

PŘÍRODNÍ POLYMERY

Polysacharidy II

CELULÓZA 4

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

2

564.489

G 11

*Makromolekulární
látky*

25

J. KOMÁREK, J. MRÁZEK, M. ŠRÁMEK

DERIVÁTY CELULÓZY

SNTL

16. 11. 2020

CELULÓZA PŘF MU 7 2020 část



V. RYCHLÍK

Stroje
a zařízení
ve výrobě
chemických
vláken

SNTL

16. 11. 2020

PŘÍRODNÍ POLYMERY
CELULÓZA PŘF MU 7 2020 část

3

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

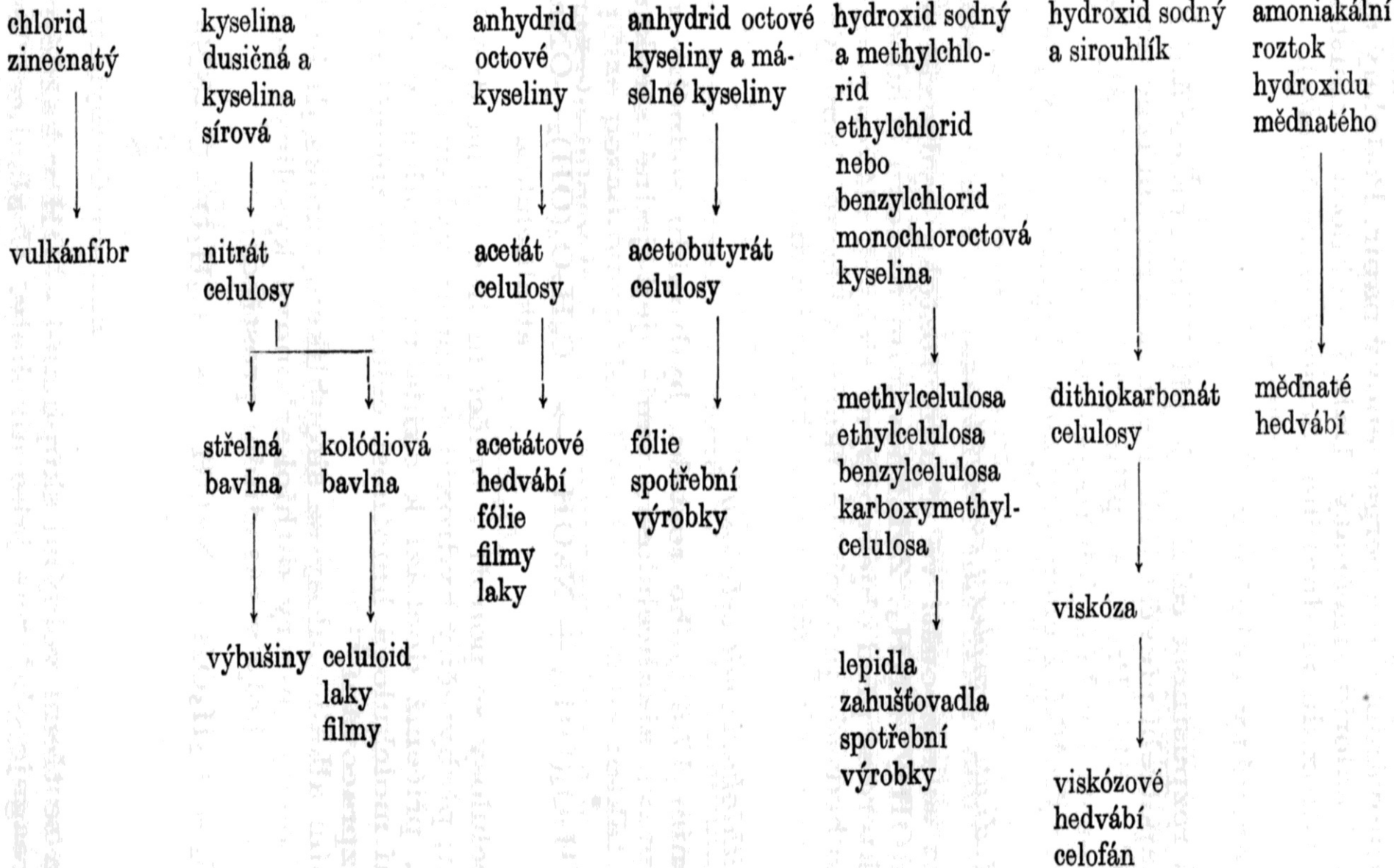
16. 11. 2020

PŘÍRODNÍ POLYMERY
CELULÓZA PŘF MU 7 2020 část

4

Polymer	Reakční činidlo	Produkt	Použití
celulosa	$\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$ acetanhydrid	$\text{cel}-\text{OCOCH}_3$ acetát celulosy	vlákna
	HNO_3 kyselina dusičná	$\text{cel}-\text{ONO}_2$ nitrát celulosy	trhaviny
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ oxiran	$\text{cel}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ hydroxyethylcelulosa	zahušťovadlo, lepidlo
	$\text{RCl}, \text{R}_2\text{SO}_4$ alkylchlorid, alkylsulfát	$\text{cel}-\text{OR}$ alkylcelulosa	zahušťovadlo, lepidlo
	$\text{ClCH}_2\text{COONa}$ chloracetát sodný	$\text{cel}-\text{OCH}_2\text{COONa}$ sodná sůl karboxymethyl- celulosy	zahušťovadlo, lepidlo
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ akrylonitril	$\text{cel}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ kyanoethylcelulosa	úprava vlastností celulosy
	CS_2 sulfid uhličitý	$\text{cel}-\text{OCS}_2\text{Na}$ xanthogenan sodný	vlákna

celulosa



Modifikace celulózy I

PRODUKT	VLASTNOST	POUŽITÍ
Regenerovaná celulóza		
viskóza	Podobná nativní celulóze	Vlákna
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 hedvábní

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

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

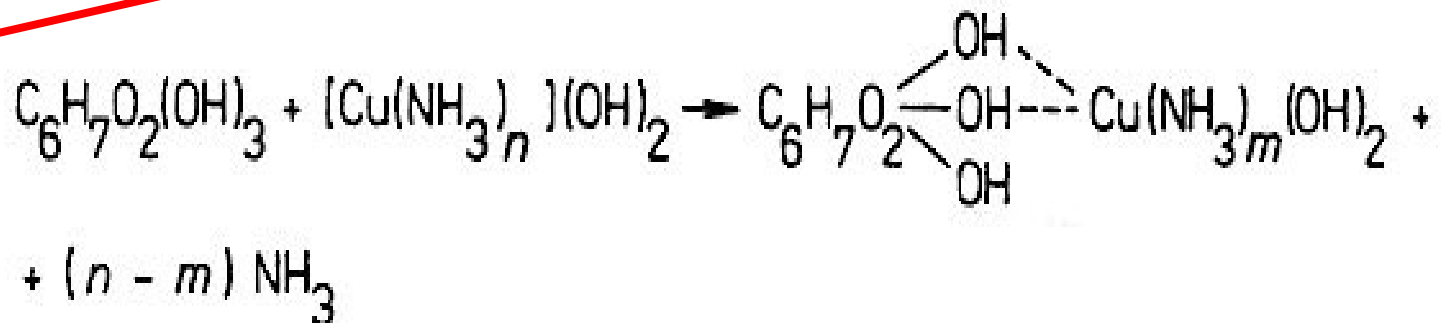
Děláme v laborkách



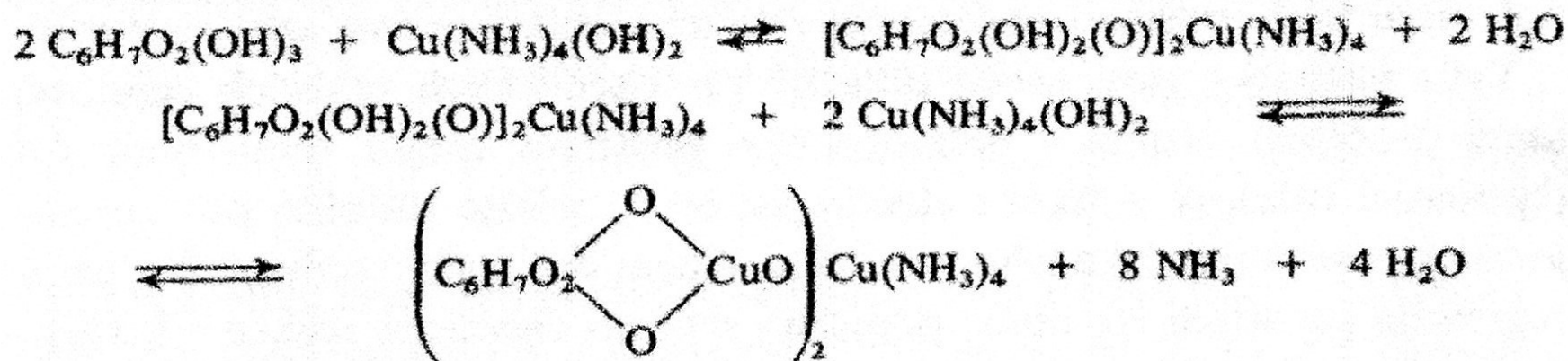
Jako zásaditá měďnatá sůl se používá zásaditý síran měďnatý obecného vzorce $m \text{CuSO}_4 \cdot n \text{Cu(OH)}_2$ a připravuje se podle reakce



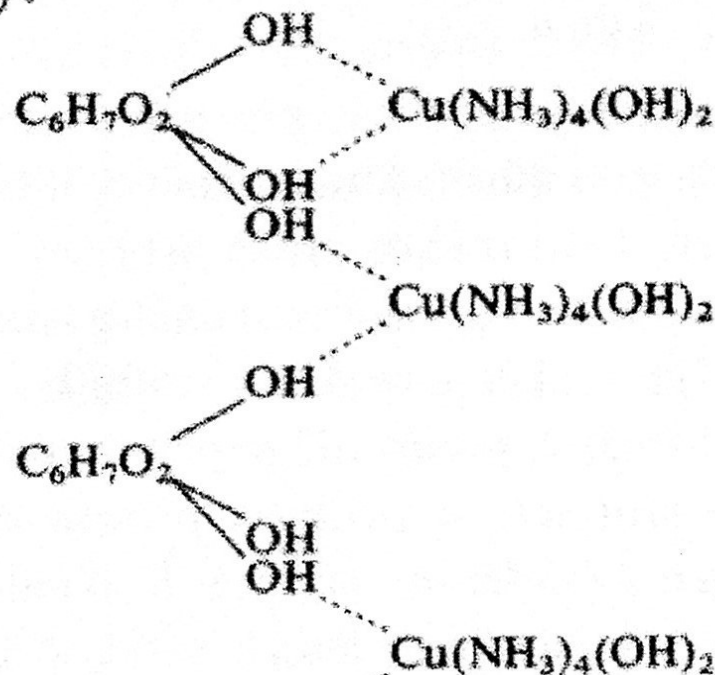
Při rozpouštění celulosy v **měďnatoamoniakálních roztocích** se předpokládá tento průběh reakce:

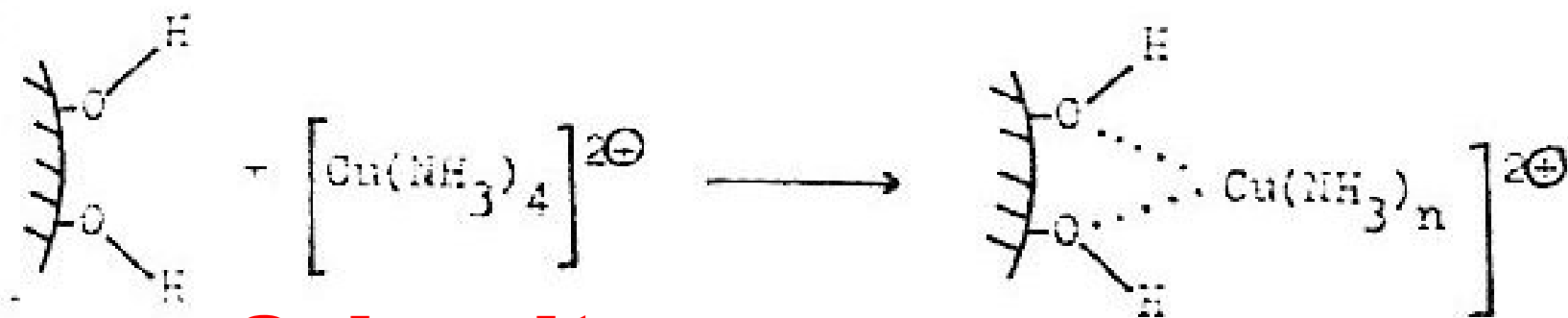


Schweitzerovo činidlo = Kuamox

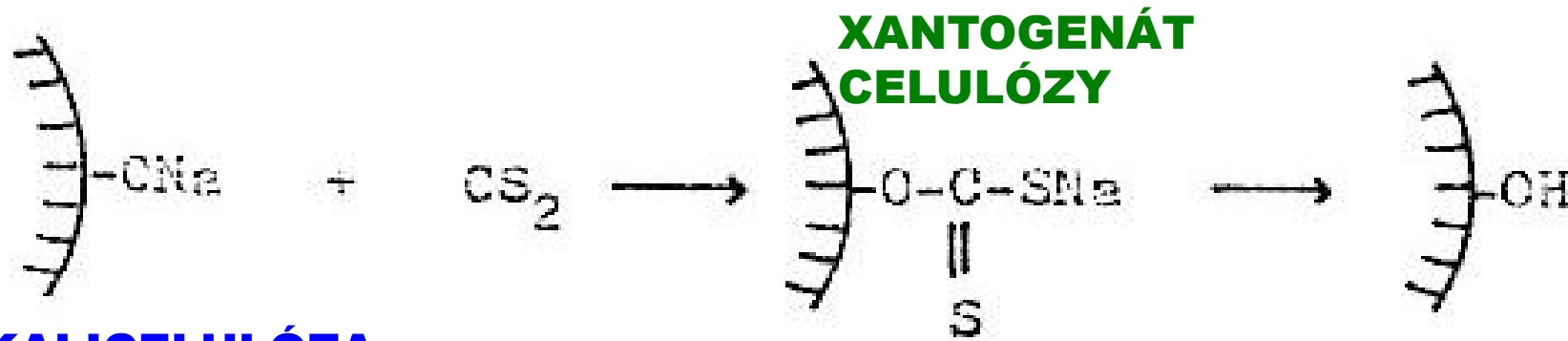


Skupina badatelů vedená T. Lieserem popírá; že se měď rozděluje mezi kationty a anionty i že vzniká alkoholát. Prosazují rovněž vzorec adiční molekulové sloučeniny:





