



# *ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΕΥΛΟΥ*

**Δρ. ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ι. ΜΑΝΤΑΝΗΣ**

*PhD, University of Wisconsin-Madison*

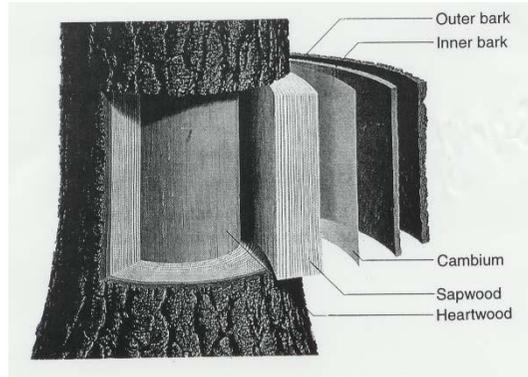
Καθηγητής Παν/μίου Θεσσαλίας

URL: <http://mantanis.users.uth.gr>

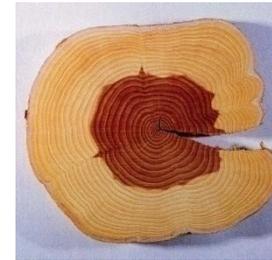
# Επίπεδα μελέτης του ξύλου



Δένδρο



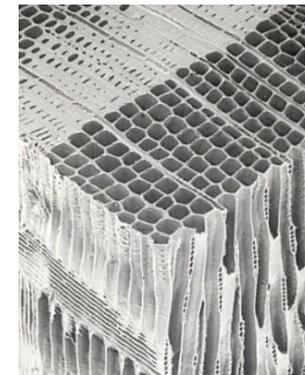
Κορμός



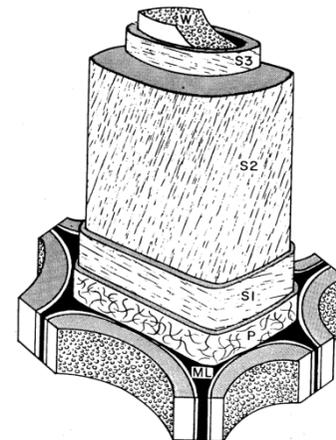
Ζώνες



Δακτύλιοι



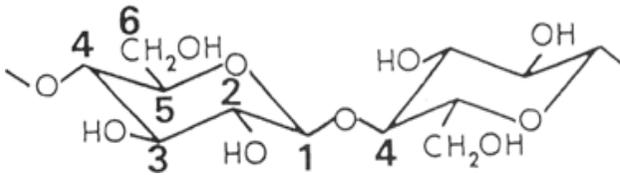
Ξυλώδη  
κύτταρα



Κυτταρικά  
τοιχώματα

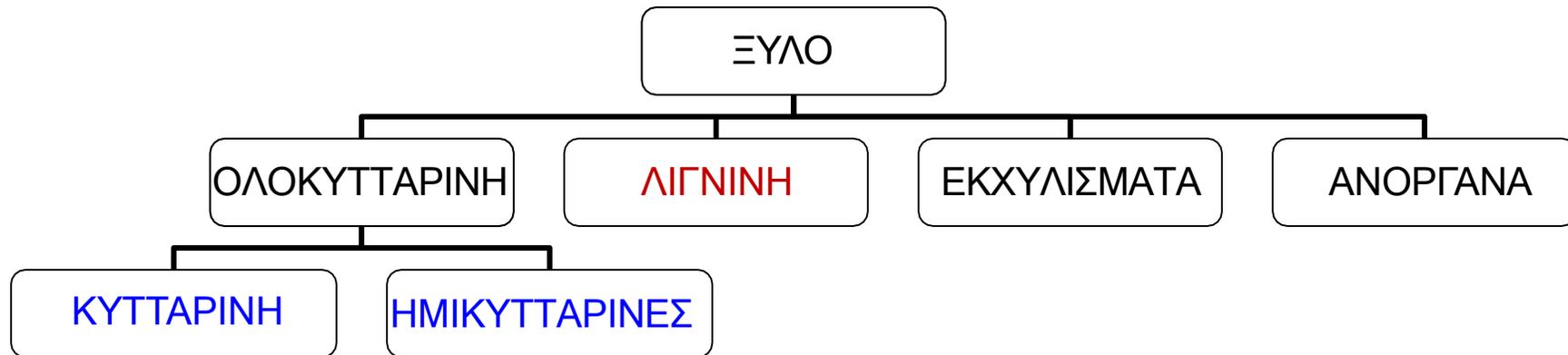


Μικροϊνίδια



Χημικά  
συστατικά

# Χημικά Συστατικά του Ξύλου



Κύρια χημικά συστατικά:

***Δομικά συστατικά:***

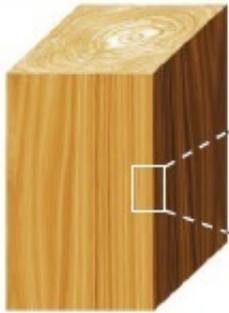
**κυτταρίνη, λιγνίνη, ημικυτταρίνες**

***Μη δομικά συστατικά:***

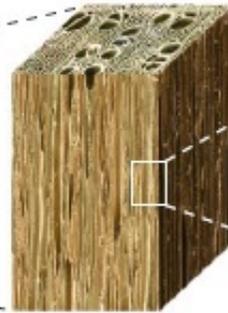
**εκχυλίσματα**

# Η ΔΟΜΗ του ΞΥΛΟΥ (κατά ιεραρχική σειρά)

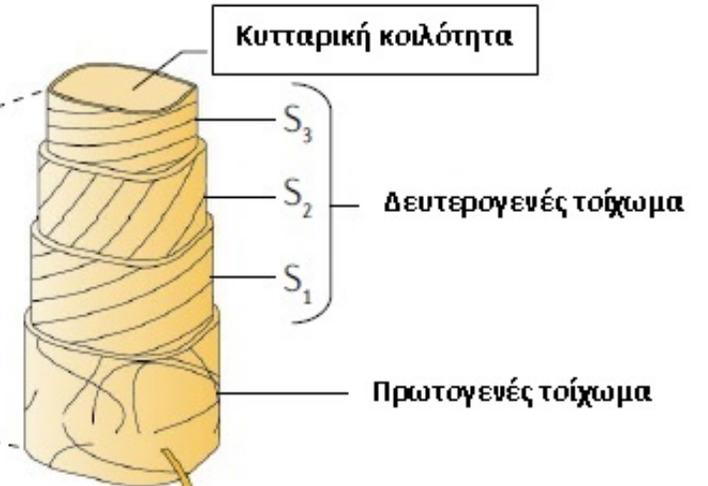
Δομή (σε μακροκλίμακα)



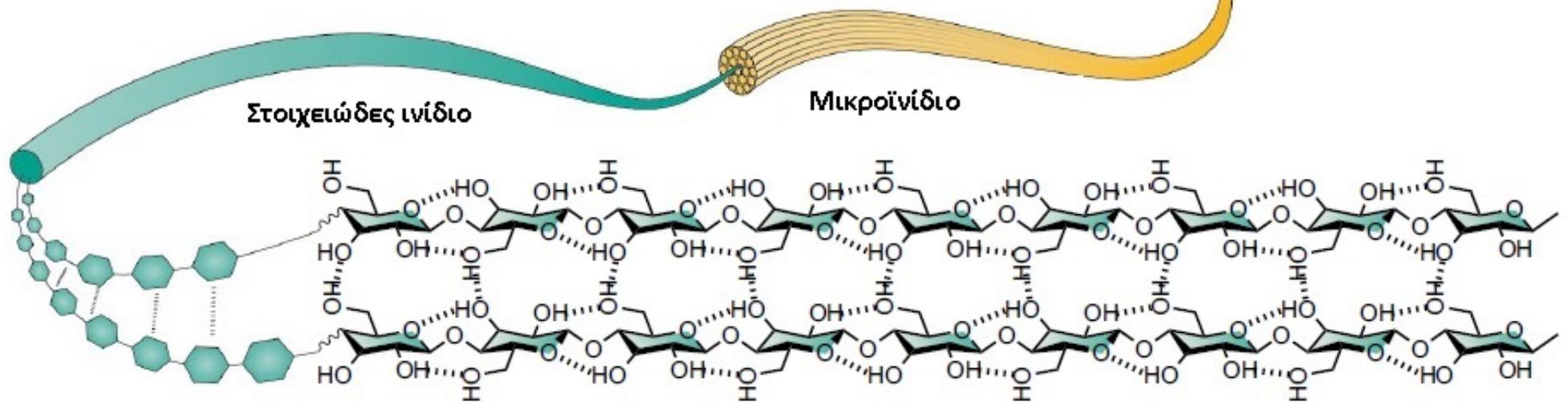
Δομή (σε μικροκλίμακα)



Δομή (σε κυτταρικό επίπεδο)



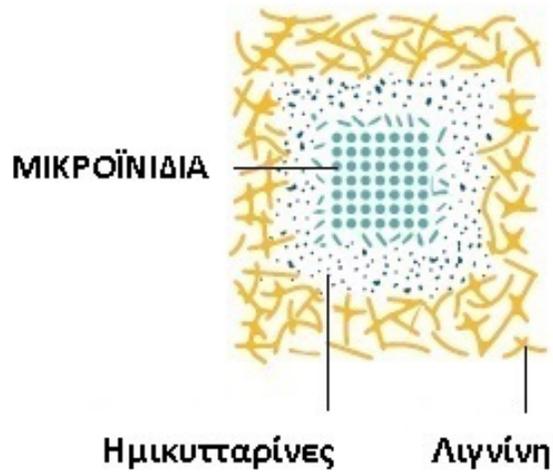
πηγή: Chen et al. (2020). *Nature Reviews Materials*, 5:642–666



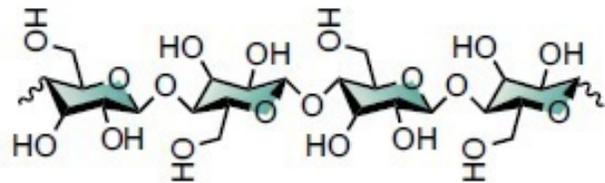
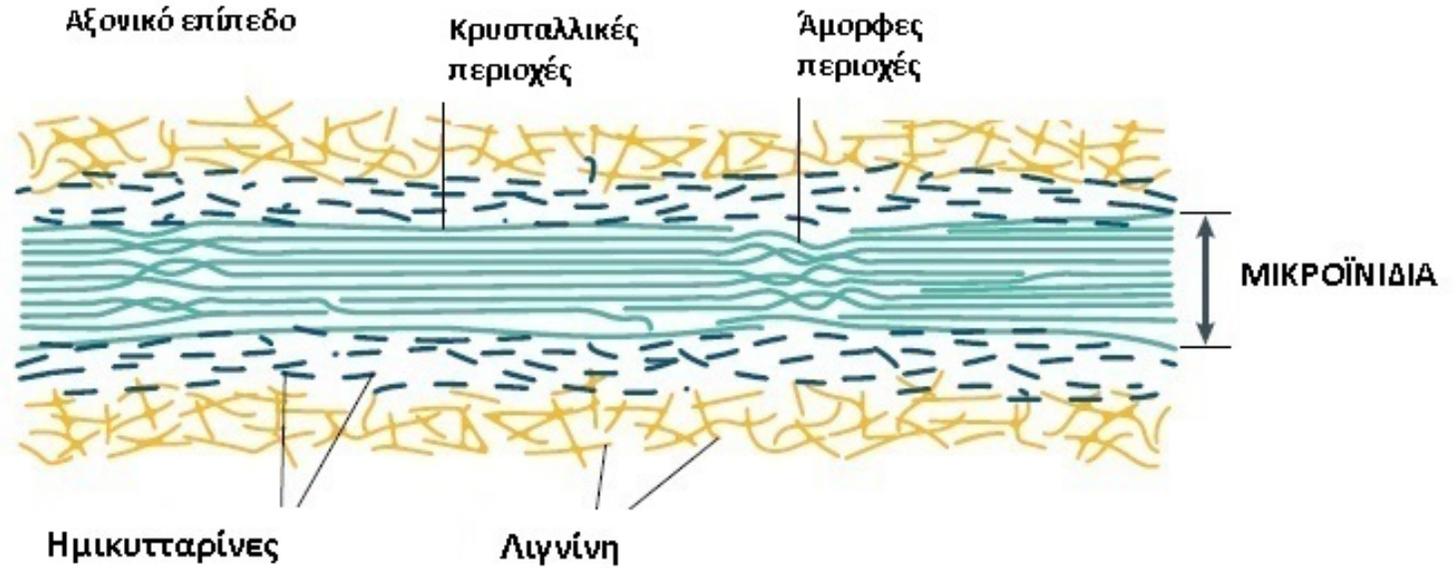
# ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ σε ΕΓΚΑΡΣΙΑ ΤΟΜΗ και σε ΑΞΟΝΙΚΟ ΕΠΙΠΕΔΟ

