Údaje o typu MW (M_n nebo M_w)

FYZIKA celulózy I

- **HUSTOTA cca. 1,5 g/cm³**
 - **Vliv heteroatomů > vyšší hustota než VĚTŠINA SYNTETICKÝCH POLYMERŮ (kromě např. PVC)**
 - **Vliv krystalinity > vyšší hustota než amorfní části**
- **PEVNOST V TAHU cca. 300 MPa**
 - **Vliv orientace vláken a krystalinity**
 - **Za mokra je pevnost nižší > vliv vody na snížení interakce mezi fibrilami**
- **SORPCE VODY vysoká cca. 7 % hmot. při 20 °C a 65 % RV (relativní vlhkost)**

Rozpustnost celulózy

ROZPOUŠTĚDLO	Rozpustnost	Průvodní děje
Voda	Nerzpustná	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_2SO_4 , H_3PO_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 hemicelulózy.

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

Česká technická norma (ČSN)	
Označení zákl. dokumentu	ČSN ISO 692
Změna/oprava/svazek	
Třídící znak	500262
Katalogové číslo	32259
Název dokumentu	Buničiny. Určenie rozpustnosti v lúhoch
Anglický název	Determination of alkali solubility
Datum vydání	1.10.1993

PŮVODNÍ ČSN JSOU NEPLATNÉ (50 0260, 50 0261)

Body tání a rozpustnosti sacharidů a celulózy

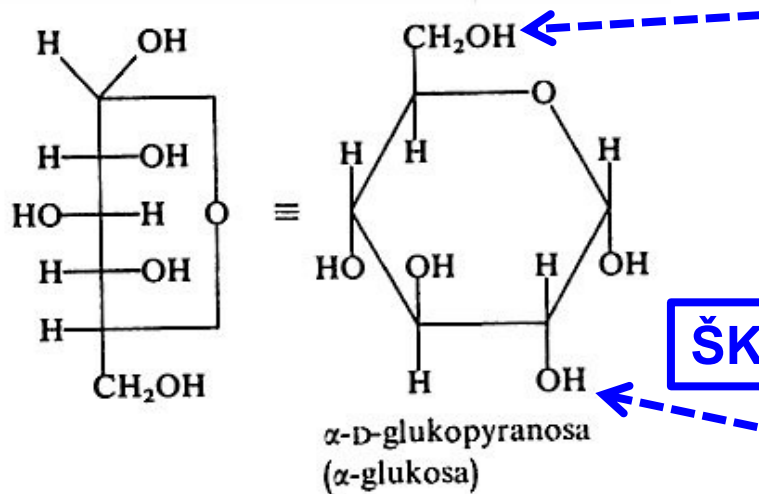
Můžete najít i jiné údaje o teplotě rozkladu celulózy!

To je dáno:

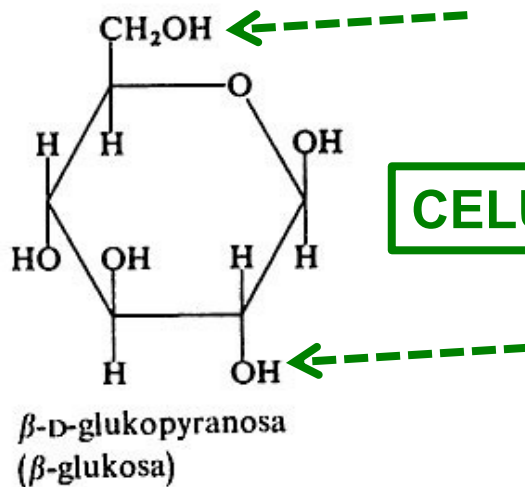
- na vzduchu nebo v inertu (dusík, helium atd.),
- přítomnost kovů přechodné valence (hlavně Fe^{+3} , Mn^{+2} , Co^{+2} atd.), které toto snižují > katalyzují oxidaci

Látka	Bod tání °C	Rozpustnost ve vodě (v %)
Glukóza		
Celobióza	225	
Celotrióza	238	25
Celotetróza	251	12,5
Celopentóza	266	5
Celulóza	270 (za rozkl.)	nerozpustná

ŠKROB versus CELULÓZA I



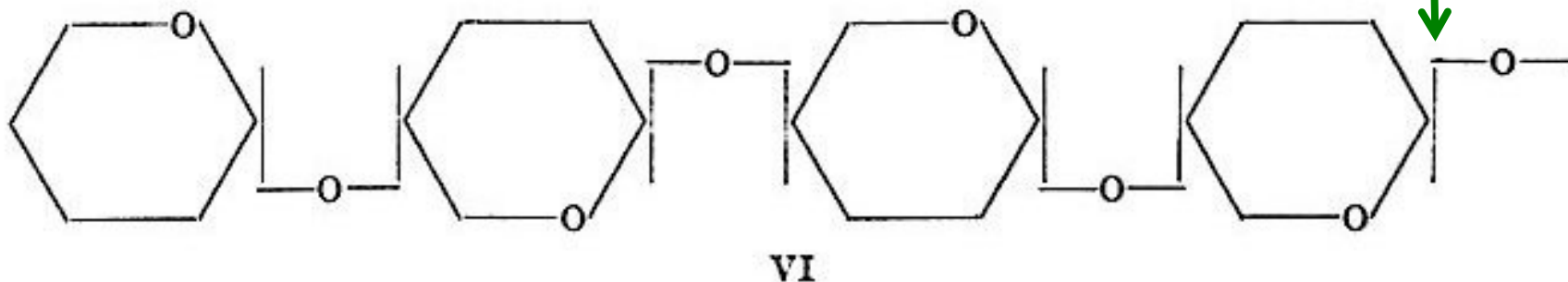
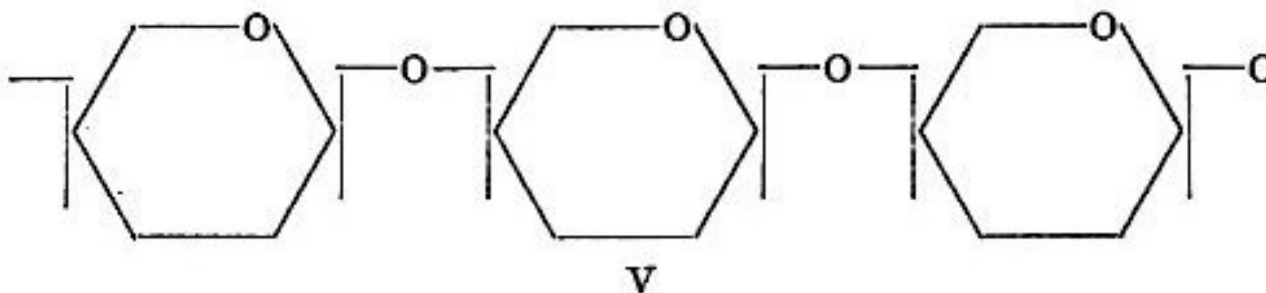
ŠKROB je polymer z α -D-glukopyranosy



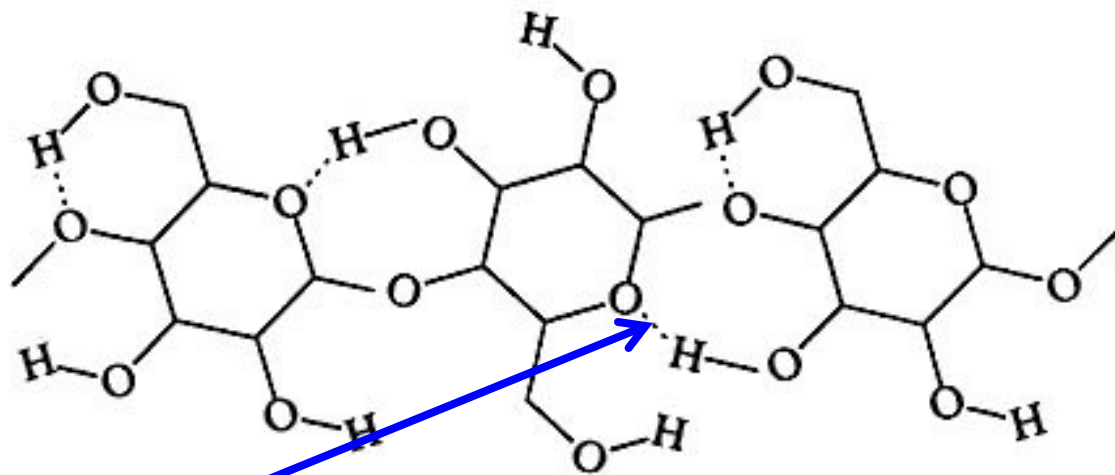
CELULÓZA je polymer z β -D-glukopyranosy

ŠKROB (amylósa - lineární) versus CELULÓZA II

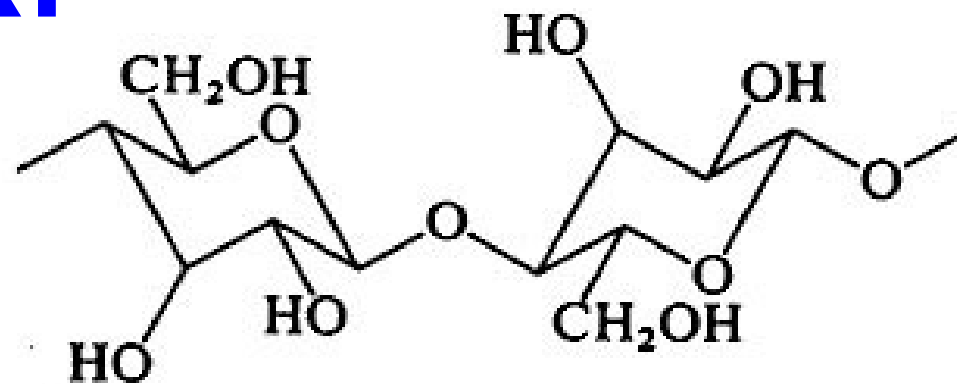
ŠKROB je polymer z α -D-glukopyranosy



CELULÓZA je polymer z β -D-glukopyranosy

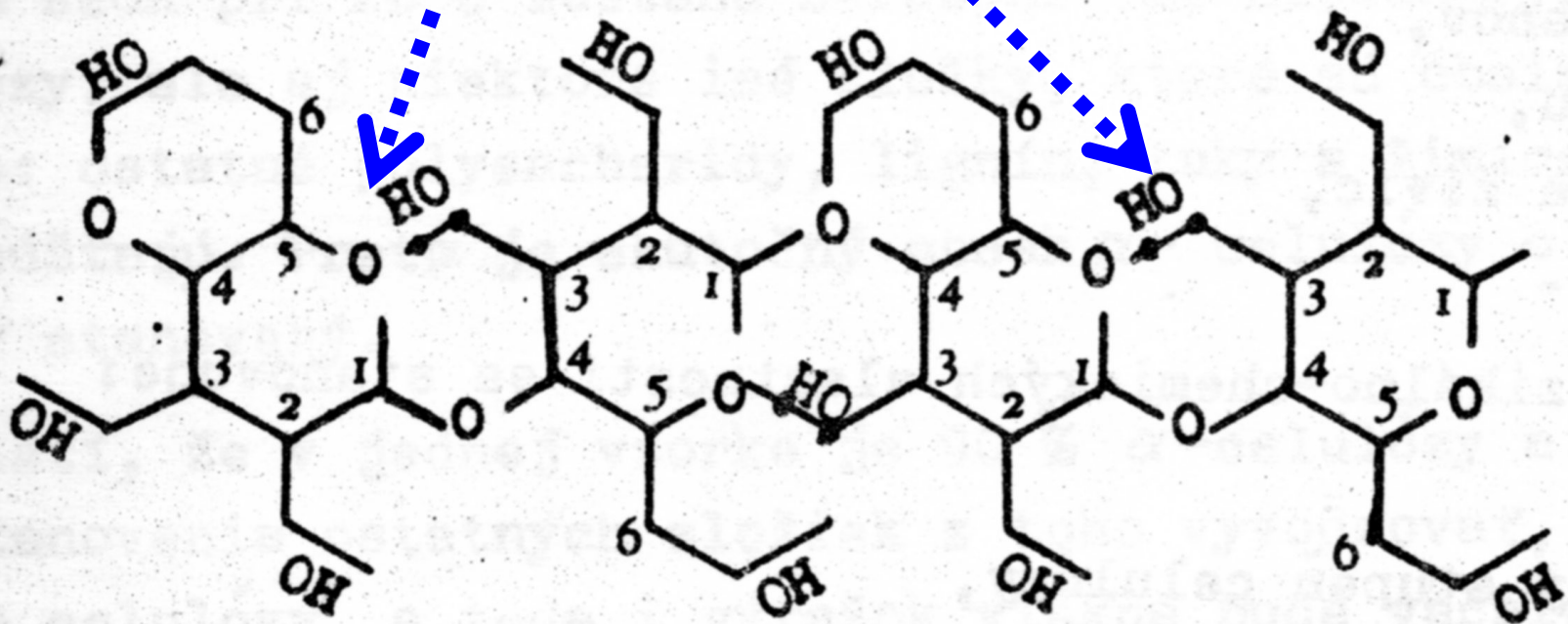


**Silné interakce přes
VODÍKOVÉ MŮSTKY**



**Další možnosti
znázornění
celulózy**

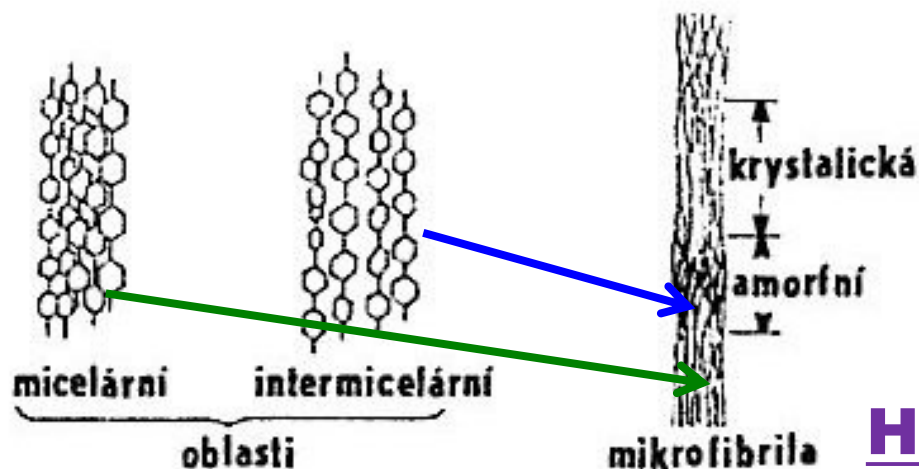
Silné interakce přes VODÍKOVÉ MŮSTKY.



Obr. 4

Intramolekulové vodíkové vazby v molekule celulózy

Nadmolekulární struktura celulózy I



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

HIEARCHINE STRUKTUR U CELULÓZY

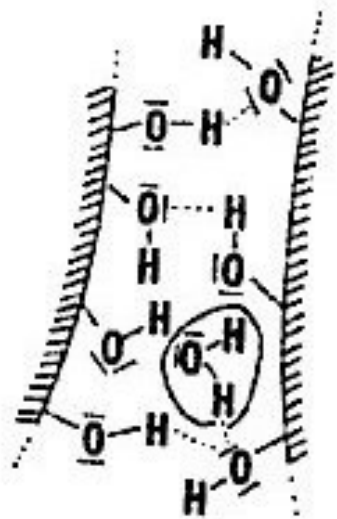
**Bezbarvá inertní látka
nerozpustná ve vodě,
hustota $1,55 \text{ g/cm}^3$**

AMORFNÍ CELULÓZA

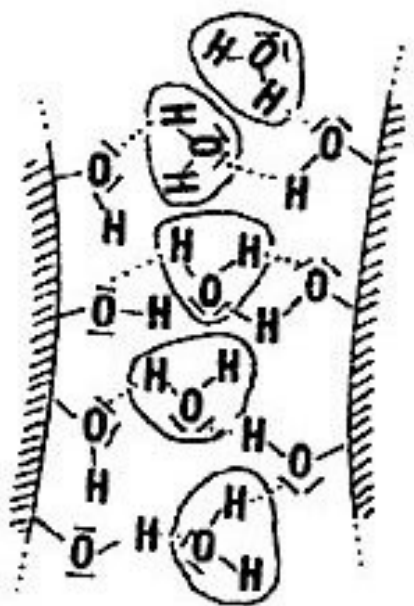
snáze bobtná a je
reaktivnější než **krystalická**

- makromolekula,
- mikrofibrila
- fibrila
- LAMELA

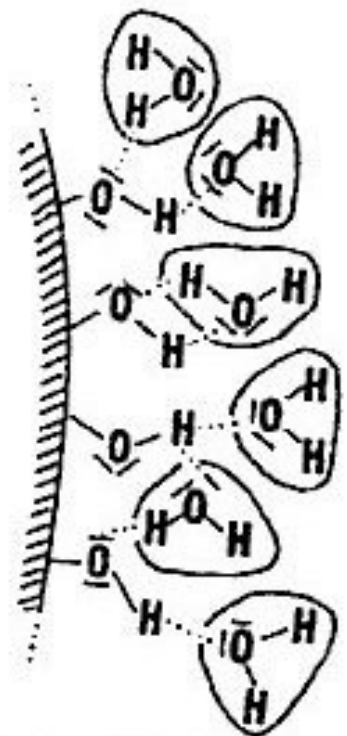
Nadmolekulární struktura celulózy II



nativní celulóza



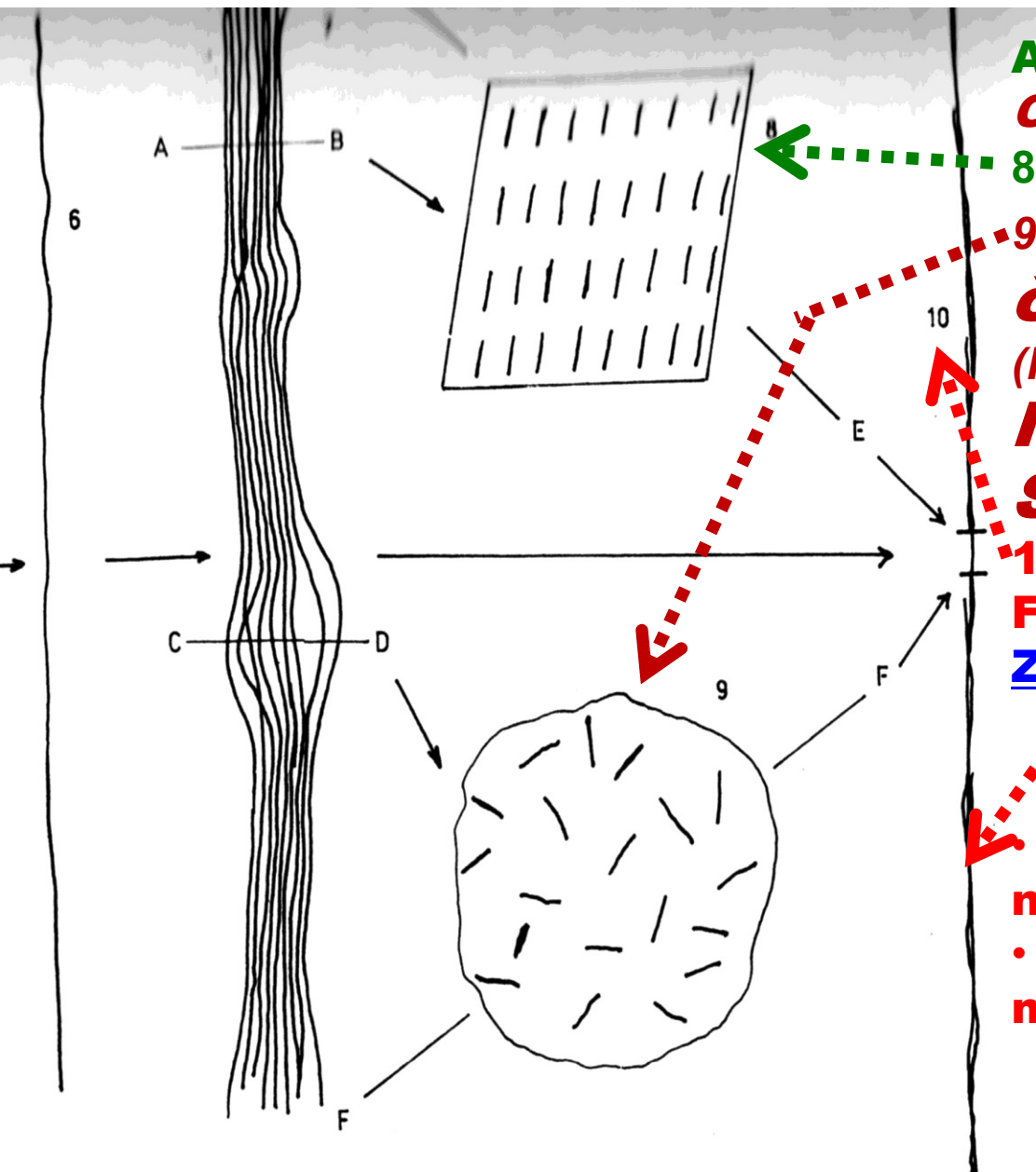
zbohnalá celulóza



koloidně rozpouštěná celulóza

Silné interakce přes VODÍKOVÉ MŮSTKY

Nadmolekulární struktura celulózy III



A – B > krystalická část

C – D > amorfní část

8 příčný řez krystalickou částí

9 příčný řez *AMORFNÍ*

**části, která je ČÁSTEČNĚ
(PODÉLNĚ) ORIENTO VANÁ >**

***NEMATICKÁ
STRUKTURA***

**10 SVAZEK (ELEMENTÁRNÍ
FIBRILA, MIKROFIBRILA)**

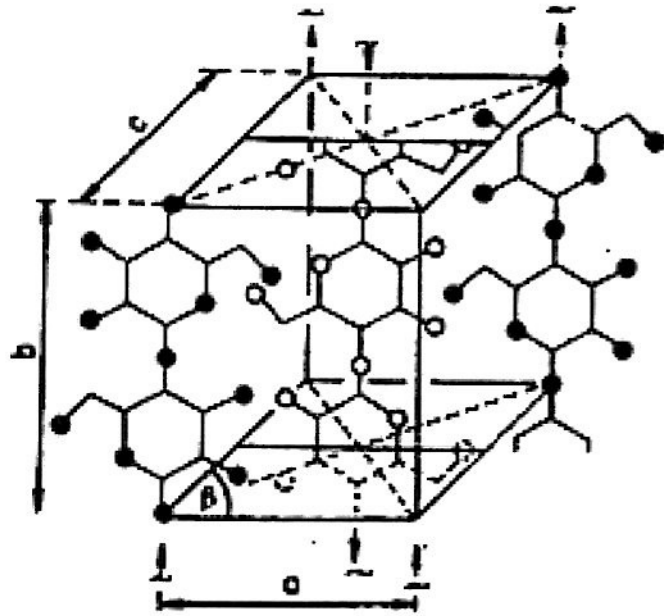
Z NĚKOLIKA MAKROMOLEKUL

MIKROFIBRILA:

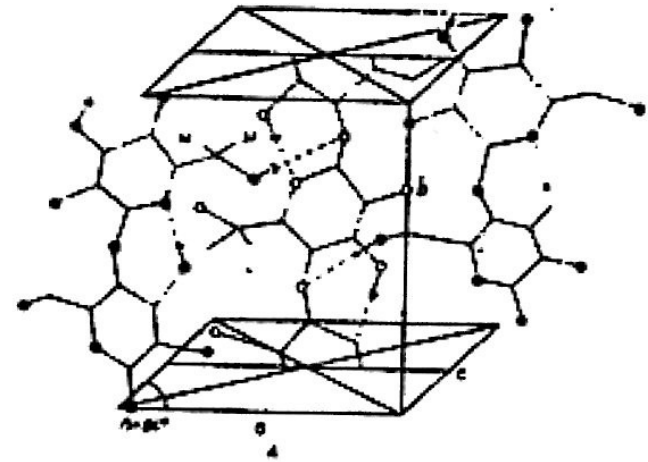
**• Tloušťka obvykle 3 – 30
nm**

**• Délka obvykle jednotky
mikronů**

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

Tabuľka 2.5

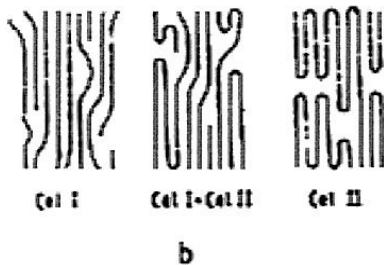
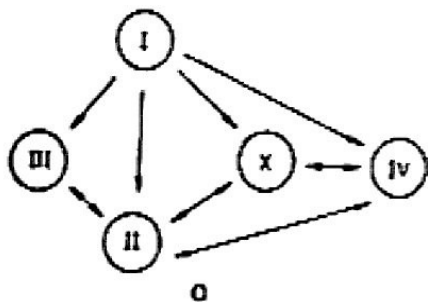
	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (stupne)
I	0,82	1,03	0,79	83
II	0,80	1,03	0,91	63
III	0,77	1,03	0,99	58
IV	0,81	1,03	0,81	90
X	0,81	1,03	1,57	96

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



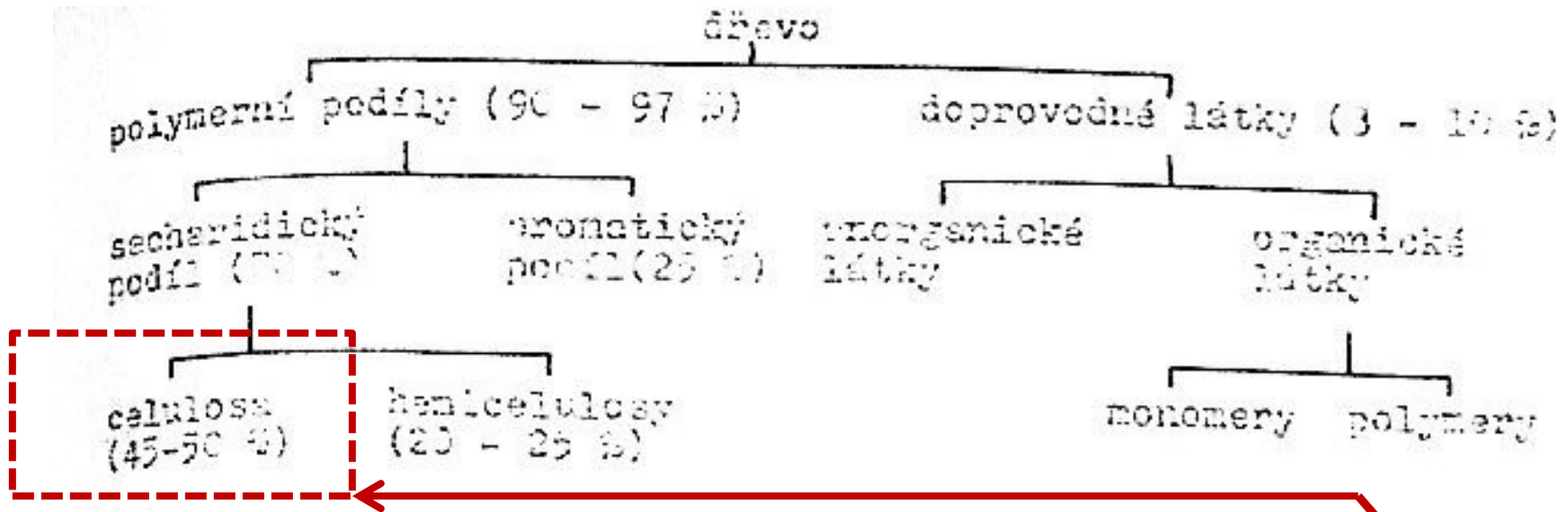
Obr. 2.18

Schematický prechod medzi jednotlivými polymorfami formami celulózy

a-z hľadiska základnej bunky,

b-z hľadiska konformácie reťazcov

Výskyt celulózy



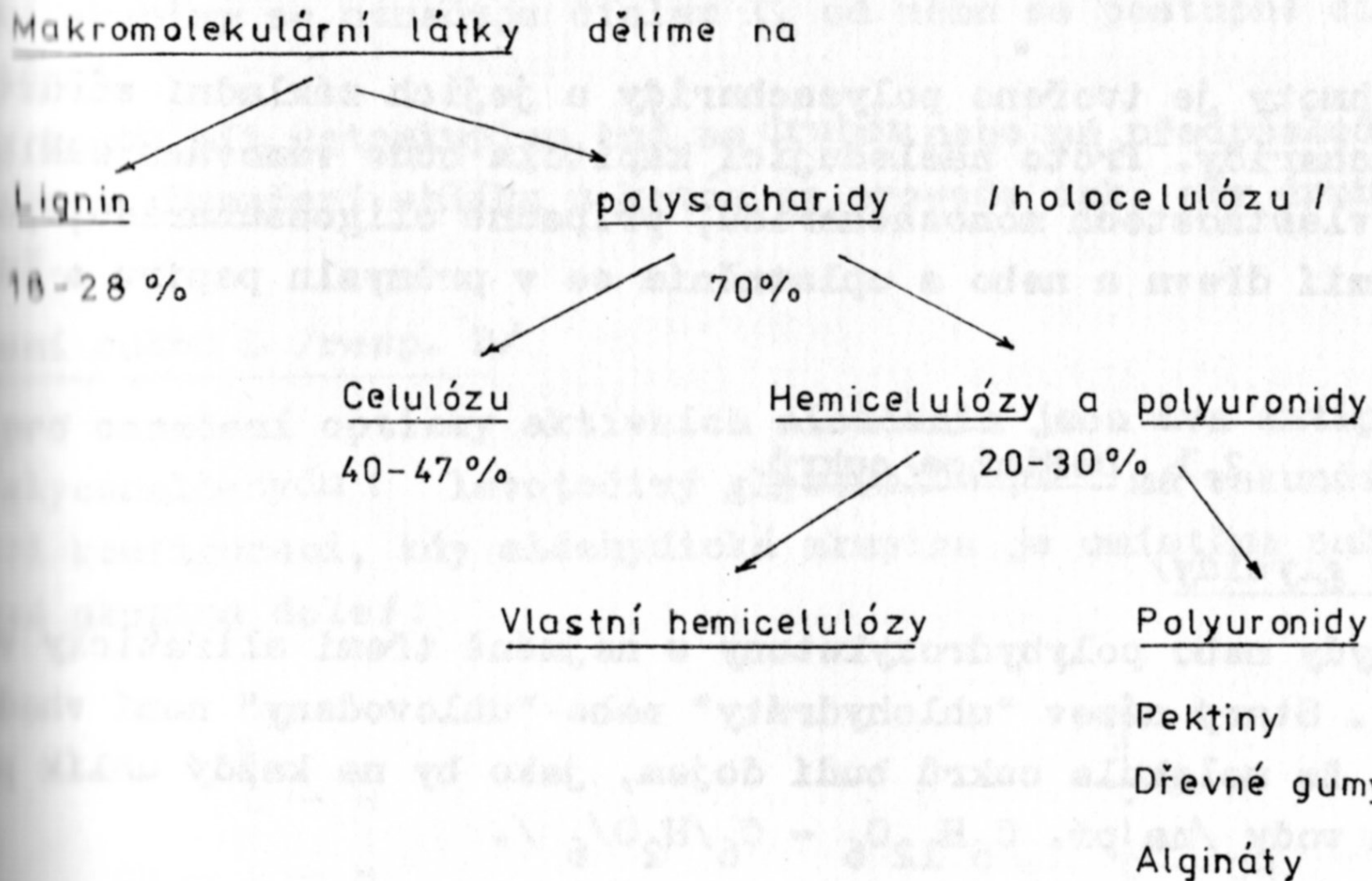
Stonky bylin – len, konopí, juta

Listy bylin – sisal

Semenná vlákna - bavlna

**Z celého stromu,
včetně pařezu a
kořenů to bude
cca. jen 1/3 tohoto!**

Výskyt celulózy ve dřevě – jiné schéma



Výskyt DOPROVODNÝCH LÁTEK ve dřevě – TABULKA

Látka

Sacharidy

Silice (terpeny)

Třísloviny

Steroly (patří mezi TERPENOIDY)

Minerální (anorganické látky) popel

Tuky, oleje, vosky

Pryskyřičné kyseliny (např. kyselina abietová je, která je součástí pryskyřic)