Schweitzerovo činidlo



ALKALICELULÓZA

**XANTOGENÁT
CELULÓZY**

**REGREROVANÁ
CELULÓZA**

**Roztok celulózy v NaOH přechází působením CS₂ na XANTOGENÁT
CELULÓZY**

**ČSN 50 0279 (Norma už není platná):
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

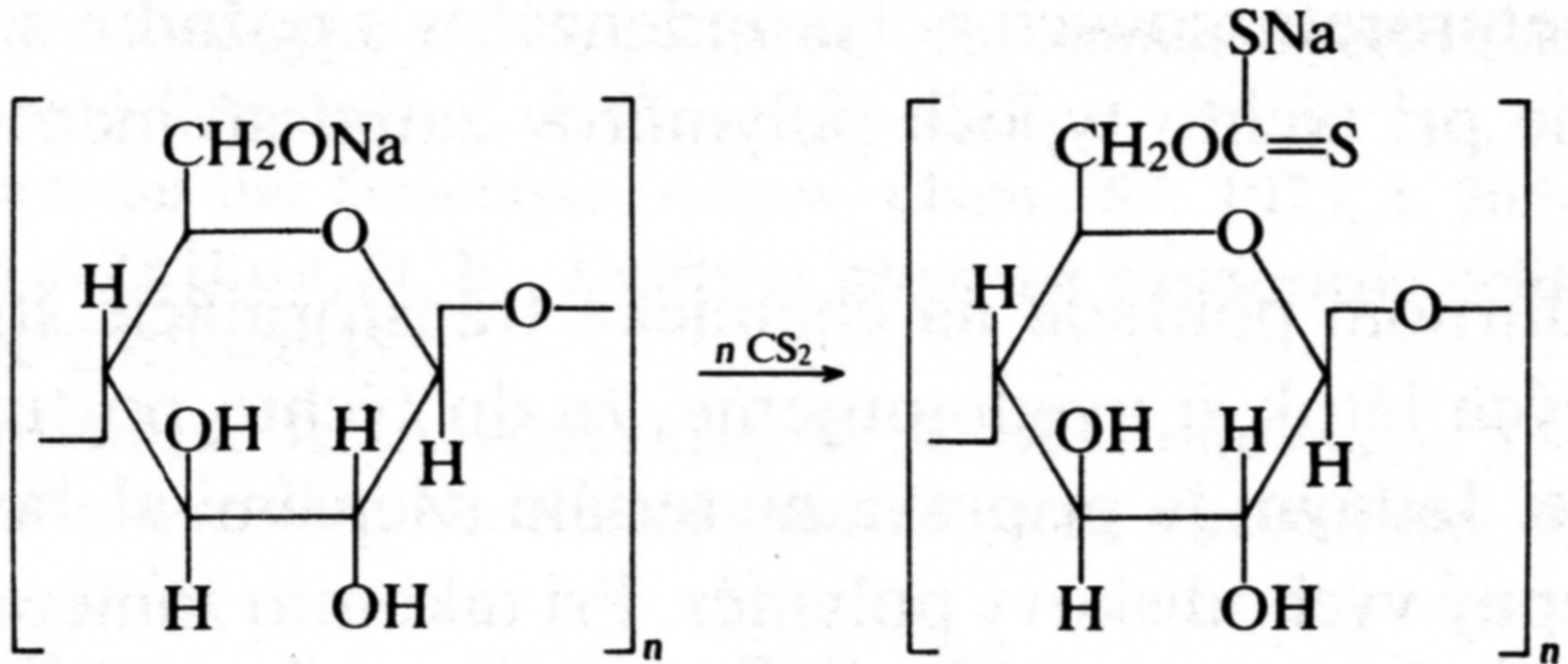
- **ALKALICELULÓZA + CS₂** > **Roztok**

3. Mokrý zvlákňování do **SRÁŽEDLA**

ALKALICELULÓZA + CS₂ > Roztok

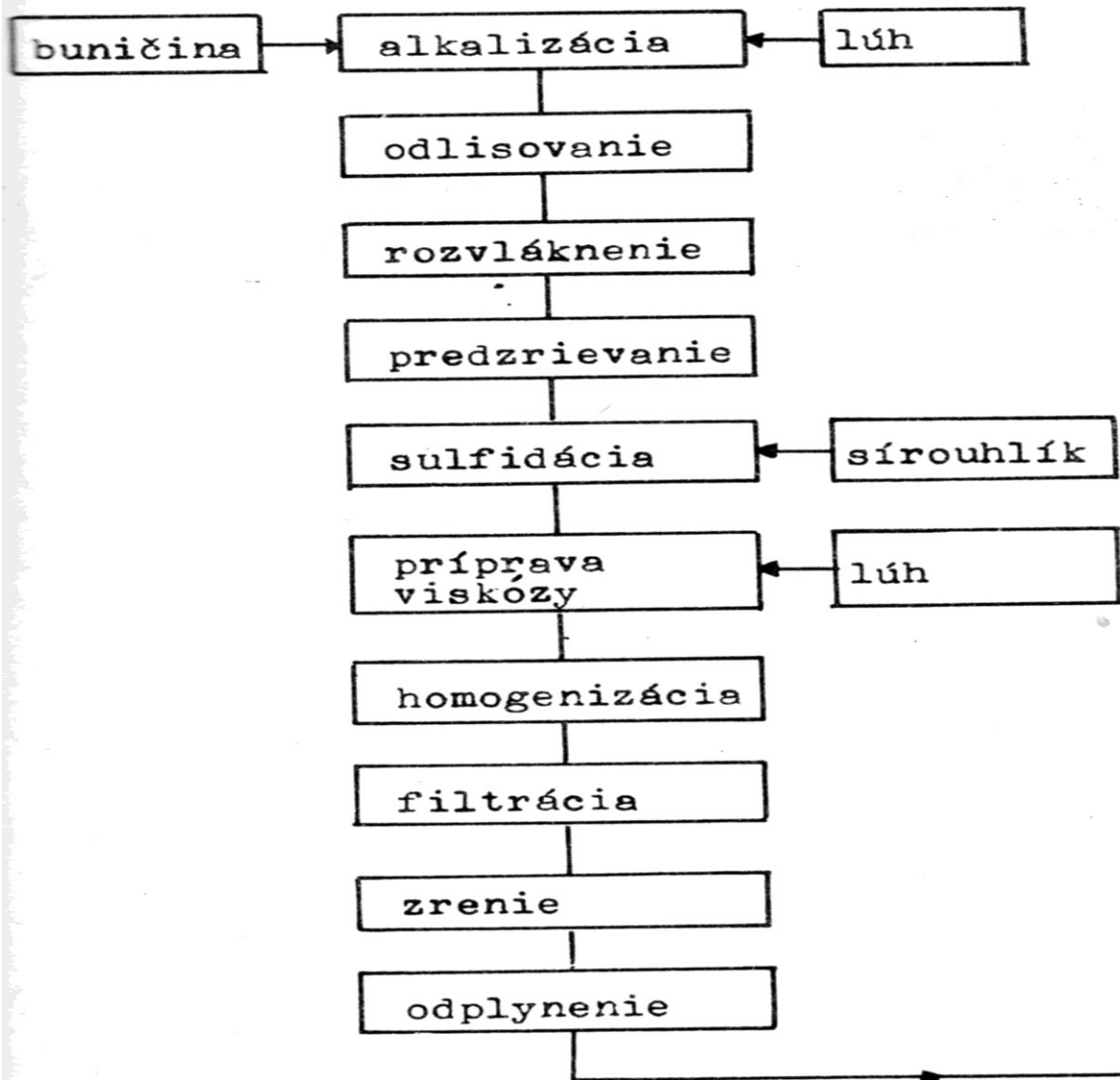
ALKALICELULÓZA

XANTOGENACE

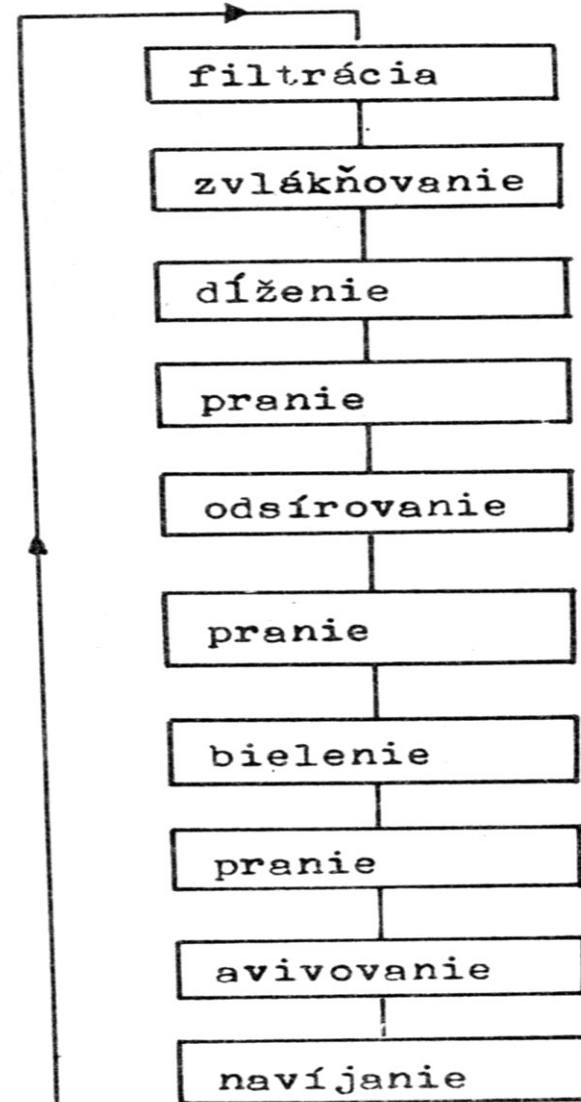


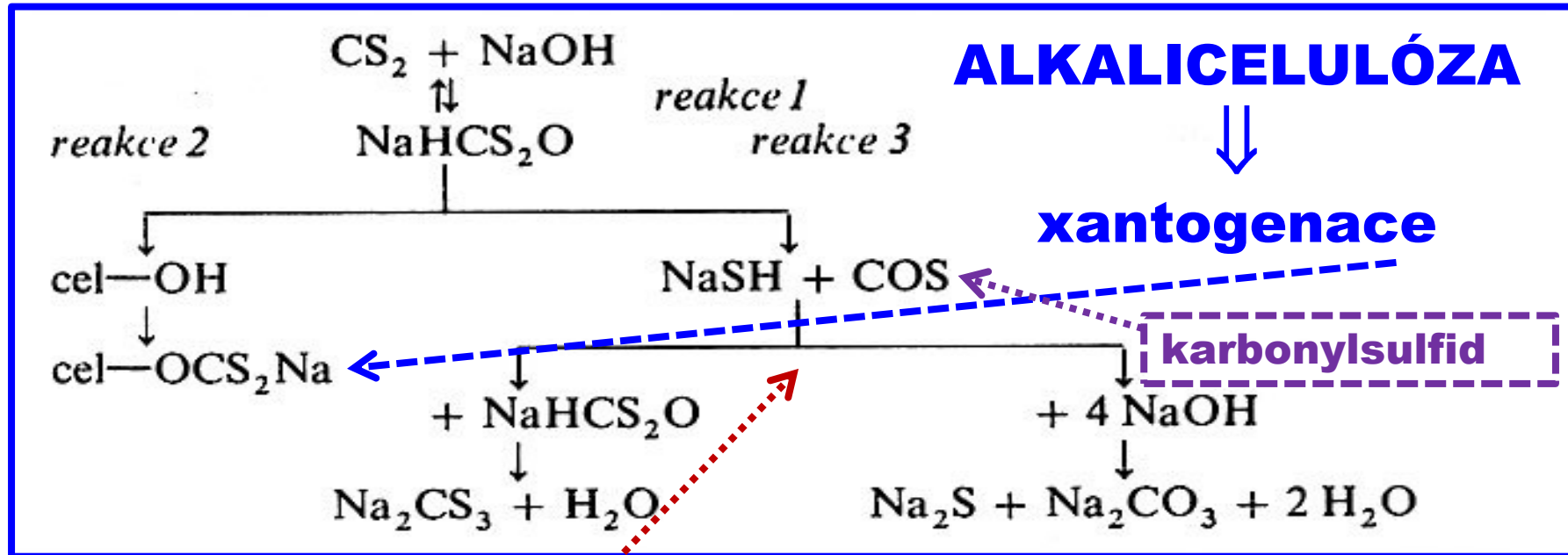
A to je jen **CHEMICKÁ ČÁST**, k tomu ještě patří **TEXTILNÍ ČÁST!**

Výroba viskózy

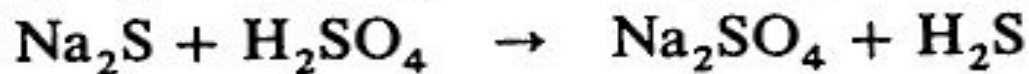
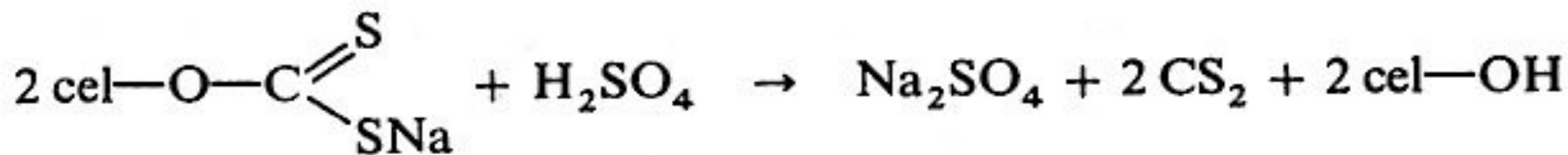
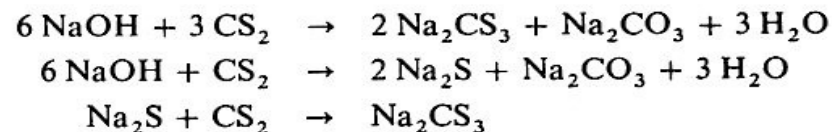


Zvlákňovanie





VEDLEJŠÍ REAKCE

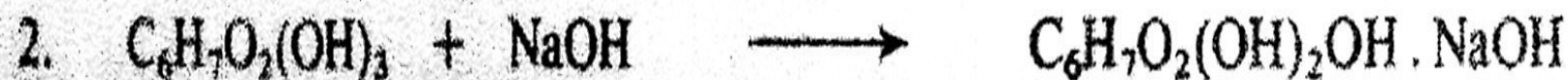


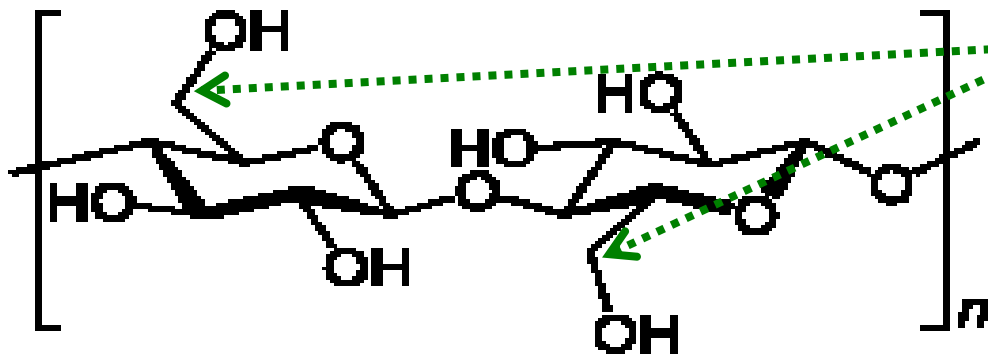
REGENERACE

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

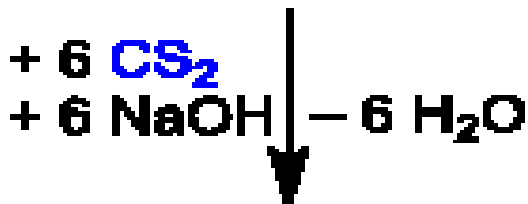


Podle této reakce tvoří celuloza s hydroxidem sodným chemickou sloučeninu typu alkoholátů, v našem případě celulosátů:

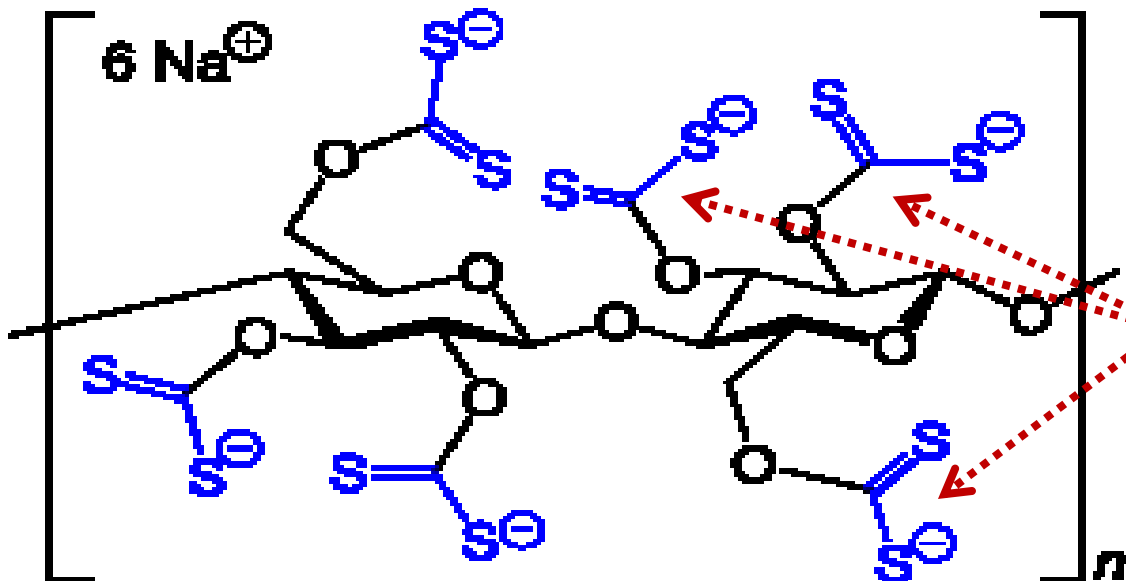




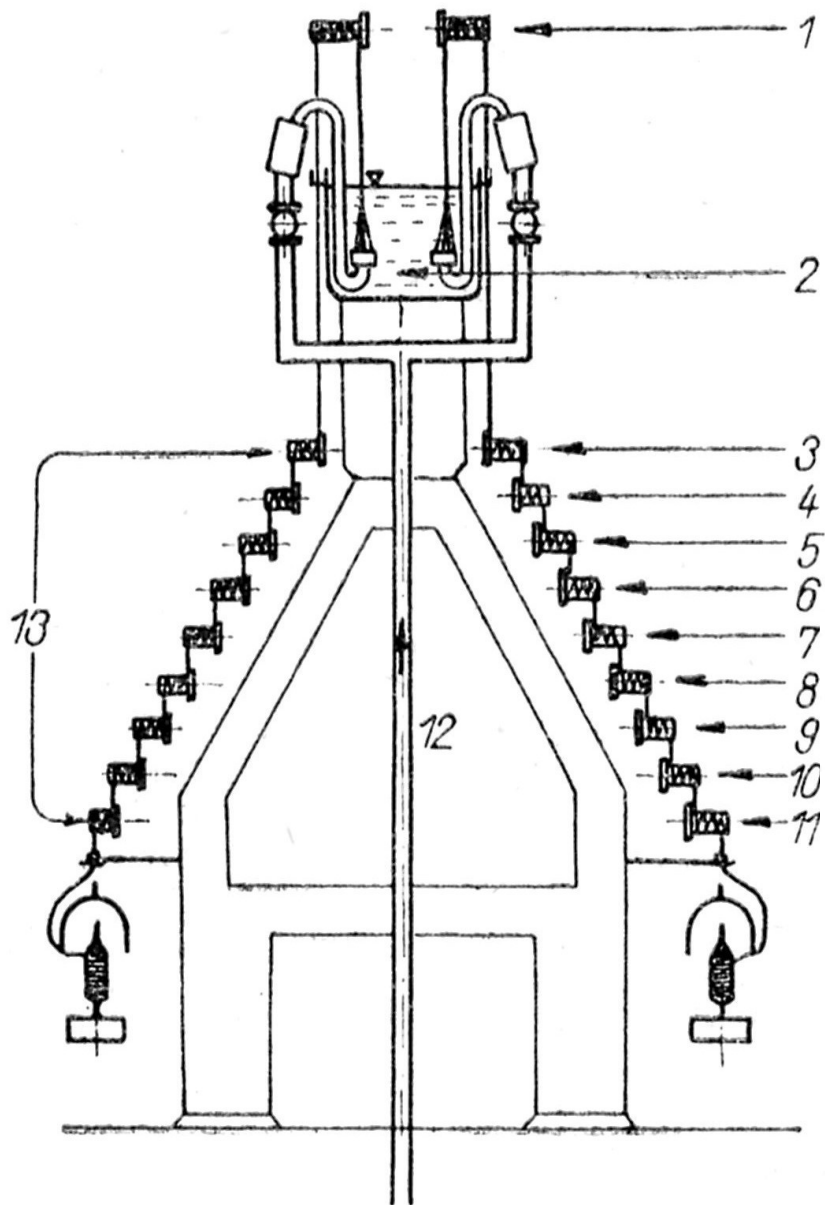
Uhlíky C6 jsou nejreaktivnější, protože jsou nejméně stericky bráněné!



XANTOGENACE CELULÓZY



Z důvodů přístupnosti 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 1?

• Technologická náročnost

– Mnoho kroků výroby

- Praní zvlákněné viskózy,
- **Odsíření vláken po praní,**
- Bělení vláken (dnes možná ozónem místo chloru),
-

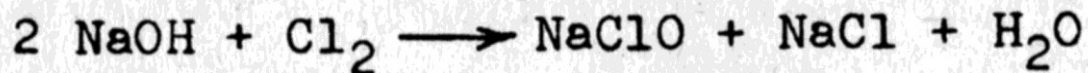
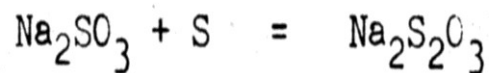
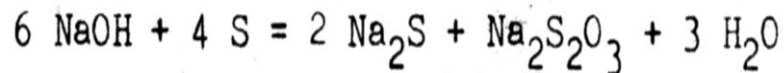
– Časově náročné

– Rozpouštědla nutná regenerovat

• Náklady

– Zařízení má mnoho strojů

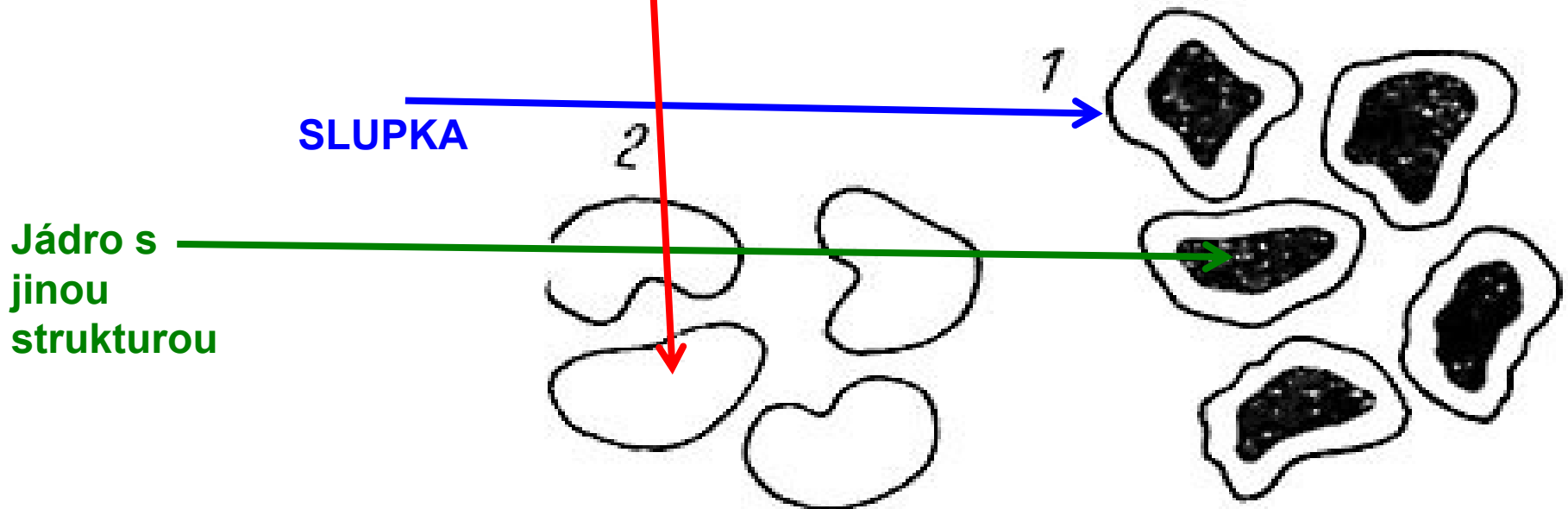
– Regenerace rozpouštědel



PROČ JE DNES VLÁKNEM MINORITNÍM 2?