πηγή: Chen et al. (2020). *Nature Reviews Materials*, 5:642–666

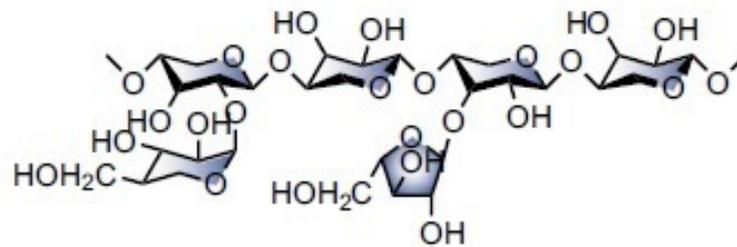
Εγκάρσια τομή



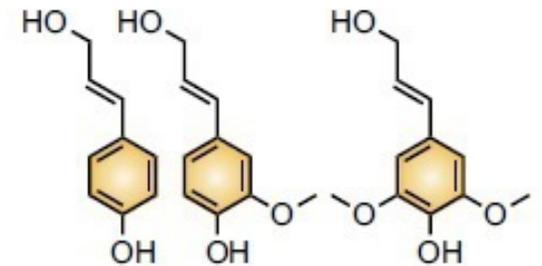
Αξονικό επίπεδο



**ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ**



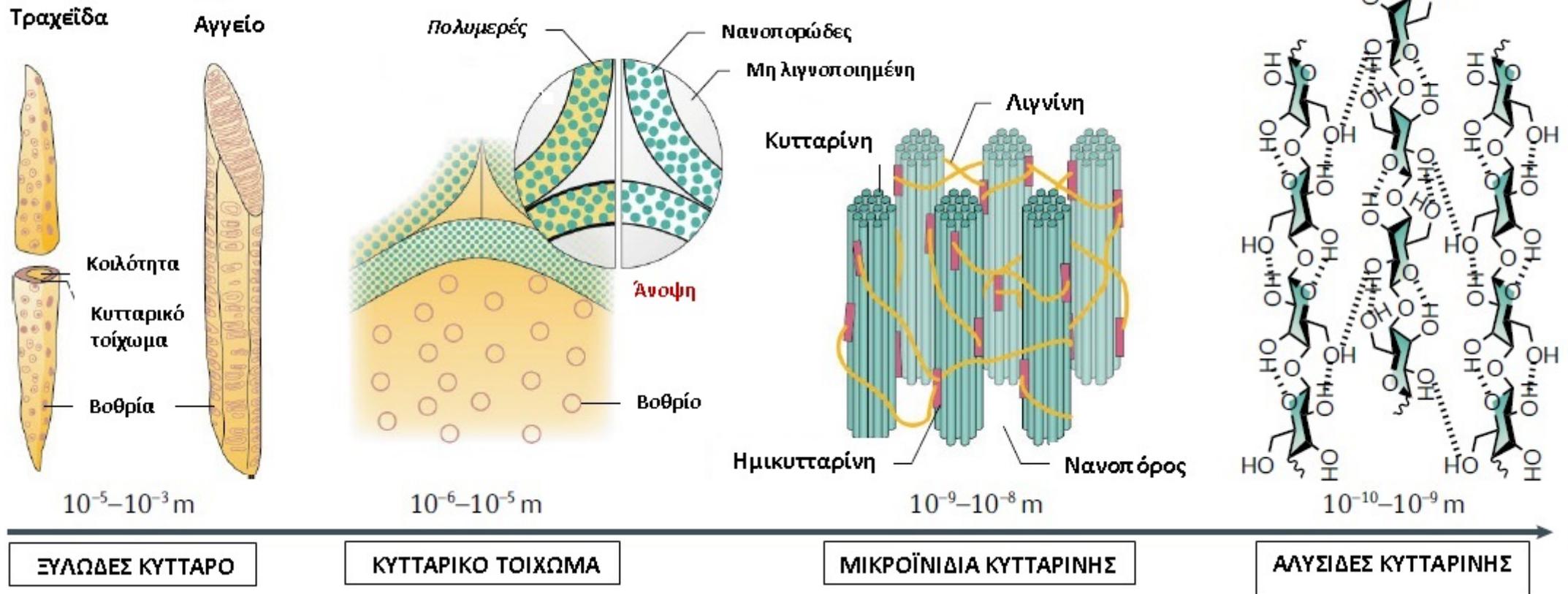
**ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΕΣ**



**ΛΙΓΝΙΝΗ (πρόδρομες)**

**ΑΝΙΣΟΤΡΟΠΙΑ του ΞΥΛΟΥ σε ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ**

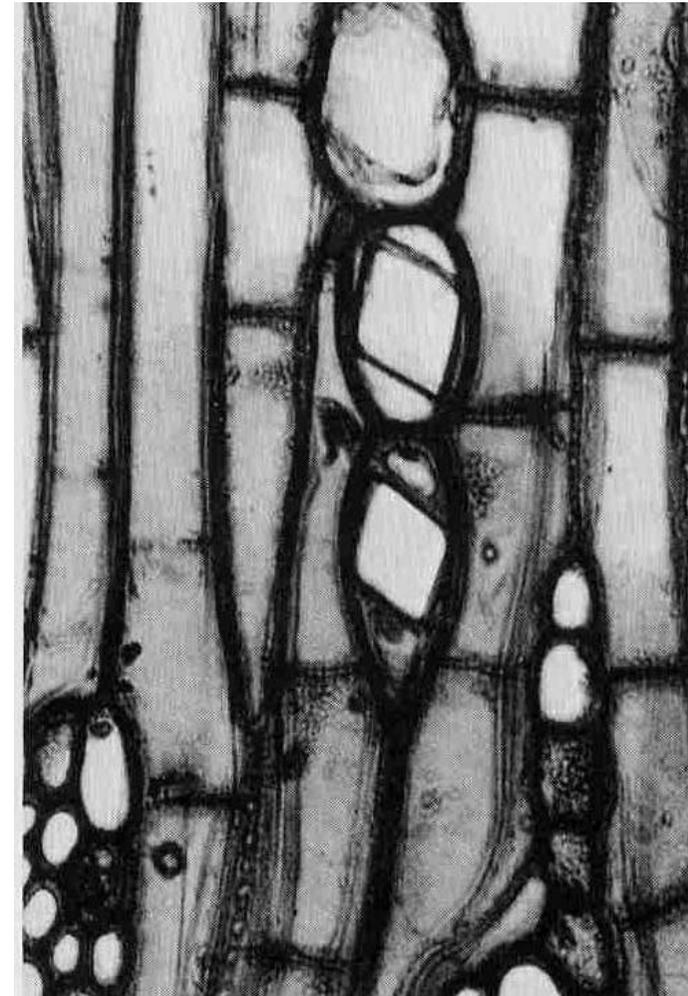
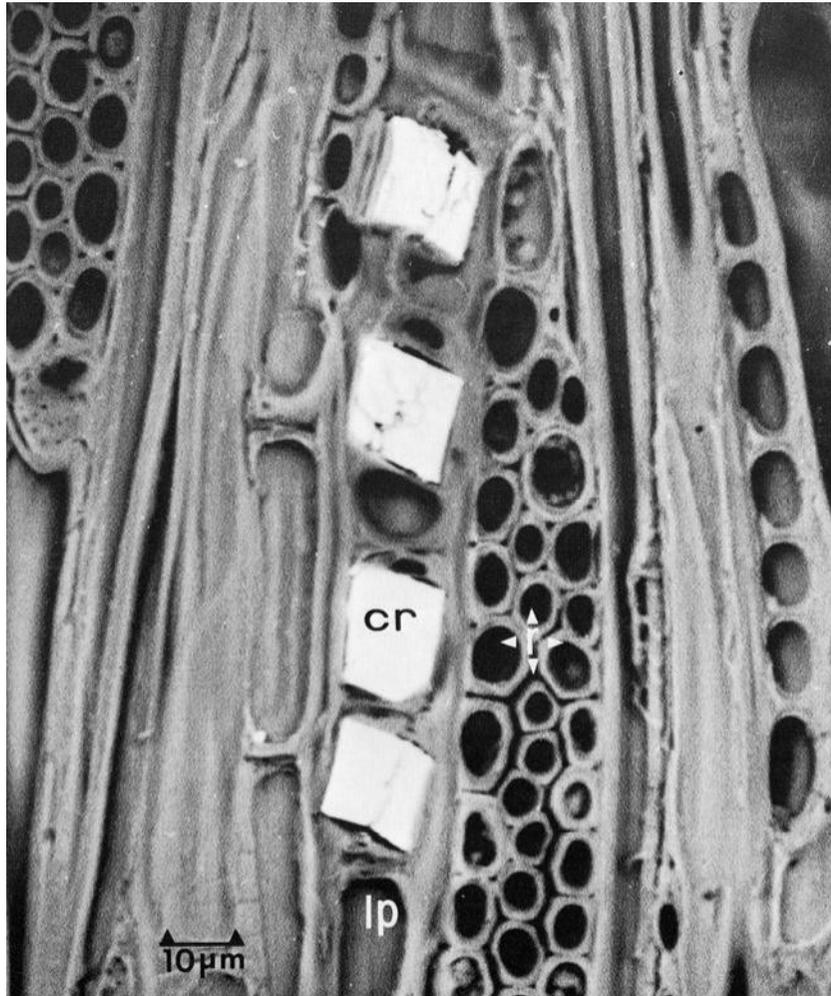
πηγή: Chen et al. (2020). *Nature Reviews Materials*, 5:642–666



## Σύμπλοκο (*complex*)

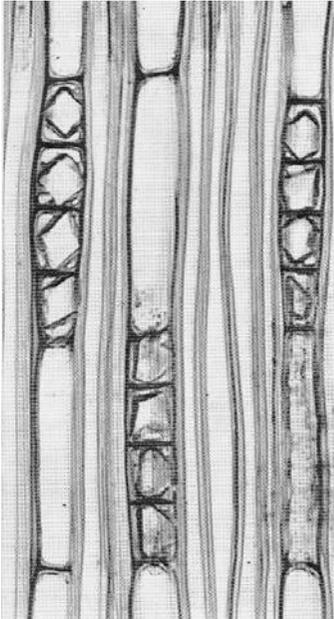
Το ξύλο ως «ανομοιογενές υλικό»  
τριών πολύπλοκων πολυμερών ενώσεων  
(**κυτταρίνης + λιγνίνης +  
ημικυτταρινών**) που ενώνονται μεταξύ  
τους με χημικούς δεσμούς χαρακτηρίζεται  
ως: **λιγνοκυτταρινικό σύμπλοκο**

# Κρύσταλλοι σε Αξονικό Παρέγχυμα



(Ref. Côté)

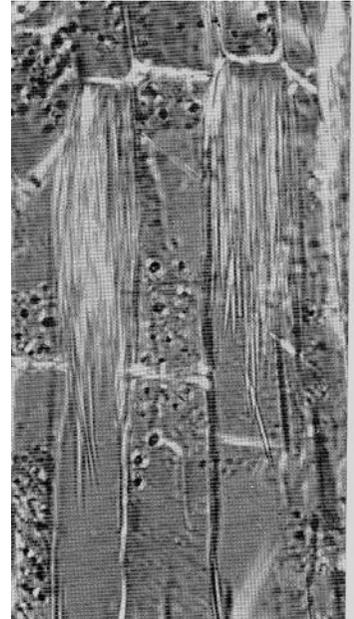
# Τύποι **κρυστάλλων** στο ξύλο



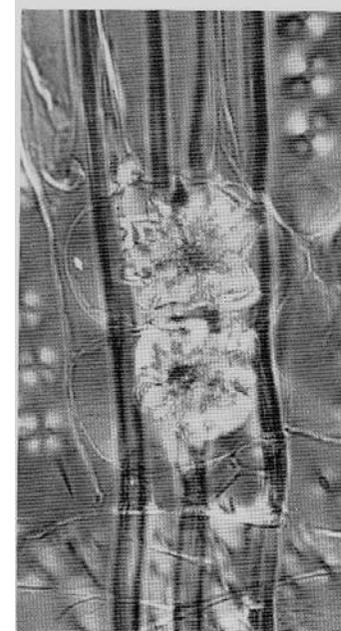
rhomboidal



styloid



raphides



druses

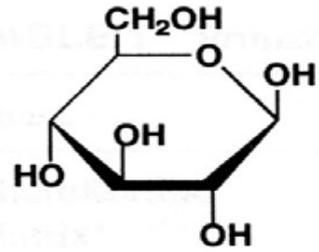
(Kollmann and Cote)

# Εκχυλίσματα

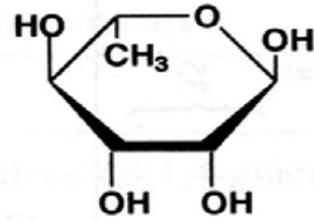
**«Προστατευτικές  
κατά κανόνα  
ουσίες»**

- **Αλιφατικές ενώσεις**
- **Ενώσεις τερπενίων**
- **Φαινολικές ενώσεις**

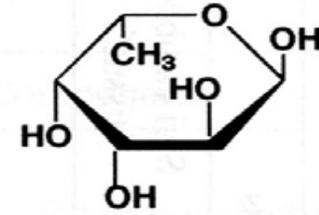
- **Ρητινικά οξέα**
- Λίπη**
- Κηροί**
- Τερπένια**
- Φλαβανοειδή**
- Λιγνάνες**
- Στιλβένια**
- Ταννίνες**
- Τερεβινθέλαιο**
- Κολοφώνιο**



