

PŘÍRODNÍ POLYMERY

Polysacharidy II

CELULÓZA 1

**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
6	Polysacharidy I – škrob
7	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

Akademik Anton Blažej
Doc. Ing. Martin Košík, CSc.

Fytomasa ako chemická surovina

Prebal a väzbu navrhol Jozef Szabó
Zodpovedná redaktorka RNDr. Ing. Naďa Lišková
Technická a grafická úprava Tamara Harcegová a Jarmila Macherová
Obrázky nakreslila Věra Michlíková
Korektorka Edita Jaslovská

Vydanie prvé. Vydala VEDA, vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied, v Bratislave roku 1985 ako svoju 2550. publikáciu. Strán 404. Náklad 600 výtlačkov. AH 31,60 (text 27,46, ilustrácie 4,14). VH 32,28. Vytlačili ZT, n. p., závod Svornosť, Bratislava, ul. Februárového víťazstva 20. SÚKK 1823/I-84

71-017-85
509/58 03
Kčs 57,— I

•**Shrnuje celou řadu
nápadů z doby před
rokem 1985.**

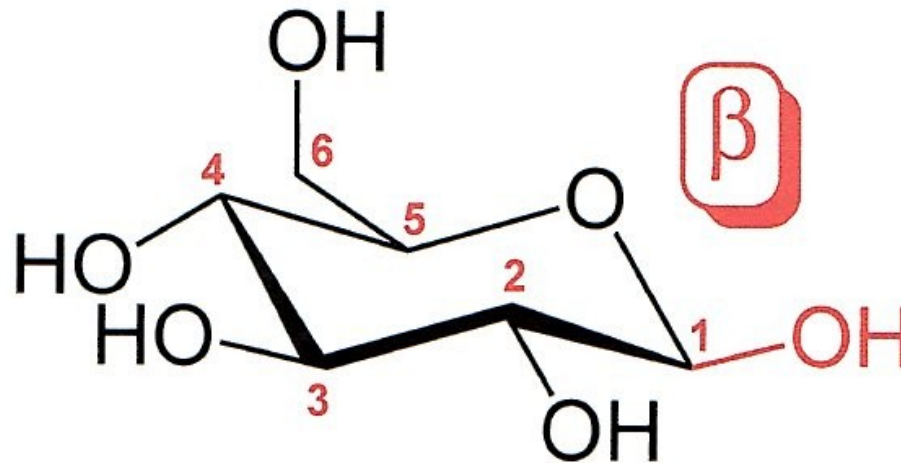
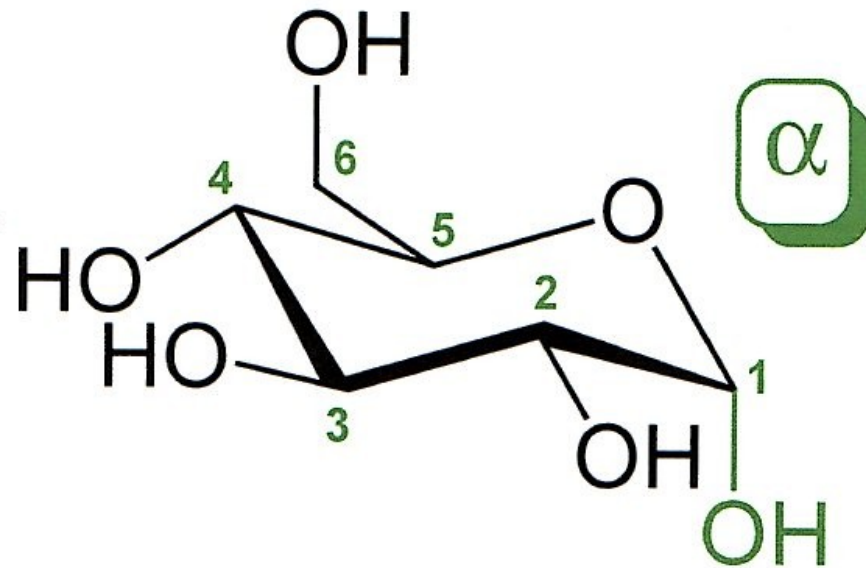
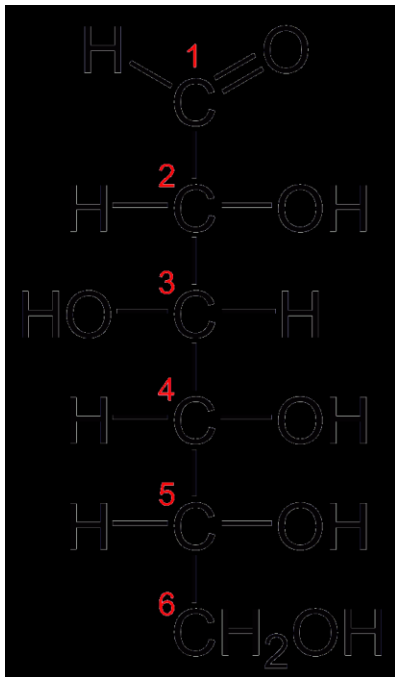
•**Většina z nich ale
ZATÍM nedoznaly
realizace.**

TO ČEKÁ NA VÁS!

- 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





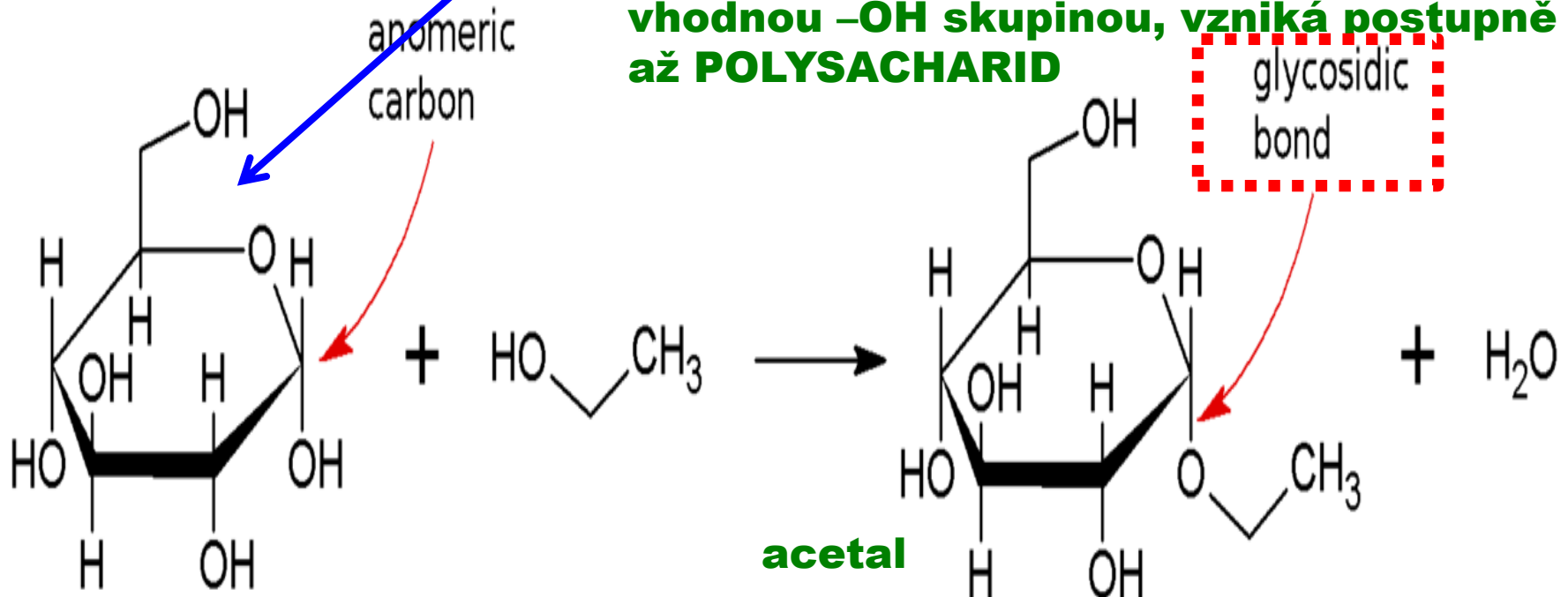
Vznik glykosidové vazby

VZNIK HEMIACETALU

Sacharidy obsahují karbonylovou skupinu (aldehydovou nebo ketonovou), která je schopná reagovat s -OH za tvorby **hemiacetalu**. 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

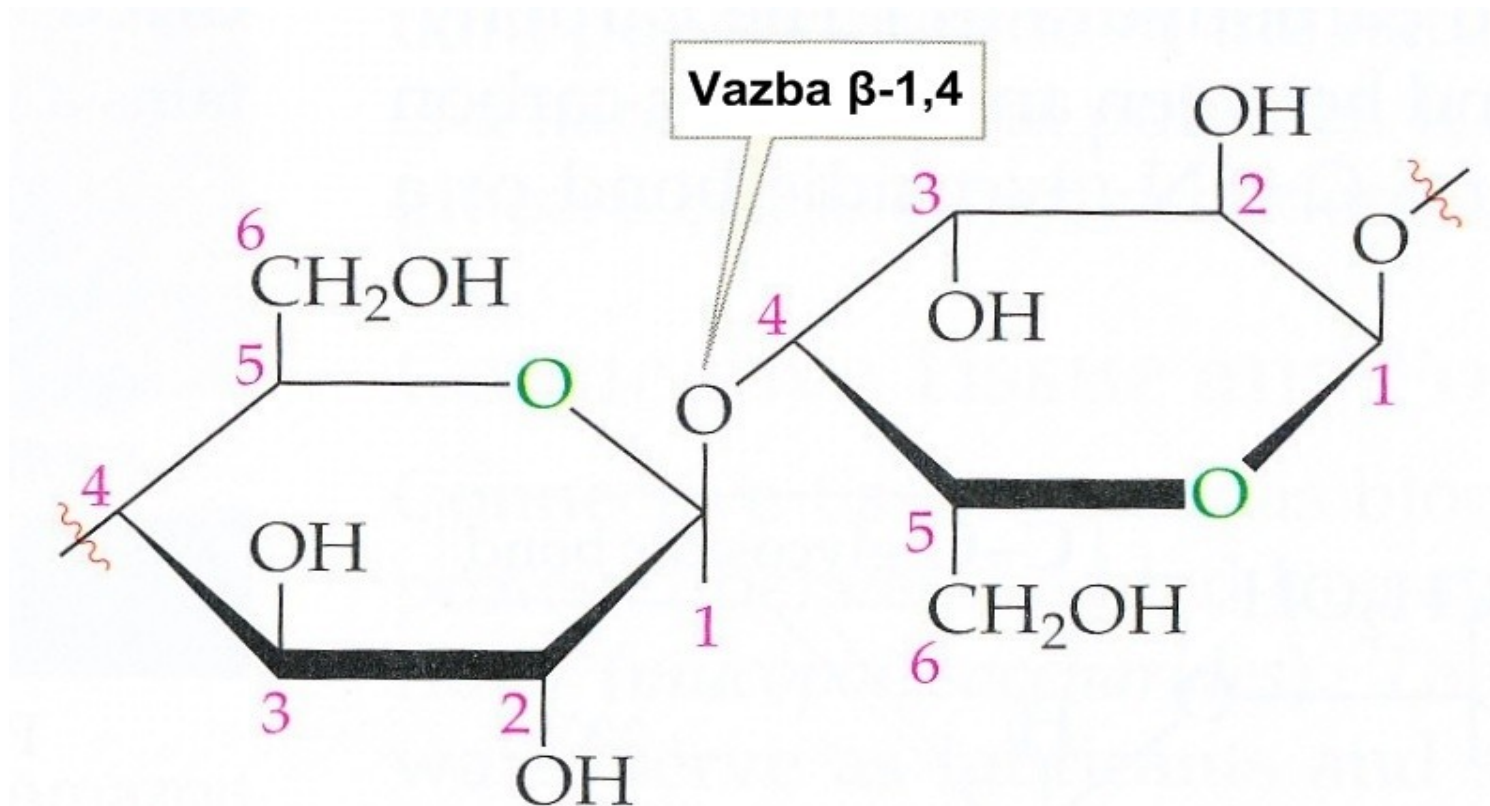
Hemiacetal je schopný dále reagovat s další nukleofilní skupinou za tvorby **acetalu** a vyloučení vody.