- Technologická náročnost
 - Mnoho kroků výroby
 - Časově náročné
 - Rozpouštědla nutná regenerovat
- Náklady
 - Zařízení má mnoho strojů
 - Regenerace rozpouštědel
- Ochrana životního prostředí
 - Sirouhlík (CS_2)
 - **Spotřeba vody na praní vláken je až 1000 litrů/kg vlákna**
 - Evropa nechtěla investovat do např. víceplášťových budov a záchytu CS_2

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



Obr. 20. Schéma příčného řezu vláknem:

1 - vlákno s jádrem, 2 - bezjaderné 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!**

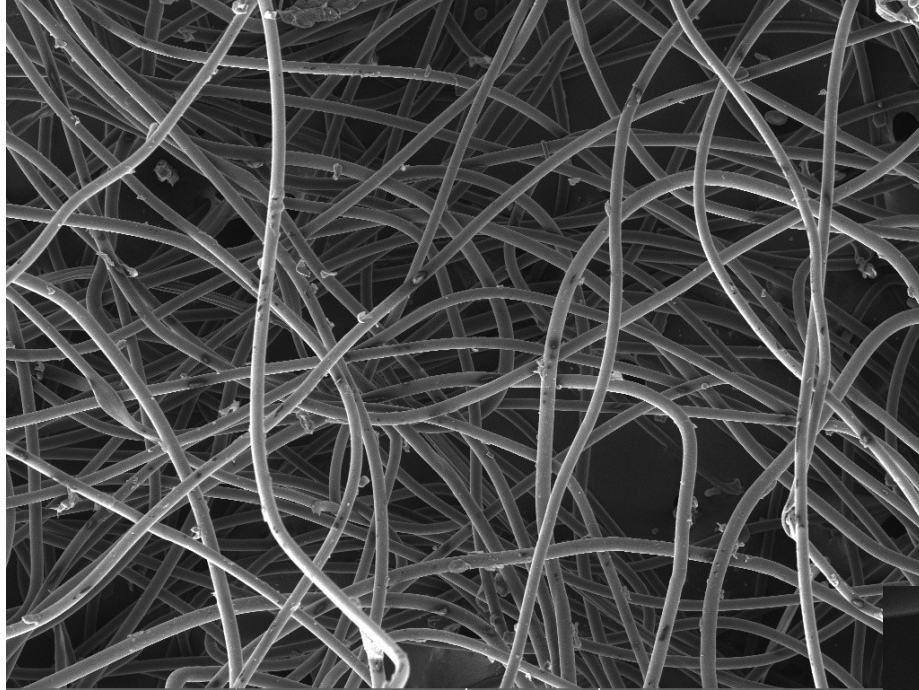
CO SE DŘÍVE VYRÁBĚLO V ČESKOSLOVENSKU Z VISKÓZY

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

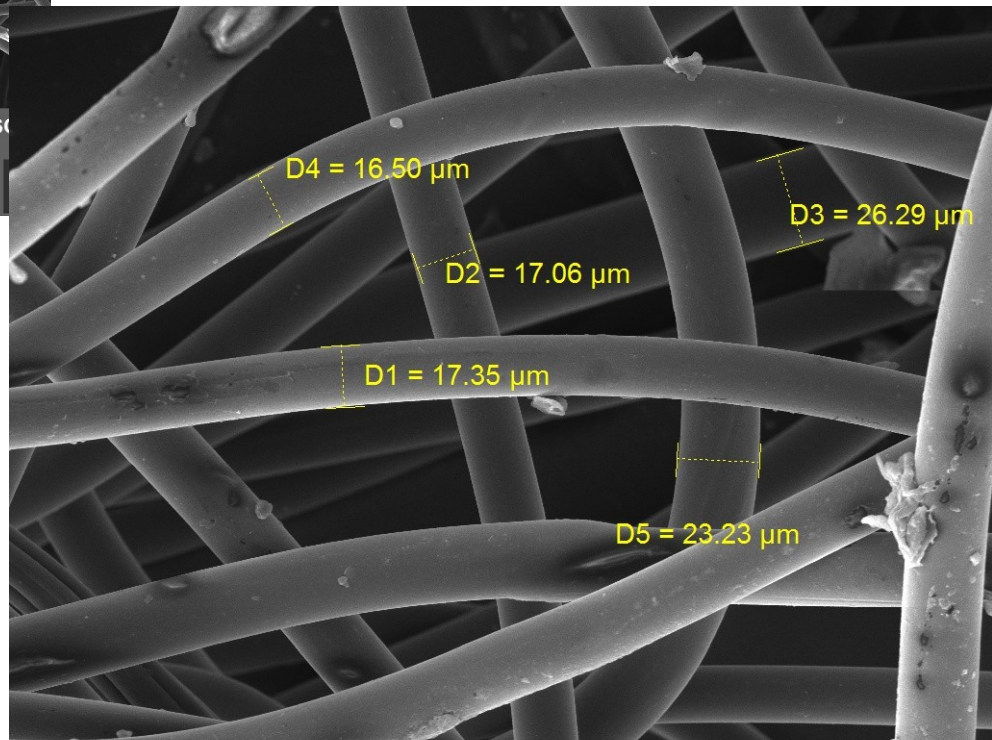
**Celková kapacita
byla v roce 1985
57 000 t !**

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



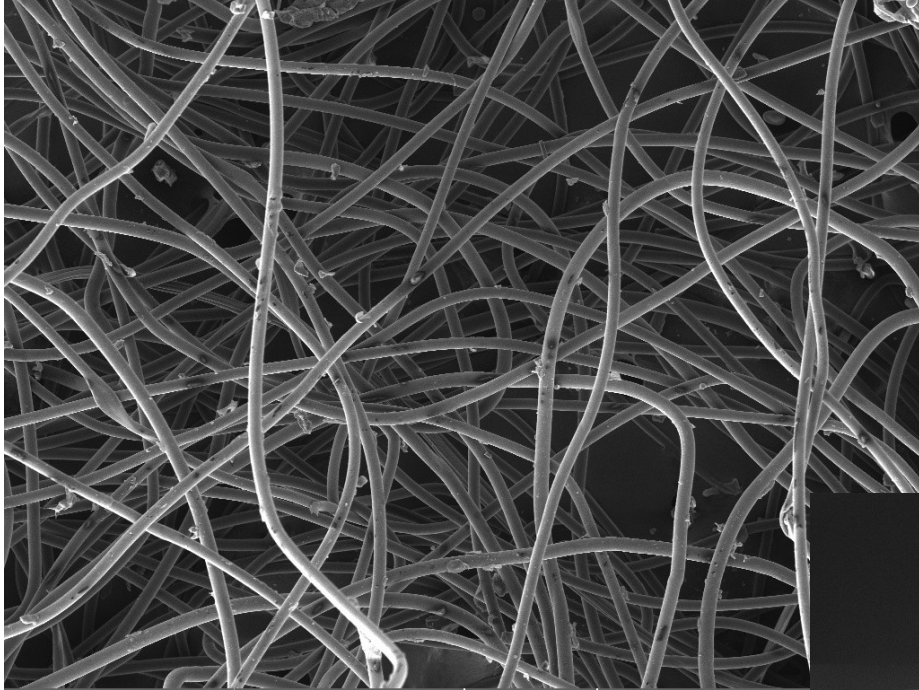
SEM HV: 15.0 kV	WD: 21.02 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 277 μm	Det: SE	50 μm
SEM MAG: 1.00 kx	Date(m/d/y): 11/22/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT

16. 11. 2020

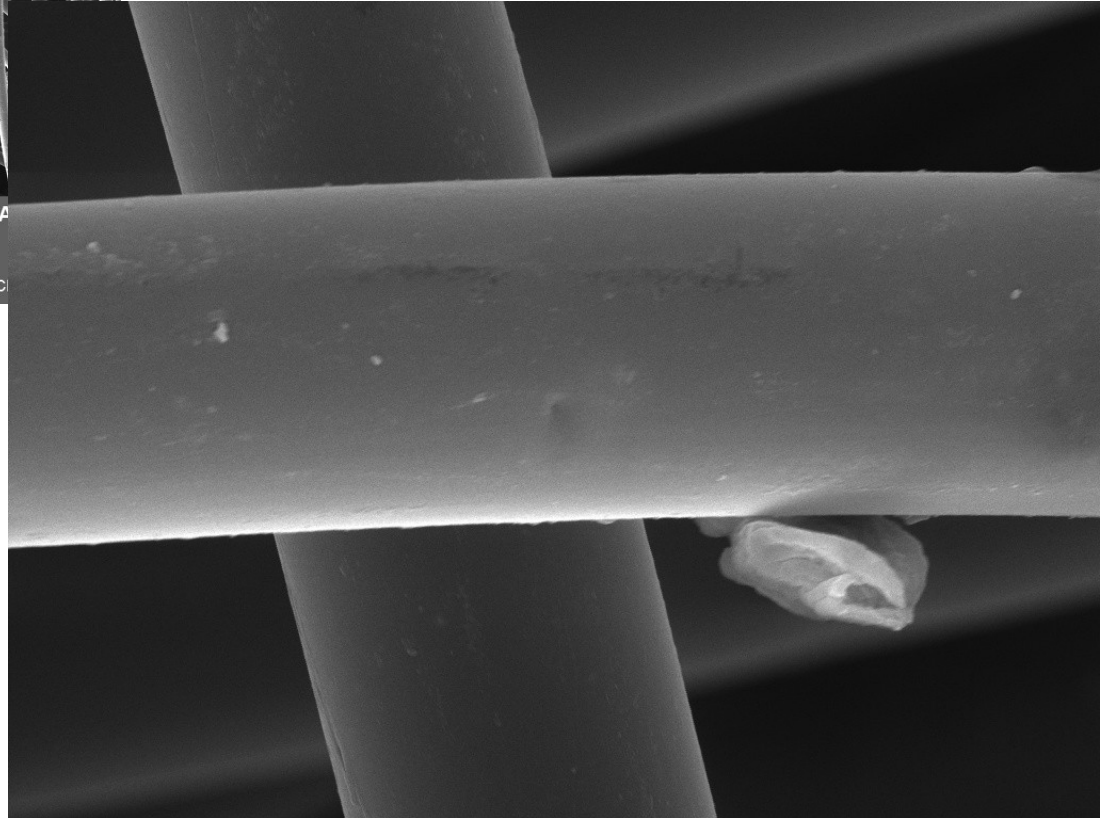
PŘÍRODNÍ
CELULÓZOVÉ

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



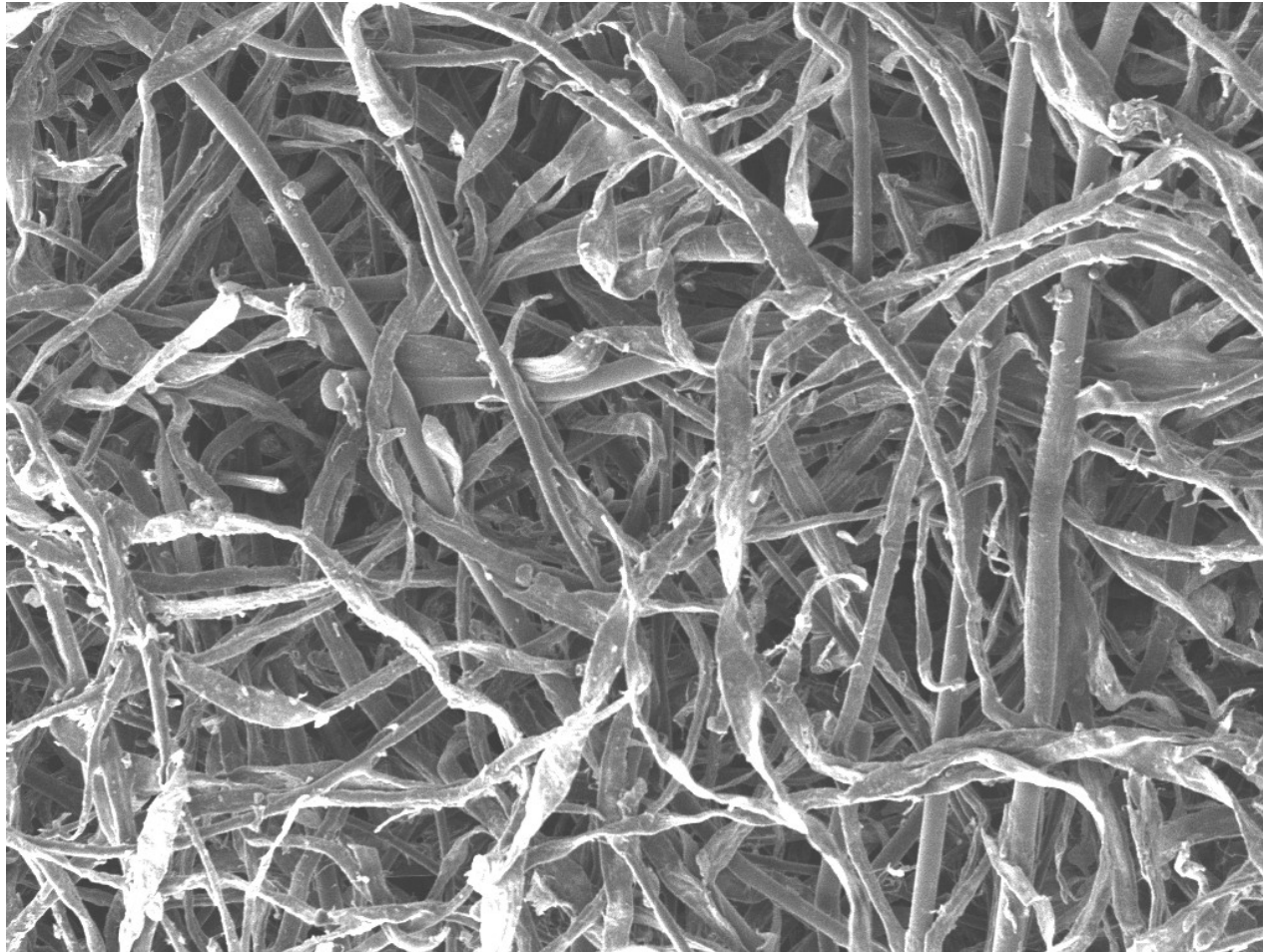
SEM HV: 15.0 kV	WD: 21.02 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 54.4 μ m	Det: SE	10 μ m
SEM MAG: 5.09 kx	Date(m/d/y): 11/22/16	Department of Physical Electronics, CEPLANT