Bílkoviny

Alifatické kyseliny

NÁZVOSLOVÍ STROMŮ - může se to někdy hodit

Český název	Botanický	Německý	Anglický
Akát	Robinia	Akazie	Acacia
Borovice	Pinus	Kiefer	Pine
Jilm	Ulmus	Rüster	Elm
Bříza	Betula	Birke	Birch
Buk	Fagus	Buche	Beech
Dub	Quercus	Eiche	Oak
Habr	Carpinus	Hornbaum	Hornbeam
Kaštan	Castanea	Kastanie	Chestnut
Jasan	Fraxinus	Esche	Ash
Javor	Acer	Ahorn	Maple
Jedle	Abies	Tanne	Fir
Olše	Alnus	Erle	Alder
Lípa	Tilia	Linde	Lime
Ořešák	Juglans	Walnussbaum	Walnut
Smrk	Picea	Fichte	Spruce
Modřín	Larix	Lärche	Larch
Tis	Taxus	Eibenbaum	Yew
Topol	Populus	Pappel	Poplar
Osika	Populus tremula	Aspe	Aspen
Vrba	Salix	Weide	Willow
Jíva	Salix caprea	Salweide	Sallow

Výskyt celulózy

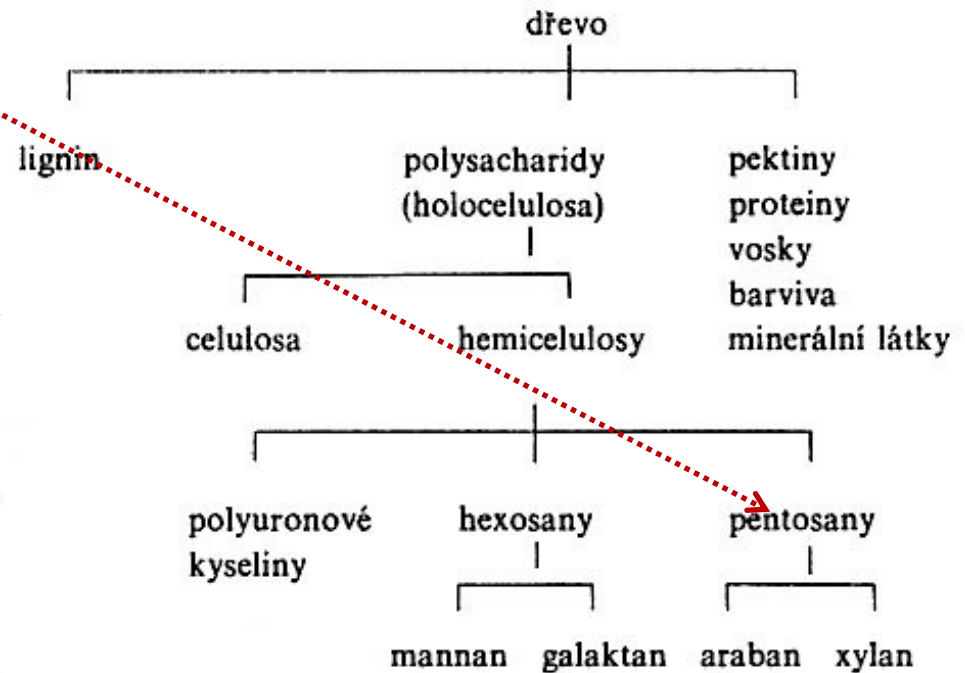
Chemické složení bavlny a dřeva

Komponenta	Bavlněné lintry	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	(

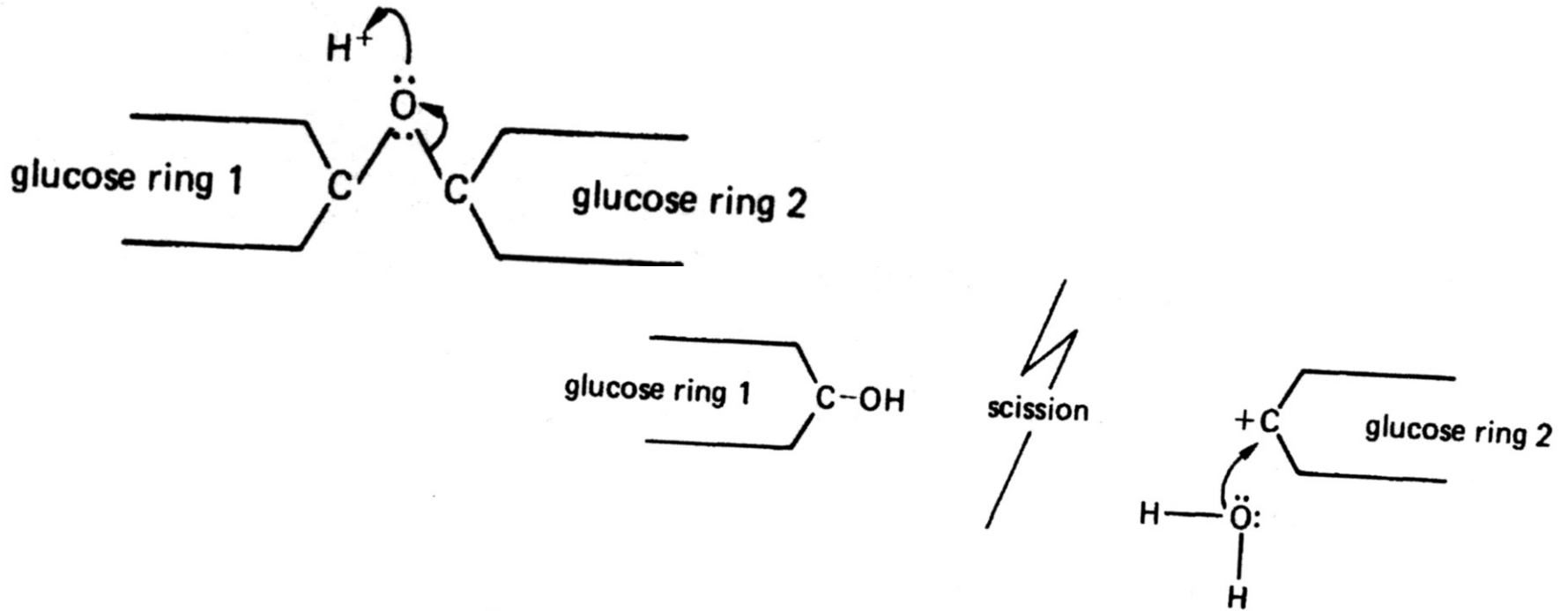
LINTRY =
KRÁTKÁ VLÁKNA
BAVLNY, NEVHODNÁ
PRO TEXTILNÍ
ZPRACOVÁNÍ

PPS = průměrný polymerační stupeň

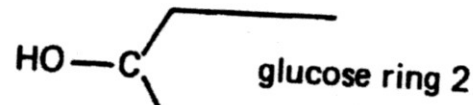
Druh celulózy	PPS
bavlna	1750—3356
drevná celulóza	650—1256
regenerovaná celulóza	200—500



DEGRADACE PAPÍRU z celulózy 1

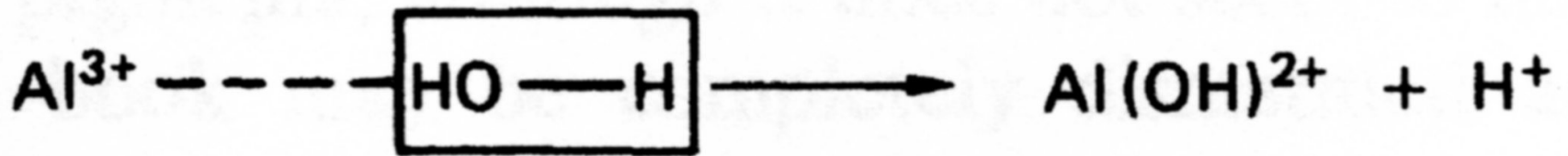


and an H^+ ion is regenerated:

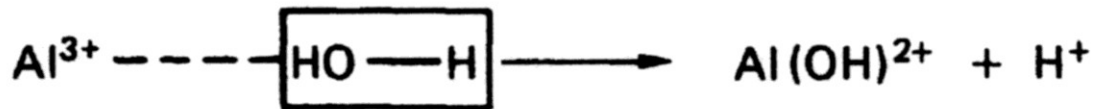


The regenerated hydrogen ion can repeat the process elsewhere. It appears that if as few as 1–2% of the ether-type bridges are cut, the paper becomes brittle and easily fragments.

DEGRADACE PAPÍRU z celulózy 2

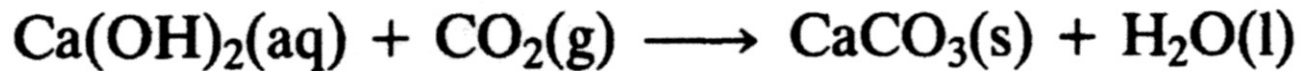


The very small, triply charged aluminium ion strongly attracts nearby water molecules, causing one or more to split up, releasing hydrogen ions:

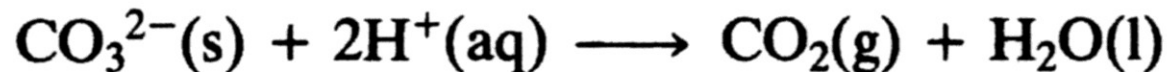


DEACIDIFIKACE PAPÍRU z celulózy 1

Lime-water remaining in the paper, as it dries, reacts with carbon dioxide in the air, to form calcium carbonate, which is precipitated on and among the fibres of the paper:



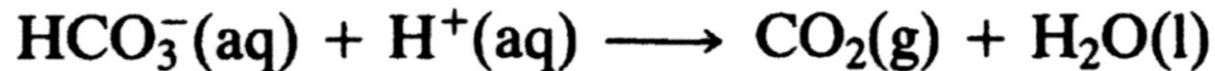
The carbonate acts as a reserve to destroy any subsequent acidity, as follows:



DEACIDIFIKACE PAPÍRU z celulózy 2

Sometimes barium hydroxide is used (with due care, as it is poisonous) instead of calcium hydroxide. It is considerably more soluble in water and can also be dissolved in methanol, when there is reason to avoid the use of water on 'mobile' pigments. Residual barium hydroxide in the paper is similarly converted to barium carbonate by atmospheric carbon dioxide.

Magnesium hydrogencarbonate (bicarbonate) is also used routinely. Existing acid is readily neutralised:



DEACIDIFIKACE PAPÍRU z celulózy 3

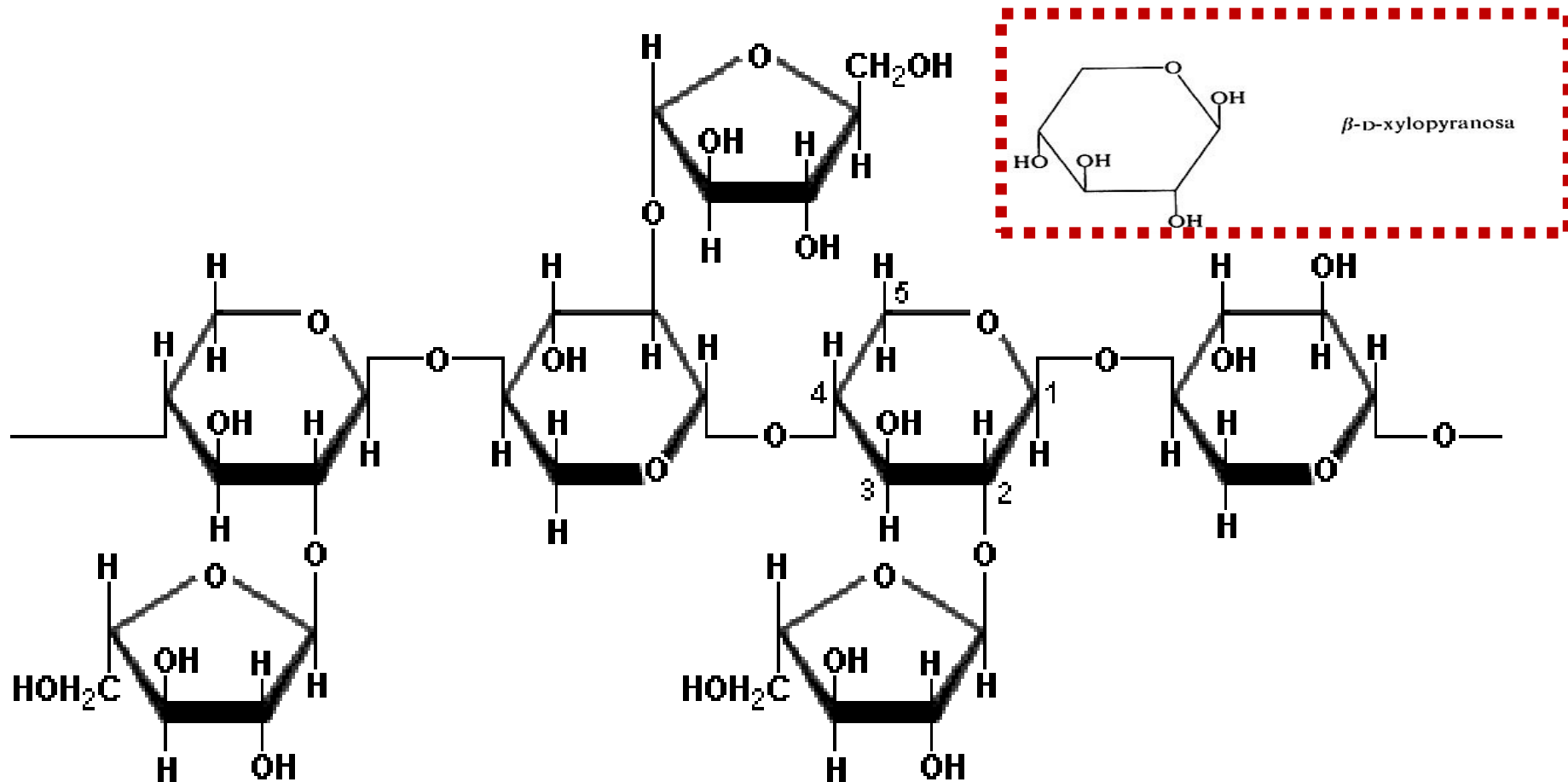
De-acidifying solution remaining in the paper is again precipitated as (magnesium) carbonate, to act as a reserve for the future:



Figure 1.5 shows how an acidic ink has produced holes in a sixteenth century manuscript.

PENTOSANY - příklad

XYLAN - patří mezi HEMICELULÓZY



PENTOSANY - příklad

MANAN - patří mezi HEMICELULÓZY

Manóza

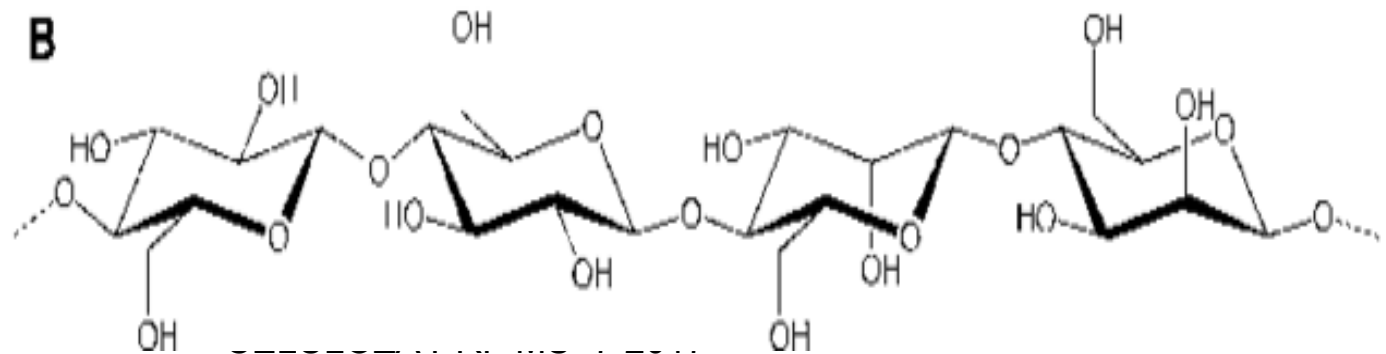
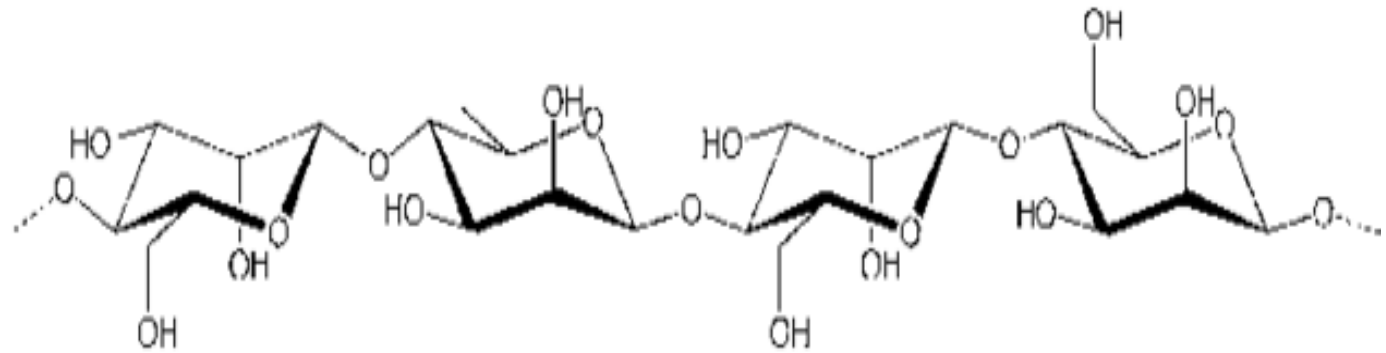
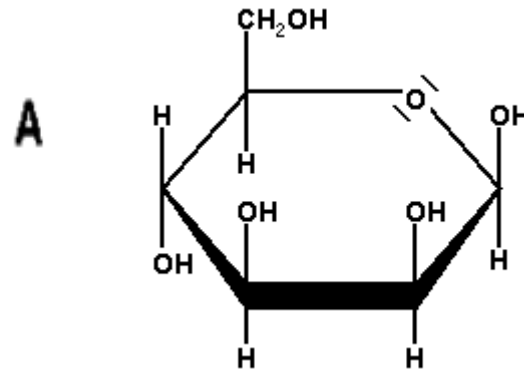


Fig. 2 Primary structure of two mannan-type hemicelluloses, **A** galactomannans and **B** glucomannans

HLAVNÍ průvodní látky celulózy 1

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

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

LIGNIN - STANOVENÍ

Typ produktu	Česká technická norma (ČSN)
Označení zákl. dokumentu	ČSN 50 0539
Název dokumentu	Kontrolné metódy pri výrobe vláknin. Určenie lignínu nerozpustného v kyseline
Anglický název	Control methods for pulp production. Determination of acid insoluble lignin in wood and pulp
Datum ukončení platnosti	1.9.2003

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

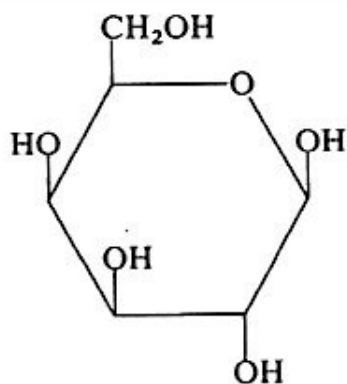
Údaje z rôznych zdrojů se mohou trochu lišit!
Možná je to i druhem bavlny.

Zbytek do 100,0 % hmot. je ASI VLHKOST

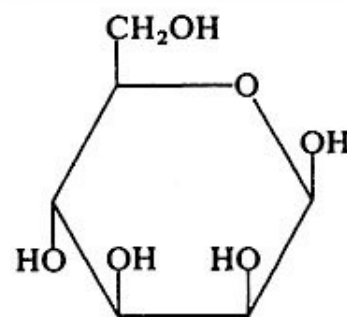
Obsah celulózy a sprievodných látok v morfológických zložkách bavlny (%)

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

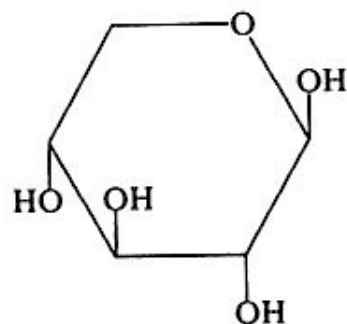
Hemicelulózy – z čeho se skládají I



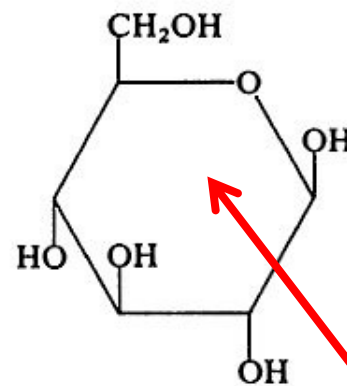
β -D-galaktopyranosa



β -D-mannopyranosa



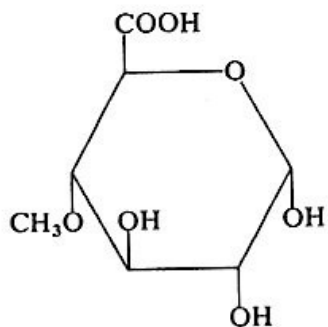
β -D-xylopyranosa



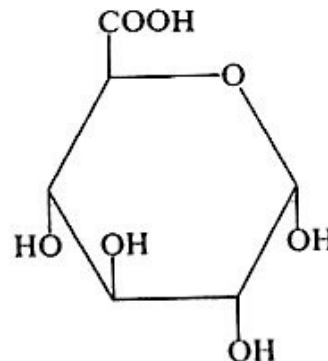
β -D-glukopyranosa

**Stejná základní
jednotka jako
CELULÓZA**

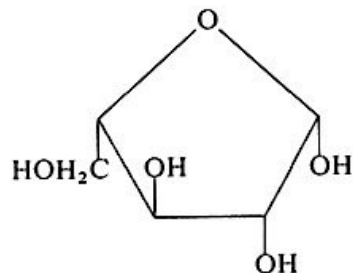
Hemicelulózy – z čeho se skládají II



4-O-methyl- β -D-glukuronová kyselina



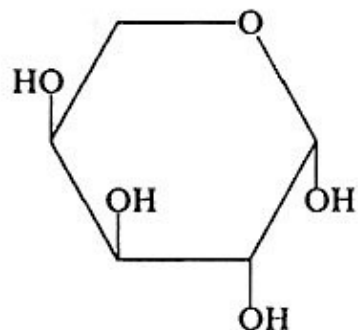
α -D-glukuronová kyselina



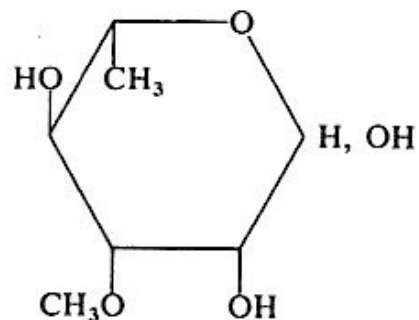
α -L-arabinofuranosa

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

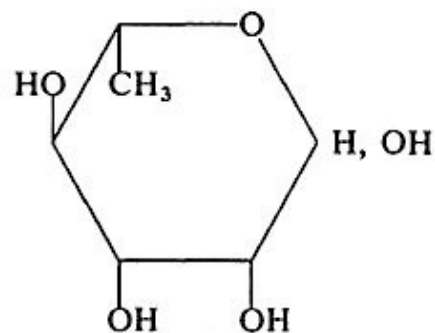
Hemicelulózy – z čeho se skládají III



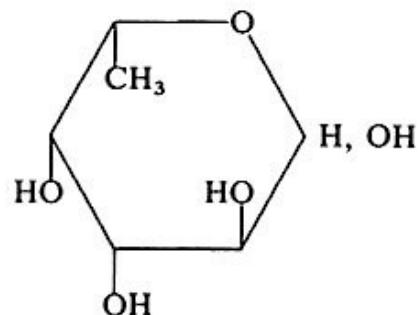
α -L-arabinopyranosa



3-O-methyl-L-rhamnopyranosa



L-rhamnopyranosa

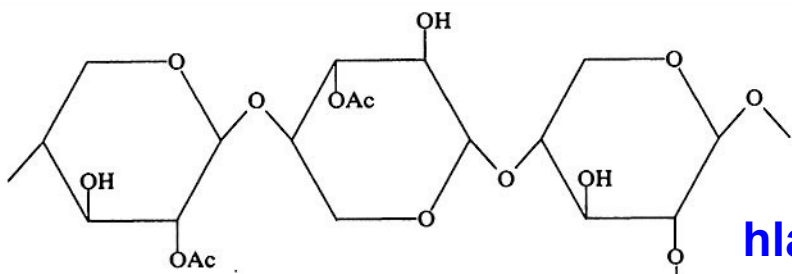


L-fukopyranosa

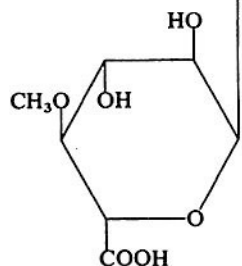
Hemicelulózy

- **Ve dřevě jich je 17 – 41 % hmot., v 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)**

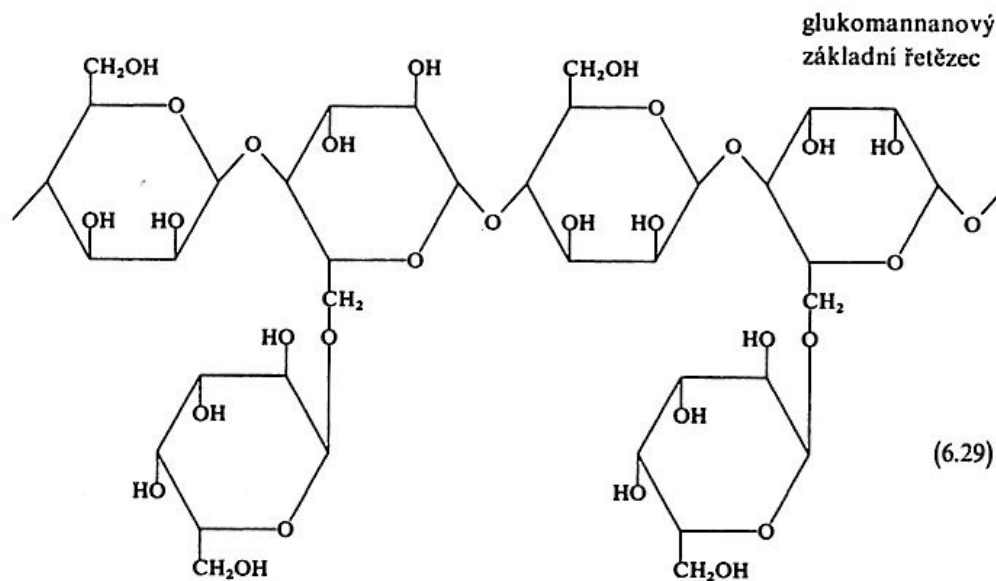
Hemicelulózy



4-O-methylglukuronoxylan



hlavně
listnatá
dřeva



glukomannanový
základní řetězec

hlavně
jehličnatá
dřeva

galaktoglukomannan

(6.29)

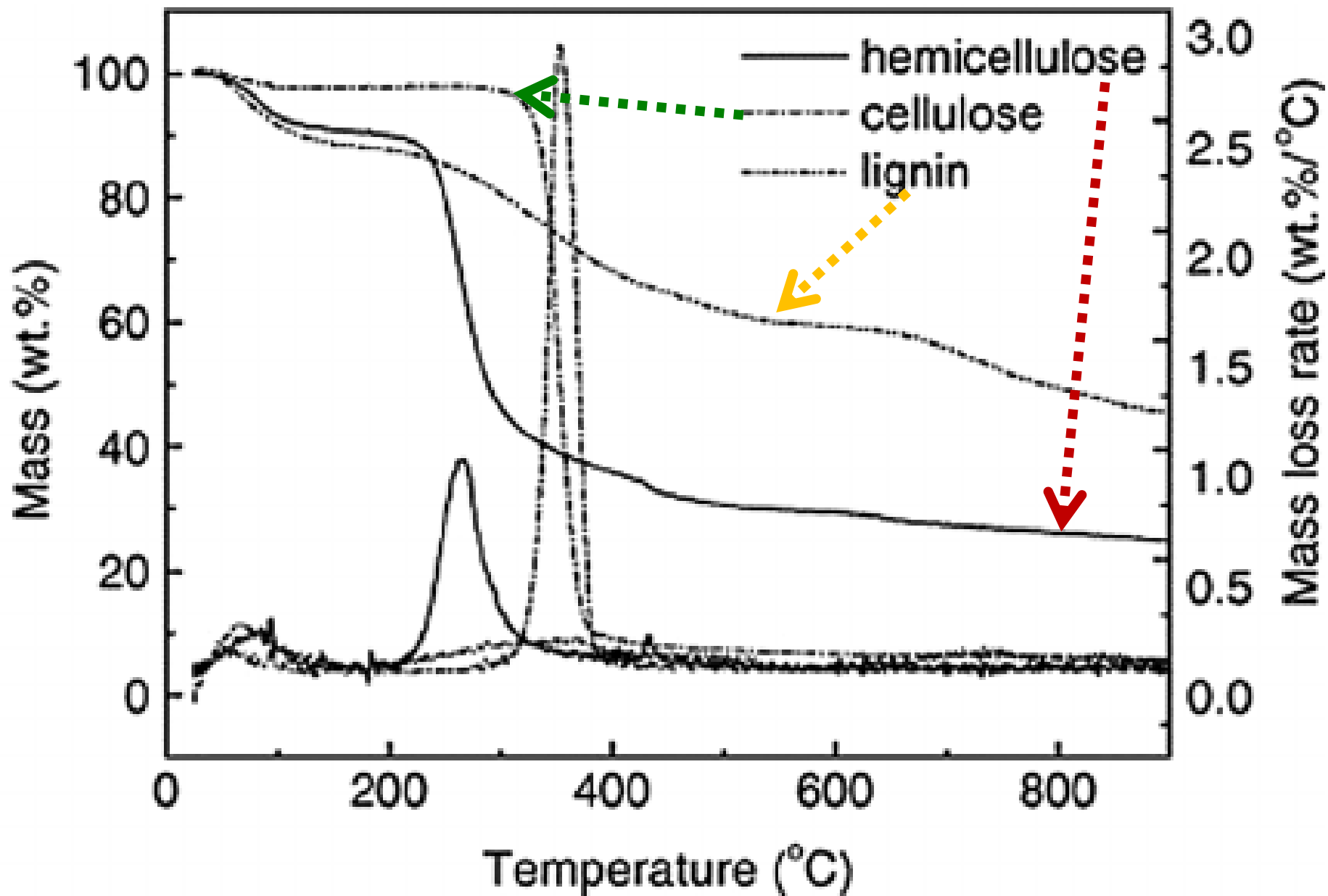
CELULÓZA - termická degradace 1

At temperatures above 350 °C, cellulose undergoes thermolysis (also called 'pyrolysis'), decomposing into solid char, vapors, aerosols, and gases such as carbon dioxide.^[32] Maximum yield of vapors which condense to a liquid called bio-oil is obtained at 500 °C.^[33]

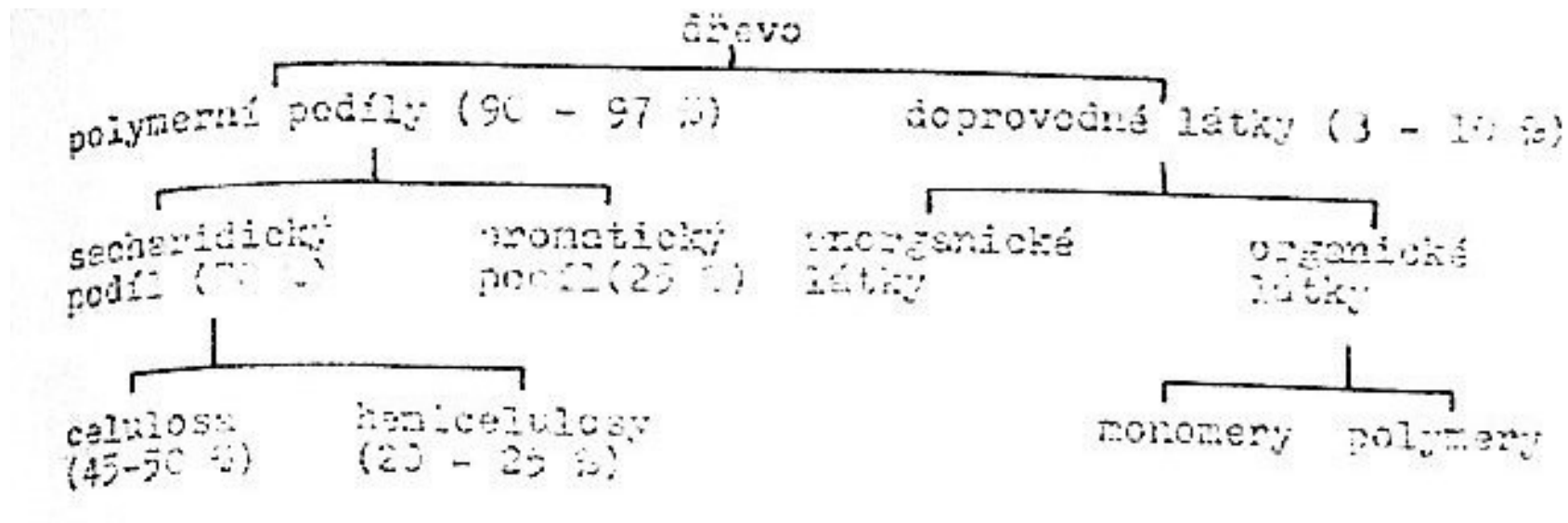
Semi-crystalline cellulose polymers react at pyrolysis temperatures (350–600 °C) in a few seconds; this transformation has been shown to occur via a solid-to-liquid-to-vapor transition, with the liquid (called *intermediate liquid cellulose* or *molten cellulose*) existing for only a fraction of a second.^[34] Glycosidic bond cleavage produces short cellulose chains of two-to-seven monomers comprising the melt. Vapor bubbling of intermediate liquid cellulose produces aerosols, which consist of short chain anhydro-oligomers derived from the melt.^[35]