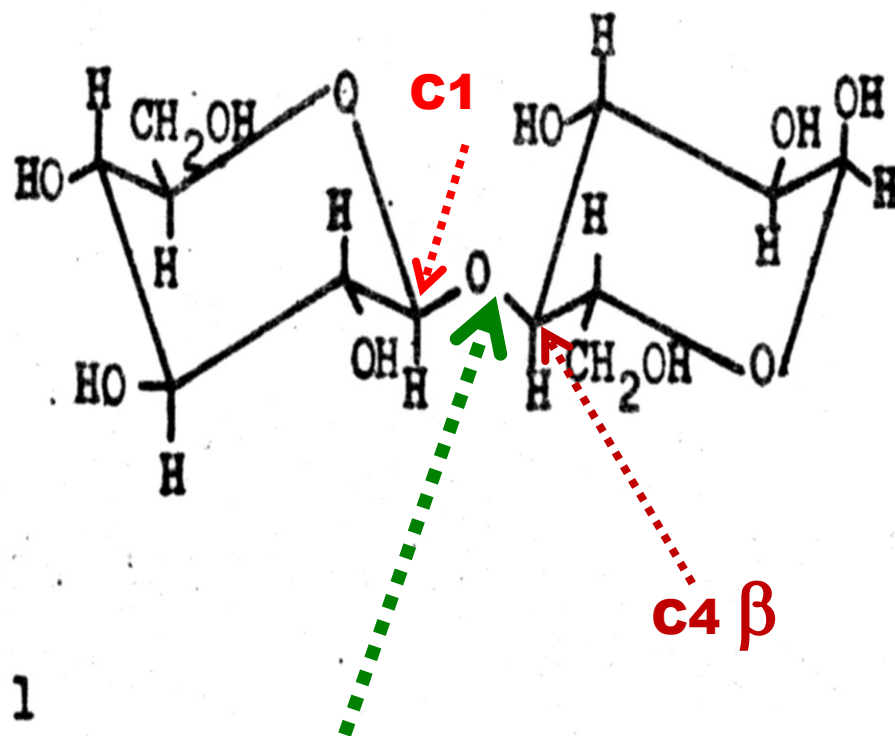
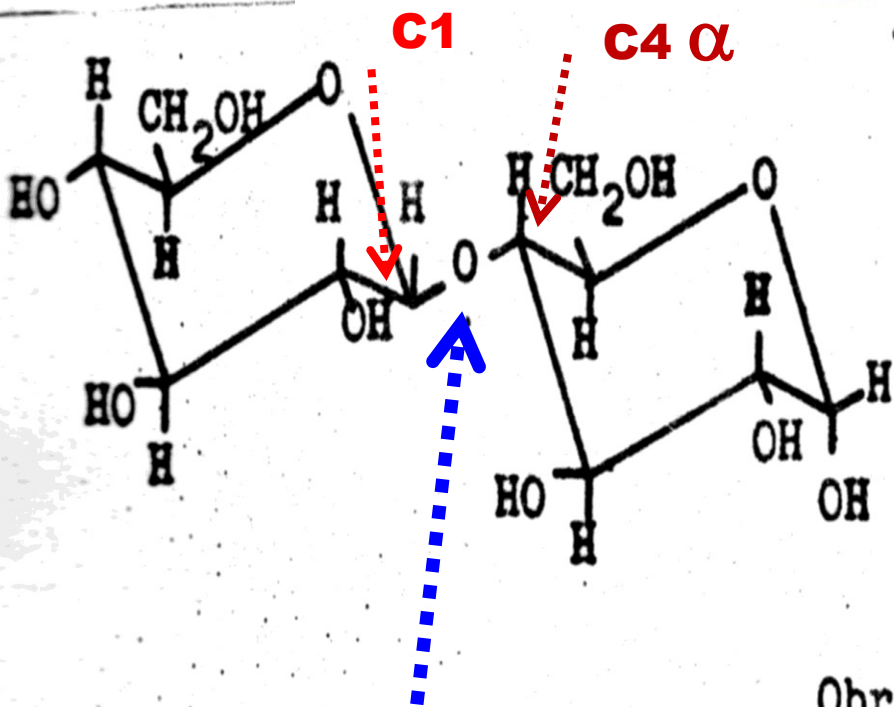
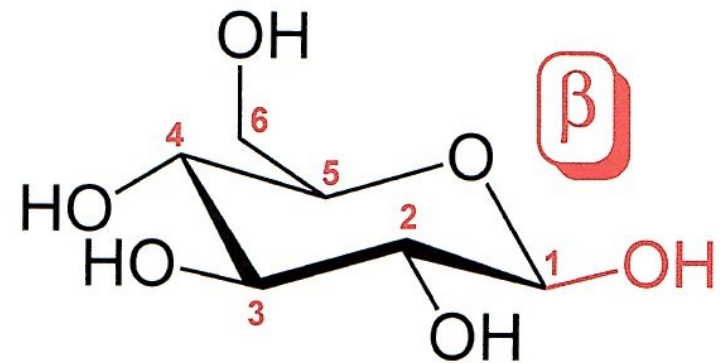
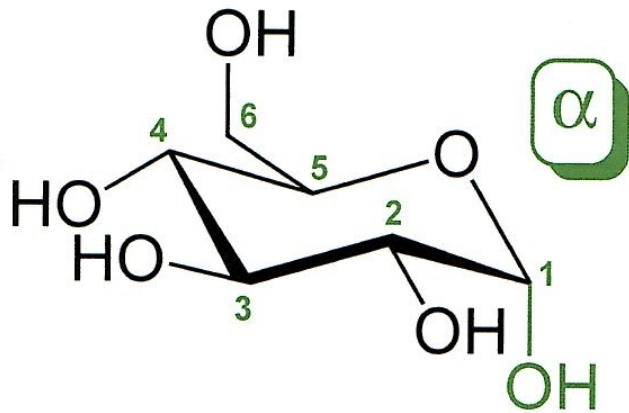
Když je dalším reagentem sacharid s vhodnou -OH skupinou, vzniká postupně až POLYSACHARID



Celulóza

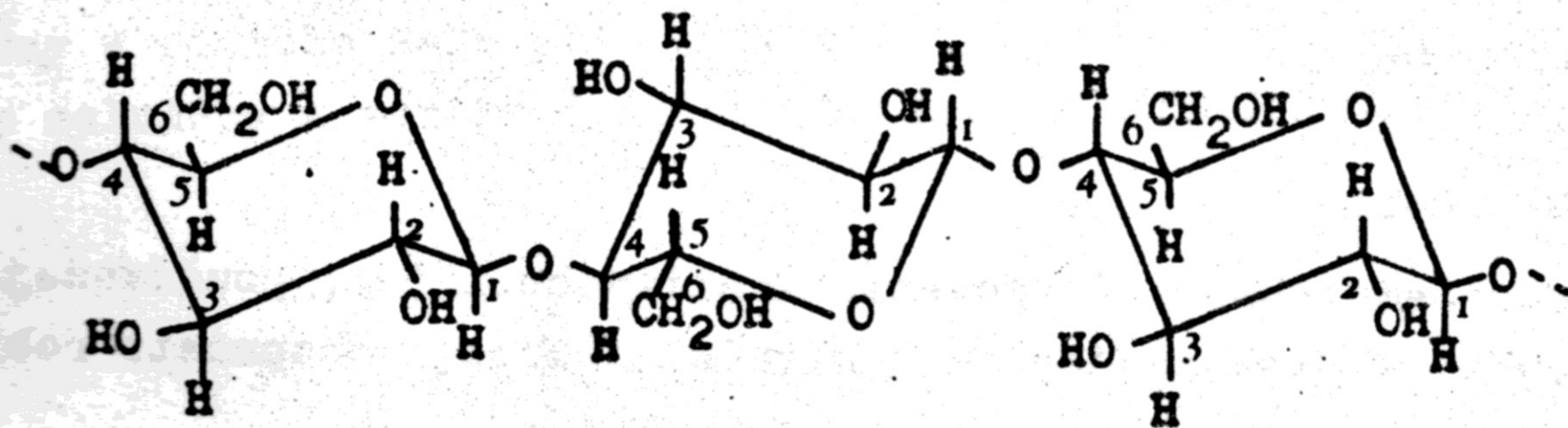
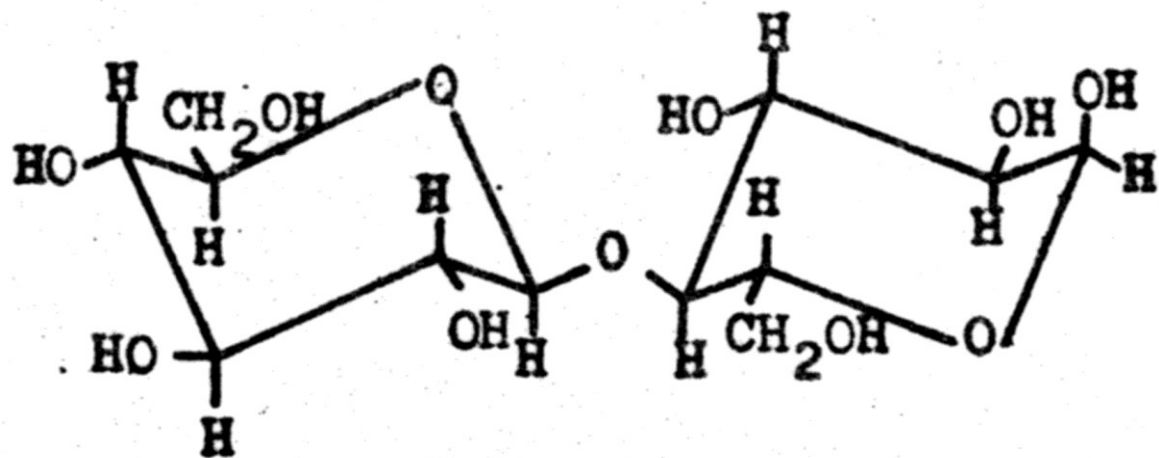
- β -D-Glukóza, β -1,4 **glykosidová vazba**
- tvoří strukturní kostru rostlin
- člověk neštěpí





Obr. 1

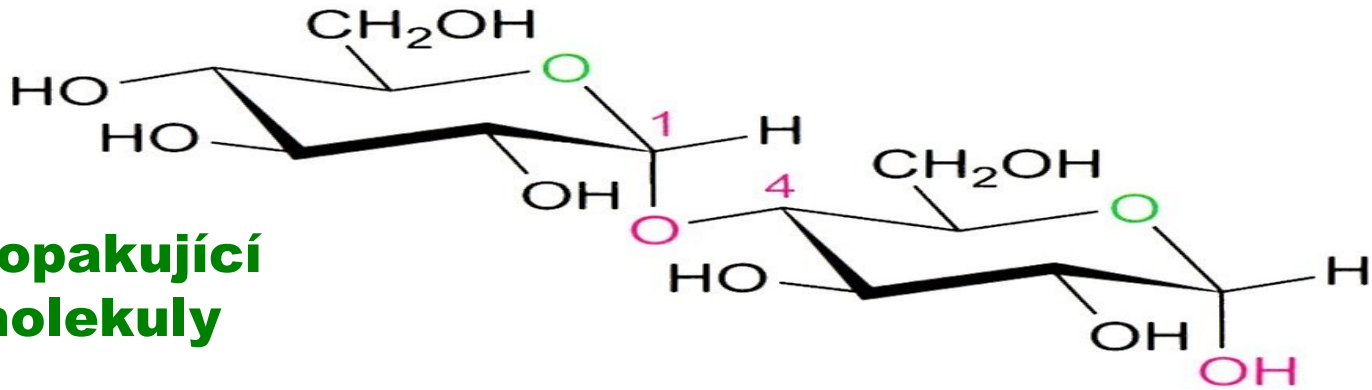
Maltóza $\alpha(1-4)$ -dimér glukózy Celobióza $\beta(1-4)$ -dimér glukózy



Obr. 5

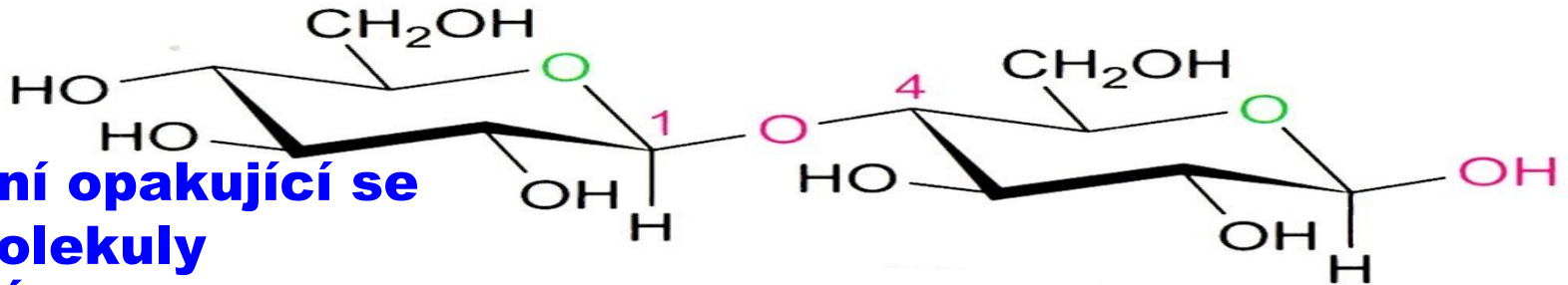
Lineárne usporiadanie celulózy

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

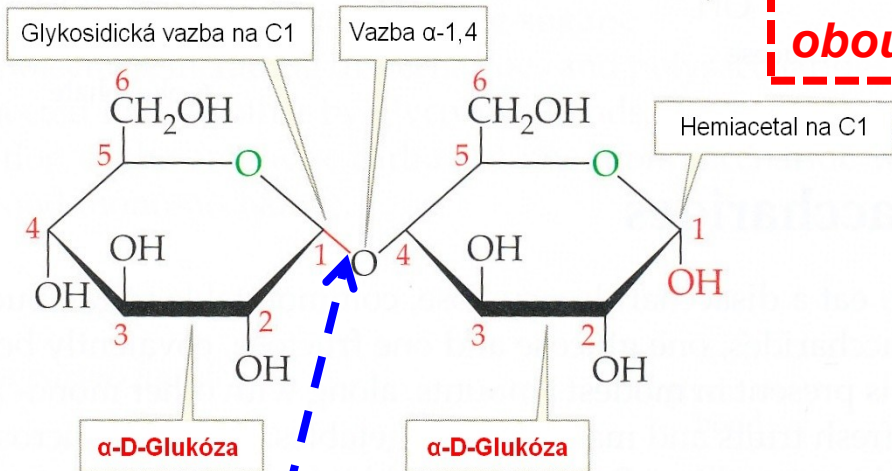


**cellobiosa je (1→4)- β -glykosid,
 β -D-glukopyranosyl-(1→4)- β -D-glukopyranosa
nebo
4-O- β -D-glukopyranosyl- β -D-glukopyranosa**