16. 11. 2020

PŘÍ
CELULÓ

VISKÓZOVÉ VLÁKNO

Netkaná textilie **SMĚSNÁ 1**



SEM HV: 15.0 kV

WD: 21.40 mm

MIRA3 TESCAN

View field: 1.85 mm

Det: SE

500 μ m

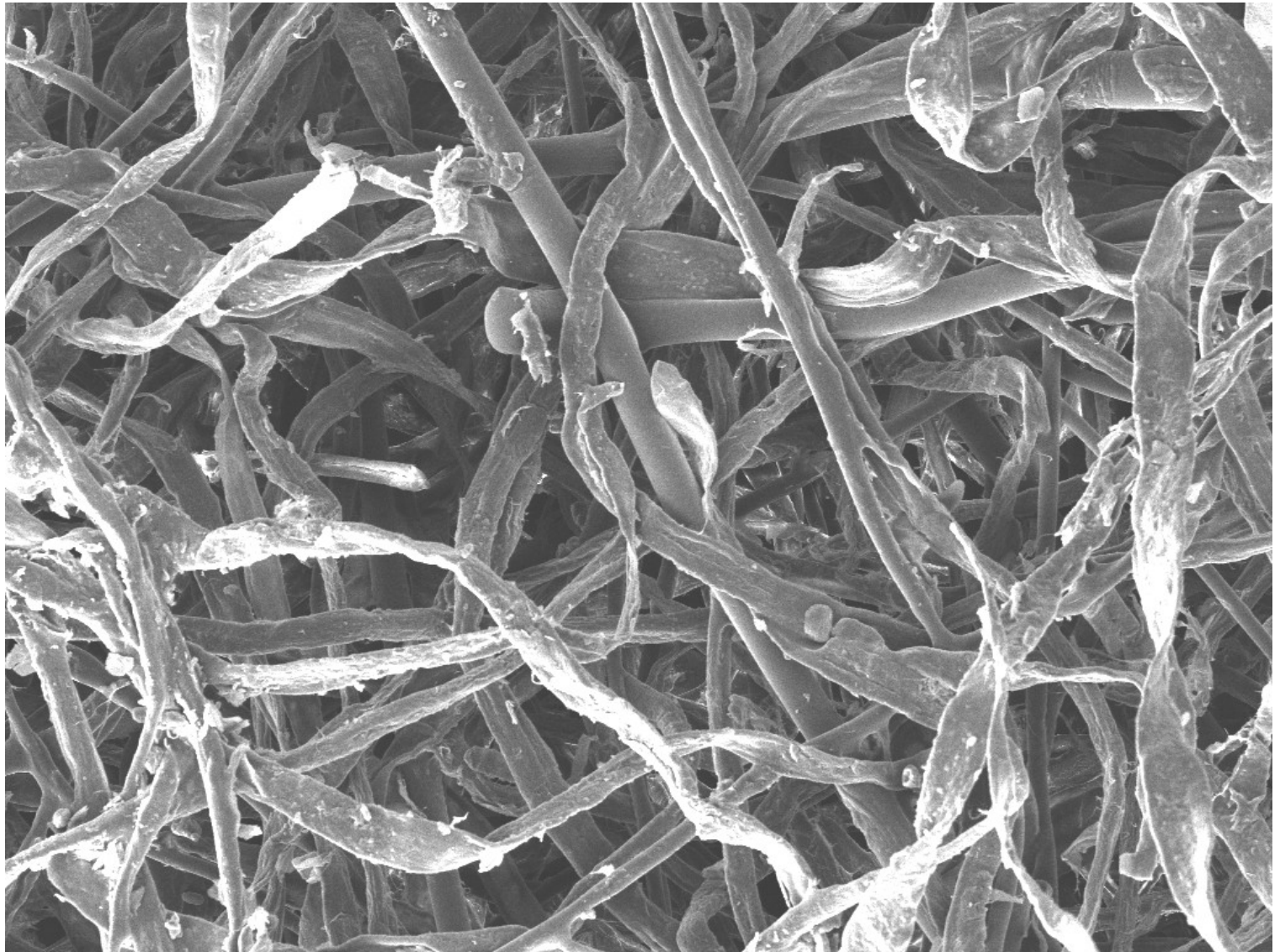
SEM MAG: 150 x

Date(m/d/y): 08/29/18

Department of Physical Electronics, CEPLANT

CELLOZOVÁ VLÁKNA 7 2020 GUST

VISKÓZOVÉ VLÁKNO Netkaná textilie SMĚSNÁ 2



SEM HV: 15.0 kV

WD: 20.71 mm

MIRA3 TESCAN

16. 11. 202

View field: 1.10 mm

Det: SE

200 μ m

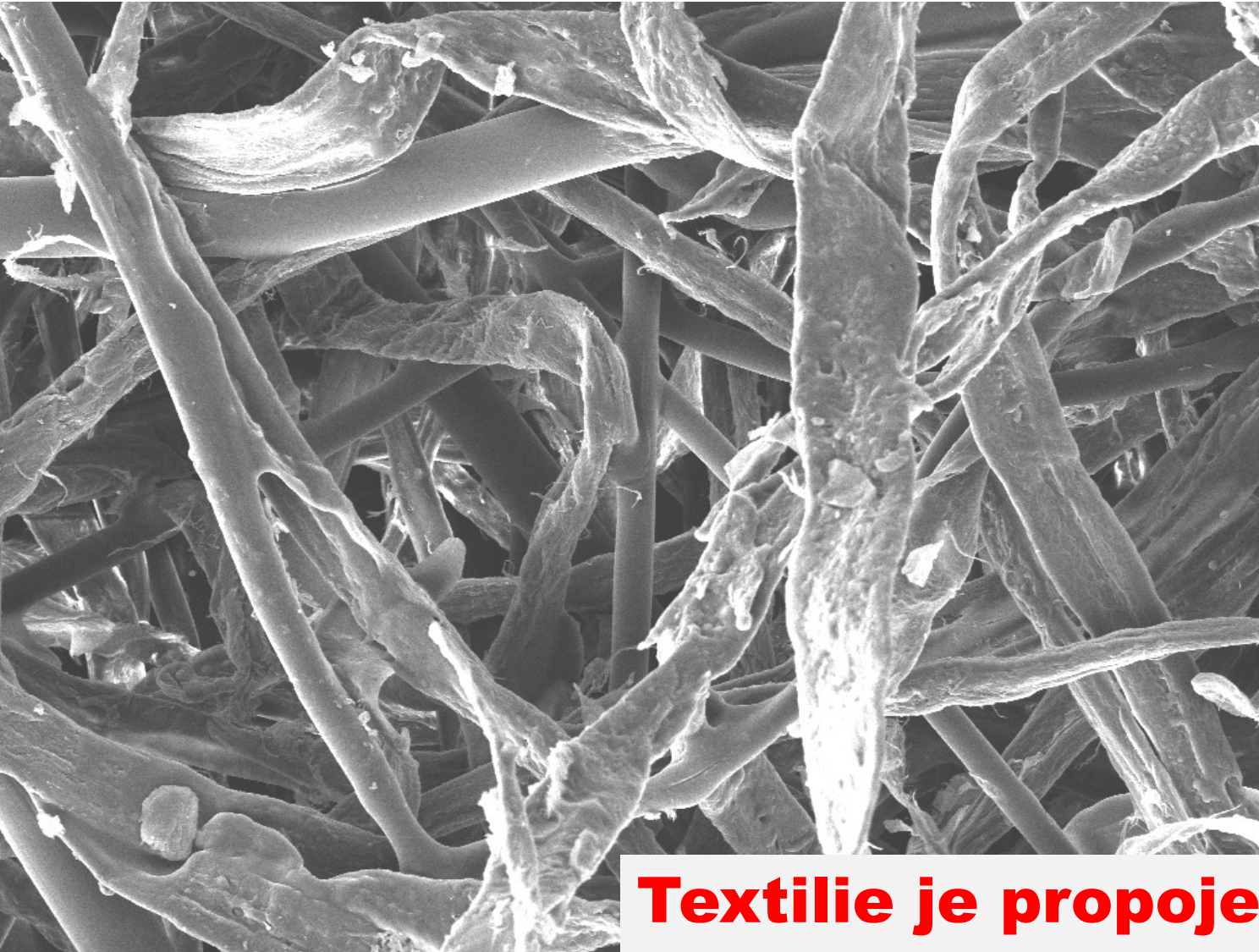
SEM MAG: 251 x

Date(m/d/y): 08/29/18

Department of Physical Electronics, CEPLANT



VISKÓZOVÉ VLÁKNO Netkaná textilie SMĚSNÁ 3



SEM HV: 15.0 kV

WD: 20.41 mm

View field: 547 µm

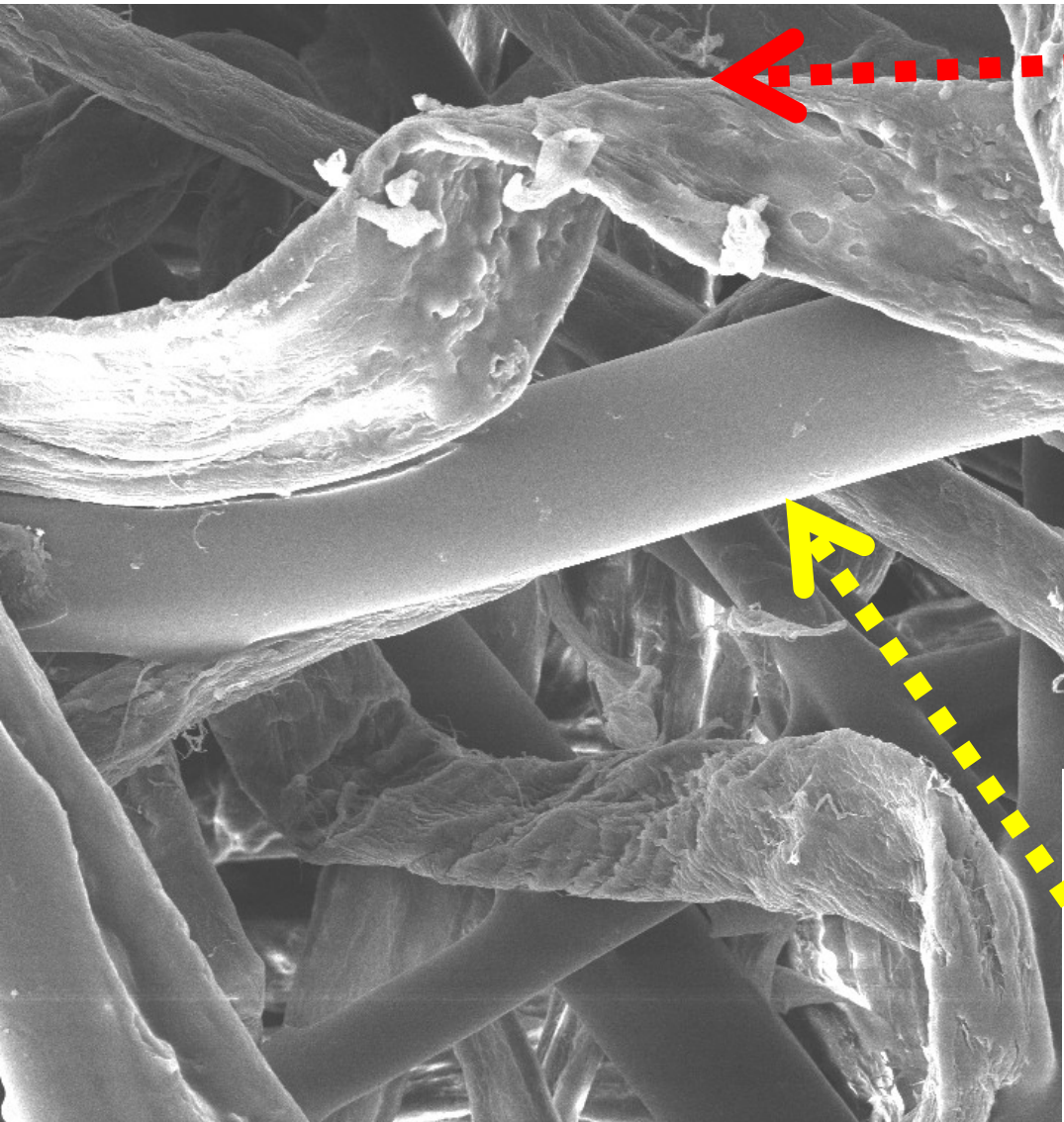
Det: SE

SEM MAG: 506 x

Date(m/d/y): 08/29/18

**Textilie je propojená jen
MECHANICKY, není v ní
POJIVO ani PROTAVENÍ**

VISKÓZOVÉ VLÁKNO Netkaná textilie SMĚSNÁ 4



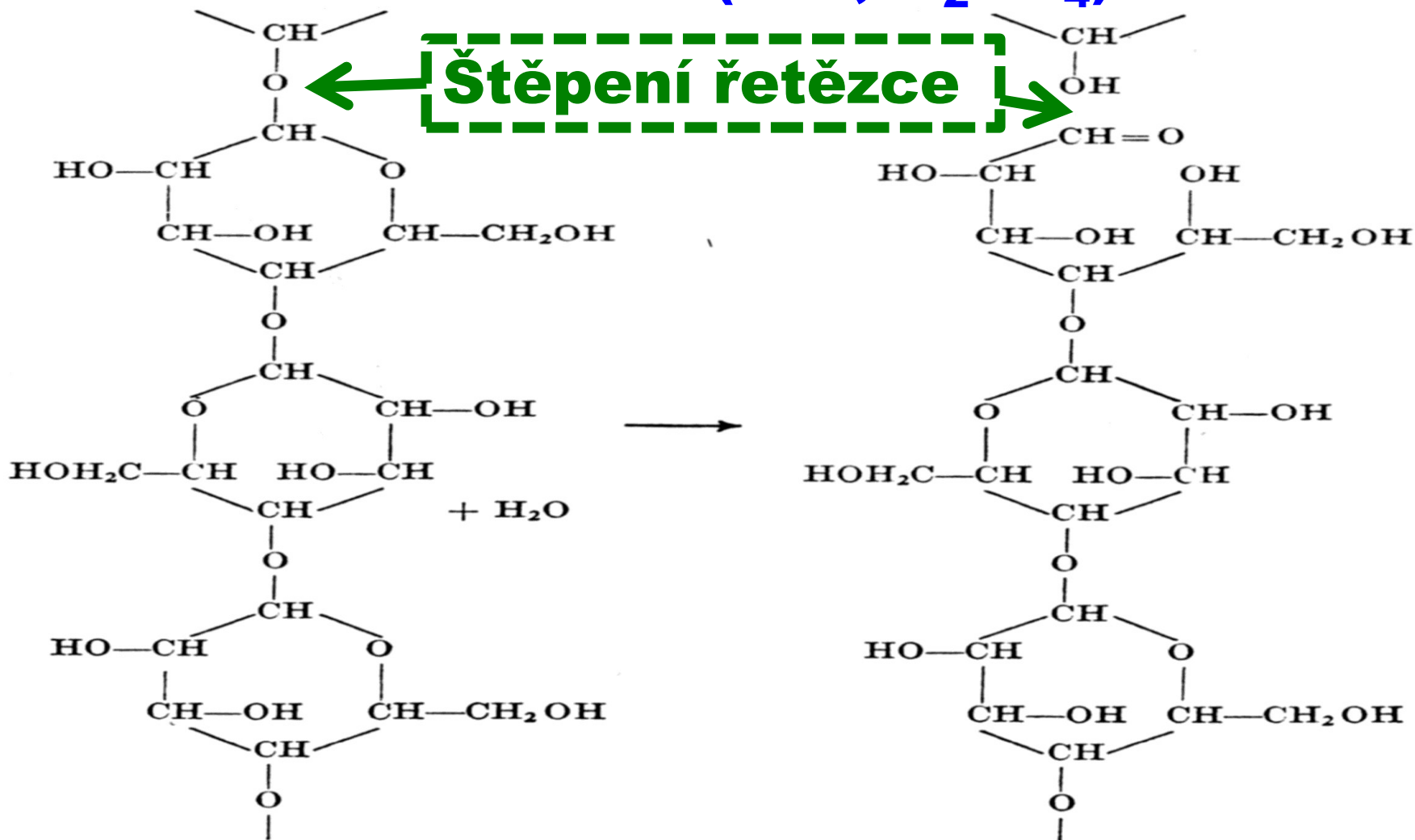
BAVLNA >
vlákno je do
spirály a není
hladké

**SYNTETICKÉ
VLÁKNO** > JE
HLADKÉ +
ROVNÉ

SEM HV: 15.0 kV	WD: 20.41 mm	
View field: 277 µm	Det: SE	50 µm
SEM MAG: 1.00 kx	Date(m/d/y): 08/29/18	Department of P

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!**

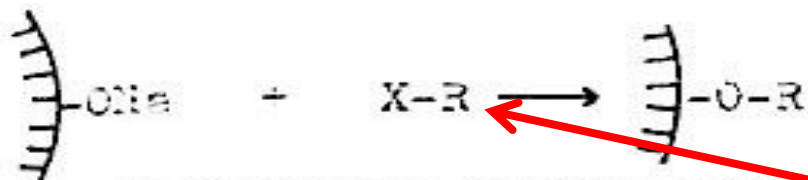
Nejnovější

trendy:

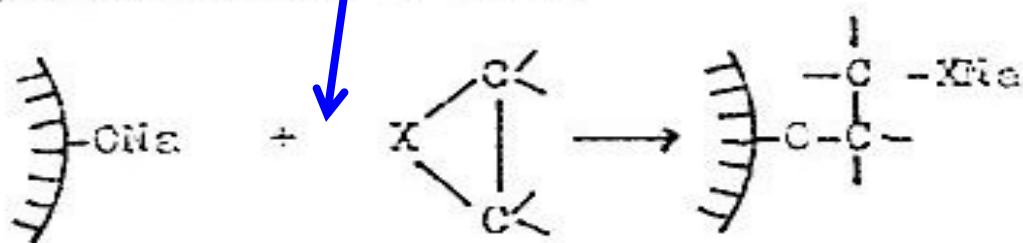
- IONTOVÉ KAPALINY,**
- TAVENIVY SOLÍ (např. $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$).**

Proč se ASI začalo vyrábět VISKÓZOVÉ VLÁKNO?

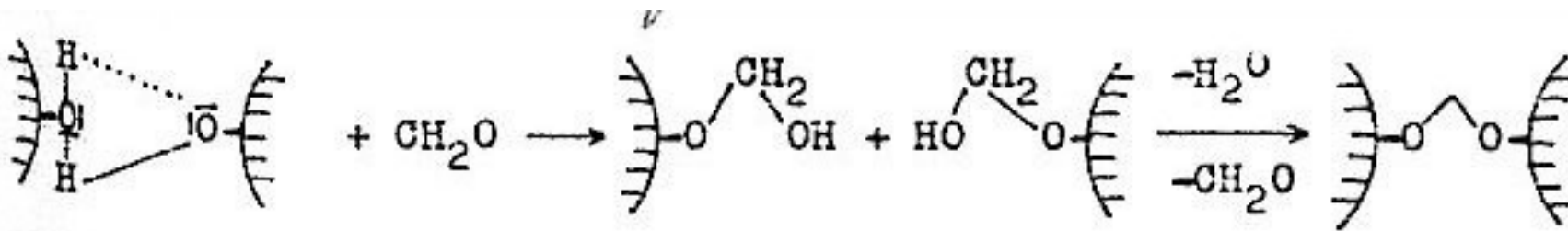
- **NEKONEČNÉ VLÁKNO**
- **Náhrada přírodního hedvábí**
- **Barvení ve hmotě**
- **Možnost různých průměrů**
- **Možnost ovlivnit mechanické vlastnosti dloužením atd.**
- **Využití celulózy jiného původu než je bavlna**
- **????????????????**



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



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



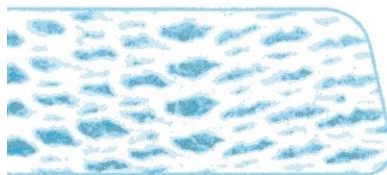
Působením aldehydu vzniká POLOACETAL a pak může reagovat na ACETAL.

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**

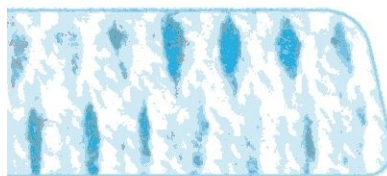


Oxidovaná vstřebatelná celulóza



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

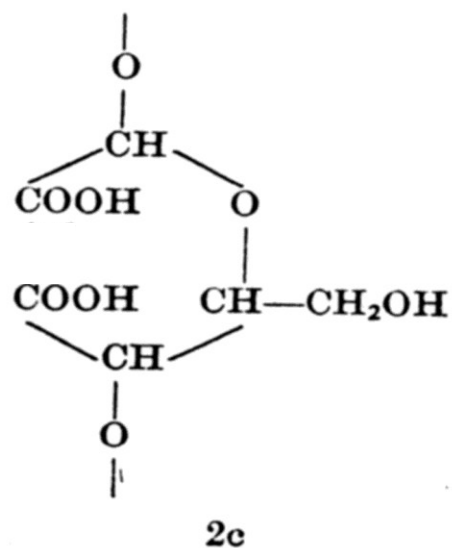
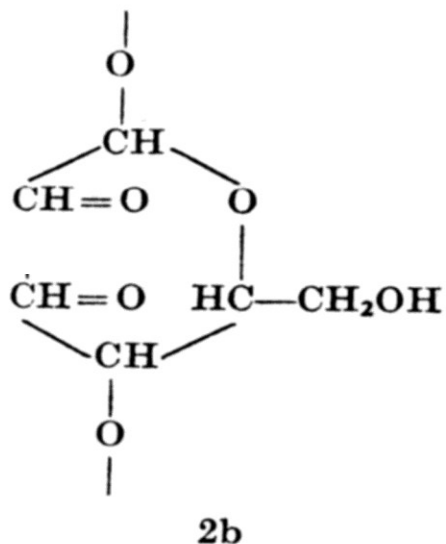
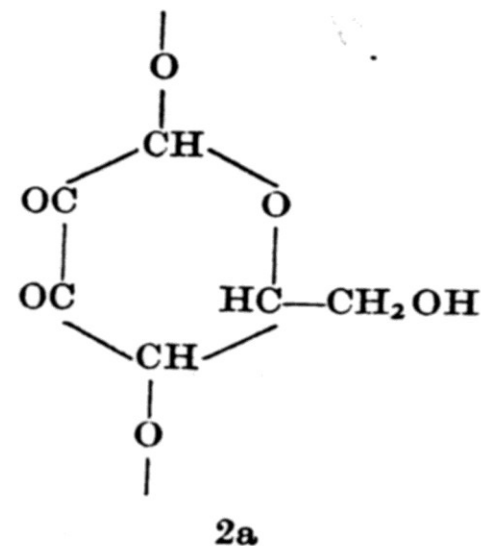
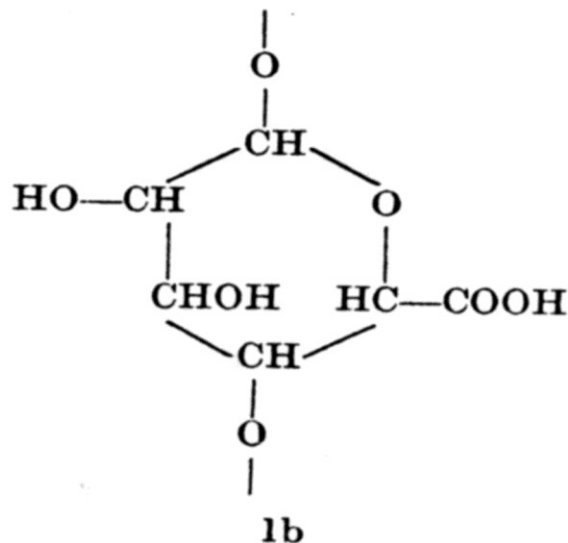
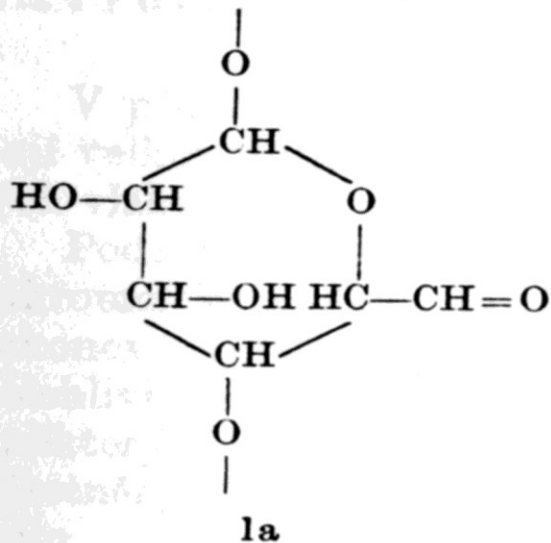
Základní schéma oxidace celulózy 1

- 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.