Continuing decomposition of molten cellulose produces volatile compounds including levoglucosan, furans, pyrans, light oxygenates and gases via primary reactions.^[36] Within thick cellulose samples, volatile compounds such as levoglucosan undergo 'secondary reactions' to volatile products including pyrans and light oxygenates such as glycolaldehyde.^[37]

CELULÓZA - termická degradace 2 TGA



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)



Pole s bavlníkem

Do Evropy pronikala
postupně až na
přelomu 18. a 19.
století

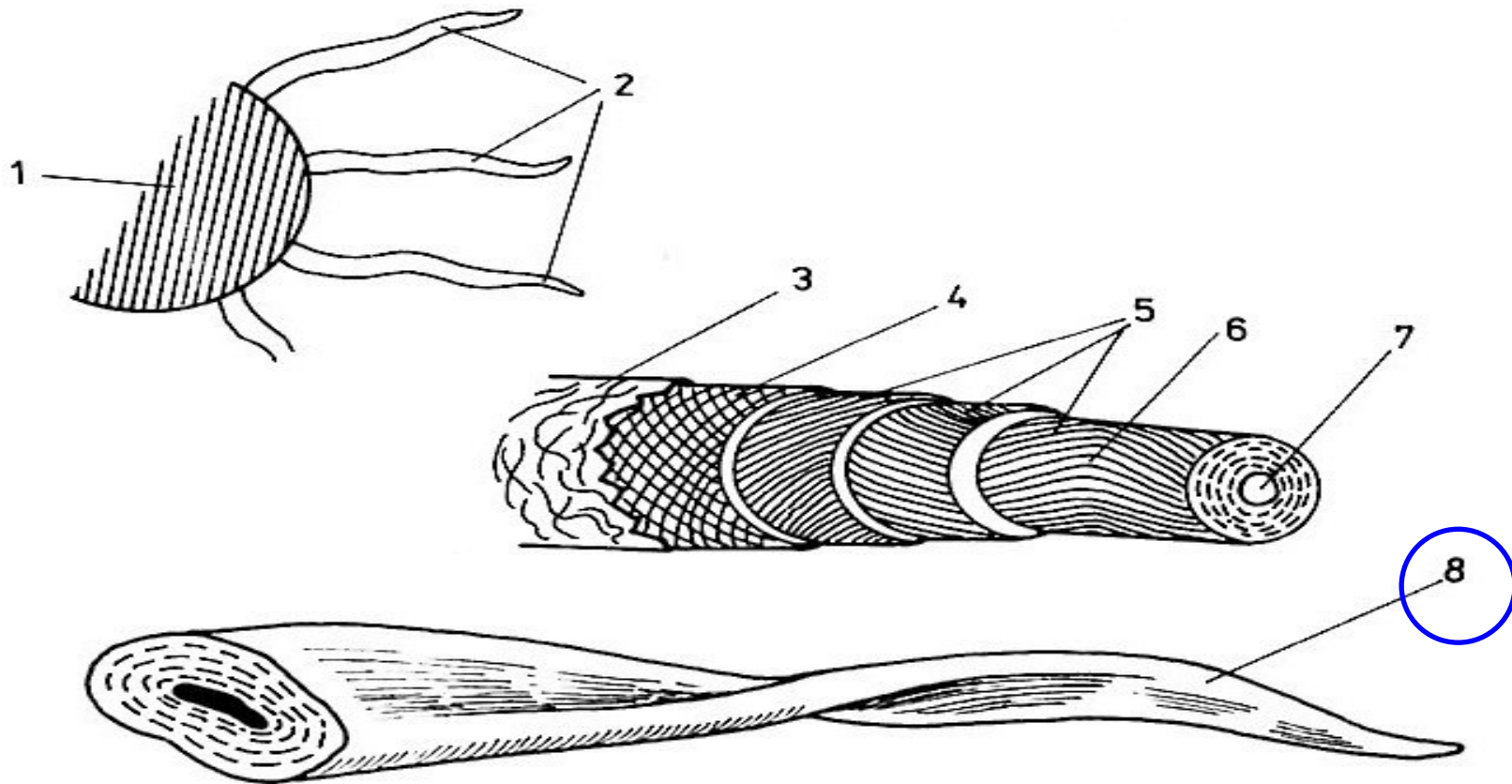
SBĚR ručně
nebo strojově

8. 11. 2017

PŘ
CELL



Morfologie celulózového vlákna 1

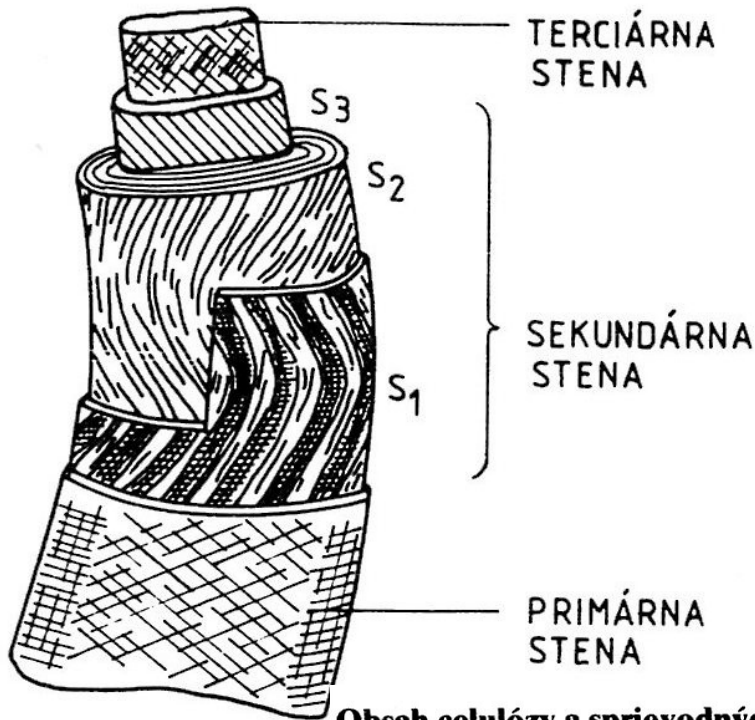


Obr. 38. Bavlněné vlákno

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

Zkroucení „do vrtule“

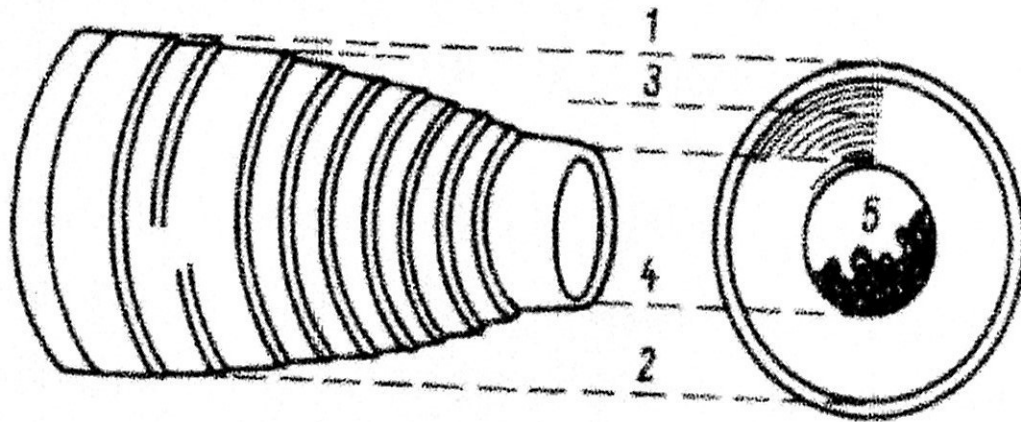
Morfologie celulózového vlákna 2



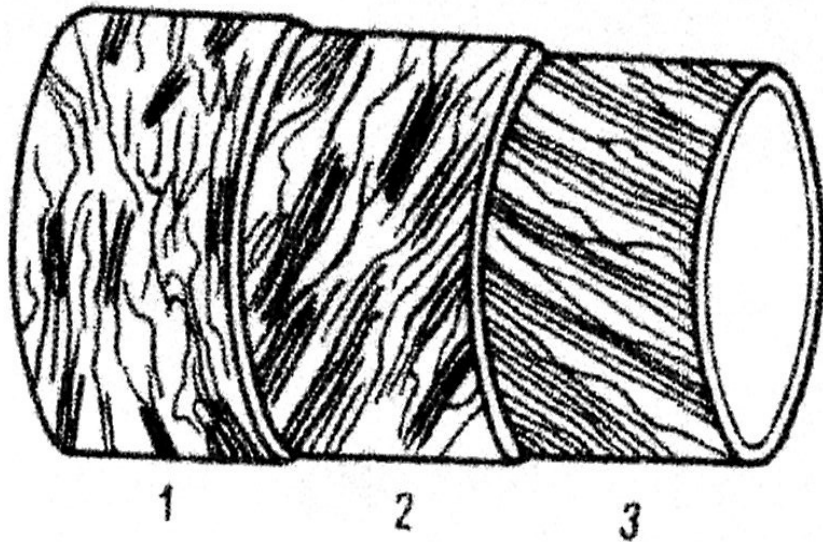
Obsah celulózy a sprievodných látok v morfológických zložkách bavlny (%)

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

Morfologie celulóze vlákna 3

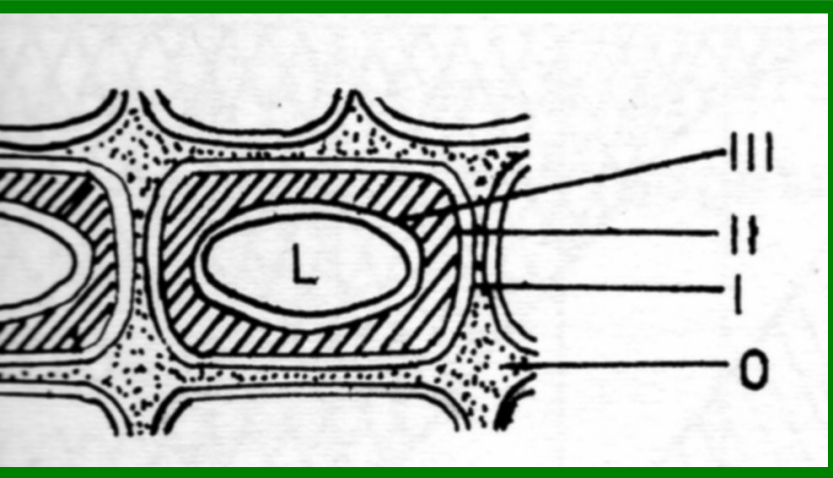


Obr. 3. Schéma struktury bavlny
1 – primární stěna,
2 – vnější vrstva sekundární stěny, 3 – střední vrstva sekundární stěny, 4 – vnitřní vrstva sekundární stěny,
5 – kanál se zbytkem protoplasmy



Obr. 4. Schéma uspořádání stěn bavlny
1 – primární stěna, 2 – vnější vrstva sekundární stěny, 3 – střední vrstva sekundární stěny

Morfologie dřeva 1



L – lumen buňky (VZDUCH)

**SL – střední lamela
(LIGNIN)**

P – primární stěna

S1, S2 – sekundární stěna

T (S3) – terciární stěna

B – bradavičnatá vrstva

**O – střední lamela
(LIGNIN)**

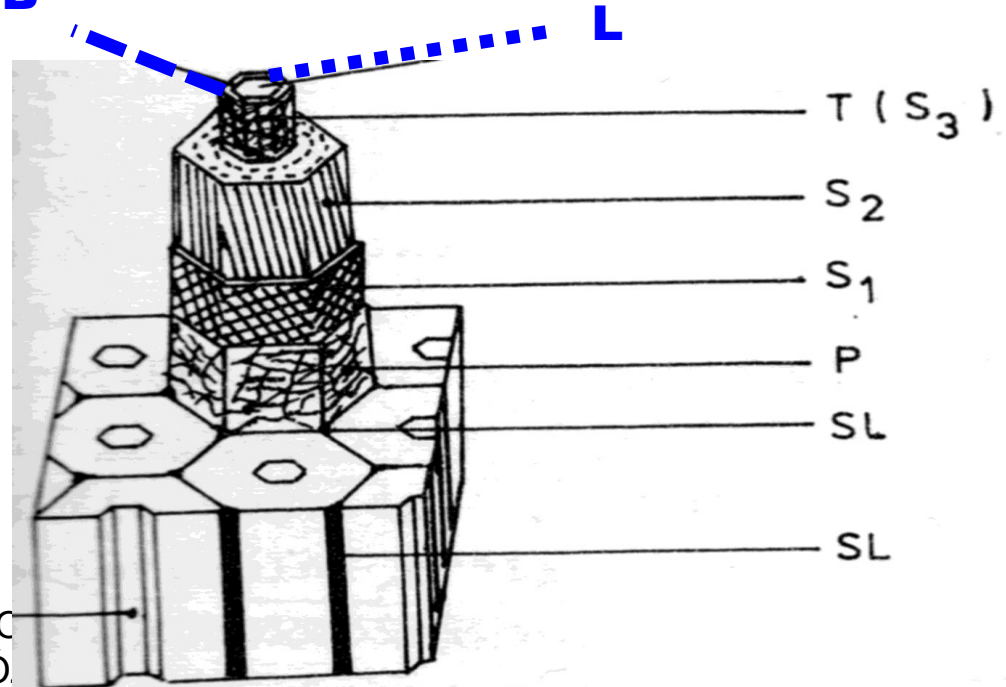
I – primární stěna (P)

**II – sekundární stěna
(S)**

III –terciární stěna (T)

**L – lumen buňky
(VZDUCH)**

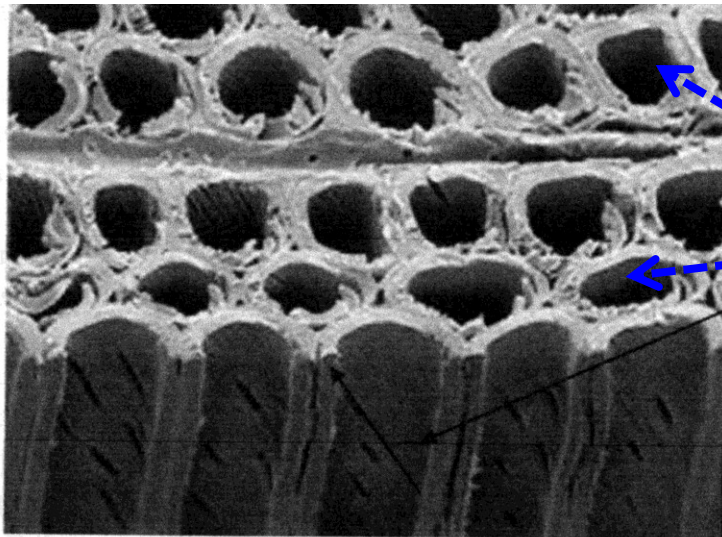
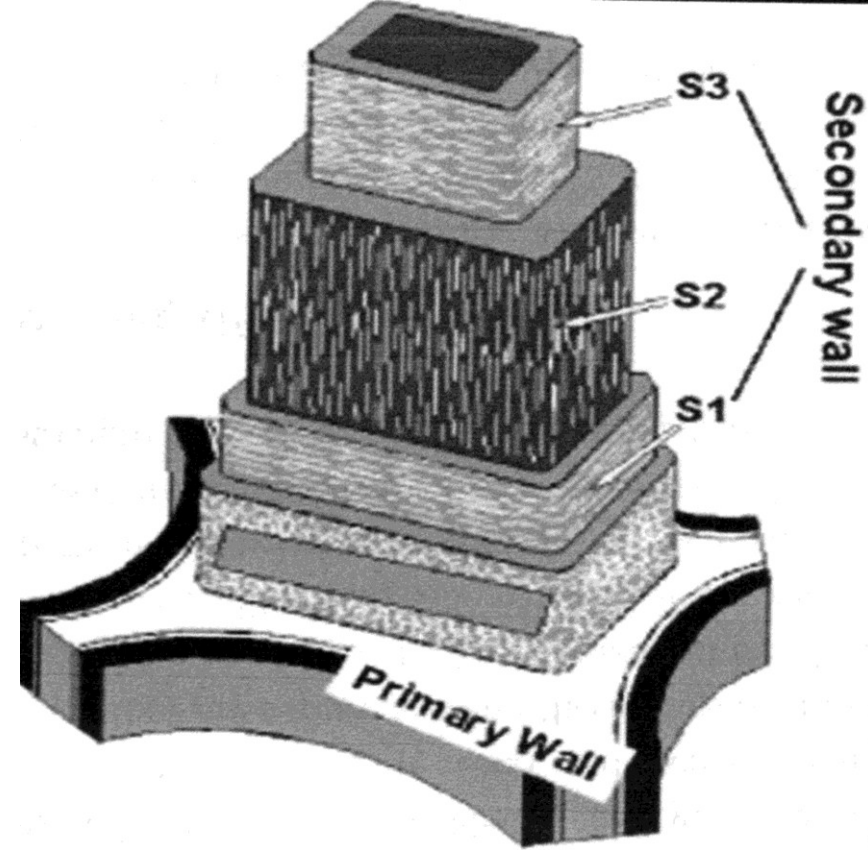
B



Morfologie dřeva 2

VŠIMNĚTE SI:

- **RŮZNÉ orientace fibril v různých stěnách S1, S2 a S3**



Tracheidy

MFA

Figure 5. SEM micrograph showing the microfibrils in the S₂ layer of Norway spruce wood sample. Seppo Andersson, 2007.

Morfologie celulózového vlákna 4

délka vlákna	13 – 33 mm
tloušťka	10 – 40 μm
pevnost za sucha	$3,5 \cdot 10^5 - 5,5 \cdot 10^5 \text{ J kg}^{-1}$ ($\approx 3,5 - 5,5 \text{ p dtex}^{-1}$)
pevnost za mokra	$3,8 \cdot 10^5 - 7 \cdot 10^5 \text{ J kg}^{-1}$ ($\approx 3,8 - 7 \text{ p dtex}^{-1}$)
tažnost	4 – 13 %
hustota	$1,54 - 1,56 \text{ g cm}^{-3}$
vlhkost	7 – 8 %

NOVÉ JEDNOTKY

• $\text{cN dtex}^{-1} =$
cca. p dtex^{-1}

STARÉ JEDNOTKY

• $\text{p} = \text{pond} = \text{g} \cdot 9,81 =$
 $0,0098 \text{ N} = 0,98 \text{ cN}$

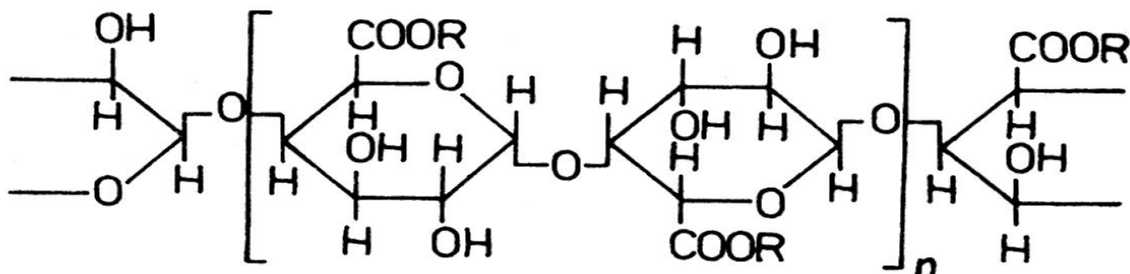
**dtex = hmotnost 10 km vlákna
vyjádřená v gramech (g)**

Výroba celulózy III

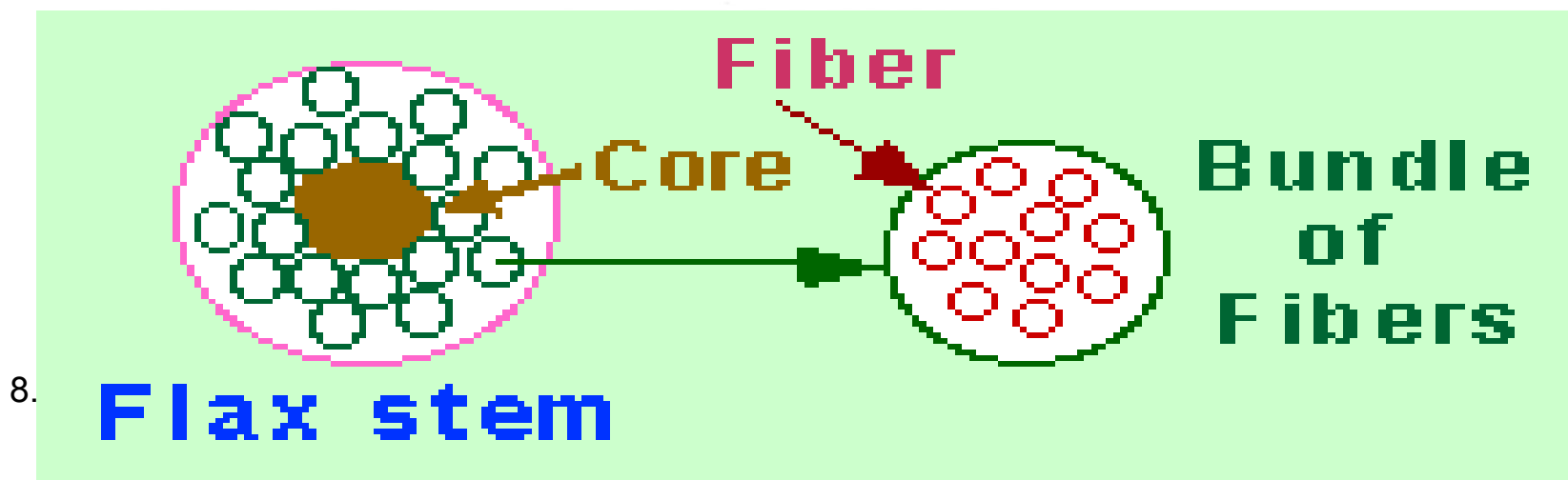
- **Stonky bylin – len, konopí, juta**
- **Nutno BIOLOGICKY odstranit dřevovinu**
- **Vláknó je dlouhé, ale hrubé**
- **Pevnější než bavlna**
- **Nutno pro textilní účely ZJEMNIT**
- **VÝTĚŽNOST VLÁKNA JEN cca. 10 %**
- **v tuzemsku se už nepěstuje**

Stonek Inu – příčný řez

The stem varies from 60 to 120 cm in length and consists of fiber bundles lying between the outer **BARK** and a **WOODY CORE**. The **INDIVIDUAL FIBERS**, 10 to 40, are held together in the bundles by **PECTINS**. The bundles lie around the core and are attached to it and one another by pectins.



Obr. 2 Strukturní vzorec pektinu [50]. R = H nebo CH_3





LEN PŘADNÝ v době květu

V Evropě pěstován už
od přelomu tisíciletí,
možná i dříve (**ROZDÍL
PROTI BAVLNĚ**)

ROSENÍ LNU na poli

8. 11. 2017

PŘÍRODNÍ
CELULÓZA



Výroba celulózy III A

historický způsob získávání lněného vlákna

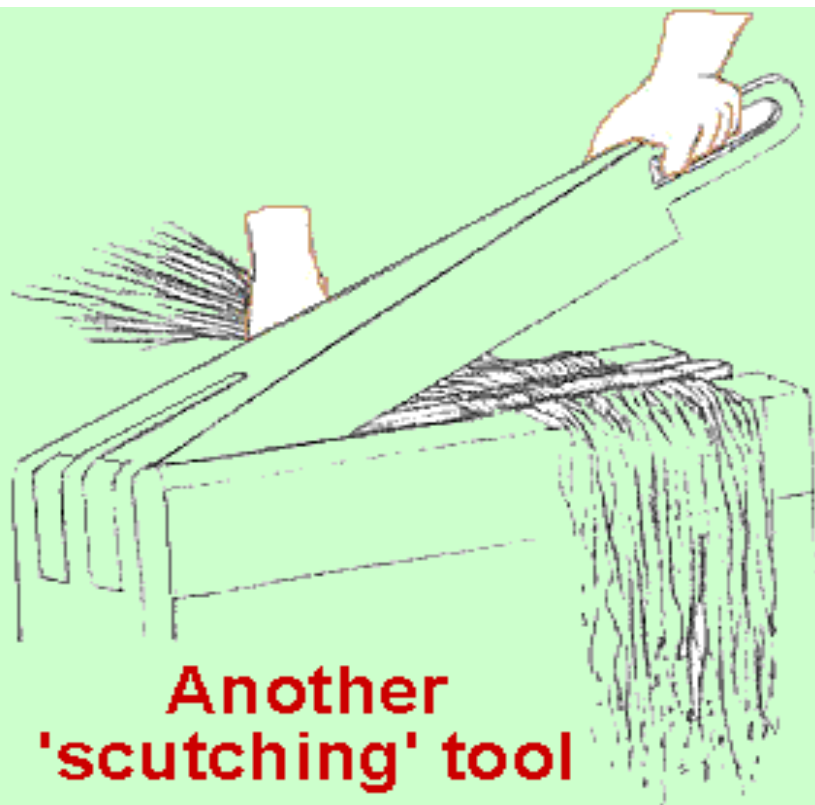
Aby se nezcuchala stébla, trhal se len ručně v "hrstích", které zdejší hospodáři kladli dobře urovnané křížem přes sebe do půlmetrových hraniček. Z nich se pak rozkládal do řádků, většinou na strniska. Po uležení se sebral, svázal do snopků, svezl do kůlen (pazderen). Tam se odrhl na drhlenech (hřeben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

HISTORICKÝ způsob získávání Iněného vlákna

Potěrání Inu



Another
'scutching' tool

**Tření Inu
na mēd'lici, může to
být už i hachlování**



'Heckling' with
'comb'

Výroba Iněného vlákna v České republice

- **Výroba Iněného vlákna v České republice ZANIKLA**
- **Podniky jako byly:**
 - **Čemolen,**
 - **Moravolen,**
 - **Technolen,**
 - ***Tatralan (Kežmarok, Slovensko)***

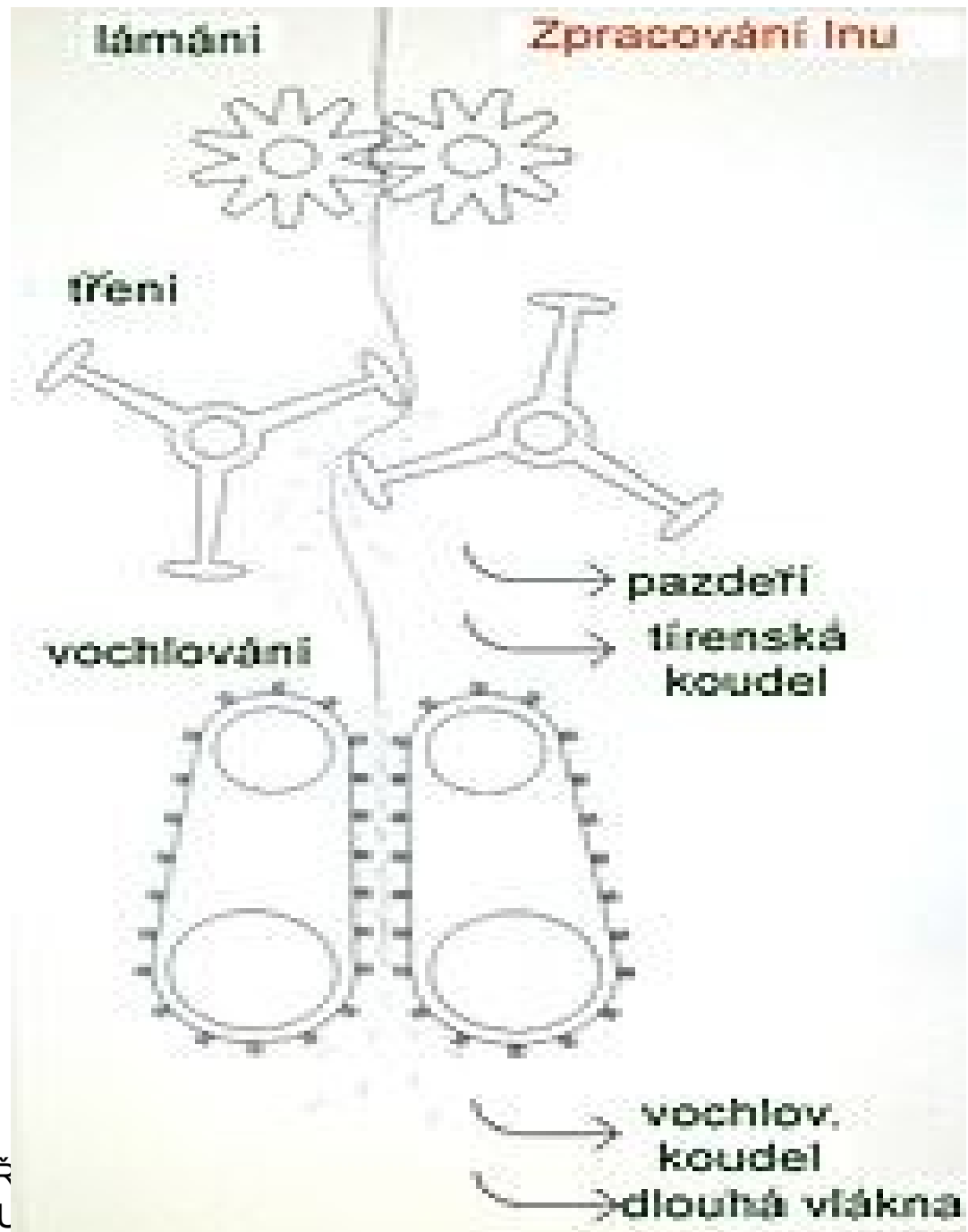
–UŽ NEEXISTUJÍ

- **LEN je pěstován pouze jako olejnína > FERMEŽ**
- **Bude problém se zachováním kulturního dědictví**

Získávání vlákna ze stonku lnu **PRŮMYSLOVĚ**

NENÍ OBSAŽENO:

- ODSEMENĚNÍ
- ROSENÍ
- CELÉHO STONKU





LEN:

- stonek,
- vlákno,
- příze,
- tkanina.

**Pazdeří
KONOPNÉ**



Pazdeřová deska KONOPNÁ
Má lepší mechanické vlastnosti než
dřevo-vláknitá





KOUDEL LNĚNÁ

**Podobná vlákna, ale
konopí má jinou barvu**



KOUDEL KONOPNÁ

CELULOZ

Výroba a zpracování bavlněných tkanin & ODPADNÍ VODY

**VŠECHNY VODY JSOU SILNĚ
ZNEČIŠTĚNÉ A MAJÍ VYSOKÉ
HODNOTY BSK I CHSK**

bělení bavlny	120—140 l kg ⁻¹
barvení bavlny	80—190 l kg ⁻¹
mercerace bavlny	70— 90 l kg ⁻¹

Výroba celulózy IV – ze dřeva

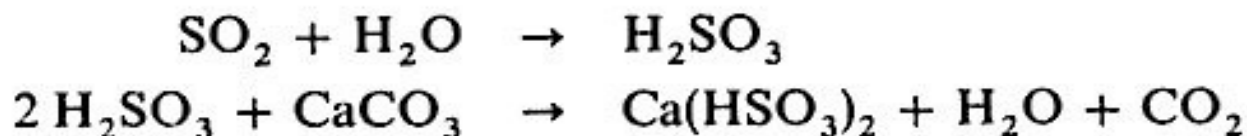
- Natronový postup s NaOH (listnaté dřevo, sláma, odpad)
- Sulfitový postup (smrk, listnaté dřevo)
- Sulfátový postup (buk, bříza, borovice, sláma, odpad)
- **Výtěžky jsou jen cca. 25 % hmot. (údaje se liší podle zdroje i podle typu dřeva) z celkové ve dřevě obsažené celulóze**

Natronový postup s NaOH – ze dřeva

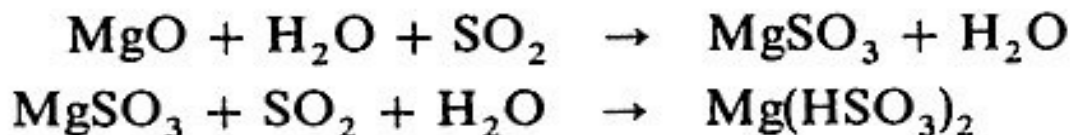
- **5 – 12 % NaOH**
- **150 – 180 °C**
- **700 – 1000 kPa**
- **3 – 6 hodin**

Sulfitový postup – ze dřeva

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

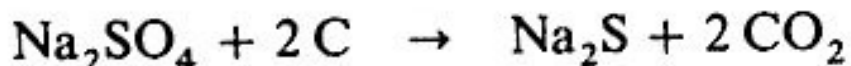


Věžová kyselina se dále sytí oxidem siřičitým. Vápenaté soli je možno nahradit jinými, nejvíce se rozšířila příprava věžové kyseliny na bázi hořečnatých solí:

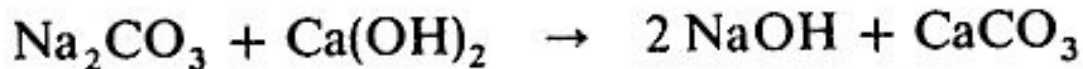


Sulfátový postup – ze dřeva

- Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2S , 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.