Přehled důležitých disacharidů

- štěpný produkt škrobu

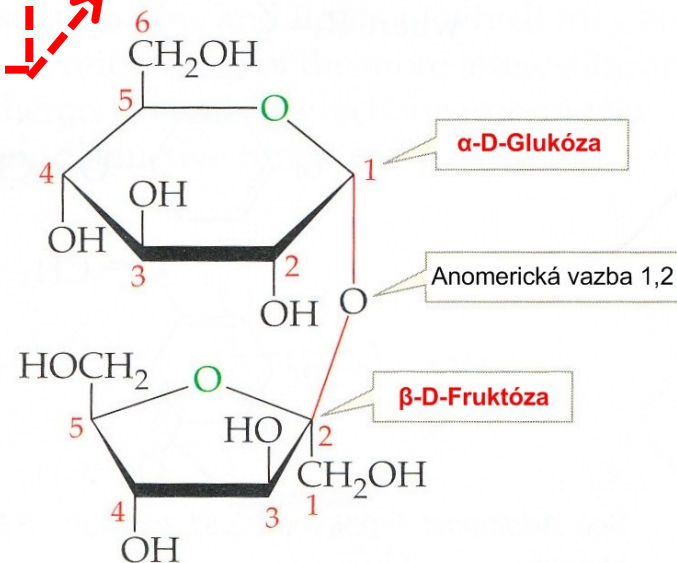
Maltóza



Vazba vzniknula přes polocetalové HYDROXYLY z obou složek

Sacharóza

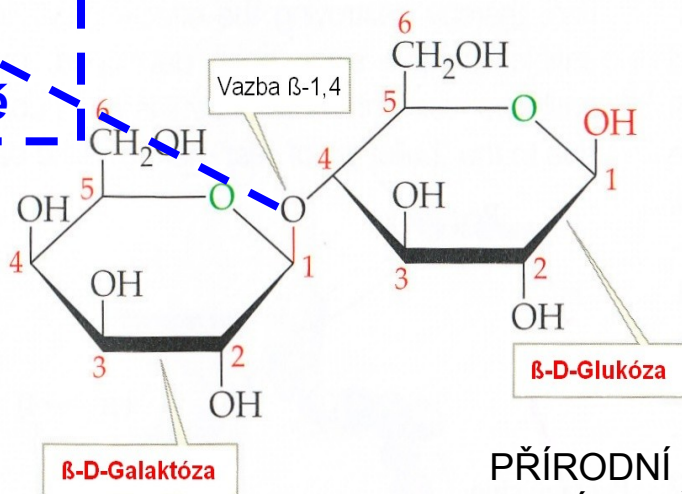
- třtinový cukr, řepný cukr
- **neredukující**



Vazba vzniknula přes polocetalové HYDROXYLY z jedné složky a jiné z druhé

Laktóza

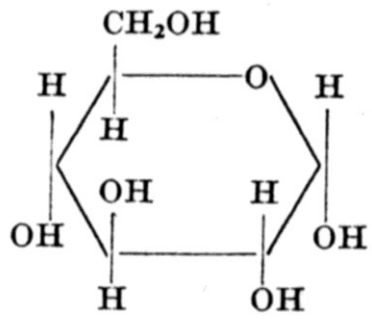
- mléčný cukr (4,5% - 7%)
- intolerance (absence laktázy)



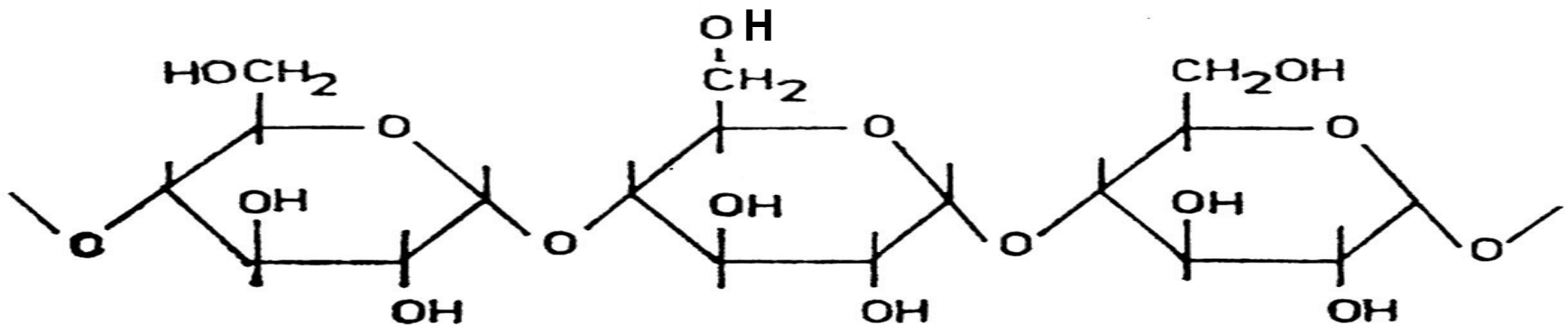
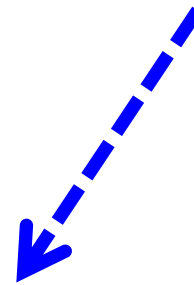
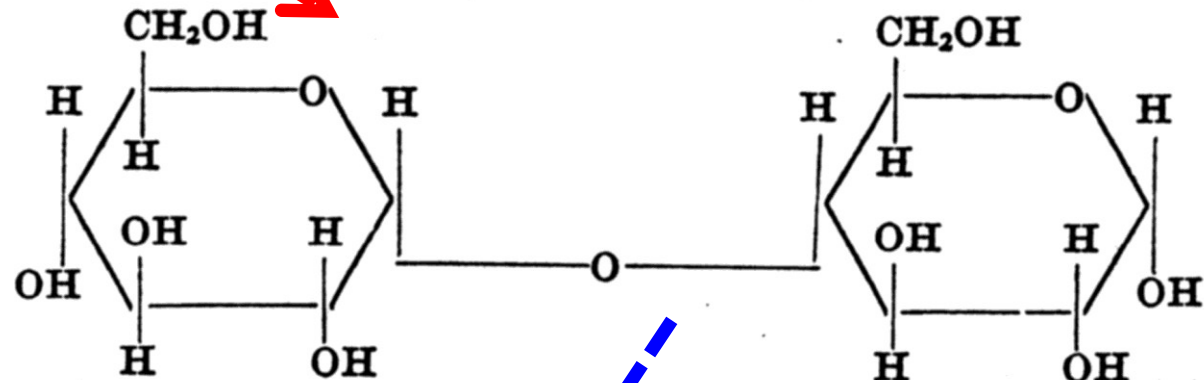
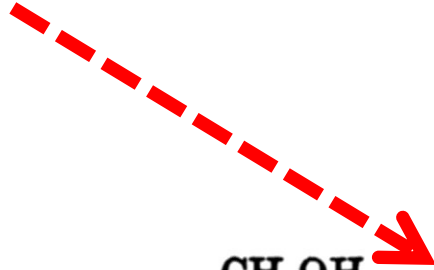
Redukující cukry

14. 11. 2018

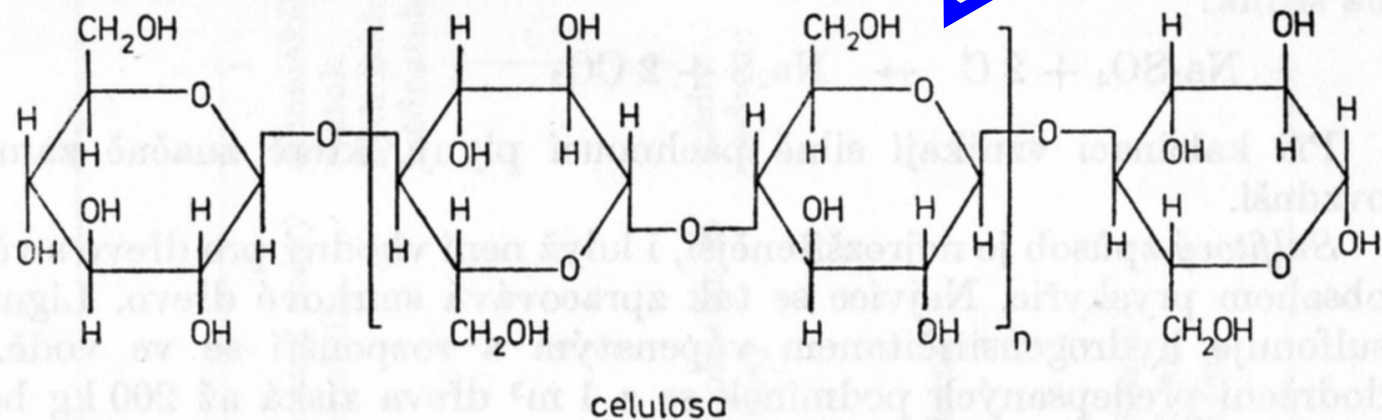
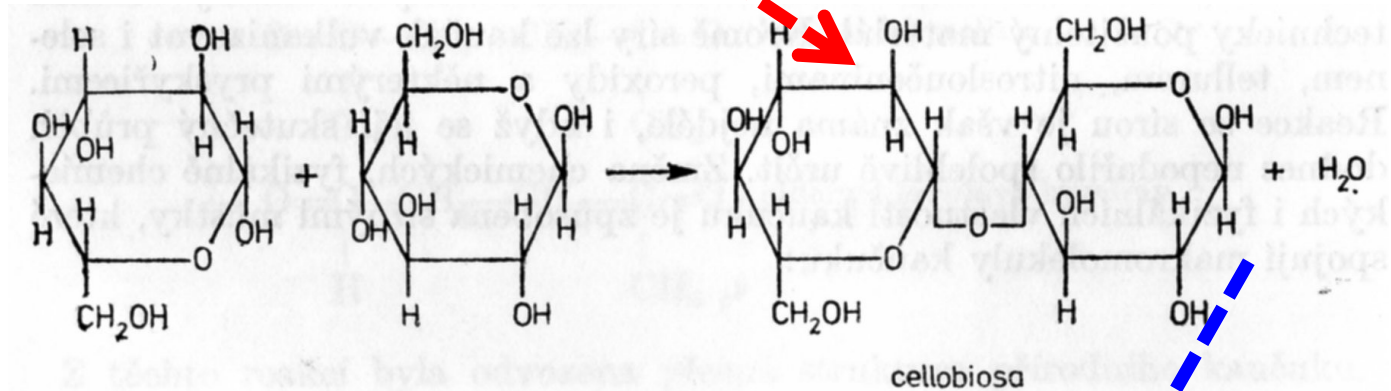
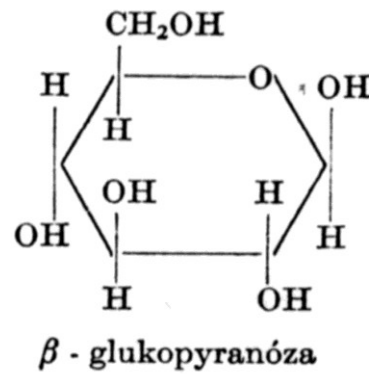
Od GLUKÓZY k MALTÓZE a od ní ke ŠKROBU



