



# Χημεία και Χημικά Προϊόντα Ξύλου

Ενότητα **02**: Κυτταρίνη

Ιωάννης Φιλίππου

Τμήμα Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος



# Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΑΝΟΙΚΤΑ  
ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΑ  
ΜΑΘΗΜΑΤΑ



# Κυτταρίνη



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

# Περιεχόμενα ενότητας

1. Εμφάνιση – Προέλευση
2. Απομόνωση από το ξύλο
3. Χημική δομή
4. Βαθμός Πολυμερισμού – Μοριακό βάρος
5. Υπερμοριακή δομή
6. Διόγκωση – Διάλυση της κυτταρίνης
7. Χημικές αντιδράσεις



# Σκοποί ενότητας

- Γνωριμία και εξοικείωση με τις χημικές ιδιότητες της κυτταρίνης.
- Γνωριμία και εξοικείωση με τις χημικές κατεργασίες που αφορούν την κυτταρίνη.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

---

# Εμφάνιση – Προέλευση

# Εμφάνιση – Προέλευση (1/4)

- Η κυτταρίνη είναι η σπουδαιότερη και αφθονότερη οργανική ουσία που βρίσκεται στην φύση.
- Εκτιμάται ότι η συνολική ποσότητα κυτταρίνης πάνω στη γη ανέρχεται σε  $26.5 \times 10^{10}$  τόνους (περίπου το 40-45% της οργανικής ύλης που παράγεται με την φωτοσύνθεση στα φυτά).





# Εμφάνιση – Προέλευση (2/4)

- Αποτελεί το κύριο δομικό συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των δένδρων και των φυτών. Βρίσκεται ακόμη και στα κατώτερα φυτά όπως φτέρες, βρύα, λειχήνες και μύκητες.
- Το ποσοστό συμμετοχής της κυτταρίνης στη δόμηση των κυτταρικών τοιχωμάτων ποικίλει στα διάφορα φυτικά είδη.
- Στο ξύλο κυμαίνεται από 40-50%, στα βρύα από 25-30%, ενώ στο βαμβάκι από 95-99%.



# Εμφάνιση – Προέλευση (3/4)

- Η έρευνα της χημείας της κυτταρίνης άρχισε το 19ο αιώνα. Ο Γάλλος Anselme Payen αναγνώρισε πρώτος ότι τα κυτταρικά τοιχώματα αποτελούνται από ένα πολυσακχαρίτη της γλυκόζης. Διαπίστωσε ότι ο πολυσακχαρίτης αυτός αποτελούσε στοιχειώδη και ομοιόμορφο συστατικό όλων των φυτικών κυττάρων και τον ονόμασε cellulose (από το cell = κύτταρο).
- Από τότε, η φύση, οι ιδιότητες και κυρίως οι δυνατότητες αξιοποίησης της κυτταρίνης αποτέλεσαν και αποτελούν αντικείμενο πολλών ερευνητών.



# Εμφάνιση – Προέλευση (4/4)

- Η κυτταρίνη έχει αξιόλογες φυσικές, μηχανικές και χημικές ιδιότητες. αναπαράγεται φυσικά με την φωτοσύνθεση και αποτελεί ένα σχετικά φθηνό πολυμερές υλικό, κατάλληλο για παραγωγή ενός μεγάλου αριθμού βιομηχανικών προϊόντων (χαρτί, τεχνητό μετάξι, ίνες, ραγιόν, φιλμ, ζάχαρη, χημικά, σύνθετα και νανοσύνθετα βιοπολυμερή, ενέργεια κλπ).





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

---

# Απομόνωση από το ξύλο

# Απομόνωση από το ξύλο (1/3)

- Η απομόνωση της κυτταρίνης από το ξύλο γίνεται για αναλυτικούς και παραγωγικούς (βιομηχανικούς) σκοπούς.
- Η κυτταρίνη που παράγεται με εκχύλιση των ημικυτταρινών της ολοκυτταρίνης σε αλκάλια είναι κατάλληλη για την μελέτη ορισμένων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων της.



# Απομόνωση από το ξύλο (2/3)

Απομόνωση κυτταρίνης για αναλυτικούς σκοπούς μπορεί να γίνει και με απ' ευθείας απομόνωση της από το ξύλο με τρεις κυρίως μεθόδους:

- Μετατροπή της σε χημικά παράγωγα και διάλυση της.
- Διάλυση σε διάφορα σύμπλοκα αλάτων μετάλλων που προκαλούν απεριόριστη διόγκωση και διάλυση της.
- Διάλυση και εκχύλιση με ιοντικά υγρά.



# Απομόνωση από το ξύλο (3/3)

- Οι βιομηχανικές μέθοδοι παρασκευής κυτταρίνης, περιλαμβάνουν επεξεργασία του ξύλου με διάφορα χημικά σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, λεύκανση και καθαρισμό σε ατμοσφαιρική πίεση.
- Η επεξεργασία του ξύλου για την βιομηχανική παραγωγή κυτταρίνης γίνεται με σχετικά φθηνές χημικές ουσίες, αλλά η αλλοίωση της κυτταρίνης είναι μεγάλη. Ο βαθμός καθαρότητας της βιομηχανικής κυτταρίνης εξαρτάται από την μέθοδο και τις συνθήκες παραγωγής της καθώς και από το επιθυμητό προϊόν.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

---

# Χημική δομή



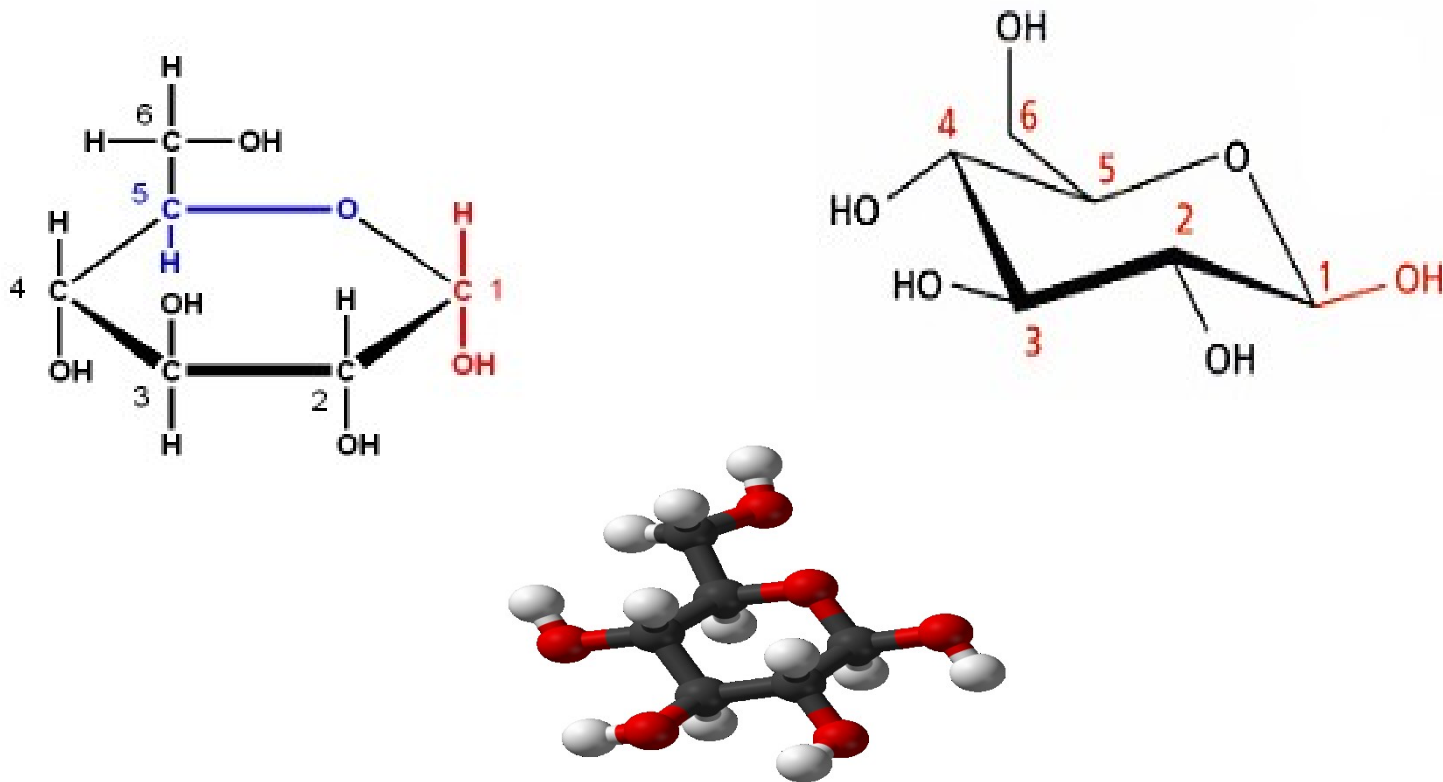
# Χημική δομή (1/4)