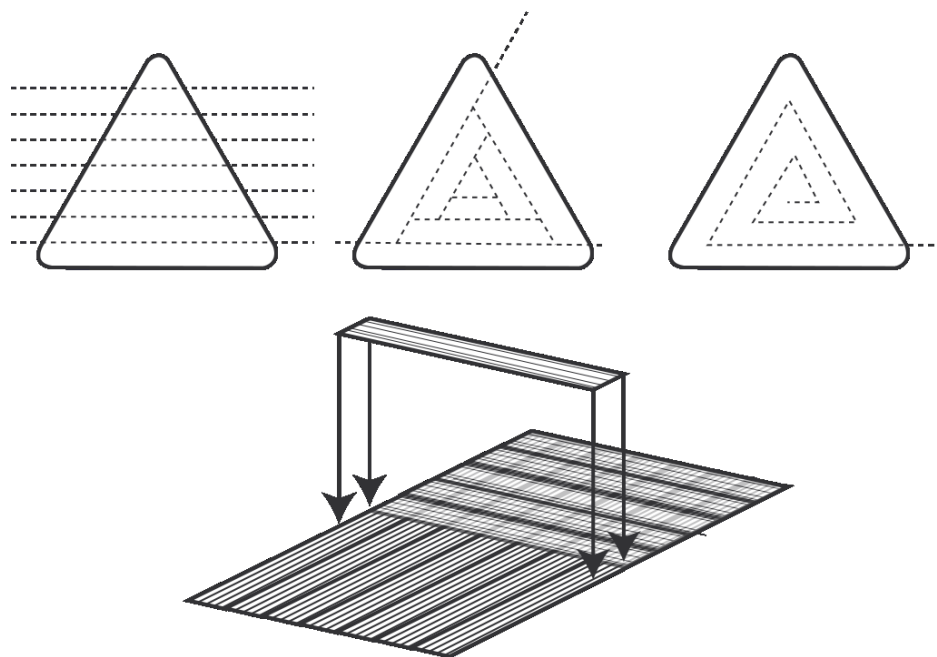
Použití celulózy

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

Od POPYRUSU k papíru



To jsem vyfotil v
botanické zahradě na
Krétě



8. 11. 2017

PŘÍRODNÍ POLYMERY
CELULOZA PŘF MU 7 2017

88

Od POPYRUSU 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

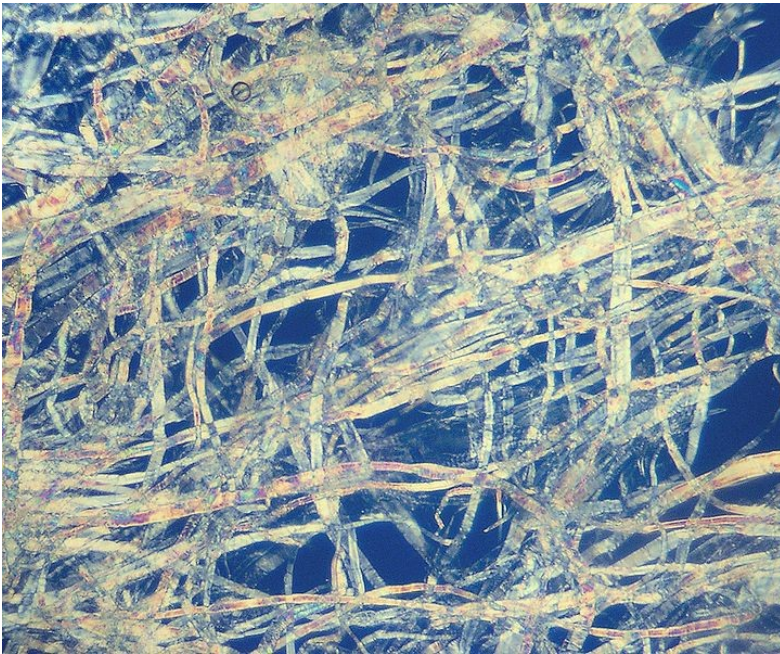
Plošný listový materiál s plošnou hmotností do 250 g/m², složený z vláken a dalších přísad, které určují jeho specifikaci

- Kartón a lepenka > 250 g/m²**

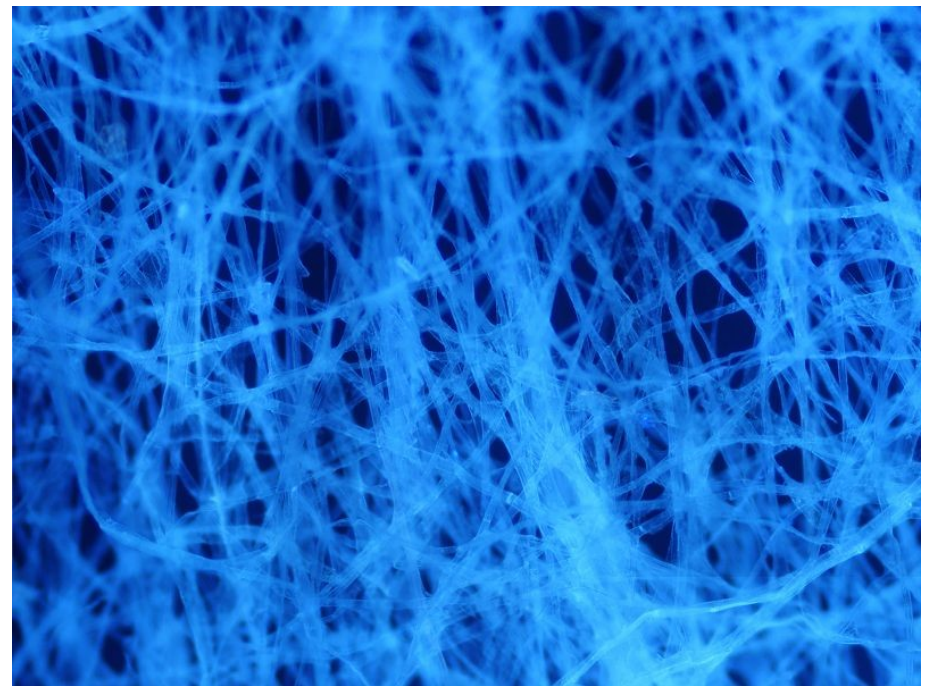
Výroba papíru

PAPÍR

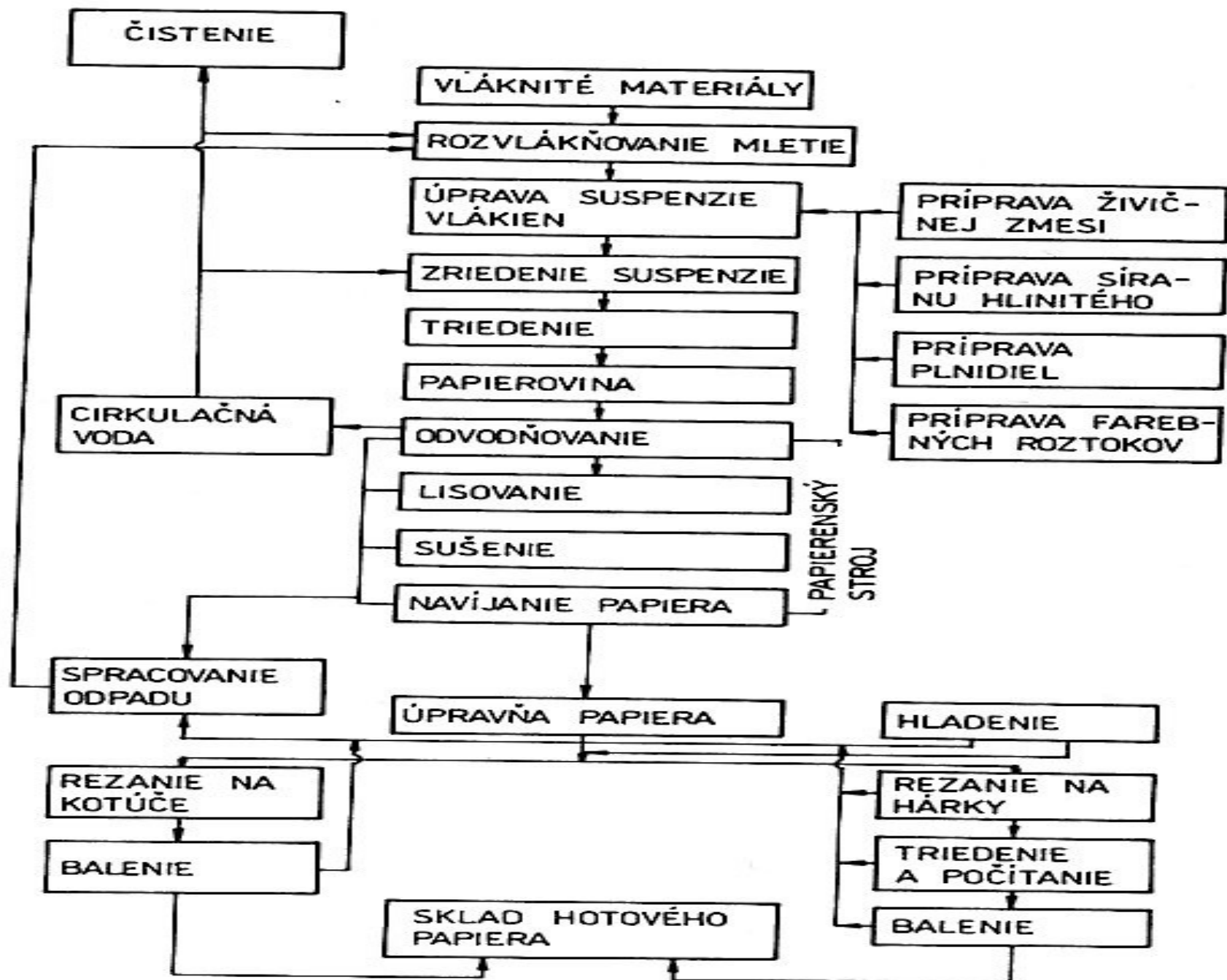
Plošný listový materiál s plošnou hmotností do 250 g/m², složený z vláken a dalších přísad, které určují jeho specifikaci



Buničina 200x

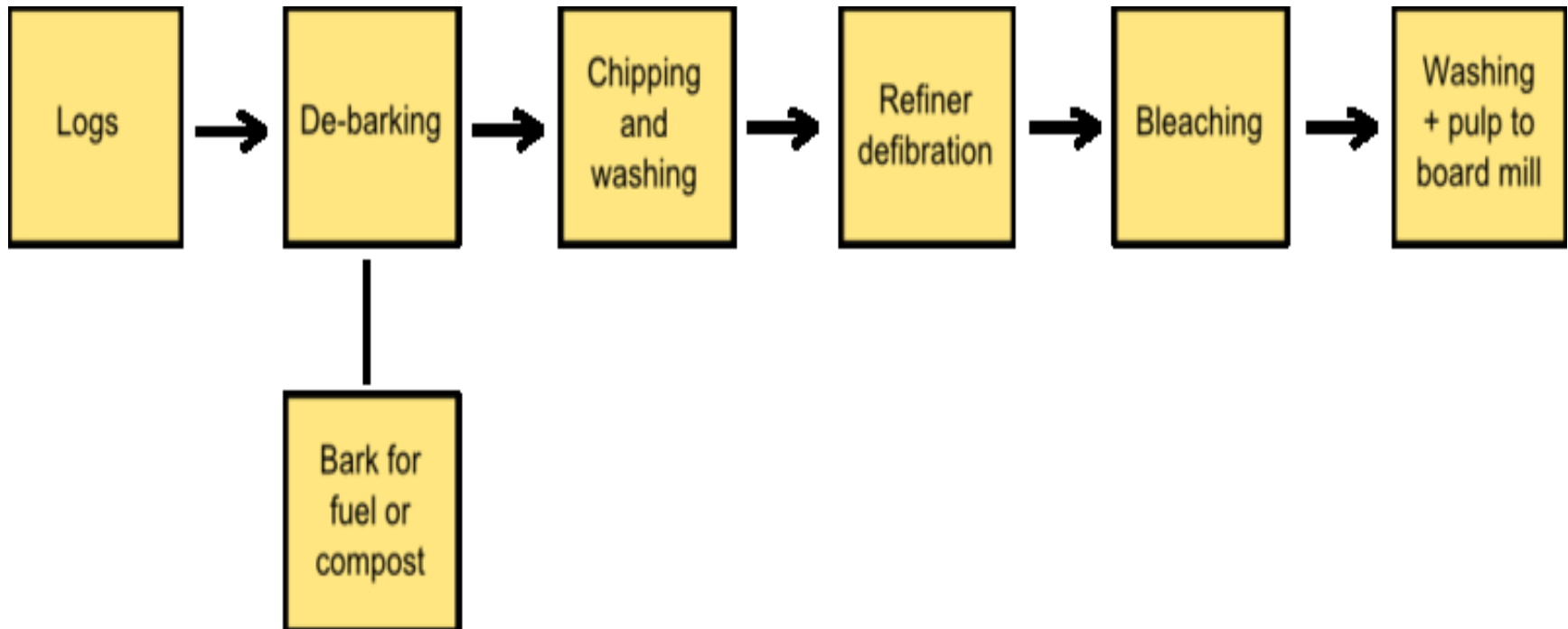


Papír 800x



Výroba papíru

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



Ruční výroba papíru na Znojemsku

Novou výzdobu mají na zdi kanceláře Ruční papírny Stará škola manželé Karel a Marcela Davidovi v Želeticích na Znojemsku. Na výstavě Země živitelka v Českých Budějovicích převzali ocenění za mimořádný přínos regionu.

V rámci projektu Asociace malých a středních podniků a živnostníků ČR Rok venkova 2017 hodnotitelé vybrali celkem 23 venkovských podnikatelů z celé země. Mezi nimi i firmu, u jejíhož vzniku stála tak trochu náhoda a snaha najít si uplatnění. Firma se zrodila v roce 1998, když Marcela Davidová hledala po mateřské uplatnění, což na Znojemsku

nebylo jednoduché. A protože absolvovala výuku výroby papíru u odborníků, zkusila se tím živit. Dnes ruční papír z jejich dílny znají na mnoha místech světa. V nejbližší době jej pošlou do Venezuely. „Máme tady nezvyklou objednávku, vyrábíme kávový papír. Je pro nějakou tamější společnost produkující kávu,“ prozradil Karel David. Tmavě hnědé listy vonící kávou vznikají ručními technologiemi, ovšem ekonomika velí, aby kromě kávy jako suroviny použili i levnější kávoviny. Mezi výrobou umějí v domácí manufaktuře přijímat i návštěvy a exkurze a představují příchozím postup při výrobě papíru. Jsou

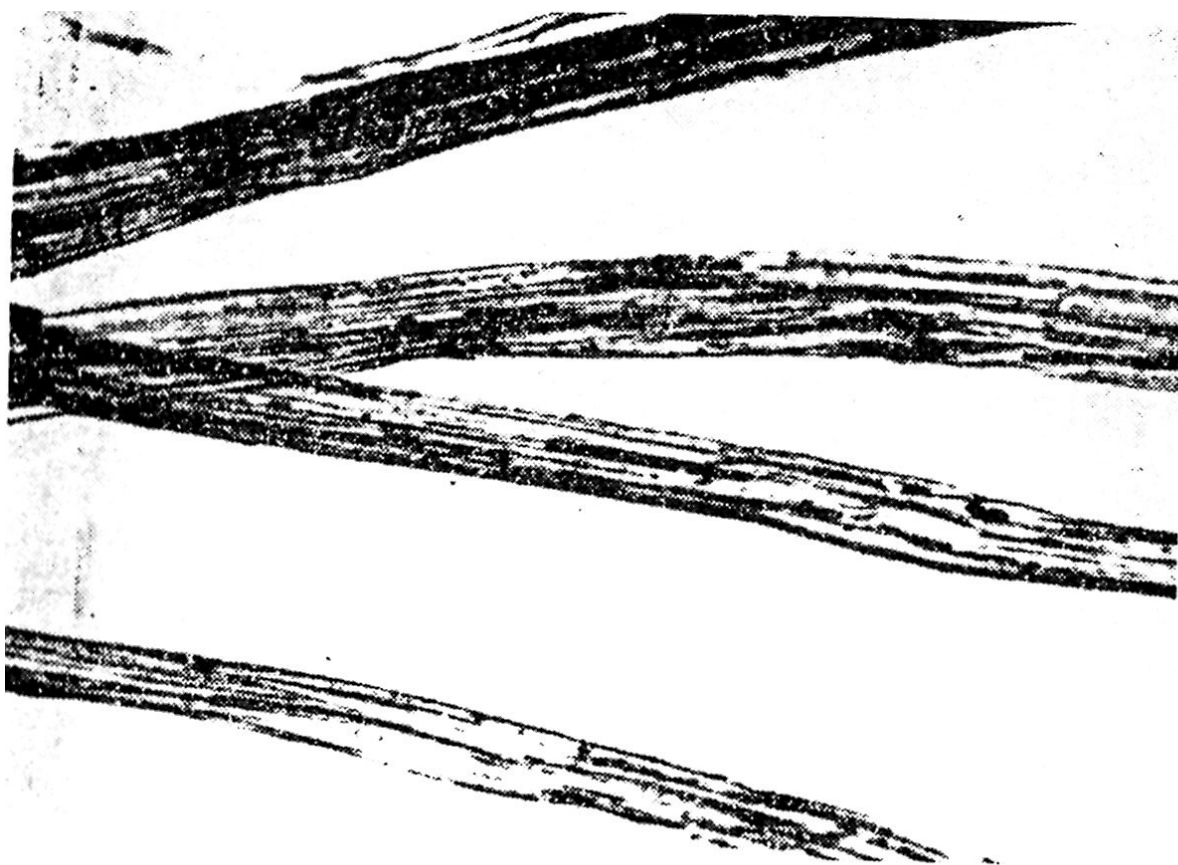
i cílem školních výletů, dokonce i turistů.

„Ocenění nás samozřejmě potěší a povzbudí. Je to dobré, když si někdo povšimne, co děláme. A jsem rád, že venkov povzbudí alespoň tak, když poslední opatření vlády podnikání na venkově rozhodně nepomáhají,“ řekl David. Cena, kterou získali, je uznání za dosavadní téměř dvacetiletou práci. Bez ohledu na ni ale podle Davida pro něj má nejvyšší prioritu spokojenost těch, kdo si papír z rodinné manufaktury pořídí.

(miv)

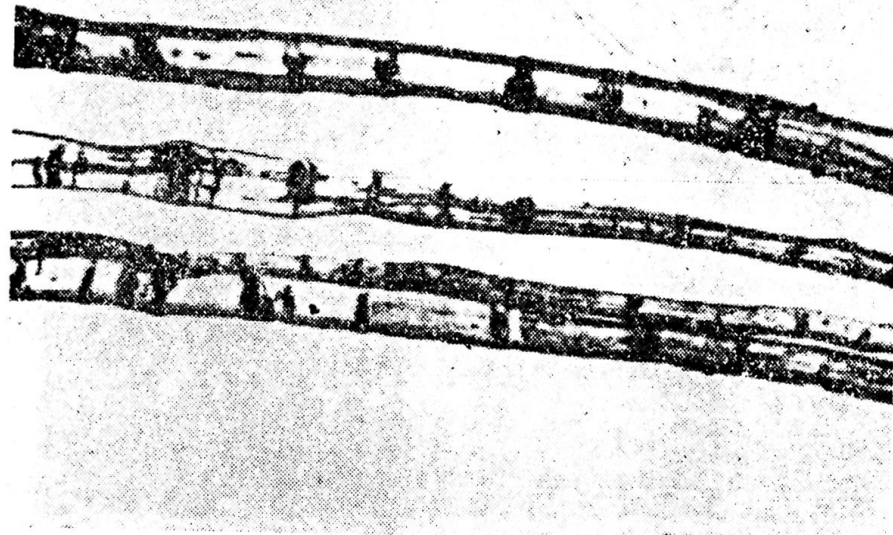
Ruční výroba papíru –Velké Losiny

STONKOVÉ VLÁKNO 1

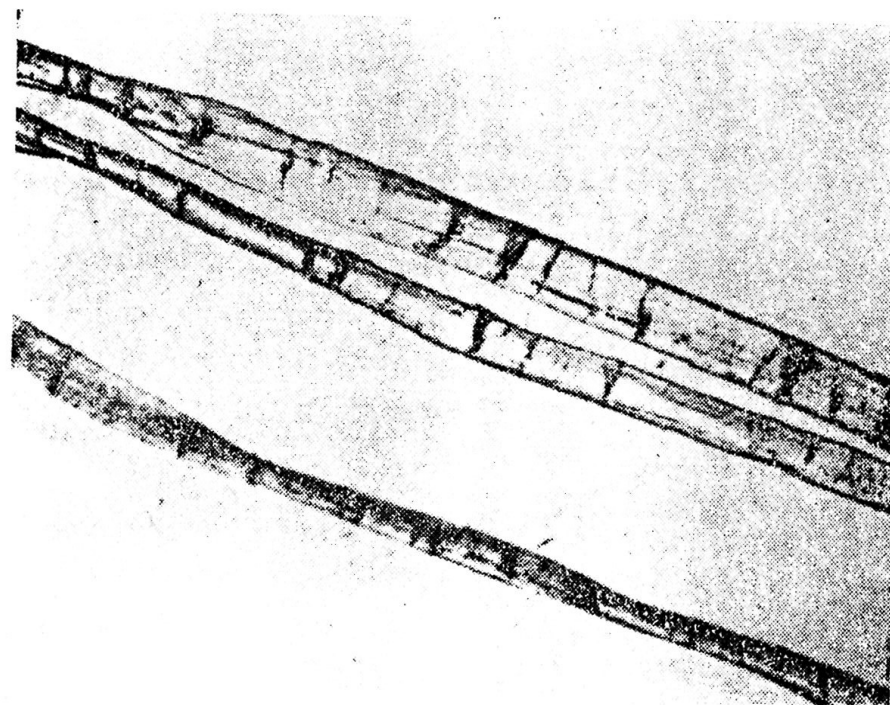


Obr. XIV.7.
Juta (zvětšeno 180 ×)

STONKOVÁ VLÁKNA 2 & 3

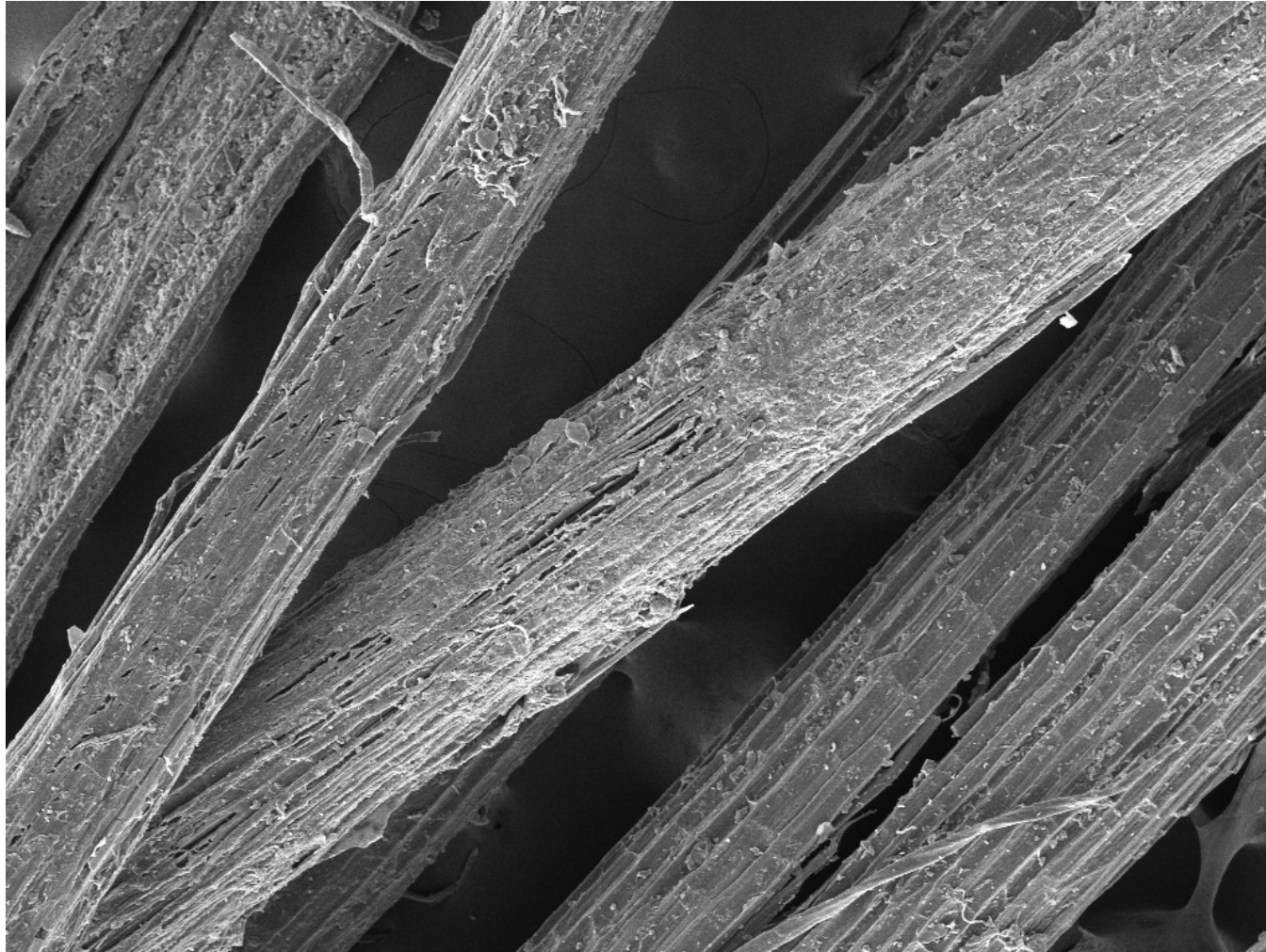


Obr. XIV.5.
Len (zvětšeno 180 ×)



Obr. XIV.6.
Konopí (zvětšeno 180 ×)

LISTOVÉ VLÁKNO 1 – SISAL PŮVODNÍ



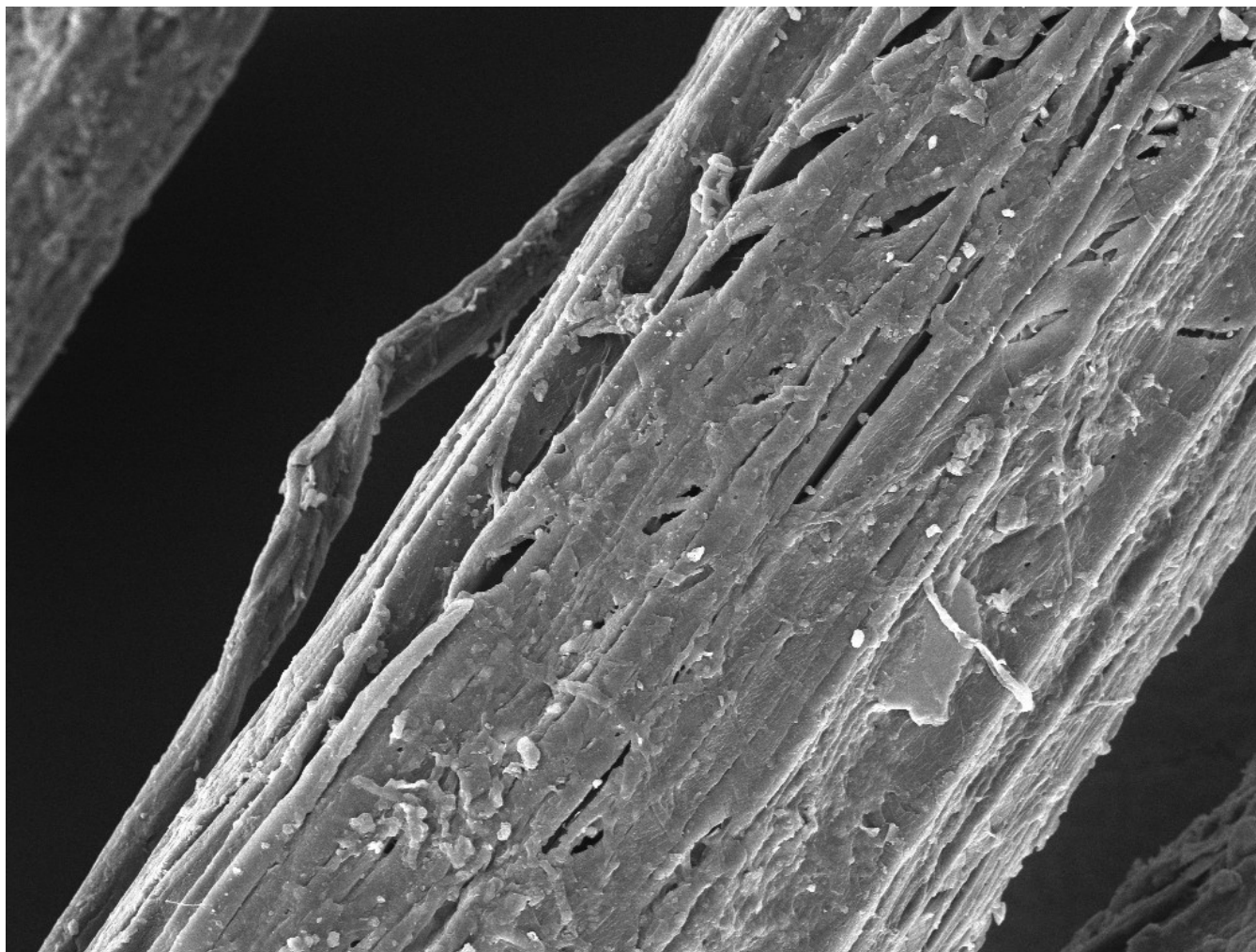
SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.41 mm		MIRA3 TESCAN
View field: 1.38 mm	Det: SE	200 μ m	
SEM MAG: 200 x	Date(m/d/y): 10/25/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT	