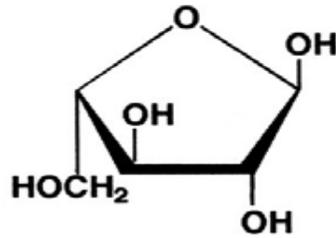
$\beta$ -D-Glucopyranose



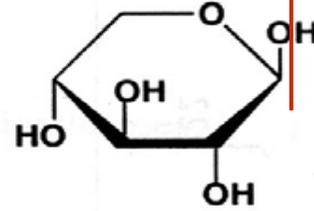
$\alpha$ -L-Rhamnopyranose



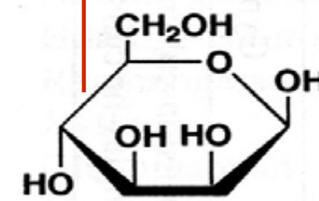
$\alpha$ -L-Fucopyranose



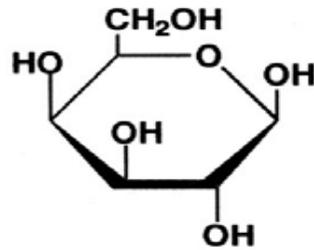
$\alpha$ -L-Arabinofuranose



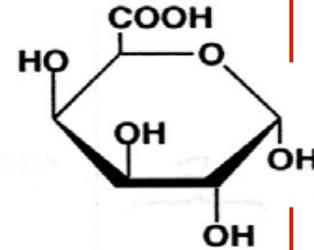
$\beta$ -D-Xylopyranose



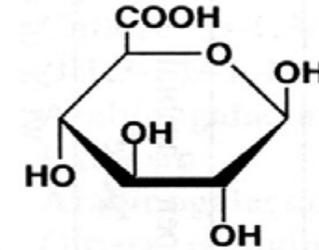
$\beta$ -D-Mannopyranose



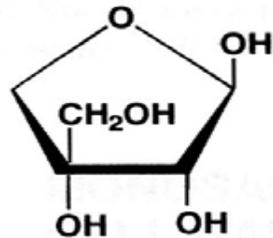
$\beta$ -D-Galactopyranose



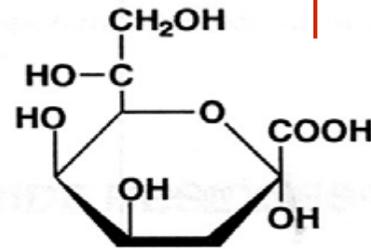
$\alpha$ -D-Galactopyranosyluronic acid



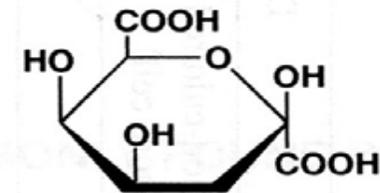
$\beta$ -D-Glucopyranosyluronic acid



$\beta$ -D-Apiofuranose



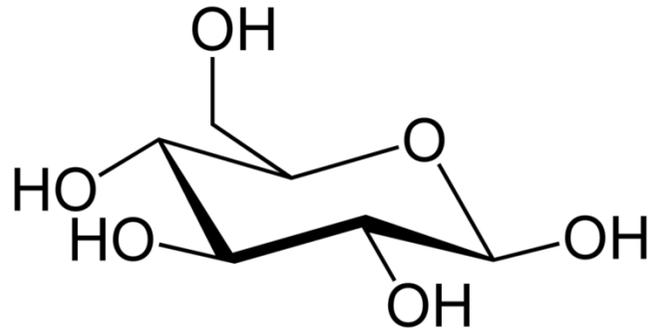
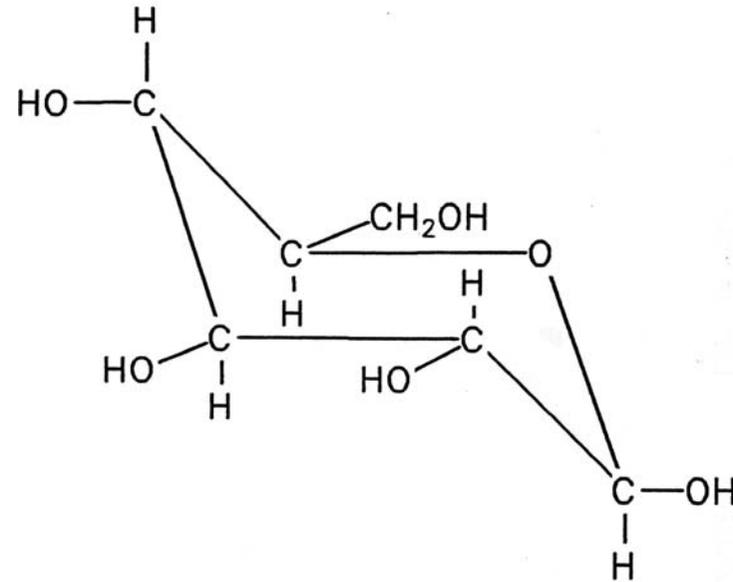
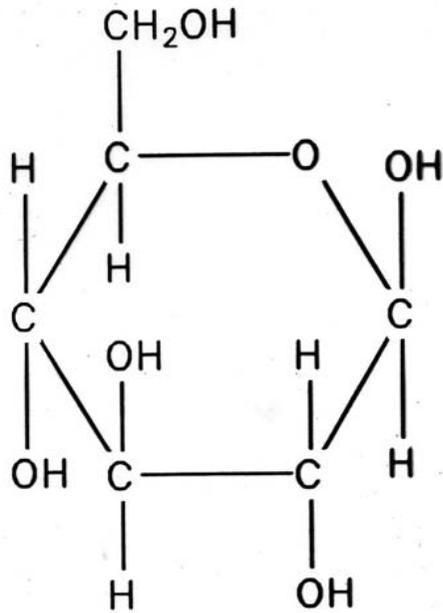
2-keto-3-deoxy-D-manno-2-octulosonic acid (Kdo)



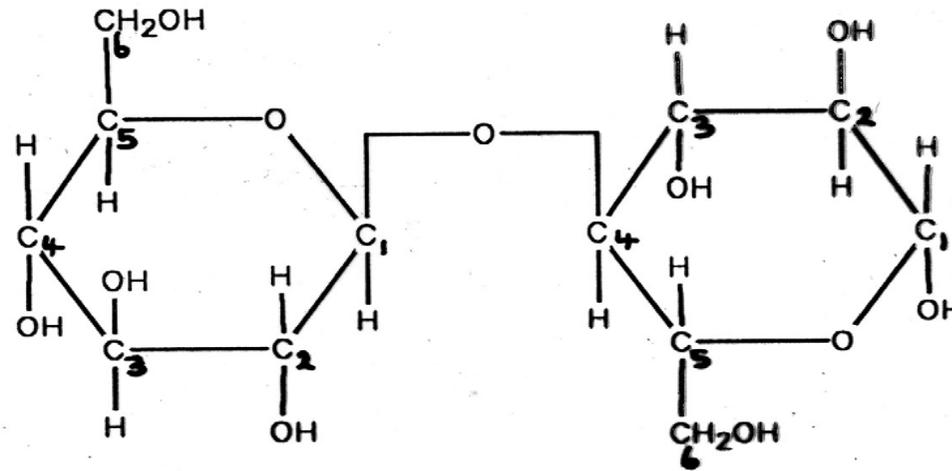
3-deoxy-D-lyxo-2-heptulosaric acid (Dha)



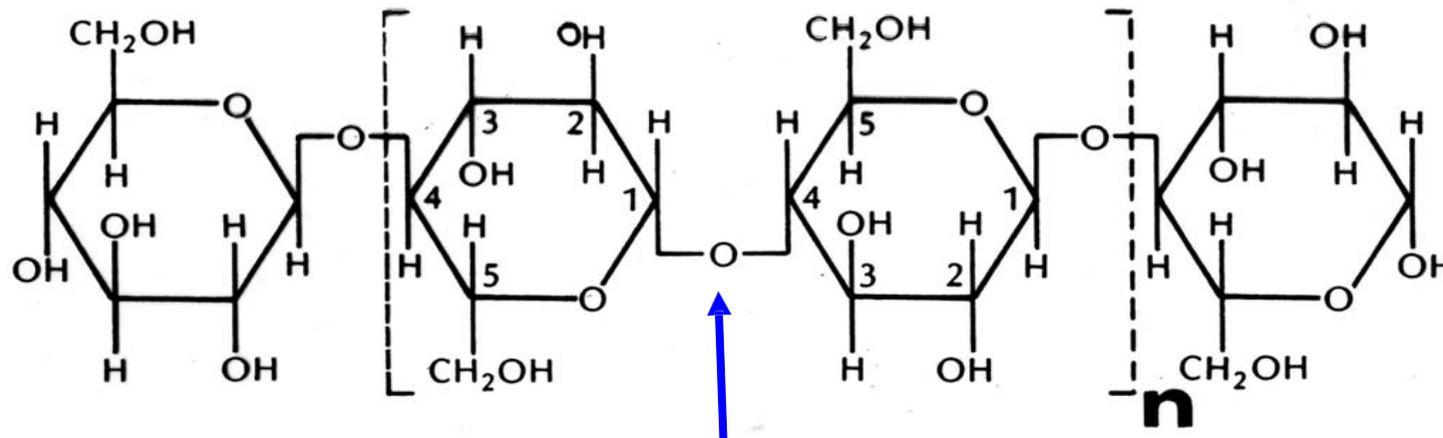
# Γλυκόζη (*glucose*)



## Κελλοβιόζη (μονάδα)

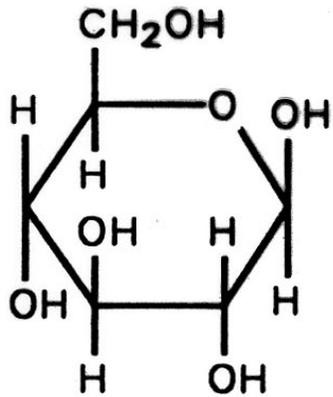


## Κυτταρίνη

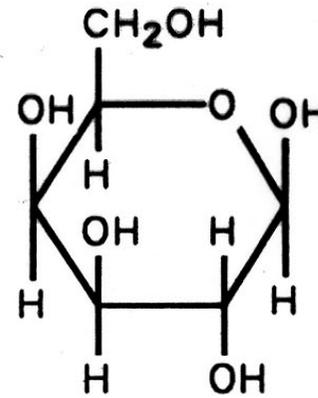


1-4 γλυκοζιτικός δεσμός

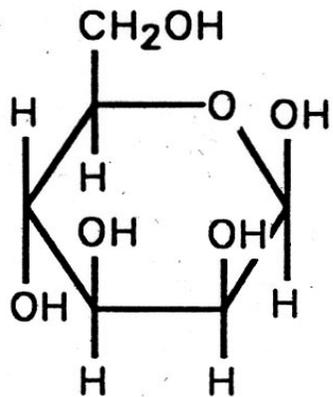
# Ημικυτταρίνες (απλά σάκχαρα)