α - glukopyranóza

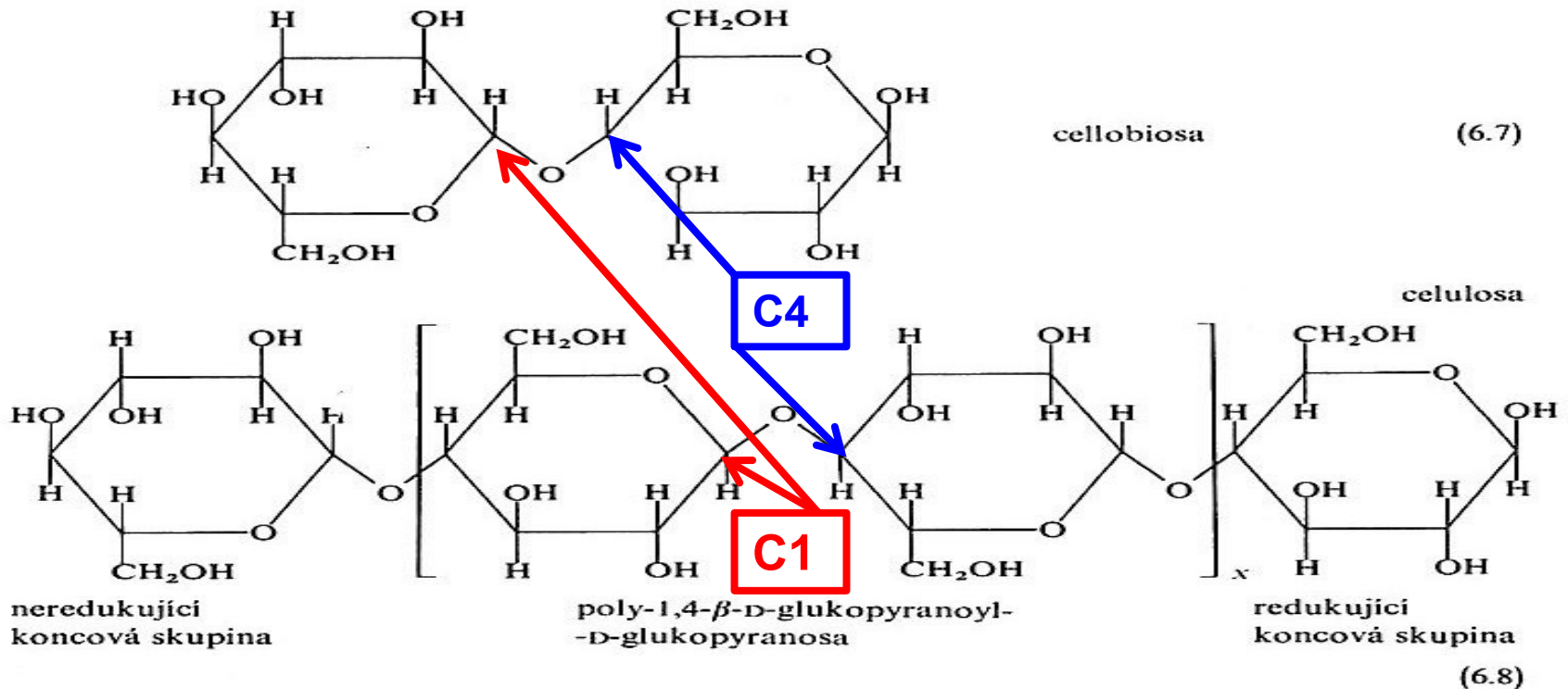


Od GLUKÓZY k CELOBIÓZE a od ní k CELULÓZE



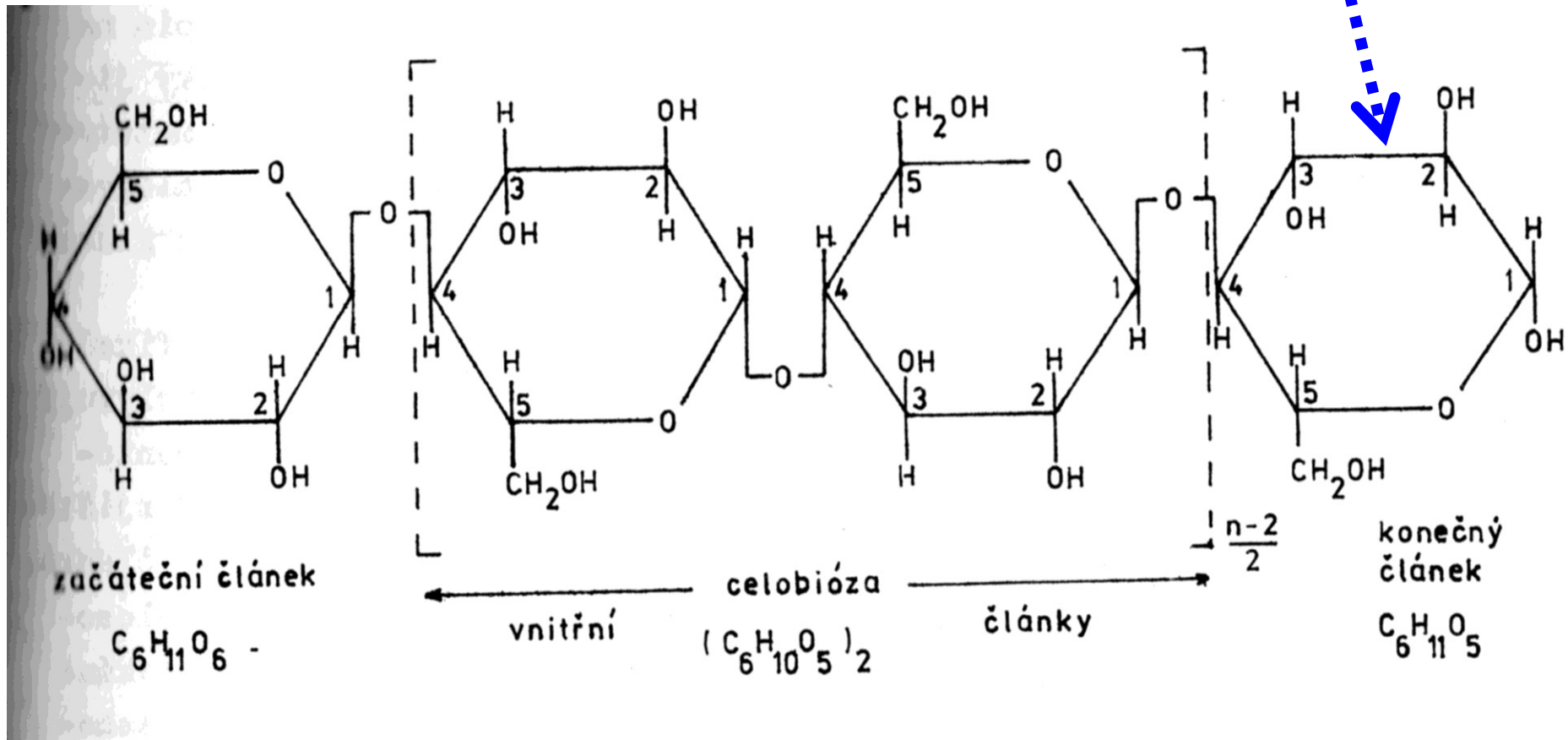
Chemie celulózy I/1

- 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

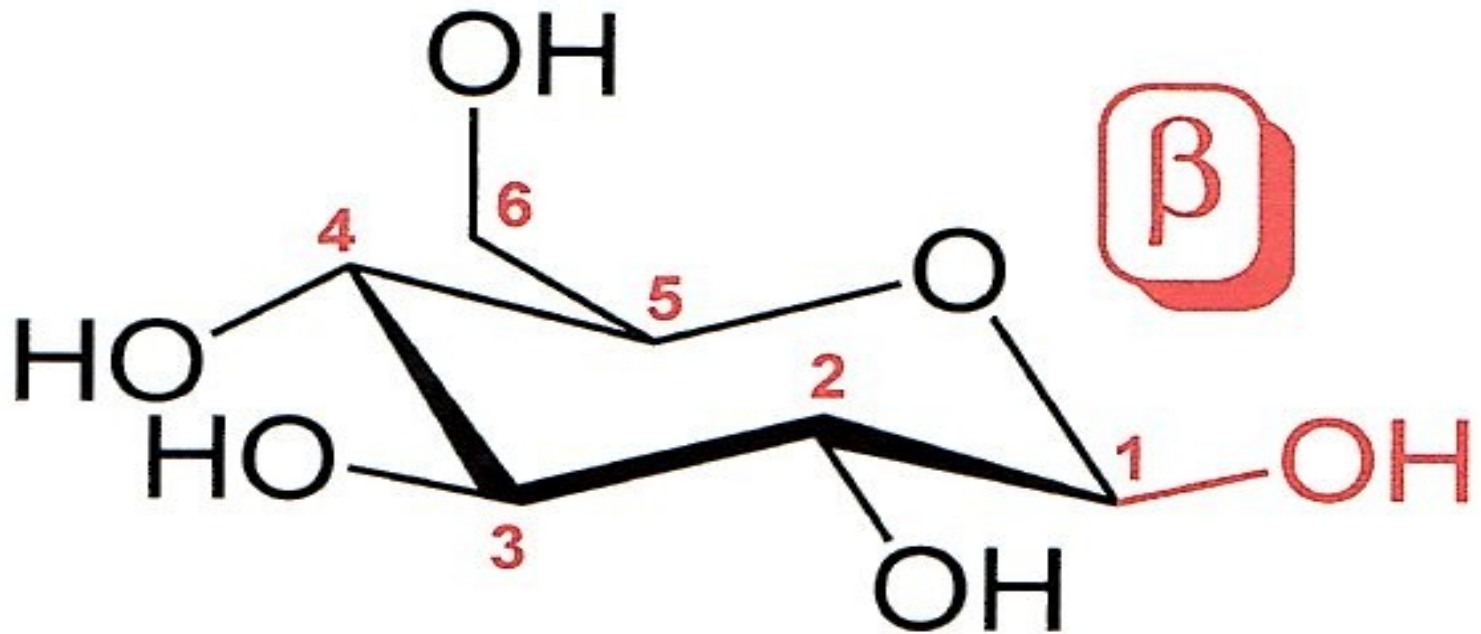
Strukturně se jedná o **REDUKUJÍCÍ FORMU**, ale vzhledem k malé koncentraci (*jen konce makromolekul*) **CELULÓZA JE JEN MÁLO REDUKUJÍCÍ POLYSACHARID**



Chemie celulózy I/3

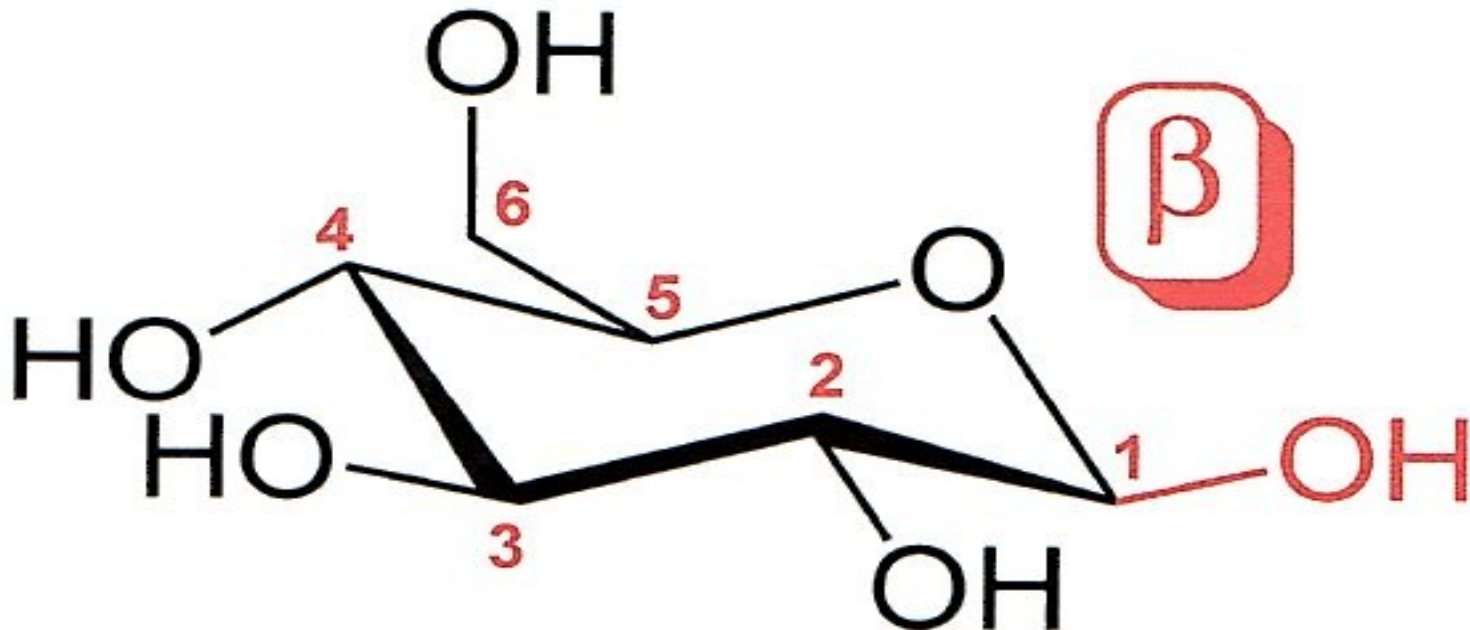
CELULÓZA JE HODNĚ REDUKUJÍCÍ POLYSACHARID

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

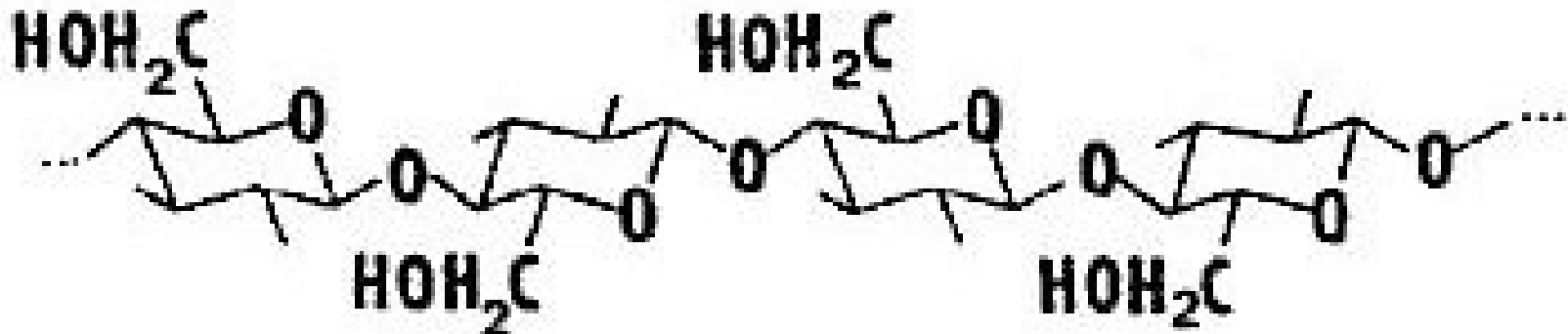
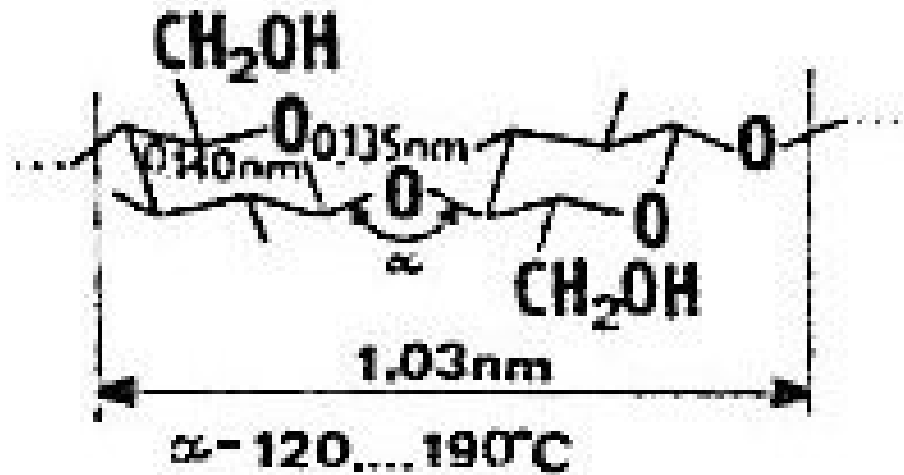