8. 11. 2017

PŘÍRODNÍ POLYMERY
CELULÓZA PŘF MU 7 2017

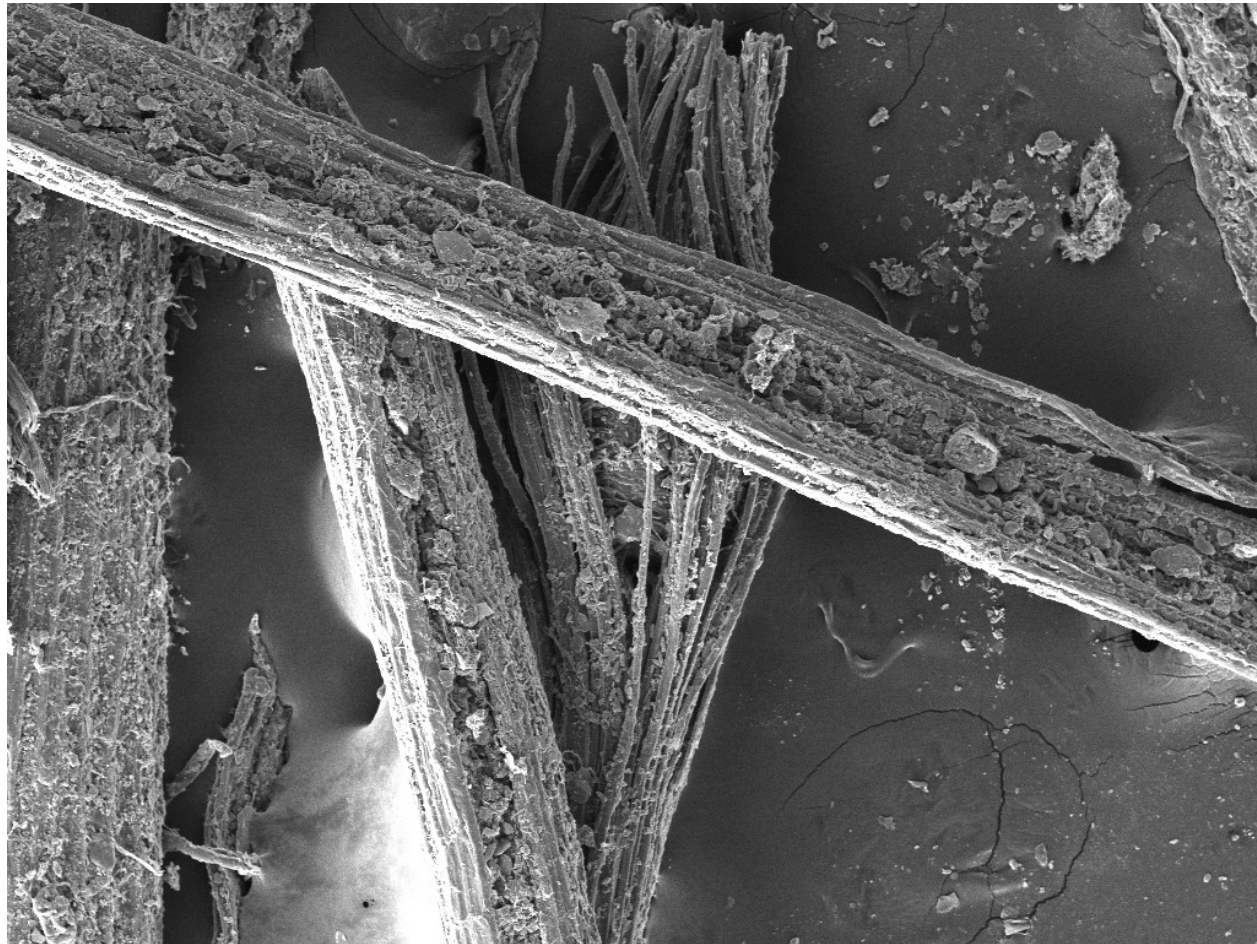
98

LISTOVÉ VLÁKNO 2 – SISAL PŮVODNÍ



SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.33 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 270 μ m	Det: SE	50 μ m
SEM MAG: 1.02 kx	Date(m/d/y): 10/25/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT

LISTOVÉ VLÁKNO 3 – SISAL PO EXPOZICI VENKU cca. 3 roky



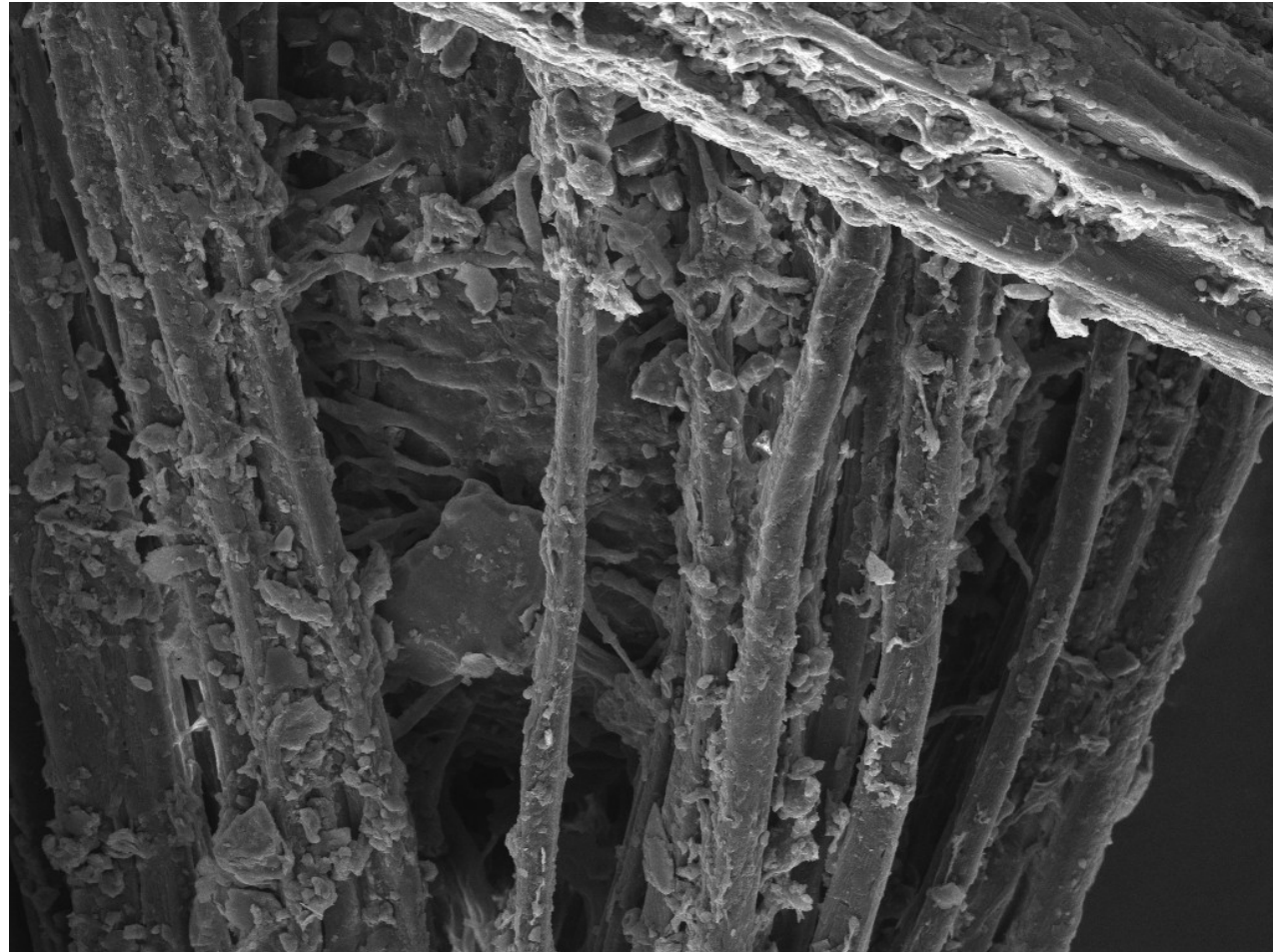
SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.43 mm		MIRA3 TESCAN
View field: 1.38 mm	Det: SE	200 μm	
SEM MAG: 200 x	Date(m/d/y): 10/25/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT	

8. 11. 2017

PŘÍRODNÍ POLYMERY
CELULOZA PŘF MU 7 2017

100

LISTOVÉ VLÁKNO 4 - SISAL PO EXPOZICI VENKU cca. 3 roky



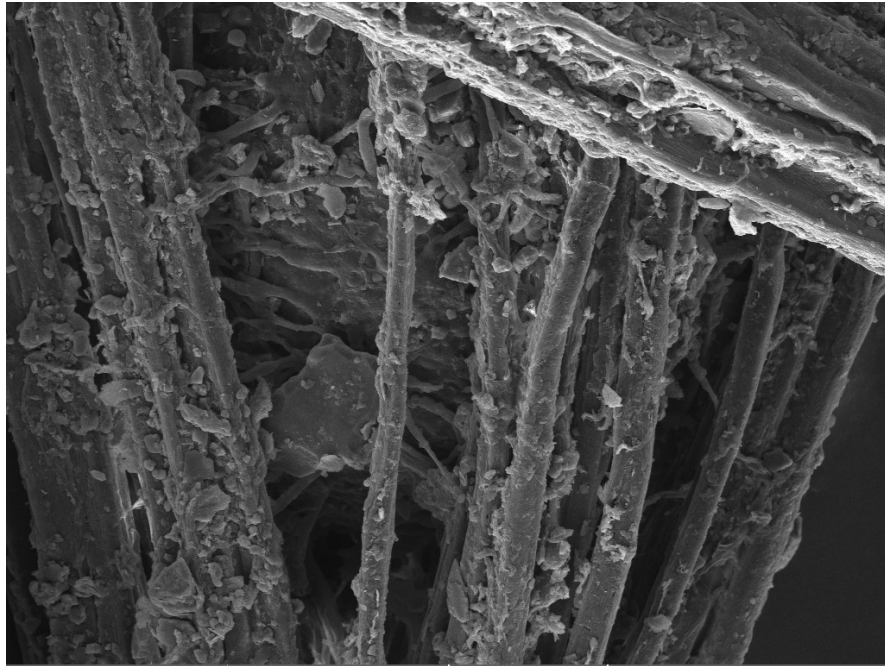
SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.56 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 278 μm	Det: SE	50 μm
SEM MAG: 994 x	Date(m/d/y): 10/25/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT

8. 11. 2017

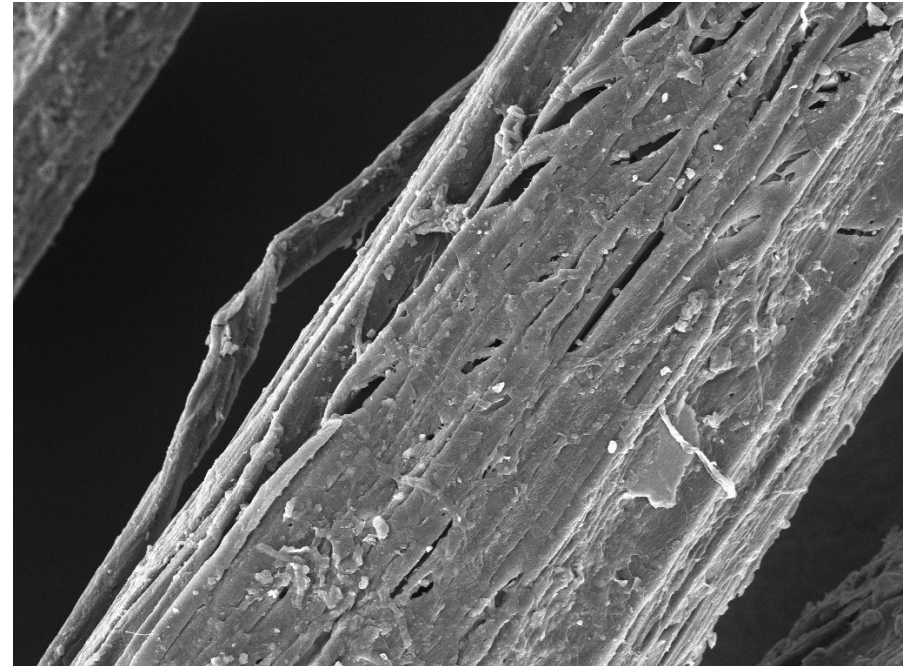
PŘÍRODNÍ POLYMERY
CELULÓZA PŘF MU 7 2017

101

LISTOVÉ VLÁKNO 4 – SISAL vliv EXPOZICE



SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.56 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 278 μ m	Det: SE	50 μ m
SEM MAG: 994 x	Date(m/d/y): 10/25/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT



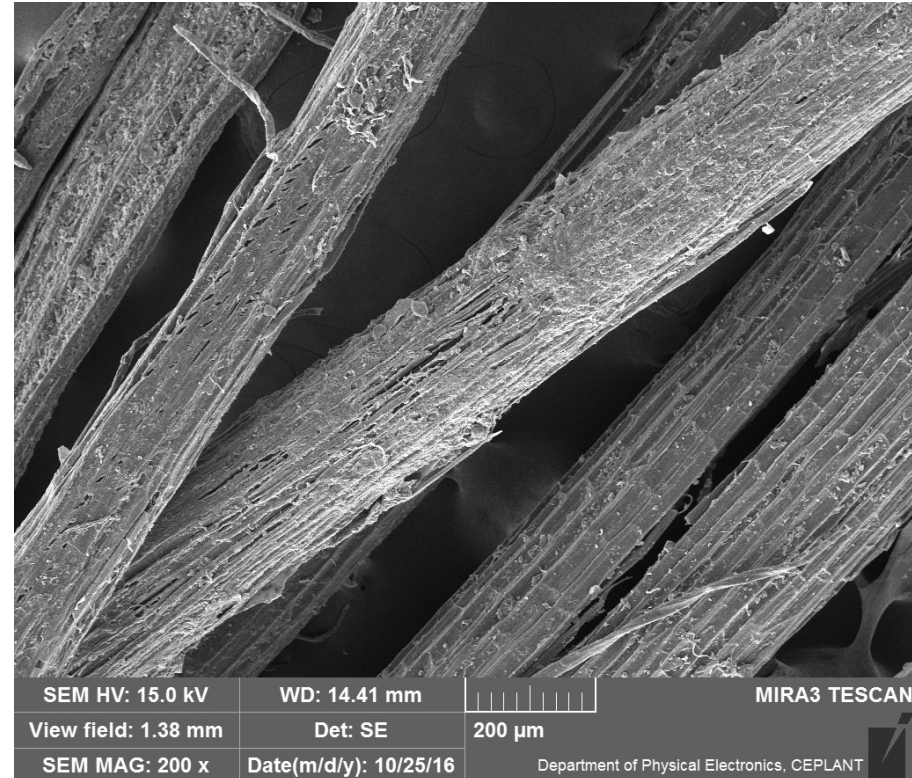
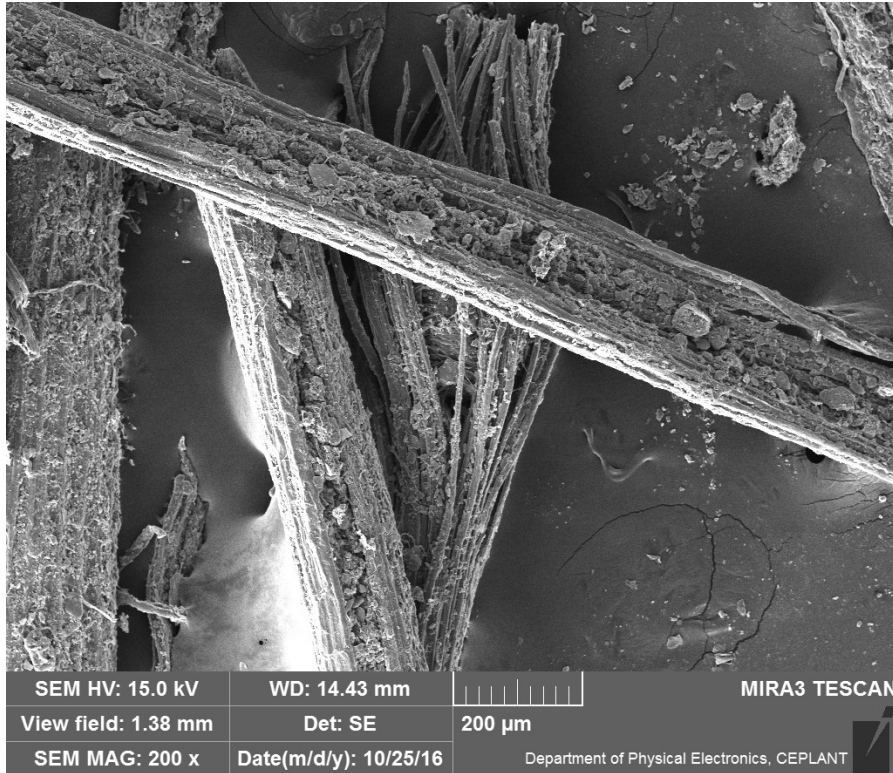
SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.33 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 270 μ m	Det: SE	50 μ m
SEM MAG: 1.02 kx	Date(m/d/y): 10/25/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT

VENKU cca. 3 roky

PŮVODNÍ

ZVĚTŠENÍ 1000x, SEM

LISTOVÉ VLÁKNO 5 – SISAL vliv EXPOZICE



VENKU cca. 3 roky

PŮVODNÍ

ZVĚTŠENÍ 200x, SEM

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

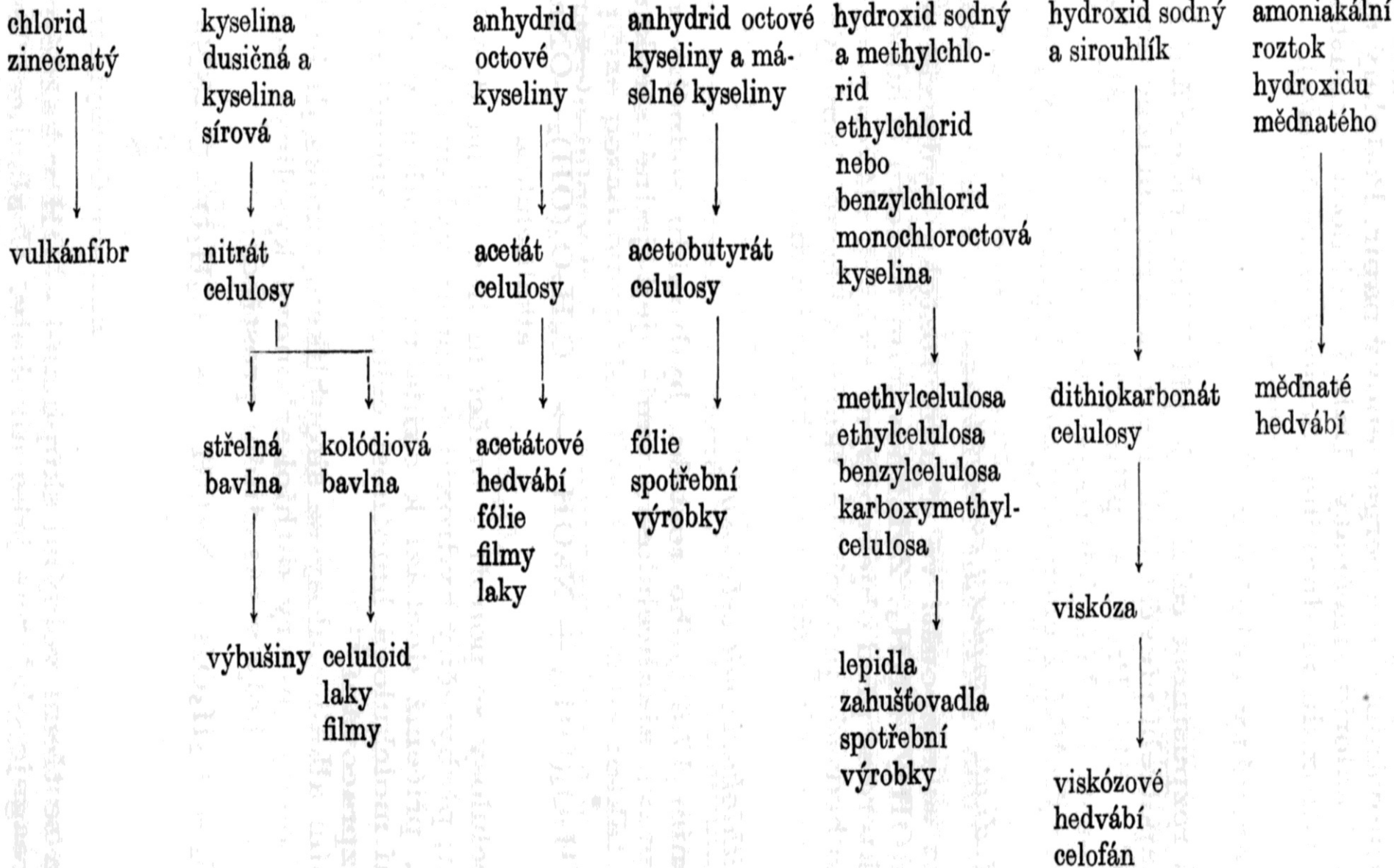
INŽ. JAN ŘEPŇÁK,
nositel Řádu republiky

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

celulosa



Modifikace celulózy I

PRODUKT	VLASTNOST	POUŽITÍ
Regenerovaná celulóza		
viskóza	Podobná nativní celulóze	Vlákná
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)

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 (hedvábí) > až do 2000
- ???? – Neratovice (stříž) > až do 2000
- 1935 – Svit u Popradu (**S**lovenská **vi**skózová **t**ovárěň), vlákna i celofán (fólie)
- 1951 – Bratislava

V současné době už žádný závod není v provozu (problémy s CS₂)

Měd'naté hedvábí

**Obsah α celulózy musí být extrémní,
95 % hmot.> a více**

**Proto se používají tzv. LINTRES
(lintry) s obsahem α celulózy až 99 %
hmot.**

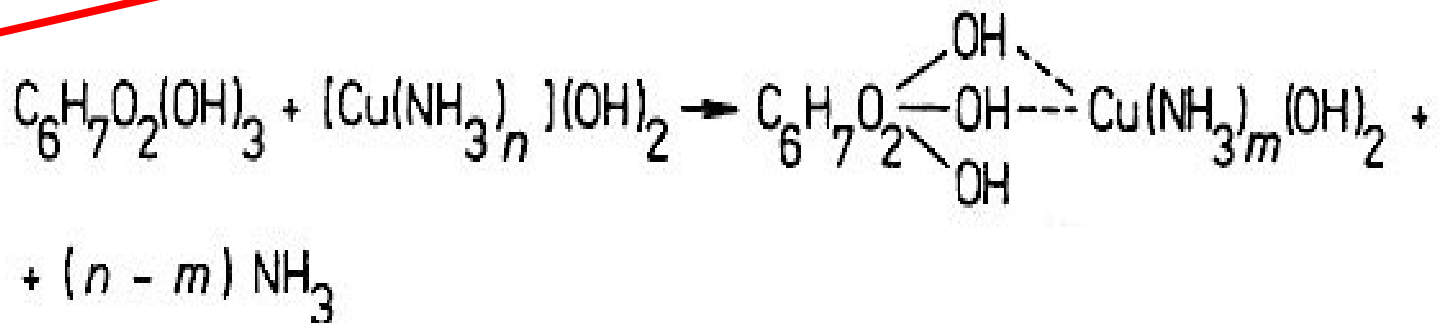
Děláme v laborkách



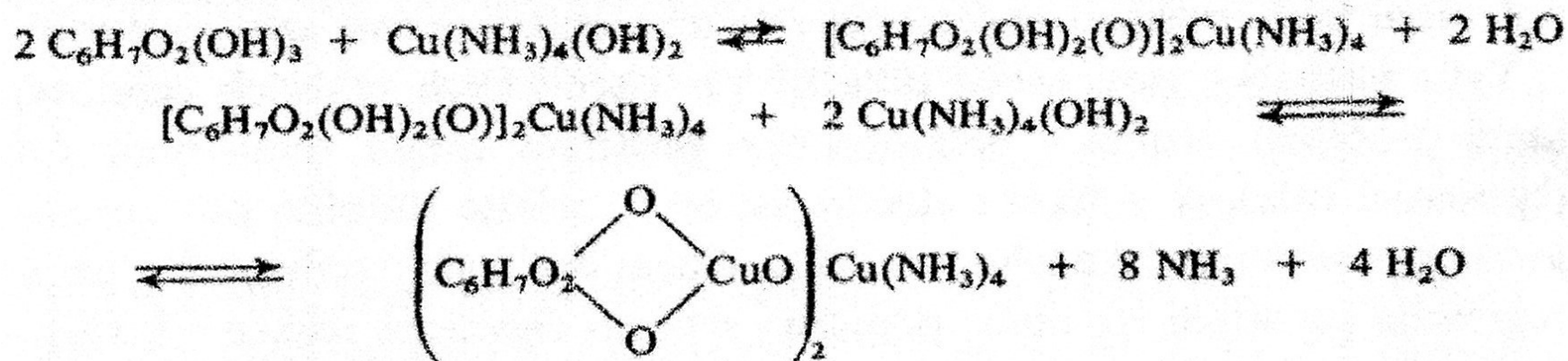
Jako zásaditá měďnatá sůl se používá zásaditý síran měďnatý obecného vzorce $m \text{CuSO}_4 \cdot n \text{Cu(OH)}_2$ a připravuje se podle reakce



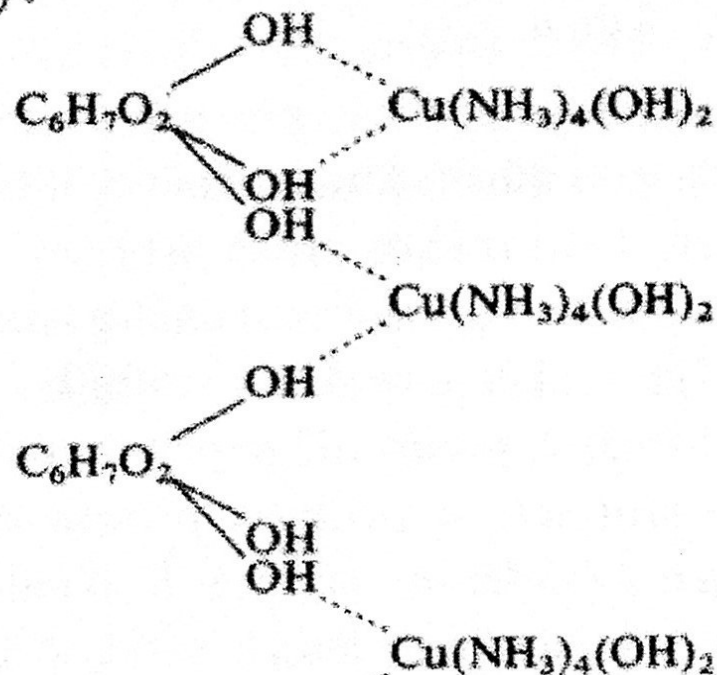
Při rozpouštění celulosy v **měďnatoamoniakálních roztocích** se předpokládá tento průběh reakce:

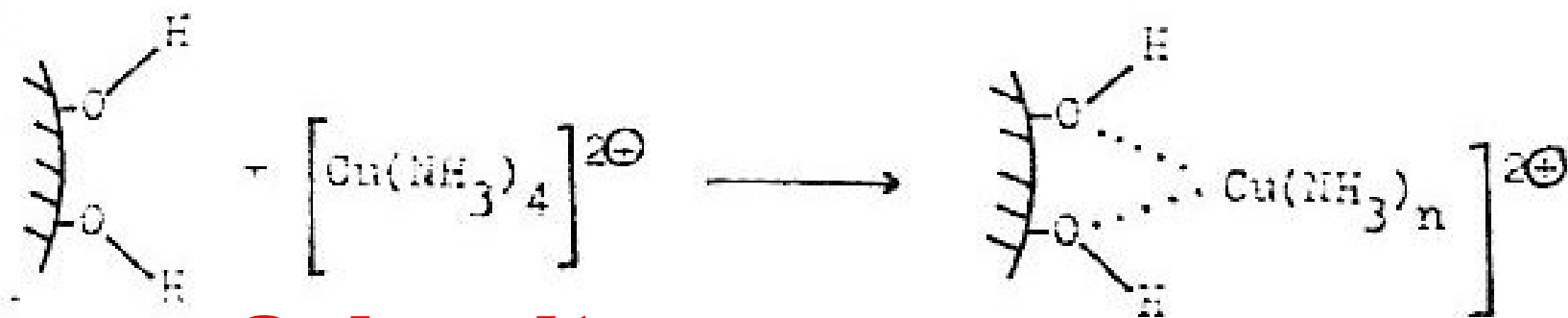


Schweitzerovo činidlo = Kuamox

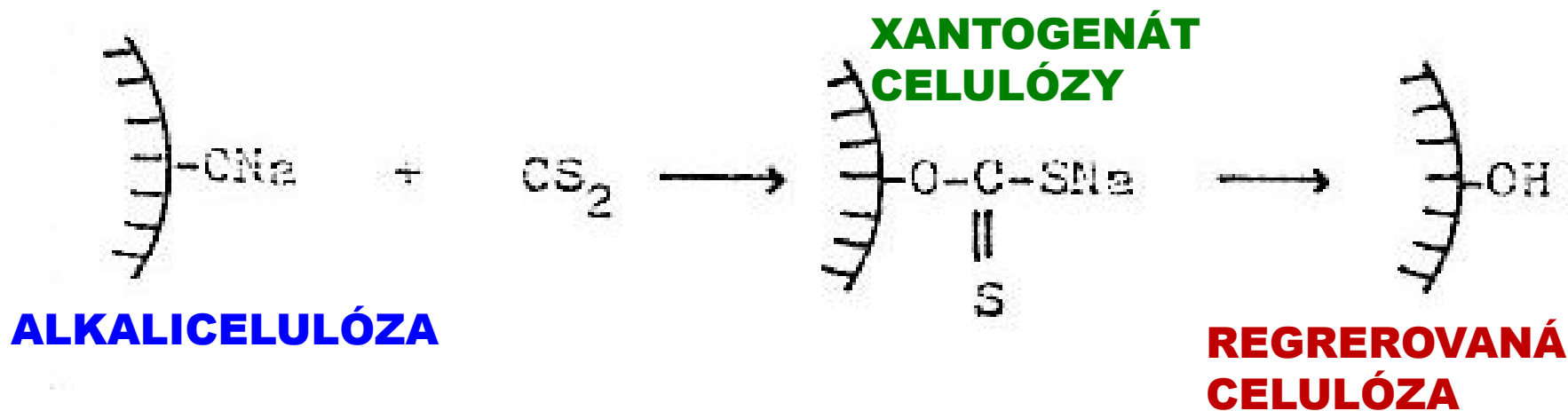


Skupina badatelů vedená T. Lieserem popírá; že se měď rozděluje mezi kationty a anionty i že vzniká alkoholát. Prosazují rovněž vzorec adiční molekulové sloučeniny:





Schweitzerovo činidlo



Roztok celulózy v NaOH přechází působením CS_2 na XANTOGENÁT
CELULÓZY

ČSN 50 0279:

**Určenie primerného polymeračného
stupňa buničiny v kuamoxovom
roztoku**

**Metodou je relativní viskozita v kapilárním
viskozimetru a empirická rovnice**

Viskóзовé vlákno

1. ALKALICELULÓZA – oddělí se β a γ celulózy **LISOVÁNÍM** > zbude α celulóza (*používá se 18 % NaOH*)

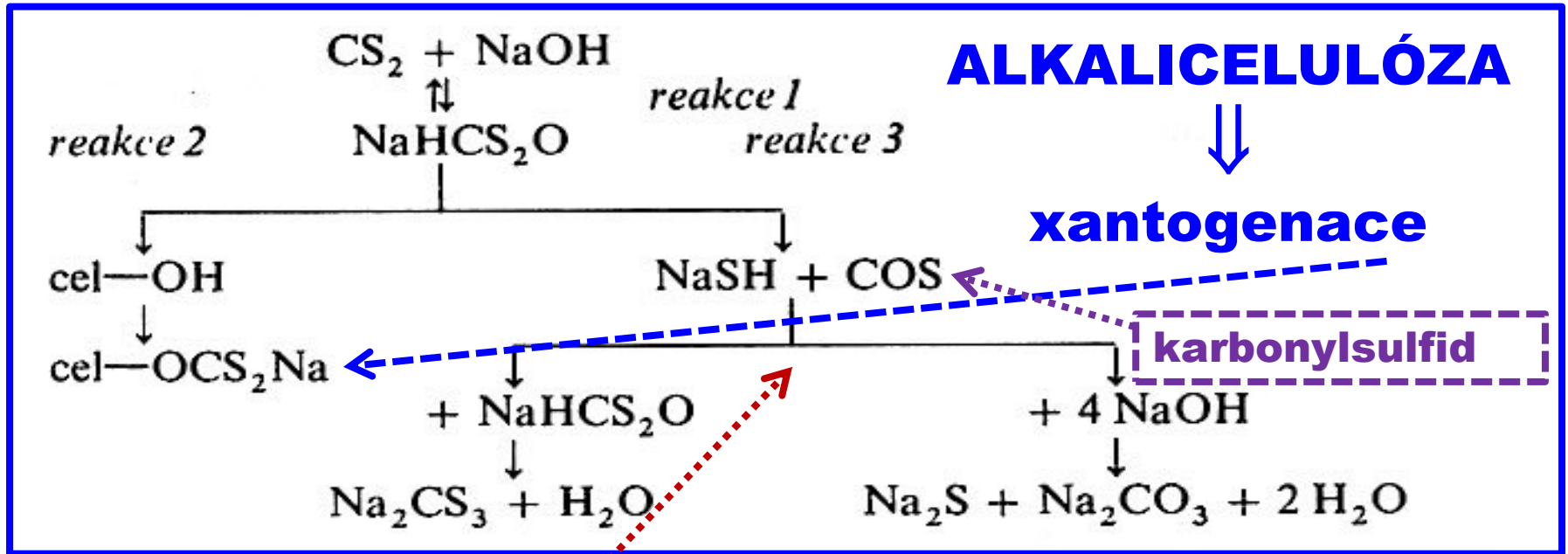
- **NaOH se oddělí od hemicelulóz a nižších MW celulóz DIALÝZOU**
- **Obsah α celulózy má být 90 – 92 % hmot. pro hedvábí, pro kord > 95 %**