- Ο σχηματισμός του μακρομορίου γίνεται με συνένωση (πολυμερισμό) μορίων γλυκόζης και την απώλεια ενός μορίου νερού για κάθε προστιθέμενο μόριο γλυκόζης στην αλυσίδα του μακρομορίου.
- Η στοιχειώδης μονάδα δόμησης των μορίων της κυτταρίνης είναι η β-D-γλυκοπυρανόλη. Η στερεοχημική μορφή της β-D-γλυκοπυρανόζης δίνεται από την καθεδρική μορφή του τύπου Haworth.



# Χημική δομή (2/4)

Σχήμα 2.1. Στερεοχημικός τύπος της β-D-γλυκοπυρανόζης



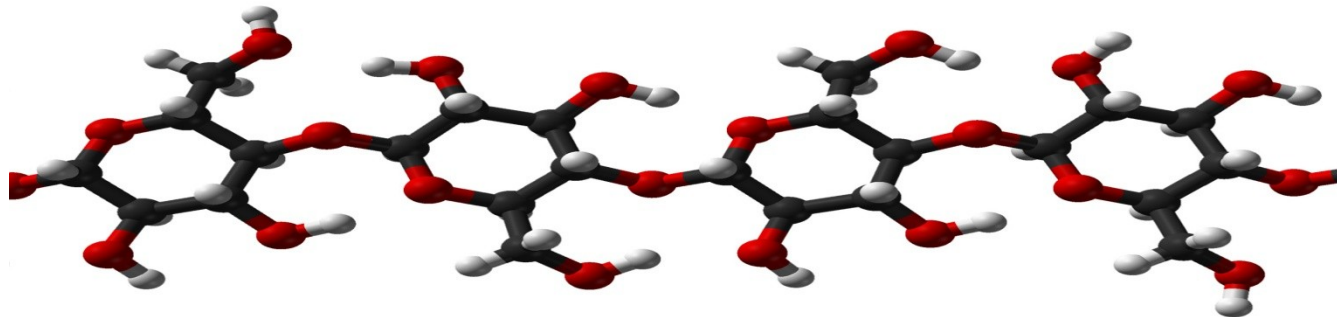
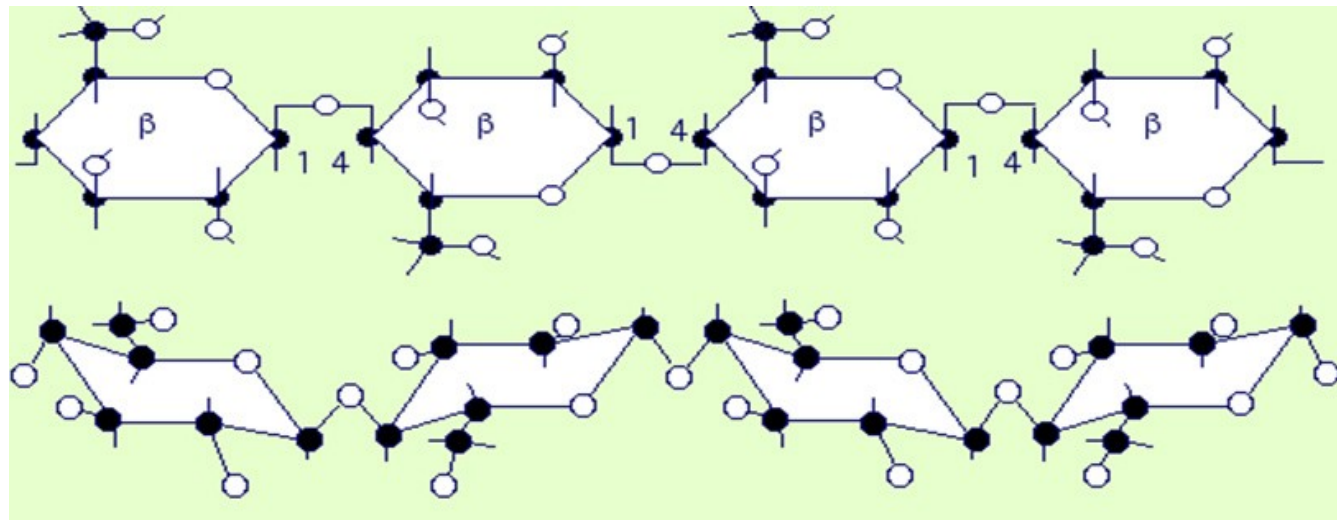
# Χημική δομή (2/2)

- Είναι κοινά αποδεκτό ότι η κυτταρίνη είναι πολυμερές της β-D-ανυδρογλυκοκυρανόζης.
- Στις μοριακές αλυσίδες, οι ανυδρογλυκοκυρανόζες είναι ενωμένες μεταξύ τους με 1-4-β-γλυκοζιτικούς δεσμούς. Το 1-4- δηλώνει ότι ο δεσμός μεταξύ δύο γειτονικών μονάδων ανυδρογλυκόζης γίνεται μεταξύ του άνθρακα 1 του ενός μορίου και του άνθρακα 4 του επόμενου μορίου.



# Χημική δομή (3/4)

Σχήμα 2.2. Μοριακή δομή κυτταρίνης





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

# Βαθμός Πολυμερισμού – Μοριακό βάρος

# Βαθμός πολυμερισμού (1/6)

- Ο βαθμός πολυμερισμού DP (Degree of Polymerization) αναφέρεται στον αριθμό των δομικών μονάδων (ανυδρογλυκόζης) που ενώνονται για να σχηματίσουν το μακρομόριο της κυτταρίνης.
- Σε ένα δείγμα κυτταρίνης, όπως και στα περισσότερα πολυμερή, τα μακρομόρια δεν έχουν όλα το ίδιο μήκος. Το μήκος τους ποικίλει σε μεγάλα όρια. Έτσι ο βαθμός πολυμερισμού αντιπροσωπεύει το μέσο όρο των μακρομορίων της κυτταρίνης (μέσος βαθμός πολυμερισμού).