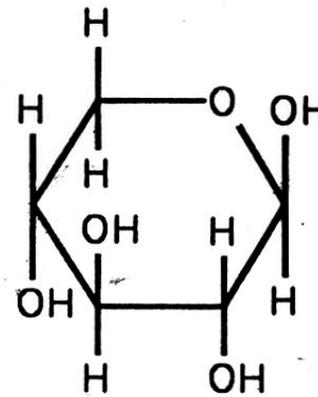
Γλυκόζη



Γαλακτόζη



Μαννόζη



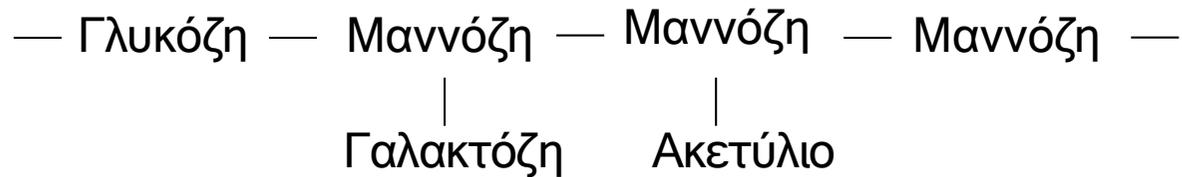
Ξυλόζη

# Χημική δομή **κυτταρίνης & ημικυτταρινών**

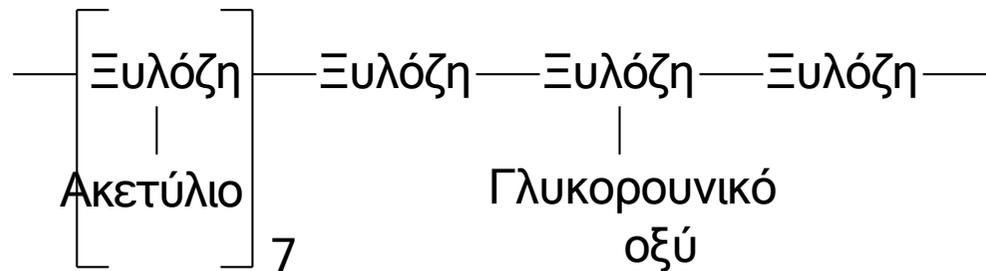
## **Κυτταρίνη**



## **Ημικυτταρίνη Κωνοφόρων (π.χ. Γλυκομαννάνη)**

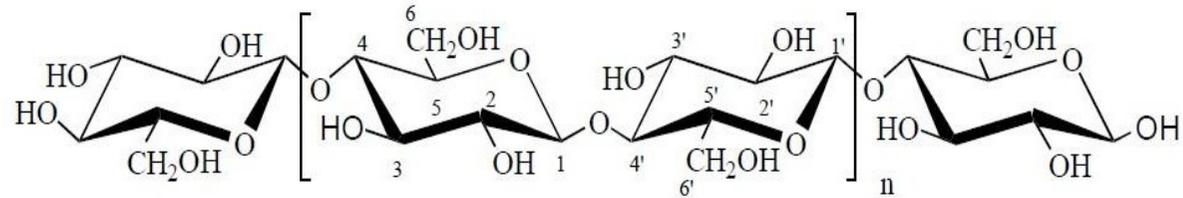


## **Ημικυτταρίνη Πλατυφύλλων (π.χ. Ξυλάνη)**

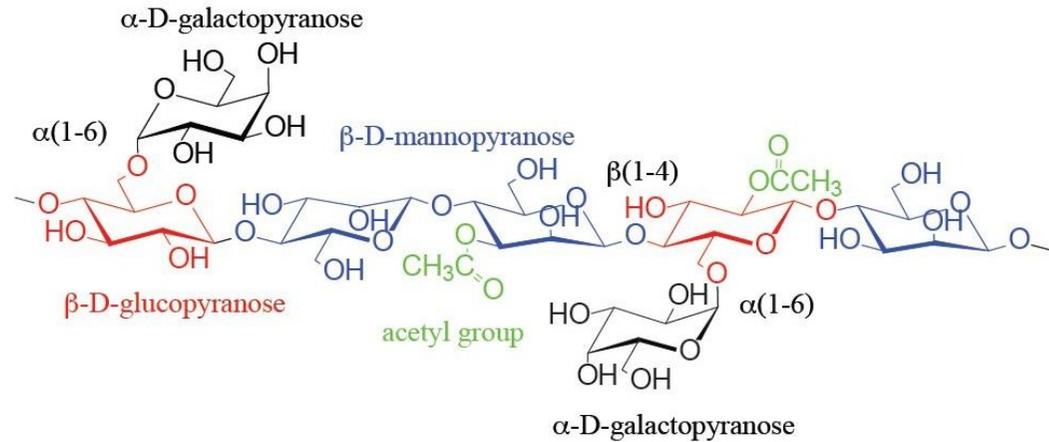


# Χημική δομή κυτταρίνης & ημικυτταρινών

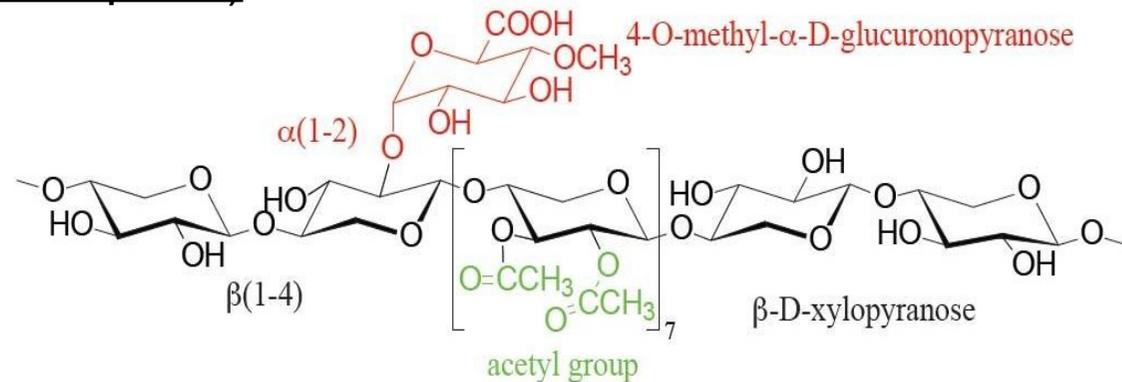
## Κυτταρίνη



## Ημικυτταρίνες (κωνοφόρα)



## Ημικυτταρίνες (πλατύφυλλα)

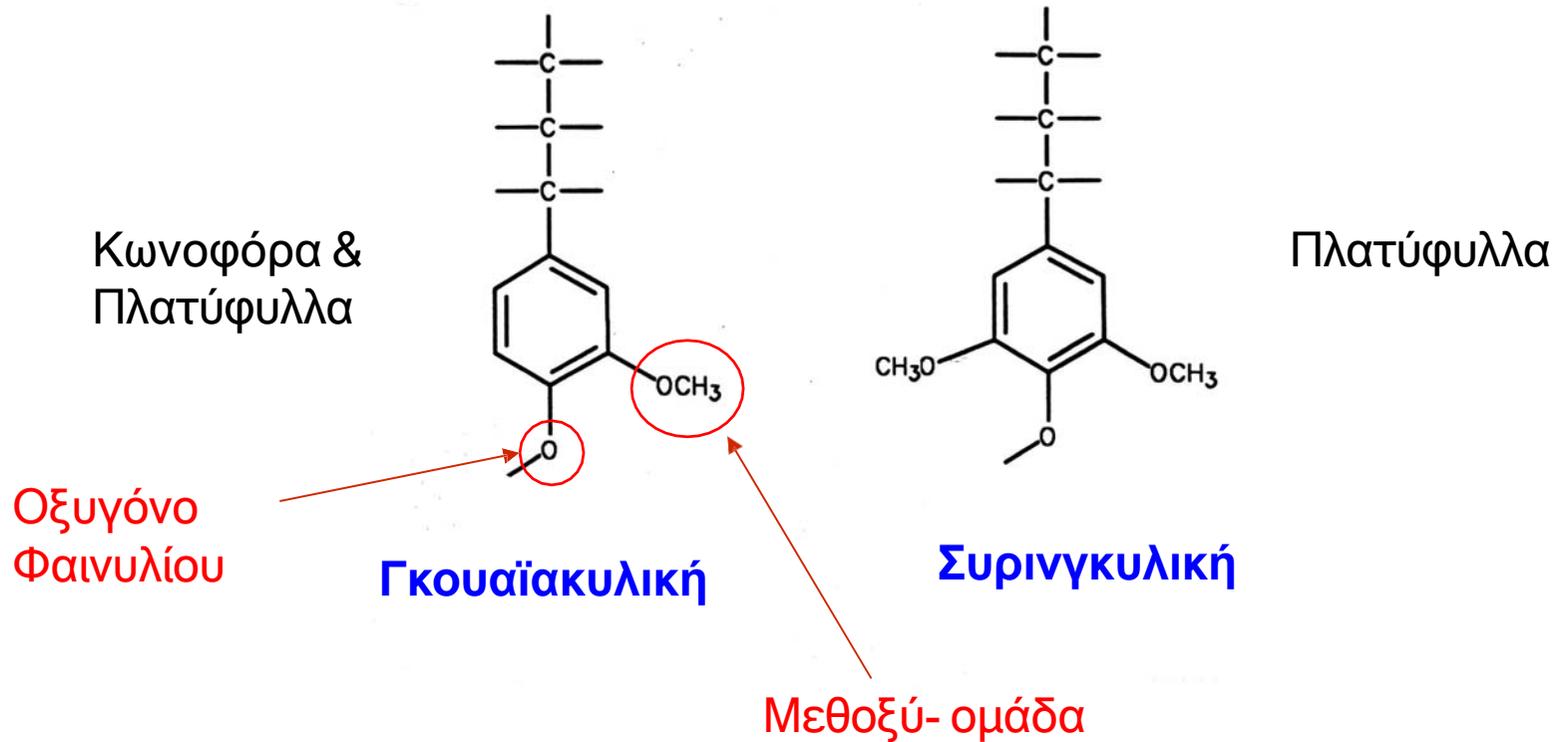


## Σύγκριση Ημικυτταρινών με τη Κυτταρίνη

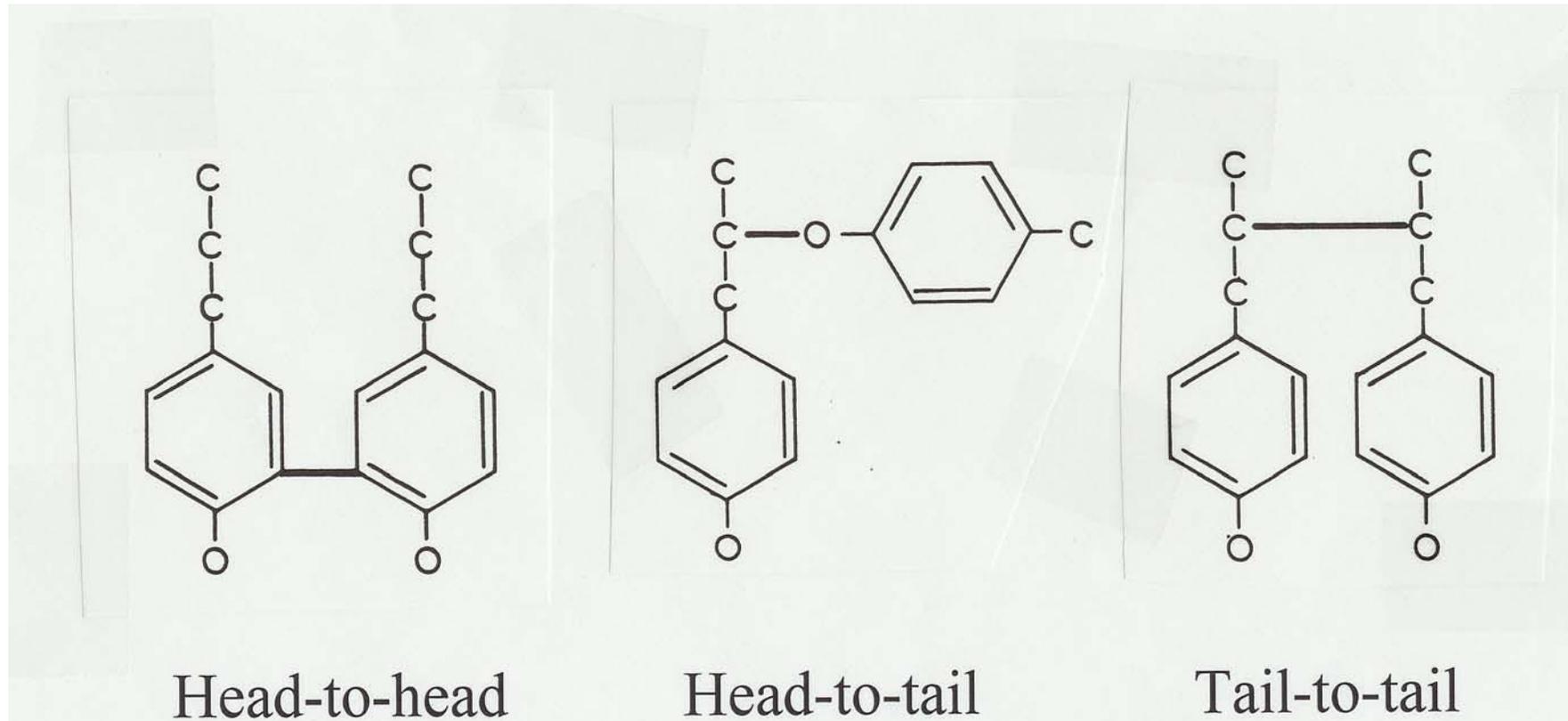
- Διαθέτουν επιπλέον μονάδες σακχάρων
- Με χαμηλό βαθμό πολυμερισμού (150-200)
- Επιπλέον χημικές μονάδες (ακετυλικές, κ.α)
- Είναι διακλαδιζόμενα πολυμερή
- Πολύ λιγότερο κρυσταλλικές ενώσεις

**Λιγνίνη:** 3-D βασικό πολυμερές του ξύλου, τρισδιάστατο, αποτελούμενο από τρεις μονάδες **φαινυλοπροπανίων** (*phenylpropane units*), που διαφέρει σημαντικά στα κωνοφόρα και τα πλατύφυλλα ξύλα. Δομούν τη μεσοκυττάρια στρώση στα ξυλώδη κύτταρα, και είναι η **«φυσική συγκολλητική ουσία»** του ξύλου. Βρίσκονται πάντα μαζί με την κυτταρίνη, και ποτέ δεν βρίσκεται μόνη της στη φύση. Στα κωνοφόρα ξύλα απαντάται σε ποσοστό  $30\% \pm 4\%$ , και στα πλατύφυλλα ξύλα της εύκρατης ζώνης σε ποσοστό  $20\% \pm 3\%$ .

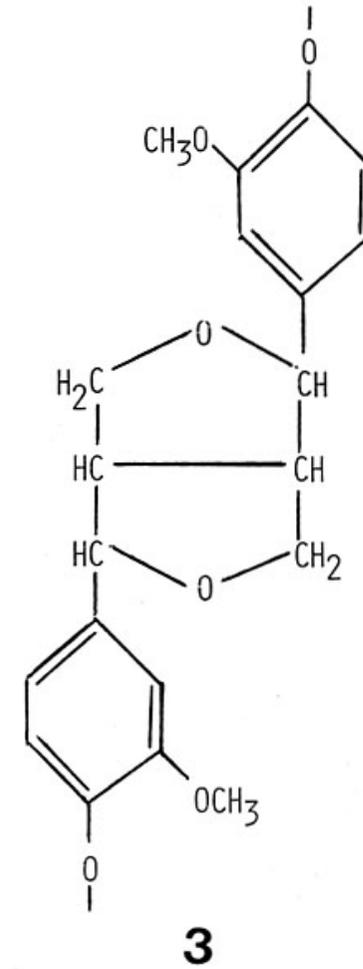
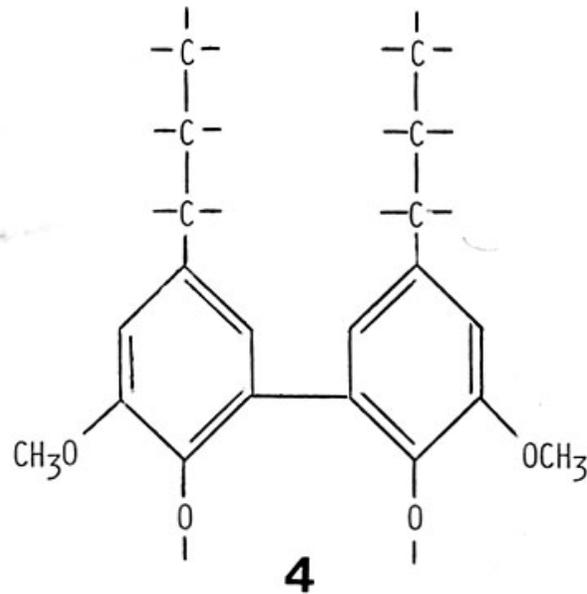
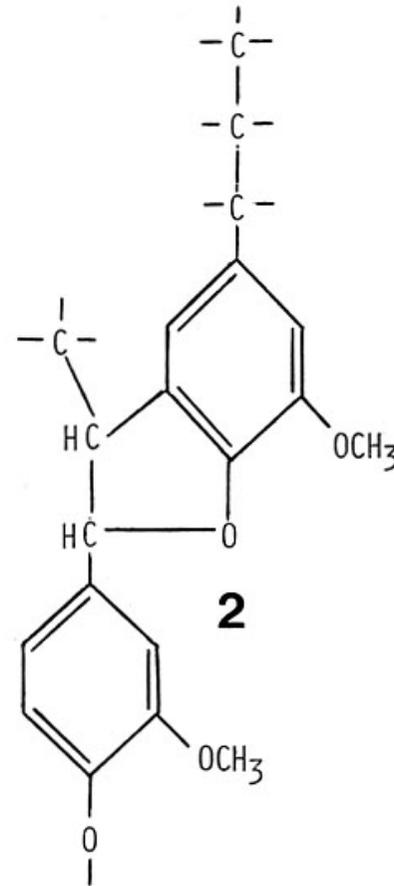
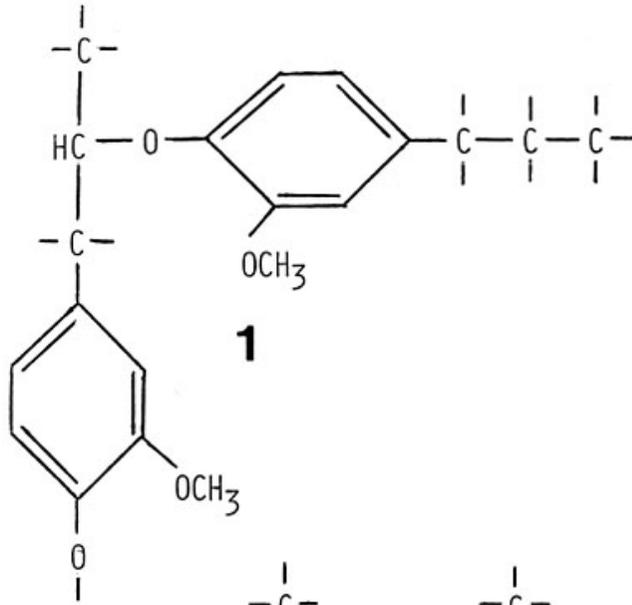
### ΦΑΙΝΥΛΟΠΡΟΠΑΝΙΑ