Chemie celulózy I/4

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

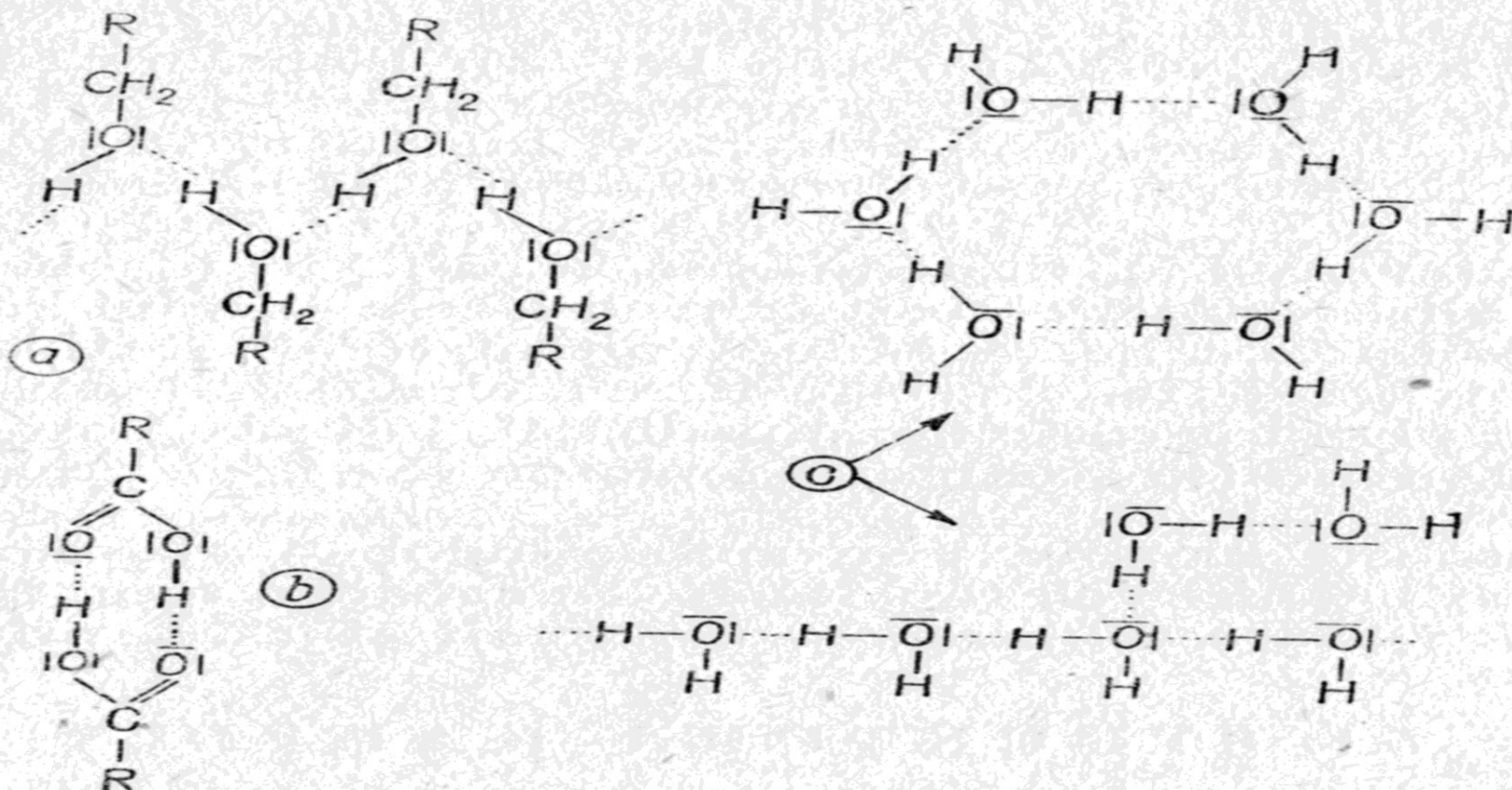


Chemie celulózy II



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

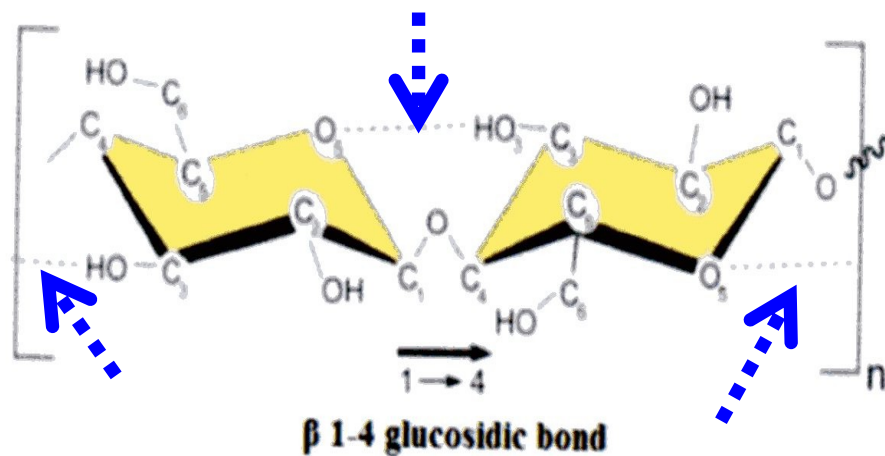
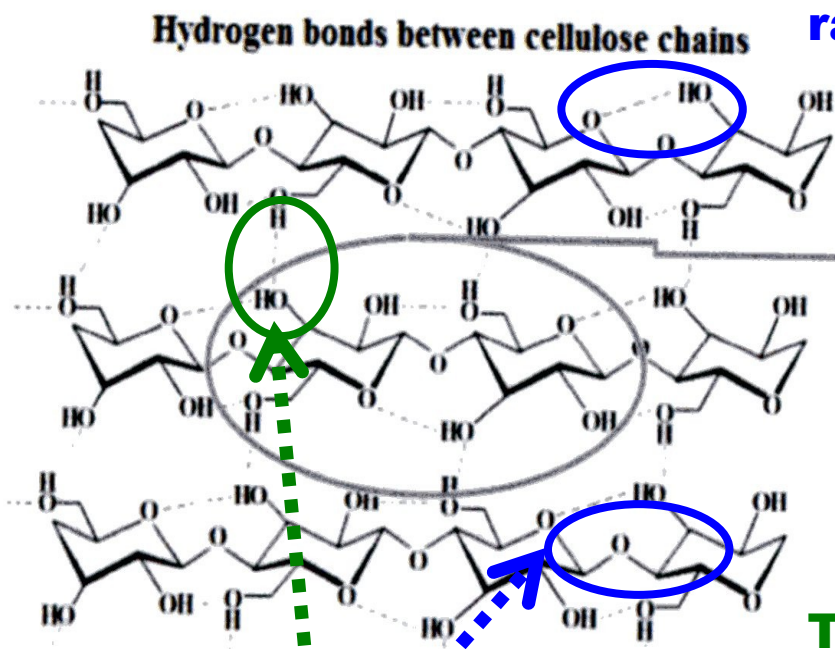


Obr. 27. Vodíkové můstky v kapalinách
a - alkohol, b - organická kyselina, c - voda

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)

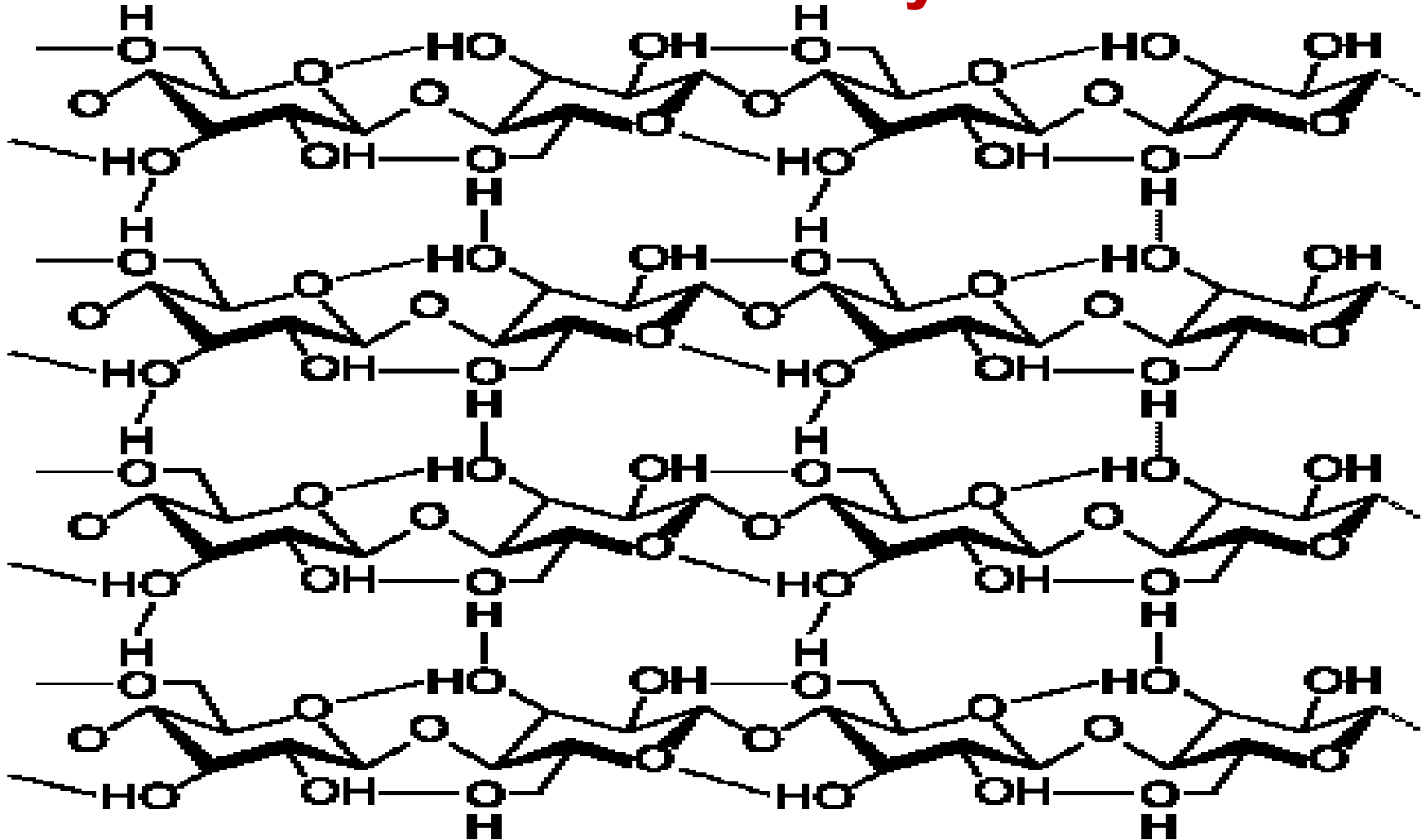


Terciární struktura (interakce v rámci více řetězců)

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]).

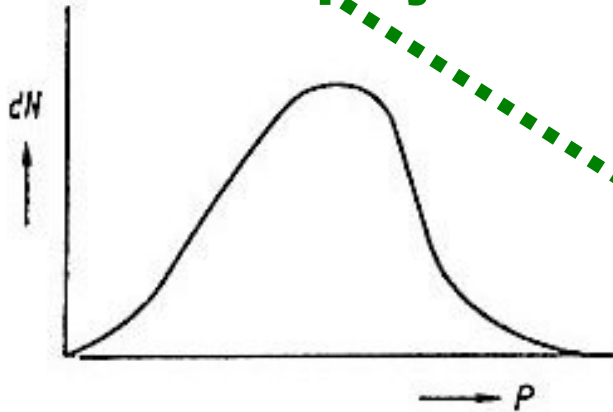
Chemie celulózy III/2

Ještě jednou interakce mezi řetězci i v rámci jedné makromolekuly



Chemie celulózy IV

Krátká nespřádátná vlákna v bavlně (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. Galén 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 viskózových 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 bukového 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	Ner rozpustná	Sorpce vody, bez změny polymeračního stupně
Roztoky některých anorganických solí (ZnCl ₂ , AlCl ₃ , SnCl ₄ atd.)	Rozpustná	Částečná hydrolýza > změny polymeračního stupně
Minerální kyseliny (HCl, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ atd.)	Rozpustná	Částečná hydrolýza > změny polymeračního stupně
Hydroxidy alkalických kovů	Rozpustná	Vznik alkoholátů
Aminové komplexy – Schweitzerovo činidlo	Rozpustná	Vznik komplexů mědi
Alkylaminy	Rozpustná	NEVÍM

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

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

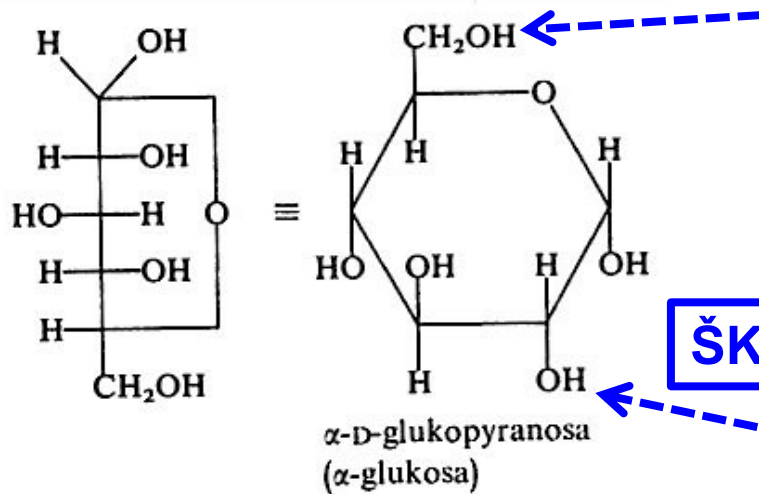
Můžete najít i jiné údaje o teplotě rozkladu celulózy!