# Βαθμός πολυμερισμού (2/6)

- Ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης στην μορφή που βρίσκεται στα κυτταρικά τοιχώματα δεν μπορεί να προσδιορισθεί. Ο προσδιορισμός του γίνεται σε διαλύματα κυτταρίνης που έχει απομονωθεί από το ξύλο.
- Τόσο όμως η απομόνωση της κυτταρίνης όσο και η διάλυση της σε διάφορους διαλύτες προκαλεί αποπολυμερισμό και σημαντική μείωση του μήκους των πολυμερών μορίων της.



# Βαθμός πολυμερισμού (3/6)

- Έτσι, οι μετρήσεις του βαθμού πολυμερισμού αναφέρονται σε παρασκευάσματα κυτταρίνης και η τιμή του επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την μέθοδο απομόνωσης της κυτταρίνης, τη μέθοδο και τον διαλύτη διάλυσης της καθώς και την μέθοδο προσδιορισμού του μοριακού βάρους. Για τους λόγους αυτούς οι τιμές του βαθμού πολυμερισμού κυτταρίνης που δίνονται στην βιβλιογραφία δεν είναι πάντα συγκρίσιμες.





# Βαθμός πολυμερισμού (4/6)

- Ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης στα ανώτερα φυτά και στη φτέρες κυμαίνεται από 7.000-10.500 και στα κατώτερα φυτά γύρω στους 5.000. Επειδή οι τιμές αυτές αναφέρονται σε παρασκευάσματα κυτταρίνης, εκτιμάται ότι ο βαθμός της φυσικής κυτταρίνης στα κυτταρικά τοιχώματα του ξύλου είναι της τάξεως 12.000-15.000.



# Βαθμός πολυμερισμού (5/6)

- Ο ξυλοπολτός, η χημική κυτταρίνη και το ραγιόν που παράγονται με περισσότερο ή λιγότερο δραστικές μεθόδους από το ξύλο έχουν μικρό βαθμό πολυμερισμού. Μερικά παρασκευάσματα κυτταρίνης ξύλου έχουν μέσο βαθμό πολυμερισμού μικρότερο από 200.
- Η κυτταρίνη του φλοιού έχει 10-20% περίπου μικρότερο βαθμό πολυμερισμού από την κυτταρίνη του ξύλου.



# Βαθμός πολυμερισμού (6/6)

- Έχει βρεθεί ότι ο βαθμός πολυμερισμού επηρεάζεται από την ηλικία των δένδρων, την παρουσία ακανόνιστου ξύλου, ακόμη και από την θέση της κυτταρίνης στο κυτταρικό τοίχωμα.
- Ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης στο ξύλο ελαττώνεται με την επίδραση φωτός, θερμοκρασίας και άλλων παραγόντων του περιβάλλοντος.



# Βαθμός διασποράς (1/2)

- Το μήκος των μακρομορίων σε ένα δείγμα κυτταρίνης ποικίλλει σε μεγάλα όρια.
- Η ανομοιογένεια αυτή της κυτταρίνης εκφράζεται με την κατανομή του μοριακού βάρους ή του βαθμού πολυμερισμού σε συνάρτηση με τον αριθμό των μορίων και ονομάζεται βαθμός ή δείκτης διασποράς.



# Βαθμός διασποράς (2/2)

- Ο βαθμός πολυμερισμού και ο βαθμός διασποράς αποτελούν σημαντικές ιδιότητες της κυτταρίνης και έχουν μεγάλη τεχνολογική σημασία.
- Οι ιδιότητες αυτές επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις κολοειδείς, τις χημικές και τις φυσικομηχανικές ιδιότητες της κυτταρίνης και τις δυνατότητες αξιοποίησης της.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

---

# Υπερμοριακή δομή

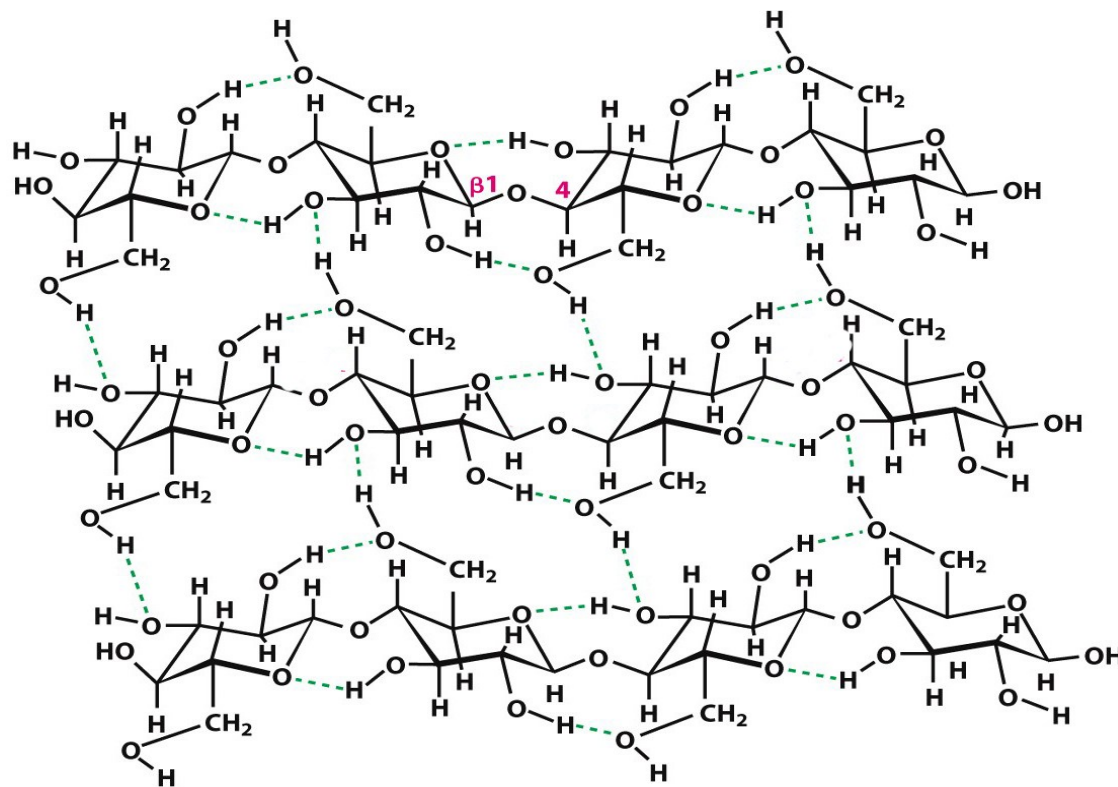
# Κρυσταλλική δομή (1/5)

- Η κυτταρίνη αποτελείται από πολυμερή μόρια της β-D-γλυκόζης που έχουν μεγάλο μήκος και βαθμό πολυμερισμού. Τα μόρια αυτά είναι επιμήκεις αλυσίδες χωρίς πλευρικές διακλαδώσεις. Η μορφή αυτή των μορίων της κυτταρίνης επιτρέπει στα μόρια να διατάσσονται παράλληλα και να σχηματίζουν μεγαλύτερα αθροίσματα. Κατά μήκος των μοριακών αλυσίδων υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός υδροξυλίων που συντελεί σε μια ασυνήθιστα μεγάλη έλξη μεταξύ των αλυσίδων και στον σχηματισμό πολυαρίθμων υδρογονικών δεσμών.