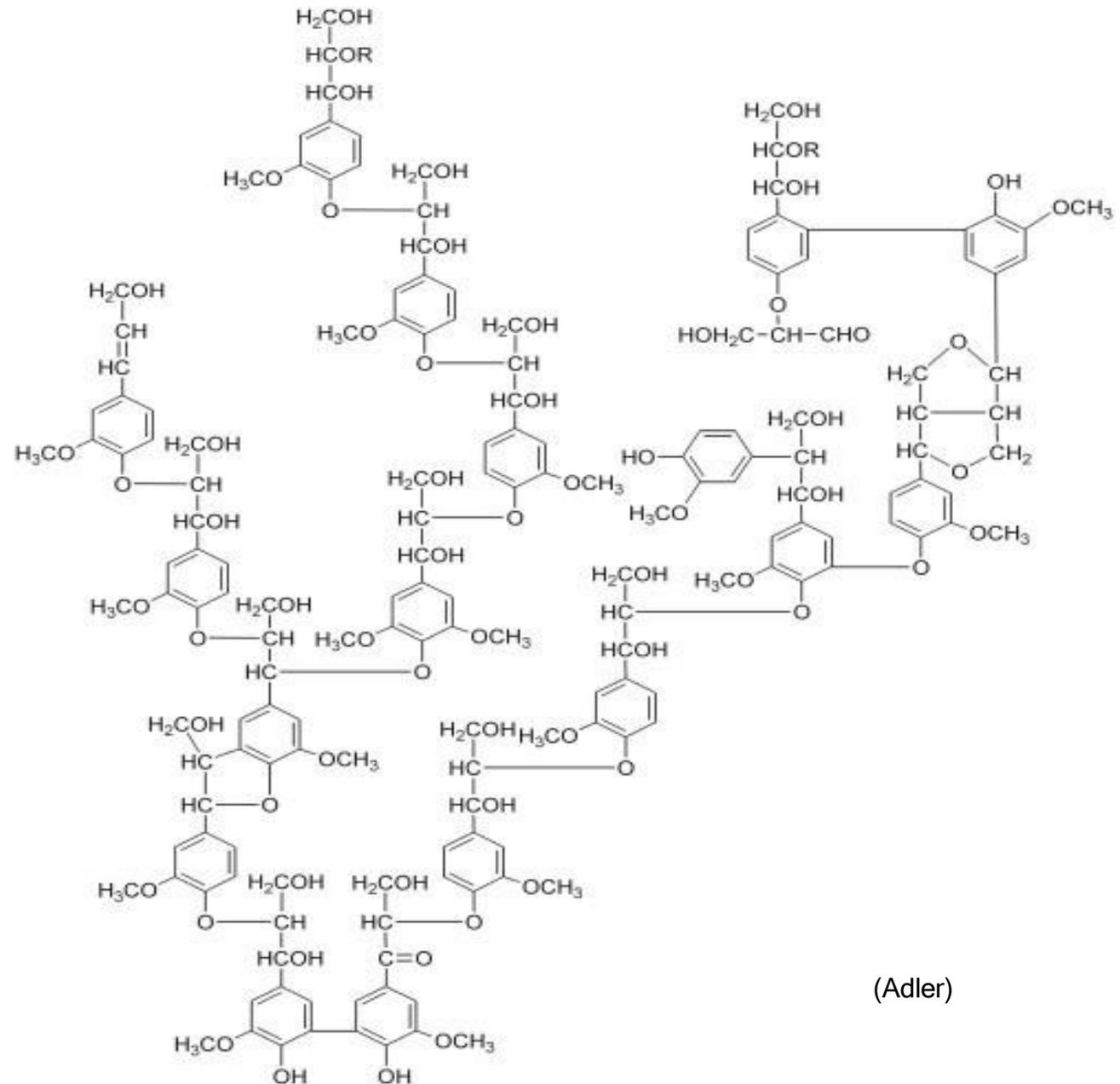
# Χημικοί δεσμοί στο μακρομόριο της **Λιγνίνης**



# Χημικοί δεσμοί στο μακρομόριο της **Λιγνίνης**

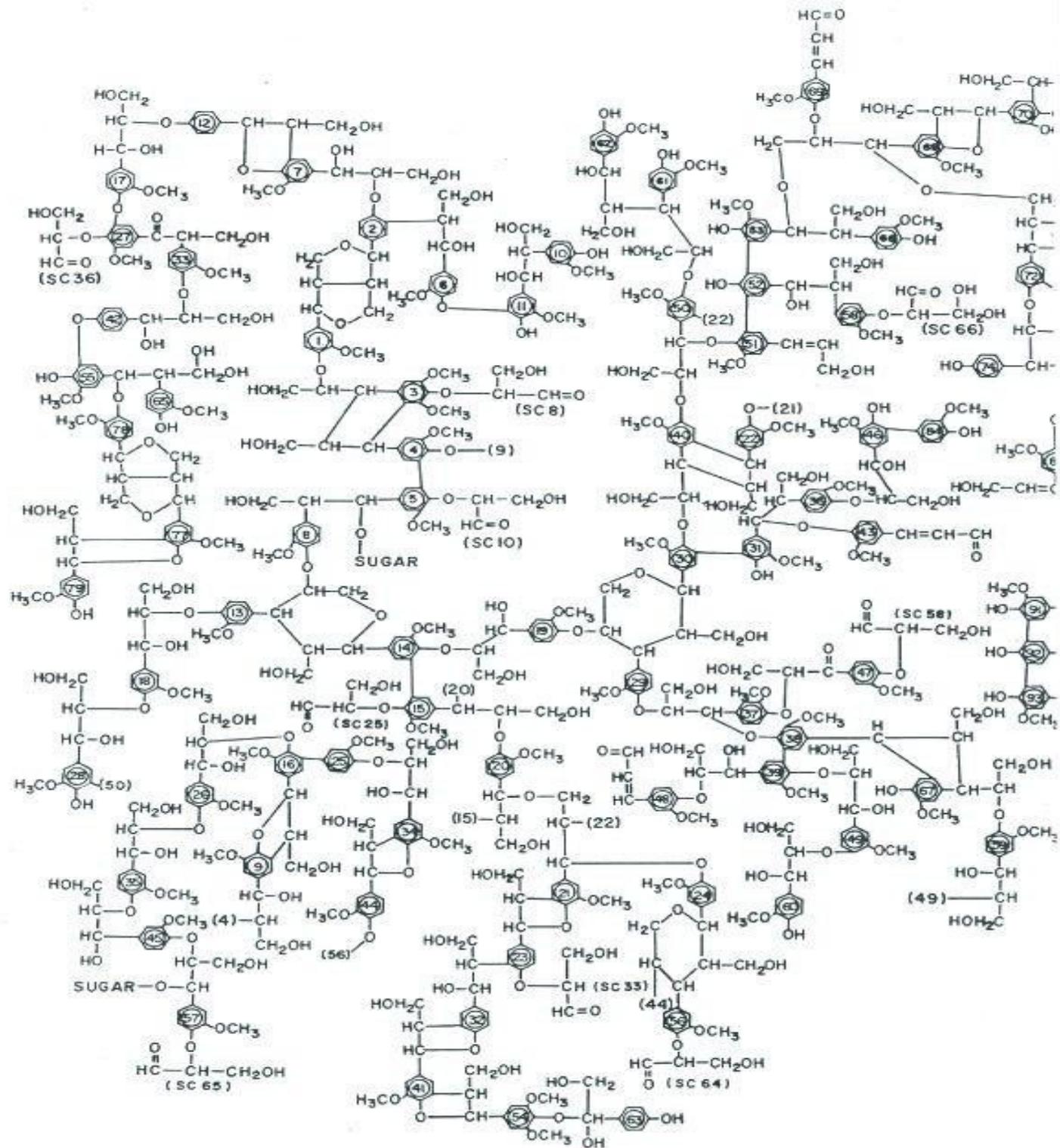


# \* Μοντέλο Λιγνίνης



(Adler)

# Μοντέλο Λιγνίνης



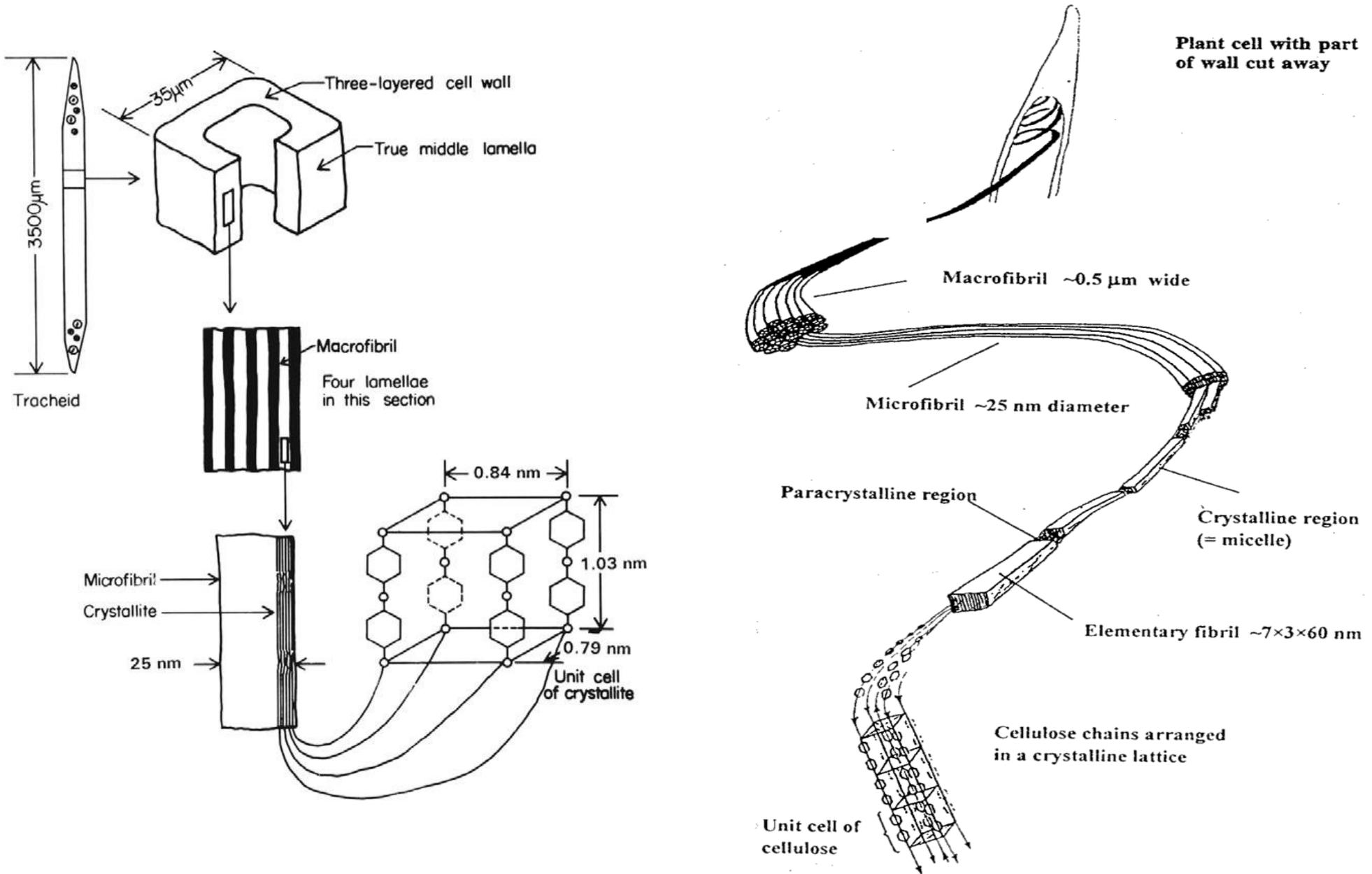
## Περιγραφή **πολυμερών** του ξύλου

<i>Πολυμερές:</i>	<b><i>Κυτταρίνη</i></b>	<b><i>Ημικυτταρίνες</i></b>	<b><i>Λιγνίνη</i></b>
<b><i>Μονάδα δόμησης</i></b>	Γλυκόζη	Γλυκόζη, Μαννόζη Ξυλόζη κ.α.	Φαινυλοπροπάνιο
<b><i>Σχήμα</i></b>	Γραμμική	Διακλαδισμένες (πλευρικά μέρη)	Τρισδιάστατη
<b><i>Διάταξη</i></b>	Κρυσταλλική	Άμορφες & Ημικρυσταλλικές	Άμορφη
<b><i>Ποσοστό (%)</i></b>	45-50	20-35	20-35
<b><i>Βαθμός Πολυμερισμού</i></b>	10,000	150-200	πολύ μεγάλος