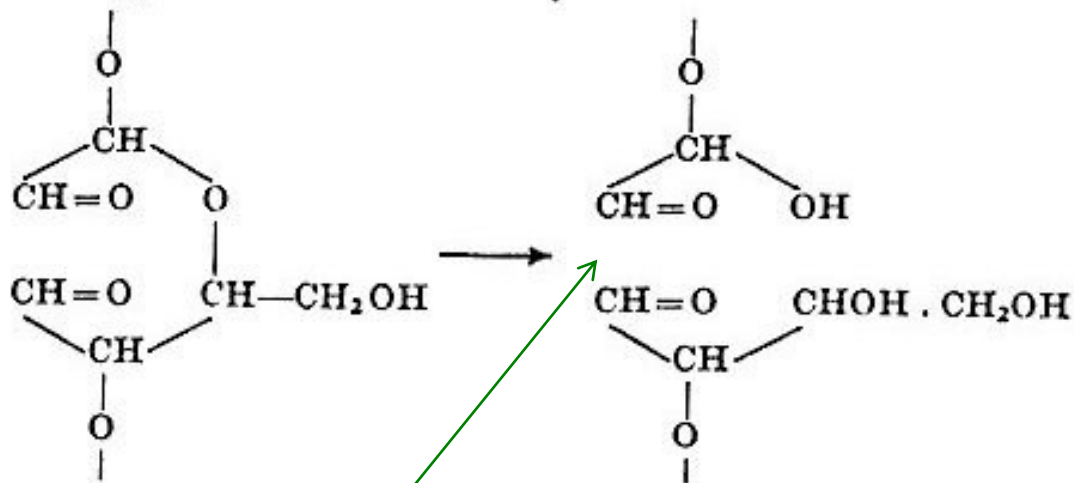
Ve skutečnosti mohou probíhat různé mechanismy vedle sebe. Přibližně lze říci, že oxidace v kyselém a neutrálním prostředí vede převážně k redukčním oxycelulózám, oxidace v alkalickém prostředí k oxycelulózám kyselým.

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

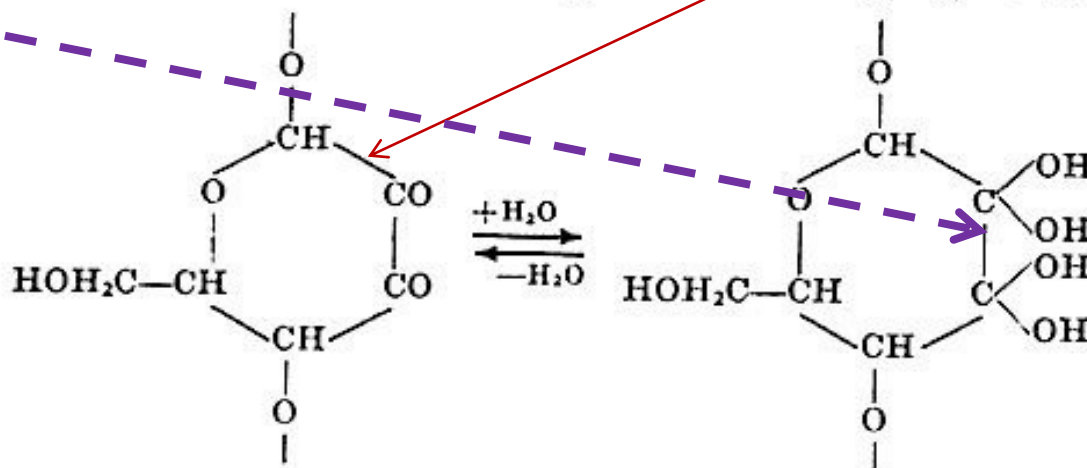
Základní schéma oxidace celulózy 2



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**



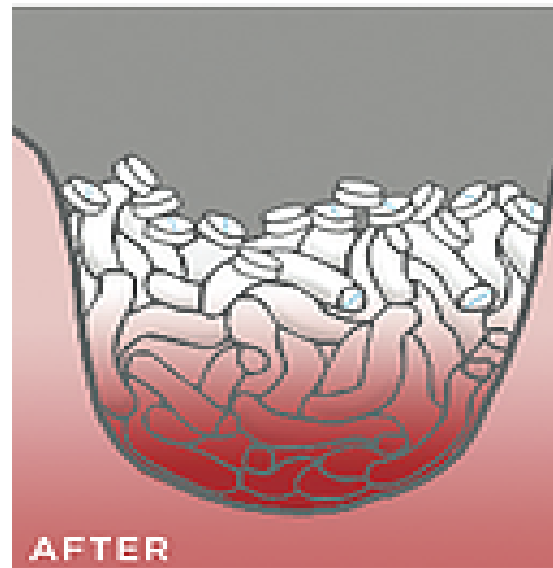
Také tento typ oxycelulózy se v alkalickém prostředí snadno hydrolyzuje.

Celulóza pro zastavování krve

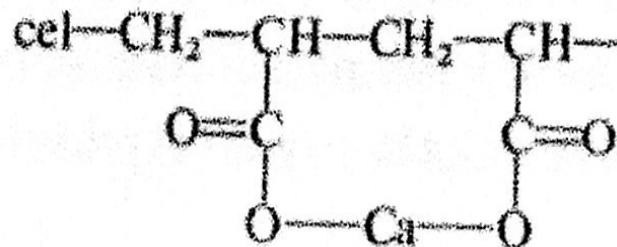
XStat® is a first-in-kind **hemostatic device** for the treatment of gunshot and shrapnel wounds. XStat works by injecting a group of **small, rapidly-expanding sponges into a wound cavity** using a syringe-like applicator. Each sponge contains an x-ray detectable marker. In the wound, the XSTAT sponges 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.**



US Patent 8,828,050 B2



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



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

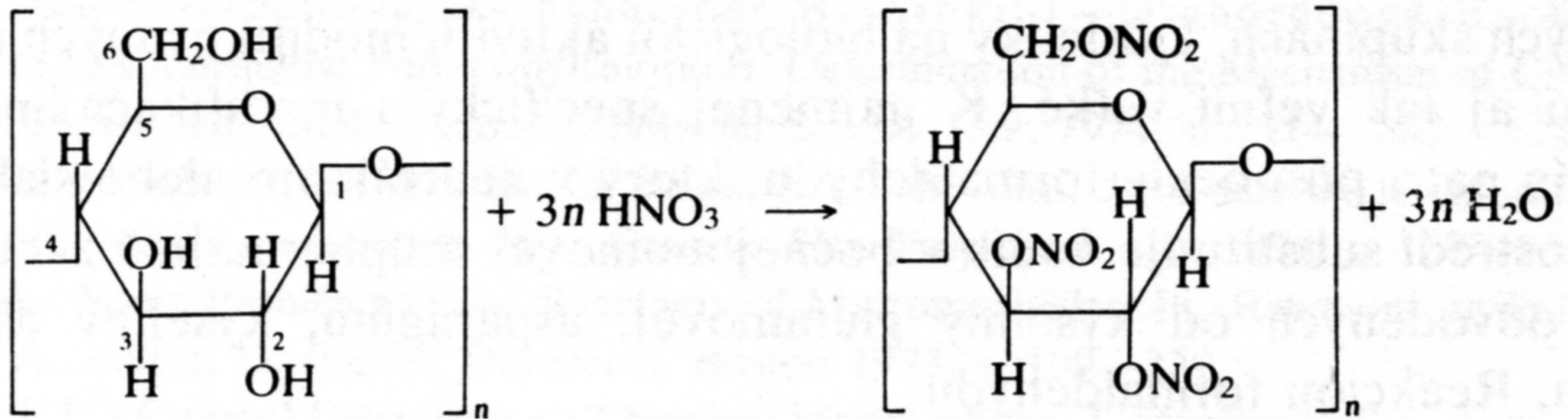
Kompres z netkaného textilu Medicomp může být v mnoha oblastech na oddělení i v ambulanci vhodnou alternativou ke klasickému mulovému kompresu.

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 1A

- **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**

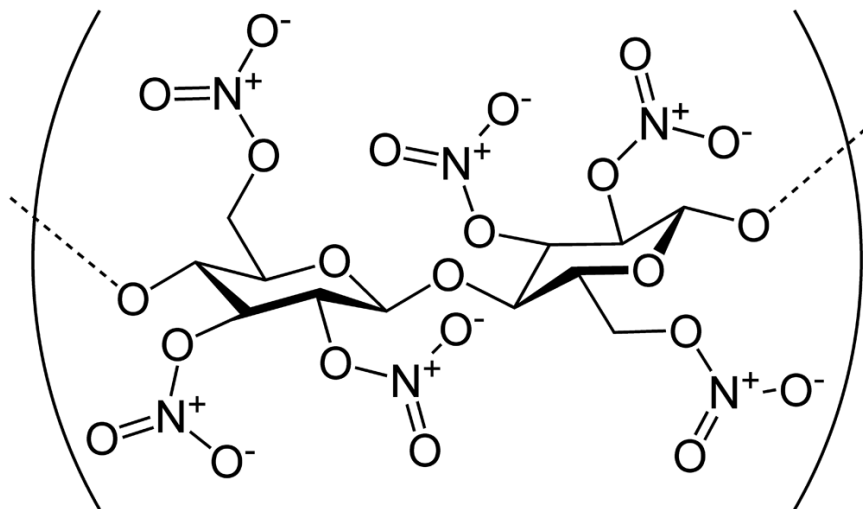
Nitrocelulóza 1B



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

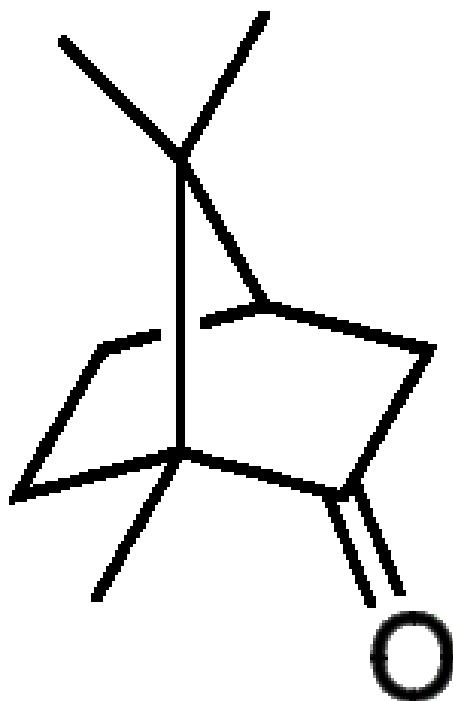
- **Automobilové laky na karosérie**
- **Laky na skluznice lyží (HISTORICKÝ POSTUP)**

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 válčováním 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, **míček 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] <u>heptan</u> -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.

NITROCELULÓZA & JEJÍ IDENTIFIKACE

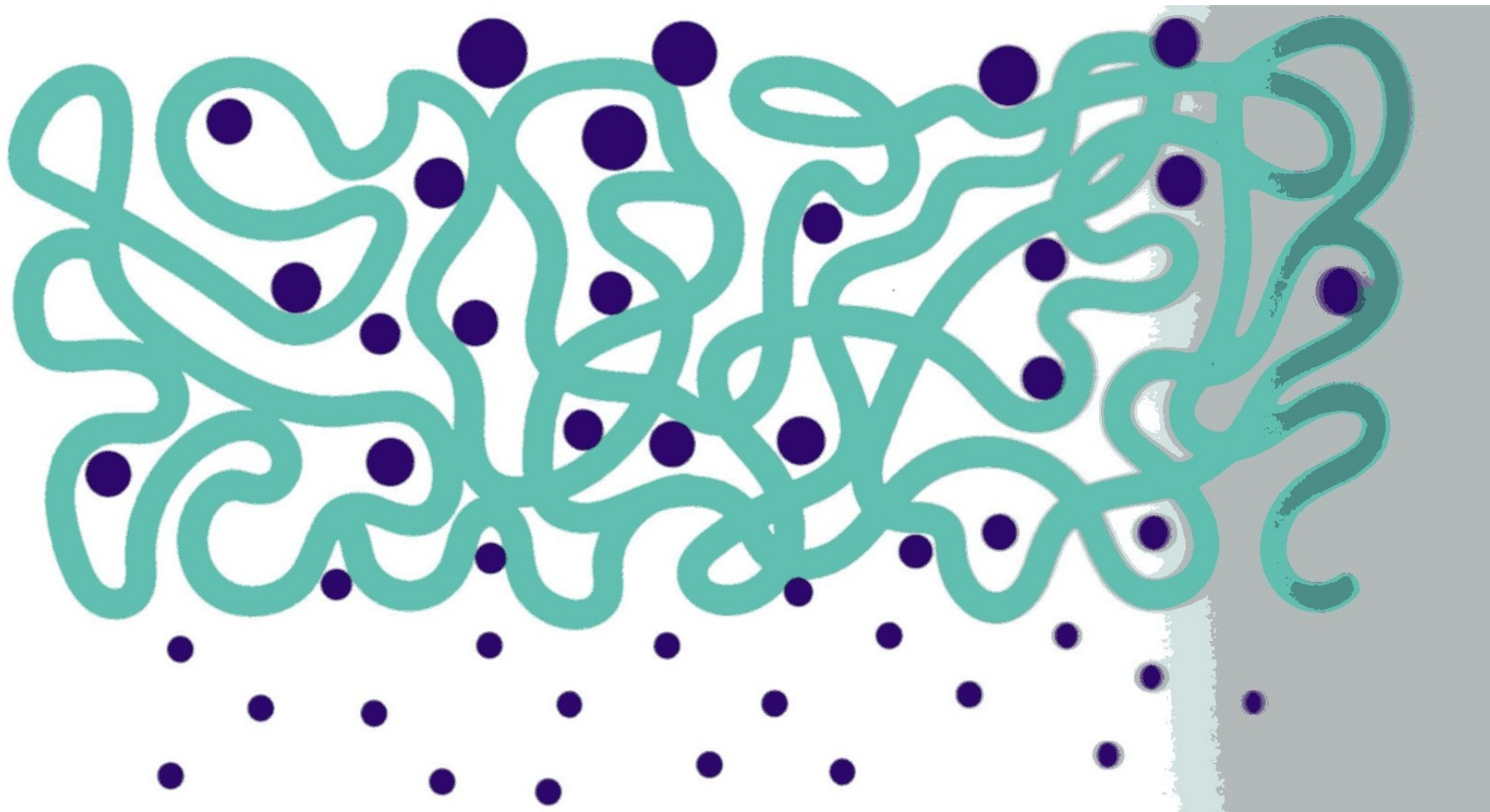
Velmi pěkné video identifikace NITROCELULÓZOVÝCH filmů

https://www.youtube.com/watch?v=o6RSovJd7ck&ab_channel=B.L

Ukázáno na rozlišení filmových podložek z:

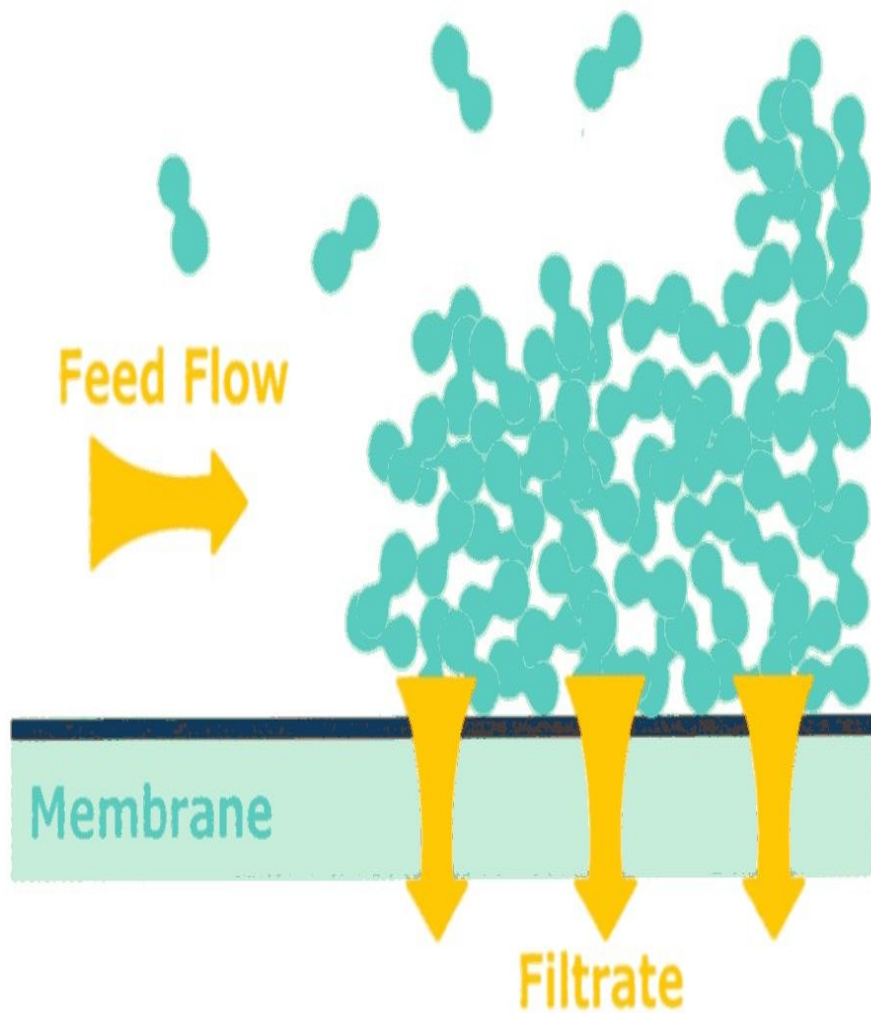
- **Acetát celulózy,**
- **NITROCELULÓZA,**
- **PETP**