To je dáno:

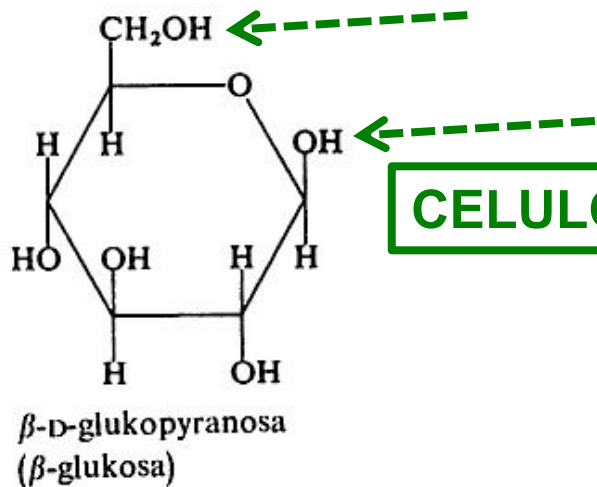
- na vzduchu nebo v inertu (dusík, helium atd.),
- přítomnost kovů přechodné valence (hlavně Fe^{+3} , Mn^{+2} , Co^{+2} atd.), které toto snižují > katalyzují oxidaci

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



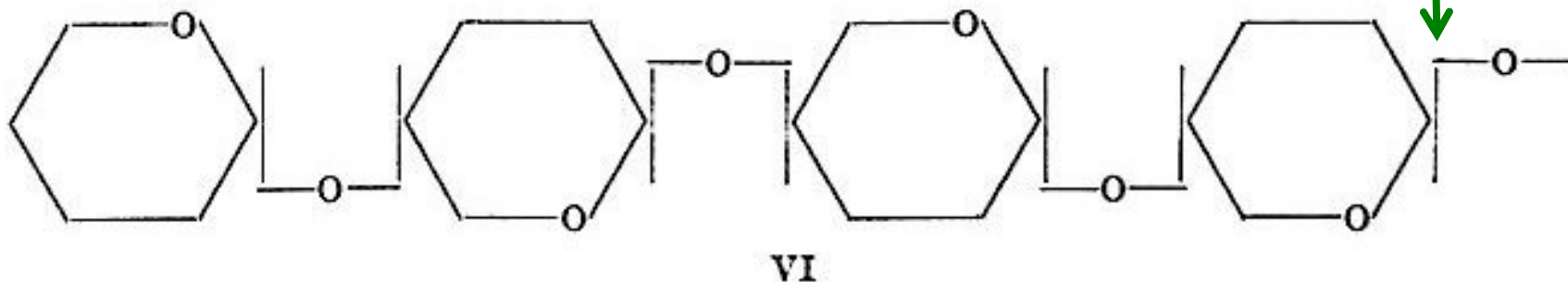
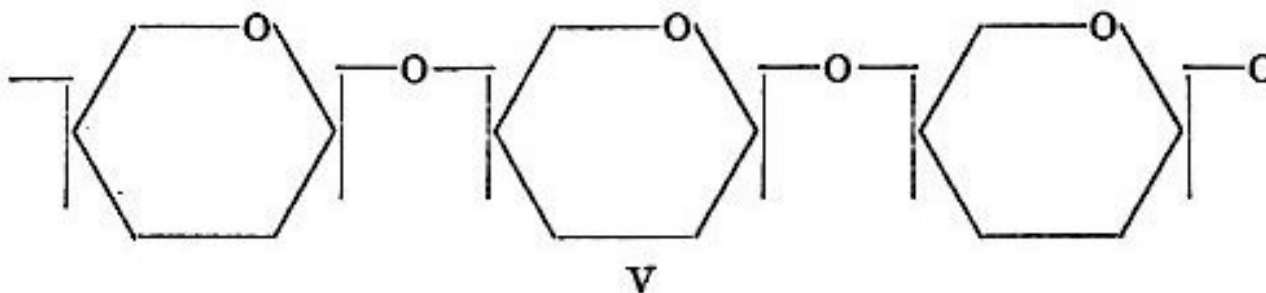
ŠKROB je polymer z α -D-glukopyranosy



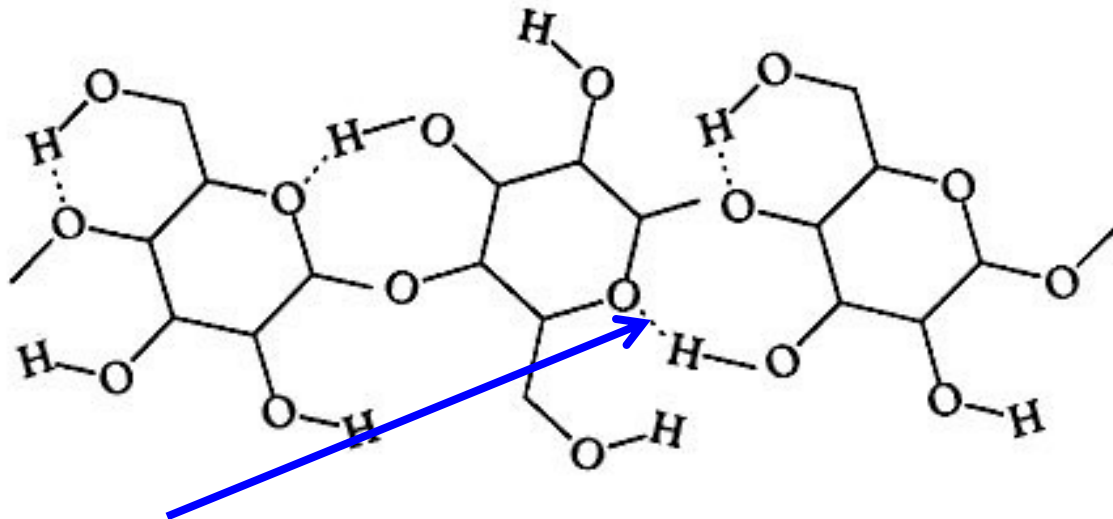
CELULÓZA je polymer z β -D-glukopyranosy

ŠKROB (amylósa - lineární) versus CELULÓZA II

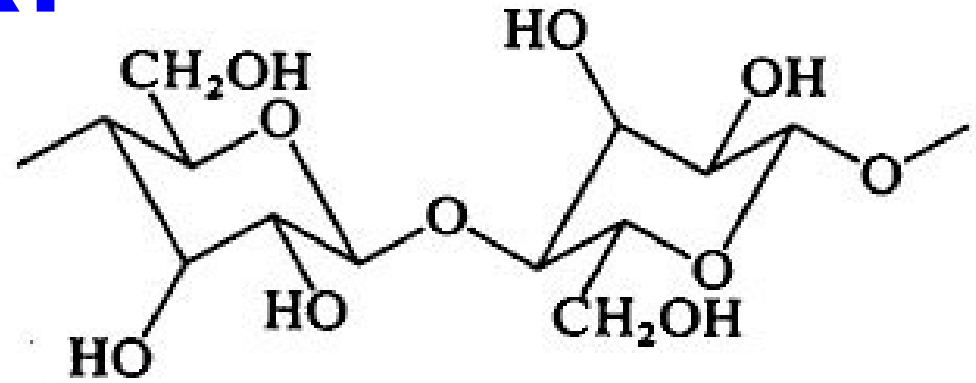
ŠKROB je polymer z α -D-glukopyranosy



CELULÓZA je polymer z β -D-glukopyranosy

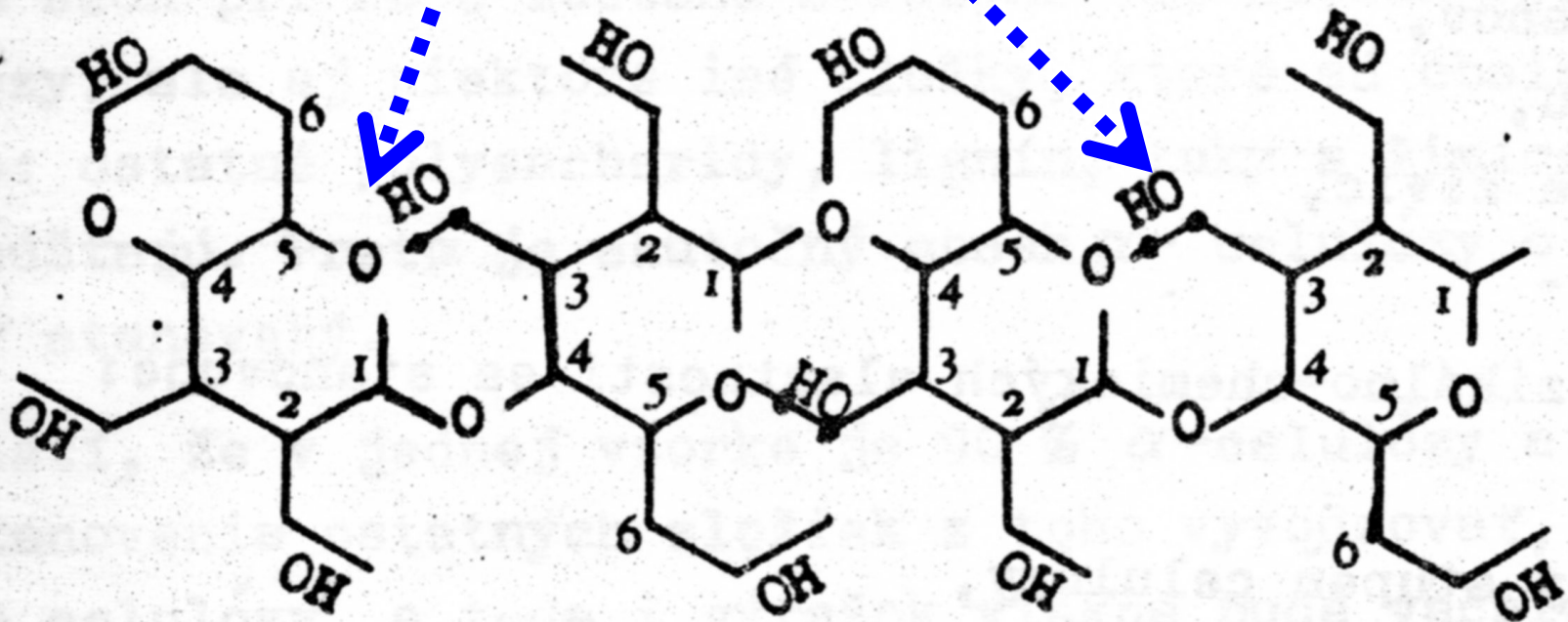


**Silné interakce přes
VODÍKOVÉ MŮSTKY**



**Další možnosti
znázornění
celulózy**

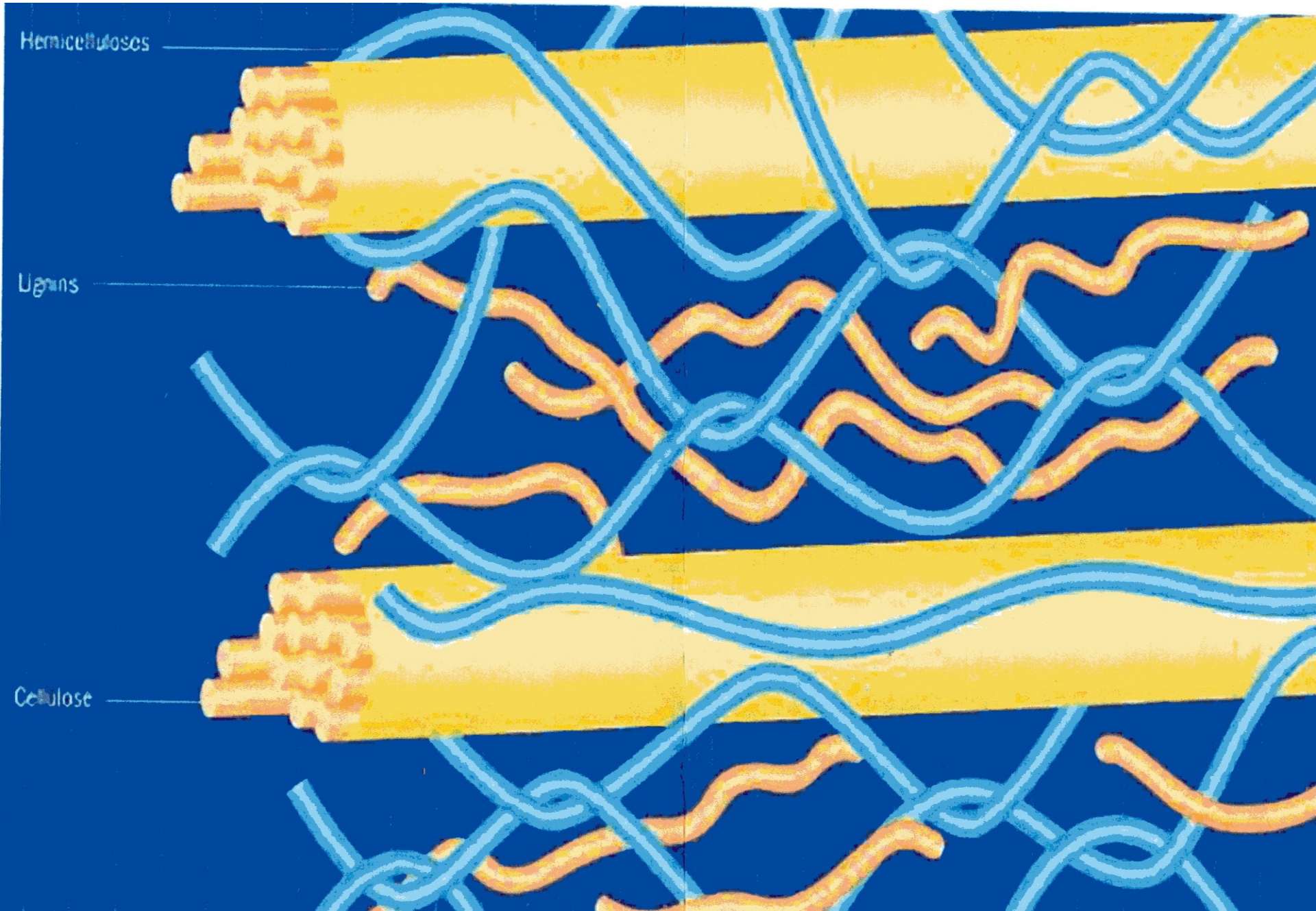
Silné interakce přes VODÍKOVÉ MŮSTKY.