# Κρυσταλλική δομή (2/5)

Σχήμα 2.3. Υδρογονικοί δεσμοί μεταξύ μακρομορίων κυτταρίνης





# Κρυσταλλική δομή (3/5)

- Οι ιδιότητες αυτές της κυτταρίνης επιτρέπουν στις μοριακές αλυσίδες να διατάσσονται κανονικά και να σχηματίζουν κρυστάλλους ή αθροίσματα μεγάλου βαθμού προσανατολισμού.
- Έρευνες με το πολωτικό μικροσκόπιο και ιδιαίτερα με ακτίνες Χ έχουν δείξει ότι τα μόρια της κυτταρίνης διατάσσονται παράλληλα και σχηματίζουν μεγαλύτερα αθροίσματα που αποτελούνται από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές.



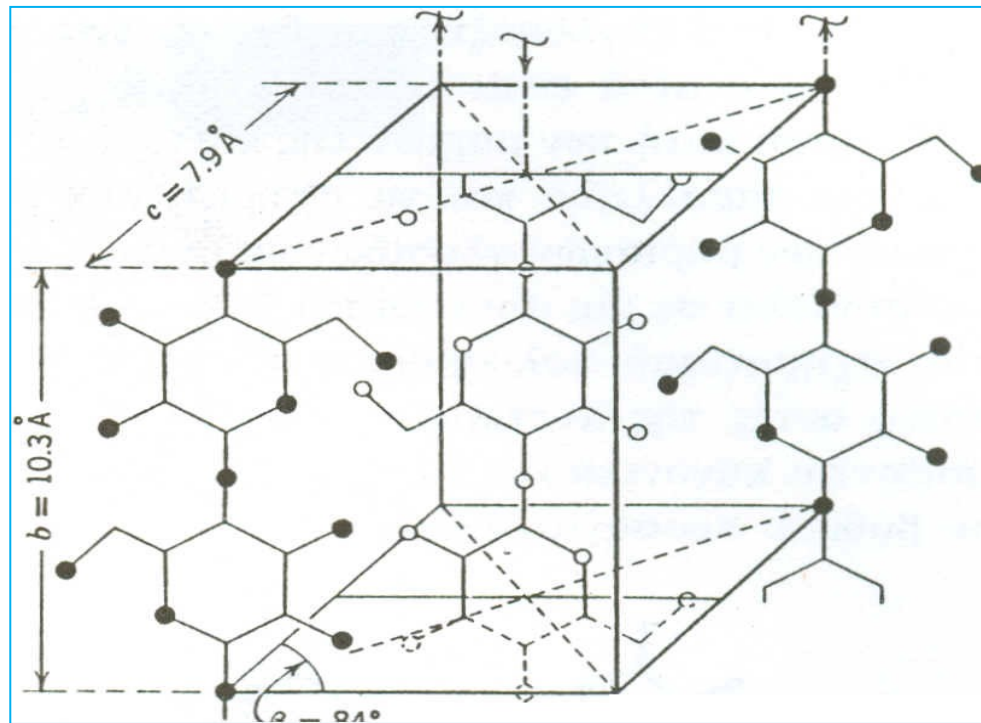
# Κρυσταλλική δομή (4/5)

- Η μεγάλη προσέγγιση των μορίων της κυτταρίνης στις κρυσταλλικές περιοχές δημιουργεί προϋποθέσεις δημιουργίας τέλειων κρυστάλλων. Αναλύσεις με ακτίνες Χ και άλλες μεθόδους έδωσαν βάση να προταθούν διάφορα μοντέλα για την μικρότερη (στοιχειώδη) μονάδα τέλειου κρυστάλλου της φυσικής κυτταρίνης. Περισσότερο αποδεκτό σήμερα είναι το μοντέλο που πρότειναν οι Meyer και Misch.



# Κρυσταλλική δομή (5/5)

Σχήμα 2.4. Στοιχειώδης κρυσταλλική μονάδα κυτταρίνης



# Δομή μικροϊνιδίων (1/2)

- Είναι γενικά αποδεκτό ότι τα μόρια της κυτταρίνης σχηματίζουν μεγαλύτερα αθροίσματα, τα μικροϊνίδια τα οποία συνιστούν τις διάφορες στρώσεις των κυτταρικών τοιχωμάτων.
- Στη διάταξη τους σε μικροϊνίδια, οι μοριακές αλυσίδες τοποθετούνται παράλληλα μεταξύ τους και σχηματίζουν κατά το μήκος τους διαδοχικά περιοχές υψηλού βαθμού προσανατολισμού και περιοχές (συν.)



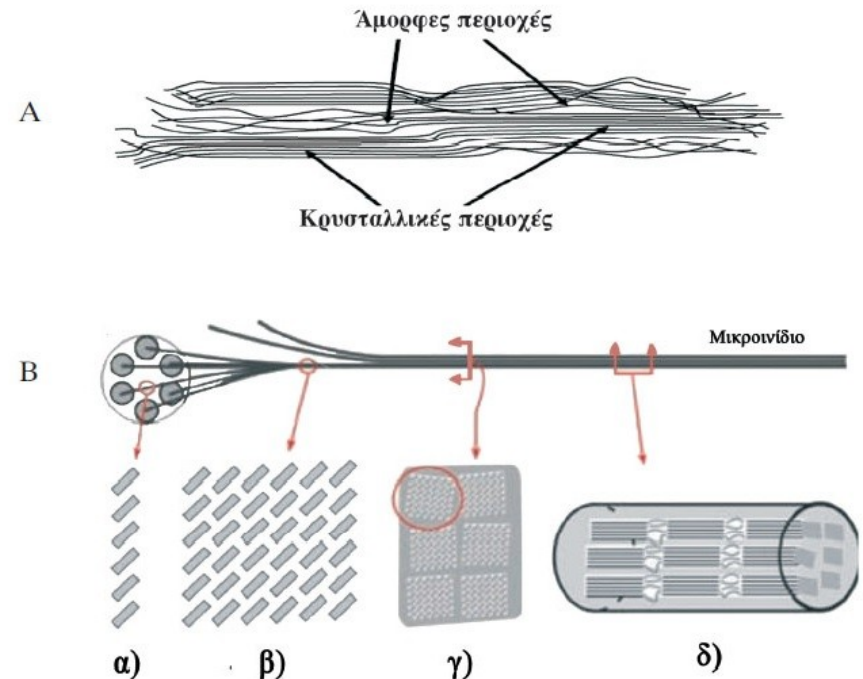
# Δομή μικροϊνιδίων (2/2)

- (συν.) μικρότερου βαθμού προσανατολισμού που ονομάζονται αντίστοιχα κρυσταλλικές περιοχές ή κρυσταλλίτες και άμορφες περιοχές. Οι κρυσταλλικές περιοχές θεωρούνται πρισματικές με μήκος τουλάχιστον 60nm, πλάτος 5nm και πάχος 3nm. Η μετάβαση από κρυσταλλικές σε άμορφες περιοχές είναι βαθμιαία.