2. XANTOGENACE

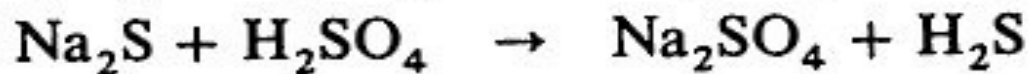
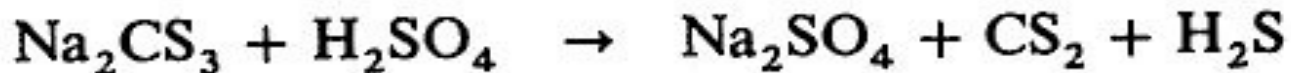
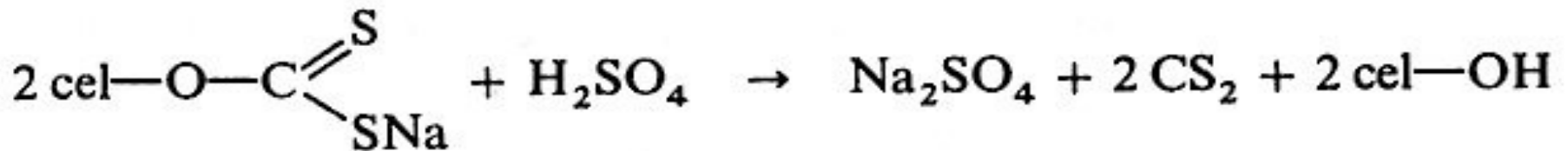
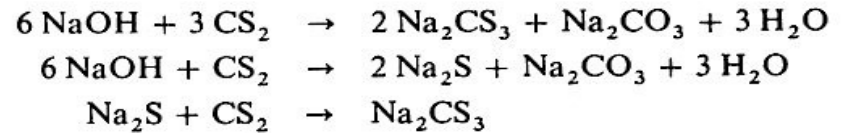
- **ALKALICELULÓZA + CS₂ >Roztok**

3. Mokré zvlákňování do SRÁŽEDLA

ALKALICELULÓZA



VEDLEJŠÍ REAKCE

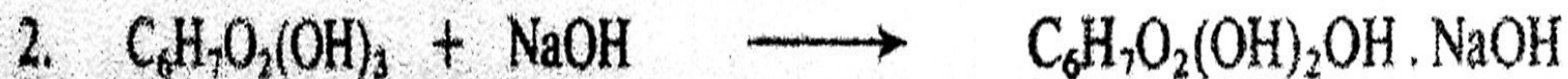


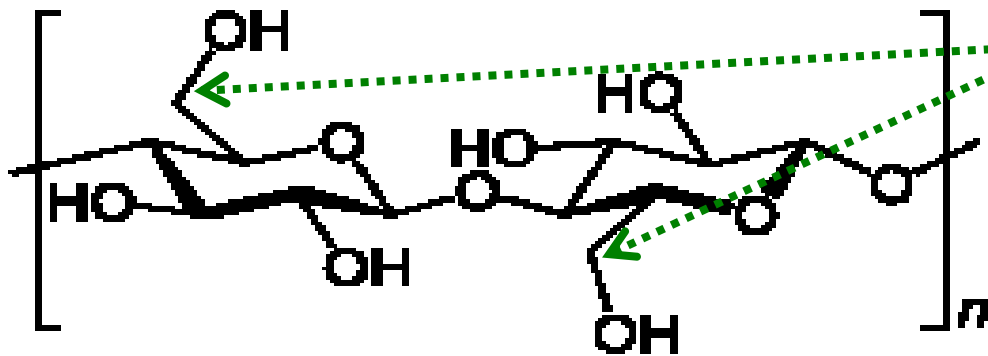
REGENERACE

Reakce hydroxidu sodného se základním článkem celulosy může probíhat podle dvou schémat:

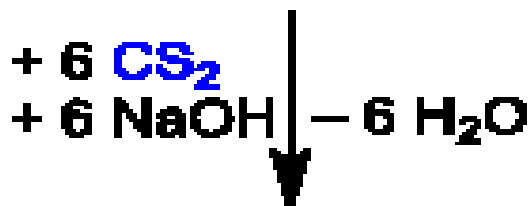


Podle této reakce tvoří celuloza s hydroxidem sodným chemickou sloučeninu typu alkoholátů, v našem případě celulosátů:

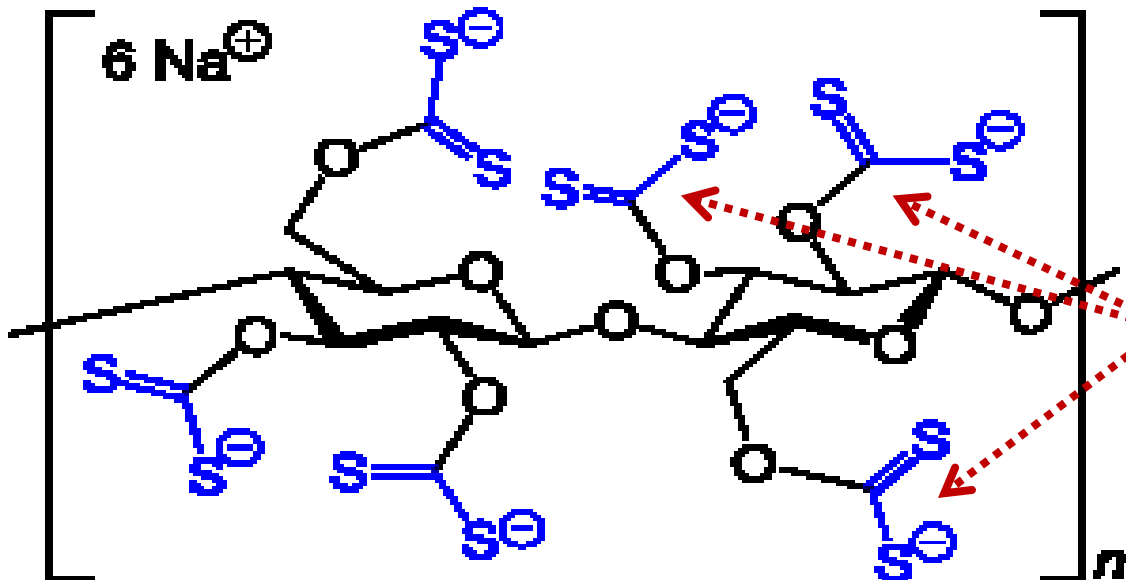




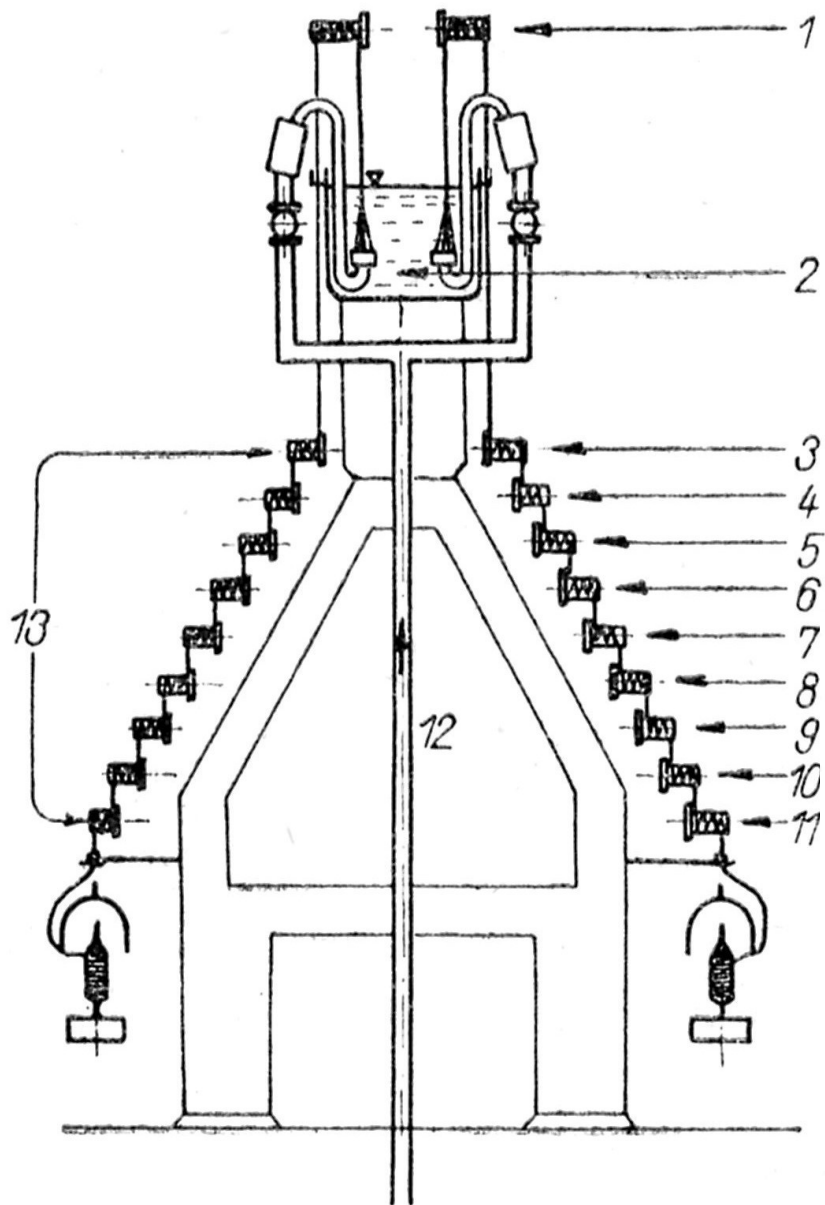
Uhlíky C6 jsou nejreaktivnější, protože jsou nejméně stericky bráněné!



XANTOGENACE CELULÓZY



Z důvodů přístupu reakčních míst se daří dělat maximálně TRISUBSTITUOVANÉ deriváty celulózy



Před zhruba 50 lety:

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

PROČ JE DNES VLÁKNEM MINORITNÍM?

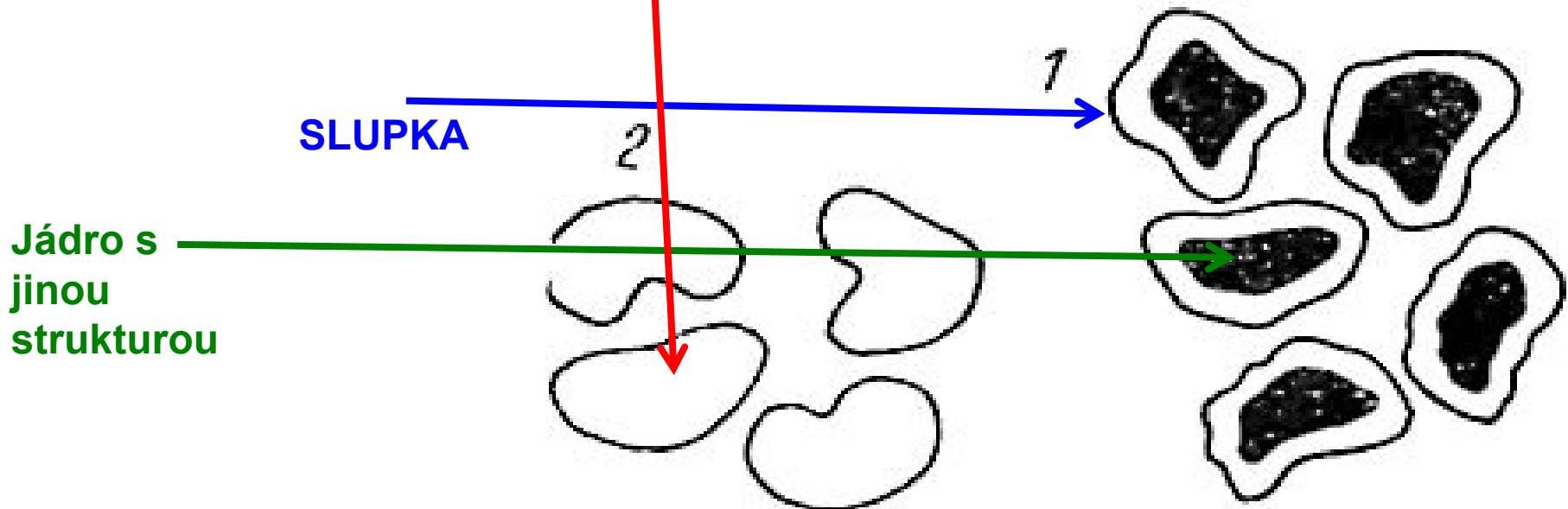
Obr. 14. Schéma kontinuálního zvlákňovacího stroje na viskóзовé hedvábí typu Industrial Rayon (IRC)

1 - odtahový váleček; 2 - koagulační lázeň; 3 - zředěná kyselina; 4 - voda; 5 - roztok siřičku sodného; 6 - voda; 7 - roztok chlornanu sodného; 8 - voda; 9 - olejová emulze; 10 - odkapávání; 11 - sušení na vyhřívaném 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 (CS₂)
 - Evropa nechtěla investovat do např. víceplášťových budov a zachytu CS₂

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



Obr. 20. Schéma příčného řezu vláknem:

1 - vlákno s jádrem, 2 - bez-jaderné vlákno

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 koksovně) – minoritní surovina**
 - **Viskózový kord – nyní spíše opomíjená surovina > ŠANCE PRO VÁS!**
- **Viskózový kord - dříve kostry pneumatik**

Ukázka sekaných vláken

Začíná éra umělých vláken

» Vedle pulovrů, kalhot, pyžam a trenčkotů se jako velká novinka objevilo i umělé hedvábí, které postupně vytlačovalo přírodní. Mokrě bylo sice křehké, ale podle tehdejší ženy „v hedvábných šatech nikdo drhnout podlahu nechodil, takže kdo by si kupoval drahé pravé hedvábí“.

» Metr přírodního hedvábí stál 120 Kč, ale za umělé zaplatila zákaznice 26 Kč.

» Objevily se i první dvoudílné plavky. Šily se z vl-
něného žerzeje, ve třicátých letech i z lastexu, látky
protkané gumičkami.



↑ Reklama na umělé hedvábí, Pestrý týden 1934

**Viskózové hedvábí
(vlákno na bázi
polysacharidu) bylo
prvním
konkurentem
PŘÍRODNÍHO
HEDVÁNÍ
(bílkovinné vlákno)
V Československu
dostupné už v roce
1934!**

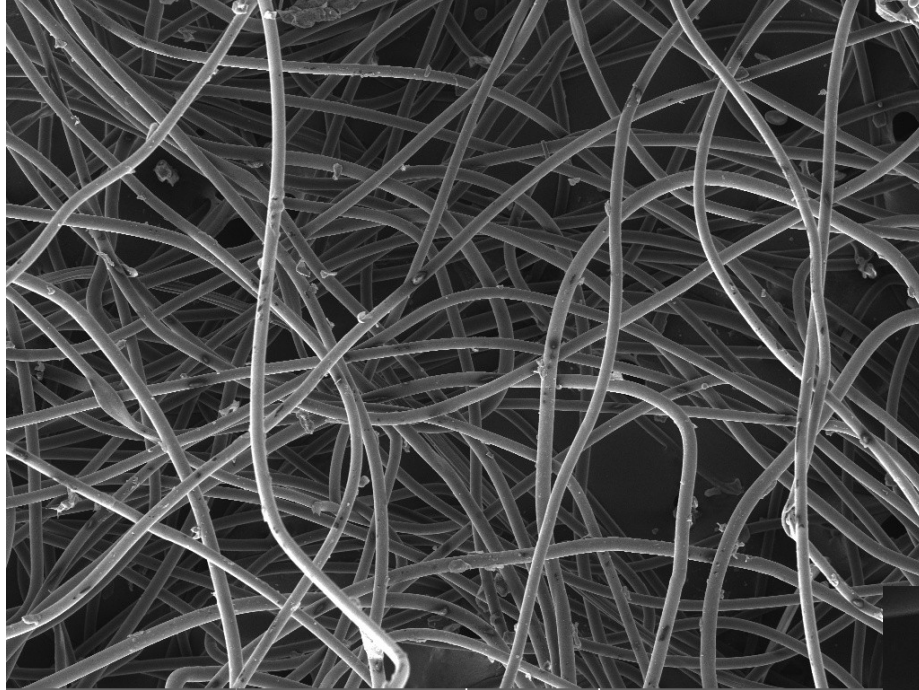
CO SE DŘÍVE VYRÁBĚLO V ČESKOSLOVENSKU Z VISKÓZY

Celofán	Svit u Popradu	Zlikvidováno VŠE
Stříž	Neratovice	
Hedvábí	Lovosice	
Hedvábí a kablík	Svit u Popradu	

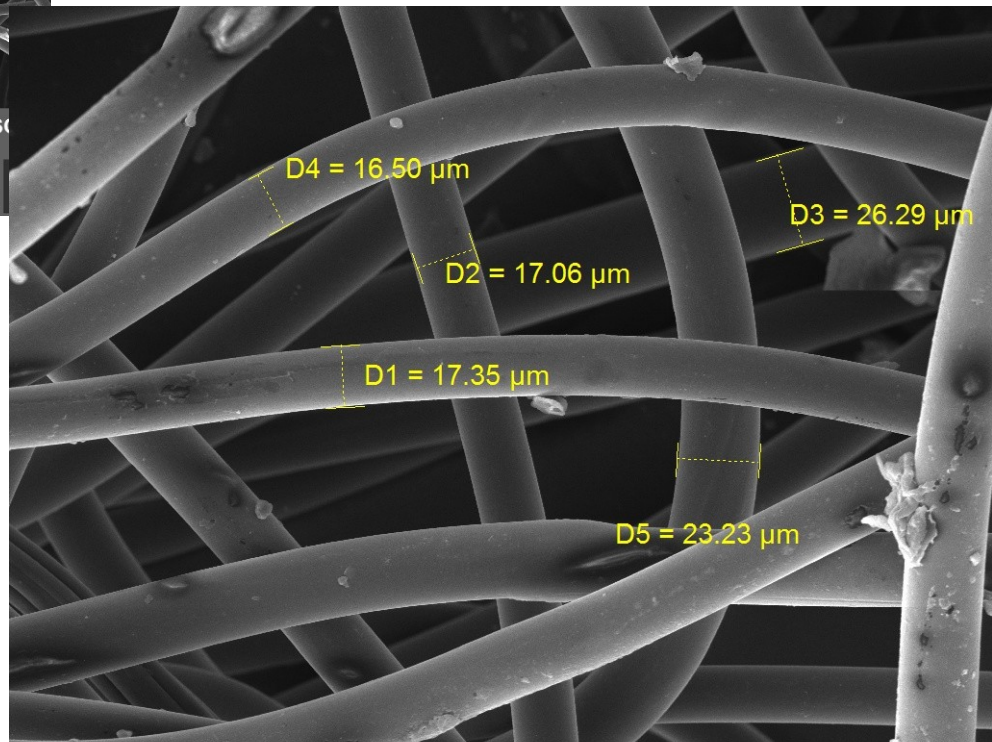
**Celková kapacita
byla v roce 1985
57 000 t !**

VISKÓZOVÉ VLÁKNO

Netkaná textilie



SEM HV: 15.0 kV	WD: 21.02 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 1.38 mm	Det: SE	200 μm
SEM MAG: 200 x	Date(m/d/y): 11/22/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT



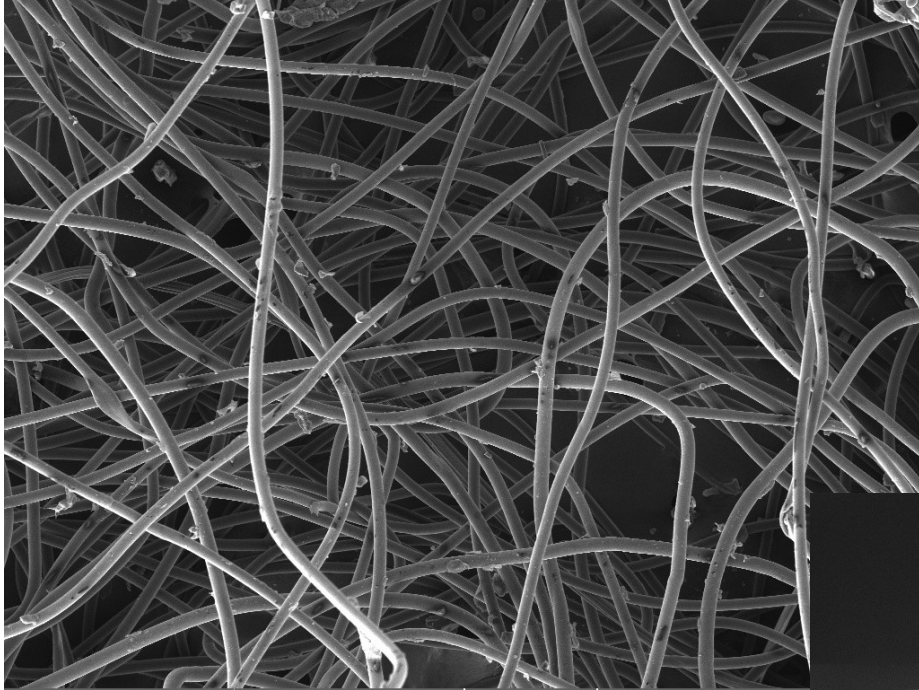
SEM HV: 15.0 kV	WD: 21.02 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 277 μm	Det: SE	50 μm
SEM MAG: 1.00 kx	Date(m/d/y): 11/22/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT

8. 11. 2017

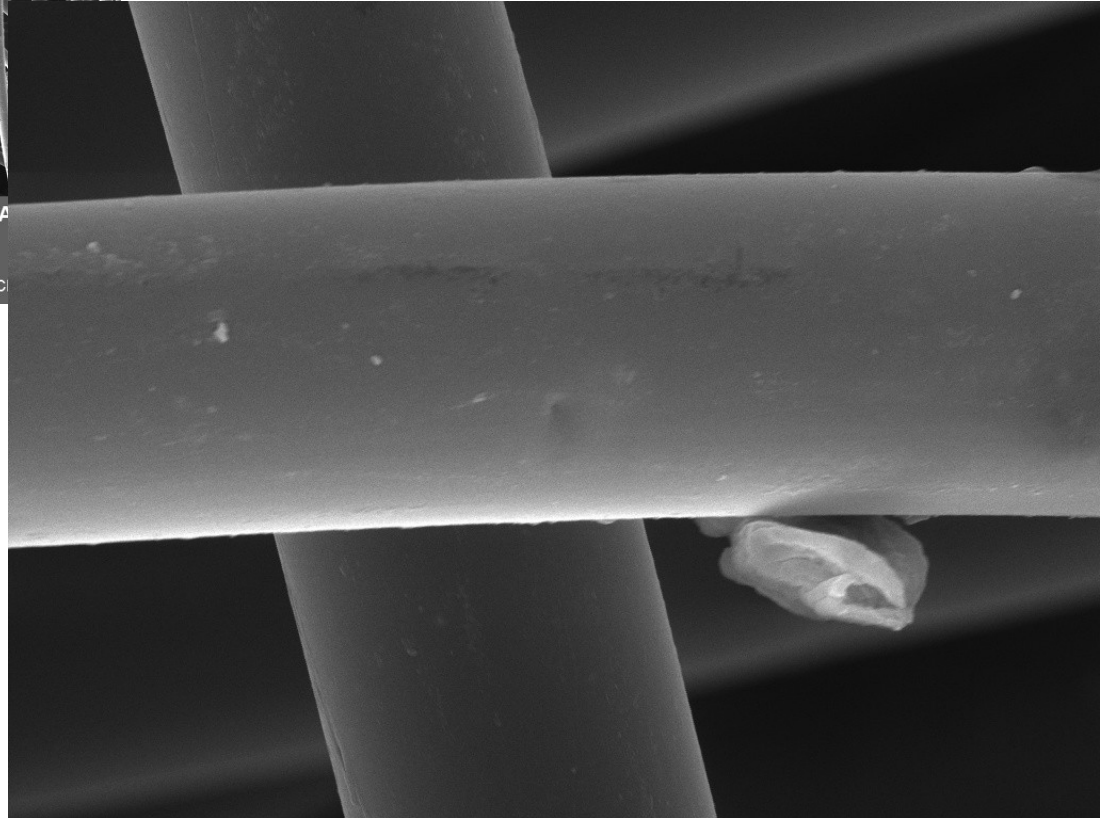
PŘÍRODA
CELULOZA

VISKÓZOVÉ VLÁKNO

Netkaná textilie



SEM HV: 15.0 kV	WD: 21.02 mm	MIRA
View field: 1.38 mm	Det: SE	200 μ m
SEM MAG: 200 x	Date(m/d/y): 11/22/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT



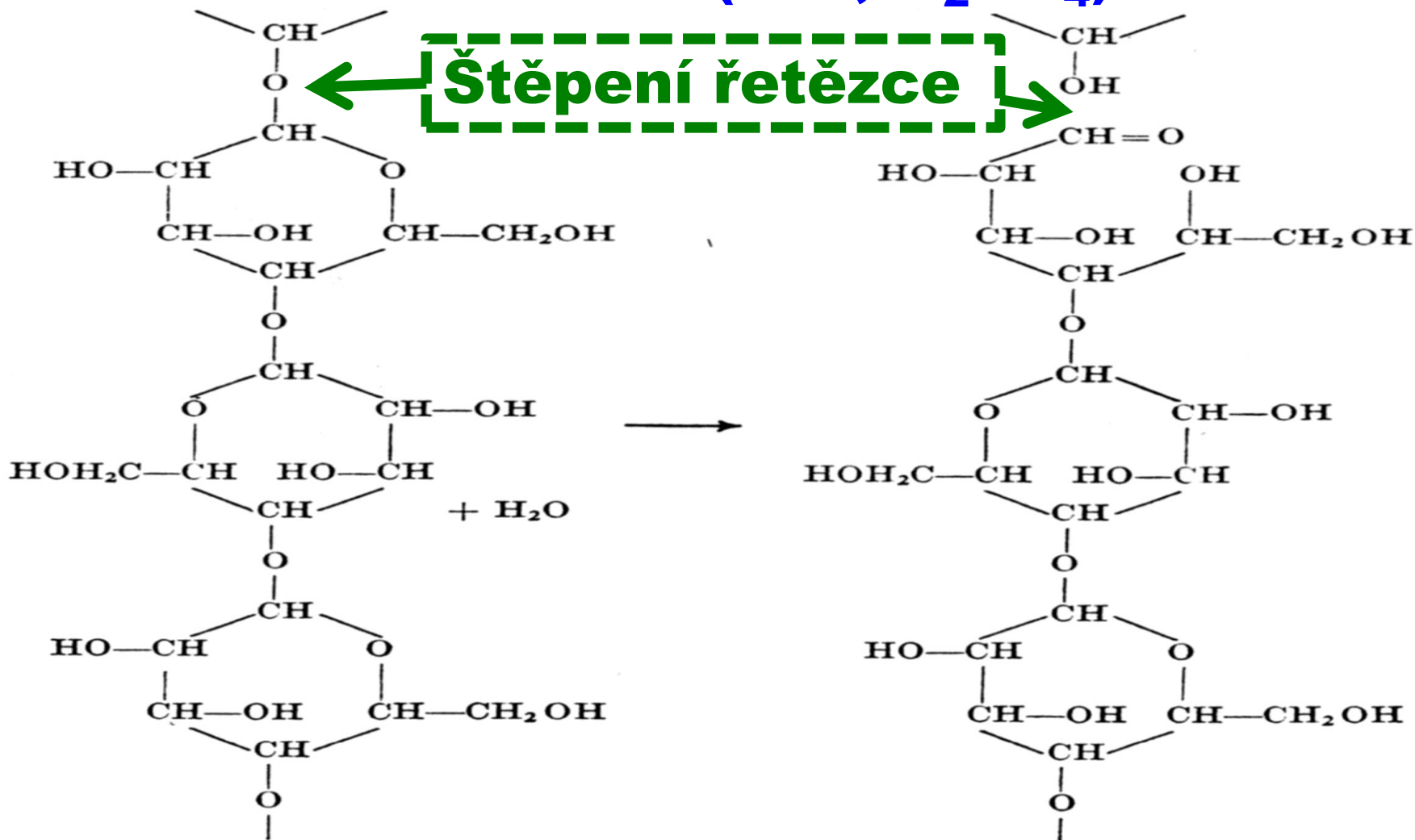
SEM HV: 15.0 kV	WD: 21.02 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 54.4 μ m	Det: SE	10 μ m
SEM MAG: 5.09 kx	Date(m/d/y): 11/22/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT

8. 11. 2017

PŘÍ
CELUL

Hydrolýza celulózy 1

Katalyzováno hlavně ANORGANICKÝMI KYSELINAMI (HCl, H₂SO₄)



Hydrolýza celulózy 2

Katalyzováno hlavně ANORGANICKÝMI
KYSELINAMI (HCl, H₂SO₄)

Stačí napreparovat celulózu 1 % roztokem
těchto kyselin a usušit při 60 – 70 °C

Výsledkem je tzv. HYDROCELULÓZA, která
má nižší polymerační stupeň > viz minulý
snímek

HYDROCELULÓZA má tyto jiné vlastnosti:

- dává reakci na redukující cukry > koncové skupiny po štěpení jsou aldehydické,
- má, závislosti na výsledném polymeračním stupni, vyšší rozpustnosti v alkáliích (NaOH)

ROZPOUŠTĚDLA celulózy

Většinou se jedná o **DERIVÁTY CELULÓZY**
nebo o **ČÁSTEČNOU ROZPUSTNOST (NaOH)**!

Rozpuštěná látka	Rozpouštědlo
Celulóza	Schweitzerovo činidlo
Celulóza	NaOH
Celulóza	Ca(CNS) ₂
Celulóza	tetraethylammoniumhydroxid
Celulóza	etylendiamin
Nitrát celulózy	aceton
Nitrát celulózy	butylacetát
Triacetát celulózy	m-kresol
Triacetát celulózy	chloroform
Xantogenát celulózy	
s 10 % S	2N NaOH
s 15 % S	2N NaOH
s 20 % S	2N NaOH
s 23 % S	2N NaOH

**Toto jsem našel jen
v původní literatuře!**

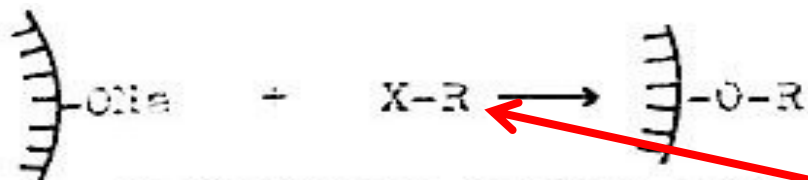
Nejnovější

trendy:

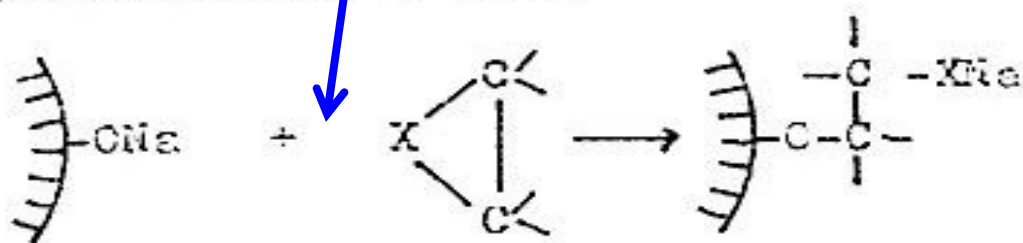
- **IONTOVÉ KAPALINY,**
- **TAVENIVY SOLÍ**
(např. $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Proč se ASI začalo vyrábět VISKÓZOVÉ VLÁKNO?

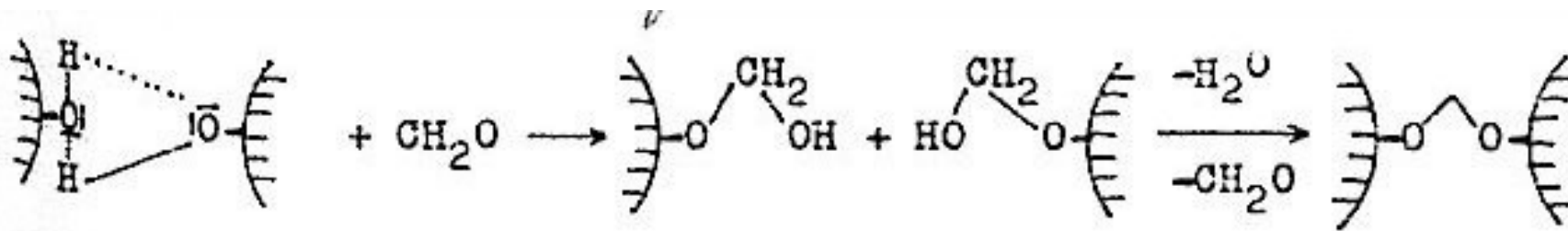
- **NEKONEČNÉ VLÁKNO**
- **Náhrada přírodního hedvábí**
- **Barvení ve hmotě**
- **Možnost různých průměrů**
- **Možnost ovlivnit mechanické vlastnosti dloužením atd.**
- **Využití celulózy jiného původu než je bavlna**
- **????????????????**



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



**Působením
ALKYLAČNÍCH
ČINIDEL na
ALKALICELULÓZU
vznikají C-
ALKYLDERIVÁTY
CELULÓZY**



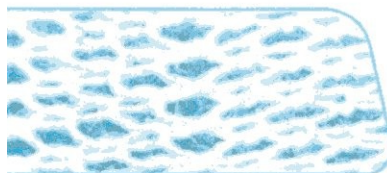
Působením aldehydu vzniká POLOACETAL a pak může reagovat na ACETAL.