## Χημική Σύσταση του Ξύλου

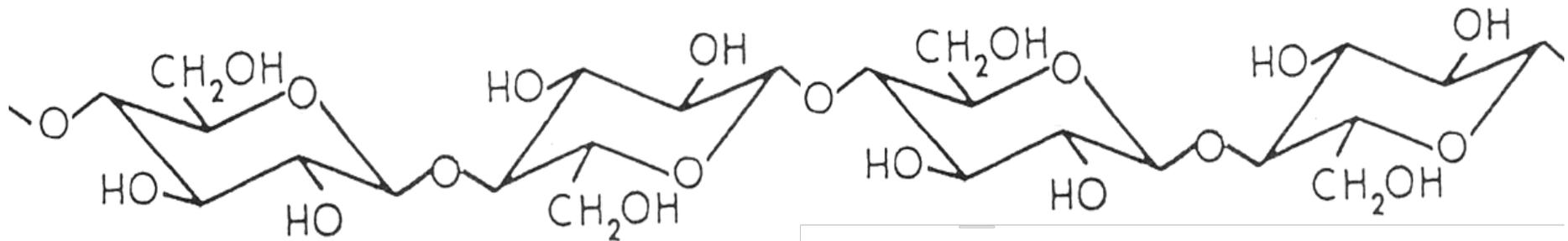
	<b>Κωνοφόρα (Softwoods)</b>	<b>Πλατύφυλλα (Hardwoods)</b>
Κυτταρίνη	45-50%	45-50%
Ημικυτταρίνες	18-25%	25-35%
Λιγνίνη	25-35%	20-25%