# Σχηματική παράσταση δομής μικροϊνιδίων

Σχήμα 2.5. Α. Κατά μήκος τομή  
μικροϊνιδίου: α) κρυσταλλική  
περιοχή, β) άμορφη περιοχή.  
Β. Συγκρότηση μικροϊνιδίου: α)  
εγκάρσια τομή αλυσίδας  
κυτταρίνης, β) εγκάρσια τομή  
στοιχειώδους ινιδίου, γ)  
εγκάρσια τομή μικροϊνιδίου  
και δ) πλευρική τομή  
μικροϊνιδίου (διακρίνονται οι  
κρυσταλλικές και άμορφες  
περιοχές).



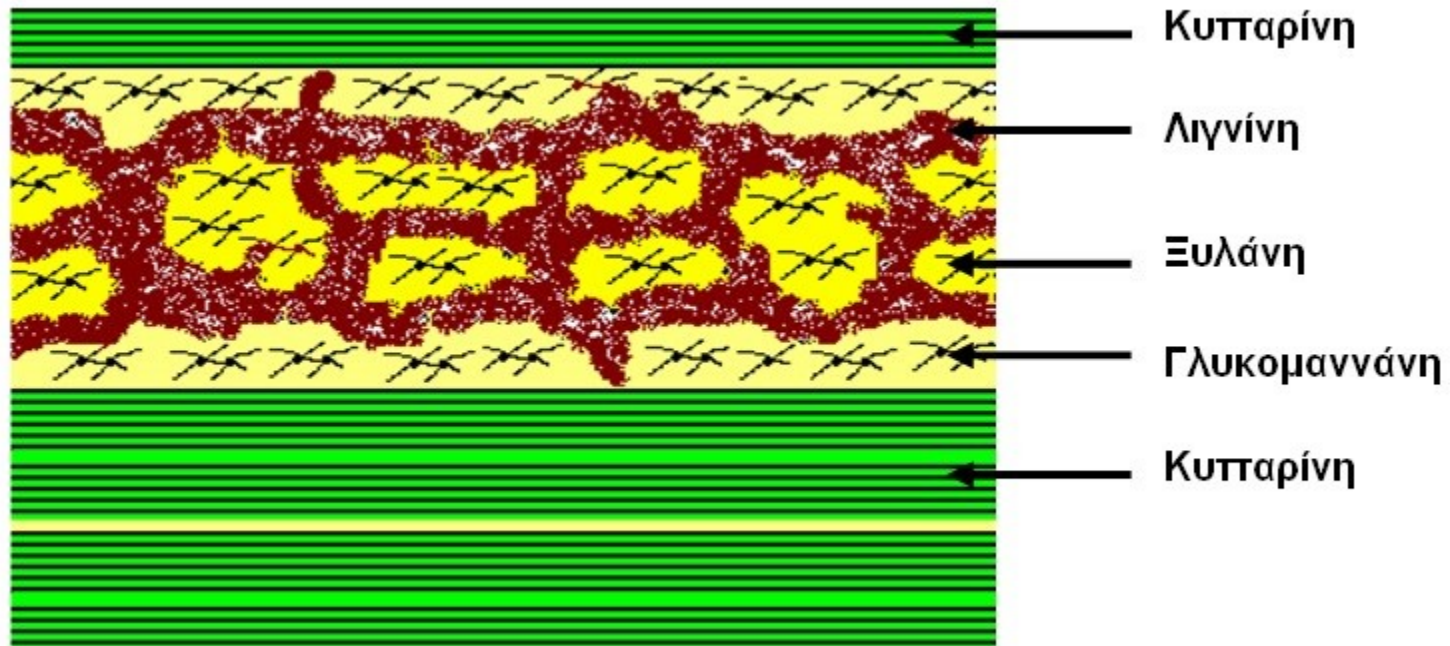
# Διάκενα

- Ανάμεσα και μέσα στα μικροϊνίδια υπάρχουν μικροδιάκενα. Στα διάκενα αυτά είναι τοποθετημένα τα μη κυτταρικά συστατικά (ημικυτταρίνες, λιγνίνη, εκχυλίσματα).
- Πιστεύεται ότι μη κυτταρινικά συστατικά είναι τοποθετημένα και στις άμορφες περιοχές. Υποστηρίζεται ότι αλυσίδες ημικυτταρινών και (κυρίως γλυκομαννάνης) διατάσσονται παράλληλα με τις αλυσίδες της κυτταρίνης και συνδέουν την λιγνίνη με την κυτταρίνη μέσα στο δευτερογενές τοίχωμα των κυττάρων.



# Μοντέλο διάταξης των δομικών συστατικών του ξύλου

Σχήμα 2.6. Μοντέλο διάταξης των δομικών συστατικών του ξύλου στις στρώσεις του δευτερογενούς τοιχώματος των κυττάρων





# Βαθμός κρυσταλλικότητας (1/2)

- Η σχετική αναλογία των κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών των μικροϊνιδίων ονομάζεται βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης και εκφράζεται σε εκατοστιαία ποσοστά, πχ βαθμός κρυσταλλικότητας 70% πηγαίνει ότι το εξεταζόμενο δείγμα κυτταρίνης αποτελείται κατά 70% από κρυσταλλίτες και 30% από άμορφες περιοχές.



# Βαθμός κρυσταλλικότητας (2/2)

- Ο βαθμός κρυσταλλικότητας ποικίλει στα διάφορα είδη κυτταρίνης και επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό και από την μέθοδο προσδιορισμού. Στη φυσική κυτταρίνη ξύλου κυμαίνεται από 70-90%. Διαφορές στον βαθμό κρυσταλλικότητας έχουν παρατηρηθεί μεταξύ κανονικού και ακανόνιστου ξύλου, ανώριμου και ώριμου ξύλου, φλοιού και ξύλου.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

---

# Διόγκωση – Διάλυση της κυτταρίνης

# Επίδραση της δομής – Διαθεσιμότητα (1/5)

- Η συμπεριφορά της κυτταρίνης στους διάφορους διαλύτες και στα χημικά αντιδραστήρια εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την φυσική (υπερμοριακή) δομή της. Κάθε μόριο κυτταρίνης αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό μονάδων ανυδρογλυκοκυρανόλης που κάθε μια έχει τρεις υδροξυλικές μονάδες στο δακτύλιό της, στις θέσεις C-2, C-3 και C-6.



# Επίδραση της δομής – Διαθεσιμότητα (2/5)

- Η διάταξη και η σύνδεση των μακρομορίων της κυτταρίνης σε αθροίσματα και μικροϊνίδια έχει ως συνέπεια την δέσμευση των υδροξυλίων της σε υδρογονικούς δεσμούς ανάμεσα στα μακρομόρια. Στις κρυσταλλικές περιοχές σχεδόν όλα τα υδροξύλια είναι δεσμευμένα.
- Έτσι το ποσοστό των υδροξυλίων κατά μήκος των μοριακών αλυσίδων που είναι διαθέσιμα για αντιδράσεις είναι μικρό και περιορίζεται στις άμορφες περιοχές και στις μοριακές αλυσίδες που βρίσκονται στην επιφάνεια των μικροϊνιδίων.



# Επίδραση της δομής – Διαθεσιμότητα (3/5)

- Η διάταξη όμως των μορίων της κυτταρίνης στα μικροϊνίδια και η δόμηση των κυτταρικών τοιχωμάτων των ινών δημιουργούν ένα εκτεταμένο υπομικροσκοπικό πορώδες που η επιφάνεια του έχει ελεύθερα για αντίδραση υδροξύλια.