Oxidovaná celulóza

- **SYNTHESIA Pardubice > OKCEL**
 - PRÁŠEK
 - TEXTILIE
- **Použití**
 - **Medicína – hemostatikum, vstřebatelné pokrývy ran**
 - Technické – laky, fólie,
- **Technologie výroby**
 - **Oxidace bavlny**
 - **H₂O₂, HNO₃, CHLORNANY, ...**
- **Druhy oxidované celulózy**
 - **Dělení podle toho, co způsobí oxidace na hlavním řetězci**
 - **Různé rozpustnosti ve vodě a v roztoku NaOH**

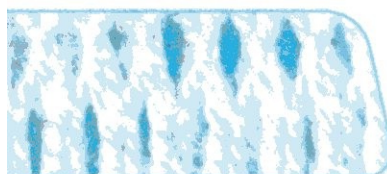


Oxidovaná vstřebatelná celulóza



OKCEL® H-T

ORIGINÁLNÍ OXIDOVANÁ CELULÓZA V TEXTILNÍ FORMĚ



OKCEL® H-D

OXIDOVANÁ CELULÓZA V TEXTILNÍ FORMĚ S VYŠŠÍ NASÁKAVOSTÍ



OKCEL® F

OXIDOVANÁ CELULÓZA VE FORMĚ VATY

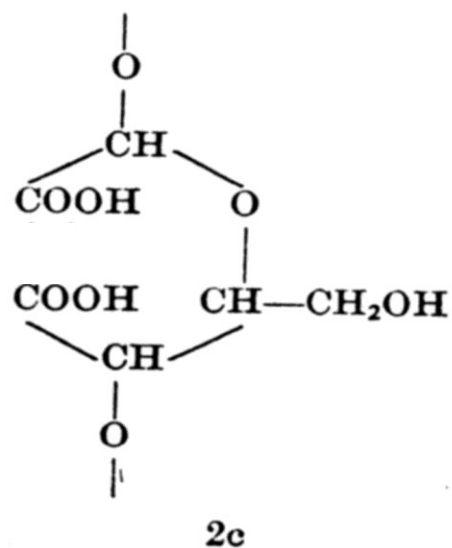
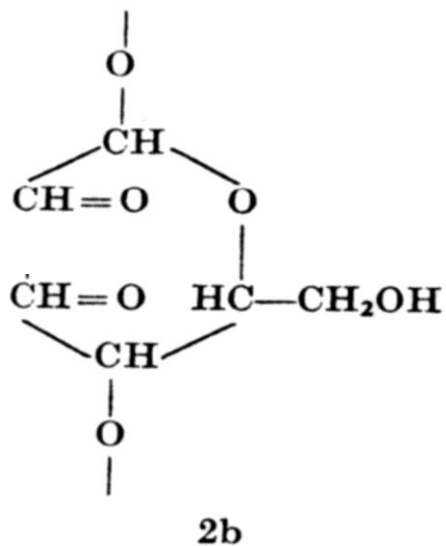
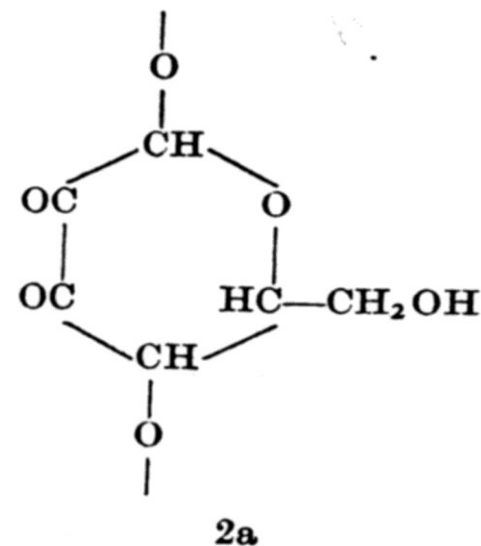
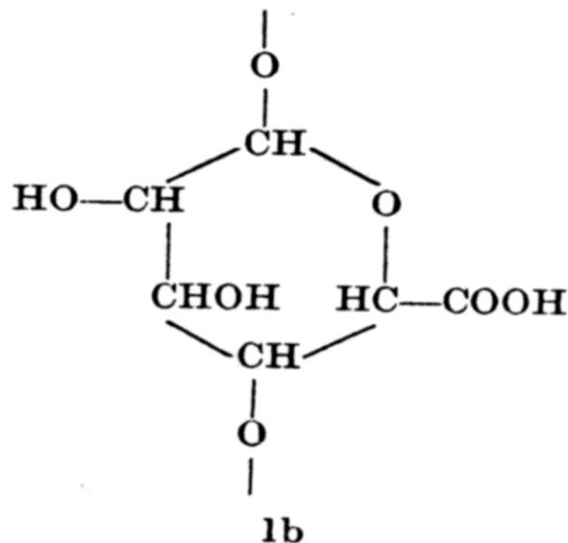
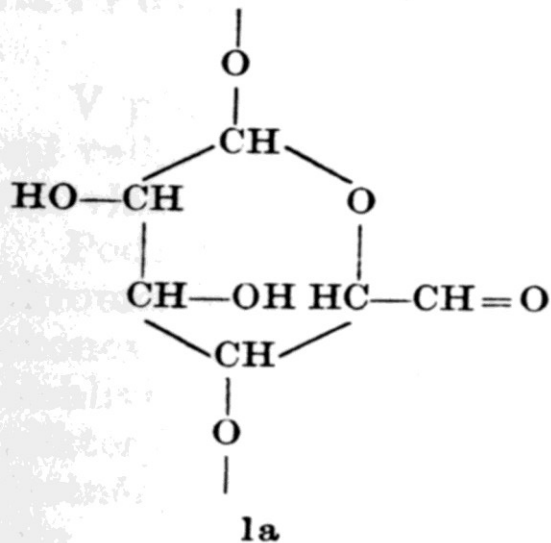
Základní schéma oxidace celulózy 1

- 1a. oxidace hydroxylové skupiny na šestém uhlíku na aldehydickou skupinu (vzniká oxycelulóza redukčního typu);
- 1b. oxidace aldehydické skupiny na šestém uhlíku na skupinu karboxylovou (oxycelulóza kyselého typu);
- 2a. oxidace hydroxylových skupin na druhém a třetím uhlíku na karboxylové skupiny bez otevření glukopyranózového kruhu (silně redukující oxycelulóza);
- 2b. oxidace hydroxylových skupin na druhém a třetím uhlíku se současným otevřením glukopyranózového kruhu za vzniku dvou aldehydických skupin (oxycelulóza redukčního typu);
- 2c. oxidace aldehydických skupin vzniklých podle 2b na skupiny karboxylové (oxycelulóza kyselého typu);
3. oxidace na prvním uhlíku je nepodstatná, týká se jen aldehydické skupiny na konci makromolekulárního řetězce.

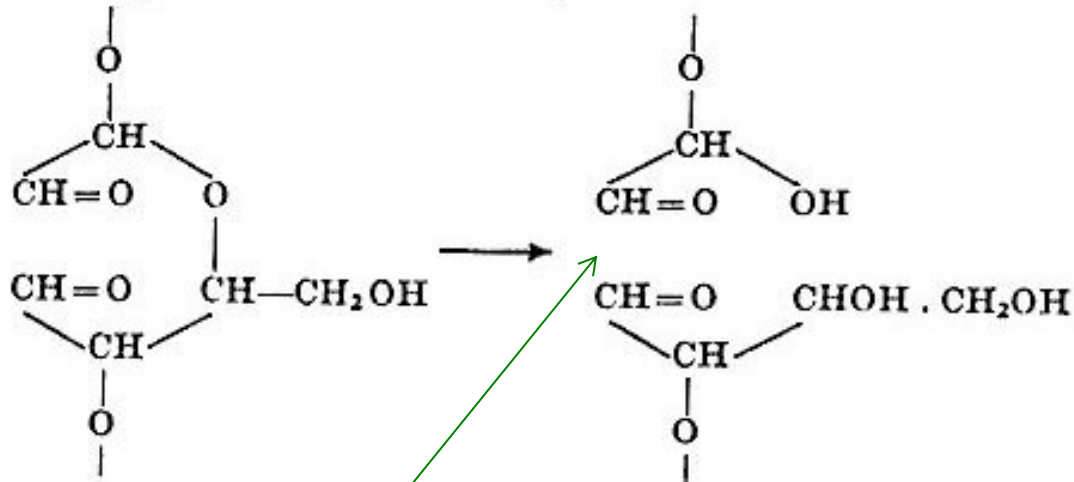
Ve skutečnosti mohou probíhat různé mechanismy vedle sebe. Přibližně lze říci, že oxidace v kyselém a neutrálním prostředí vede převážně k redukčním oxycelulózám, oxidace v alkalickém prostředí k oxycelulózám kyselým.

Oxycelulózy vzniklé postupy 1a až 2c lze naznačit vzorci:

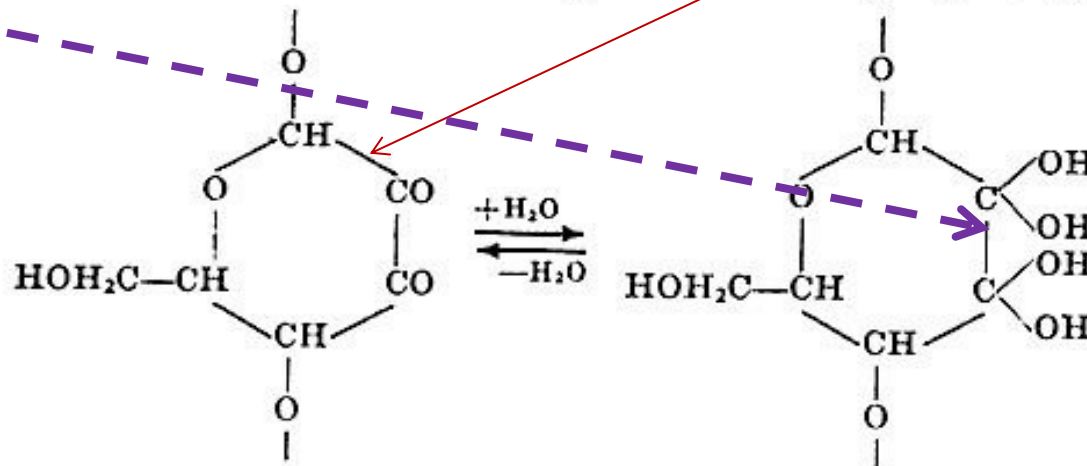
Základní schéma oxidace celulózy 2



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



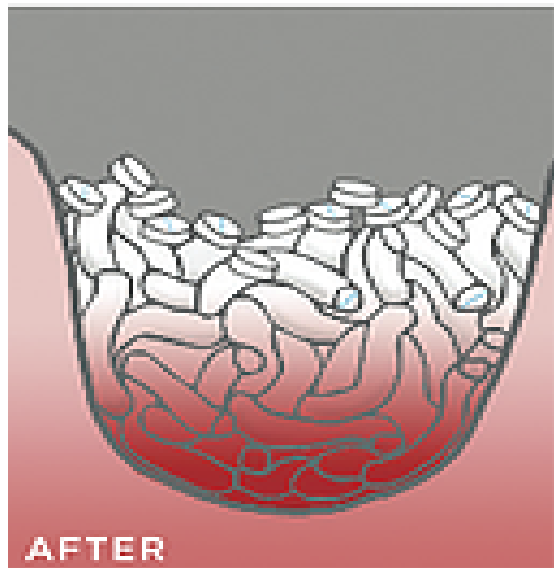
Také tento typ oxycelulózy se v alkalickém prostředí snadno hydrolyzuje.

Celulóza pro zastavování krve

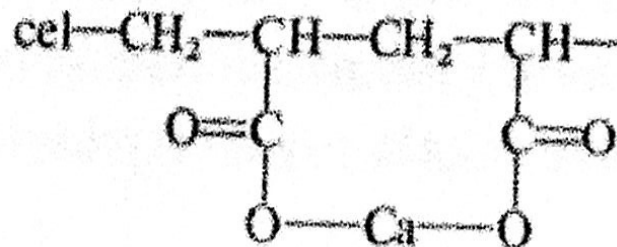


US Patent 8,828,050 B2

XStat® is a first-in-kind **hemostatic device** for the treatment of gunshot and shrapnel wounds. XStat works by injecting a group of **small, rapidly-expanding sponges into a wound cavity** using a syringe-like applicator. Each sponge contains an x-ray detectable marker. In the wound, the XSTAT sponges expand and swell to **fill the wound cavity within 20 seconds of contact with blood. This creates a temporary barrier to blood flow and provides hemostatic pressure.**



Obvazové tkaniny zastavující krvácení se připravují roubováním celulosy vápenatou solí kyseliny akrylové:



Podrobný popis výrobku **Kompres Medicomp nester.10x10cm/100ks 4218251**

Kompres z netkaného textilu Medicomp může být v mnoha oblastech na oddělení i v ambulanci vhodnou alternativou ke klasickému mulovému kompresu.

Kompresy z netkaného textilu Medicomp z 60 % viskózy a 34 % polyesterových vláken mají otevřenou, mulu podobnou strukturu. Proto mají velmi dobrou savou schopnost, jsou měkké a prodyšné. Netkaný textil je čistě mechanicky stabilizován a bez pojidel i optických bělicích látek. Pro hospodárné použití jsou k dispozici kompresy z netkaného textilu Medicomp s různým počtem vrstev a s rozdílnými rozměry, sterilizované pro přímé použití i nesterilizované. Speciálně k ošetření ran s drenáží, při tracheotomiích a extenzích i jako ochrana při aplikaci kanyl a sond jsou k dispozici kompresy z netkaného textilu Medicomp Drain ve tvaru Y. Ke všeobecnému ošetření ran; jako tampon a jako kompres při ambulantních a stacionárních zásazích.

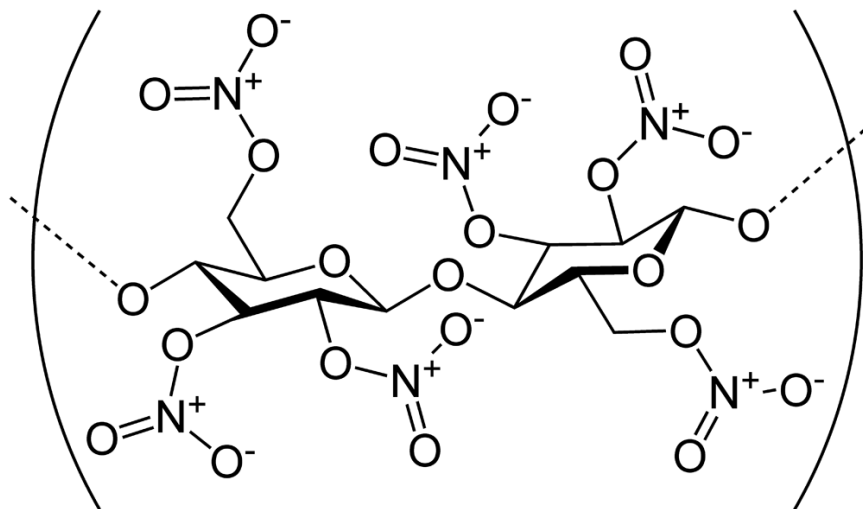
Nitrocelulóza 1

- **SYNTHESIA Pardubice**
 - Dodává se jako **zvlhčená** (voda, alkoholy)
pevná látka
- **Použití**
 - *Vojenské*
 - **Civilní – plasty, laky, fólie,**
- **Technologie výroby**
 - **Oxidace buničiny nebo bavlny (starý název „střelná bavlna“)**
 - **HNO₃**
- **Druhy nitrocelulózy**
 - **Dělení podle toho, kolik je obsah dusíku a jaká je viskozita roztoku v acetonu**
 - **Různé rozpustnosti v organických rozpouštědlech**

Nitrocelulóza 2

Kolodium je roztok **nitrocelulózy** v **etheru** a **ethanolu** mající sirupovitou konzistenci, používaný v **chirurgii** jako "tekutý obvaz" a pro udržení krytí na místě. Natře-li se na kůži, zasychá do podoby pružného **celulózového** filmu.

Dnes se k tomuto účelu používají hlavně AKRYLÁTY. např. AKUTOL Spray.



Nitrocelulóza o vysokém stupni nitrace

Pyroxylin = jiný ANGLICKÝ název pro Nitrocelulózu

Nitrocelulóza 3

- **Rozpouštědlové laky**
- **Nižší obsah dusíku > rozpustnost v EtOH a aromátech > POLITURY**
- **Střední obsah dusíku > NITROLAKY > v ethylacetátu & butylacetátu > rychle schnoucí > PRUŽNÉ**
 - **PŘI POTŘEBĚ MĚKČÍCH FILMŮ > FTALÁTOVÁ ZMĚKČOVADLA**

DŘÍVĚJŠÍ POUŽITÍ

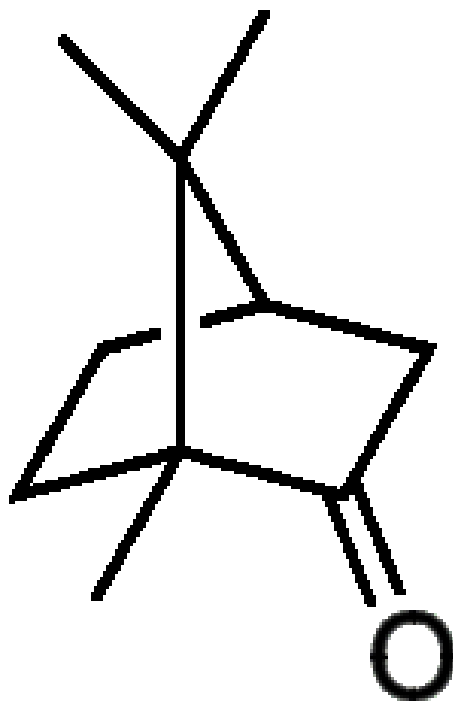
- **Automobilové laky na karosérie**
- **Laky na skluznice lyží (HISTORICKÝ POSTUP)**

Nitrocelulóza 4/1 - CELULOID

Alkoholem vlhčený nitrát celulosy (100 hmotn. dílů) se v hnětáku smísí s kafrem (27 až 33 hmotn. dílů) a přidají se další změkčovadla, pigmenty, barviva a stabilizátory. K dosažení homogenity se přidává ještě ethanol. Směs se hněte několik hodin při 40 až 50 °C, zbaví se nečistot ve filtračních lisech a nakonec se zbaví ethanolu válcováním na vyhřívaných dvou-válcích, kde se současně dokončuje želatinace a homogenizace hmoty. Vyválcované desky se za tepla slisují v bloky, ze kterých se řežou desky požadované tloušťky. Desky se zbavují zbytku ethanolu v komorových sušárnách při 30 až 50 °C. Konečnou operací je rovnání a leštění desek v lisu za tepla.

Výhodou celuloиду je velmi dobrá barvitelnost, možnost vzorování i snadná opracovatelnost. Nevýhodou je jeho velká hořlavost a pracnost výroby. Čerstvě připravený celuloid zapáchá po kafru (zápach časem mizí). Při zahřátí na 70 až 110 °C celuloid měkne a lze jej tvarovat. Nad 120 °C se v kratší nebo delší době rozkládá. Používá se k výrobě hřebenů, toaletních potřeb, obrouček brýlí, **míčků pro stolní tenis**, pro vykládání hudebních nástrojů aj. Jeho význam a rozsah výroby se stále snižují.

Nitrocelulóza 4/2 - CELULOID



Kafr

Obecné	
<u>Systematický název</u>	1,7,7-trimethylbicyklo[2.2.1]heptan-2-on
<u>Anglický název</u>	Camphor
<u>Sumární vzorec</u>	$C_{10}H_{16}O$
Vzhled	bílé krystaly, aromatický zápach
Identifikace	
<u>Registrační číslo CAS</u>	<u>76-22-2</u>
Vlastnosti	
<u>Molární hmotnost</u>	152,23 g/mol
<u>Teplota tání</u>	175-177 °C
<u>Teplota varu</u>	204 °C
<u>Hustota</u>	0,990 g/cm ³
<u>Rozpustnost ve vodě</u>	1,2 mg/l

Nitrocelulóza 5 - ULTRAFILTRACE

Ultrafiltry, nazývané též membránové filtry, jsou mikropórovité fólie, připravené litím z roztoků nitrocelulózy. Jejich intenzivní filtrační účinek je dán mimořádnou jemností pórů, jejichž velikost se v praxi pohybuje od 0,1 do 5 μm . Použití membránových filtrů je zaznamenáno již na počátku století [31], z nitrocelulózy se začaly vyrábět asi ve třicátých letech [32]. Jejich výroba byla od té doby zavedena v mnoha státech a dodnes se stále rozšiřuje i tak již velmi široký počet aplikací. V ČSSR byla zahájena výroba ultrafiltrů v roce 1960 a za tři roky se zvýšila o více než 300 % [33].

Typy ultrafiltrů podle střední velikosti pórů

Typ	Označení ultrafiltru*)	Velikost pórů [μm]	
		rozptyl	střední
1	VUFS	0,1—0,3	0,25
2	HUFS	0,3—0,5	0,40
3	AUFS	0,6—0,9	0,85
4	RUFS	1,0—1,2	1,10
5	PUFS	2,0—5,0	

*) Označení výrobků n. p. Východočeské chemické závody Synthesia.

Nitrocelulóza 6 - ULTRAFILTRACE

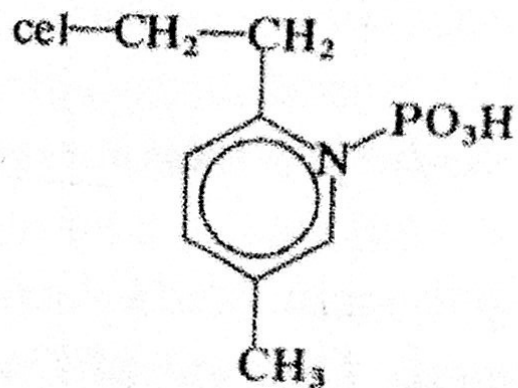
Při výrobě litých fólií z roztoků vysokomolekulárních látek je nutno volit takové složení směsi rozpouštědel, aby filmotvorná látka zůstala v roztoku až do úplného vysušení. Obsahuje-li licí roztok větší množství pomalu těkajících ředidel, vylučuje se vysokomolekulární látka ve větších aglomerátech a vzniká zakalená fólie. Zvětšují-li se aglomeráty ještě dále, nespojí se již v kompaktní hmotu a vznikne pórovitá fólie.

Z nitrocelulózy lze vyrobit takové fólie např. litím z roztoků ve směsi aceton—etanol (v poměru zhruba 1 : 1). Velikost pórů je pak ovlivněna množstvím použitého etanolu — se stoupajícím množstvím roste velikost pórů, zároveň však klesá mechanická pevnost fólie. Tímto způsobem se postupuje i v praxi při výrobě jednotlivých druhů ultrafiltrů.

Už v roce 1969 to ale nebylo v katalogu SYNTHESIA. Patrně se to ale ve světě někde vyrábí.

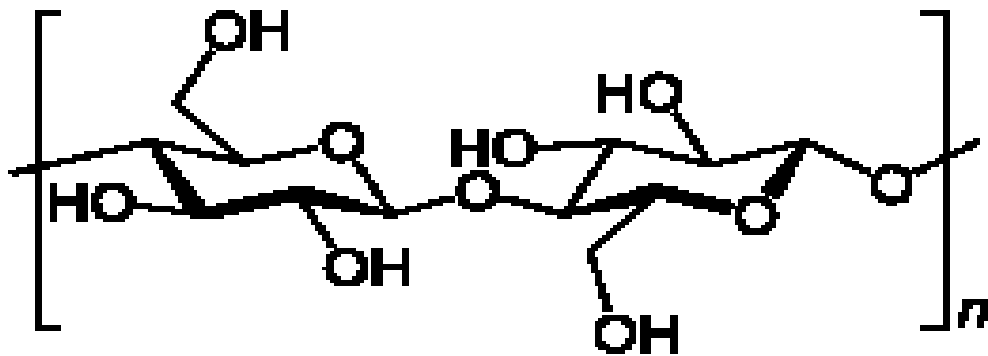
Snížená hořlavost viskózních vláken vnesením FOSFORU do makromolekuly celulózy

prostřednictvím organických sloučenin obsahujících fosfor, jako je 2-methylpyridin a 5-vinylpyridin fosforylovaný na dusíku:

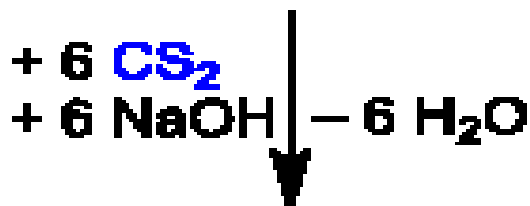


CELOFÁN

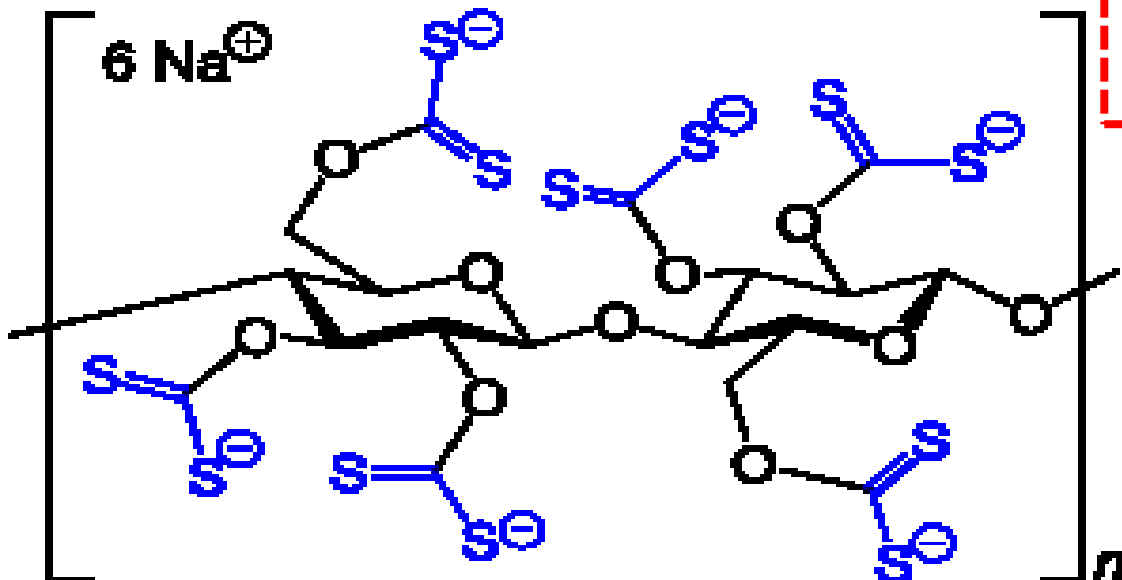
- **Postup jako u viskóзовého vlákna, ale lití z PLOCHÉ HUBICE do srážedla**
- **Křehká fólie > měkčení glycerolem (cca. 10 – 15 % hmot.)**
- **Často lakován nitrocelulóзовými laky > potravinářské obaly a obaly na cigarety (nyní BOPP – biaxiálně orientovaná polypropylénová fólie)**
- **Po zvlhčení tvarovatelný > uzavírání sklenic se zavařeninami atd.**
- **Po zvlhčení POLOPROPUSTNÁ MEMBRÁNA > HEMOdialýza (dříve)**

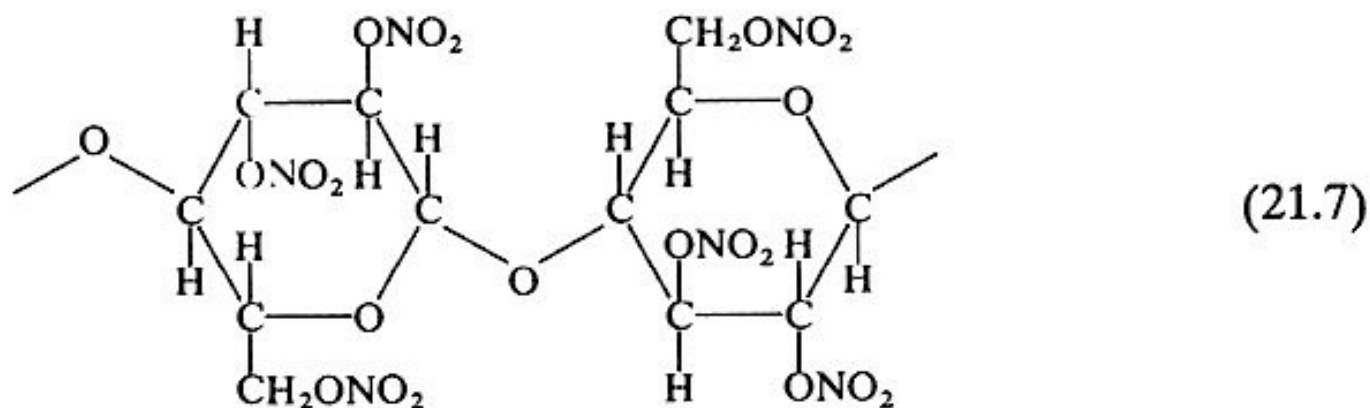


**Pro celofán musí
být obsah α celulózy
vysoký, cca. 89 – 90
% hmot.**



**XANTOGENACE
CELULÓZY**
Ještě jednou toto
schéma



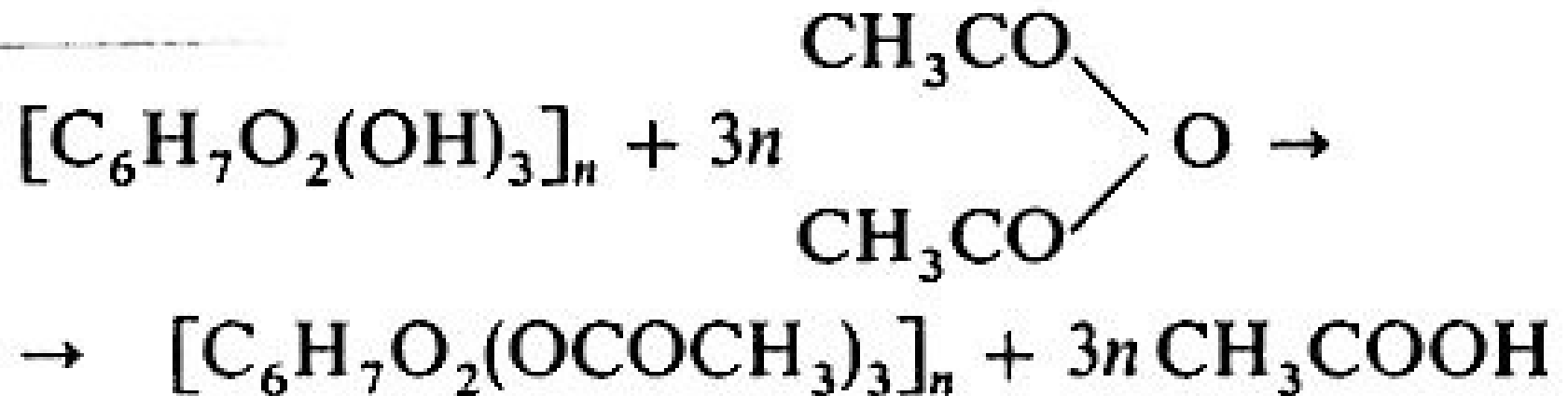


Běžně používané nitrocelulosy mají obsah dusíku nižší (10,5 až 12,5 %, pro výbušniny až 13,5 %).