Jedná se o reakci na důkaz dusičnanů

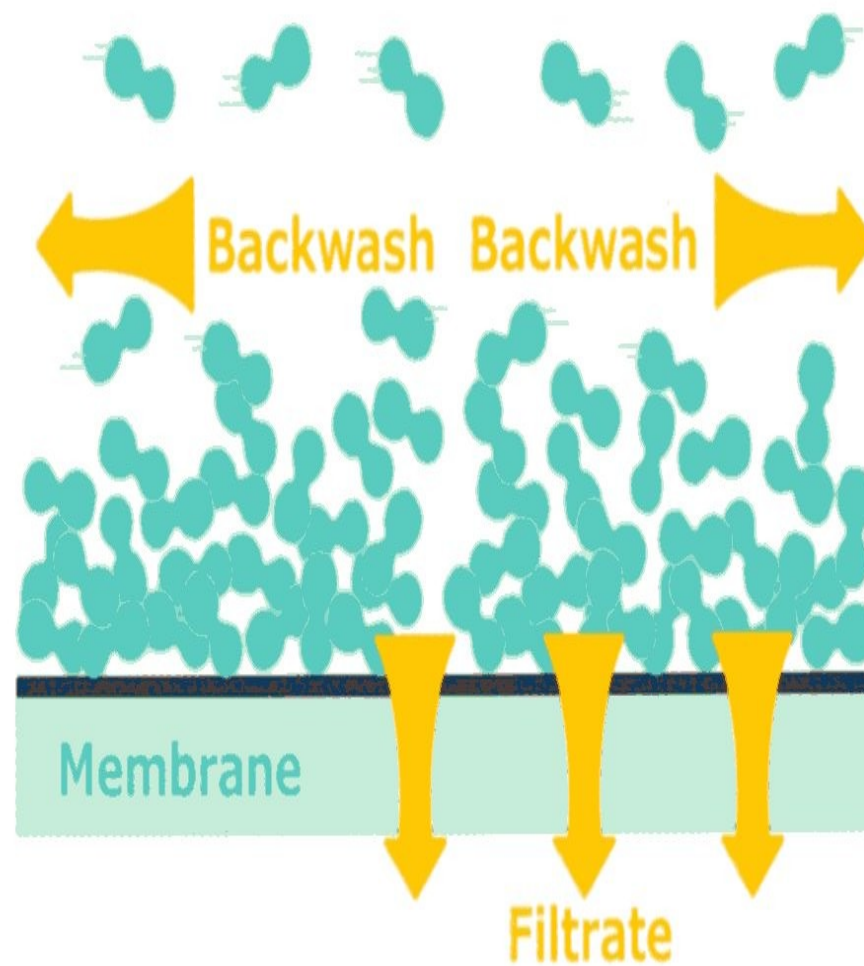


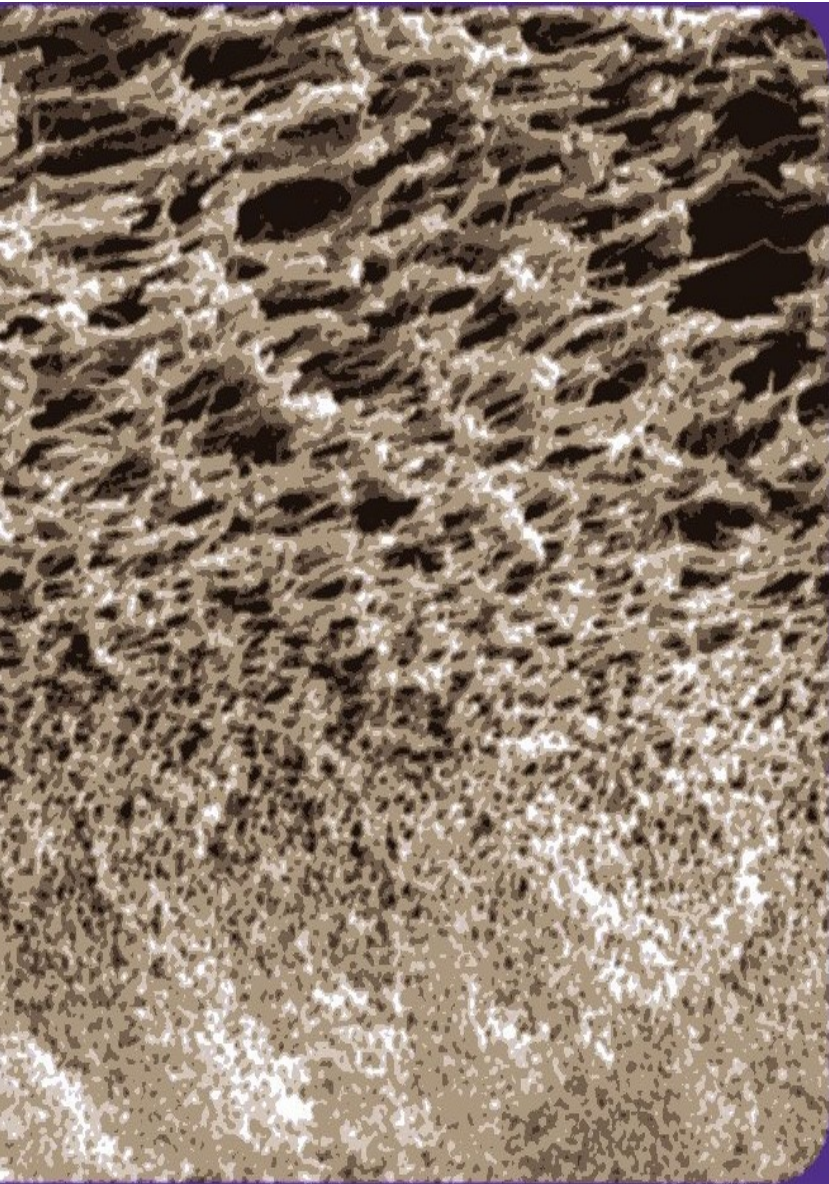
Depth filters randomly entrap particles in this cross-sectional schematic

Forward Flow



Backwash





Structure of a solvent-cast membrane

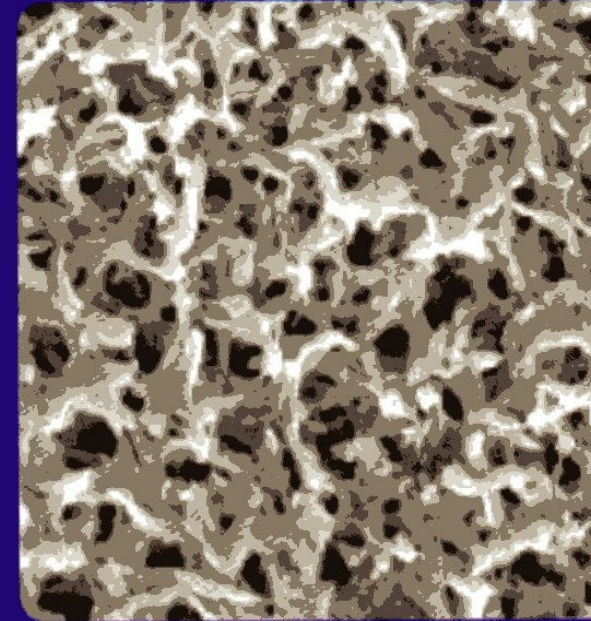
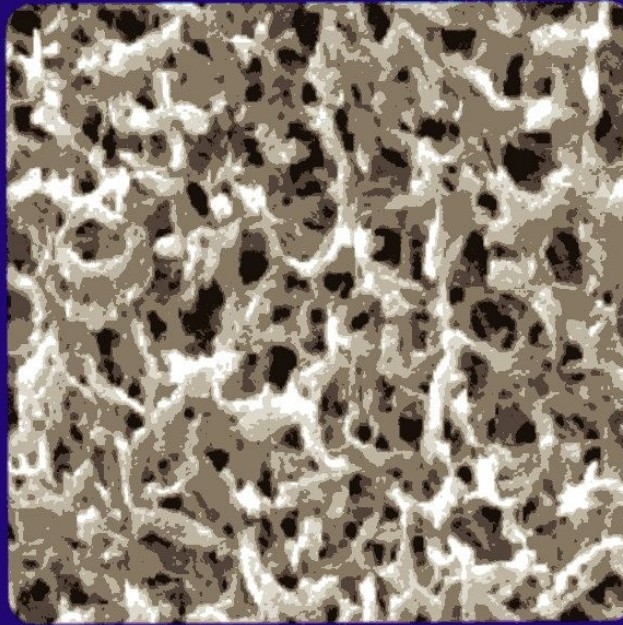
Scanning electron microscopy reveals the pore structure of a polyethersulfone membrane formed by the solvent cast technique.

Top

Bottom

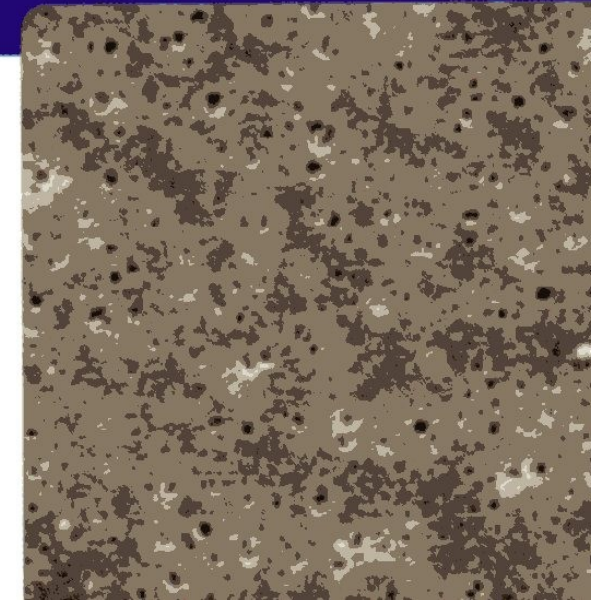
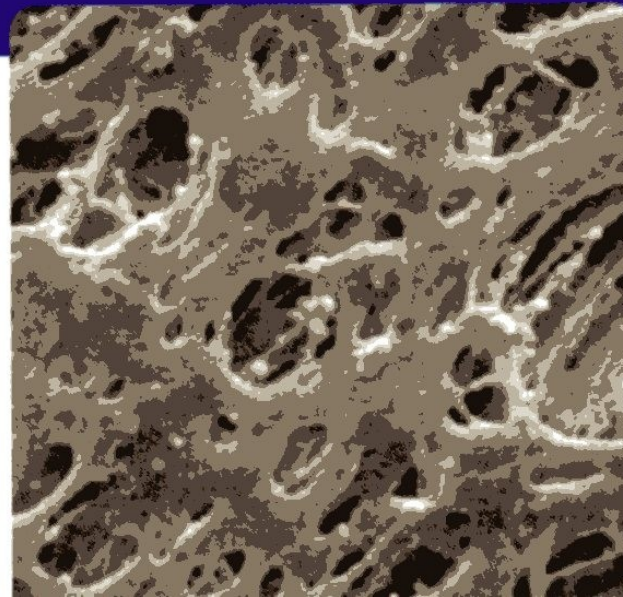
Symmetric

Durapore® PVDF

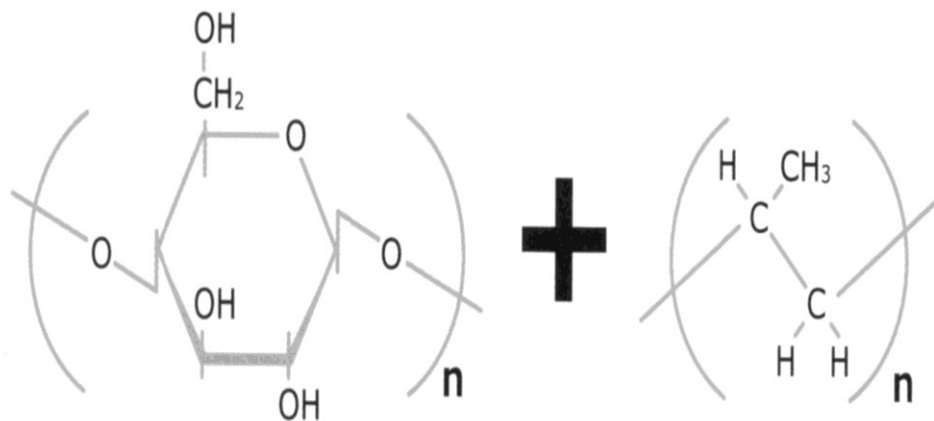


Asymmetric

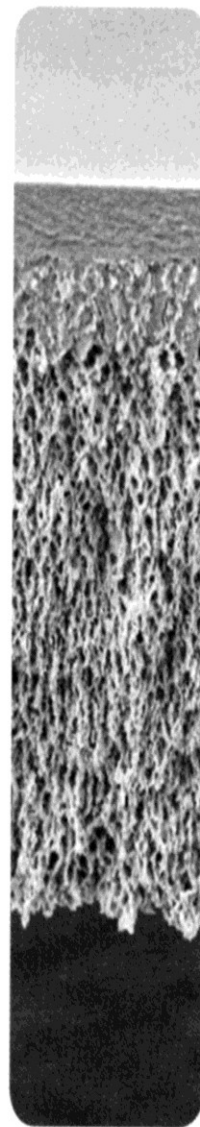
**Millipore Express®
Plus PES**



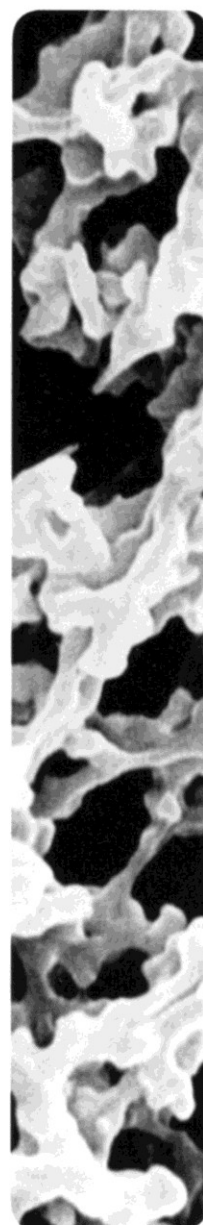
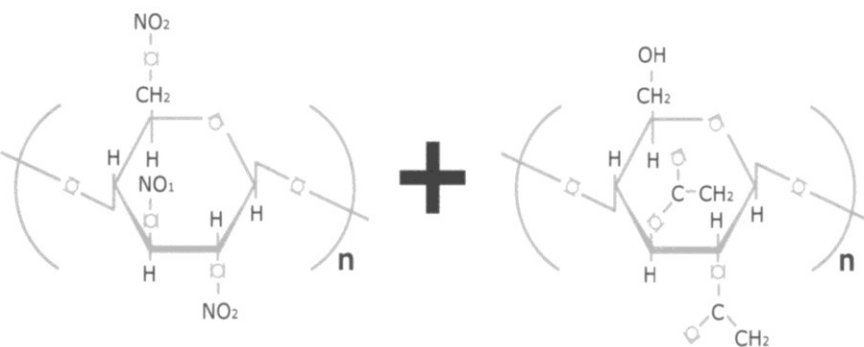
Ultracel®-PL Membrane



Brand Name	Ultracel®-PL Membrane
Membrane Material	Regenerated Cellulose
Pore Sizes (NMWL)	1 to 100 kDa
Wettability	Hydrophilic
Chemical Compatibility	Broad chemical compatibility, compatible with both aqueous and organic solvents
Sterilizability	Autoclave, EtO and solvent incubation
Surface Option	White
Key Properties	Low protein binding, polyolefin backing material provides support without impeding flow
Key Applications	Concentration of protein solutions, separation of low from high molecular weight molecules, protein binding studies, buffer exchange
Devices	Amicon® Ultra devices, Stirred cell membrane discs, Microcon® devices, Centrifree® devices



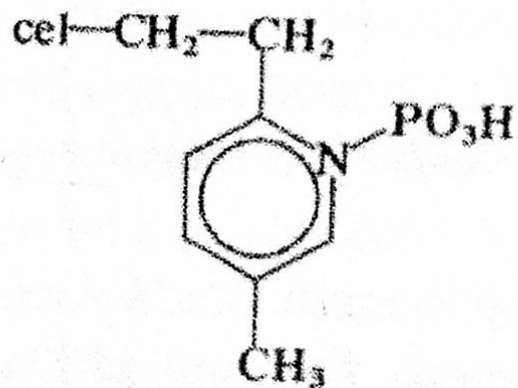
MF-Millipore™ Membrane



Brand Name	MF-Millipore™ Membrane
Membrane Material	Mixed Cellulose Esters (MCE)
Pore Sizes (µm)	0.025 - 8
Thickness (µm)	105 -150
Water Flow (mL/min/cm ²) @27.5 in. Hg	20.1 - 625
Air Flow (L/min/cm ²) @ 10 psi	0.12 - 68.9 (typical values)
Porosity (%)	70 - 84
Wettability	Hydrophilic
Refractive Index	1.50 -1.52
Temperature Limitations	55 °C max
Protein Binding Capacity	(IgG) 299 - 319 µg/cm ²
Chemical Compatibility	Recommended for aqueous solvents
Sterilizability	Autoclave, EtO
Surface Option	Black, white, gridded
Key Properties	Versatile fast-flowing membrane, supports cell growth, high protein-binding
Key Applications	Sterilizing filtration, air monitoring, general clarification, bacteriological analysis, drop dialysis, particle analysis, colony hybridization, nucleic acid and protein blotting, ELISpot
Devices	Millex® syringe filters, Millicell® plates/inserts, Cathivex® filters, MultiScreen® plates, Stericup® filters, Steritest™ devices, Sterivex™ filters, Microfil® devices, filter discs

Snížená hořlavost viskózních vláken vnesením FOSFORU do makromolekuly celulózy

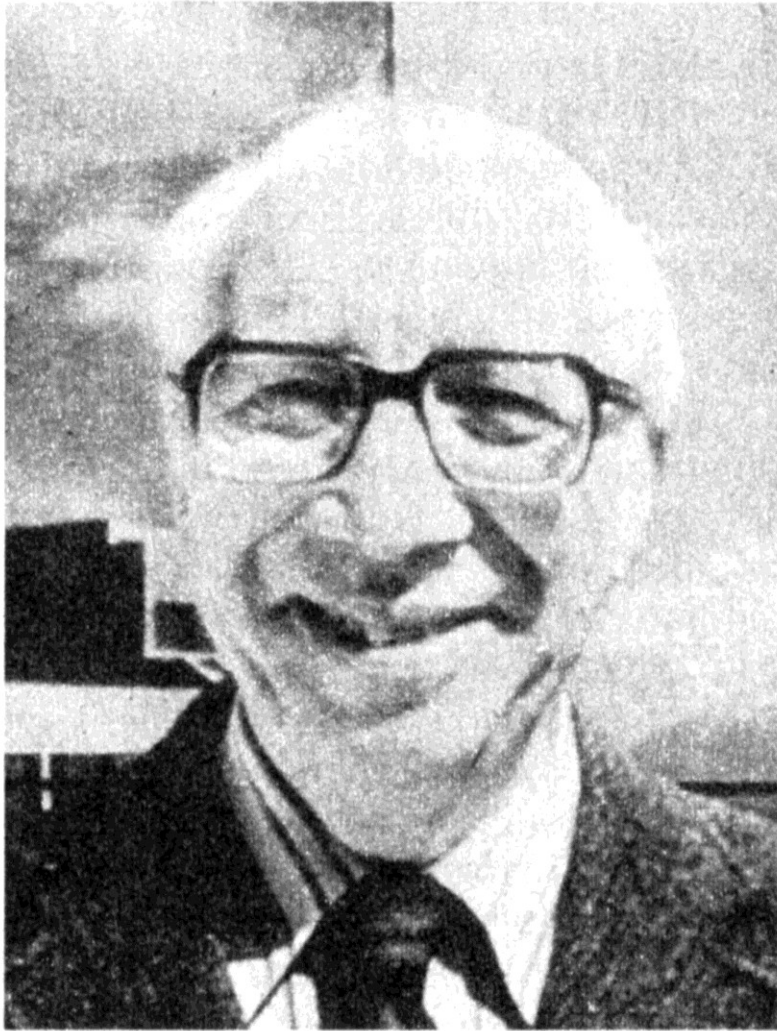
prostřednictvím organických sloučenin obsahujících fosfor, jako je 2-methylpyridin a 5-vinylpyridin fosforylovaný na dusíku:



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)**

CELOFÁN – PRVNÍ UMĚLÁ LEDVINA



WILLEM
J. KOLFF

14. 2. 1911

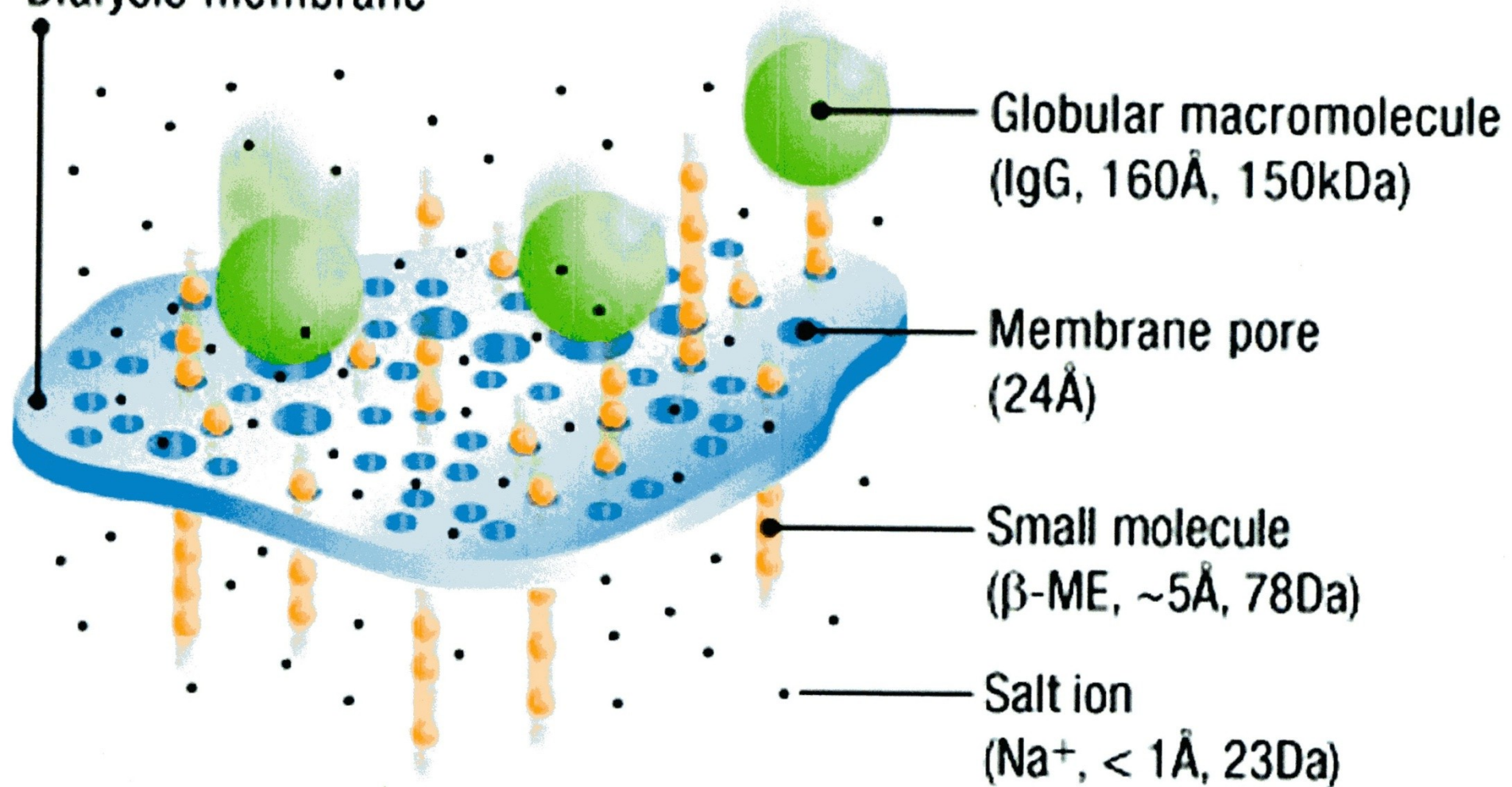
LEYDEN /HOLANDSKO/

**Vynalezeno v letech
1942 – 1943**

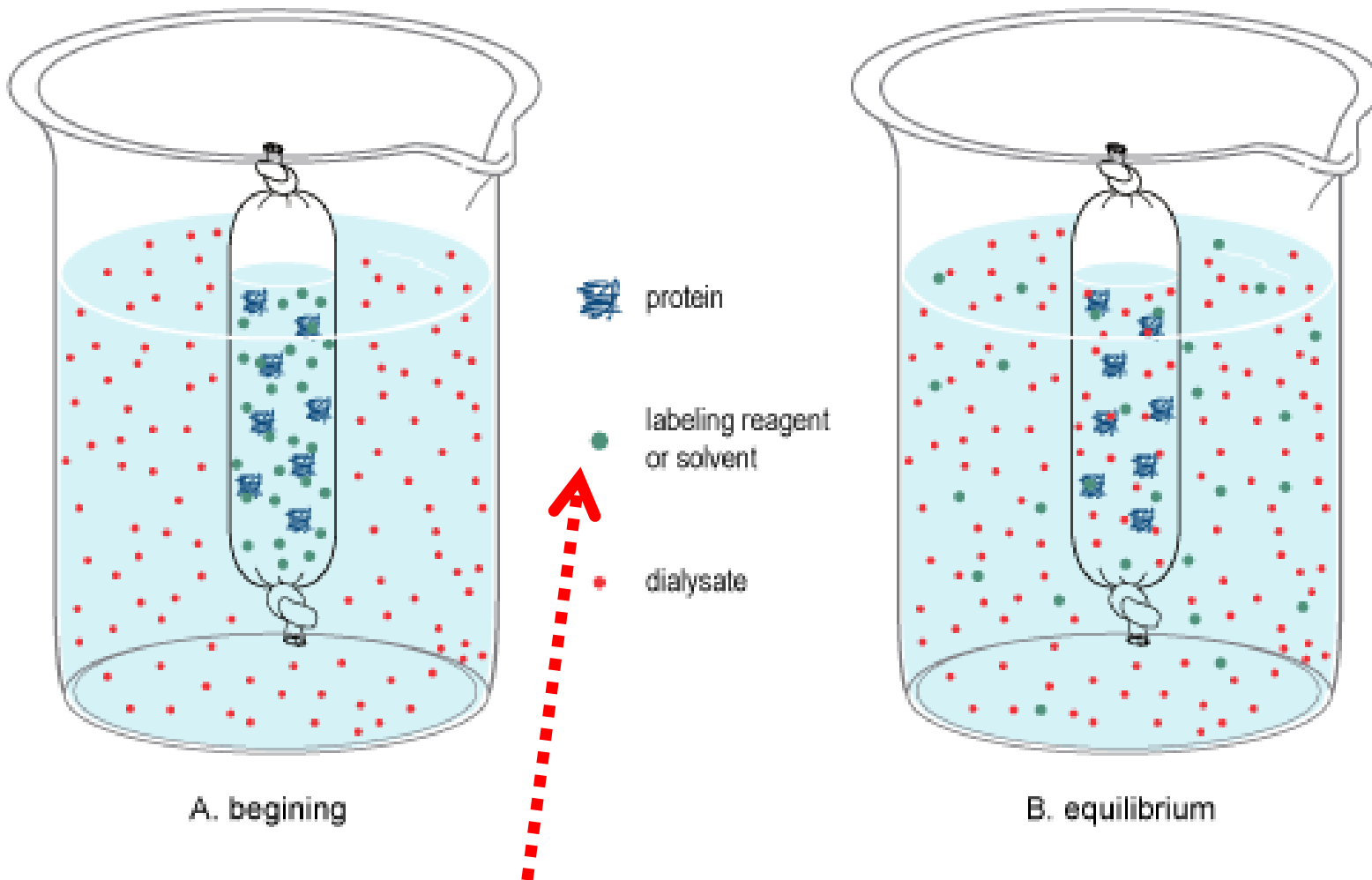
**Do té doby bylo
onemocnění jistou smrtí**

**Testováno na
močovině**

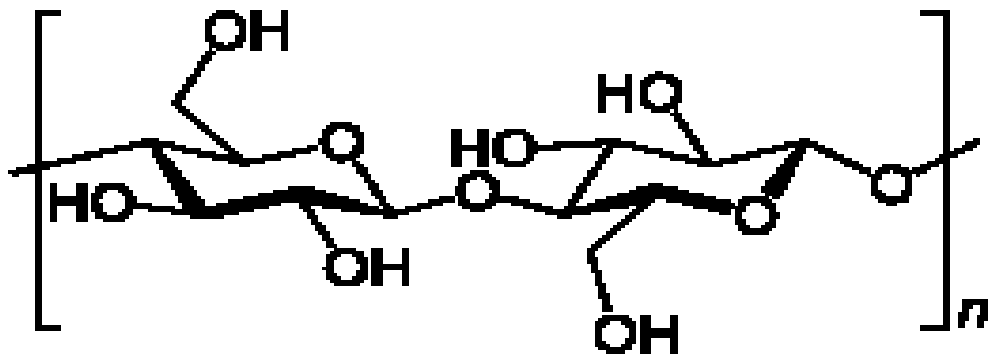
Dialysis membrane



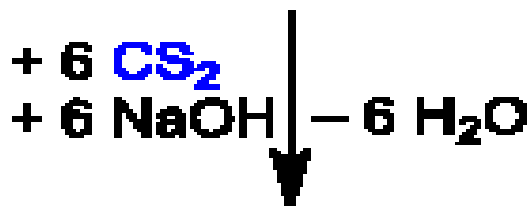
Malé molekuly (močovina, ionty atd. > procházejí
Velké molekuly bílkovin (Globular macromolecules) >
NEPROCHÁZEJÍ



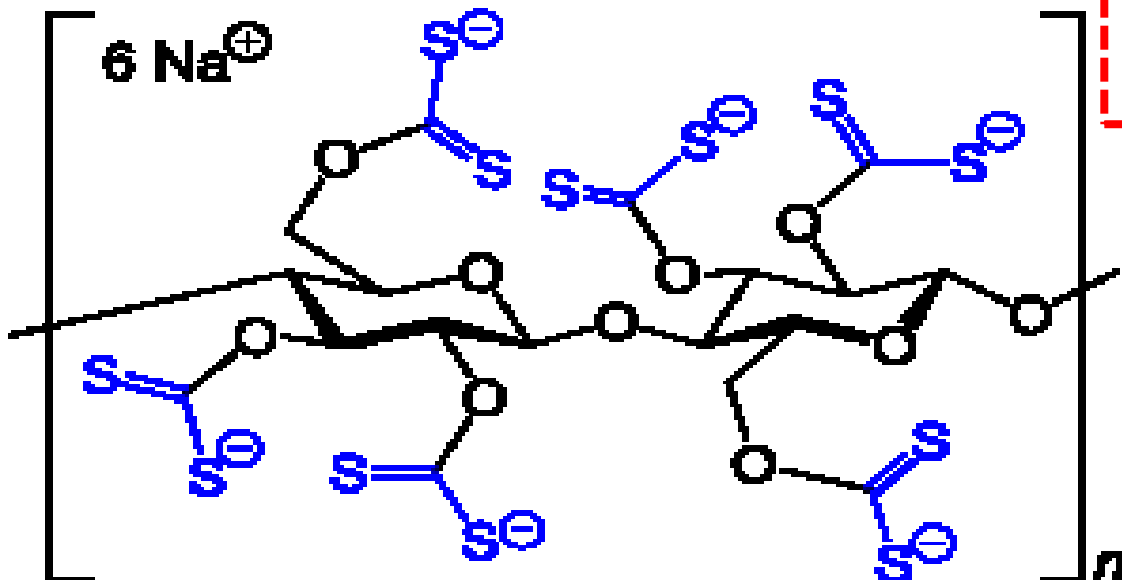
Labeling Agent = značkovací látka

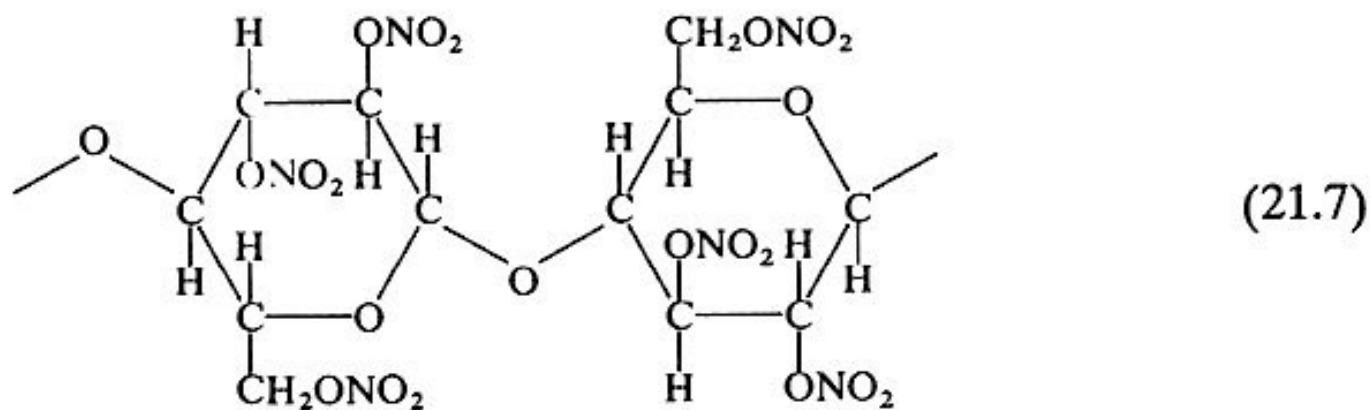


**Pro celofán musí
být obsah α celulózy
vysoký, cca. 89 – 90
% hmot.**



**XANTOGENACE
CELULÓZY**
Ještě jednou toto
schéma



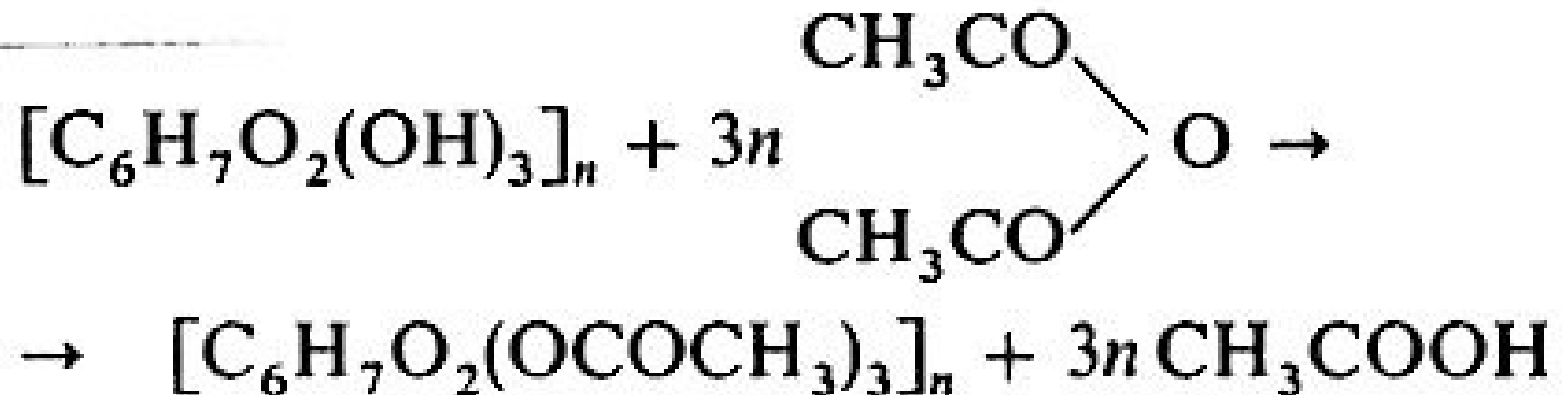


Běžně používané nitrocelulosy mají obsah dusíku nižší (10,5 až 12,5 %, pro výbušniny až 13,5 %).