# \* Μελέτη σε επίπεδο Μικρο- & Νανο- κλίμακας

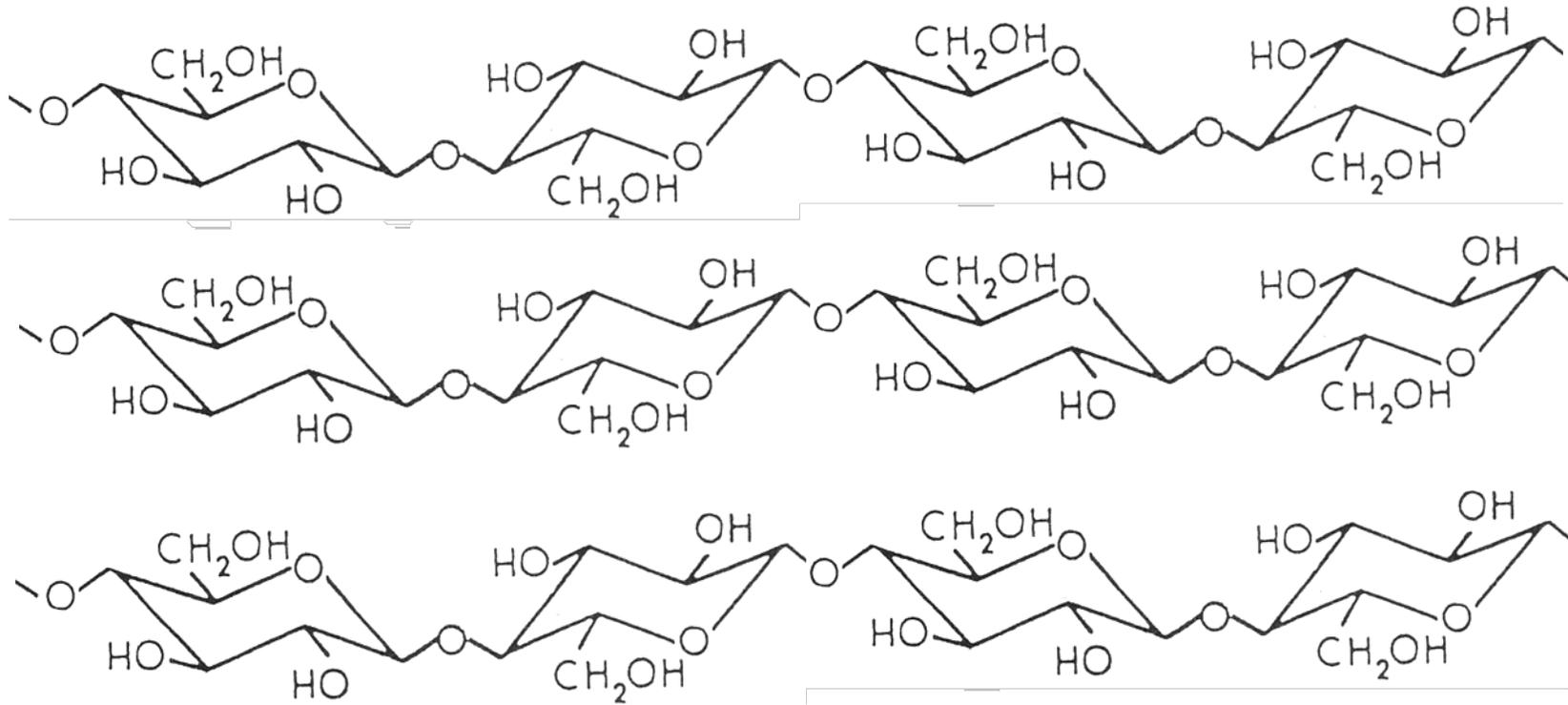


# Κυτταρίνη (*chair*)

--- Γλυκόζη ----- Γλυκόζη ----- Γλυκόζη ----- Γλυκόζη ---



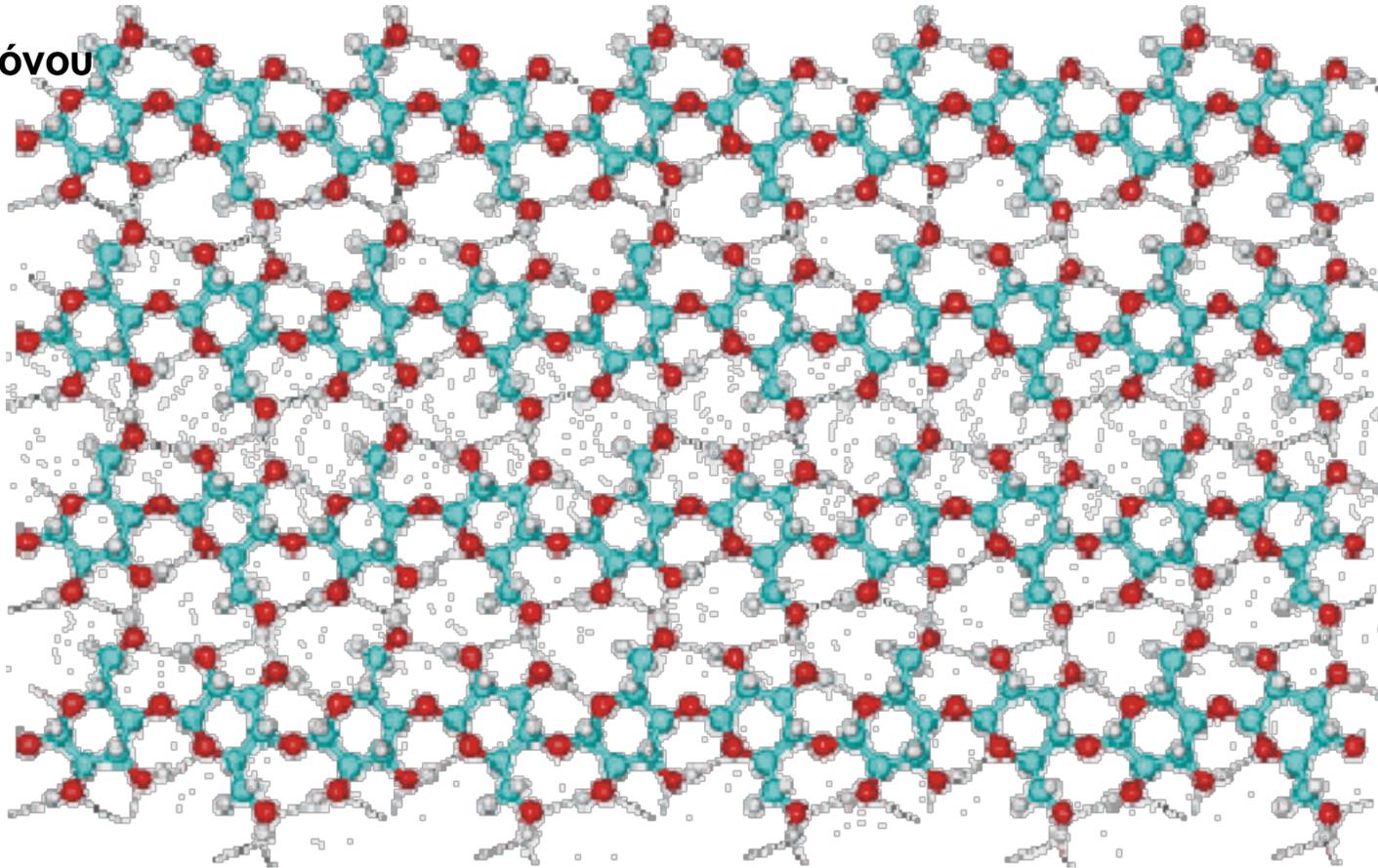
# Κυτταρίνη



# Κυτταρίνη

Μεταξύ-μορίων

Δεσμοί Υδρογόνου



Ομοιοπολικοί δεσμοί



Εντός-μορίων Δεσμοί Υδρογόνου



# Υπομικροσκοπική δομή (Μικροϊνίδια)

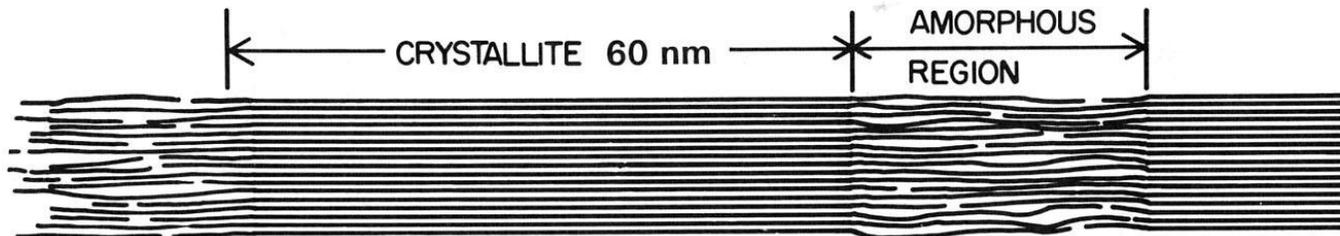
**CROSS-SECTION**



**LENGTHWISE-SECTION**

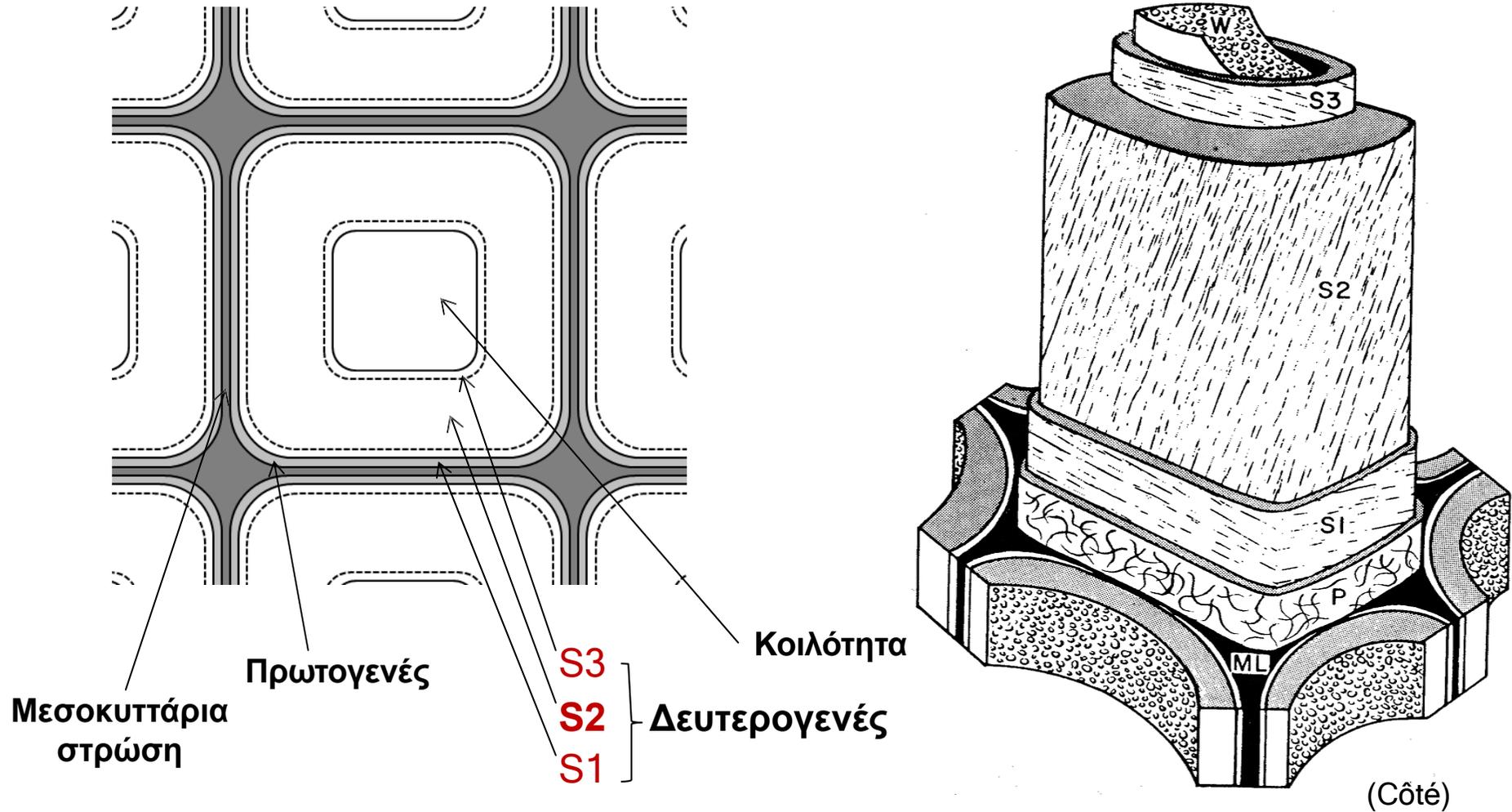


- Cellulose chains
- - - Hemicellulose chains
- ⊞ Lignin



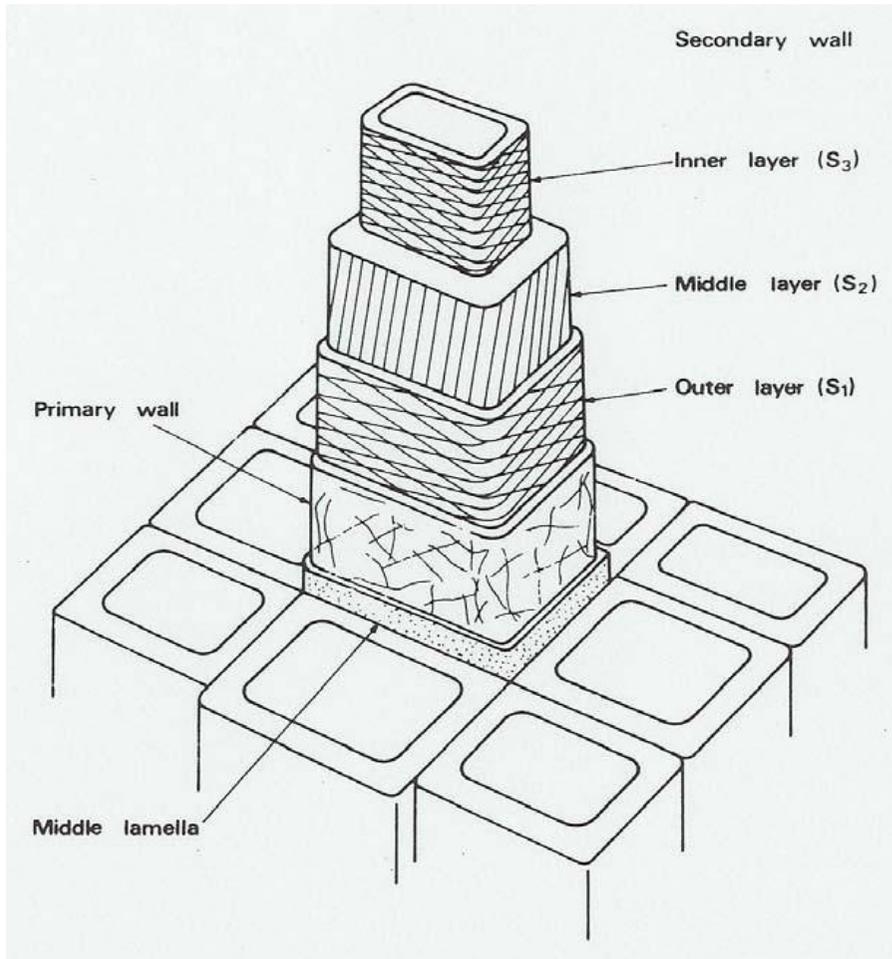


# Κυτταρικό τοίχωμα (*cell wall*)





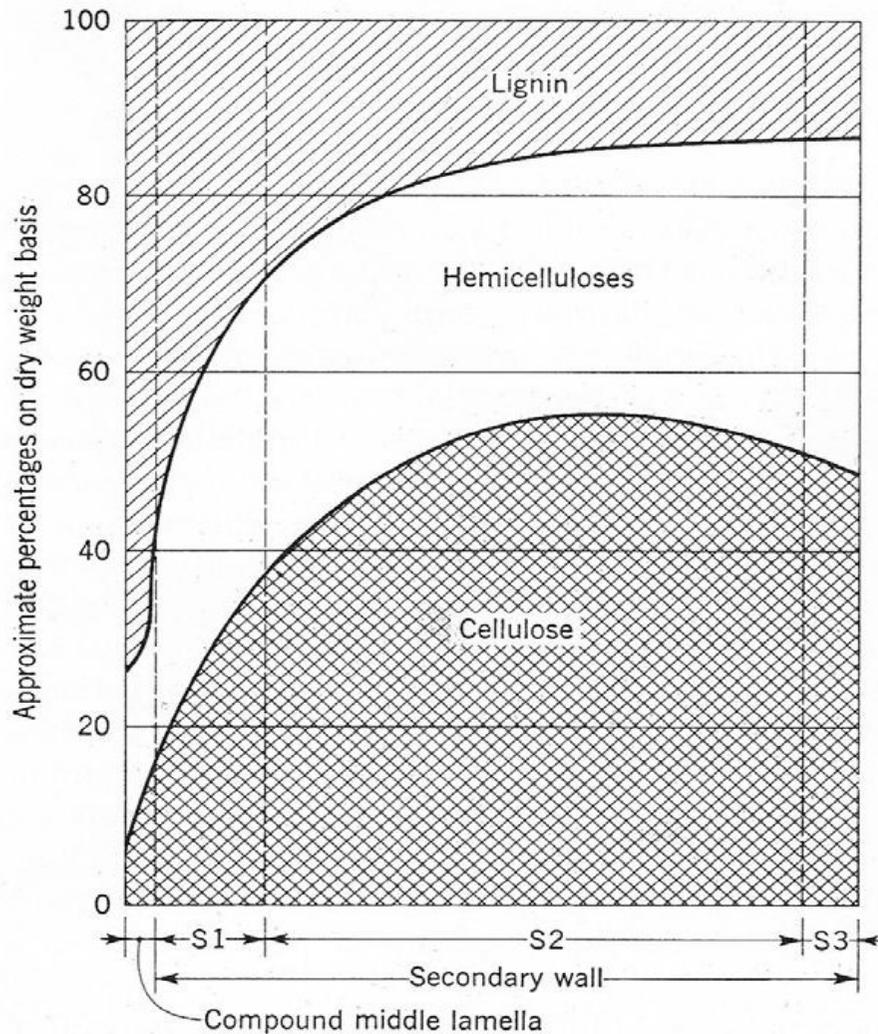
# Στρώσεις κυτταρικού τοιχώματος



Στρώση	Αριθ. Μικροϊν.	%	Γωνία $\theta$	Σπειροειδ.	Διάταξη
<b>TML</b>	---	ποικίλλει	---	---	καμία
<b>P</b>	---	5	---	---	μικρή
<b>S1</b>	4-6	7	50-70°	S + Z	μέτρια
<b>S2</b>	30-150	85	10-30°	Z	π.υψηλή
<b>S3</b>	2-4	3	60-90°	S + Z	μέτρια

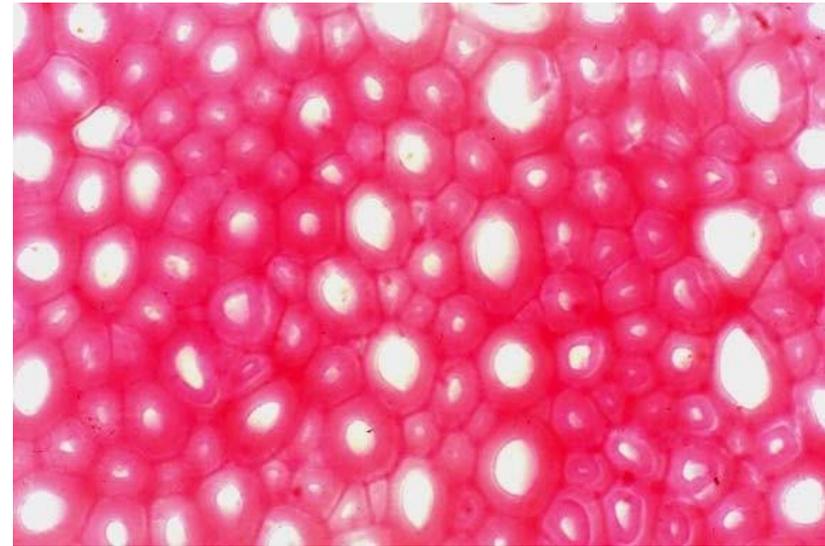
(Princes Risborough Laboratory)

# Κατανομή πολυμερών στο **κυτταρικό τοίχωμα**



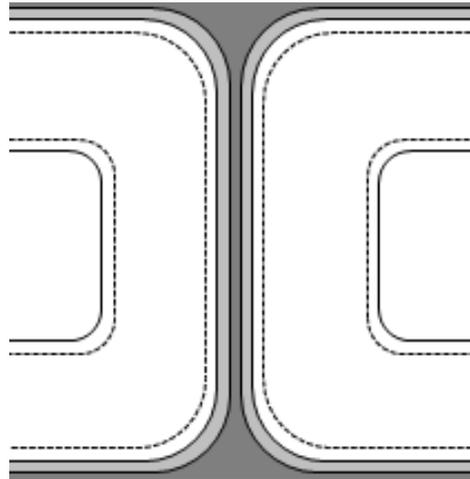
**Κατανομή των πολυμερών του ξύλου  
στα κυτταρικά τοιχώματα**

(Panshin & de Zeeuw)

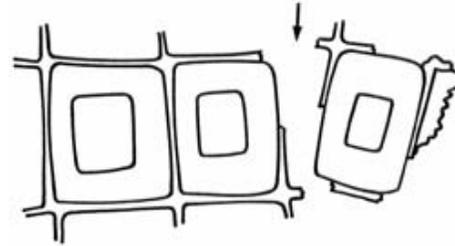


**Κατανομή της λιγνίνης στο κυτταρικό  
τοιχώμα (σκουρότερο → περισσότερη λ.)**

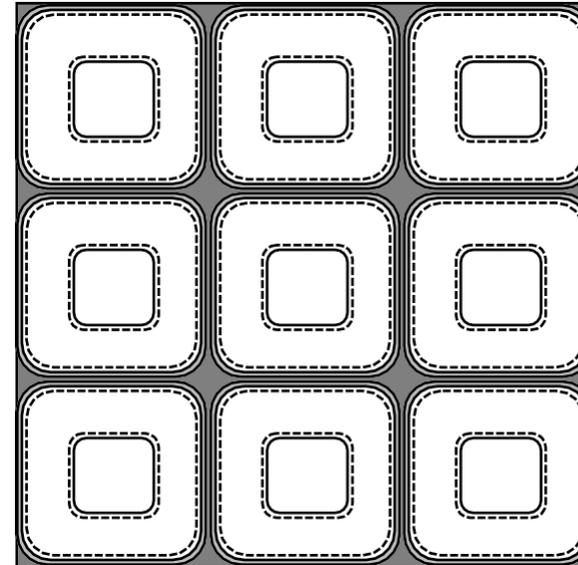
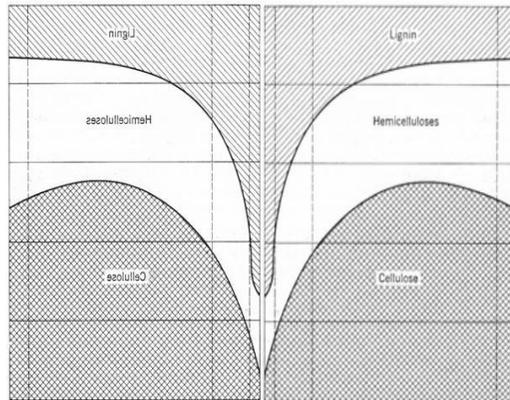
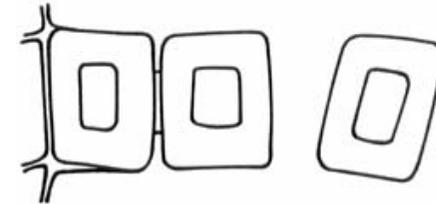
# Κατανομή λιγνίνης – επηρεάζεται η πολτοποίηση;