# Επίδραση της δομής – Διαθεσιμότητα (4/5)

- Η κυτταρίνη αντιδρά ως στερεό υλικό και οι αντιδράσεις της είναι αντιδράσεις επιφάνειας. Έτσι ορισμένα τμήματα των ινών κυτταρίνης είναι ευπρόσβλητα στα αντιδραστήρια και στις αντιδράσεις ενώ άλλα αντιδρούν με δυσκολία ή και καθόλου. Οι διάφοροι τύποι κυτταρίνης διαφέρουν από την άποψη αυτή και συχνά αναφερόμαστε σε κυτταρίνη με υψηλή ή χαμηλή διαθεσιμότητα. Υψηλή διαθεσιμότητα έχουν πχ κυτταρίνες με μικρό βαθμό κρυσταλλικότητας.



# Επίδραση της δομής – Διαθεσιμότητα (5/5)

- Για τις παραπάνω αιτίες η κυτταρίνη είναι αδιάλυτη στους κοινούς διαλύτες. Αξιοποίηση της κυτταρίνης στη παραγωγή διαφόρων προϊόντων προϋποθέτει την διείσδυση των αντιδραστηρίων και την διαθεσιμότητα των υδροξυλίων της όχι μόνο στο υπομικροσκοπικό πορώδες αλλά και στις κρυσταλλικές περιοχές.
- Τούτο πετυχαίνεται με χαλάρωση των ελκτικών δυνάμεων που συγκρατούν τα μόρια της κυτταρίνης και γίνεται με διόγκωση σε διογκωτικές ουσίες ή με διάλυση σε ειδικούς διαλύτες.





# Διόγκωση σε νερό και οργανικούς διαλύτες (1/4)

- Η κυτταρίνη έχει μεγάλη υγροσκοπικότητα. Τα μόρια της προσελκύουν μόρια νερού και σχηματίζουν με αυτά υδρογονικούς δεσμούς.
- Για τους λόγους αυτούς η κυτταρίνη θα έπρεπε να είναι διαλυτή στο νερό, αλλά δεν είναι. Τούτο οφείλεται στην κρυσταλλική δομή της και στο μέγεθος του μακρομορίου της.



# Διόγκωση σε νερό και οργανικούς διαλύτες (2/4)

- Στις κρυσταλλικές περιοχές τα μακρομόρια της κυτταρίνης βρίσκονται σε στενή επαφή και συγκρατούνται με υδρογονικούς δεσμούς και ισχυρές δυνάμεις van der Waals. Οι δυνάμεις έλξης ανάμεσα στα μόρια κυτταρίνης στις κρυσταλλικές περιοχές είναι μεγαλύτερες από τις δυνάμεις έλξης ανάμεσα στα μόρια κυτταρίνης και νερού. Έτσι τα μόρια του νερού δεν μπορούν να εισχωρήσουν στις κρυσταλλικές περιοχές.



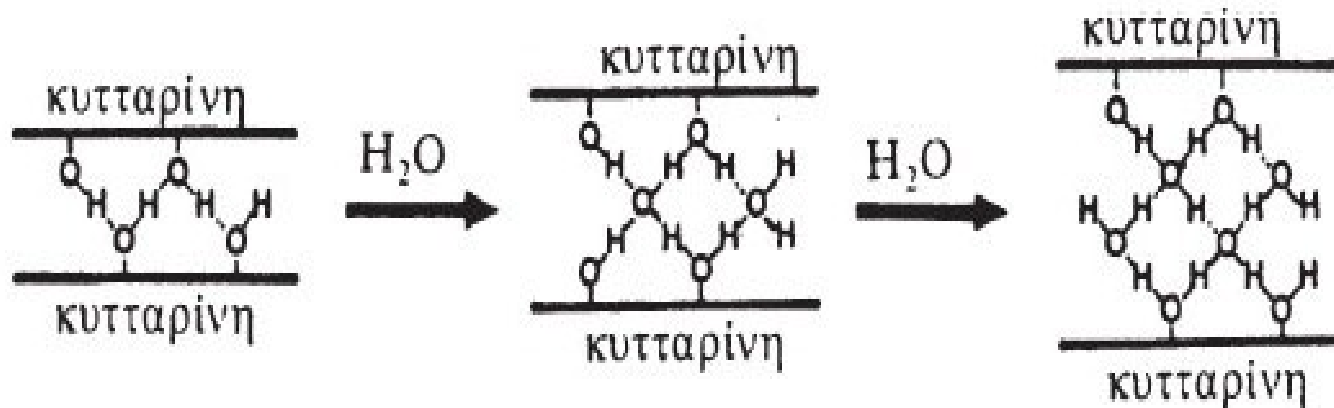
# Διόγκωση σε νερό και οργανικούς διαλύτες (3/4)

- Στις άμορφες περιοχές όπως και στις περιοχές ανάμεσα στα μικροϊνίδια (υπομικροσκοπικό πορώδες) τα μακρομόρια της κυτταρίνης βρίσκονται σε μεγαλύτερη απόσταση που δεν επιτρέπει την δράση μεγάλων ελκτικών δυνάμεων. Τα μόρια του νερού εισέρχονται εύκολα στις περιοχές αυτές, σχηματίζουν υδρογονικούς δεσμούς με τα υδροξύλια της κυτταρίνης, απωθούν τις κυτταρικές αλυσίδες και διογκώνουν την κυτταρίνη.



# Υδρογονικούς δεσμοί με τα υδροξύλια της κυτταρίνης

Σχήμα 2.7. Είσοδος νερού ανάμεσα στις αλυσίδες κυτταρίνης, δημιουργία υδρογονικών δεσμών και διόγκωση της κυτταρίνης



# Διόγκωση σε νερό και οργανικούς διαλύτες (4/4)

- Διόγκωση της κυτταρίνης προκαλείται επίσης και με διάφορους οργανικούς διαλύτες. Το ποσοστό διόγκωσης εξαρτάται από την πολικότητα και το μέγεθος μορίου του διαλύτη μεγαλύτερη πολικότητα μεγαλύτερη διόγκωση. Ορισμένοι διαλύτες όπως το φορμαμίδιο, η υδραζίνη, η πιπεριδίνη, η διεθυλαμίνη κ.ά. διογκώνουν την κυτταρίνη περισσότερο από ότι το νερό.