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 bezdyrné prachy

Acetát celulózy > vlákna, plasty



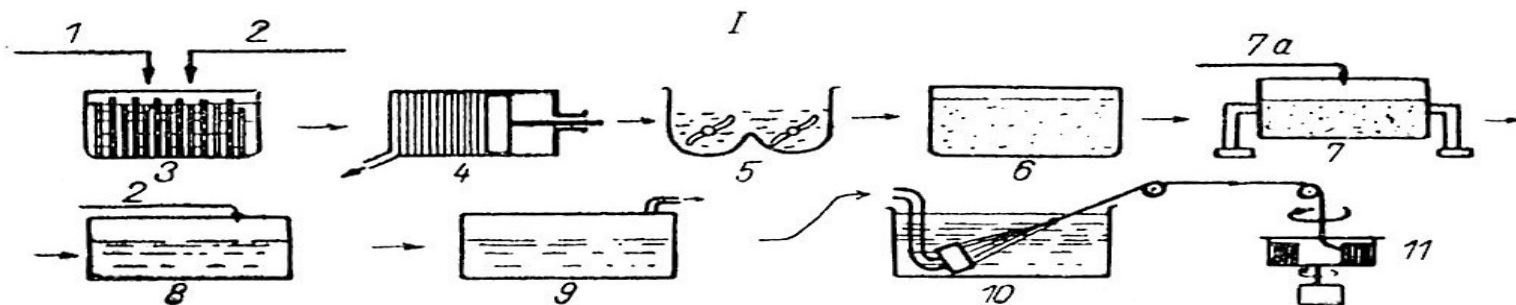
Kdysi vyráběla SYNTHEsia

Pardubice

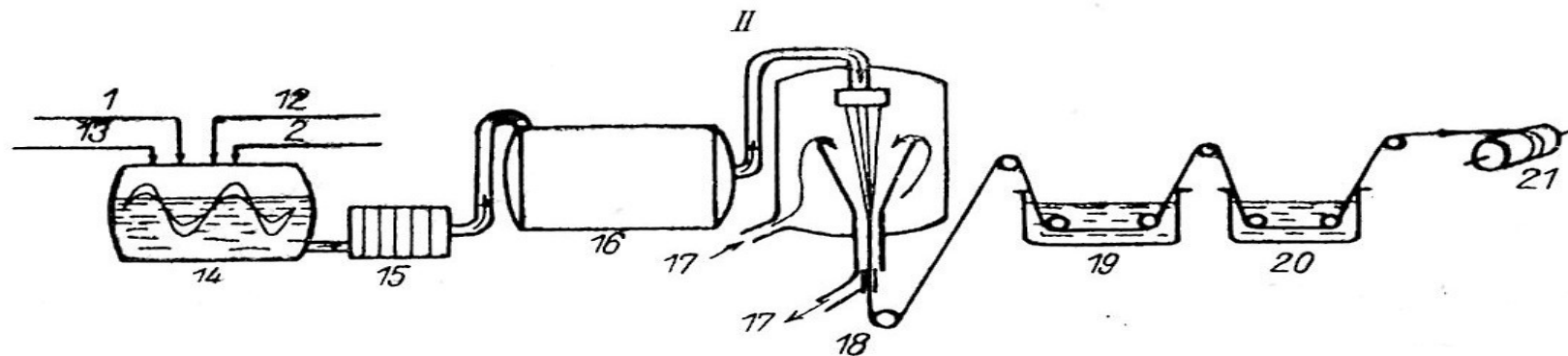
Nyní např. www.mazzucchelli.it >

pro designové výrobky, např. brýle

Vlákna na bázi celulózy výrobní schémata I



I - výroba viskóзовého hedvábí

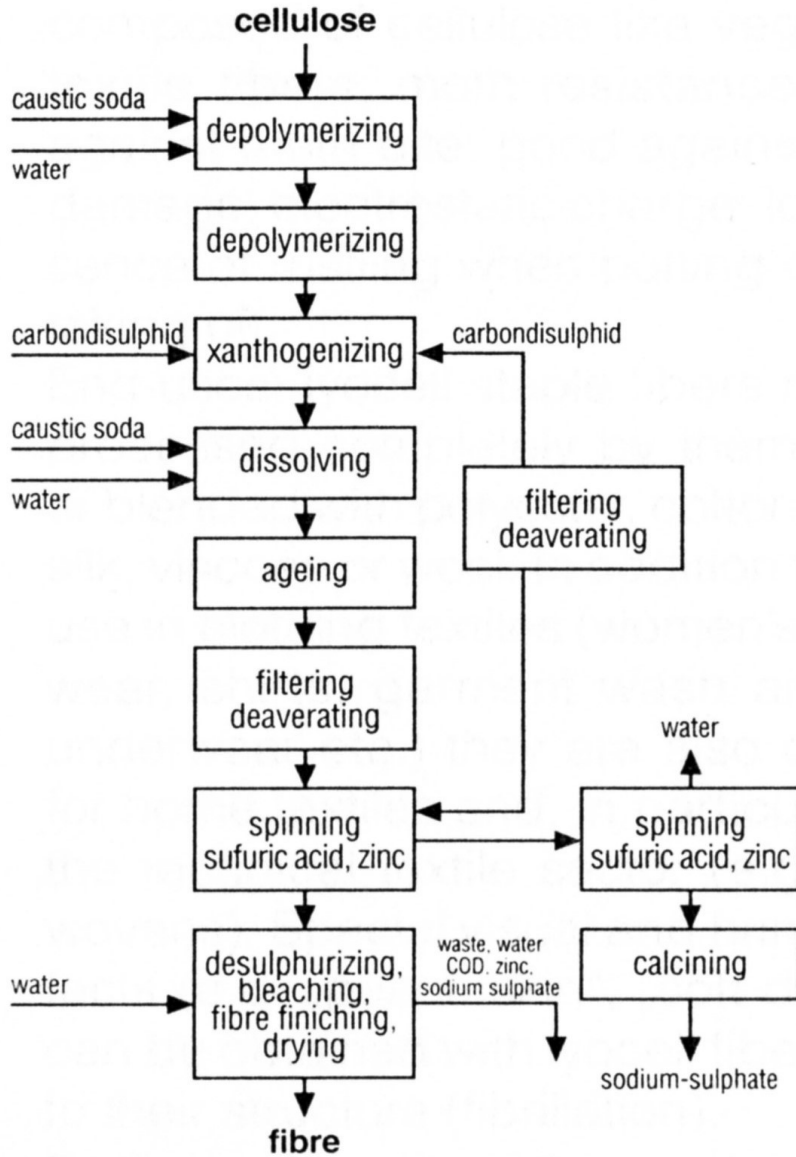


II - výroba mědnatého hedvábí

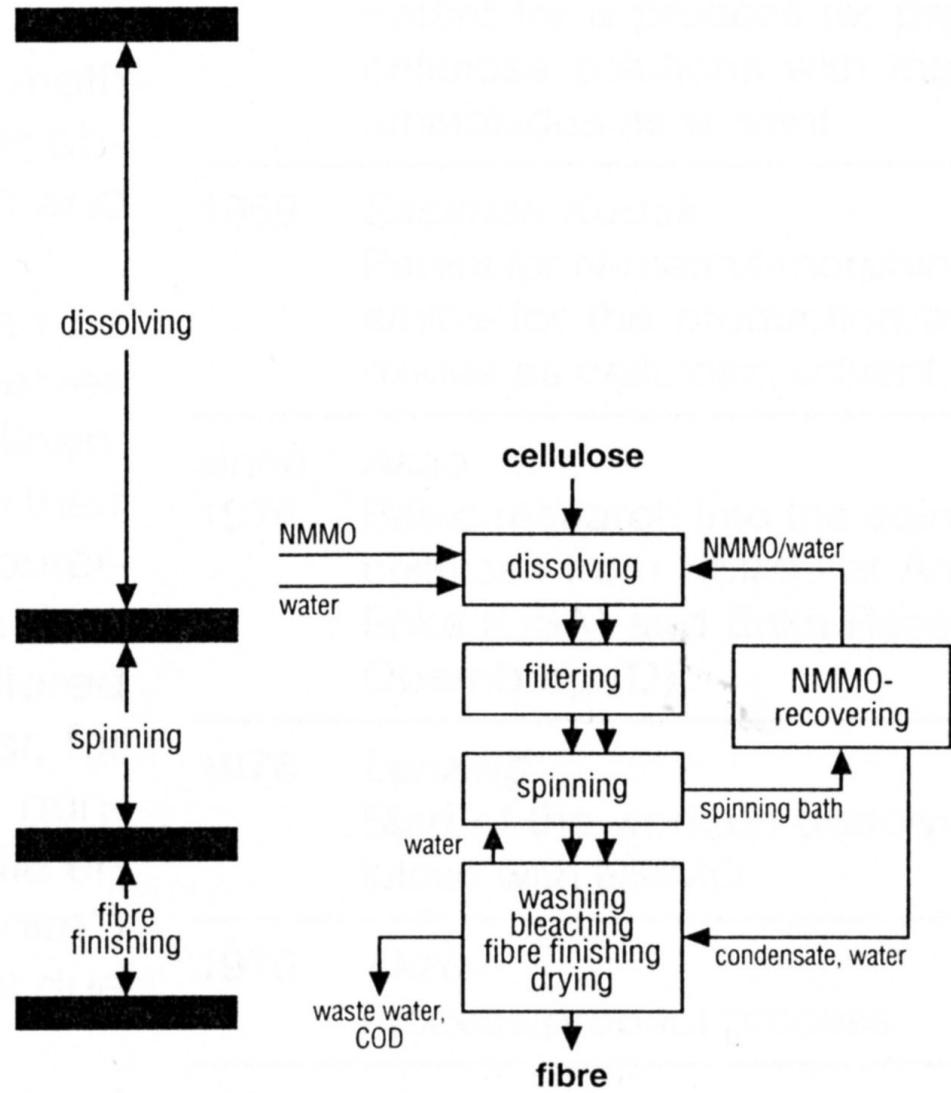
Obr. 16a. Schémata výroby viskóзовého a mědnatého hedvábí

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

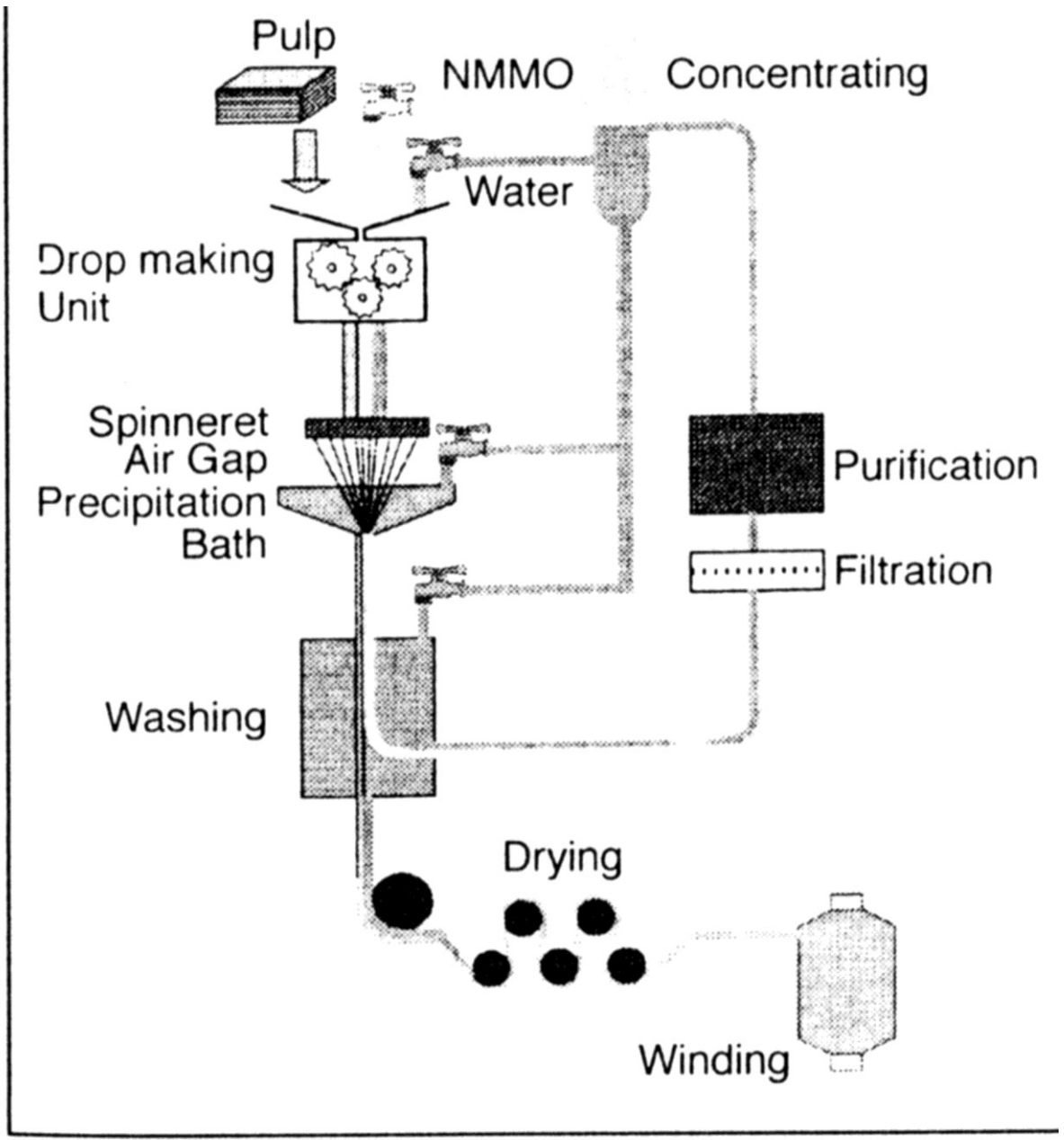
VISCOSE



LYOCELL



Viscose process vs. lyocell process (NMMO)



Spinning process for NewCell

Lyocell fibers, new technology for producing cellulosic fibers by means of a direct solvent process. This means that a genuine solution of the cellulose in NMMO monohydrate (N-methylmorpholine-N-oxide) is produced and spun, and not a cellulose derivative (→ cellulose xanthogenate) as in the case of → viscose. For this reason, the → BISFA has decided to allocate the code CLY to lyocell fibers of the new fiber class „solvent-spun cellulosics“. The solvent NMMO is non-toxic, and can be biologically degraded.

Comparison of finishing routes for NewCell filament yarns and lyocell staple fibers (Tencel and Lenzing Lyocell)

NewCell	Tencel Lenzing Lyocell
pretreatment	pretreatment
dyeing	1. filibration
mechanical treatment	enzyme treatment
final finish	2. filibration
	final finish

Generations of man-made cellulose fibers

1st generation

viscose fibers (staple & filament)

acetate fibers

cupro

2nd generation

HWM fibers

polynosic fibers

HT fibers

3rd generation

lyocell fibers

organic solvent: NMMO

Tencel, Lenzing Lyocell, Newcell

inorganic solvent: NaOH

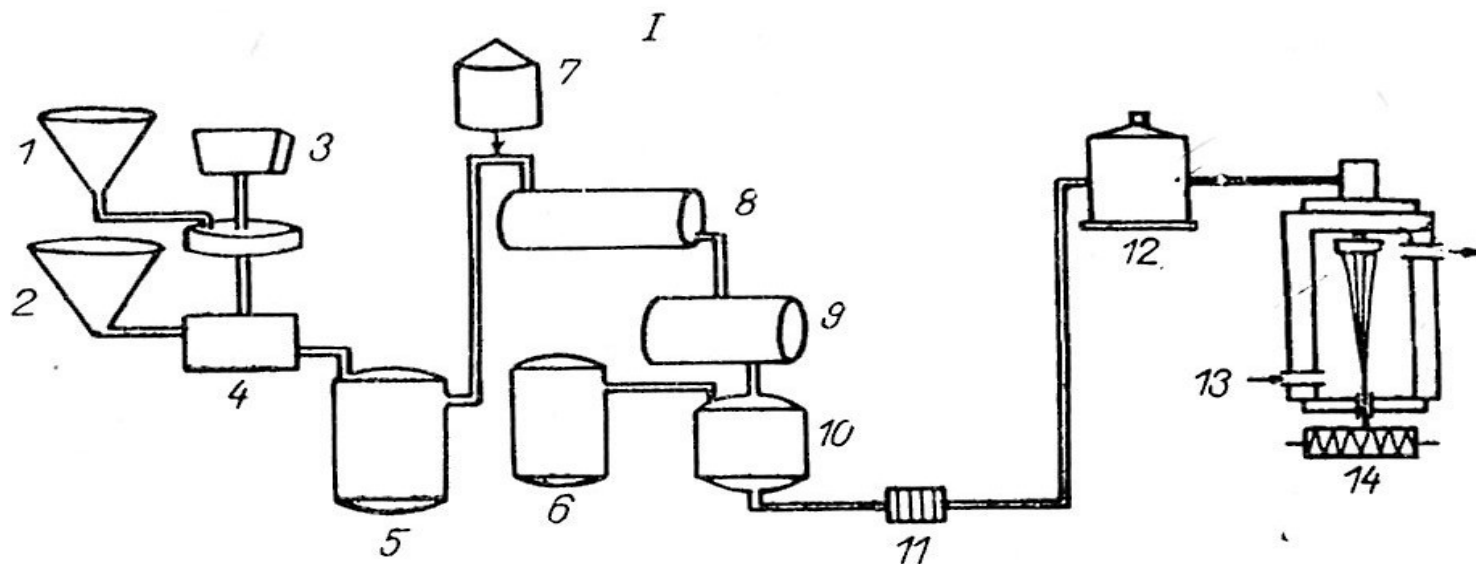
cellulose carbamate

direct soluble cellulose Celsol

Cellulosis fiber properties

Property	Lyocell	Cotton	Modal		improved Viscose	regular Viscose	Cupro
			Polynosic	HWM			
Dry tenacity (cN/tex)	40–44	20–24	35–40	34–36	24–30	20–24	15–20
Extensibility at break (dry) %	14–16	7–9	10–15	13–15	20–25	20–25	7–23
Wet tenacity (cN/tex)	34–38	25–30	27–30	19–21	12–16	10–15	9–12
Extensibility at break (wet) %	16–18	12–14	10–15	13–15	25–35	25–35	16–43
Water inhibition (%)	65–70	44–55	55–70	75–80	90–100	90–100	100
Cellulose D.P.	550–600	2–3000	500–600	300–600	250–350	250–350	450–550
Initial wet modulus (5 %)	250–270	200	200–250	100–120	40–60	40–50	30–50

Vlákna na bázi celulózy výrobní schéma II

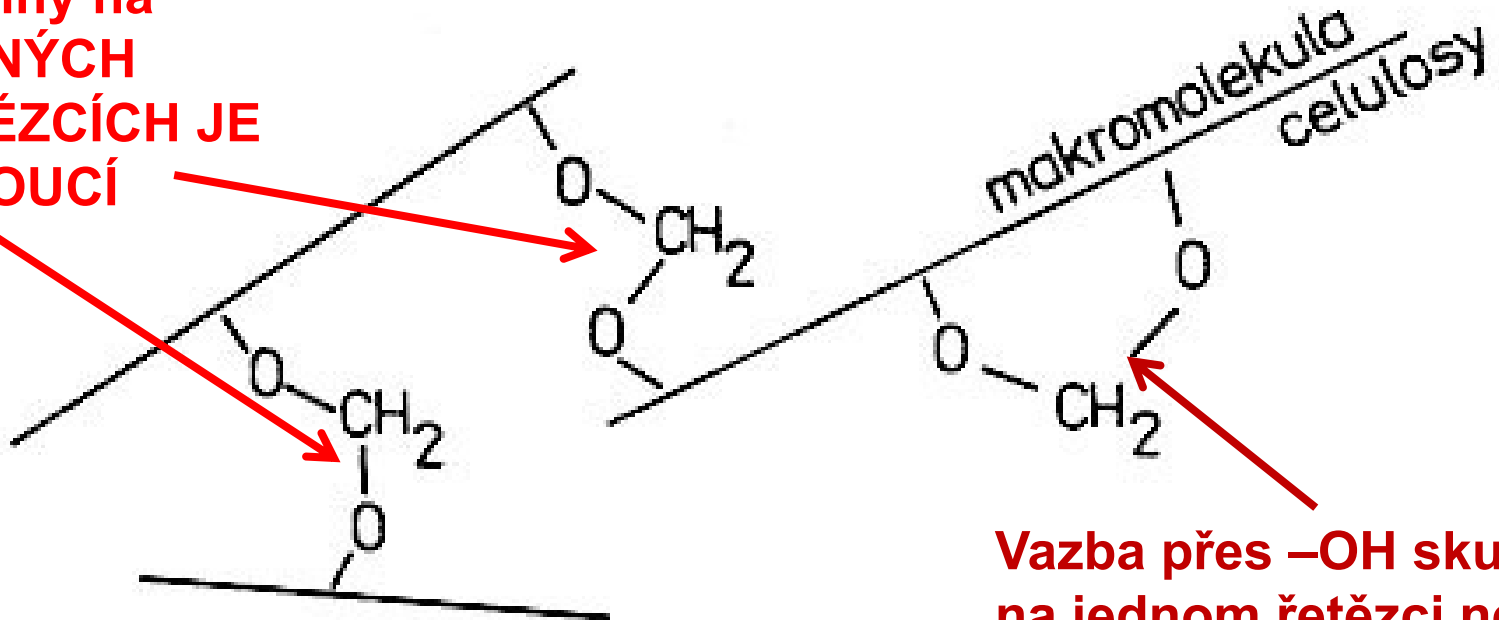


I - Výroba acetátového hedvábí

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
- Vlákniťá 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).

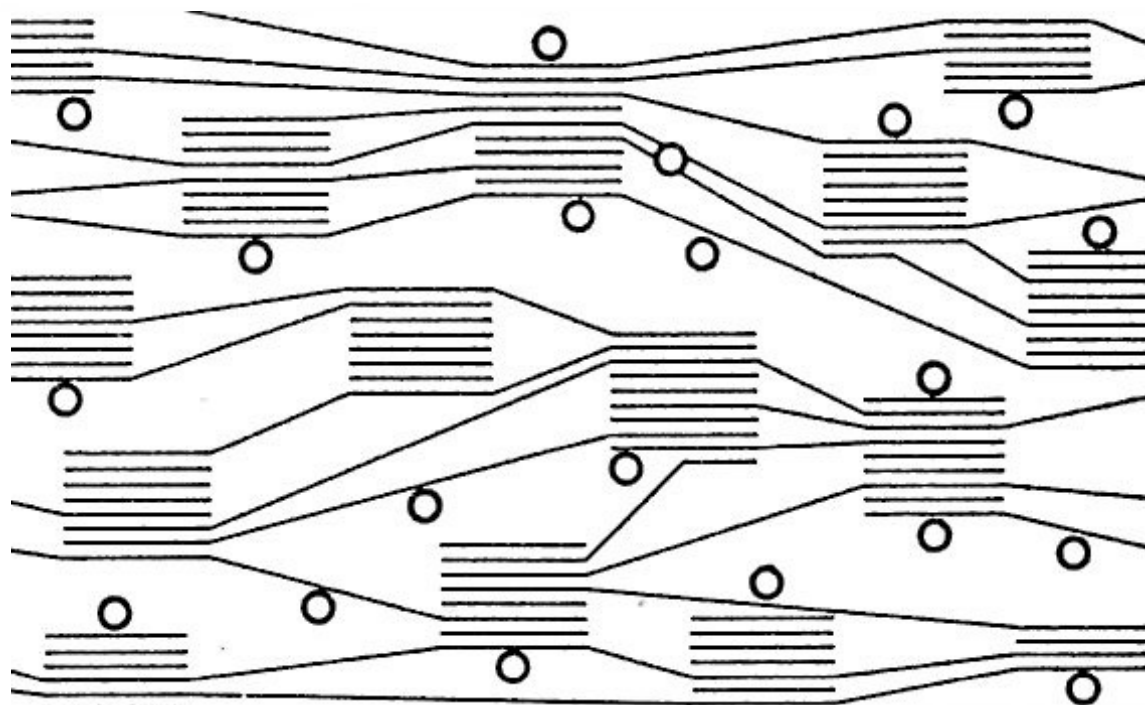
Celulóza jako MĚNIČ IONTŮ

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 amorfni. Nepohyblivá kapalná fáze není v těchto fibrilách rozdělena rovnoměrně a zdá se, že se soustřeďuje v amorfni oblastech. Vodu nebo jiná hydrofilní rozpouštědla v těchto amorfni 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 blížíci 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 amorfni 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