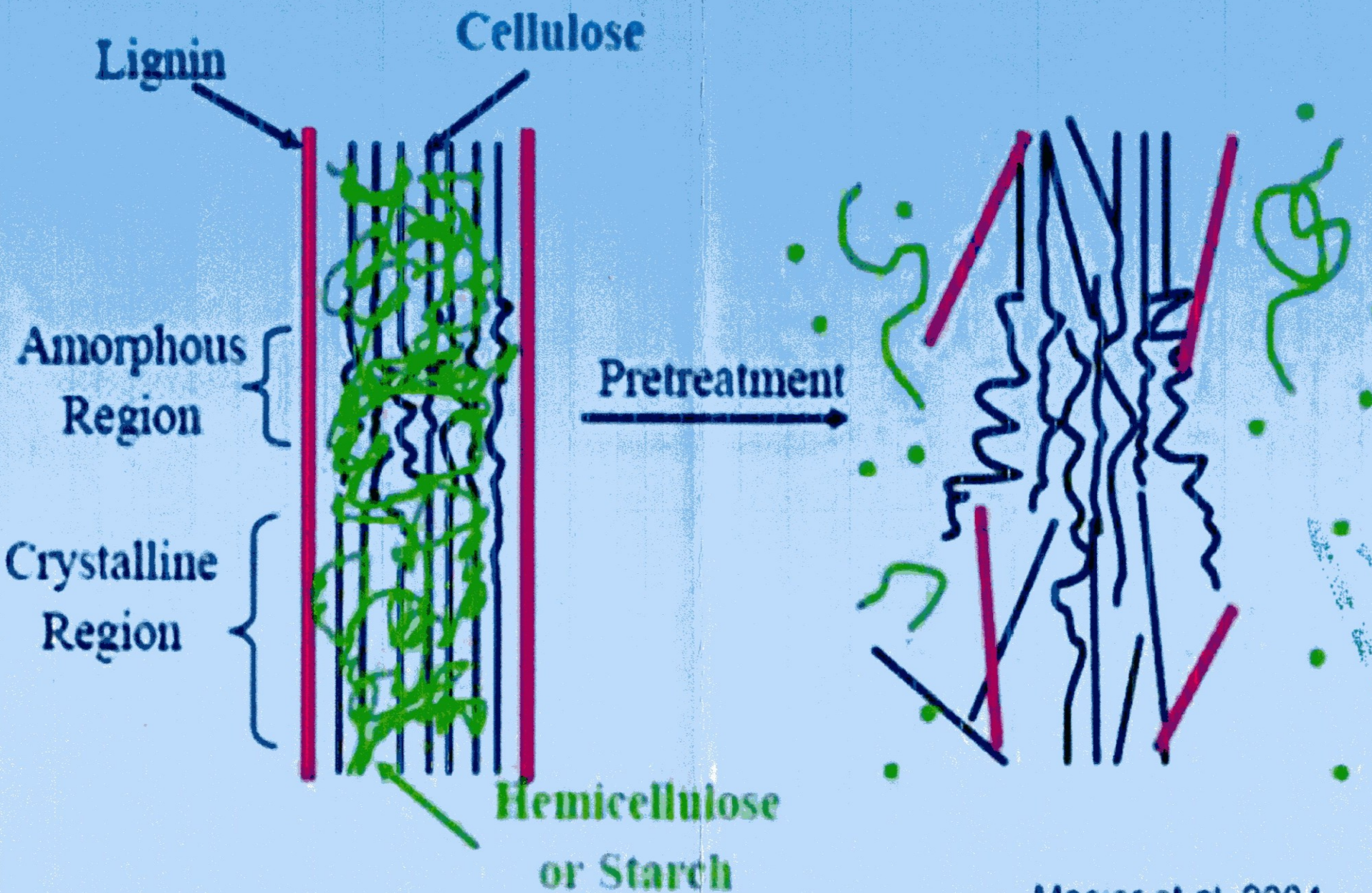
Obr. 4

Intramolekulové vodíkové vazby v molekule celulózy

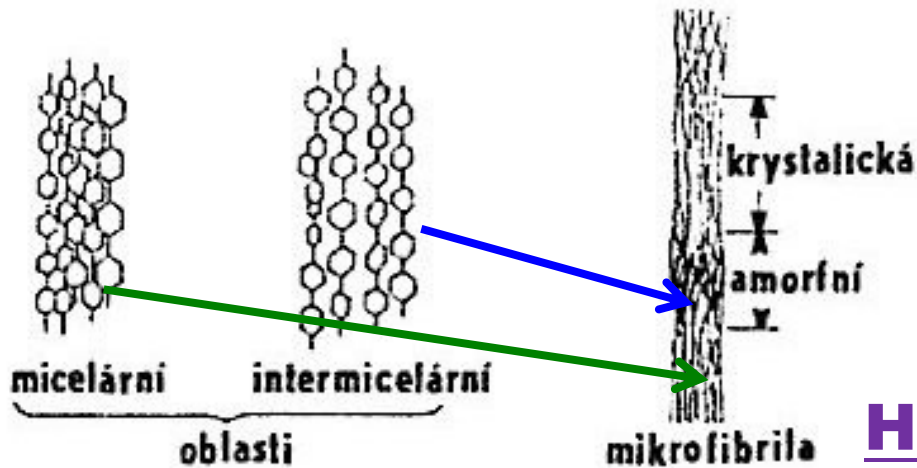
Provázání celulózy, hemicelulózy a ligninu 1



Provázání celulózy, hemicelulózy a ligninu 2



Nadmolekulární struktura celulózy I



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

HIEARCHINE STRUKTUR U CELULÓZY

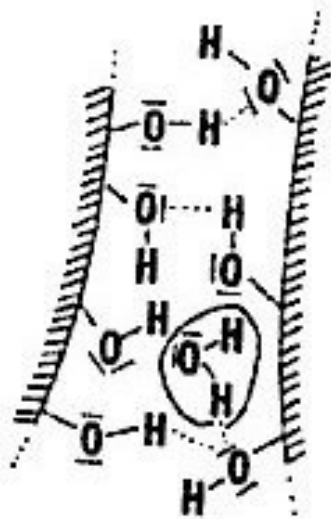
- makromolekula,
- mikrofibrila
- fibrila
- LAMELA

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

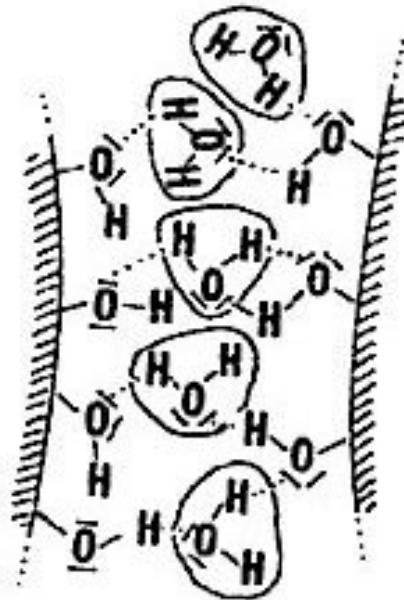
AMORFNÍ CELULÓZA

snáze bobtná a je
reaktivnější než **krystalická**

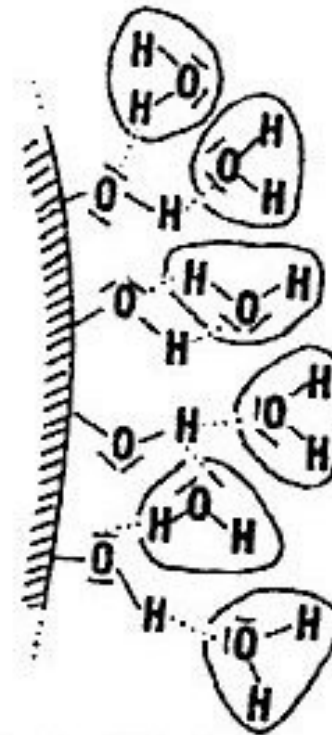
Nadmolekulární struktura celulózy II



nativní celulóza



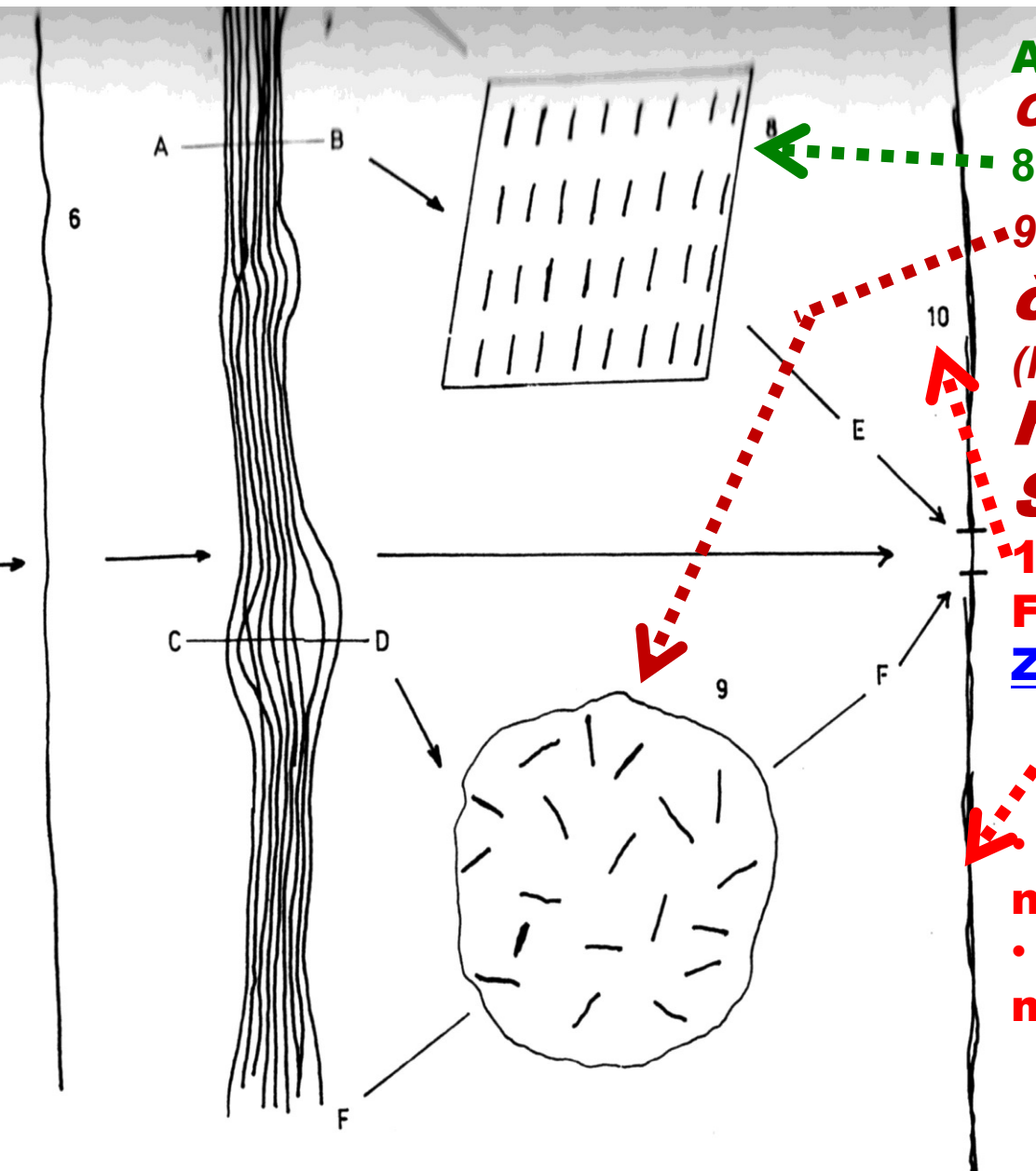
zbožněná celulóza



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)**

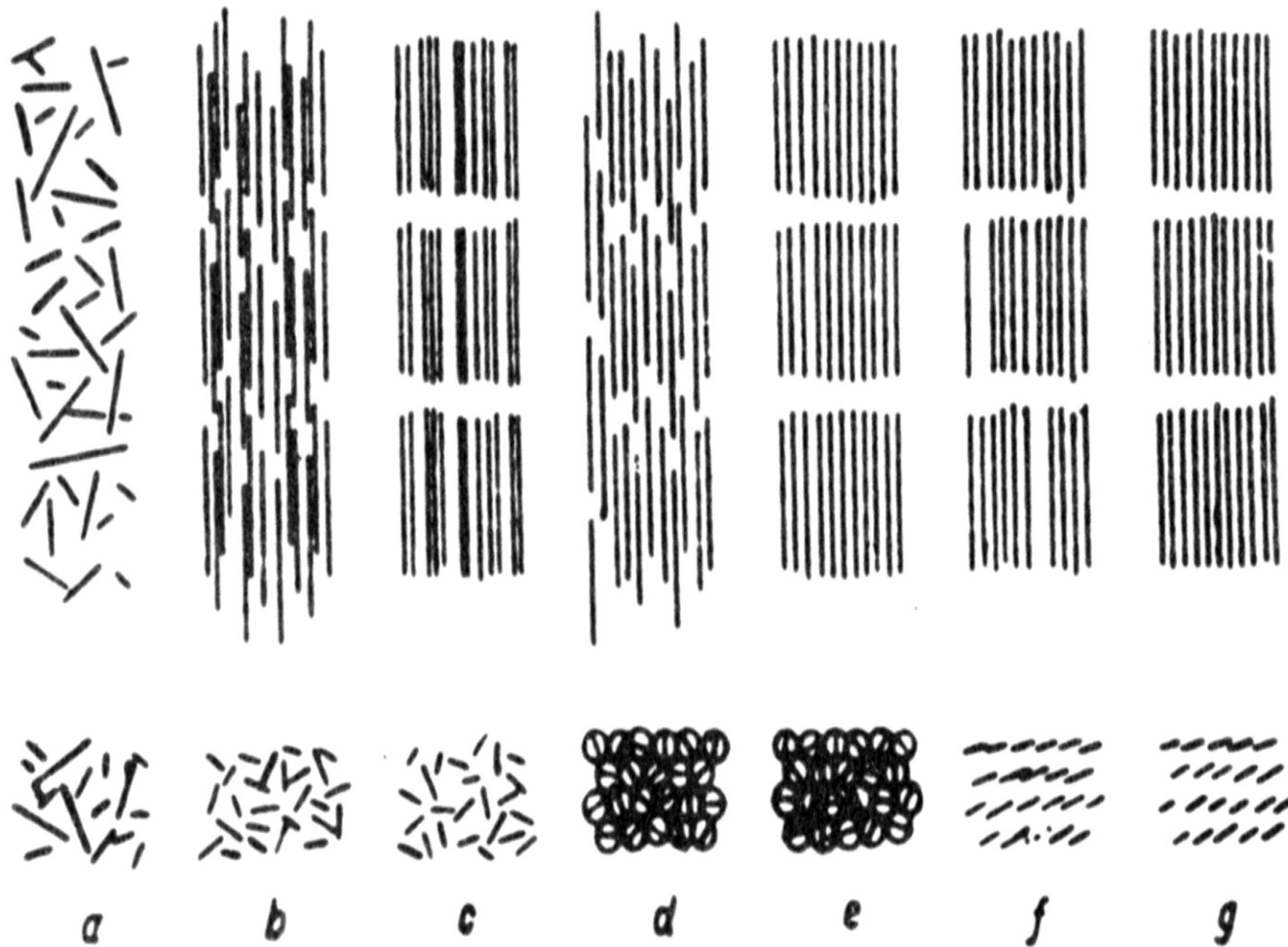
Z NĚKOLIKA MAKROMOLEKUL

MIKROFIBRILA:

**Tloušťka obvykle 3 – 30
nm**

**• Délka obvykle jednotky
mikronů**

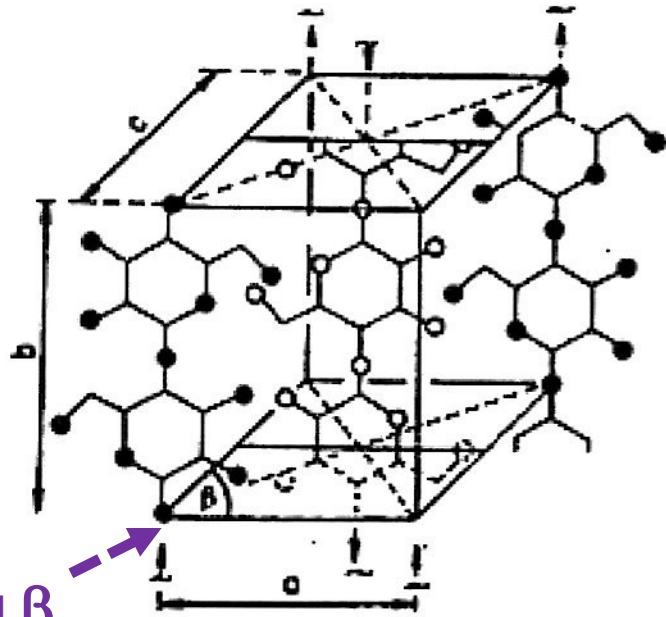
HIERARCHIE ORGANIZACE MAKROMOLEKUL



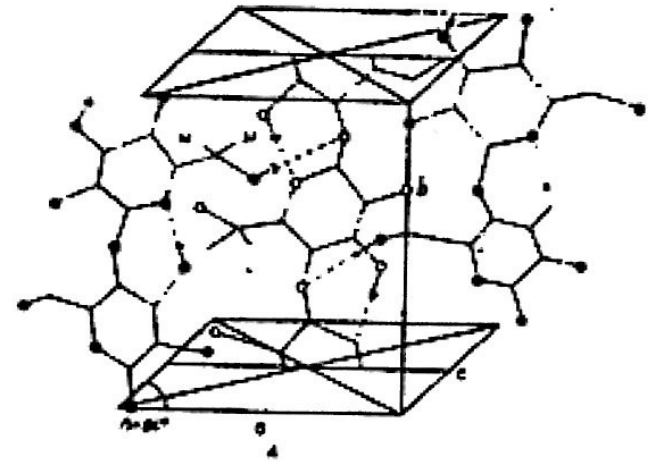
Obr. 2-11. Schematické znázornenie agregácie makromolekúl (3)

a — amorfná, *b* — nematická, *c* — smektická, *d* — nematicko-hexagonálna, *e* — smekticko-hexagonálna, *f* — nedokonalá kryštalicke-defektná, *g* — dokonalá kryštalicke

Krystalická struktura celulózy I



Obr. 2.17
Základná bunka celulózy I



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

**Silné interakce přes
VODÍKOVÉ MŮSTKY**

Krystalická struktura celulózy II

Parametre pre základné bunky celulózy

Tabela 2.5

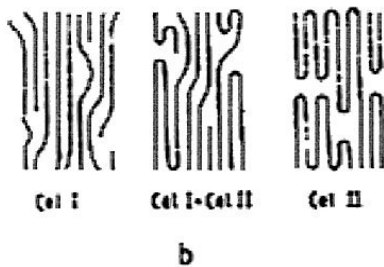
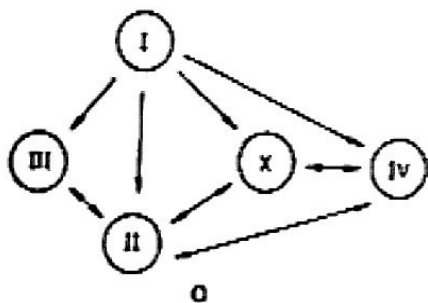
	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (stupne)
I	0,82	1,03	0,79	83
II	0,80	1,03	0,91	63
III	0,77	1,03	0,99	58
IV	0,81	1,03	0,81	90
X	0,81	1,03	1,57	96

I – nativní celulóza
II – REGENEROVANÁ CELULÓZA

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

IV – teplo + glycerín na I nebo II celulózu

X – působením HCl, H₂SO₄, H₃PO₄



Obr. 2.18

Schematický prechod medzi jednotlivými polymorfnými formami celulózy

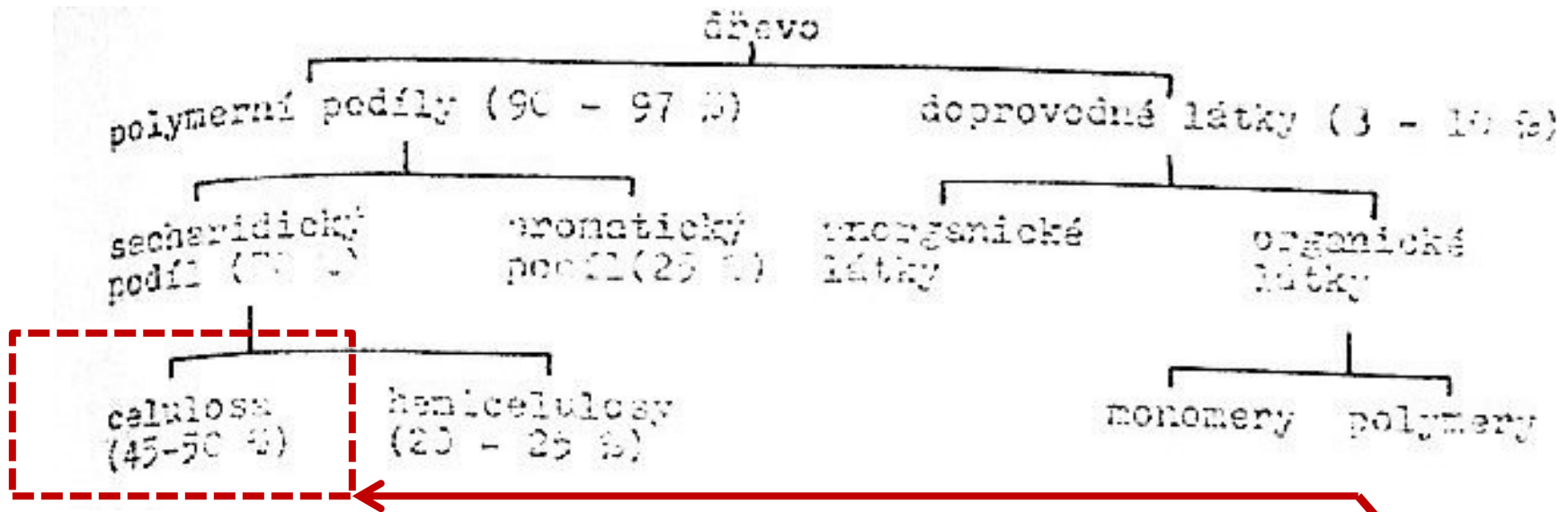
a-z hľadiska základnej bunky,

b-z hľadiska konformácie reťazcov

Celulóza krystalizuje v

MONOKLINICKÉ soustavě. Úhel β je vyznačen na předchozím snímku (Obr. 2.17)

Výskyt celulózy



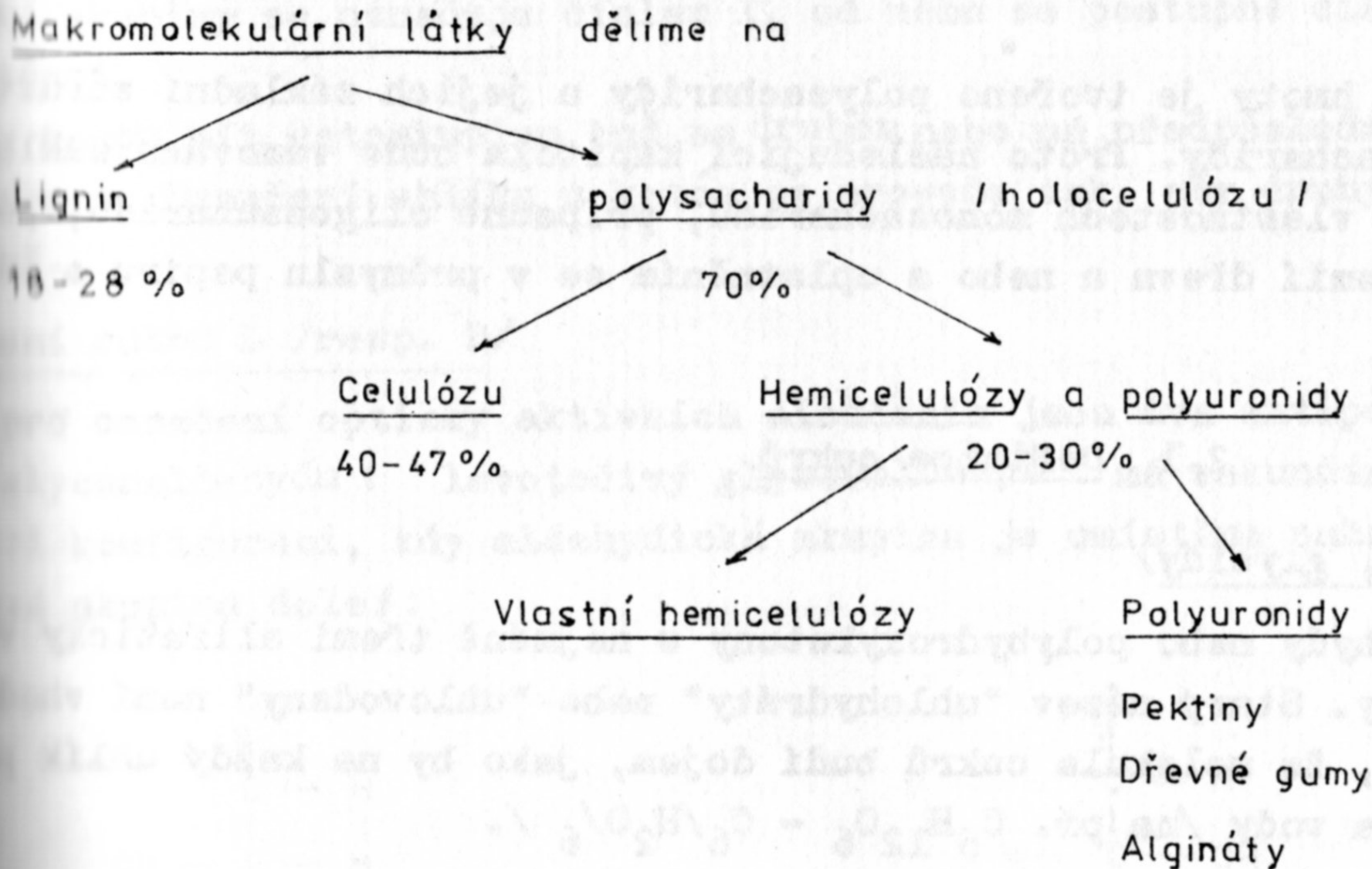
Stonky bylin – len, konopí, juta

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

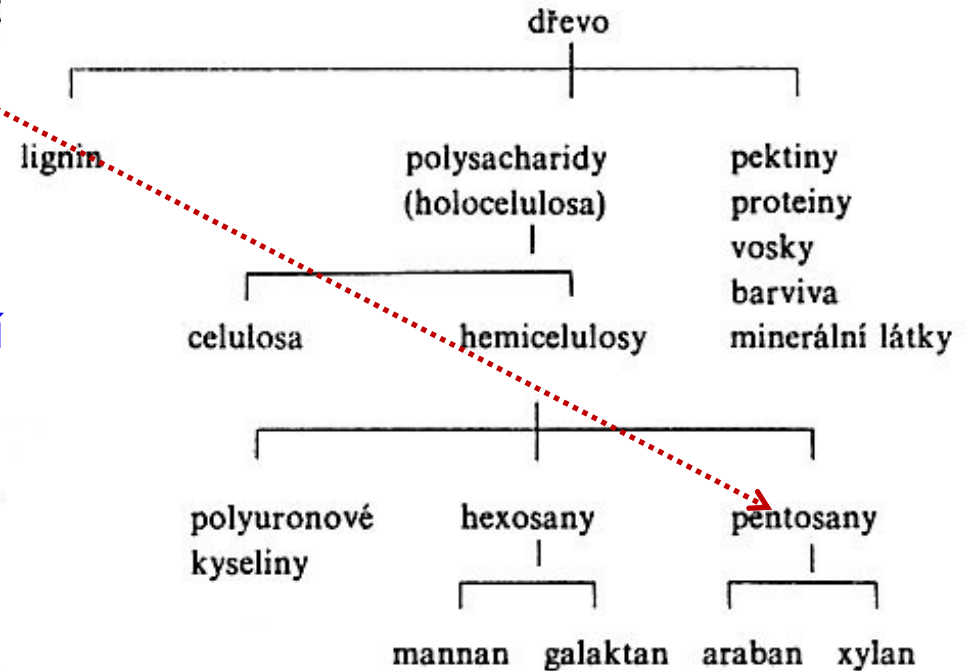
Český název	Botanický	Německý	Anglický
Akát	Robinia	Akazie	Acacia
Borovice	Pinus	Kiefer	Pine
Jilm	Ulmus	Rüster	Elm
Bříza	Betula	Birke	Birch
Buk	Fagus	Buche	Beech
Dub	Quercus	Eiche	Oak
Habr	Carpinus	Hornbaum	Hornbeam
Kaštan	Castanea	Kastanie	Chestnut
Jasan	Fraxinus	Esche	Ash
Javor	Acer	Ahorn	Maple
Jedle	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