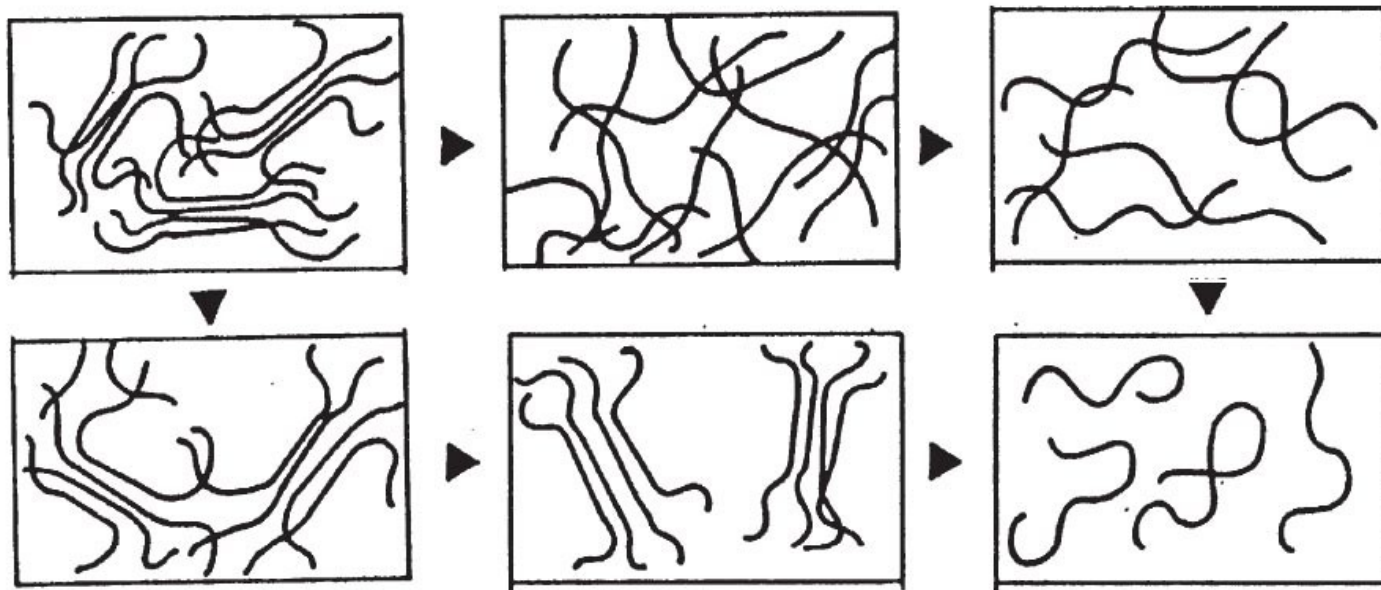
# Διάλυση της κυτταρίνης (1/3)

- Η μελέτη των μοριακών ιδιοτήτων της κυτταρίνης και κυρίως η βιομηχανική αξιοποίησή της ως πολυμερούς απαιτεί την πλήρη διάλυση των μικροϊνιδίων (κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών).
- Μία διαλυμένη κυτταρίνη συμπεριφέρεται ως γραμμικό πολυμερές σε διάλυμα.



# Διάλυση της κυτταρίνης (2/3)

Σχήμα 2.8. Διάλυμα κυτταρίνης σε διάφορους βαθμούς αραίωσης



# Διάλυση της κυτταρίνης (3/3)

Διάλυση της κυτταρίνης μπορεί να γίνει με τρία συστήματα:

- Διάλυση σε υδατικούς ή πρωτικούς διαλύτες.
- Διάλυση σε ιοντικά υγρά.
- Διάλυση σε μη υδατικούς ή πολικούς διαλύτες.
- Διάλυση με χημική τροποποίηση.





# Ιοντικοί διαλύτες

- Τελευταία, καταβάλλεται μεγάλη ερευνητική προσπάθεια στην διάλυση του ξύλου και ιδιαίτερα της κυτταρίνης με ιοντικά υγρά (ionic liquids, IL).
- Οι ιοντικοί διαλύτες είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου, έχουν υψηλή πολικότητα και θερμική σταθερότητα, δεν είναι πτητικά, ανακυκλώνονται εύκολα και θεωρούνται ως οι πλέον οικολογικοί «πράσινοι» διαλύτες (green solvents). Διαλύουν πλήρως τη κυτταρίνη και επιτρέπουν την παραγωγή αναγεννημένης κυτταρίνης με καθίζηση σε διάφορους διαλύτες όπως το νερό, αλκοόλες, ακετόνη κλπ.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

---

# Χημικές αντιδράσεις

# Χημική δραστικότητα (1/2)

- Όπως όλοι οι πολυσακχαρίτες, τα μόρια της κυτταρίνης αντιδρούν με τα υδροξύλια, με τις ακεταλικές ομάδες (γλυκοζιτικούς δεσμούς) και με τις αλδεϋδικές ή ημικεταλικές ομάδες που βρίσκονται στο τέλος κάθε μοριακής αλυσίδας.



# Χημική δραστηριότητα (2/2)

- Ο μεγαλύτερος αριθμός των χημικών αντιδράσεων της κυτταρίνης, στις οποίες βασίζεται και η παραγωγή σχεδόν όλων των παραγώγων της, βασίζεται στη παρουσία των υδροξυλίων κατά μήκος των μορίων της. Οι αντιδράσεις των υδροξυλίων της κυτταρίνης περιλαμβάνουν αντιδράσεις αντικατάστασης και αντιδράσεις οξείδωσης.
- Η κυτταρίνη, ως γραμμικό πολυμερές, έχει επίσης την ιδιότητα να αντιδρά με άλλα πολυμερή ή πολυμεριζόμενες ενώσεις και να σχηματίζει συμπολυμερή.



# Αντιδράσεις αποικοδόμησης

- Αποικοδόμηση (αποπολυμερισμός) της κυτταρίνης ονομάζεται η λύση γλυκοζιτικών δεσμών κατά μήκος των μορίων της και η υποβάθμιση του βαθμού πολυμερισμού της όπως και η πλήρης υδρόλυση της σε απλά σάκχαρα (γλυκόζη). Ανάλογα με τα μέσα που χρησιμοποιούνται για αποικοδόμηση έχουμε όξινη, αλκαλική, οξειδωτική, μικροβιολογική, φωτολυτική και θερμική αποικοδόμηση.



# Μικροβιολογική αποικοδόμηση (1/2)

- Διάφορα ένζυμα που παράγονται από μύκητες, βακτήρια και διάφορα πρωτόζωα προκαλούν αποικοδόμηση και υδρόλυση της κυτταρίνης. Τα ένζυμα διάσπασης της κυτταρίνης ονομάζονται κυττάσες (cellulases) και ανάλογα με τον τρόπο δράσης τους διακρίνονται σε υδρολυάσες, οξειδάσες, λυάσες, β-γλυκοϋδρολυάσες, ενδολυάσες, εξωλυάσες κλπ.



# Μικροβιολογική αποικοδόμηση (2/2)

- Όλοι οι γνωστοί οργανισμοί που αποικοδομούν την κυτταρίνη παράγουν ένα μίγμα ενζύμων, με διαφορετική εξειδίκευση το καθένα, τα οποία συνεργάζονται και υδρολύουν από κοινού την κυτταρίνη.
- Ο μηχανισμός ενζυματικής υδρόλυσης της κυτταρίνης στα κυτταρικά τοιχώματα όπου παράλληλα με την κυτταρίνη υπάρχουν λιγνίνη, ημικυτταρίνες και διάφορα εκχυλίσματα είναι πολύπλοκος και περιλαμβάνει πολύπλοκα συστήματα ενζύμων. Η ενζυματική υδρόλυση της κυτταρίνης στο ξύλο αποτελεί αντικείμενο εκτεταμένων ερευνών τη τελευταία δεκαετία στη προσπάθεια κυρίως παραγωγής ενέργειας από τη δασική βιομάζα.



# Αποικοδόμηση με φωτόλυση

- Ο φυσικός φωτισμός προκαλεί αποικοδόμηση της κυτταρίνης και των λιγνοκυτταρινικών υλικών. Η αποικοδόμηση προκαλείται κυρίως από τις υπεριώδεις ακτίνες (UV). Ακτινοβολία κυτταρίνης με υπεριώδεις ακτίνες έχει ως αποτέλεσμα μείωση του βαθμού πολυμερισμού και μετατροπή μέρους της κυτταρίνης σε διαλυτά παράγωγα (ολιγοσακχαρίτες και σάκχαρα).