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, plasty



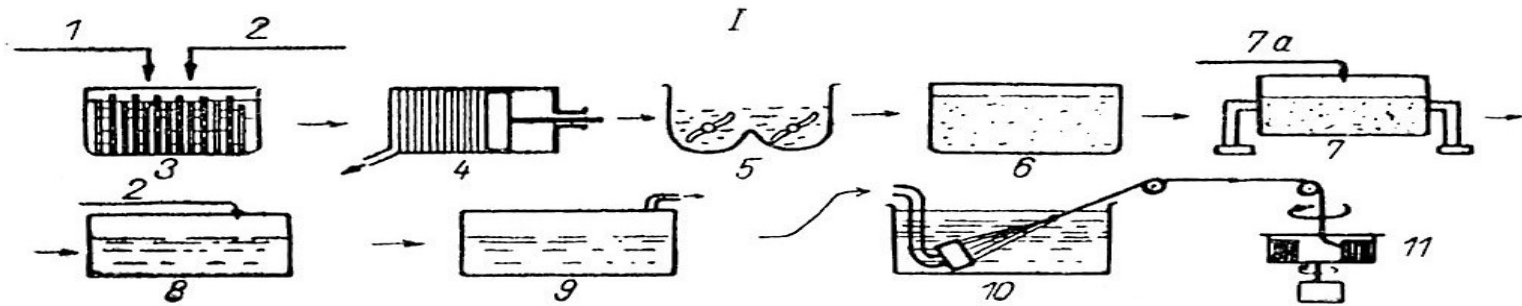
Kdysi vyráběla SYNTHEsia

Pardubice

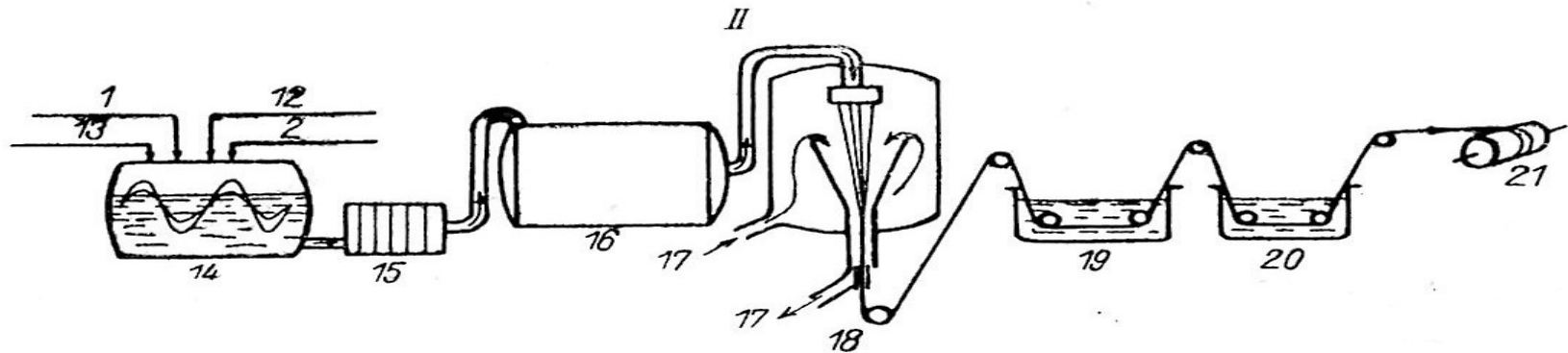
Nyní např. www.mazzucchelli.it >

pro designové výrobky, např. brýle

Vlákna na bázi celulózy výrobní schémata I



I - výroba viskózového hedvábí

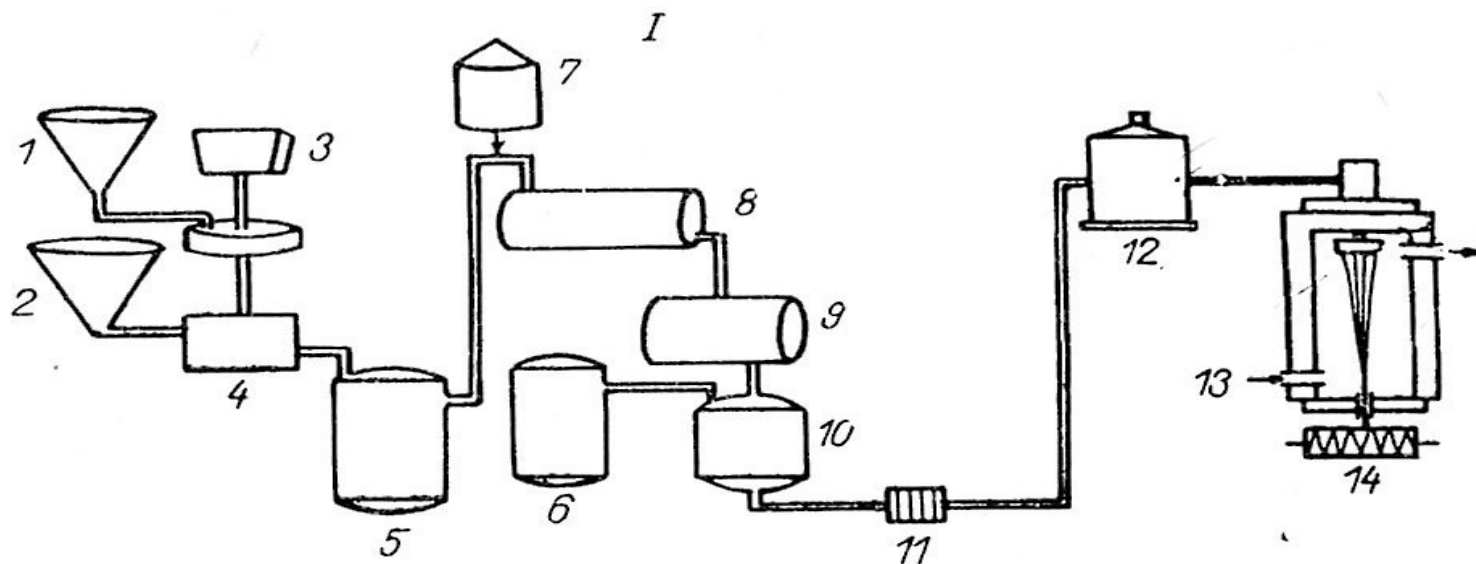


II - výroba mědnatého hedvábí

Obr. 16a. Schémata výroby viskózového 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 - ěpavek; 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

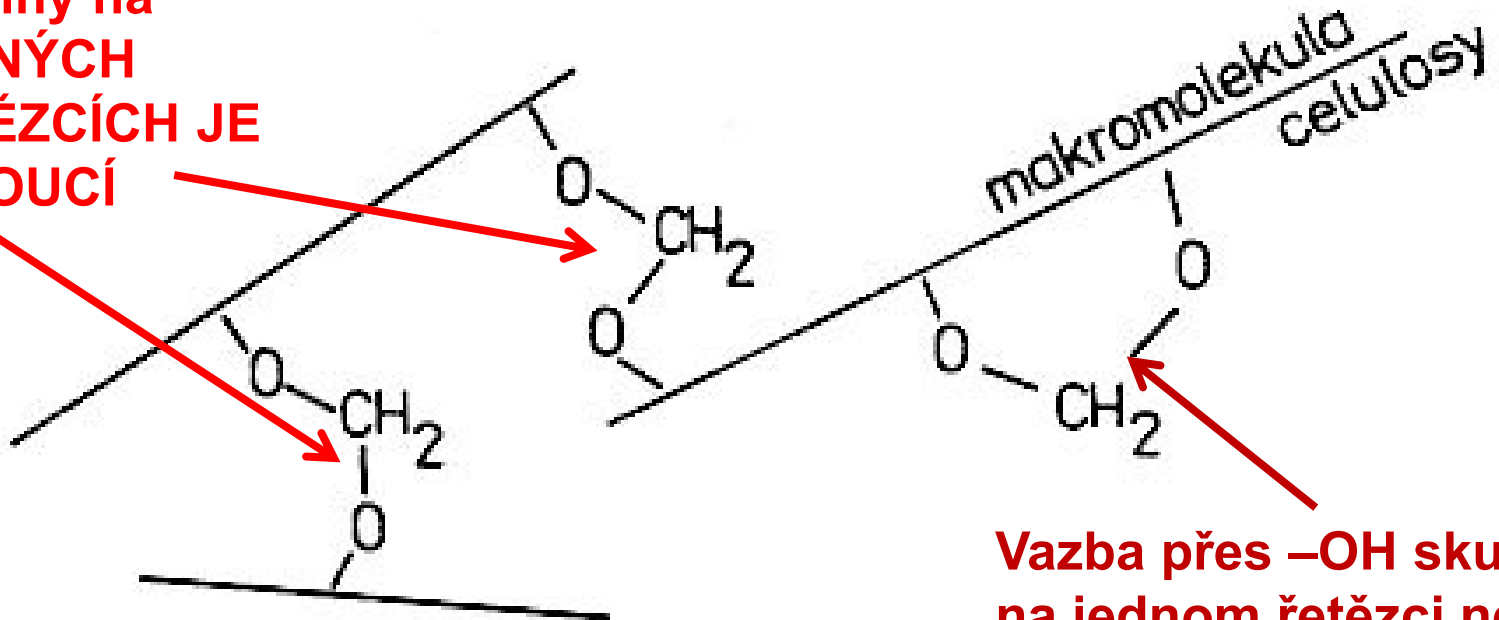


I - Výroba acetátového hedvábí

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

Umělý pergamen – H_2SO_4 > balení tuků

Vulkánfibr – $ZnCl_2$ > kufry, složky

Mikrokrystalická celulóza

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

Deriváty celulózy ve farmacii



Složení:

Glukosamin sulfát.2KCl (z korýšů), plnidlo (mikrokrytalická celulóza, sodná sůl karboxymethylcelulózy, hydroxypropylmethylcelulóza), výtažek z plodů jírovce maďalu, protispékavá látka (stearan hořečnatý), kyselina askorbová, potahovací látka (hydroxypropylmethylcelulóza, mastek), barvivo (oxid titaničitý).

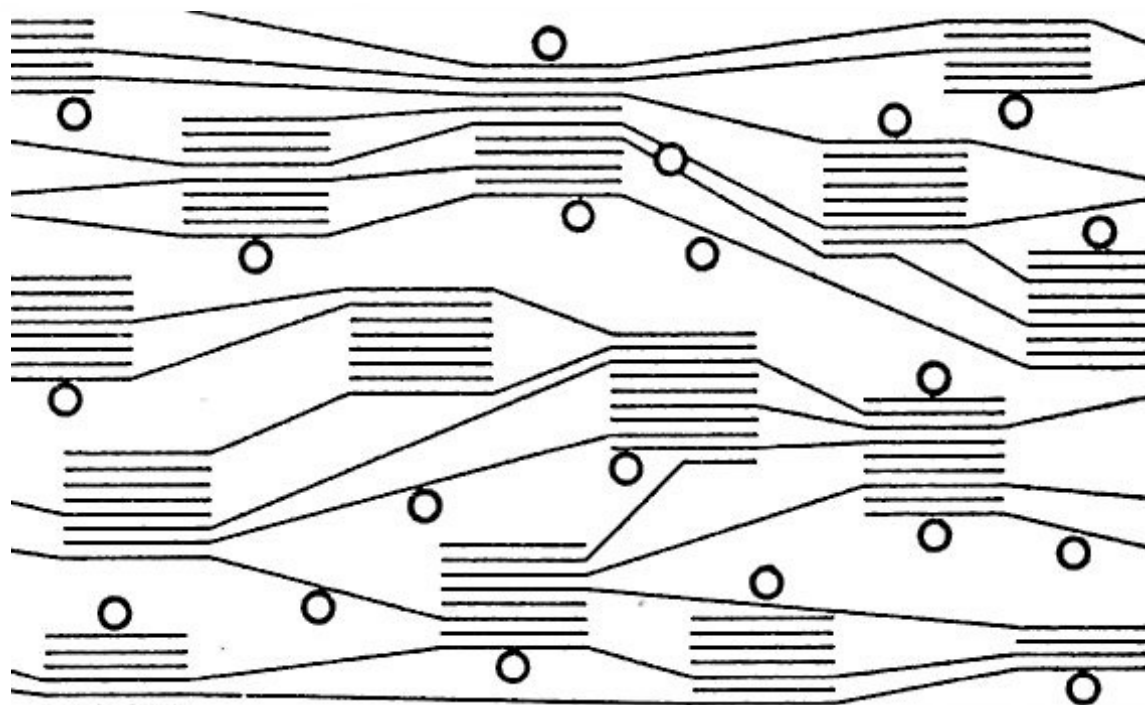
Celulóza jako MĚNIČ IONTŮ

Měniče iontů na bázi celulosy. Iontově výměnné celulosy se získají reakcí volných hydroxylových skupin celulosy s funkčními skupinami, majícími buď zásadité, nebo kyselé vlastnosti. Celulosový skelet se skládá téměř výhradně z jednotek anhydroglukosy spojených etherovou vazbou mezi uhlíkovými atomy v poloze 1,4. Výměnné skupiny jsou vázány na vláknitý povrch celulosového skeletu etherovými nebo esterovými vazbami na alkoholické skupiny anhydroglukosových kruhů. Různé typy iontově výměnných skupin jsou uvedeny v tab. 6.1. Běžnější měniče aniontů se obvykle připravují působením epichlorhydrinu a aminu na celulosu. Aby se získaly měniče kationtů, zavádějí se sulfonové, karboxylové nebo fosfonové kyselé skupiny.

Měničové materiály mají tvar tyčinek nebo vláken obvykle o průměru 18 μm . Délka kolísá od 20 do 300 μm , průměrná délka je 80 μm . Shluky uhlovodíkových řetězců s oblastmi větší nebo menší orientace, popisované jako krystalické i amorfní látky, jsou náhodně orientovány podél os vláken. Uvnitř mezi těmito oblastmi, které jsou stabilizovány a zesíťeny vodíkovými můstky, leží „otvory“ s velkým rozmezím průměru a dostupnými iontově výměnnými skupinami (obr. 6.1). Výměnné kapacity nejsou příliš velké,

Celulóza jako MĚNIČ IONTŮ

pohybují se od $0,2 \text{ mval g}^{-1}$ pro typy SE a ECTEOLA do $0,9 \text{ mval g}^{-1}$ pro silně bazické typy. Etherové deriváty celulosy (typy CM, SM, SE, TEAE, DEAE a AE) jsou dostatečně stálé a mohou se používat za nejrůznějších podmínek. Esterové deriváty však podléhají hydrolyze při hodnotách pH menších než 2 a větších než 10, zejména při vyšší teplotě, než je teplota laboratorní.



Obr. 6.1 Schematické znázornění mikrostruktury vláknitých celulosových měničů iontů

Čarami jsou znázorněny shluky uhlovodíkových řetězců, kroužky označují iontově výměnné skupiny

Celulóza jako CHROMATOGRAFICKÝ MATERIÁL

Papír jako chromatografické prostředí

Papír je soubor vláken, uspořádaných dosti náhodně, neboť při výrobě se jen částečně orientují. Shluk vláken vytváří pórovité prostředí, které zadržuje nepohyblivou fázi, a prostory mezi vlákny vytvářejí kanálky, jimiž může protékat pohyblivá fáze. Kapilární povaha těchto kanálků jednak brání toku rozpouštědla, jednak je zdrojem kapilární hnací síly. Čelo rozpouštědla při svém postupu táhne za sebou sloupec kapaliny ve svazku kapilár, vytvářejícím pórovitou strukturu papíru. Kapiláry mají nepravidelnou velikost i průřez, jsou zakroucené, avšak většinou tvoří navzájem propojené kanálky. Slepé póry, které se v soustavě rovněž vyskytují, zachycují pohyblivou fázi a znehybňují ji (analogie s aktivními adsorpčními centry, která přispívají k chvostování v kolonové chromatografii). Nejucelenější popis papíru jako

Celulóza jako CHROMATOGRAFICKÝ MATERIÁL

Papíry z čisté celulosy. Obvyklý filtrační papír je poněkud náhodné seskupení celulosových vláken. Celulosu si můžeme představit jako síť polymerních glycidových řetězců s relativní molekulovou hmotností až 500 000, hydrofilní povahy a zesítenou soustavou pevných vodíkových vazeb. Každé vlákno je snopcem orientovaných menších jednotek, zvaných fibrily. V těchto fibrilách jsou oblasti s velkým stupněm uspořádání, zvané krystalicity, a oblasti s malým stupněm uspořádání, označované jako amorfní. Nepohyblivá kapalná fáze není v těchto fibrilách rozdělena rovnoměrně a zdá se, že se soustřeďuje v amorfních oblastech. Vodu nebo jiná hydrofilní rozpouštědla v těchto amorfních oblastech lze považovat za jiný druh vody, vyznačující se vysokým stupněm organizovanosti a mající odlišné vlastnosti od ostatní vody. Můžeme ji považovat za „kaši“ nabotnalého vláknitého materiálu, organizovanou a hutnou blízko celulósových řetězců, avšak blízkost se postupně s rostoucí vzdáleností od řetězců vlastnostem ostatní vody.

Tato kaše se podobá nasycenému roztoku polysacharidu, jemuž brání ve fyzikálním rozpouštění polymerní síť, na kterou jsou připojeny skupiny polysacharidu. Jak povrch, tak amorfní oblasti, které zachycují nasátou vodu, způsobují retenci.

Celulóza jako CHROMATOGRAFICKÝ MATERIÁL

Upravené celulosové papíry. Hydrofobní sloučeniny lze dělit na křemelinovém filtračním papíru nebo jiném podobném papíru plněném adsorbentem. Čistý celulosový papír se impregnuje dokonale vyčištěným silikagelem, kysličníkem hlinitým nebo rozsivkovou hlinkou. V těchto plněných papírech převládají adsorpční vlastnosti kyseliny křemičité, kysličníku hlinitého nebo rozsivkové hlinky nad vlastnostmi obvykle připisovanými celulóze jako nosiči.

KŘEMELINA

Nanocelulóza

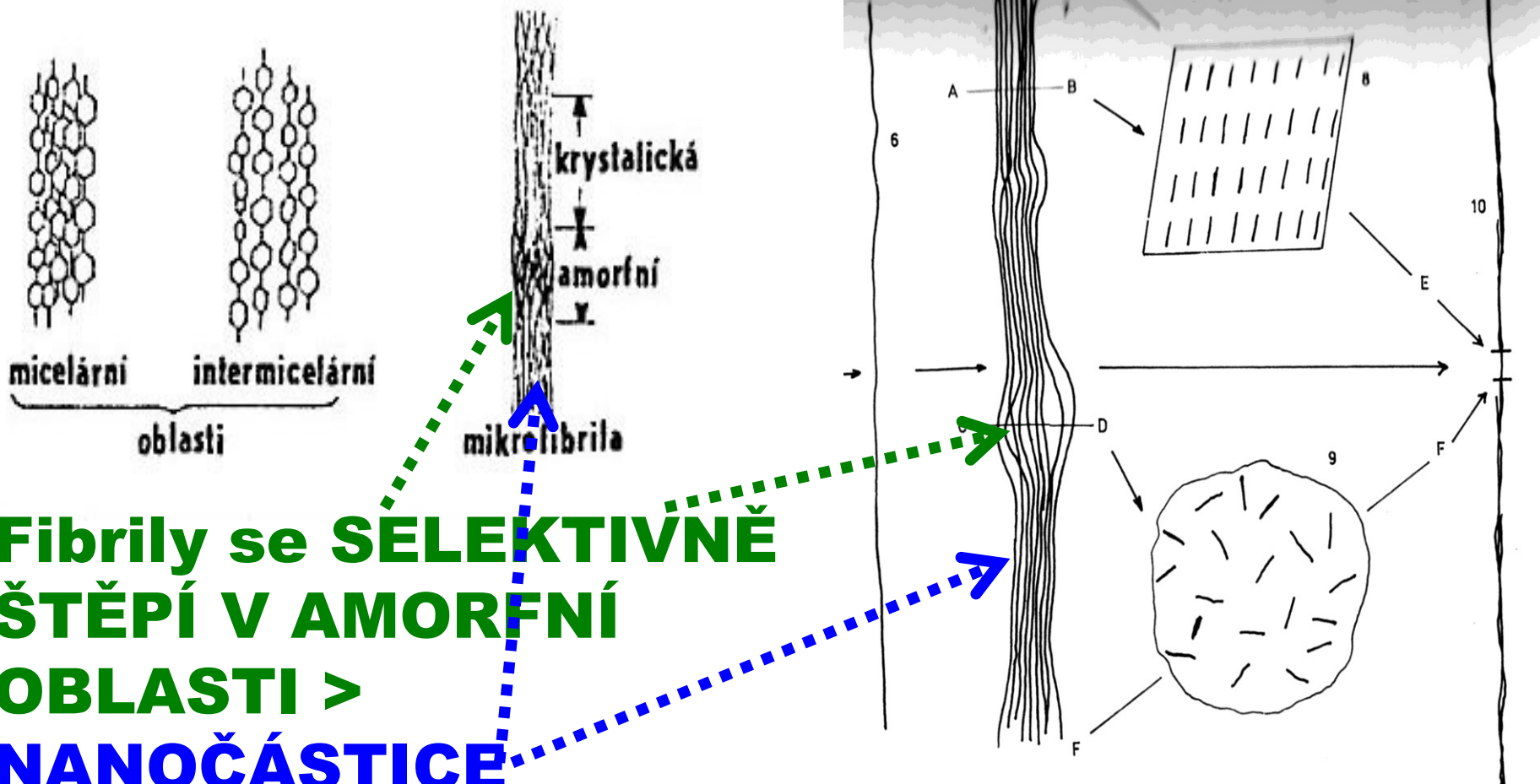
Nanocellulose, or microfibrillated cellulose (MFC)

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 – schéma přípravy



**Fibrily se SELEKTIVNĚ
ŠTĚPÍ V AMORFNÍ
OBLASTI >
NANOČÁSTICE
KRYSTALICKÝCH
ČÁSTÍ**

Nanocelulóze je věnována pozornost již MINIMÁLNĚ 10 let, hlavně ve Švédsku, Finsku a Norsku

Cellulose Nanocrystals and Nanocomposites

0 ratings

[0 Member Reactions](#)

[Be the first to react!](#)

 [SHARE](#)    ...

[Duane Priddy Sr.](#) - Jul 25, 2011

Technical Paper - Aqueous suspensions of cellulose nanocrystals can be obtained by hydrolysis of lignocellulosic fibers. Cellulose nanocrystals correspond to defect-free rod-like nanoparticles that present remarkable properties such as light wt., low cost, availability of raw material, renewability, nanoscale dimension, and unique morphology. Because of these properties, cellulose nanocrystals have been largely applied as reinforcing fillers in nanocomposites materials. This article discusses the preparation, morphology features, and physical properties of cellulose nanocrystals, as well as their incorporation in tough and renewable nanocomposite materials.

More information on: <http://www.tappi.org/...>

Source : Ramires, Elaine C.; Dufresne, Alain. The International School of Paper, Print Media and Biomaterials, Grenoble Institute of Technology, Fr. Tappi Journal (2011), 10(4), 9-16. Publisher: TAPPI Press

Source : Yang, Han-Seung; Gardner, Douglas J. AEW-Advanced Structures and Composites Center, Forest Bioproducts Research Institute (FBRI), University of Maine, Orono, ME, USA. Wood and Fiber Science (2011), 43(2), 143-152. Publisher: Society of Wood Science and Technology

Mechanical Properties of Cellulose Nanofibril-filled PP Composites

0 ratings

[0 Member Reactions](#)

Be the first to react!

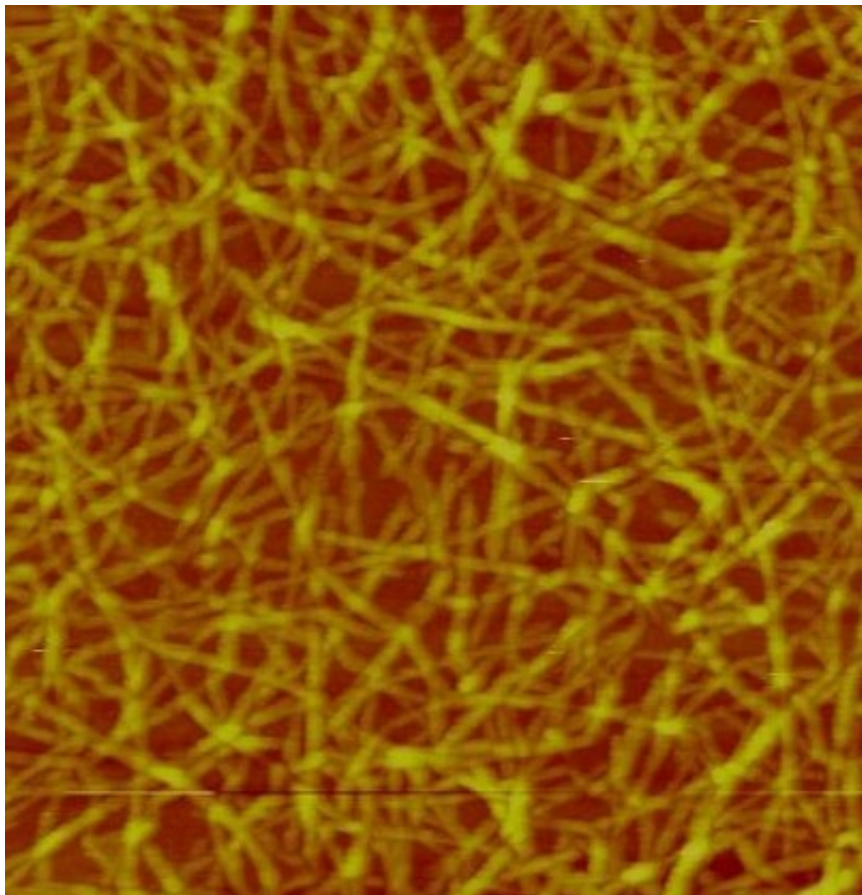
 [SHARE](#)    ...

[Duane Priddy Sr.](#) - Jul 22, 2011

Technical Paper - Cellulose nanofiber (CNF), microfibrillated cellulose (MFC), and microcrystalline cellulose (MCC) filled-polypropylene (PP) composite samples were manufactured using a melt mixing technique. Mechanical testing was conducted to investigate tensile and flexural properties of the composites at different filler loading levels. Test results showed that in the case of cellulose nanofibril fillers, the composites sustained considerable tensile strength up to 10% (w/w) filler loading whereas the tensile strength of the MCC-filled composites decreased continuously. Moreover, tensile modulus increased as filler loading increased for all cellulose fillers. CNF and MCC-filled composites demonstrate plastic deformation and longer elongation at break than MFC-filled composites while MFC-filled composites exhibited a quasi-brittle behavior under tensile deformation. Flexural strength of cellulose nanofibril-filled composites decreased slightly as a function of filler loading up to 6% (w/w) and increased beyond 6% (w/w). The 10% (w/w) cellulose nanofibril-filled composite samples exhibited sustained flexural strength as compared with neat PP. The trend of increased flexural modulus of elasticity behavior was identical to the tensile modulus of elasticity behavior.

More information on: [http://swst.metapress.com/...](http://swst.metapress.com/)

Nanocelulóza



**MOŽNÁ TO
ZKUSÍME
UDĚLAT V
LABORKÁCH!**

AFM height image of carboxymethylated nanocellulose adsorbed on a silica surface. The scanned surface area is $1 \mu\text{m}^2$ > **VLÁKNA MAJÍ PRŮMĚR cca. 80 – 100 nm**

Možná je to sesít'ovaná modifikovaná NANOCELULÓZA???

PLAST PEVNĚJŠÍ NEŽ OCEL

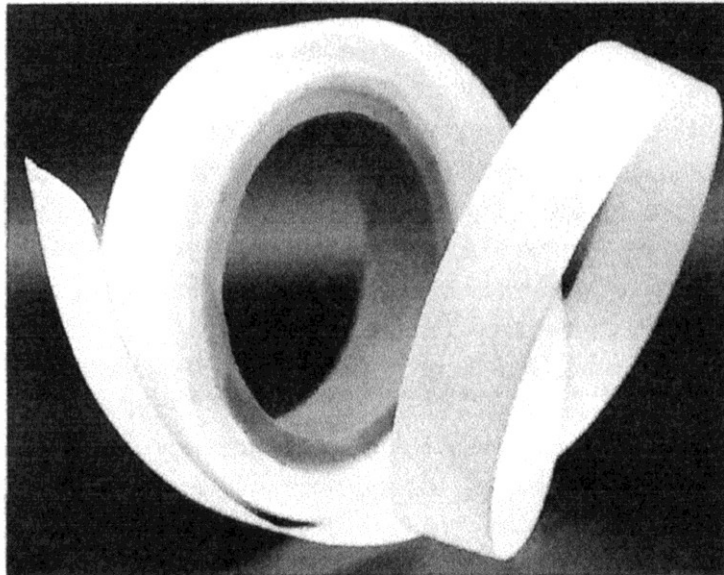
Kdyby měl MacGyver tuto ochrannou plasticou pásku (viz foto), jistě by to ušetřilo spoustu žvýkaček a kancelářských sponek. Tento hrdina stejnojmenné televizní série z konce 80. a počátku 90. let měl nejen mimořádnou technickou zručnost, ale byl nadprůměrně vynalézavý. Dokázal modifikovat banální věci a používat je v nezvyklých situacích.

Bohužel tehdy ještě nebyla v laboratořích firmy Braeön vyvinuta páska z plastové hmoty,

jež se může používat například jako náhražka článku řetězu, jako tažné lano nebo jako sádra. Tento nový produkt firmy Braeön je nejen lehký jako pírkó, ale také pevný jako ocel a tvárný jako hlína. „*Toto je nejlehčí, nejodolnější a nejpružnější materiál, jaký kdo kdy vůbec vymyslel,*“ tvrdí výrobci polymeru. Jedna vrstva pásky je prý schopna udržet v tahu téměř 1 000 kilogramů. Jeden svitek dlouhý 30 metrů váží pouhých 450 gramů. Chceme-li pásku modelovat,

musíme její okraje ohřát alespoň na 40 stupňů Celsia, vytvarovat ji podle potřeby a nechat zchladnout.

Mimořádná odolnost a schopnost udržet formu jsou podle vynálezců výsledkem speciální molekulové struktury. Autoři hledali nový způsob financování dalšího vývoje a potřebovali 15 000 eur. Během šestidenní kampaně prý získali téměř o 40 tisíc víc. Z toho lze usuzovat, že jim mnoho lidí věří. ■



Páska z plastické hmoty je pevnější než ocel.



Plast může být spolehlivým článkem ocelového řetězu.

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 Acetobutyrát celulózy	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 %.

Japonci zkoušejí nahradit ocel nanovlákný

Japonci ve snaze odlehčit auta zkoušejí u některých dílů nahradit ocel celulózou. Ta dává pevnost rostlinám.

Japonští výzkumníci tvrdí, že materiál vyrobený z celulózy váží jen pětinu toho co ocel a přitom dokáže být pětikrát pevnější. Teď jde hlavně o výrobní cenu, o zavedení do zajetých výrobních linek a o kompatibilitu s tradičními materiály.

Výzkumníci z Kjótské univerzity a významní dodavatelé dílů

jako Denso Corp, největší dodavatel Toyoty, a Daikyo Nishikawa Corp už pracují s plasty obsahujícími nanovlákná celulózy. Ta vznikají rozbitím vláken celulózy na setiny mikronu (tisícina milimetru).

Nanovlákná celulózy jsou používána v řadě běžných výrobků od inkoustu po průhledné displeje. Jejich potenciální využití v automobilech umožnila kjótská technologie, pomocí níž jsou chemicky ošetřená dřevní vlákna

zpracovávána do plastů a současně jsou rozbíjena do nanovláken, což oproti jiným technologiím sráží náklady výroby zhruba na pětinu.

„Toto je technologie s nejnižšími náklady a s nejvyšším výkonem, a proto se zaměřujeme na její využití u součástí pro automobilový a letecký průmysl,“ uvedl pro agenturu Reuters profesor z Kjótské univerzity Hiroaki Yano.

Univerzita ve spolupráci s do-

davateli automobilových dílů vyvíjí prototyp vozu s využitím dílů na bázi celulózových nanovláken, který bude dokončen v roce 2020.

„Už nyní používáme plasty jako náhradu za ocel a doufáme, že celulózová nanovlákná rozšíří možnosti směřující k tomuto cíli,“ sdělil Yukihiro Ishino, mluvčí společnosti Daikyo Nishikawa, mezi jejíž zákazníky patří Toyota a Mazda.

Průmysloví experti předpoklá-

z celulózy

dají, že ceny uhlíkových vláken klesnou do roku 2025 v přepočtu zhruba na 250 korun za kilogram.

Analytici ovšem tvrdí, že vysokopevnostní ocel a hliník budou ještě mnoho let oblíbenější alternativou vzhledem k tomu, že výrobci součástí by museli kompletně předělat výrobní linky. Bylo by také nutné najít způsob, jak propojovat nové materiály s dalšími automobilovými díly.

(gin)

Tak horké to asi nebude, ale vy se toho třeba dožijete

KDE JSEM DĚLAL SEM SNÍMKY

**"This work was supported by the project R&D
Centre for Low-Cost Plasma and Nanotechnology
Surface Modifications Z.1.05/2.1.00/03.0086
funding by the
European Regional Development Fund and by the
project LO1411 (NPU I) funded by Ministry of
Education Youth and Sports of Czech Republic."**

David Pavliňák, Ph.D.
**„CEPLANT - R&D Centre for Low-Cost
Plasma and Nanotechnology
Surface Modifications“**