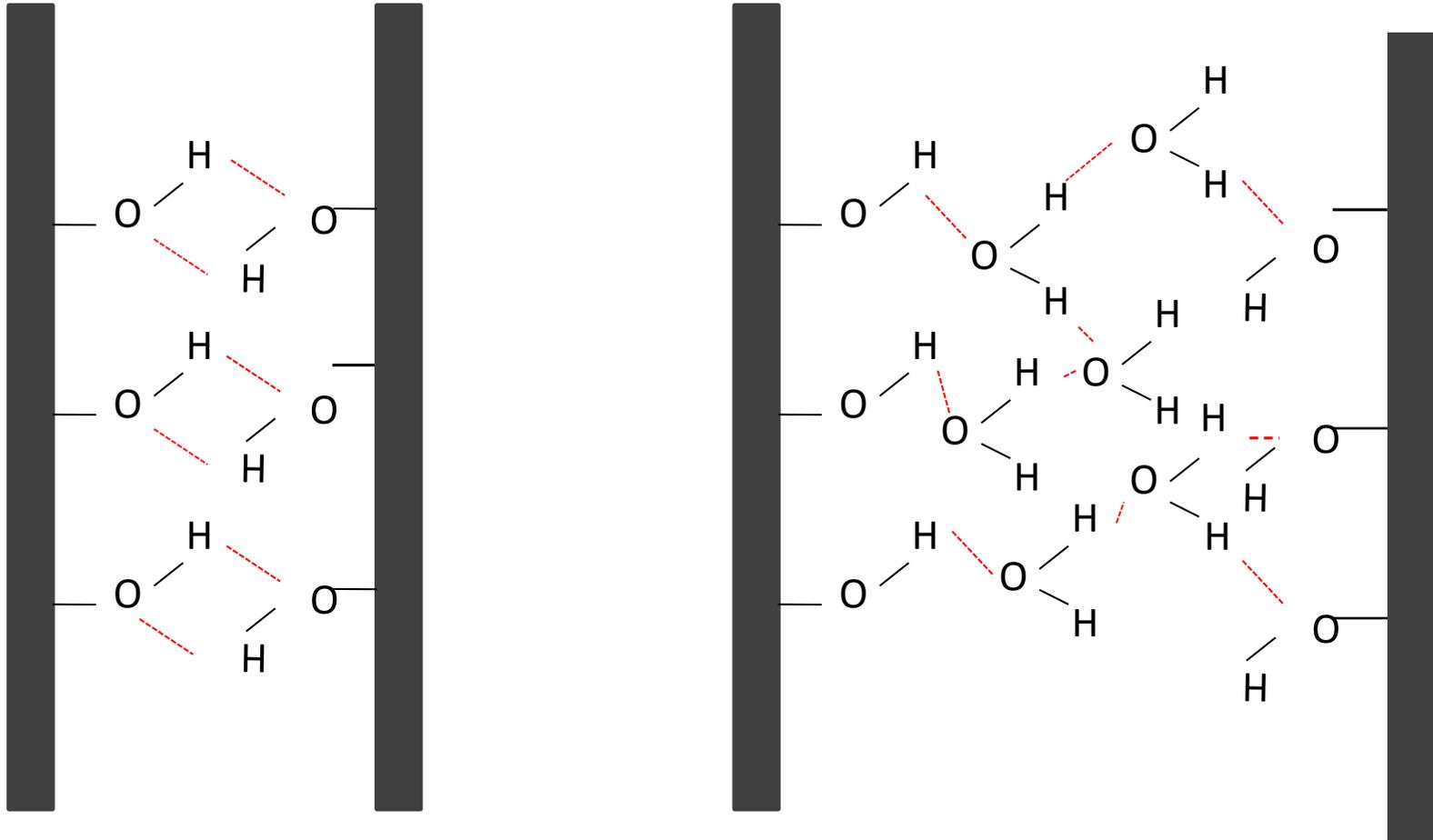
Μηχανική Πολτοποίηση



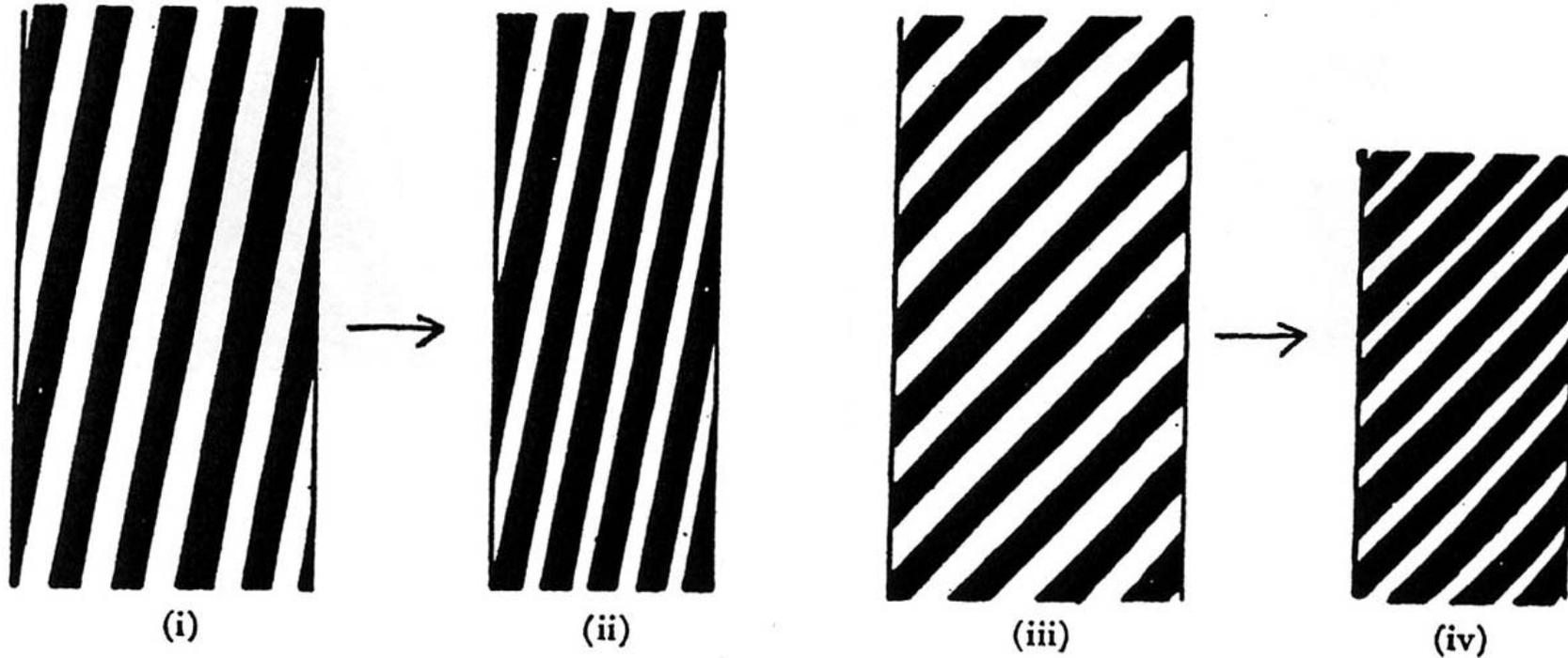
Χημική Πολτοποίηση



# Διόγκωση του ξύλου σε νερό

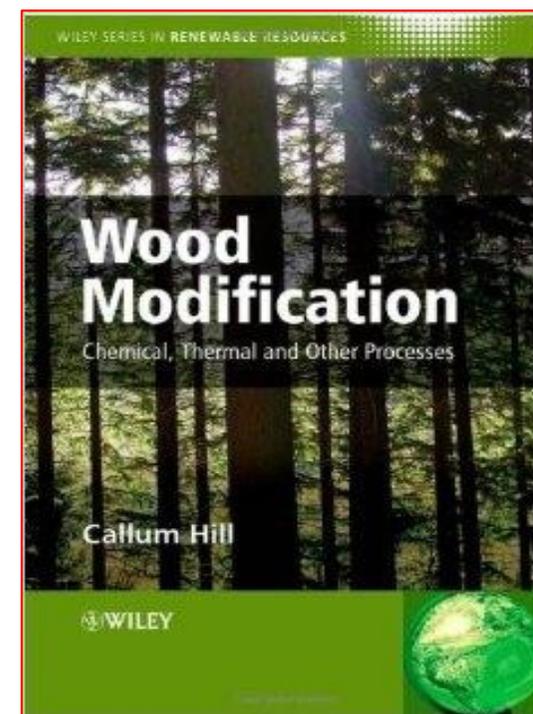
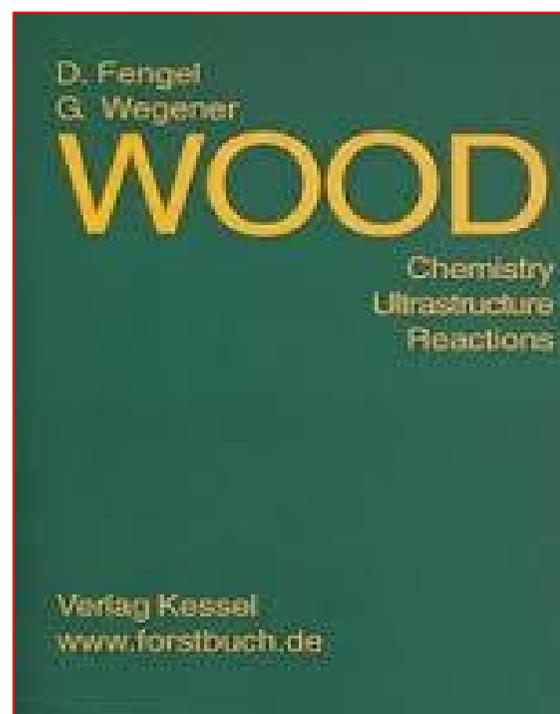
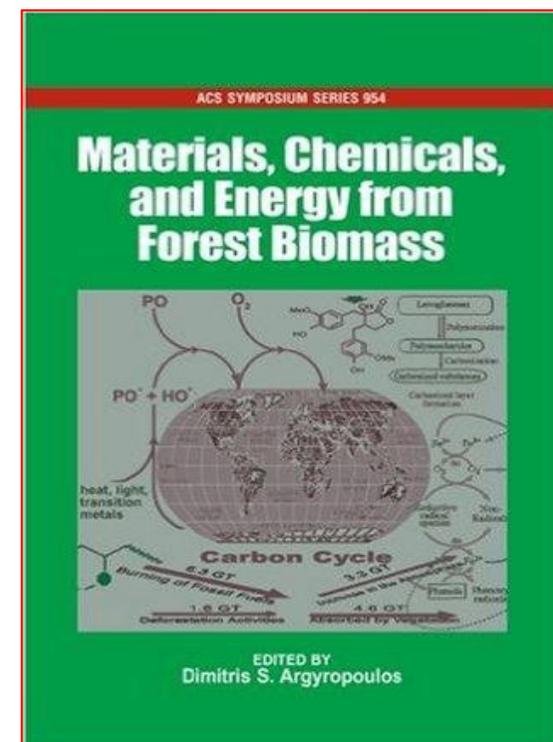
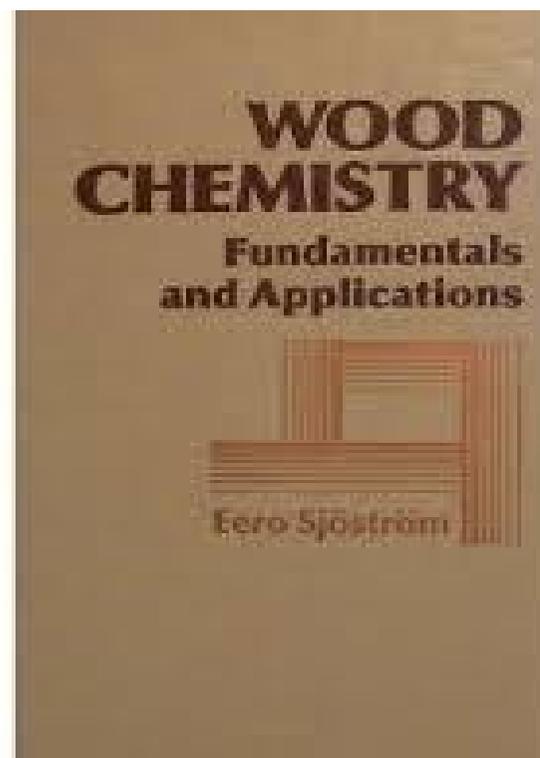
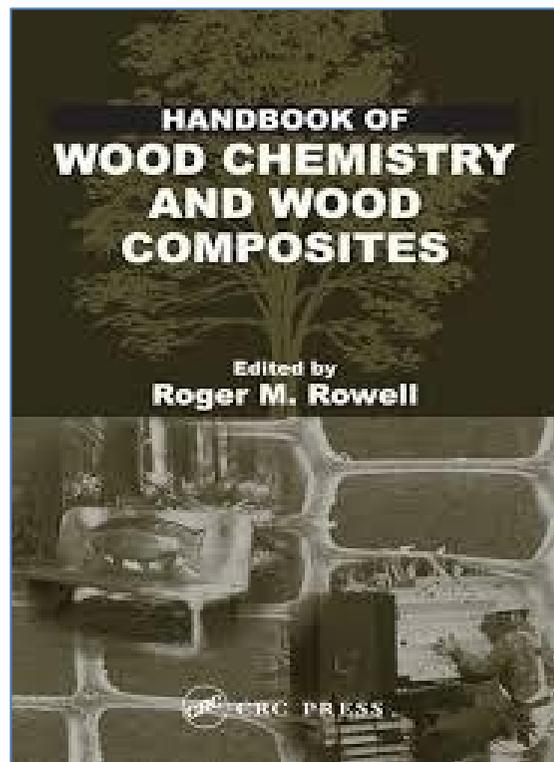


# Γωνία Μικροϊνιδίων (MFA)



$S_2\theta$  : μικρή γωνία συνήθως.  
Οδηγεί σε αμελητέα αξονική ρίκνωση

$S_2\theta$  : μεγάλη γωνία σπανιότερα.  
Οδηγεί σε μεγάλη αξονική ρίκνωση



# *«Χημική Τεχνολογία Ξύλου»*

διδάσκων: Καθηγητής Γ. Μαντάνης, Παν. Θεσσαλίας

*Ιστοσελίδα μαθήματος:*

<http://mantanis.users.uth.gr/Chemical-technology-of-wood.pdf>

*Greek Wood Scientists:*

<http://mantanis.users.uth.gr/Greek-Wood-Scientists.pdf>