# Θερμική αποικοδόμηση (1/3)

- Η επίδραση θερμικής ενέργειας πάνω στην κυτταρίνη εξαρτάται από το μέγεθος της ενέργειας (θερμοκρασίας) και τον χρόνο επίδρασης. Η φυσική κυτταρίνη είναι αρκετά ανθεκτική σε θερμοκρασίες μέχρι 100-120°C. Σε θερμοκρασίες 150-160°C ο βαθμός πολυμερισμού αρχίζει να μειώνεται ως αποτέλεσμα διάσπασης των μακρομορίων σε μικρότερα τμήματα.



# Θερμική αποικοδόμηση (3/3)

- Θέρμανση κυτταρίνης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $200^{\circ}\text{C}$  έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη διάσπαση της δομής της. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $300^{\circ}\text{C}$  η κυτταρίνη πυρολύεται και παράγονται διάφορες μονομερείς ενώσεις ενώ σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $350^{\circ}\text{C}$  διασπάται σε άνθρακα υγρά και πτητικά συστατικά.



# Αντιδράσεις αντικατάστασης

- Κάθε μονάδα ανυδρογλυκοκυρανόζης στο μόριο της κυτταρίνης έχει τρία υδροξύλια, ένα στον άνθρακα C-6 (πρωτοταγές) και από ένα στους άνθρακες C-2 και C-3 (δευτεροταγή). Έτσι η κυτταρίνη αντιδρά ως αλκοόλη (πολυαλκόλη) και μπορεί να σχηματίσει εστέρες και αιθέρες με ένα μεγάλο αριθμό ανόργανων και οργανικών ενώσεων. Οι αντιδράσεις εστεροποίησης και αιθεροποίησης ονομάζονται αντιδράσεις αντικατάστασης.



# Εστεροποίηση με ανόργανα οξέα (1/3)

Η κυτταρίνη αντιδρά με ορισμένα ανόργανα οξέα, και σχηματίζει εστέρες. Προϋπόθεση για εστεροποίηση της κυτταρίνης με ανόργανα οξέα είναι:

- Τα οξέα να διογκώνουν σε μεγάλο βαθμό την κυτταρίνη ή να την διαλύουν χωρίς να προκαλούν υδρόλυση.
- Η εστεροποίηση να γίνεται σε απουσία ελεύθερου νερού για να αποφεύγεται η σαπυνοποίηση και η υδρόλυση.



# Εστεροποίηση με ανόργανα οξέα (2/3)

- Ανόργανα οξέα που πληρούν την πρώτη προϋπόθεση είναι το νιτρικό οξύ, το θειικό οξύ και το φωσφορικό οξύ σε πυκνά διαλύματα.
- Ο σπουδαιότερος ανόργανος εστέρας είναι η νιτρική κυτταρίνη.
- Η νιτρική κυτταρίνη είναι διαλυτή σε διάφορους οργανικούς διαλύτες ανάλογα με το βαθμό αντικατάστασης (πχ μεθανόλη, μεθυλαιθυλοκετόνη) και χρησιμοποιείται για την παραγωγή πλαστικών, φιλμ, βερνικιών, εκρηκτικών κ.ά..



# Εστεροποίηση με ανόργανα οξέα (3/3)

- Νίτρωση της κυτταρίνης μπορεί να γίνει και στο ξύλο και χρησιμοποιείται ως μέθοδος απομόνωσης κυτταρίνης.



# Εστεροποίηση με οργανικά οξέα (1/2)

- Εστέρες κυτταρίνης παράγονται με οργανικά οξέα, ανυδρίτες οξέων ή με χλωριούχα άλατα οργανικών οξέων. Είναι επίσης δυνατό να παραχθούν μικτοί εστέρες με χρησιμοποίηση δύο ή περισσότερων οξέων.
- Ο σπουδαιότερος οργανικός εστέρας από βιομηχανική άποψη είναι η *οξική κυτταρίνη*. Παρασκευάζεται με αντίδραση οξικού ανυδρίτη σε κυτταρίνη που έχει προηγουμένως επεξεργασθεί με μίγμα οξικού και θειικού ή υπερχλωρικού οξέος.



# Εστεροποίηση με οργανικά οξέα (2/2)

- Η οξική κυτταρίνη χρησιμοποιείται στη παραγωγή συνθετικών ινών, πλαστικών, φιλμ, βερνικιών κλπ.
- Στην κατηγορία των εστέρων της κυτταρίνης ανήκει και ο ξανθογονικός εστέρας κυτταρίνης που παρασκευάζεται με την επίδραση διθειάνθρακα σε κυτταρίνη διογκωμένη με καυστικό νάτριο. Η αντίδραση σχηματισμού μοιάζει περισσότερο με αιθεροποίηση παρά εστεροποίηση.





# Αιθεροποίηση (1/2)

- Η κυτταρίνη αντιδρά σε αλκαλικό περιβάλλον με αλκυλαλογονίδια, αρυλαλυλαγονίδια, θειικά αλκύλια, ω-αλογονοκαρβοξυλικά οξέα ή τα άλατα τους, με οξείδια αλκυλενίων ή με πολικά υποκατάστατα ολεφινών και σχηματίζει αιθέρες.



# Αιθεροποίηση (2/2)

- Οι σπουδαιότερες από βιομηχανική άποψη αιθέρες κυτταρίνης είναι η μεθυλική, η καρβοξυμεθυλική κυτταρίνη και το υδατοδιαλυτό αλάτι νατρίου της καρβοξυμεθυλικής κυτταρίνης.
- Αιθέρες της κυτταρίνης χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ενός μεγάλου αριθμού προϊόντων (πχ βελτιωτικά χαρτιού, υφασμάτων, γεμιστικά και σταθεροποιητικά τροφών, κεραμικών, τσιμέντου, βερνικιών, φαρμακευτικών παρασκευασμάτων).



# Αντιδράσεις συμπολυμερισμού

- Η κυτταρίνη, όπως όλα τα γραμμικά πολυμερή, έχει την ιδιότητα να αντιδρά με πολυμεριζόμενες μονομερείς ενώσεις και να σχηματίζει διάφορα συμπολυμερή. Τα συμπολυμερή κυτταρίνης μπορεί να έχουν μορφή πλευρικών διακλαδώσεων (εμβολιασμένα, graft copolymers) ή να είναι γραμμικά.



# Σταυροειδείς συνδέσεις

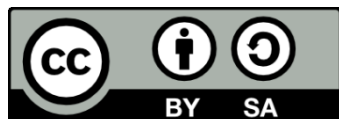
- Ενώσεις με δύο ενεργούς ομάδες (διαδραστικές) είναι δυνατό να αντιδράσουν με τα υδροξύλια δύο γειτονικών μοριακών αλυσίδων, να συνδέσουν τα μόρια της κυτταρίνης με χημικές γέφυρες (σταυροειδής σύνδεση) και να μετατρέψουν την κυτταρίνη από γραμμικό σε πολυμερές με δομή πλέγματος.





# Τέλος ενότητας

Επεξεργασία: Παπανικολάου Αναστάσιος  
Θεσσαλονίκη, 30/ 8/ 2015



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

---

# Σημειώματα

# Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Ιωάννης Φιλίππου.  
«Χημεία και Χημικά Προϊόντα Ξύλου. Κυτταρίνη». Έκδοση: 1.0. Θεσσαλονίκη  
2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:  
<http://eclass.auth.gr/courses/OCRS442/>



# Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά - Παρόμοια Διανομή [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>





# Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

